(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5851999号
(P5851999)

(45)発行日　平成28年2月3日(2016.2.3)　(24)登録日　平成27年12月11日(2015.12.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 15/38	(2006.01)	C07C	15/38	CSP
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	690
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
		H05B	33/22	D
		H05B	33/22	B

請求項の数 14　(全 117 頁)

(21)出願番号　特願2012-537315(P2012-537315)
(86)(22)出願日　平成22年10月19日(2010.10.19)
(65)公表番号　特表2013-510104(P2013-510104A)
(43)公表日　平成25年3月21日(2013.3.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2010/006368
(87)国際公開番号　WO2011/054442
(87)国際公開日　平成23年5月12日(2011.5.12)
審査請求日　平成25年10月18日(2013.10.18)
(31)優先権主張番号　102009053191.2
(32)優先日　平成21年11月6日(2009.11.6)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

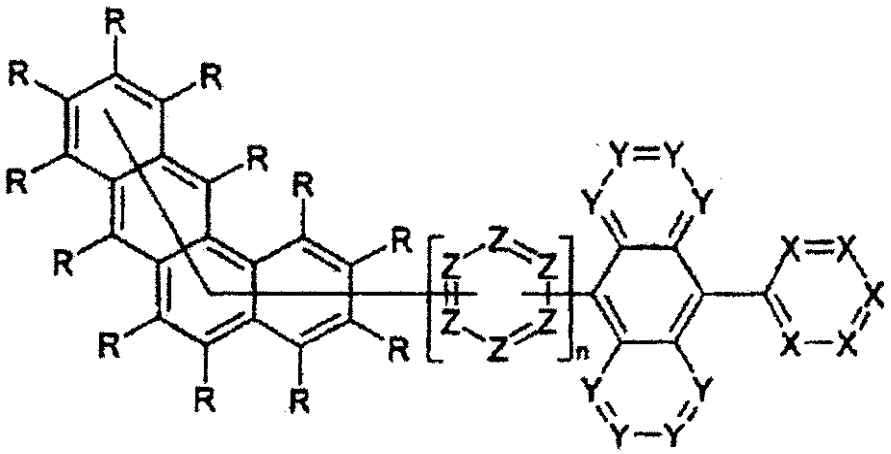
(73)特許権者　597035528
メルク　パテント　ゲーエムベーハー
ドイツ国，Ｄ－６４２９３　ダルムスタッド　フランクフルター　ストラッセ　２５
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100159651
弁理士　高倉　成男
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子素子のための材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ－１ａ）の化合物。

【化１】



式(I－1a)

（ここで、以下が、使用される記号と添え字に適用される。
Ｙは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＲ^{2}またはＮであり、ただし、二個以下の隣接するＹは、同時にＮであり；
Ｘは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＲ^{3}またはＮであり、ただし、二個以下の隣接するＸは、同時にＮであり；
Ｚは、出現毎に、ＣＲ^{1}であり、
ｎは、１であり、
Ｒは、出現毎に同一であるか異なり、ＨまたはＤであり、
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}は、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＨＯ、Ｎ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｃ（=Ｏ）Ｒ^{4}、Ｐ（=Ｏ）（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｓ（=Ｏ）Ｒ^{4}、Ｓ（=Ｏ）$_{2}$（Ｒ^{4}）$_{2}$、ＣＲ^{4}=Ｃ（Ｒ^{4}）$_{2}$、ＣＮ、ＮＯ$_{2}$、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{3}$、Ｂ（ＯＲ^{4}）$_{2}$、ＯＳＯ$_{2}$Ｒ^{4}、ＯＨ、１～４０個のＣ原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、３～４０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、２～４０個のＣ原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（夫々は、１以上の基Ｒ^{4}により置換されてよく、１以上の隣接しないＣＨ$_{2}$基は、Ｒ^{4}Ｃ=ＣＲ^{4}、Ｃ≡Ｃ、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｇｅ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｓｎ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=Ｓ、Ｃ=Ｓｅ、Ｃ=ＮＲ^{4}、Ｐ（=Ｏ）（Ｒ^{4}）、ＳＯ、ＳＯ$_{2}$、ＮＲ^{4}、Ｏ、ＳもしくはＣＯＮＲ^{4}で置き代えられてよく、ここで、１以上のＨ原子は、Ｄ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＮもしくはＮＯ$_{2}$で置き代えられてよい。）または、各場合に、１以上の非芳香族基Ｒ^{4}により置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、１以上の非芳香族基Ｒ^{4}で置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、またはこれら構造の組み合わせであり；ここで、２個以上の基Ｒ^{1}および/またはＲ^{2}は、互いに結合して、モノ-あるいはポリ環状、脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；
Ｒ^{3}は、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、ＣＮ、Ｎ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{3}$、１～２０個のＣ原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、３～２０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基であって、夫々は、１以上の基Ｒ^{4}により置換されてよく、上記基中の１以上の隣接するあるいは隣接しないＣＨ$_{2}$基は、-Ｃ≡Ｃ-、-Ｒ^{4}Ｃ=ＣＲ^{4}-、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=ＮＲ^{4}、ＮＲ^{4}、Ｏ、Ｓ、ＣＯＯもしくはＣＯＮＲ^{4}で置き代えられてよく；
Ｒ^{4}は、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆまたは１～２０個のＣ原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族有機基であり、加えて、１以上のＨ原子は

、Ｆで置き代えられてよく；ここで、２個以上の同一であるか異なる置換基Ｒ^{4}は、互いに結合して、随意に、モノ-あるいはポリ環状、脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく、
ただし、ベンゾ［a］アントラセンから芳香族六員環への結合は、ベンゾ［a］アントラセンの４位に配置される。）

【請求項２】
式ごとの０、１または２個の基Ｙは、Ｎであり、すべての残る基Ｙは、ＣＲ^{2}であることを特徴とする、請求項１記載の化合物。

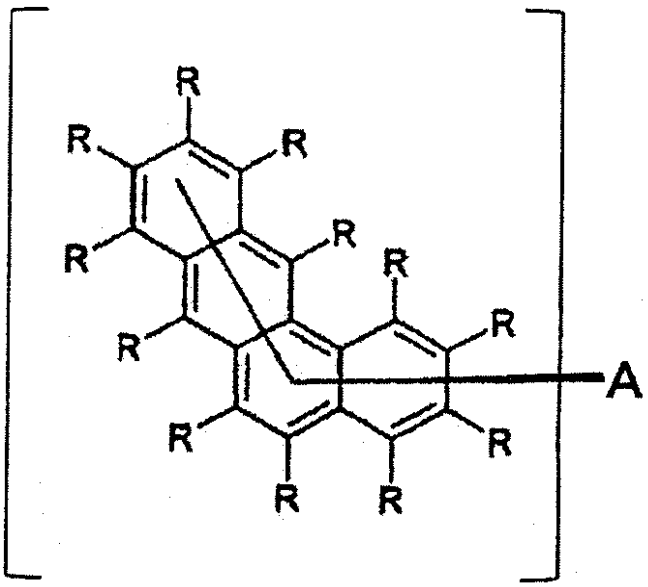
【請求項３】
すべての基Ｙは、ＣＲ^{2}であることを特徴とする、請求項１または２記載の化合物。

【請求項４】
０、１、２または３個の基Ｘは、Ｎであり、残る基は、ＣＲ^{3}であることを特徴とする、請求項１～３何れか１項記載の化合物。

【請求項５】
すべての基Ｘは、ＣＲ^{3}であることを特徴とする、請求項１～４何れか１項記載の化合物。

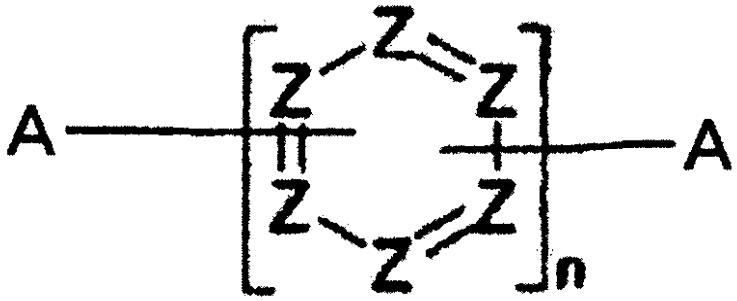
【請求項６】
最初に、式（Z-2）の化合物が、式（Z-3）の化合物と、有機金属カップリング反応で反応し、

【化２】



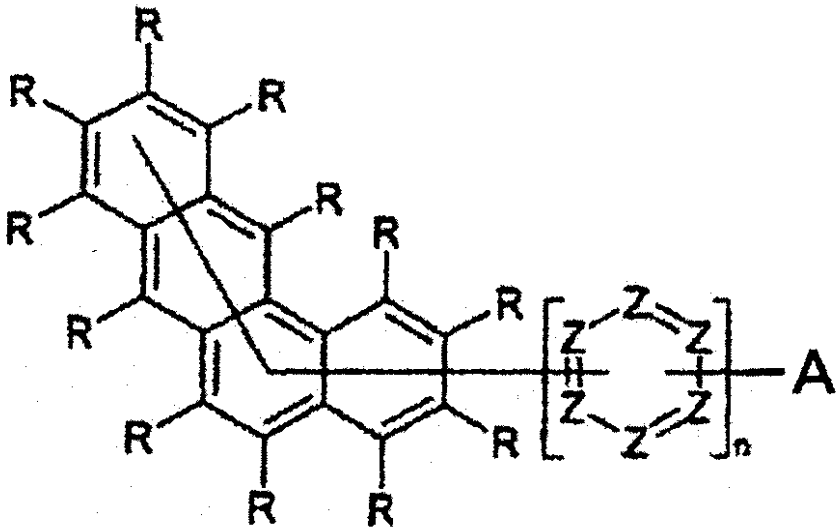
式(Z－2)

【化３】

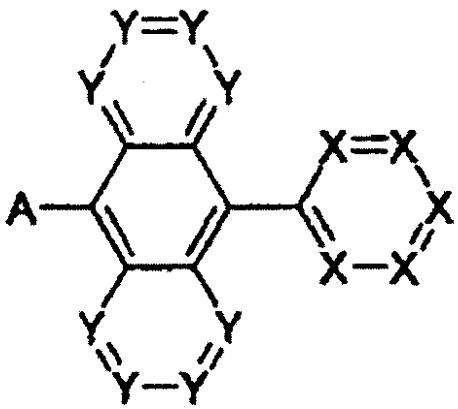


式(Z－3)

【化４】



を生じ、
生成物は、さらに、式（Z-1）の化合物と、さらなる有機金属カップリング反応で引き続き反応することを特徴とする、請求項１～５何れか１項記載の化合物の製造方法。
【化５】



式(Z－1)

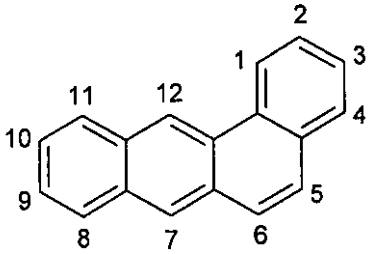
（式中ＸおよびＹは、請求項１で定義されるとおりであり、Ａは、任意の所望の反応基である。）
【請求項７】
Ａは、Ｉ、Ｂｒ、Ｃｌ、Ｆ、Ｏ-トシレート、Ｏ-トリフレート、Ｏ-スルホネート、ボロン酸、ボロン酸エステル、部分フッ素化シリル基、ジアゾニウム基および有機錫化合物から選択される、請求項６記載の化合物の製造方法。
【請求項８】
請求項１～５何れか１項記載の化合物と少なくとも一つの溶媒とを含む調合物。
【請求項９】
請求項１～５何れか１項記載の化合物の、電子素子での使用。
【請求項１０】
電子素子が、有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項９記載の使用。
【請求項１１】
請求項１～５何れか１項記載の一以上の化合物を含む、電子素子。
【請求項１２】
電子素子が、有機エレクトロルミネッセンス素子（ＯＬＥＤ）、有機集積回路（Ｏ-ＩＣ）、有機電界効果トランジスタ（Ｏ-ＦＥＴ）、有機薄膜トランジスタ（Ｏ-ＴＦＴ）、有機発光トランジスタ（Ｏ-ＬＥＴ）、有機太陽電池（Ｏ-ＳＣ）、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子（Ｏ-ＦＱＤ）、発光電子化学電池（ＬＥＣ）または有機レーザーダイオード（Ｏ-ｌａｓｅｒ）である請求項１１載の電子素子。
【請求項１３】
電子素子が、有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項１１載の電子素子。
【請求項１４】
請求項１～５何れか１項記載の化合物が、ホスト材料として、蛍光ドーパントとして、正孔輸送材料として、正孔注入材料としてまたは電子輸送材料として使用されることを特徴とする、請求項１１～１３記載の電子素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、一般式（Ｉ）の化合物、その電子素子での使用、式（Ｉ）の化合物の調製方法および式（Ｉ）の化合物を含む電子素子に関する。
【０００２】
有機半導体は、多くの異なる電子用途で開発されている。これら有機半導体が機能性材料として使用される有機エレクトロルミネセンス素子（ＯＬＥＤ）の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461およびWO98/27136に記載されている。しかしながら、さらなる改善が、高品質で長寿命の表示装置に対するこれら素子の使用のために、未だ望まれている。したがって、特に、青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命と効率は、現在でもなお、改善のための必要性が未だ存在する問題である。さらに、化合物は高い熱安定性と高いガラス転移温度を有し、分解することなく昇華される必要がある。特に、高温での用途に対して、高いガラス転移温度は、長い寿命を達成するために重要である。
【０００３】
蛍光ＯＬＥＤのために、主に縮合芳香族化合物、特に、アントラセン誘導体が、たとえば、9,10-ビス(2-ナフチル)アントラセン(US 5935721）が、先行技術にしたがって、特別に、青色発光エレクトロルミネセンス素子のためのホスト材料として使用される。さらなるアントラセン誘導体は、WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO 03/087023、WO 04/018587に開示されている。アリール置換ピレンおよびクリセン系のホスト材料は、WO 04/016575に記載されている。ベンズアントラセン誘導体系のホスト材料は、WO 08/145239に記載されている。高品質の用途のためには、改善された入手可能なホスト材料が望ましい。

【０００４】
青色発光化合物の場合に言及されてよい先行技術は、アリールビニルアミンの使用である（たとえば、WO04/013073、WO04/016575、WO04/018587）。しかしながら、これらの化合物は、熱的に不安定であり、分解することなく、蒸発することはできず、ＯＬＥＤ製造のために高度の技術的複雑性を必要とし、そのため、工業的に不利益である。したがって、高品質の用途のためには、特に、素子と昇華安定性と発光色に関して、入手可能な改善されたエミッターを有することが望まれる。
【０００５】
したがって、特に、蛍光および燐光エミッターのためのホスト材料、非常に、特に、青色および緑色蛍光エミッターであって、有機電子素子において熱的に安定で、良好な効率と同時に長い寿命をもたらし、素子の製造中と駆動中に再現可能な結果をもたらし、合成により容易に入手可能な改善された材料に対する需要が引き続き存在する。上記言及した特性を有する蛍光エミッター材料に対する需要が引き続き存在する。さらなる改善は、正孔および電子輸送材料の場合にも必要である。
【０００６】
本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用のためにきわめて適切である化合物を提供する目的に基づいている。特に、先行技術にしたがう材料と比べて、それにより、有機エレクトロルミネッセンス素子、特に、青色蛍光素子において、効率と、特に、寿命の増加が可能である化合物を提供することが目的であった。さらに、高い熱安定性を有する化合物を提供することも本発明のさらなる目的であった。さらなる目的は、気相堆積中のより低い結晶化傾向を有し、目標基板またはマスク上での結晶化傾向または結晶化に基づく気相堆積源の閉塞の減少、好ましくは、完全な抑制を引き起こす化合物を提供することであった。
【０００７】
文献は、芳香族基により置換された個々のベンゾ［a］アントラセン誘導体をすでに記載してきた（たとえば、K. Maruyama et al., Chem. Lett. 1975, (1), 87-88; C. L. L. Chai et al., Austr. J. Chem. 1995, 48(3), 577-591, M. C. Kloetzel et al., J. Org. Chem. 1961, 26, 1748-1754等）。しかしながら、これら化合物の合成と反応性が調査されただけであった。電子素子におけるこれら化合物の使用は、提案されては来なかった。WO 2008/145239は、2-、3-、4-、5-あるいは6-位で、芳香族もしくは複素環式芳香族基により置換されたベンゾアントラセン誘導体を記載している。しかしながら、本出願に記載されているようなフェニレン基を介してのアントラセニル基への前記芳香族構造の結合は、記載されていない。さらに、US2004/0214035は、有機電子素子の発光層でのホスト材料としてのジフェニルアントラセン誘導体を開示した。しかしながら、特に有利な特性を有する化合物が生じる、縮合ポリ環状アリールまたはヘテロアリール基の、アリール置換アントラセン誘導体への本出願に記載されたとおりの結合は、この出願には開示されていない。
【０００８】
さらに、WO 2007/114358は、7-位に芳香族置換基および12-位に水素原子を有するベンゾ［a］アントラセン誘導体を開示している。
【０００９】
しかしながら、好ましくは、一以上の前記優位性を有する、電子素子での使用のための機能性材料としての、好ましくは、蛍光もしくは燐光有機エレクトロルミネッセンス素子でのホスト材料、エミッター材料、正孔あるいは電子輸送材料としての需要が引き続き存在する。
【００１０】
驚くべきことに、二個の位置９および１０の一方で六員環芳香族環により、また二個の位置９および１０の他方でアリールアリーレンもしくはヘテロアリールアリーレン基により置換されたアントラセン誘導体は、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に非常にきわめて適切であることが見出された。

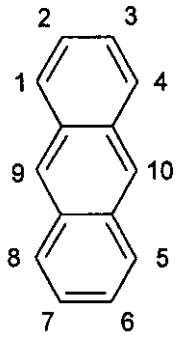
【００１１】
これら化合物の使用によって、先行技術にしたがう材料と比べて電子素子の効率と、特に、寿命の増加が、好ましいことに、可能である。さらに、これらの材料は、高い熱安定性を有する。材料は、さらに、その高いガラス転移温度に基づいて、電子素子での使用のためにきわめて適切である。したがって、本発明は、これら材料とその電子素子での使用およびこれら材料を含む電子素子に関する。

【００１２】
芳香族親構造ベンゾ［a］アントラセン、ベンゾ［a］およびベンゾ［c］ピレン、ベンゾ［c］フェナントレン、クリセン（ベンゾ［a］フェナントレン）、イソクリセン（ベンゾ［l］フェナントレン、トリフェニレン）およびアントラセンの構造と番号付けは、以下に示される；

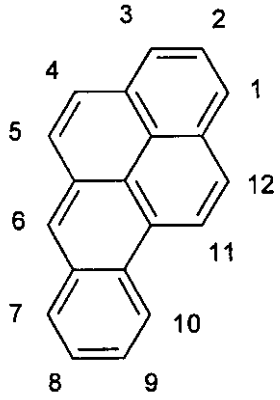
【化１】



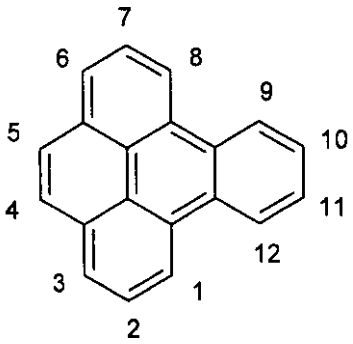
ベンゾ[a]アントラセン



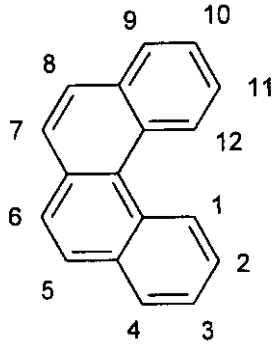
アントラセン



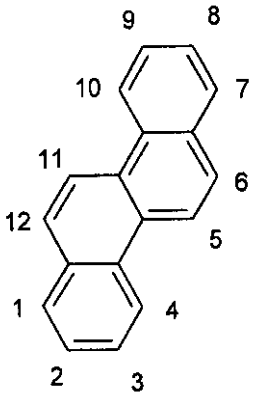
ベンゾ[a]ピレン



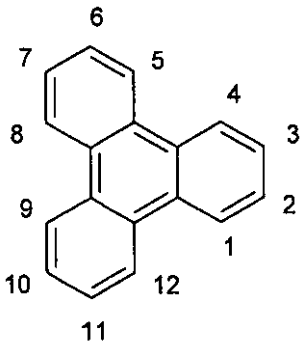
ベンゾ[e]ピレン



ベンゾ[c]フェナントレン



クリセン

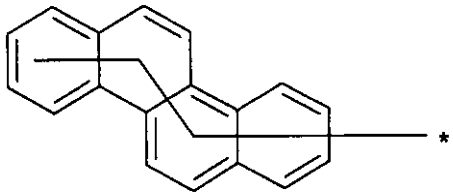


イソクリセン

【００１３】

ポリ環状芳香族化合物が、望まれる任意のその縮合芳香族環を介して本発明の化合物の更なる部分に結合することができることを示すことを目的として、問題のすべての環を通じて走る線または問題のすべての環を通じて走る線系が、本出願の説明で使用される。これは、クリセンの例に対して以下で示されることを意図している。

【化２】



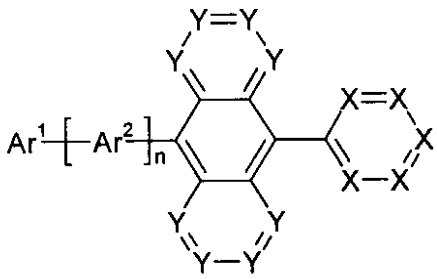
【００１４】

この場合に示された構造は、クリセンであり、＊で記号化された位置に、任意の所望の自由な位置で置換基に結合する、すなわち、その四個の縮合芳香族環の夫々の上で、置換基に結合する。本発明によるさらなる化合物に対する類似の表記が、以下のこの出願の部分でなされる。

【００１５】

本発明は式（I）の化合物に関する。

【化３】



式(I)

【００１６】

ここで、以下が、使用される記号と添え字に適用される。

【００１７】

Ar^1は、１以上の基Ｒで置換されてよい１５～６０個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり、

Ar^2は、１以上の基R^1で置換されてよい６～１０個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり、

Ｙは、出現毎に同一であるか異なり、CR^2またはＮであり、ただし、二個以下の隣接するＹは、同時にＮに対応し；

Ｘは、出現毎に同一であるか異なり、CR^3またはＮであり、ただし、二個以下の隣接するＸは、同時にＮに対応し；

ｎは、１、２、３または４のいずれかであり、

Ｒ、R^1、R^2は、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＨＯ、$N(R^4)_2$、$C(=O)R^4$、$P(=O)(R^4)_2$、$S(=O)R^4$、$S(=O)_2(R^4)_2$、$CR^4=C(R^4)_2$、ＣＮ、NO_2、$Si(R^4)_3$、$B(OR^4)_2$、OSO_2R^4、ＯＨ、１～４０個のＣ原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、３～４０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、２～４０個のＣ原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基

（夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、１以上の隣接しないCH_2基は、$R^4C=CR^4$、C≡C、$Si(R^4)_2$、$Ge(R^4)_2$、$Sn(R^4)_2$、C=O、C=S、C=Se、$C=NR^4$、$P(=O)(R^4)$、SO、SO_2、NR^4、O、SもしくはCONR^4で置き代えられてよく、ここで、１以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO_2で置き代えられてよい。）または、各場合に、１以上の非芳香族基R^4により置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、１以上の非芳香族基R^4で置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、またはこれら構造の組み合わせであり；ここで、２個以上のR、R^1および/またはR^2は、互いに結合して、モノ-あるいはポリ環状脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

R^3は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、$N(R^4)_2$、$C(=O)R^4$、$P(=O)(R^4)_2$、$S(=O)R^4$、$S(=O)_2(R^4)_2$、$CR^4=C(R^4)_2$、CN、NO_2、$Si(R^4)_3$、$B(OR^4)_2$、OSO_2R^4、OH、１～４０個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、３～４０個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、２～４０個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、１以上の隣接しないCH_2基は、$R^4C=CR^4$、C≡C、$Si(R^4)_2$、$Ge(R^4)_2$、$Sn(R^4)_2$、C=O、C=S、C=Se、$C=NR^4$、$P(=O)(R^4)$、SO、SO_2、NR^4、O、SもしくはCONR^4で置き代えられてよく、ここで、１以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO_2で置き代えられてよい。）または、これら構造の組み合わせであり；ここで、２個以上の基R^3は、互いに結合して、モノ-あるいはポリ環状脂肪族環構造を形成してもよく；

R^4は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、Fもしくは１～２０個のC原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族有機基であり、加えて、１以上のH原子は、Fで置き代えられてよく；ここで、２個以上の同一であるか異なる置換基R^4は、互いに結合して、随意に、モノ-あるいはポリ環状、脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく、

ここで、Ar^1が、ベンゾ［a］アントラセン誘導体である場合は、これは、１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位で基Ar^2に結合する。

【００１８】

式（I）の化合物は、７０℃を超える、特に、好ましくは、１００℃を超える、非常に、特に、好ましくは、１３０℃を超えるガラス転移温度を、好ましくは、有する。

【００１９】

本発明の意味でのアリール基は、６～６０個のC原子を含む；本発明の意味でのヘテロアリール基は、１～５９個のC原子と少なくとも１個のヘテロ原子を含むが、但し、C原子とヘテロ原子の合計は、少なくとも５個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。ここで、アリール基もしくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または単純な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または縮合アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール等を意味するものと解される。

【００２０】

アリールもしくはヘテロアリール基は、各場合に、上記した置換基により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して芳香族もしくは複素環式芳香族基に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ベンズアントラセン、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、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、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、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールに由来する基を意味するものと解される。

【００２１】

本発明の意味での芳香族環構造は、環構造中に６～６０個のＣ原子を含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、１～５９個の芳香族環原子と少なくとも１個のヘテロ原子を環構造中に含む。ヘテロ原子は、好ましくは、Ｎ、Ｏ、Ｓｉ、Ｂ、Ｐおよび/またはＳから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみから形成される構造ではなく、その代わりに、加えて、二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、たとえば、ｓｐ^{3}混成のＣ、Ｎ，Ｏ、Ｓｉ、Ｂ、Ｐおよび/またはＳ原子のような非芳香族非共役単位（Ｈ以外の原子は、好ましくは、１０％より少ない）、たとえば、トリアリールアミンもしくはジアリールエーテル誘導体等の構造により結合されていてもよい構造を意味するものと解される。同様に二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、ｓｐ^{2}あるいはｓｐ混成のＣ原子またはｓｐ^{2}混成のＮ原子を含む非芳香族共役単位を介して連結してもよい化合物、たとえば、スチルベン、スチリルナフタレンまたはベンゾフェノン誘導体等の構造を意味するものと解される。芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、同様に複数のアリールもしくはヘテロアリール基が、単結合により互いに結合する化合物、たとえば、ターフェニルもしくはジフェニルトリアジンを意味するものと解される。芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、同様に、二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、非芳香族単位および/またはｓｐ^{2}あるいはｓｐ混成のＣ原子および/またはｓｐ^{2}混成Ｎ原子および/または単結合の組み合わせにより互いに結合する化合物、たとえば、9,9’-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレンまたはジヒドロフェナントレン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェノキサチン、ジベンゾジオキシンもしくはチアントレン誘導体の構造を意味するものと解される。

【００２２】

５～６０個の芳香族環原子を含む芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記定義した基Ｒ^{4}により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して芳香族もしくは複素環式芳香族基に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、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、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、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、イソベンベンゾフラン、ジベンベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、

フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、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、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザアントラセン、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-テトラアザピレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、ベンゾチアジアゾールに由来する基を意味するものと解される。

【００２３】

本発明の目的のために、１～４０個のＣ原子を有する直鎖アルキル基、または３～４０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または２～４０個のＣ原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基は、ここで、加えて、個々のＨ原子もしくはCH_2基は、基Ｒの定義で言及される基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、ｎ-プロピル、ｉ-プロピル、ｎ-ブチル、ｉ-ブチル、ｓ-ブチル、ｔ-ブチル、２-メチルブチル、ｎ-ペンチル、ｓ-ペンチル、シクロペンチル、ｎ-ヘキシル、シクロヘキシル、ｎ-ヘプチル、シクロヘプチル、ｎ-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルあるいはオクチニルを意味するものと解される。１～４０個のＣ原子を有するアルコキシもしくはチオアルキル基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、ｎ-プロポキシ、ｉ-プロポキシ、ｎ-ブトキシ、ｉ-ブトキシ、ｓ-ブトキシ、ｔ-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、２-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、ｎ-プロピルチオ、ｉ-プロピルチオ、ｎ-ブチルチオ、ｉ-ブチルチオ、ｓ-ブチルチオ、ｔ-ブチルチオ、ｎ-ペンチルチオ、ｓ-ペンチルチオ、ｎ-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、ｎ-ヘプチチオル、シクロヘプチルチオ、ｎ-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニチオル、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオもしくはオクチニルチオを意味するものと解される。

【００２４】

Ar^1は、好ましくは、１以上の基Ｒで置換されてよい１８～３０個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。Ar^1は、特に、好ましくは、１以上の基Ｒで置換されてよい１８～３０個の芳香族環原子を有するアリール基である。Ar^1は、特に、好ましくは、１以上の基Ｒで置換されてよい１８～３０個の芳香族環原子を有する、アンギュラーに縮合した、非リニアーなアリール基である。

【００２５】

本発明の目的のために、アンギュラーに縮合したアリール基は、互いに縮合する芳香族

環が、互いに縮合したリニアーな状態でのみ互いに結合しない、すなわち、互いに平行状態で対峙する端を介して結合（たとえば、ナフタレンまたはペンタセンの場合等）するが、少なくとも一つの位置でアンギュラーな状態で互いに縮合する、すなわち、互いに非平行状態で対峙する端を介して結合するアリール基を意味するものと解される。アンギュラーに縮合した、非リニアーなアリール基の例は、特に、ベンゾ［a］アントラセン、クリセンおよびトリフェニレンである。

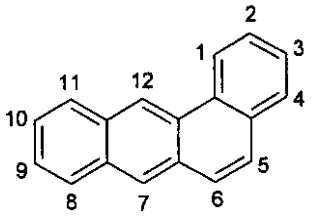
【００２６】

Ar^1は、非常に、特に、好ましくは、随意に、１以上の基Ｒで置換されてよいベンゾ［a］アントラセン、ベンゾ［a］ピレン、ベンゾ［ｅ］ピレン、ベンゾ［a］フェナントレン、ベンゾ［c］フェナントレンまたはベンゾ［l］フェナントレンである。

【００２７】

本発明の好ましい具体例では、Ar^1は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ａ）のベンゾ［a］アントラセン誘導体である。

【化４】



式(A)

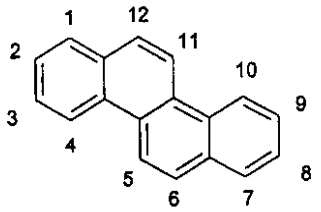
【００２８】

ここで、式（I）中の基Ar^2への結合は、ベンゾ［a］アントラセン骨格の１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位に、好ましくは、２、３、４、５もしくは６位に配置されてよい。ベンゾ［a］アントラセン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。

【００２９】

さらに、好ましいAr^1は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ｂ）のベンゾ［a］フェナントレン（クリセン）である。

【化５】



式(B)

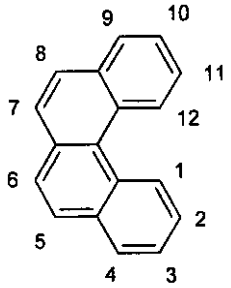
【００３０】

ここで、式（I）中の基Ar^2への結合は、クリセン骨格の１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、２、６、７、９または１２位に配置されてよい。ベンゾ［a］フェナントレン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。

【００３１】

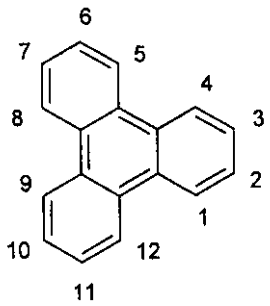
同様に好ましいAr^1は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ｃ）のベンゾ［c］フェナントレンである。

【化６】



式(C)

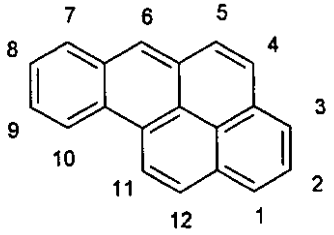
【００３２】
ここで、式（I）中の基Ａｒ^{2}への結合は、ベンゾ［c］フェナントレン骨格の１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、４、５、６、７または８位に配置されてよい。ベンゾ［c］フェナントレン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。
【００３３】
同様に好ましいＡｒ^{1}は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ｄ）のベンゾ［l］フェナントレン（イソクリセン、トリフェニレン）である。
【化７】



式(D)

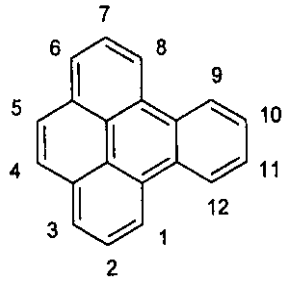
【００３４】
ここで、式（I）中の基Ａｒ^{2}への結合は、ベンゾ［l］フェナントレ骨格の１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、１、２、３、６または１０位に配置されてよい。ベンゾ［l］フェナントレン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。
【００３５】
代替の好ましい具体例では、Ａｒ^{1}は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ｅ）のベンゾ［a］ピレンである。

【化８】



式(E)

【００３６】
ここで、式（I）中の基Ａｒ^{2}への結合は、ベンゾ［a］ピレン骨格の１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、１、２、３、６または１２位に配置されてよい。ベンゾピレン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。
【００３７】
さらなる代替の好ましい具体例では、Ａｒ^{1}は、１以上の基Ｒで置換されてよい、式（Ｆ）のベンゾ［e］ピレンである。
【化９】

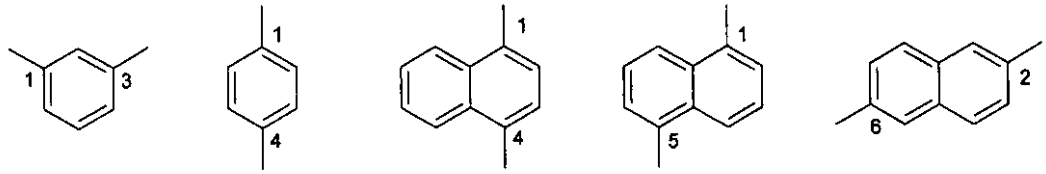


式(F)

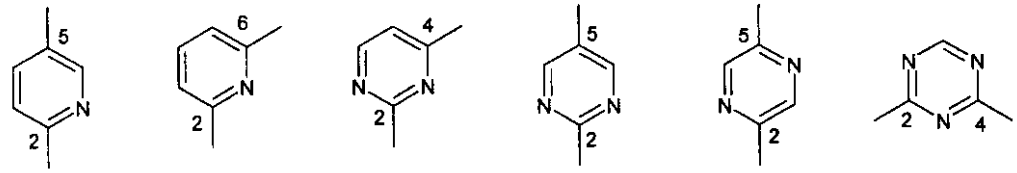
【００３８】
ここで、式（I）中の基Ａｒ^{2}への結合は、ベンゾ［e］ピレン骨格の１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、２、３、４、６または１０位に配置されてよい。ベンゾ［e］ピレン基は、すべての自由な位置で一以上のＲにより置換されてよい。
【００３９】
Ａｒ^{2}は、さらに、好ましくは、１以上の基Ｒ^{1}で随意に置換されてよい６～１０個の芳香族環原子を有するアリール基である。代替の好ましい具体例では、Ａｒ^{2}は、１以上の基Ｒ^{1}で随意に置換されてよい６～１０個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。
【００４０】
Ａｒ^{2}は、特に、好ましくは、夫々が、１以上の基Ｒ^{1}で置換されてよいフェニレン、ナフチレン、ピリジニレン、ピリミジニレン、ピラジニレン、ピリダジリニレン、トリアジニレンまたはキノリンもしくはイソキノリンであり、非常に、特に、好ましくは、フェニレン、ピリジニレン、ピリミジニレンまたはトリアジニレンである。
【００４１】
本発明にしたがうと、Ａｒ^{2}は、夫々が、１以上の基Ｒ^{1}で置換されてよい基1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,5-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,5-ピリジニレン、2,6-ピリジニレン、2,4-ピリミジニレン、2,5-ピリミジニレン、2,5-ピラジニ

レン、2,4-トリアジニレン、2,4-ピリダジニレン、2,5-ピリダジニレン、5,8-キノリレン、2,5-キノリレンおよび5,8-イソキノリレンの一つが好ましい。基の各々から出る二個の結合は、基Ａｒ^{1}と式（Ｉ）中の中央アントラセンへの結合を示す。

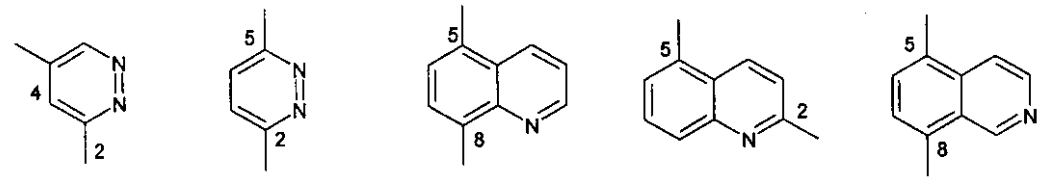
【化１０】



1,3-フェニレン 1,4-フェニレン 1,4-ナフチレン 1,5-ナフチレン 2,6-ナフチレン



2,5-ピリジニレン 2,6-ピリジニレン 2,4-ピリミジレン 2,5-ピリミジレン 2,5-ピラジニレン 2,4-トリアジニレン



2,4-ピリダジニレン 2,5-ピリダジニレン 5,8-キノリニレン 2,5-キノリニレン 5,8-イソキノリニレン

【００４２】

ｎは、１または２、特に、好ましくは、１であることが、本発明にしたがうと好ましい。

【００４３】

式（Ｉ）の化合物中の０、１または２個の基Ｙは、Ｎであり、残る基Ｙは、ＣＲ^{2}であることが好ましい。特に、好ましくは、すべての基Ｙは、ＣＲ^{2}である。

【００４４】

水素ではない基Ｒ^{2}が、アントラセン骨格の2-もしくは6-位または6-位で結合することが好ましい。

【００４５】

０、１、２または３個の基Ｘは、Ｎであり、残る基Ｘは、ＣＲ^{3}であることが、さらに好ましい。さらに、特に、好ましくは、すべての基Ｘは、ＣＲ^{3}、特に、ＣＤまたはＣＨである

基Ｒは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、ＣＮ、Ｎ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{3}$、１～２０個のＣ原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、３～２０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基であって、夫々は、１以上の基Ｒ^{4}により置換されてよく、上記基中の１以上の隣接するあるいは隣接しないＣＨ$_{2}$基は、-Ｃ≡Ｃ-、-Ｒ^{4}Ｃ=ＣＲ^{4}-、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=ＮＲ^{4}、ＮＲ^{4}、Ｏ、Ｓ、ＣＯＯもしくはＣＯＮＲ^{4}で置き代えられてよく、または、各場合に、１以上の基Ｒ^{4}により置換されてよい５～３０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

【００４６】

基Ｒ^{1}は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、ＣＮ、Ｎ（Ｒ^{4}）$_{2}$、Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{3}$、１～２０個のＣ原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、

３～２０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基であって、夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、上記基中の１以上の隣接するあるいは隣接しないCH_2基は、-Ｃ≡Ｃ-、-R^4Ｃ=ＣR^4-、Ｓｉ（R^4）$_2$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=ＮR^4、ＮR^4、Ｏ、Ｓ、ＣＯＯもしくはＣＯＮR^4で置き代えられてよく、または、各場合に、１以上の基R^4により置換されてよい５～３０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

【００４７】

基R^2は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、ＣＮ、Ｎ（R^4）$_2$、Ｓｉ（R^4）$_3$、１～２０個のＣ原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、３～２０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基であって、夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、上記基中の１以上の隣接するあるいは隣接しないCH_2基は、-Ｃ≡Ｃ-、-R^4Ｃ=ＣR^4-、Ｓｉ（R^4）$_2$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=ＮR^4、ＮR^4、Ｏ、Ｓ、ＣＯＯもしくはＣＯＮR^4で置き代えられてよく、または、各場合に、１以上の基R^4により置換されてよい５～３０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

【００４８】

基R^3は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、Ｈ、Ｄ、Ｆ、ＣＮ、Ｎ（R^4）$_2$、Ｓｉ（R^4）$_3$、１～２０個のＣ原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、３～２０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基であって、夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、上記基中の１以上の隣接するあるいは隣接しないCH_2基は、-Ｃ≡Ｃ-、-R^4Ｃ=ＣR^4-、Ｓｉ（R^4）$_2$、Ｃ=Ｏ、Ｃ=ＮR^4、ＮR^4、Ｏ、Ｓ、ＣＯＯもしくはＣＯＮR^4で置き代えられてよく、または、各場合に、１以上の基R^4により置換されてよい５～３０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

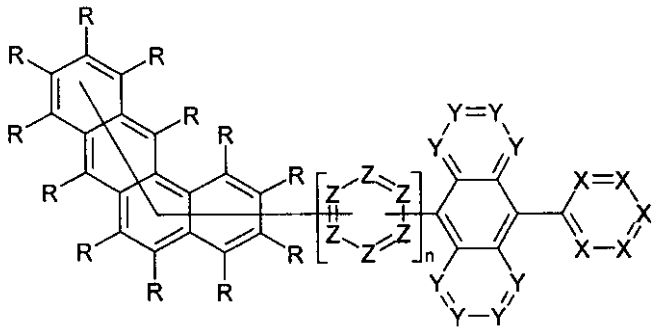
【００４９】

個々の置換基Ｒ～R^3に関する前記好ましい具体例は、共に出現することが、特に、好ましい。

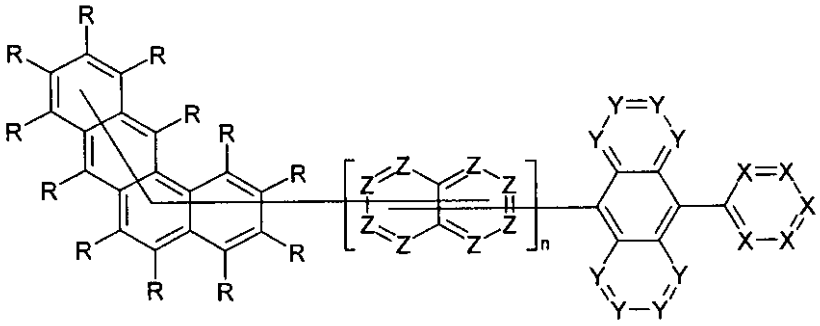
【００５０】

本発明の好ましい具体例では、本発明による化合物は、式（I-１a）～（I-6b）の一つである。

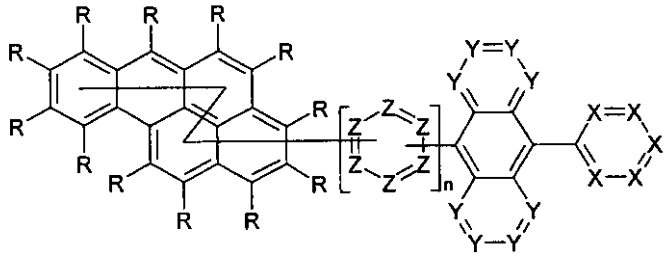
【化１１－１】



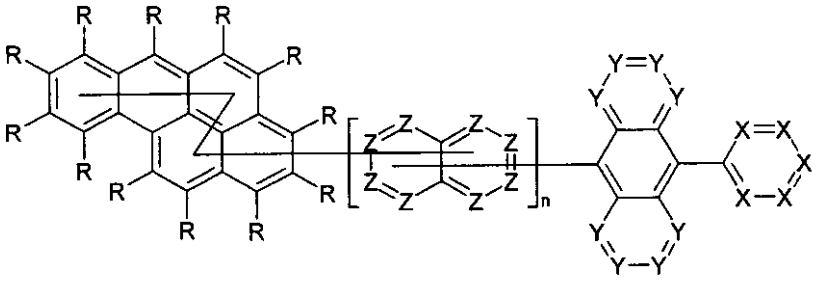
式(I-1a)



式(I-1b)



式(I-2a)

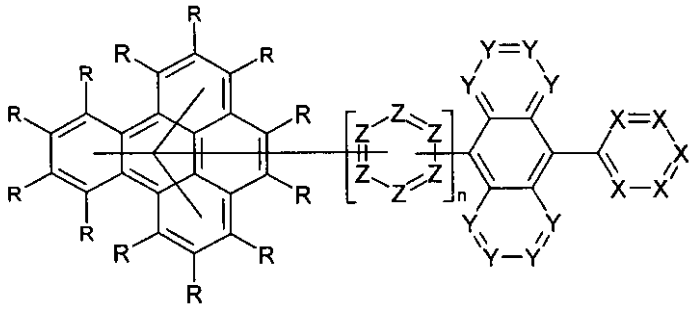


式(I-2b)

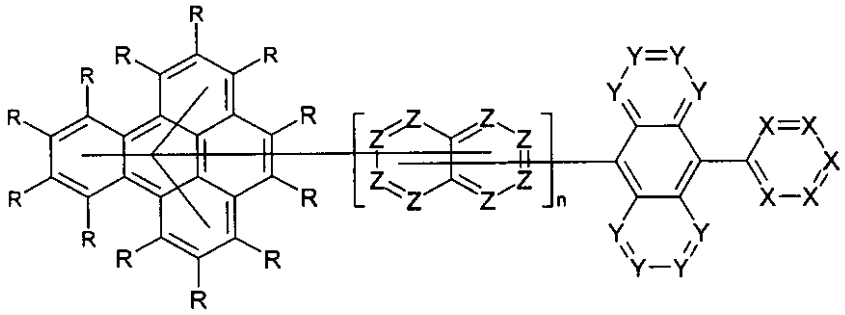
（つづく）

【化１１－２】

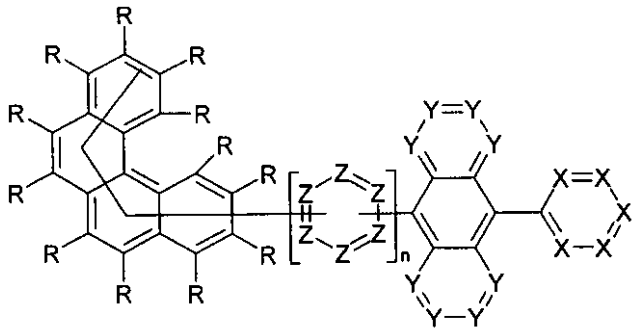
（つづき）



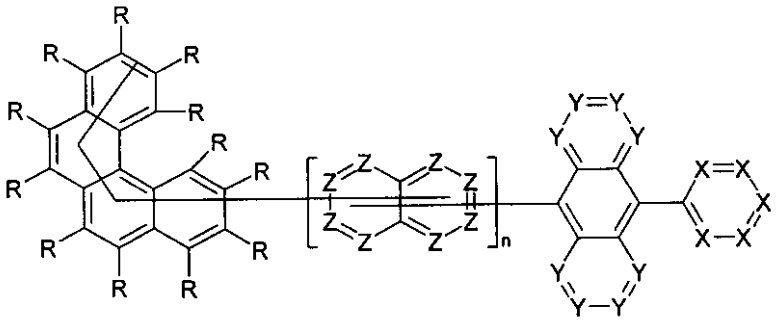
式(I-3a)



式(I-3b)



式(I-4a)

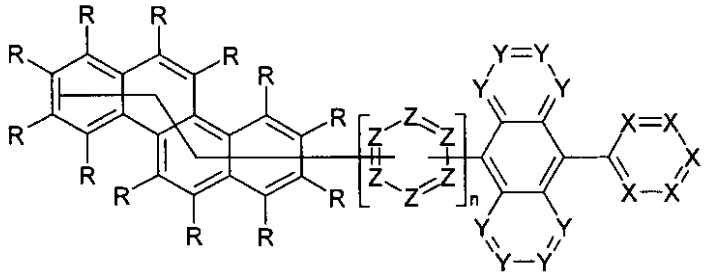


式(I-4b)

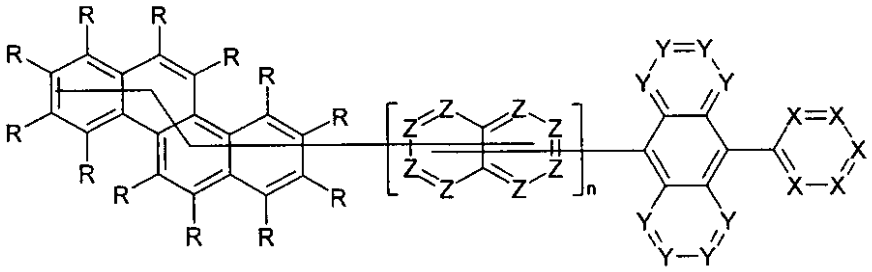
（つづく）

【化１１－３】

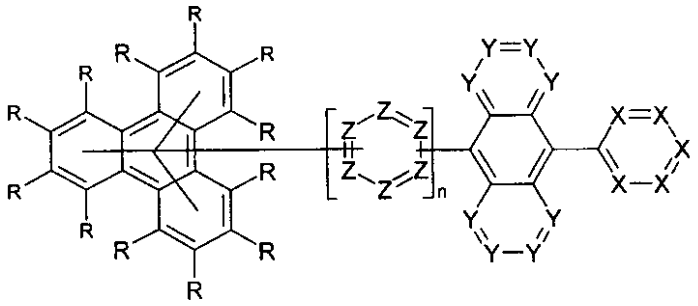
（つづき）



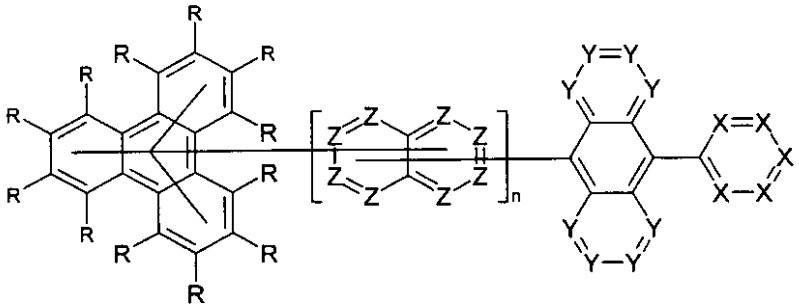
式(I-5a)



式(I-5b)



式(I-6a)



式(I-6b)

【００５１】

式中、出現する記号と添え字は、上記定義のとおりであり、および

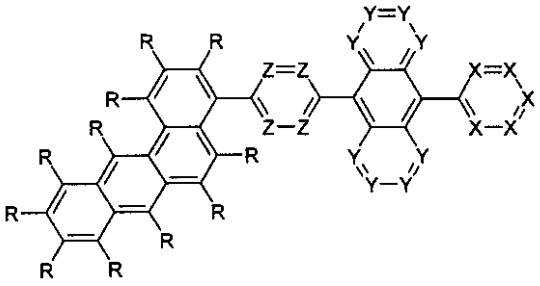
Ｚは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＲ^{1}またはＮである。

【００５２】

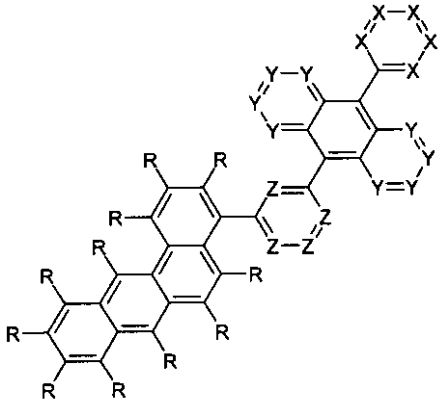
上記言及した式において、およびすべての以下の式において、芳香族六員環ごとの最大３個の基Ｚは、Ｎであり、残る基Ｚは、ＣＲ^{1}であることが、さらに好ましい。すべての基Ｚが、ＣＲ^{1}であることが、特に、好ましい。

【００５３】
式（I-1a）および（I-1b）中のベンゾ［a］アントラセン基は、１、２、３、４、５、６、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、２、３、４、５もしくは６位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾアントラセン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５４】
式（I-2a）および（I-2b）中のベンゾ［a］ピレン基は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、１、２、３、６もしくは１２位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾ［a］ピレン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５５】
式（I-3a）および（I-3b）中のベンゾ［e］ピレン基は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、２、３、４、６もしくは１０位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾ［e］ピレン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５６】
式（I-4a）および（I-4b）中のベンゾ［c］フェナントレン基は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、４、５、６、７もしくは８位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾ［c］フェナントレン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５７】
式（I-5a）および（I-5b）中のベンゾ［a］フェナントレン基は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、２、６、７、９もしくは１２位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾ［a］フェナントレン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５８】
式（I-6a）および（I-6b）中のベンゾ［l］フェナントレン基は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１もしくは１２位、好ましくは、１、２、３、６もしくは１０位を介して化合物の基に結合してよい。ベンゾ［l］フェナントレン環のすべての自由な位置は、対応する式に示されたとおり、随意に基Ｒにより置換されてよい。
【００５９】
式（I-1a）～（I-6b）のｎは、１または２が好ましく、特に、好ましくは、１である。
【００６０】
さらに、式（1）に対して言及される好ましい具体例も適用される。Ｘが、ＣＨ、ＣＤまたはＮであることが、特に、好ましい。
【００６１】
本発明による化合物の、特に、好ましい具体例は、以下の式である：

【化１２－１】



式(I-1a-1)

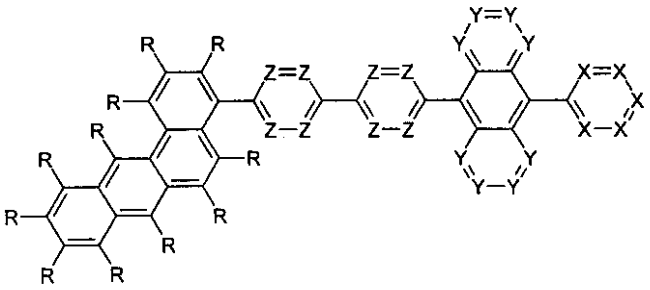


式(I-1a-2)

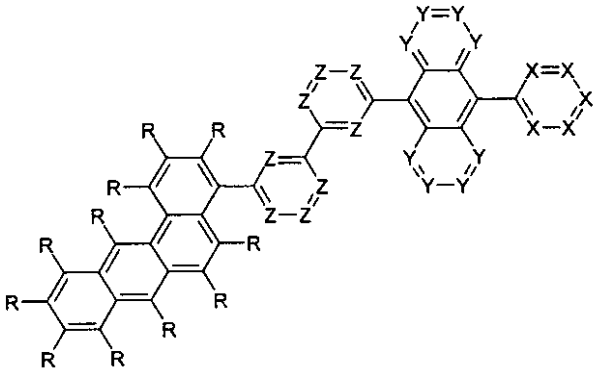
（つづく）

【化１２－２】

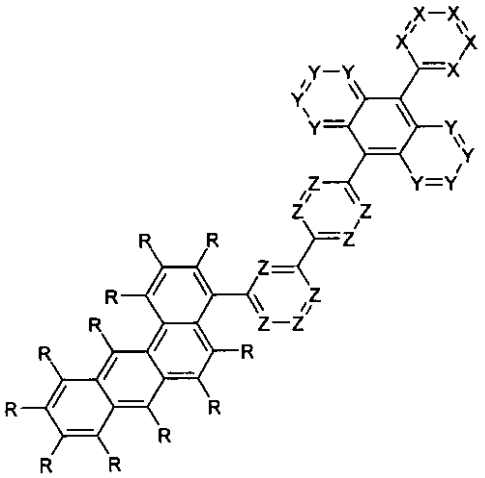
（つづき）



式(I-1a-3)



式(I-1a-4)

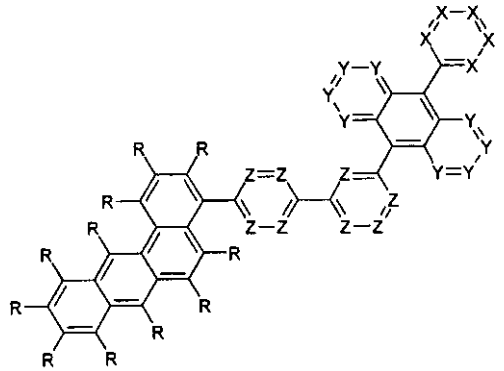


式(I-1a-5)

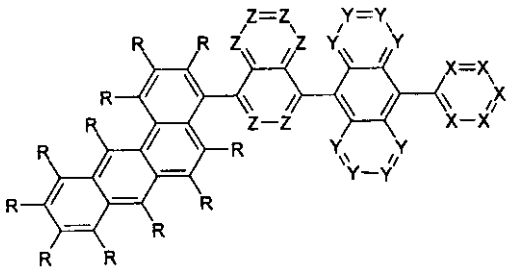
（つづく）

【化１２－３】

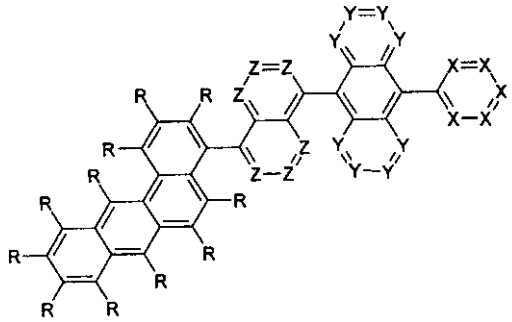
（つづき）



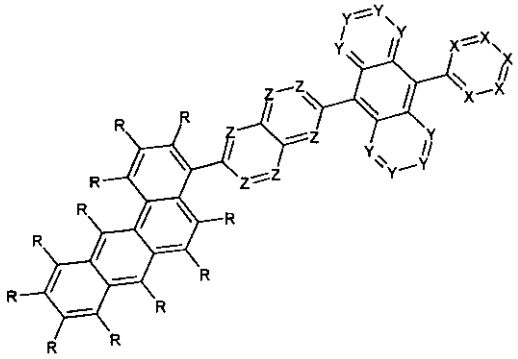
式(I-1a-6)



式(I-1b-1)



式(I-1b-2)

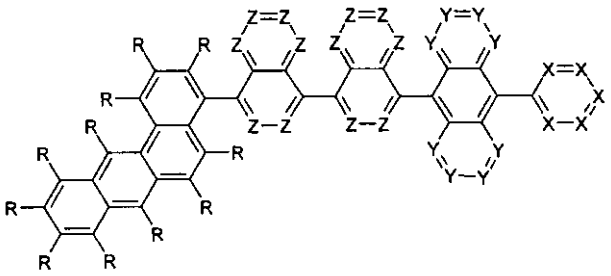


式(I-1b-3)

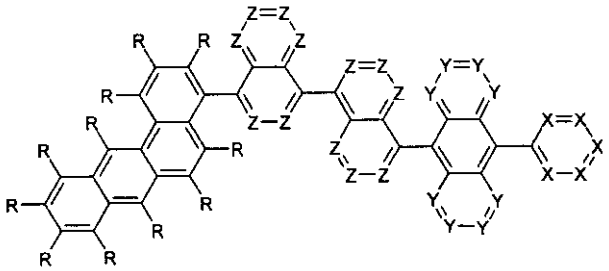
（つづく）

【化１２－４】

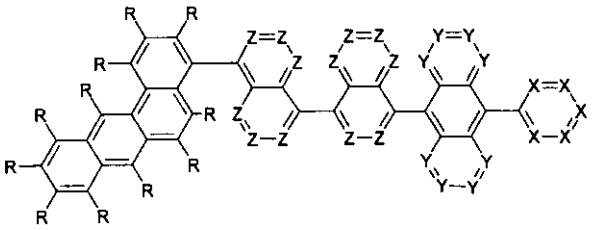
（つづき）



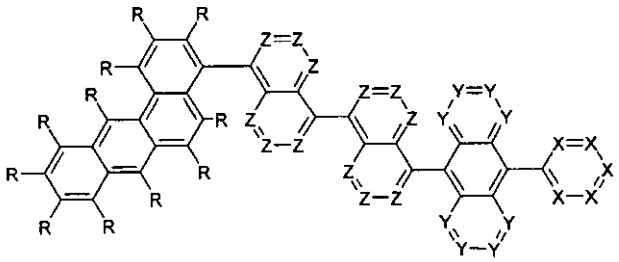
式(I-1b-4)



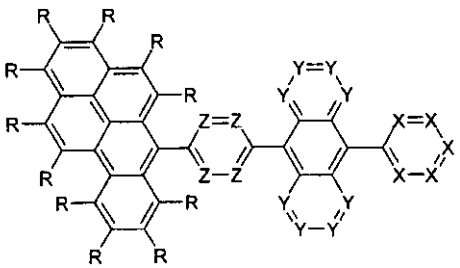
式(I-1b-5)



式(I-1b-6)



式(I-1b-7)

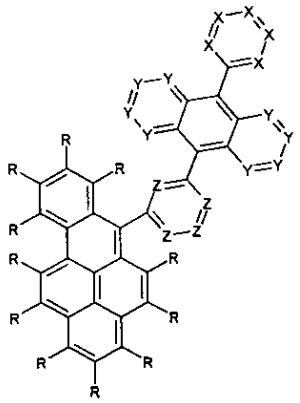


式(I-2a-1)

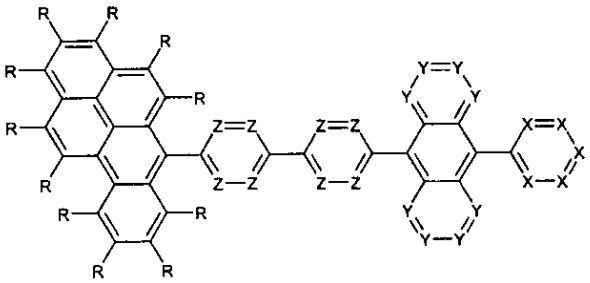
（つづく）

【化１２－５】

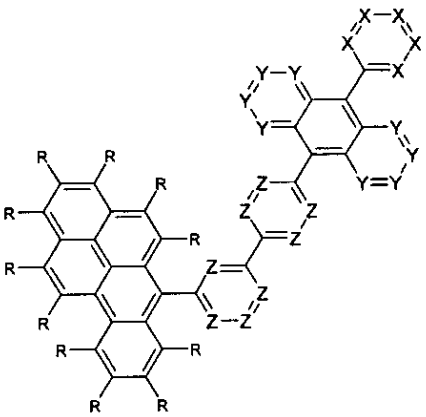
（つづき）



式(I-2a-2)



式(I-2a-3)

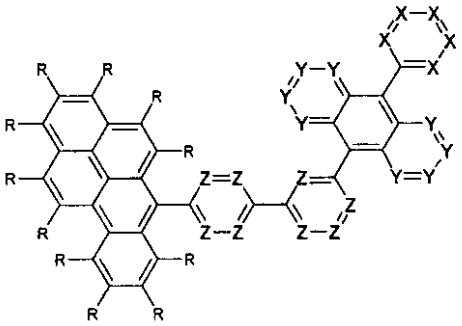


式(I-2a-4)

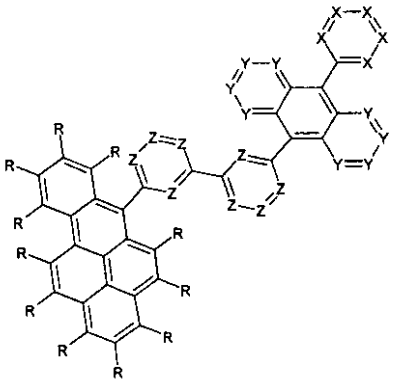
（つづく）

【化１２－６】

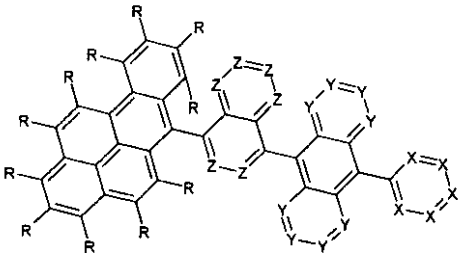
（つづき）



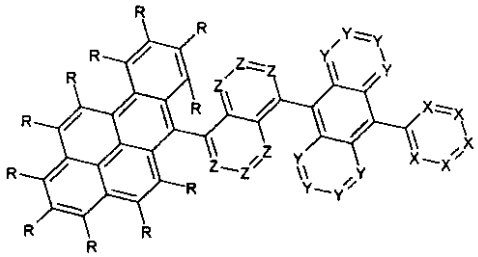
式(I-2a-5)



式(I-2a-6)



式(I-2b-1)

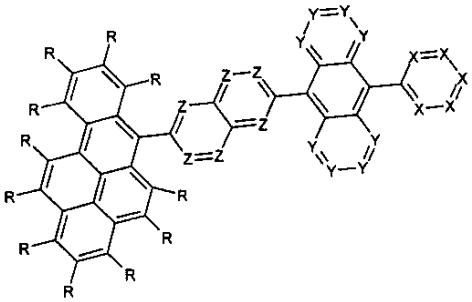


式(I-2b-2)

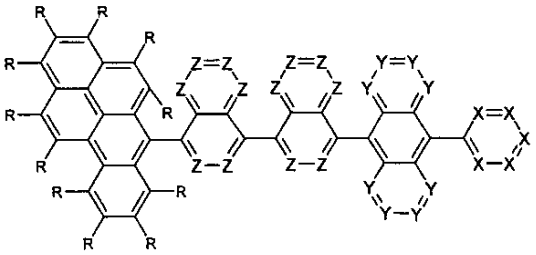
（つづく）

【化１２－７】

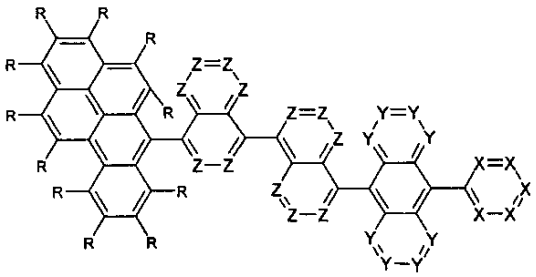
（つづき）



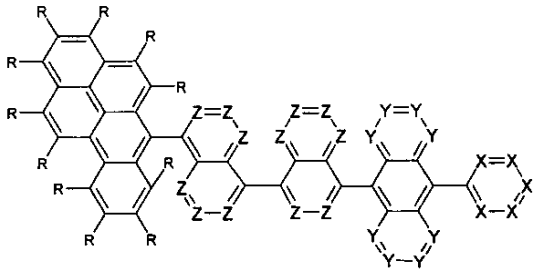
式(I-2b-3)



式(I-2b-4)



式(I-2b-5)

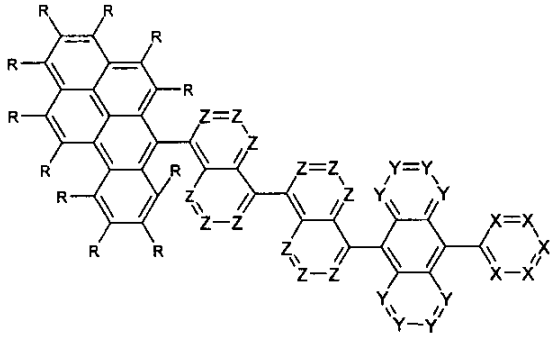


式(I-2b-6)

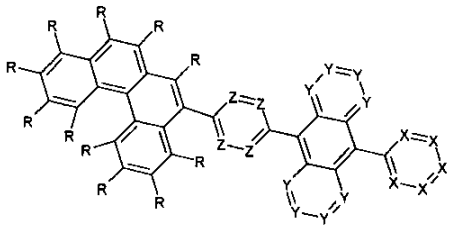
（つづく）

【化１２－８】

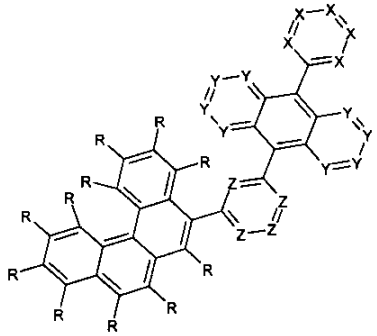
（つづき）



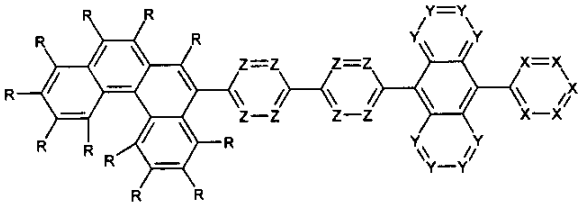
式(I-2b-7)



式(I-4a-1)



式(I-4a-2)

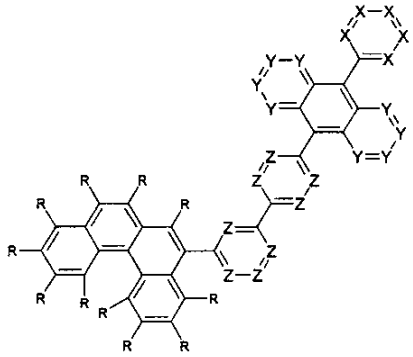


式(I-4a-3)

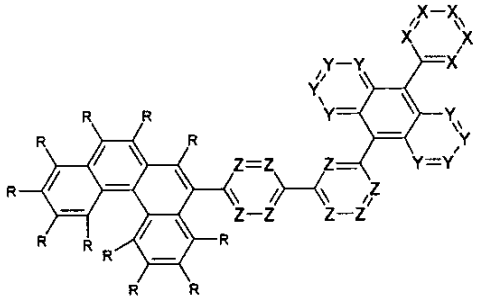
（つづく）

【化１２－９】

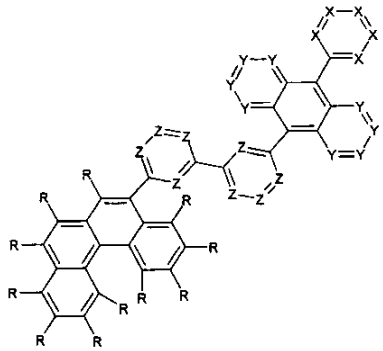
（つづき）



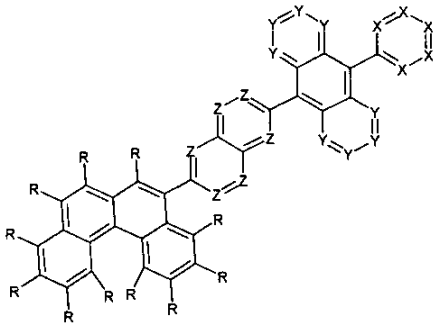
式(I-4a-4)



式(I-4a-5)



式(I-4a-6)

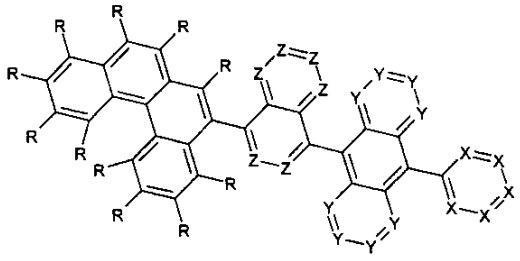


式(I-4b-1)

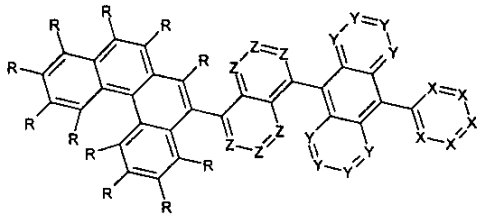
（つづく）

【化１２－１０】

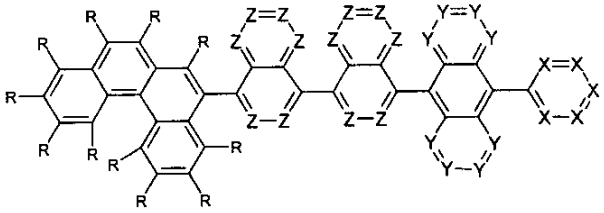
（つづき）



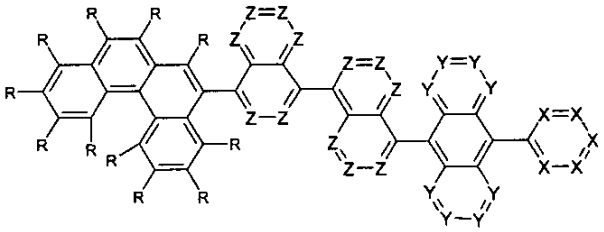
式(I-4b-2)



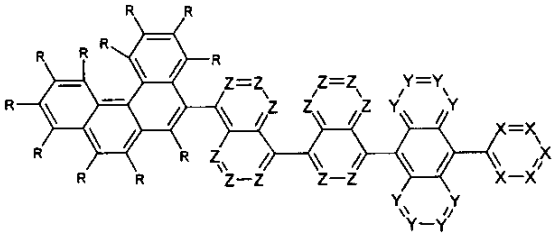
式(I-4b-3)



式(I-4b-4)



式(I-4b-5)

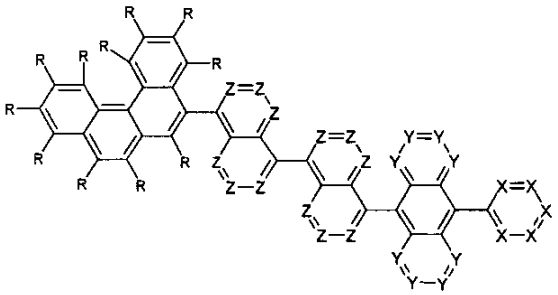


式(I-4b-6)

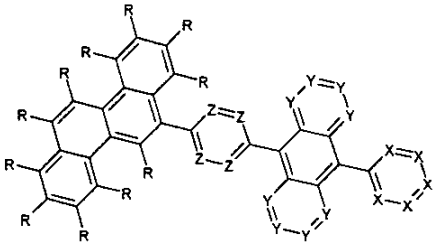
（つづく）

【化１２－１１】

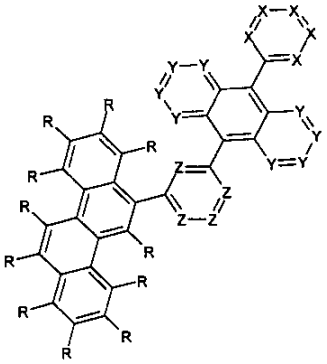
（つづき）



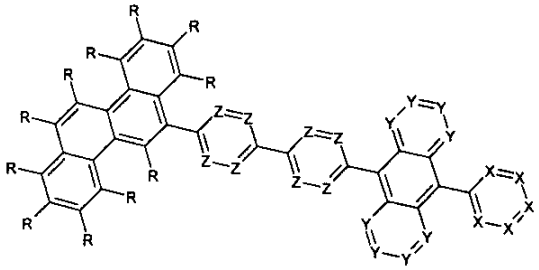
式(I-4b-7)



式(I-5a-1)



式(I-5a-2)

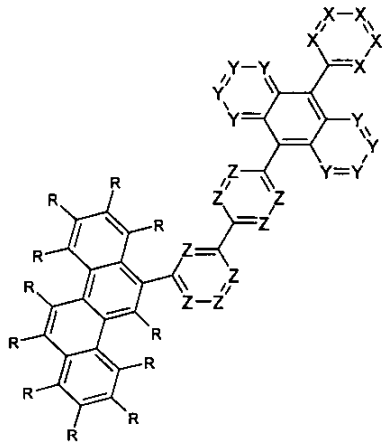


式(I-5a-3)

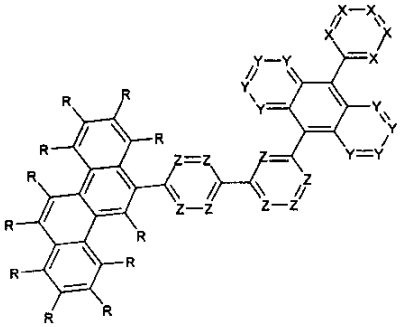
（つづく）

【化１２－１２】

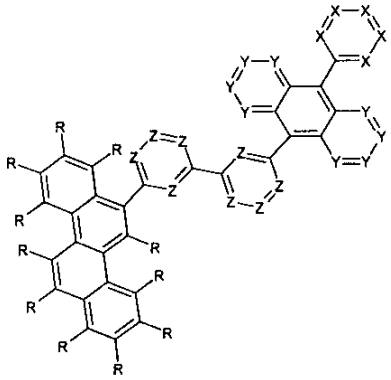
（つづき）



式(I-5a-4)



式(I-5a-5)

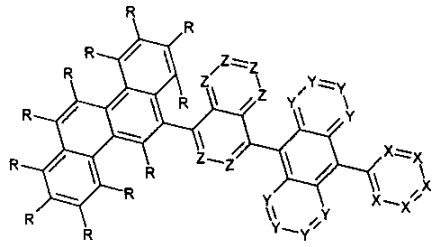


式(I-5a-6)

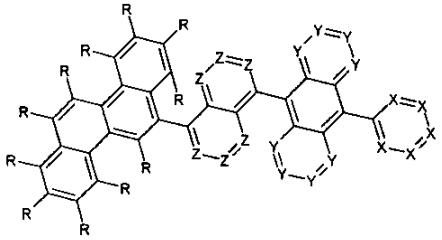
（つづく）

【化１２－１３】

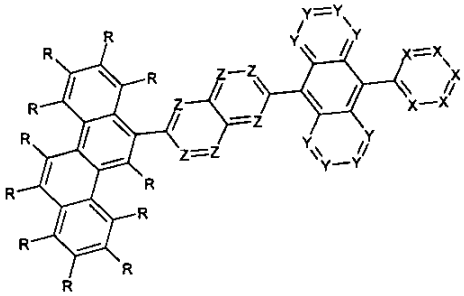
（つづき）



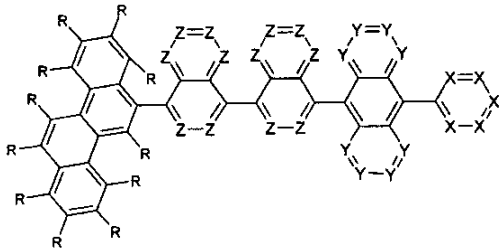
式(I-5b-1)



式(I-5b-2)



式(I-5b-3)

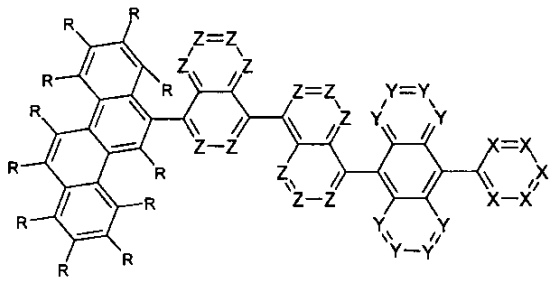


式(I-5b-4)

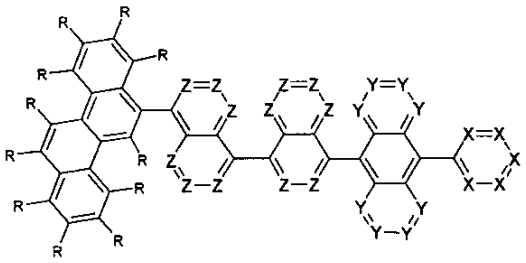
（つづく）

【化１２－１４】

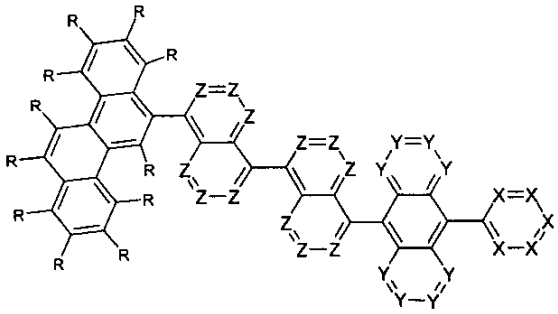
（つづき）



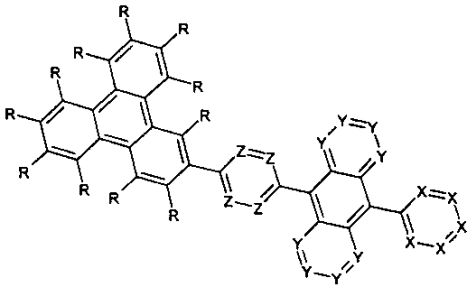
式(I-5b-5)



式(I-5b-6)



式(I-5b-7)

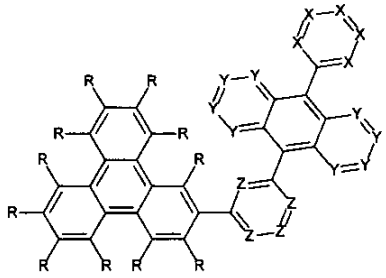


式(I-6a-1)

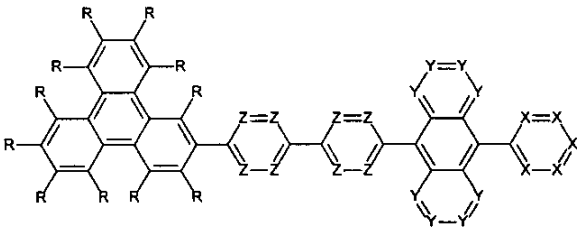
（つづく）

【化１２－１５】

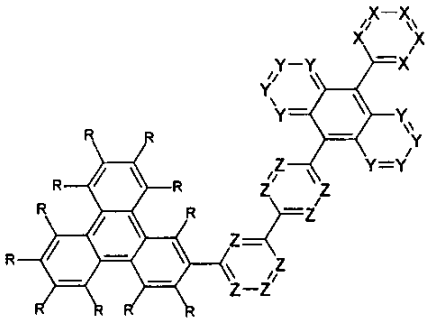
（つづき）



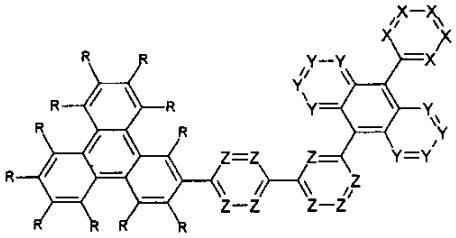
式(I-6a-2)



式(I-6a-3)



式(I-6a-4)

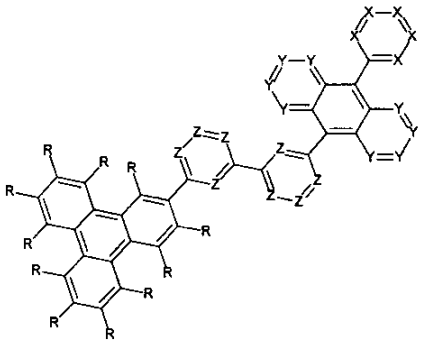


式(I-6a-5)

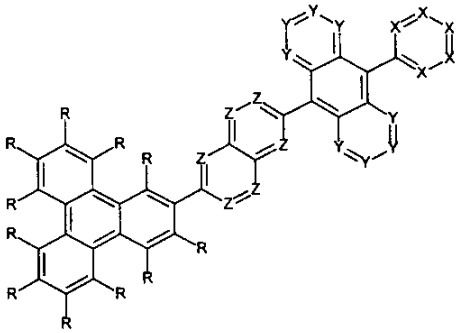
（つづく）

【化１２－１６】

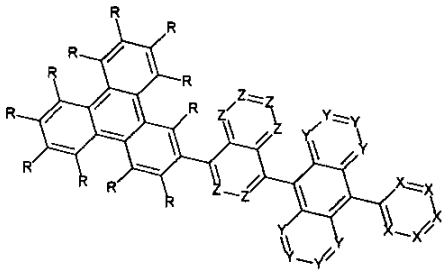
（つづき）



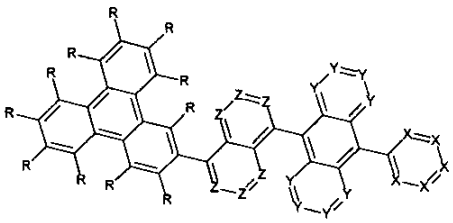
式(I-6a-6)



式(I-6b-1)



式(I-6b-2)

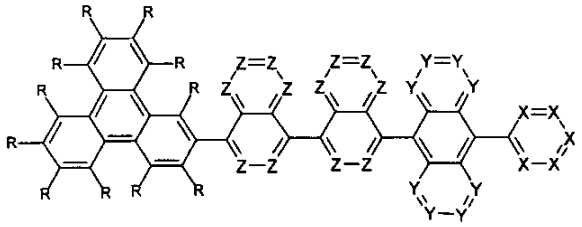


式(I-6b-3)

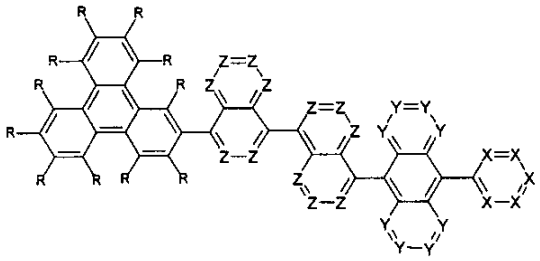
（つづく）

【化１２－１７】

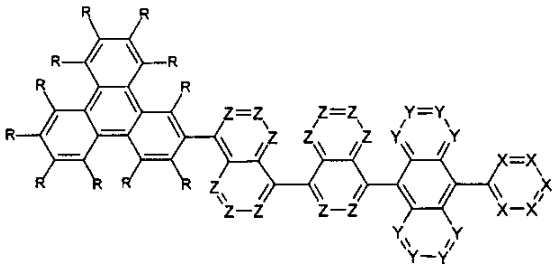
（つづき）



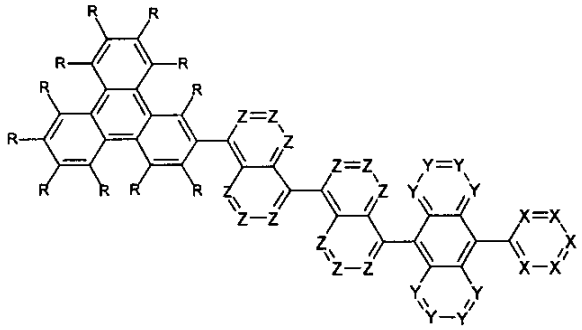
式(I-6b-4)



式(I-6b-5)



式(I-6b-6)



式(I-6b-7)

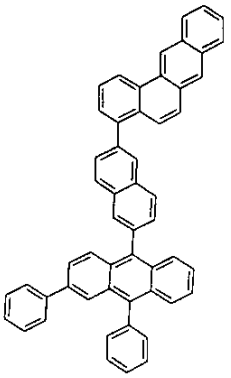
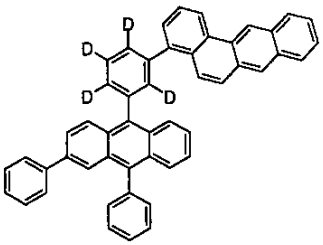
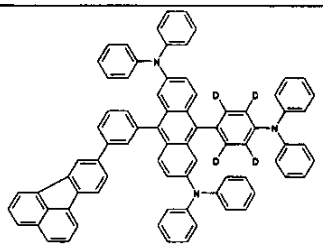
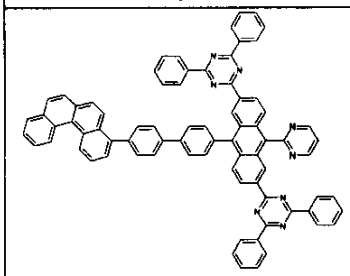
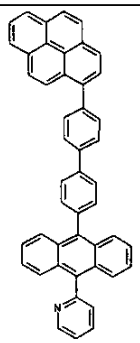
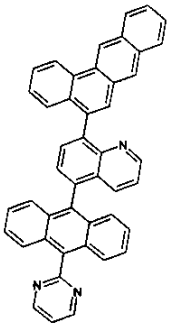
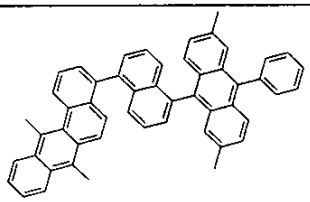
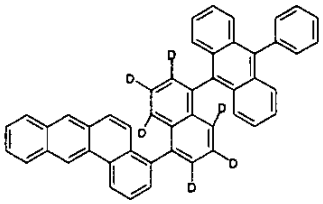
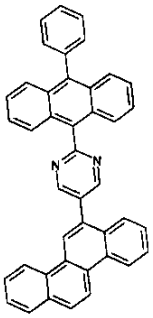
【００６２】

上記で言及した好ましい式の化合物に対して、上記で言及した基Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}およびＸ、ＹとＺの好ましい具体例が、好ましくは、適用される。特に、好ましくは、上記で言及した好ましい式の化合物中で、基Ｒは、出現毎に同一であるか異なり、ＨまたはＤであり、Ｚは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＨ、ＮまたはＣＤであり、Ｙは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＨまたはＣＤであり、Ｘは、出現毎に同一であるか異なり、ＣＨ、ＮまたはＣＤである。

【００６３】

本発明による化合物の、特に、好ましい具体例の例は、以下に示される構造である。

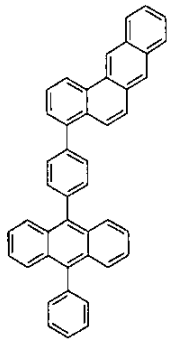
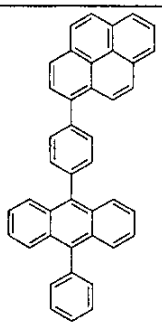
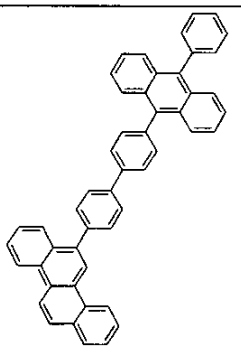
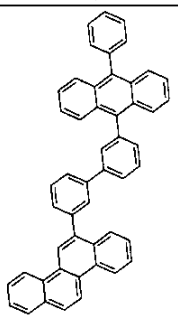
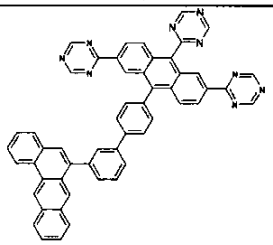
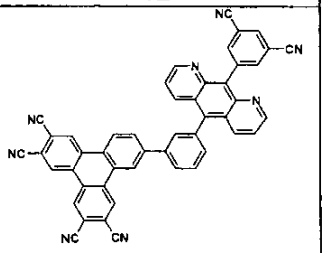
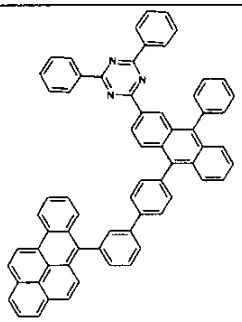
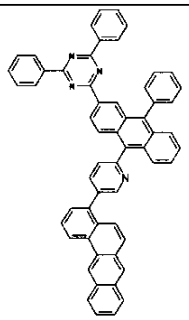
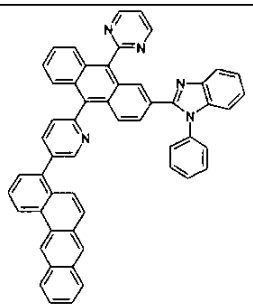
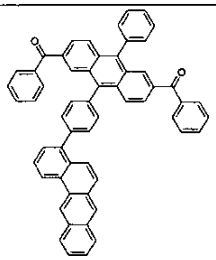
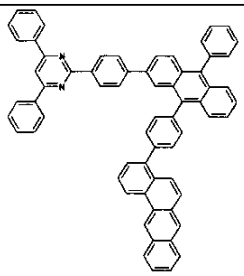
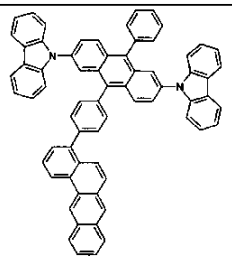
【化１３－１】

		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	9

（つづく）

【化１３－２】

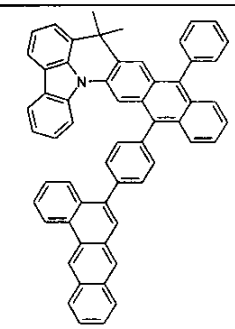
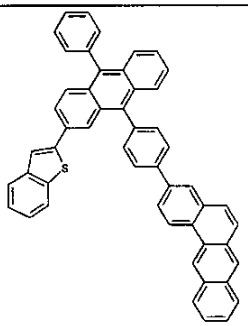
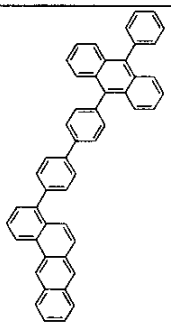
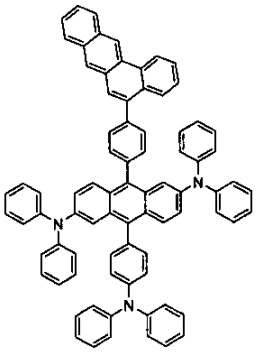
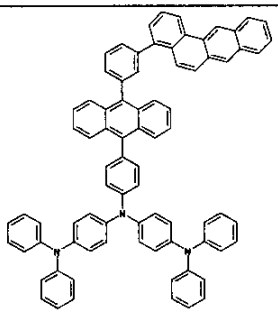
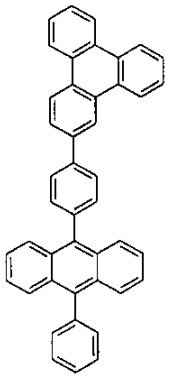
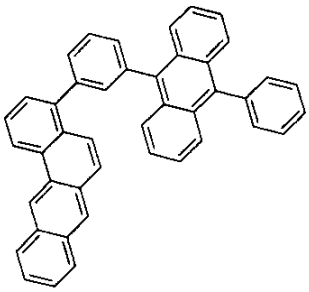
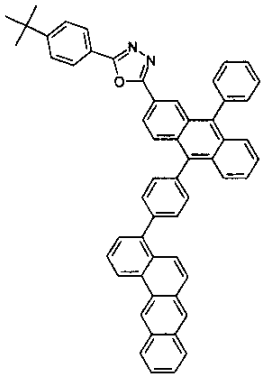
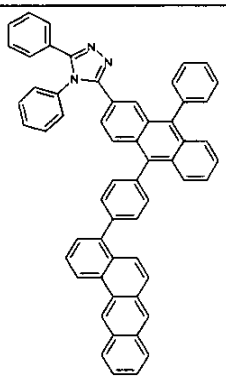
（つづき）

		
10	11	12
		
13	14	15
		
16	17	18
		
19	20	21

（つづく）

【化１３－３】

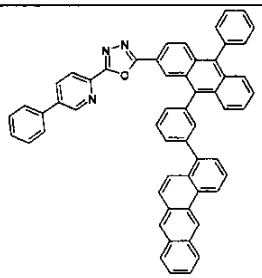
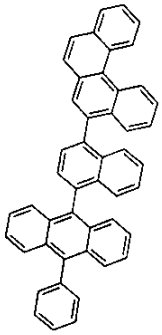
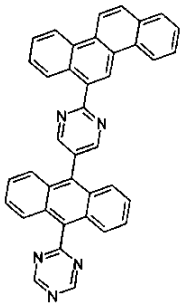
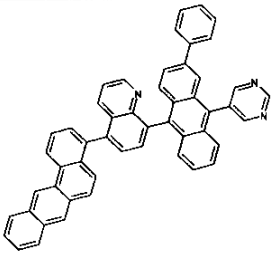
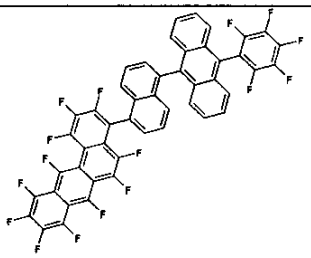
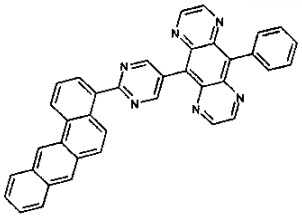
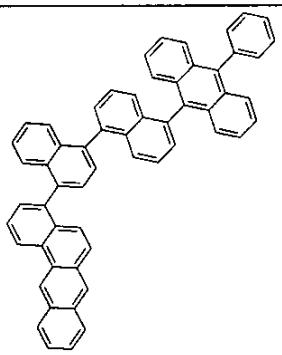
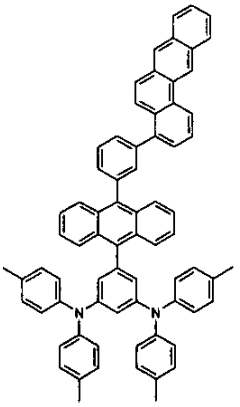
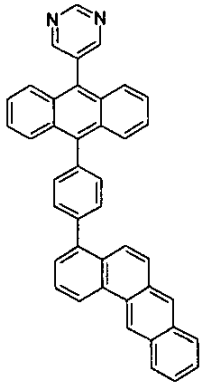
（つづき）

		
22	23	24
		
25	26	27
		
28	29	30

（つづく）

【化１３－４】

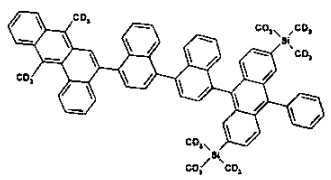
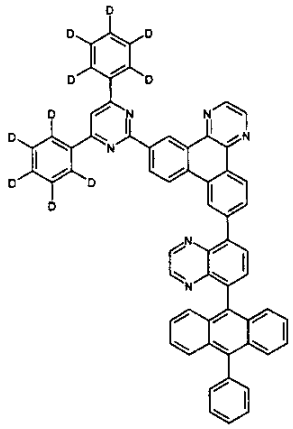
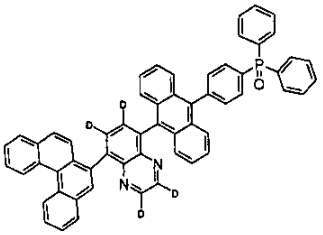
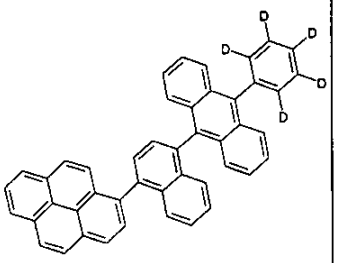
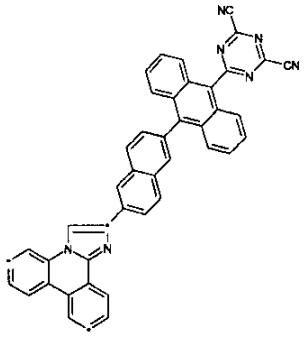
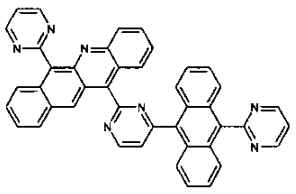
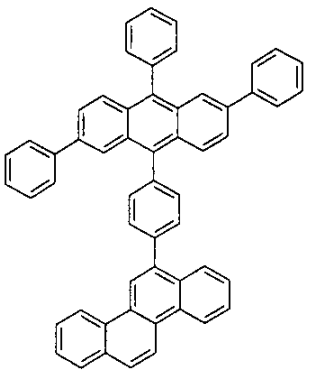
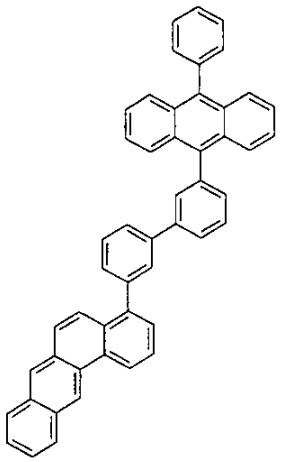
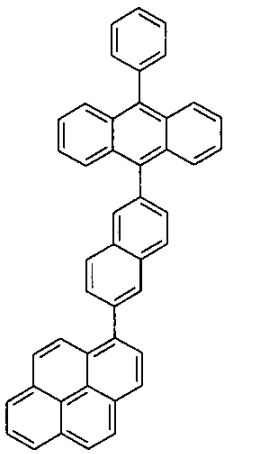
(つづき)

		
31	32	33
		
34	35	36
		
37	38	39

(つづく)

【化１３－５】

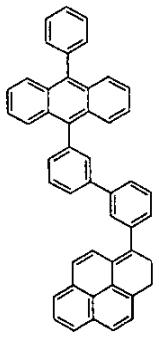
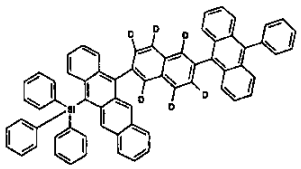
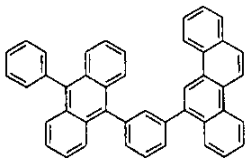
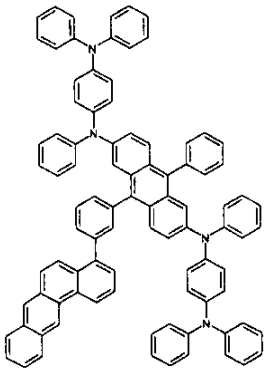
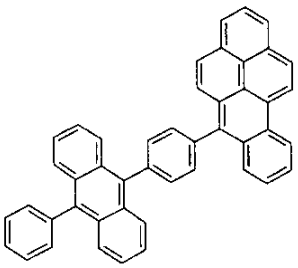
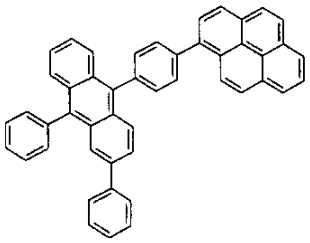
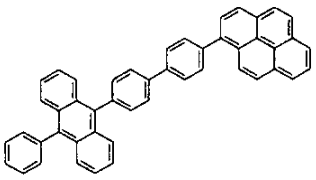
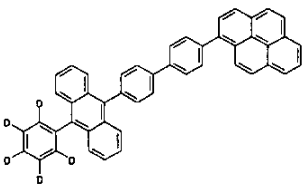
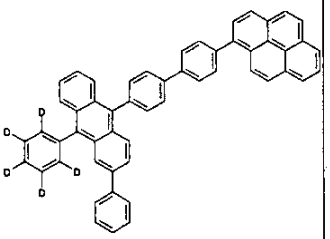
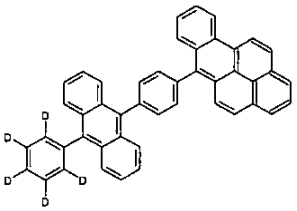
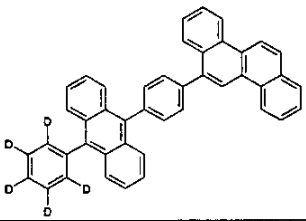
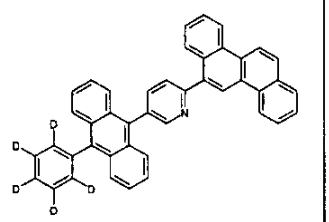
（つづき）

		
40	41	42
		
43	44	45
		
46	47	48

（つづく）

【化１３－６】

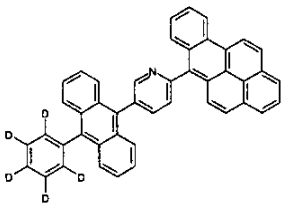
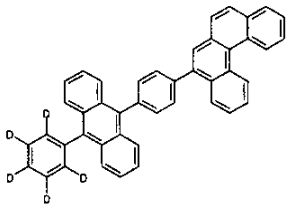
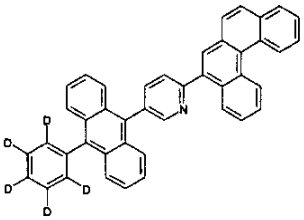
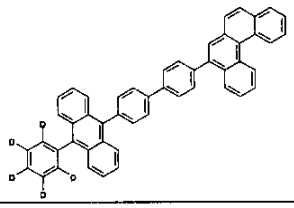
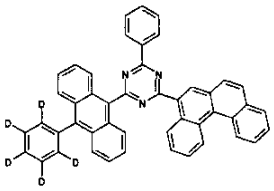
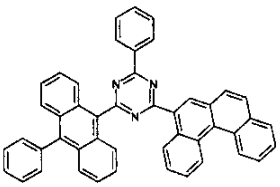
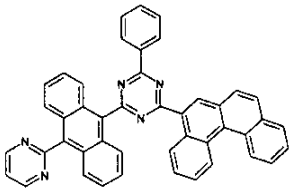
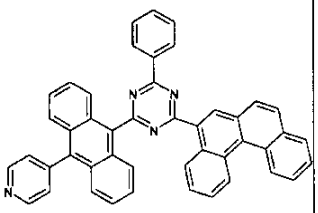
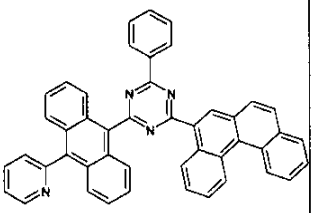
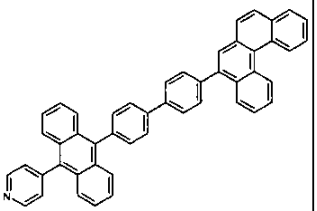
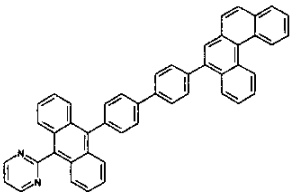
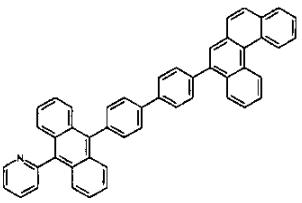
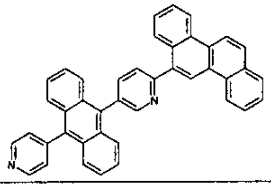
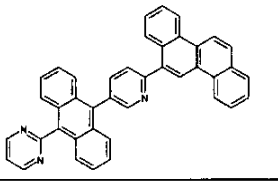
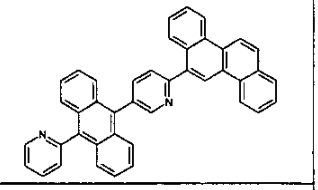
（つづき）

		
49	50	51
		
52	53	54
		
55	56	57
		
58	59	60

（つづく）

【化１３－７】

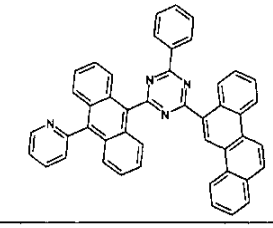
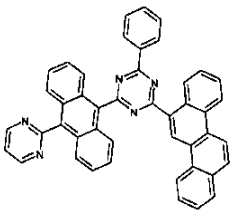
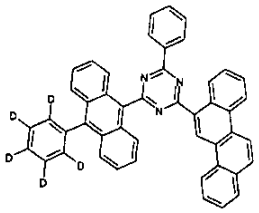
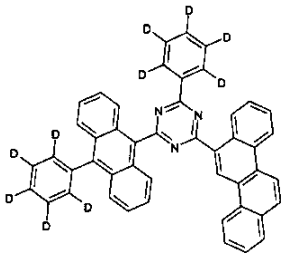
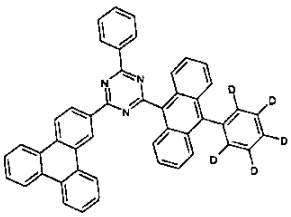
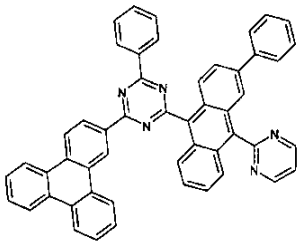
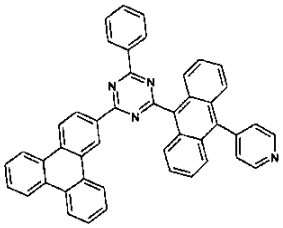
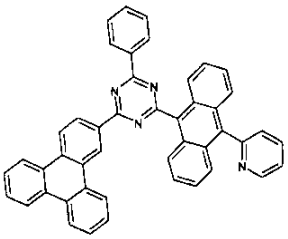
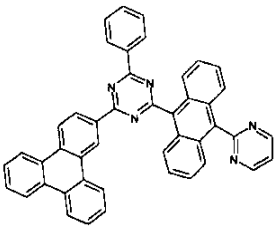
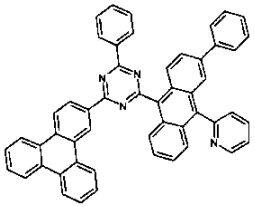
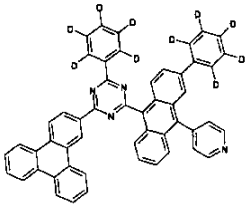
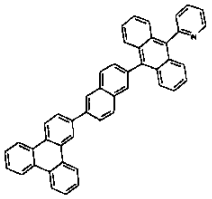
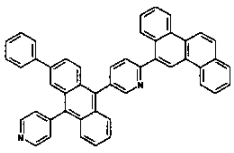
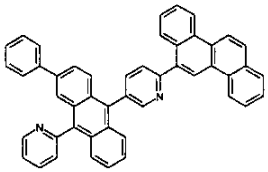
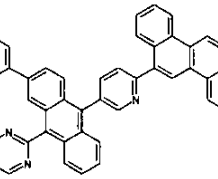
（つづき）

		
61	62	63
		
64	65	66
		
67	68	69
		
70	71	72
		
73	74	75

（つづく）

【化１３－８】

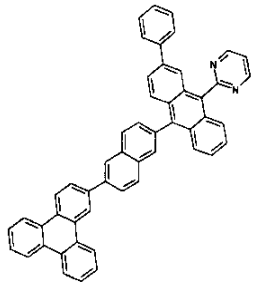
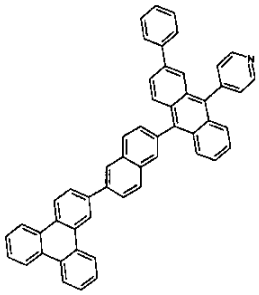
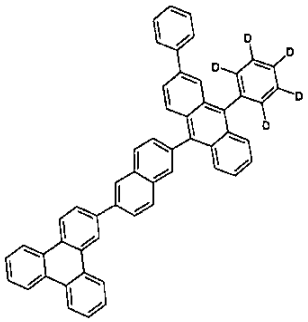
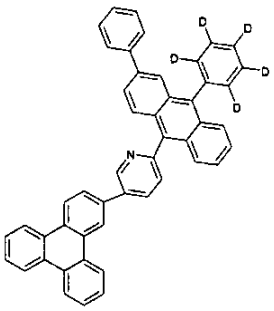
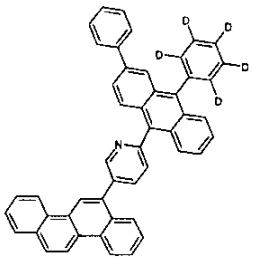
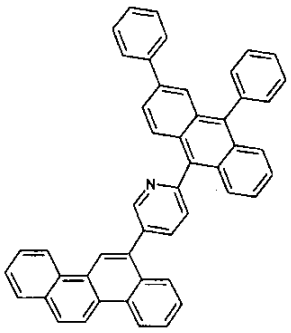
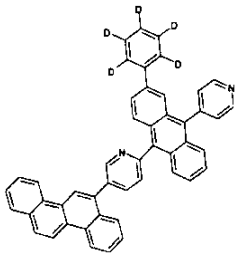
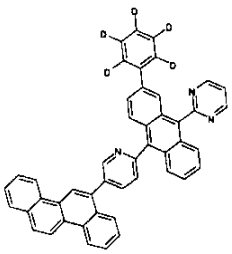
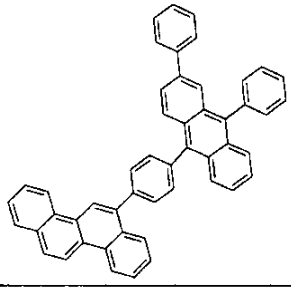
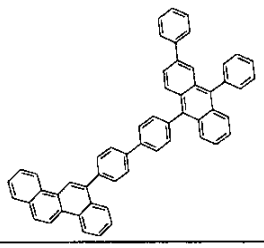
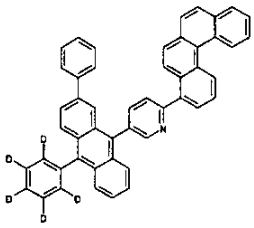
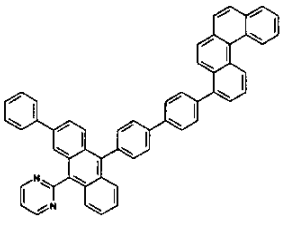
（つづき）

		
76	77	78
		
79	80	81
		
82	83	84
		
85	86	87
		
88	89	90

（つづく）

【化１３－９】

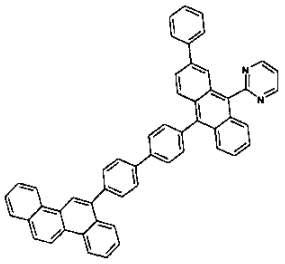
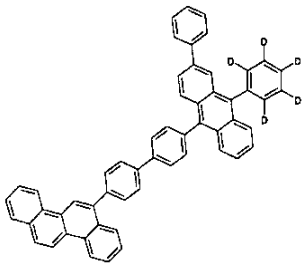
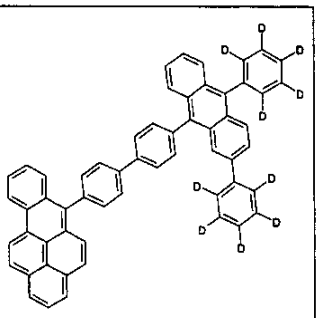
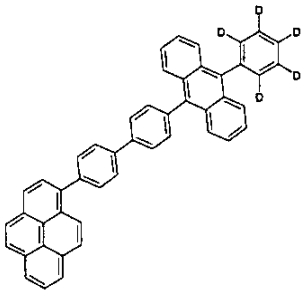
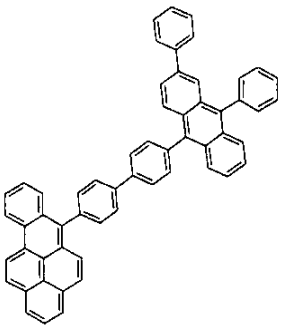
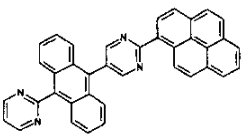
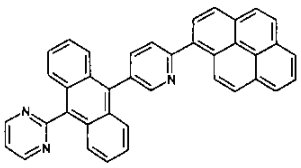
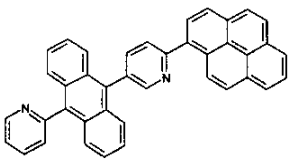
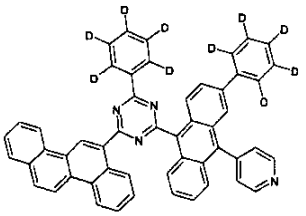
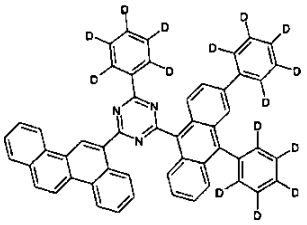
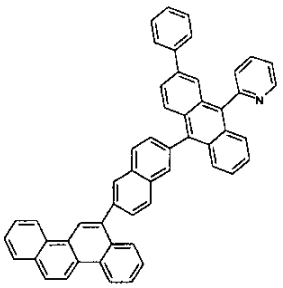
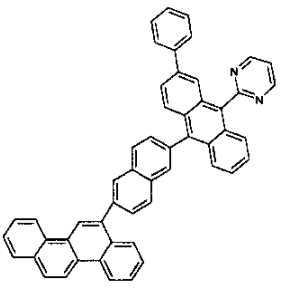
（つづき）

		
91	92	93
		
94	95	96
		
97	98	99
		
100	101	102

（つづく）

【化１３－１０】

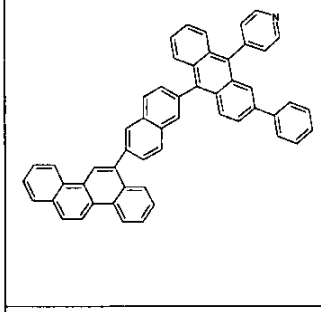
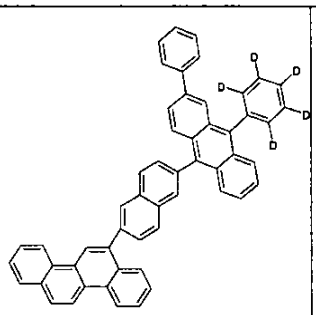
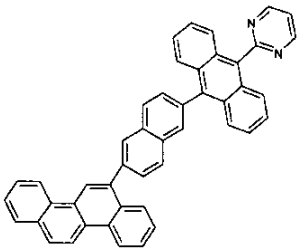
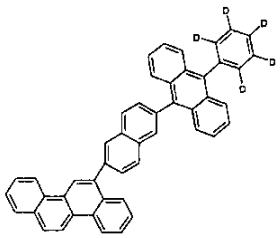
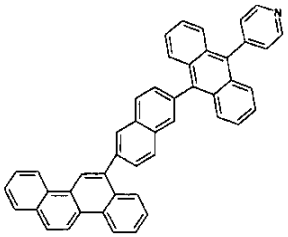
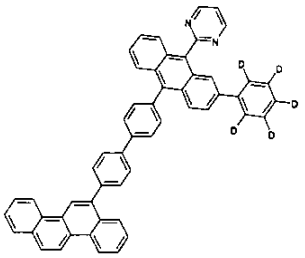
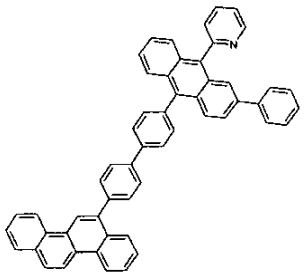
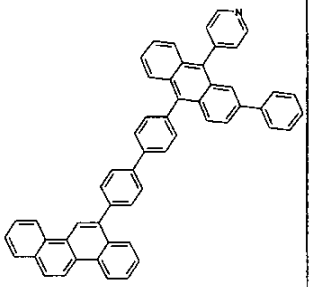
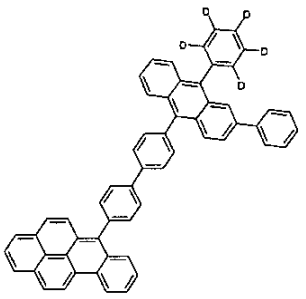
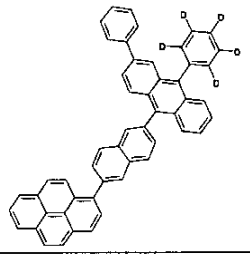
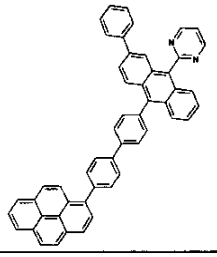
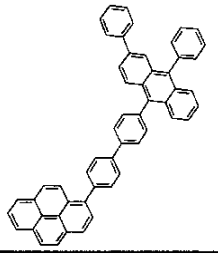
（つづき）

		
103	104	105
		
106	107	108
		
109	110	111
		
112	113	114

（つづく）

【化１３－１１】

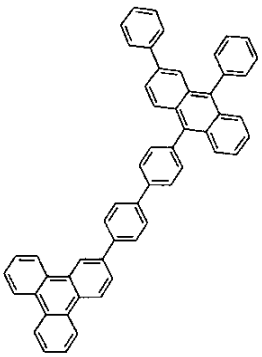
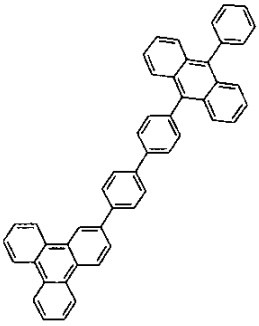
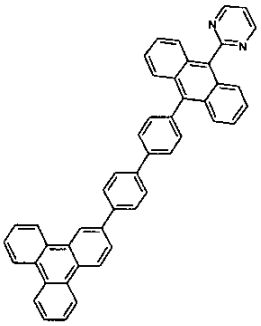
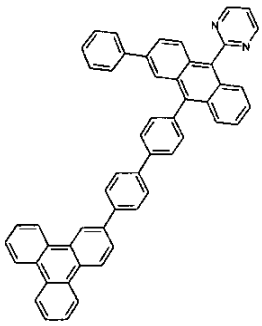
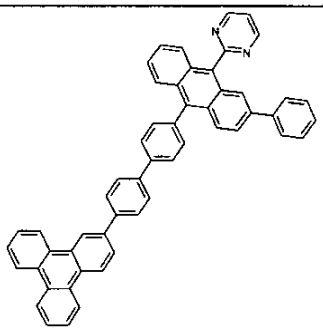
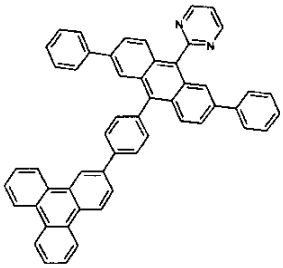
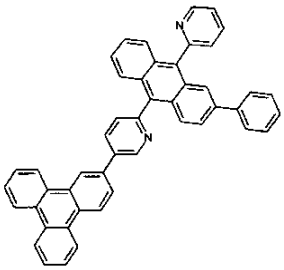
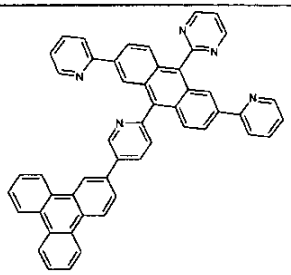
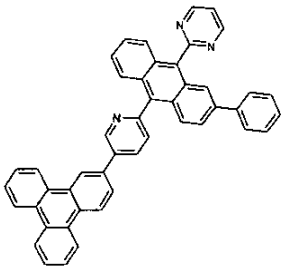
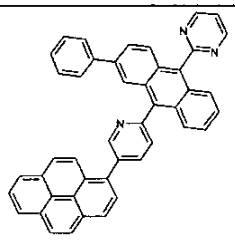
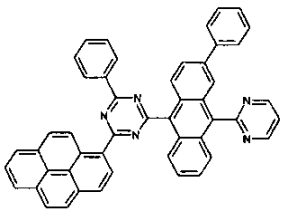
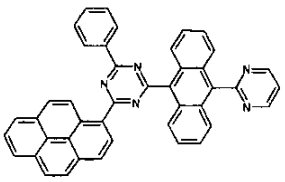
（つづき）

		
115	116	117
		
118	119	120
		
121	122	123
		
124	125	126

（つづく）

【化１３－１２】

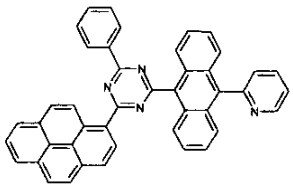
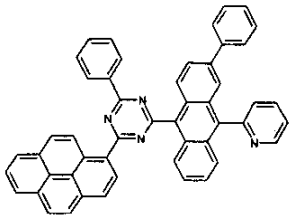
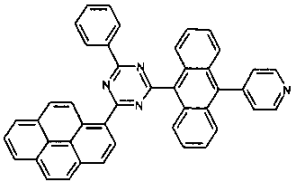
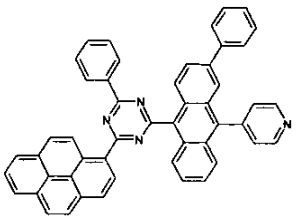
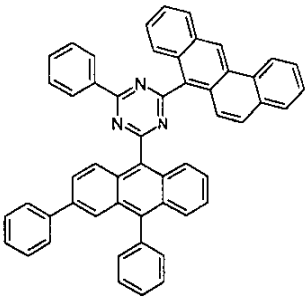
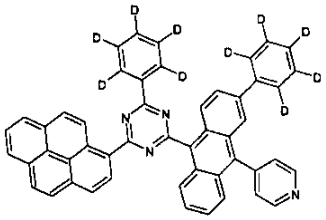
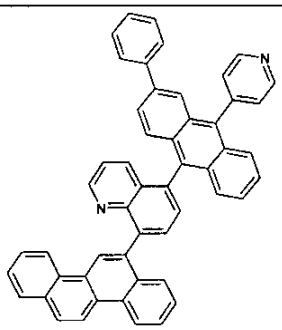
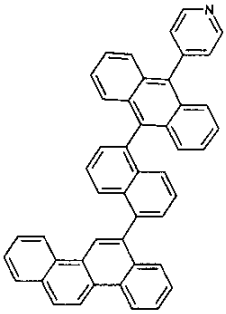
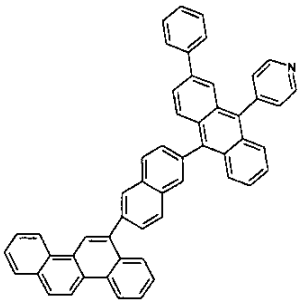
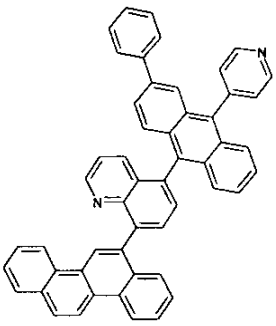
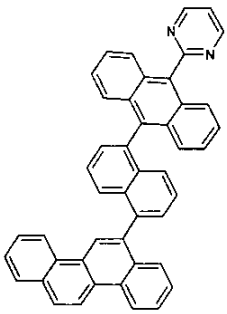
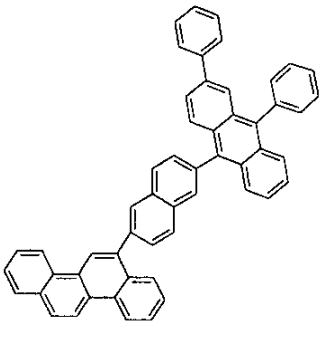
（つづき）

		
127	128	129
		
130	131	132
		
133	134	135
		
136	137	138

（つづく）

【化１３－１３】

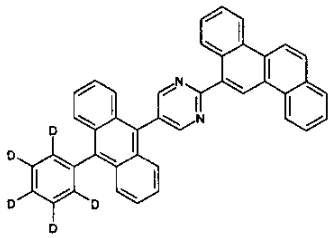
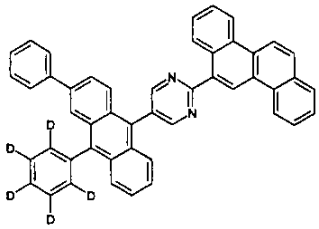
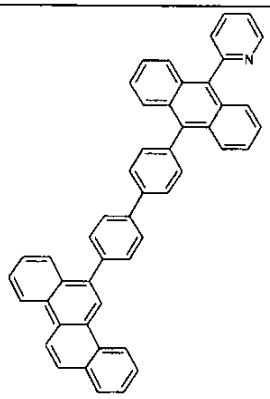
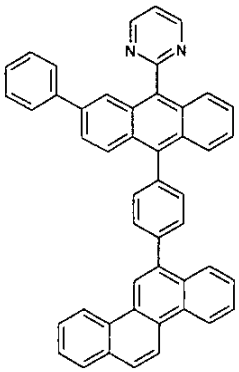
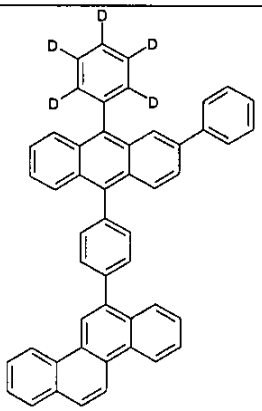
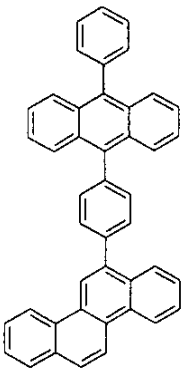
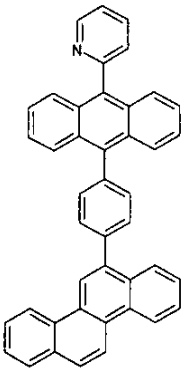
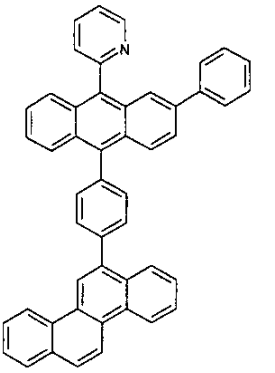
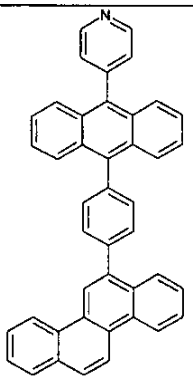
（つづき）

		
139	140	141
		
142	143	144
		
145	146	147
		
148	149	150

（つづく）

【化１３－１４】

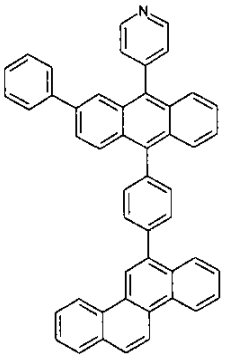
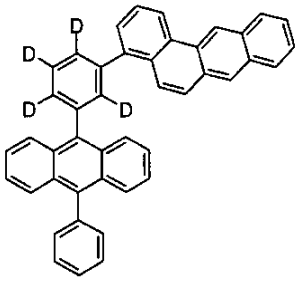
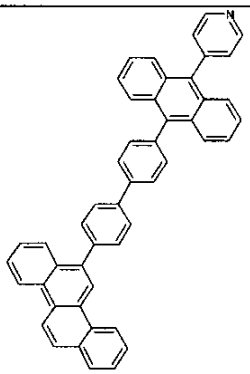
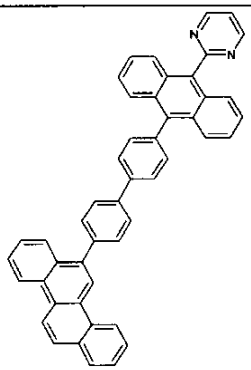
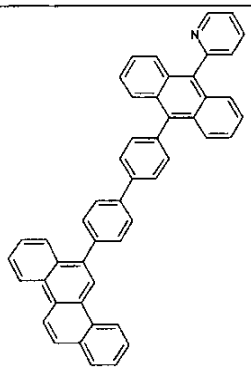
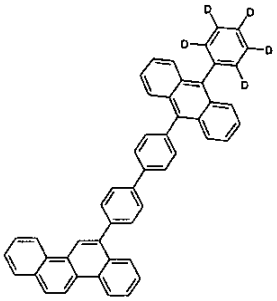
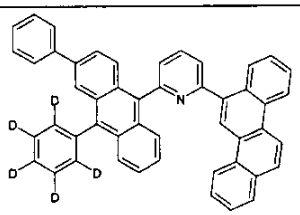
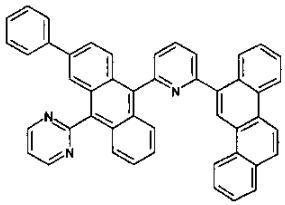
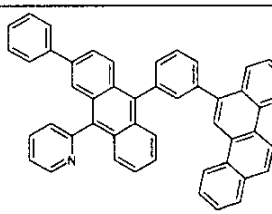
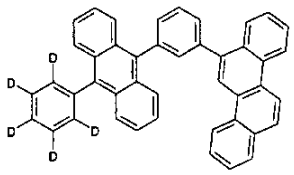
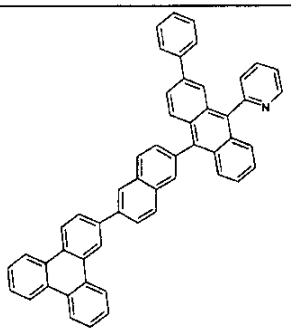
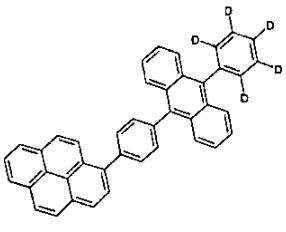
（つづき）

		
151	152	153
		
154	155	156
		
157	158	159

（つづく）

【化１３－１５】

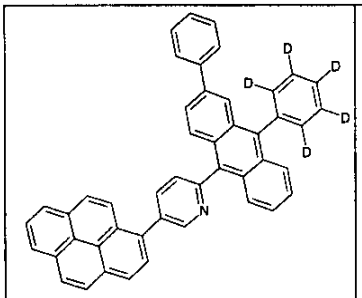
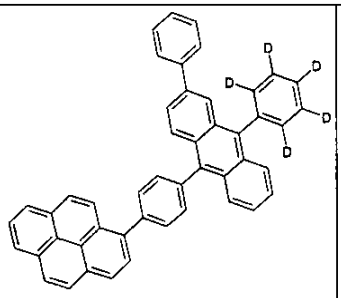
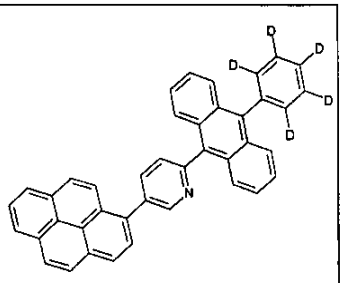
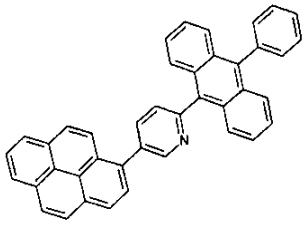
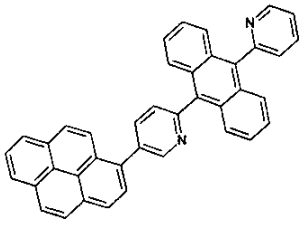
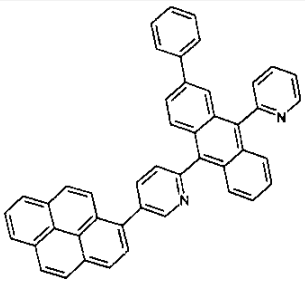
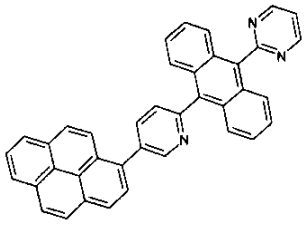
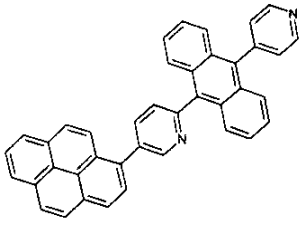
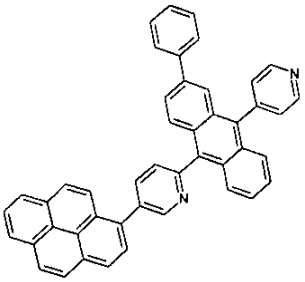
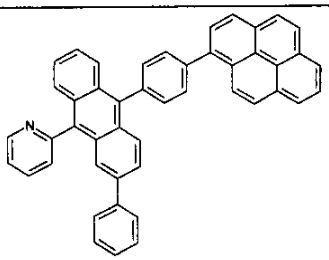
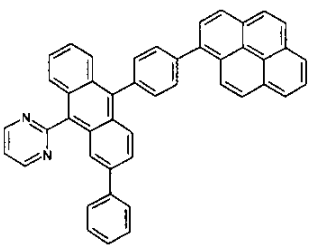
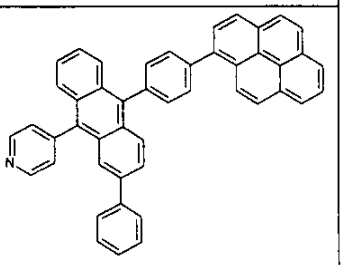
（つづき）

		
160	161	162
		
163	164	165
		
166	167	168
		
169	170	171

（つづく）

【化１３－１６】

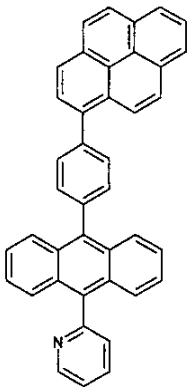
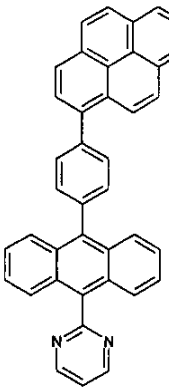
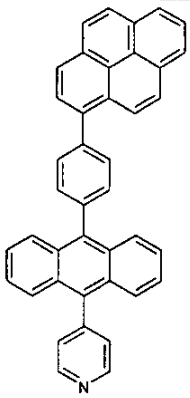
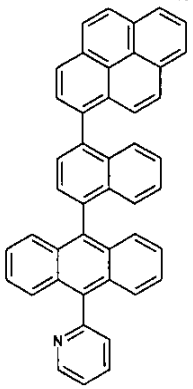
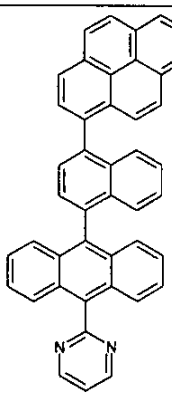
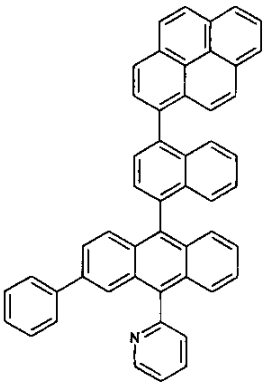
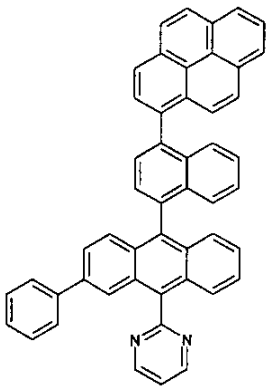
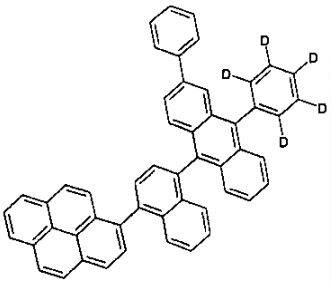
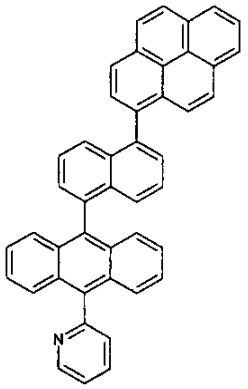
（つづき）

		
172	173	174
		
175	176	177
		
178	179	180
		
181	182	183

（つづく）

【化１３－１７】

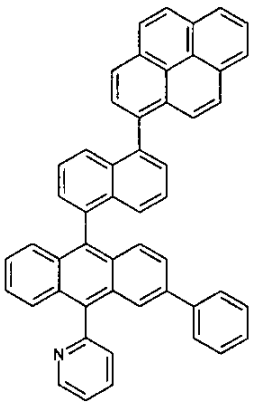
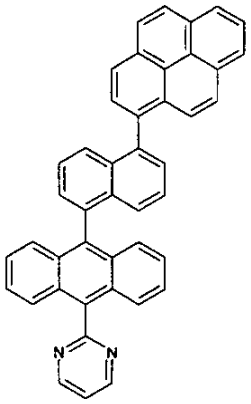
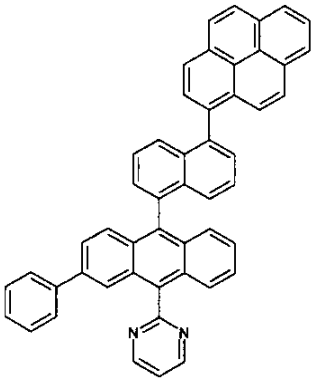
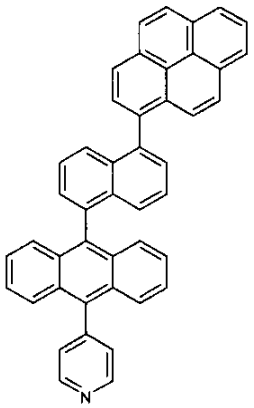
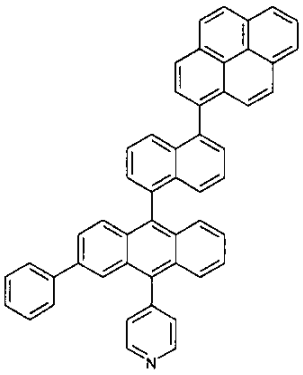
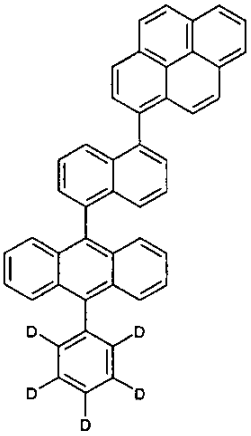
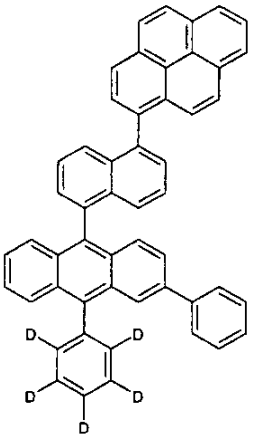
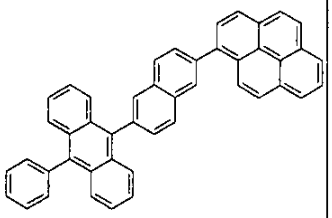
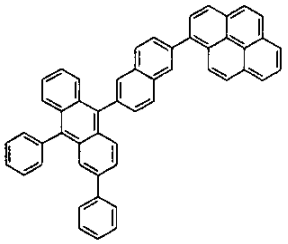
（つづき）

		
184	185	186
		
187	188	189
		
190	191	192

（つづく）

【化１３－１８】

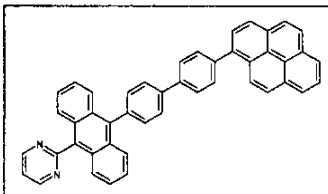
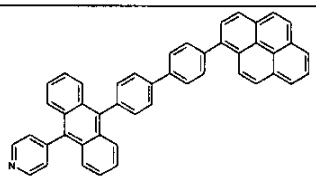
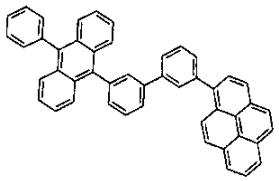
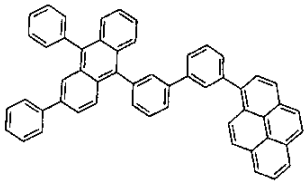
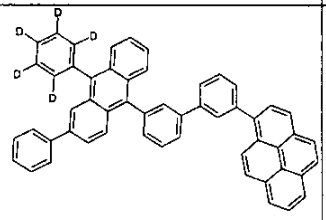
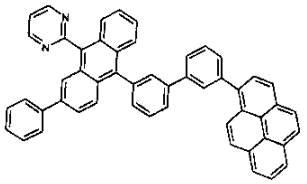
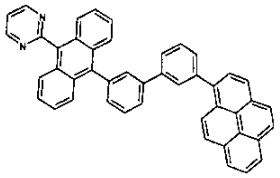
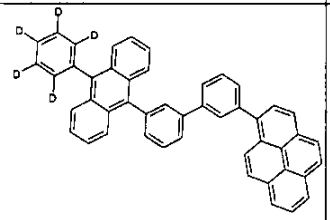
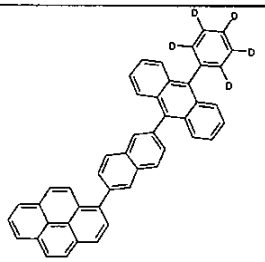
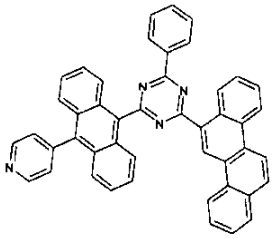
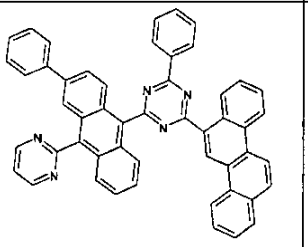
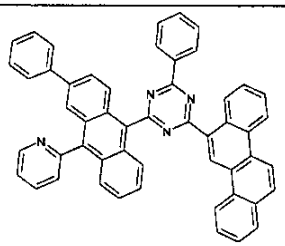
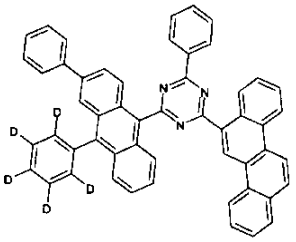
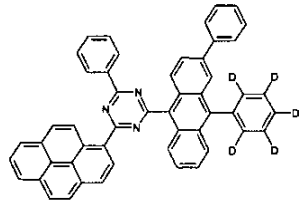
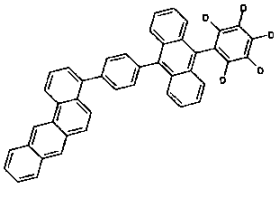
（つづき）

		
193	194	195
		
196	197	198
		
199	200	201

（つづく）

【化１３－１９】

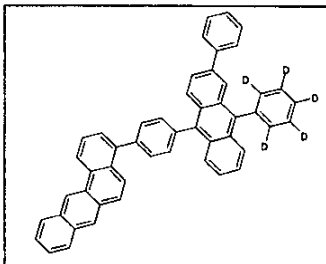
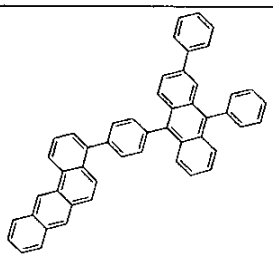
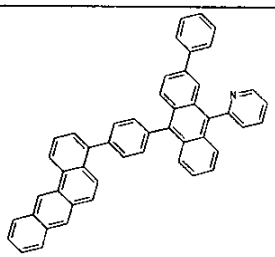
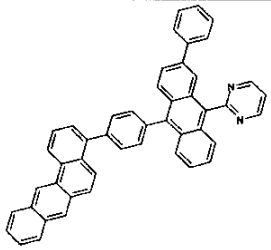
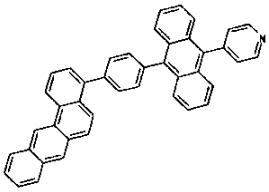
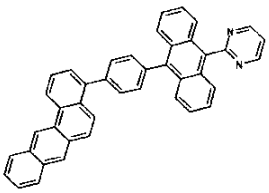
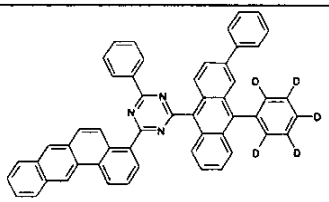
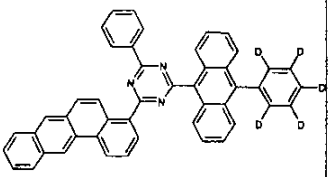
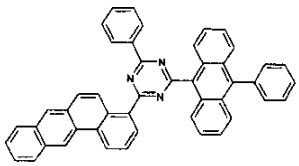
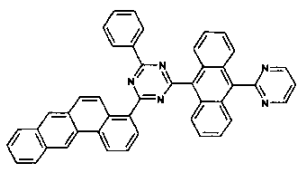
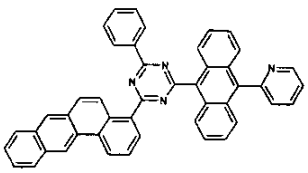
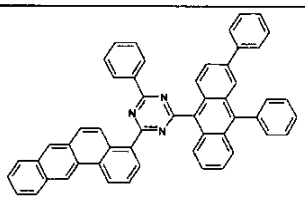
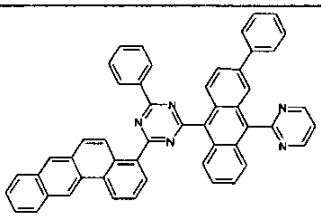
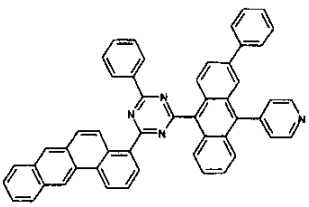
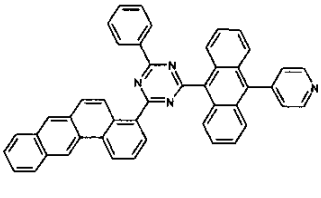
（つづき）

		
202	203	204
		
205	206	207
		
208	209	210
		
211	212	213
		
214	215	216

（つづく）

【化１３－２０】

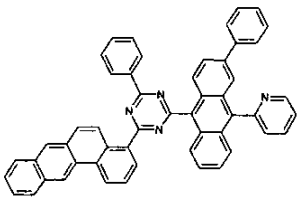
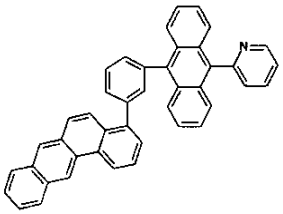
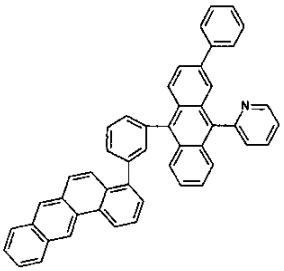
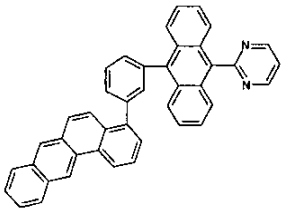
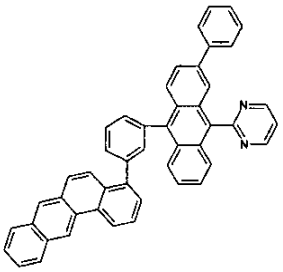
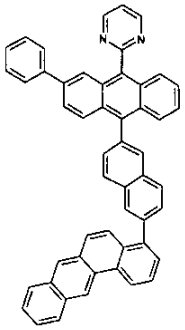
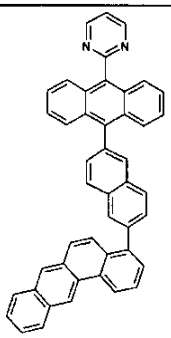
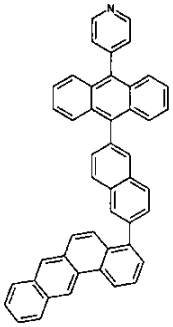
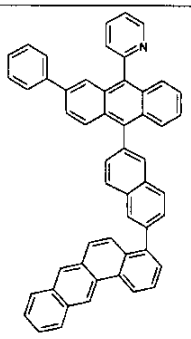
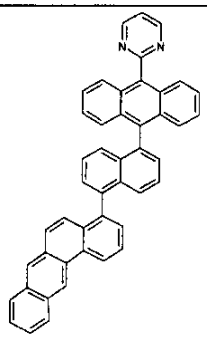
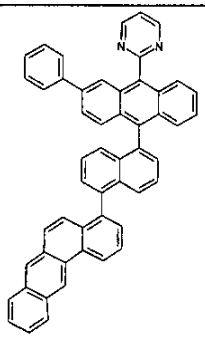
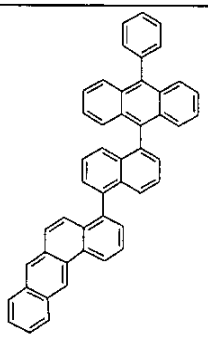
（つづき）

		
217	218	219
		
220	221	222
		
223	224	225
		
226	227	228
		
229	230	231

（つづく）

【化１３－２１】

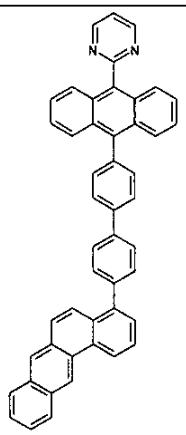
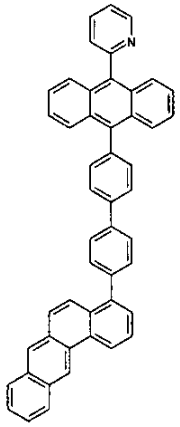
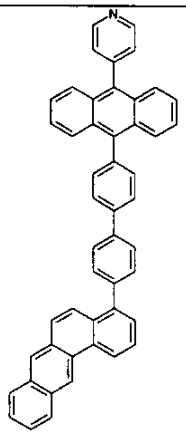
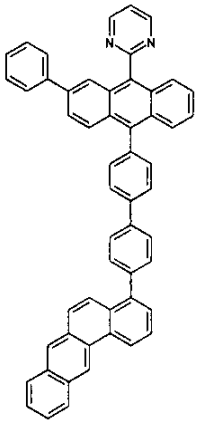
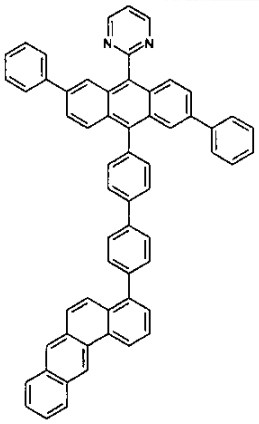
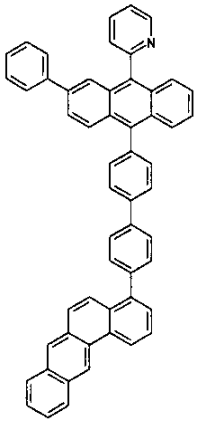
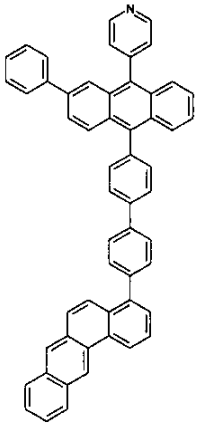
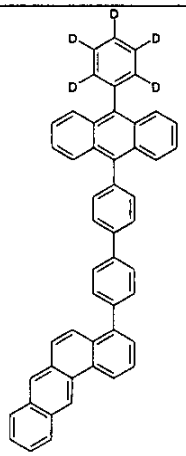
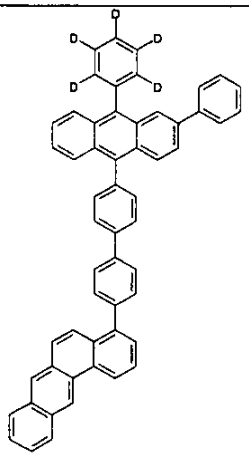
（つづき）

		
232	233	234
		
235	236	237
		
238	239	240
		
241	242	243

（つづく）

【化１３－２２】

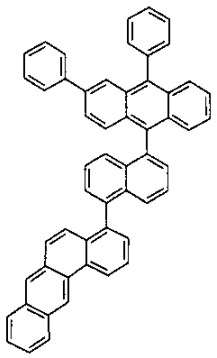
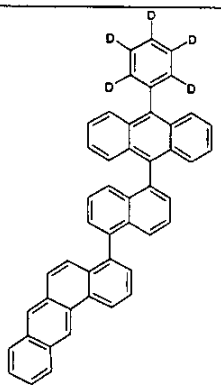
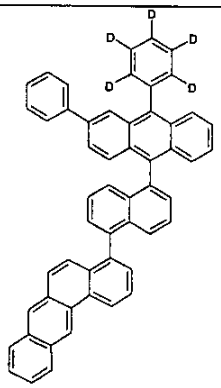
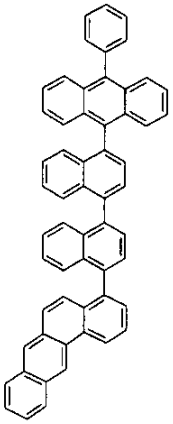
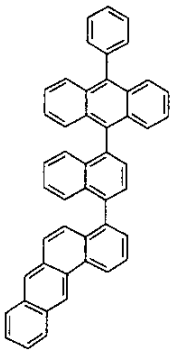
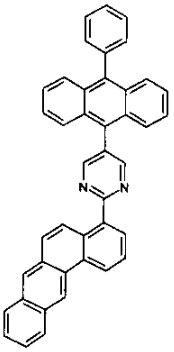
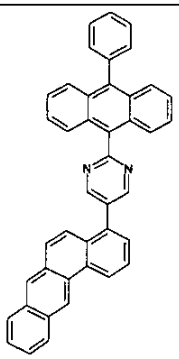
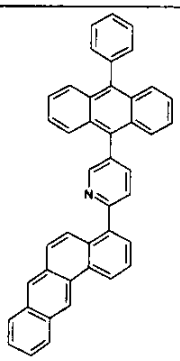
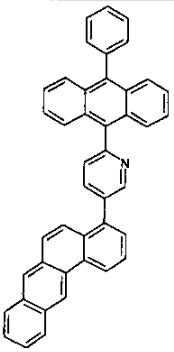
（つづき）

		
244	245	246
		
247	248	249
		
250	251	252

（つづく）

【化１３－２３】

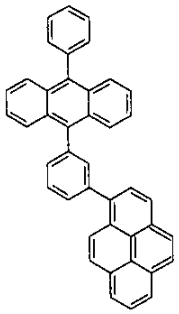
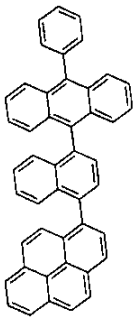
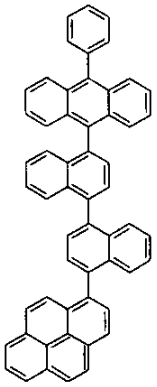
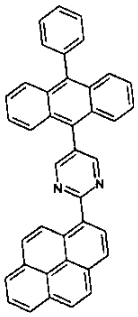
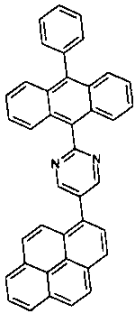
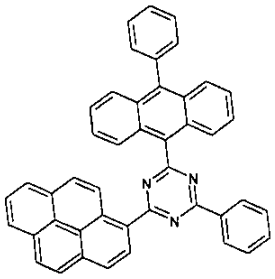
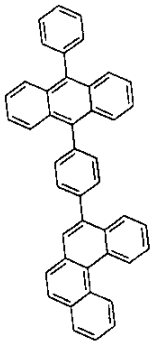
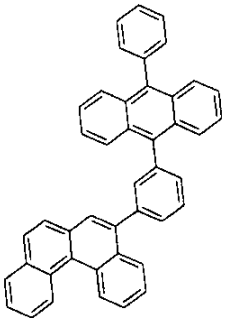
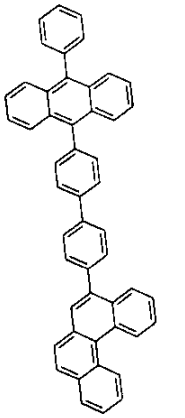
（つづき）

		
253	254	255
		
256	257	258
		
259	260	261

（つづく）

【化１３－２４】

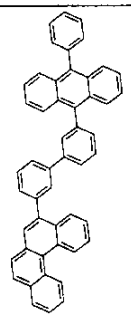
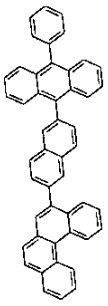
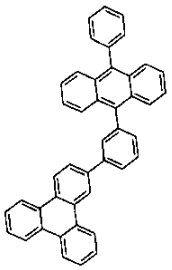
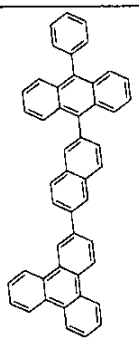
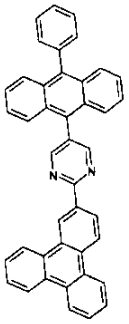
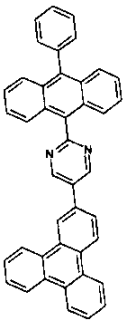
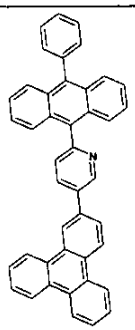
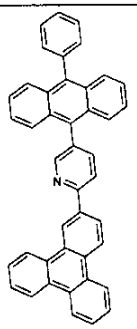
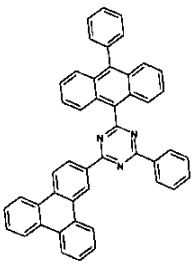
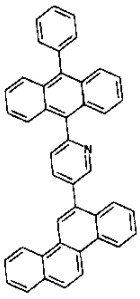
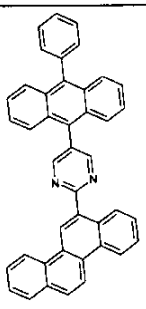
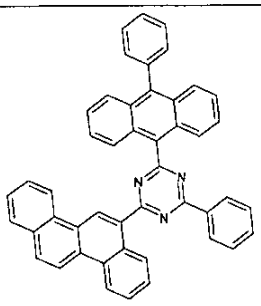
（つづき）

		
262	263	264
		
265	266	267
		
268	269	270

（つづく）

【化１３－２５】

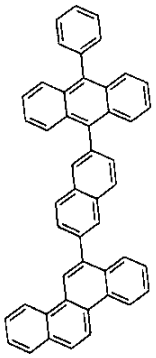
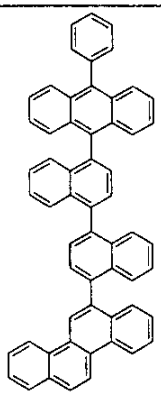
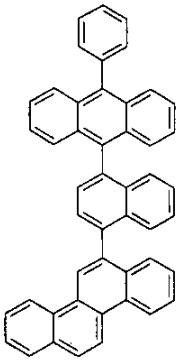
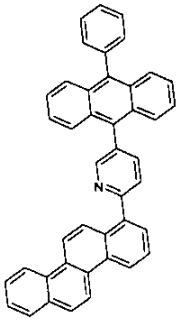
（つづき）

		
271	272	273
		
274	275	276
		
277	278	279
		
280	281	282

（つづく）

【化１３－２６】

（つづき）

		
283	284	285
		
286		

【００６４】

式（１）の化合物は、当業者に一般的に知られる合成方法により調製することができる。

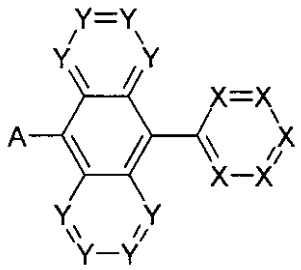
【００６５】

本発明による化合物は、種々な合成経路により調製することができる。好ましい経路が以下に示されるが、当業者は、本発明による化合物の合成に有利であるらしければ、発明性を要することなく、これらの合成経路からそれて、本発明による化合物の調製のために知られる他の合成方法を使用するだろう。

【００６６】

使用される出発化合物は、たとえば、式（Z-1）の置換10-アリールアントラセン誘導体であり得る。

【化１４】



式(Z-1)

【００６７】

式中、Ａは、任意の所望の反応性脱離基であり、好ましくは、Ｉ、Ｂｒ、Ｃｌ、Ｆ、Ｏ-トシレート、Ｏ-トリフレート、Ｏ-スルホネート、ボロン酸、ボロン酸エステル、部分フッ素化シリル基、ジアゾニウム基および有機錫化合物から選択される。

【００６８】

さらに重要な出発化合物は、本発明による位置でハロゲン化された、特に、臭素化されたベンゾ［a］アントラセン誘導体である。しかしながら、本発明による合成は、ベンゾ［a］アントラセン誘導体の調製に限定されるものではなく、ベンゾ［a］アントラセンに由来する基$Ａｒ^{1}$を含む式（Ｉ）の他の化合物の合成をも包含する。対応する他のハロゲン化基$Ａｒ^{1}$は、この目的のために使用される。

【００６９】

対応する臭素化されたベンゾ［a］アントラセン誘導体の合成例は、文献に記載されている（2-および3-ブロモベンゾ［a］アントラセン：Hallmark et al., J. Lab. Comp. Radiopharm. 1981, 18(3), 331、4-ブロモベンゾ［a］アントラセン：Badgar et al., J. Chem. Soc. 1949, 799、5-ブロモベンゾ［a］アントラセン：Newman et al., J. Org. Chem. 1982, 47(15), 2837）。

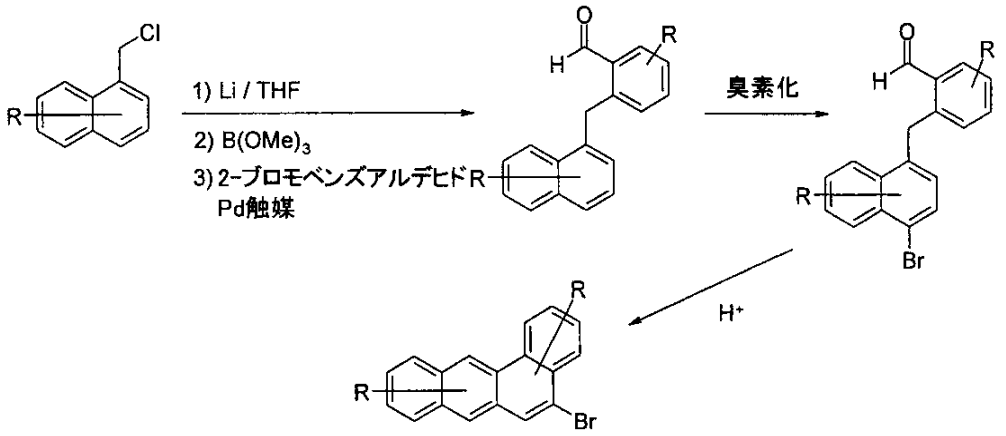
【００７０】

置換あるいは非置換5-ブロモベンゾ［a］アントラセンは、代わりに、スキーム１にしたがって、2-ブロモベンズアルデヒドと1-クロロメチルナフタレンから得ることもできる。スキーム１中のＲは、式（Ｉ）に対して定義されるとおりの一以上の基をあらわす。リチウム化に代えて、別の反応性金属、たとえば、マグネシウムとの反応を、第一工程で実行することもできる。第一工程でのスズキカップリングは、有機化学分野の当業者に知られた標準条件下、たとえば、高温での塩基付加でトルエン/水中の$Ｐｄ（ＰＰｈ_{3}）_{4}$を使用して、実行される。第二工程での臭素化は、たとえば、臭素原子を使用してか、ＮＢＳを使用して実行される。第三工程での閉環は、たとえば、ポリ燐酸の作用により実行することができる。

【００７１】

スキーム１

【化１５】



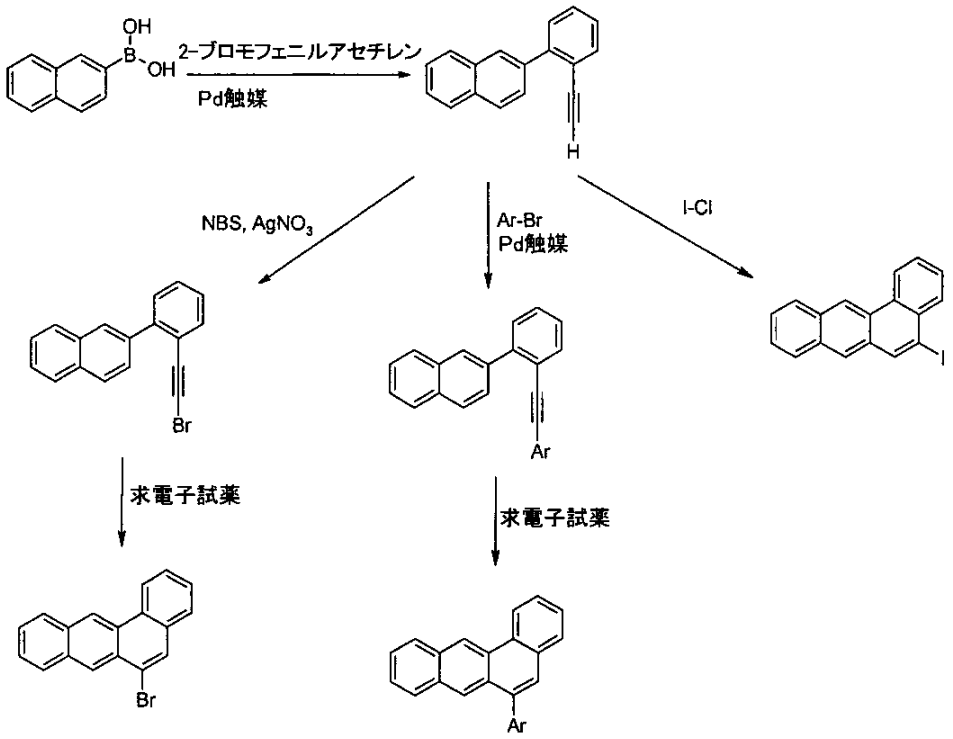
【００７２】

6-置換ベンゾ［a］アントラセンは、まず、ナフタレン-2-ボロン酸を2-ブロモフェニルアセチレンにカップリングすることにより得ることができる（スキーム２）。得られたアセチレンは、閉環反応で直接反応することができるか、ハロゲン化後に環状化することができるか、ソノガシラカップリングで芳香族化合物と反応し、次いで環状化することができる。アセチレンの閉環は、各場合に求電子試薬を使用して実行される。スキーム２中の化合物は、一以上の基Ｒにより置換されてもよく、ここで、Ｒは、式（I）の元で記載されるのと同じ意味を有する。Ａｒは、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を示す。スズキカップリングとソノガシラカップリングは、有機化学分野の当業者に知られた標準条件下で実行される。閉環反応のための好ましい求電子試薬は、ＣＦ$_3$ＣＯＯＨ等の強酸、ＩｎＣｌ$_3$あるいはＩｎＢｒ$_3$等のハロゲン化インジウム、ＰｔＣｌ$_2$等のハロゲン化白金、Ｉ-Ｃｌ等のハロゲン間化合物である。

【００７３】

スキーム２

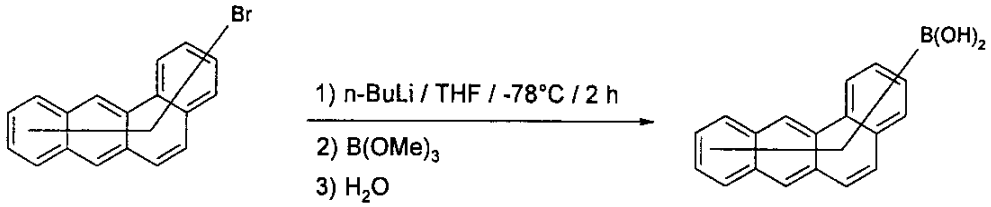
【化１６】



【００７４】

スキーム３に表されるとおり、示された化合物に由来するボロン酸またはボロン酸誘導体は、たとえば、－７８℃でのＴＨＦ中のn-ブチルリチウムを使用する金属転移とトリメチルボレートとの中間体として生成されたリチオベンゾ［a］アントラセンの引き続く反応と、随意に、引き続くエステル化により、得ることができる。さらに、リチウム化化合物は、ベンゾニトリル等の求電子試薬との反応と引き続く酸加水分解によりケトンに、または、クロロジアリールホスフィンとの反応と引き続く酸化によりホスフィンオキシドに変換することができる。他の求電子試薬とリチウム化化合物との反応も可能である。

【化１７】



【００７５】

ベンゾ［a］アントラセンボロン酸の適切なハロアリールもしくはハロヘテロアリール化合物へのスズキカップリングは、本発明による広範な種の化合物へのアクセスを与える。

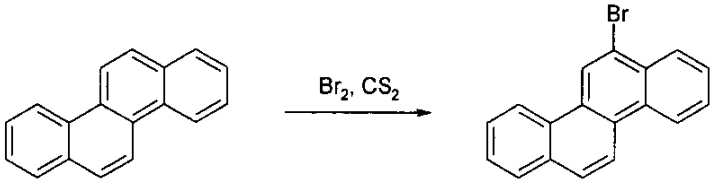
【００７６】

対応するハロゲン化クリセンおよびベンゾ［a］ピレン化合物等のさらに重要な出発化合物を、以下のスキームで示されるとおりに、調製することができる。

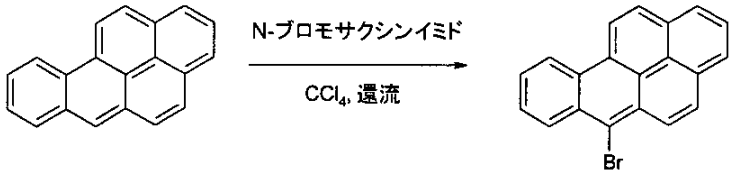
【００７７】

6-臭素化クリセン誘導体の合成のためには、たとえば、スキーム４で示される手順にし

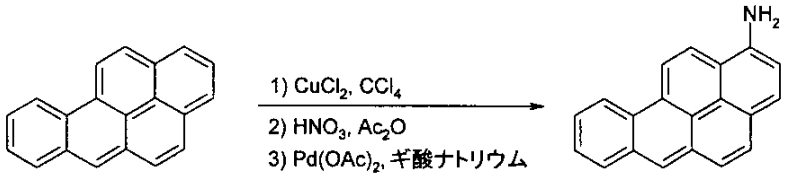
たがう（Org. Chem. 1987, 52, 5668-5678）。
【００７８】
スキーム４
【化１８】



【００７９】
ここで、対応するクリセン化合物は、CS_2溶液中のBr_2元素と反応する。
【００８０】
6-臭素化ベンゾ［a］ピレンの合成のためには、たとえば、スキーム５で示される手順にしたがう（Synlett 2005, 15, 2281-2284）。
【００８１】
スキーム５
【化１９】



【００８２】
ここで、対応するベンゾ［a］ピレン化合物は、CCl_4中のN-ブロモスクシンイミドと、還流下加熱される。
【００８３】
1-臭素化ベンゾ［a］ピレンの合成のためには、たとえば、スキーム６で示される手順にしたがう（Eur. J. Org. Chem. 2003, 16, 3162-3166）。
【００８４】
スキーム６
【化２０】



【００８５】
ここで、1-アミノ化合物は、塩素化、ニトロ化および引き続く還元を含むシーケンスで

調製される。これは、ジアゾ化とサンドメイヤー反応によるさらなる工程で所望の1-ブロモベンゾ［a］ピレンに変換することができる。

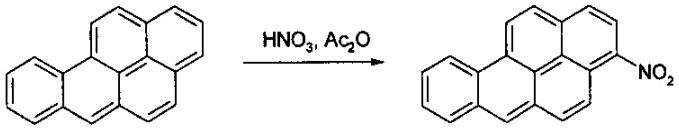
【００８６】

3-臭素化ベンゾ［a］ピレンの合成のために、たとえば、スキーム７で示される手順にしたがう（Chem. Pharm. Bull. 1990, 38, 3158-3161）。

【００８７】

スキーム７

【化２１】



【００８８】

ここで、対応するベンゾ［a］ピレン誘導体は、まず、3位で選択的にニロ化され、ついで、還元され、最後に得られたアミンは、ジアゾニウム化合物に変換される、ついで。これは、サンドメイヤーで反応し、所望の3-臭素化化合物を得ることができる。

【００８９】

本発明は、式（Z-2）の化合物から出発する式（I）の化合物の合成に関し、

【化２２】

$$Ar^1—A$$

式(Z-2)

【００９０】

ここで、Ａｒ^{1}とＡは、上記示されるとおりに定義され、ここで、これらの化合物は、式（Z-3）の誘導体と有機金属カップリング反応で反応する。

【化２３】

$$A—Ar^2—A$$

式(Z-3)

【００９１】

ここで、Ａｒ^{2}とＡは、上記示されるとおりに定義され、Ａは、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、異なる。

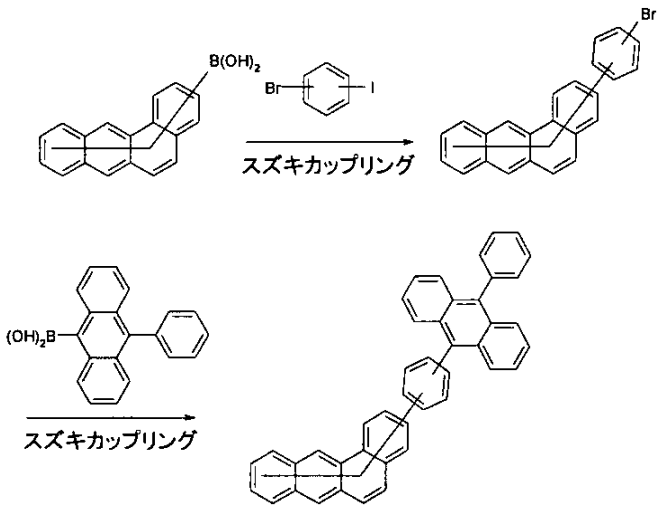
【００９２】

本発明の化合物の合成におけるさらなる工程は、上記に示される式（Z-1）の化合物との有機金属カップリング反応である。

【００９３】

本発明の化合物のこのような合成の例は、以下のスキーム８に示される。

【化２４】



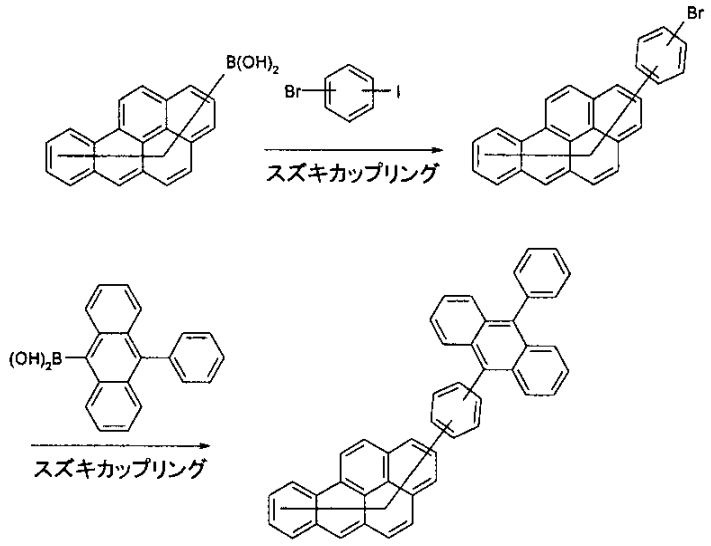
【００９４】

ベンゾ［a］アントラセンボロン酸は、スズキカップリングでブロモヨードベンゼンと反応する。ここで、反応は、ベンゼン誘導体の沃素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラセン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。反応は、他の基Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}と同様に実行することができる。

【００９５】

さらなる合成例が、以下のスキーム９に示される。

【化２５】

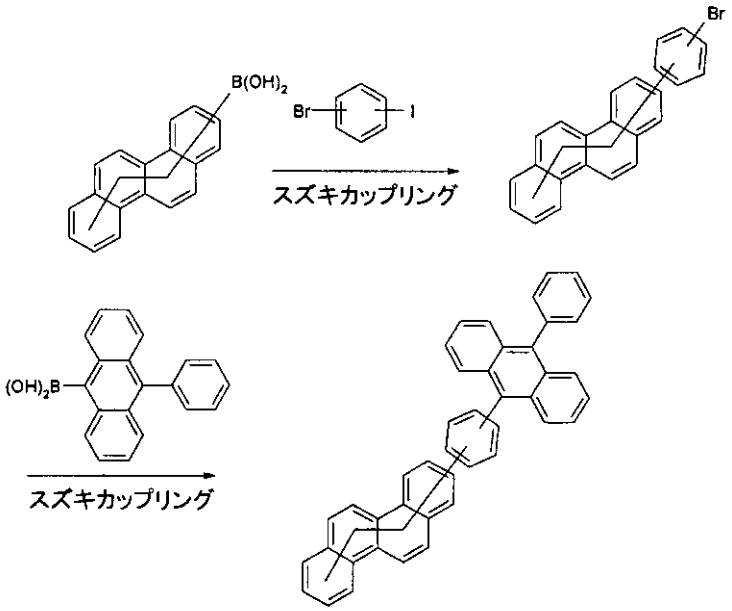


【００９６】

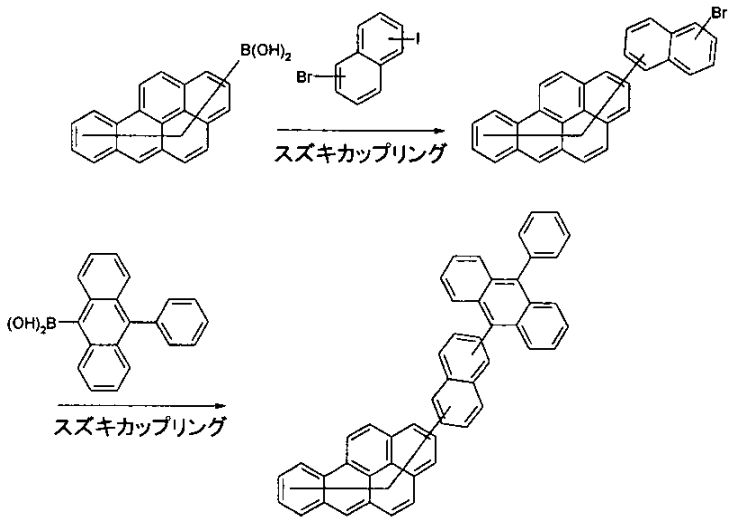
ベンゾ［a］ピレンボロン酸は、スズキカップリングでブロモヨードベンゼンと反応する。ここで、反応は、ベンゼン誘導体の沃素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラセン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。

【００９７】

さらなる合成例が、以下のスキーム１０に示される。
【化２６】



【００９８】
クリセンボロン酸（ベンゾ［a］フェナントレニルボロン酸）は、スズキカップリングでブロモヨードベンゼンと反応する。ここで、反応は、ベンゼン誘導体の沃素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラセン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。
【００９９】
さらなる合成例が、以下のスキーム１１に示される。
【化２７】



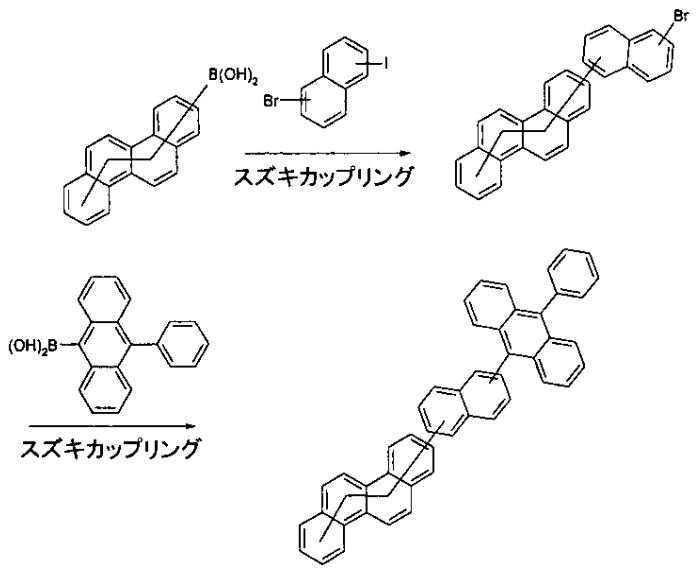
【０１００】
ベンゾ［a］ピレンボロン酸は、スズキカップリングで2-ブロモ-6-ヨードナフタレンまたは1-ブロモ-5-ヨードナフタレンと反応する。ここで、反応は、ナフタレン誘導体の沃素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラ

セン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。

【０１０１】

さらなる合成例が、以下のスキーム１２に示される。

【化２８】



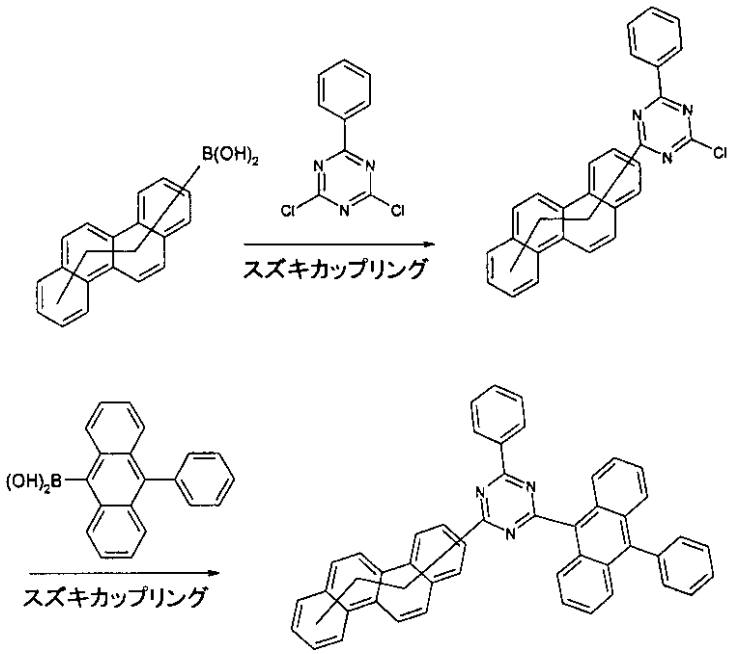
【０１０２】

クリセンボロン酸（ベンゾ［a］フェナントレニルボロン酸）は、2-ブロモ-6-ヨードナフタレンまたは1-ブロモ-5-ヨードナフタレンと反応する。ここで、反応は、ナフタレン誘導体の沃素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラセン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。

【０１０３】

さらなる合成例が、以下のスキーム１３に示される。

【化２９】



【０１０４】

クリセンボロン酸（ベンゾ［a］フェナントレニルボロン酸）は、第１のスズキ反応で

ジクロロフェニルトリアジンと反応する。ここで、反応は、トリアジン誘導体の塩素原子で選択的に起こる。生成物は、引き続き第２のスズキ反応で10-フェニルアントラセン-9-イルボロン酸と反応し、本発明による化合物を得る。

【０１０５】

臭素、沃素、ボロン酸、ボロン酸エステル等の反応性脱離基で置換された上記記載された本発明の化合物は、対応するオリゴマー、デンド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することができる。ここで、オリゴマー化またはポリマー化は、好ましくは、ハロゲン官能基またはボロン酸官能基を介して実行される。

【０１０６】

したがって、本発明は、さらに、一以上の式（I）の化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたはデンドリマーに関し、ポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーへの結合は、式（I）中のR、R^1、R^2またはR^3によって置換された任意の所望の位置に配置されてよい。式（I）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で結合するか、または主鎖に結合する。本発明の意味でのオリゴマーは、少なくとも三個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明の意味でのポリマーは、少なくとも十個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明のポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーは、共役、部分共役もしくは非共役であってよい。本発明のオリゴマーまたはポリマーは、直鎖、分岐鎖もしくは樹状であってよい。直鎖状に連結された構造においては、式（Ｉ）の単位は、互いに直接的に連結し得るか、または、２価の基を介して、たとえば、置換あるいは非置換アルキレン基を介してか、ヘテロ原子を介してか、もしくは、２価の芳香族あるいは複素環式芳香族基を介して、互いに直接連結し得る。分岐状および樹状構造においては、３個以上の式（Ｉ）の単位は、たとえば、三価あるいは多価基、たとえば、三価あるいは多価芳香族もしくは複素環式芳香族基を介して連結し、分岐状あるいは樹状オリゴマーもしくはポリマーを生じてもよい。

【０１０７】

オリゴマー、デンドリマーおよびポリマー中の式（Ｉ）の繰り返し単位に対して、同じ選好が式（Ｉ）の化合物に上記記載のとおり適用される。

【０１０８】

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明によるモノマーは、さらなるモノマーとホモ重合するか共重合する。適切で好ましいコモノマーは、フルオレン（たとえば、EP842208もしくはWO00/22026にしたがう）、スピロビフルオレン（たとえば、EP707020、EP894107もしくはWO06/061181にしたがう）、パラ-フェニレン（たとえば、WO92/18552にしたがう）、カルバゾール（たとえば、WO04/070772もしくはWO04/113468にしたがう）、チオフェン（たとえば、EP1028136にしたがう）、ジヒドロフェナントレン（たとえば、WO 05/014689もしくはWO07/006383にしたがう）、シス-およびトランス-インデノフルオレン（たとえば、WO4/041901もしくはWO04/113412にしたがう）、ケトン（たとえば、WO05/040302にしたがう）、フェナントレン（たとえば、WO05/104264もしくはWO07/017066にしたがう）、または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、通常、さらなる単位を、たとえば、(たとえば、WO07/068325にしたがう)ビニルトリアリールアミンまたは(たとえば、WO 06/003000にしたがう)燐光金属錯体および/または電荷輸送単位、特に、トリアリールアミン系のもののような、たとえば、発光（蛍光あるいは燐光）単位をも含む。

【０１０９】

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

【０１１０】

本発明によるポリマーおよびオリゴマーは、一以上の型のモノマーの重合反応により一般的に調製され、少なくとも一つのモノマーは、ポリマー中の式（Ｉ）の繰り返し単位を生じる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CまたはC-N

結合を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下である
（Ａ）スズキ重合；
（Ｂ）ヤマモト重合；
（Ｃ）スチル重合法および
（Ｄ）ハートウイッグ-ブフバルト重合
重合がこれらの方法により実行されることができる方法とポリマーが反応媒体からその後分離し、精製することができる方法は、当業者に知られ、文献、たとえば、WO 03/048225 A2、WO 2004/037887 A2およびWO 2004/037887 A2に記載されている。

【０１１１】
したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマモト重合、スチル重合またはハートウイッグ-ブフバルト重合により調製されることを特徴とする本発明によるポリマーの調製方法に関する。本発明によるデンドリマーは、当業者に知られた方法によりもしくはそれに類似して調製することができる。適切な方法は、文献、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers"、 Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W.、 "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6、WO 02/067343 A1およびWO 2005/026144 A1に記載されている。

【０１１２】
本発明は、また、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物または少なくとも一つの式（Ｉ）の単位を含むポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーと少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物に関する。

【０１１３】
式（Ｉ）の化合物および本発明によるオリゴマー、デンドリマーおよびポリマーは、電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（ＯＬＥＤ）での使用のために適切である。置換に応じて、化合物は、異なる機能と層で使用される。

【０１１４】
したがって、本発明は、さらに、式（Ｉ）の化合物または式（Ｉ）の化合物を含む本発明によるオリゴマー、デンドリマーおよびポリマーの、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関する。

【０１１５】
本発明は、さらに、なお、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物または本発明のポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーを含む、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子（ＯＬＥＤ）、有機集積回路（Ｏ-ＩＣ）、有機電界効果トランジスタ（Ｏ-ＦＥＴ）、有機薄膜トランジスタ（Ｏ-ＴＦＴ）、有機発光トランジスタ（Ｏ-ＬＥＴ）、有機太陽電池（Ｏ-ＳＣ）、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子（Ｏ-ＦＱＤ）、発光電子化学電池（ＬＥＣ）または有機レーザーダイオード（Ｏ-ｌａｓｅｒ）に関する。特に、好ましいのは、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物または本発明のポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーを含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【０１１６】
有機エレクトロルミネッセンス素子は、好ましくは、アノード、カソードおよび少なくとも一つの発光層を含み、発光層または別の層であってもよい少なくとも一つの有機層は、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物または少なくとも一つの本発明によるオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーを含むことを特徴とする。本発明のさらに好ましい具体例では、有機エレクトロルミネッセンス素子は、同一の層または異なる層中に一緒に配置されてもよい複数の異なる本発明の化合物または本発明のオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーを含む。

【０１１７】

カソード、アノードおよび少なくとも一つの発光層に加えて、有機エレクトロルミネセンス素子は、さらなる層を含んでもよい。これらの層は、たとえば、各場合に、１以上の正孔注入層、正孔輸送層、電子障壁層、電子輸送層、電子注入層、電荷生成層（IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J.Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J.Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)および/または有機あるいは無機ｐ／ｎ接合を含んでもよい。さらに、中間層が、個々の層の間に存在してもよい。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はないことが指摘されねばならない。

【０１１８】

有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者は、どの材料をこれらさらなる層のために使用することができるかを知っている。一般的に、先行技術にしたがって使用されるすべての材料が、さらなる層のために適切であり、当業者は進歩性を必要とすることなく、有機エレクトロルミネッセンス素子において本発明の材料とこれらの材料とを結ぶつけることができるだろう。

【０１１９】

本発明のさらなる具体例では、有機エレクトロルミネセンス素子は、複数の発光層を含み、少なくとも一つの有機層は少なくとも一つの、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物また本発明によるオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーを含む。これらの発光層は、特に、好ましくは、３８０ｎｍ～７５０ｎｍ間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発し、青色および黄色、オレンジ色もしくは赤色発光することができる種々の発光化合物が、発光層に使用される。ここで、式（Ｉ）の化合物は、好ましくは、青色および/または緑色発光層に使用される。特に、好ましいものは、３層構造であり、すなわち、３個の発光層を有する構造であり、ここで、これらの層の一つは、一以上の式（Ｉ）の化合物を含んでよく、その３層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する（基本構造については、たとえば、WO 05/011013参照。）。広帯域発光を有し、それにより白色発光を呈するエミッターが、同様に白色発光のために適している。したがって、本発明の好ましい具体例は、複数の発光層を含み、全体として、白色発光する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、ここで、素子の少なくとも一つの層は、好ましくは、発光層は、少なくとも一つの式（Ｉ）の化合物を含む。

【０１２０】

本発明の具体例では、式（Ｉ）の化合物は、ドーパント、好ましくは、蛍光ドーパント、特に、青色または緑色蛍光ドーパントのためのホスト材料として使用される。この場合、本発明の化合物は、好ましくは、複数の縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含む。

【０１２１】

本発明のさらに好ましい具体例では、式（I）の化合物は、さらなるホスト材料と一緒にコホスト材料として使用される。この場合、それらの割合は、好ましくは、５～９５体積％である。本発明の意味でのコ-ホスト系は、少なくとも三つの化合物、発光ドーパントと二個のホスト材料を含む層である。さらなるドーパントとホスト材料が層中に存在してよい。ここで、ドーパントは、０．１～３０体積％、好ましくは、１～２０体積％、非常に、特に、好ましくは、１～１０体積％の割合を有し、二個のホストがともに残部となり、コ-ホストに対するホストの比は、広範囲に調節可能であるが、好ましくは、１：１０～１０：１の範囲、特に、好ましくは、１：４～４：１の範囲である。

【０１２２】

ホストとドーパントとを系中に含むホスト材料は、系中により高い割合で存在する成分を意味するものと解される。一つのホストと複数のドーパントを含む系中では、ホストは、混合物中でその割合が最も高いものであるものを意味するものと解される。

【０１２３】

発光層中の式（I）のホスト材料の割合は、５０．０～９９．９体積％、好ましくは、

８０．０～９９．５体積％、特に、好ましくは、９０．０～９９．０体積％である。対応して、ドーパントの割合は、０．０１～５０．０体積％、好ましくは、０．５～２０．０体積％、特に、好ましくは１．０～１０．０体積％である。

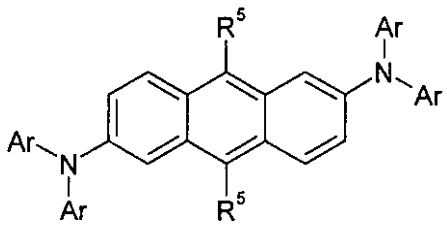
【０１２４】

好ましいドーパントは、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミン、スチリルホスフィン、スチリルエーテルおよびアリールアミンの種から選択される。モノスチリルアミンは、１個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも１個の、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと解される。ジスチリルアミンは、２個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも１個の、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと解される。トリスチリルアミンは、３個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも１個の、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと解される。テトラスチリルアミンは、４個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも１つ、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと解される。スチリル基は、特に好ましくは、スチルベンであり、さらに置換されていてもよい。対応するホスフィンとエーテルは、アミンと同様に定義される。本発明の意味でのアリールアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した３個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも１個は、特に、好ましくは、少なくとも１４個の芳香族環原子を有する縮合環構造である。それの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミン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、一個のジアリールアミノ基が、アントラセン基に、好ましくは、9-位で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、二個のジアリールアミノ基が、アントラセン基に、好ましくは、9,10-位で直接結合している化合物を意味するものと解される。芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミンおよび芳香族クリセンジアミンも同様に定義され、ここで、ジアリールアミノ基は、好ましくは、1-位または1,6-位でピレンに結合している。さらに好ましいドーパントは、たとえば、WO06/122630にしたがうインデノフルオレンアミンまたはインデノフルオレンジアミン、たとえば、WO 08/006449にしたがうベンゾインデノフルオレンアミンまたはベンゾインデノフルオレンジアミンおよびたとえば、WO07/140847にしたがうジベンゾインデノフルオレンアミンまたはジベンゾインデノフルオレンジアミンから選択される。スチリルアミンの種からのドーパントの例は、置換あるいは非置換トリスチルベンアミンまたは、たとえば、WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549およびWO 07/115610に記載されるさらなるドーパントである。さらに好ましいのは、未公開出願DE 102008035413.9に開示された縮合炭化水素である。

【０１２５】

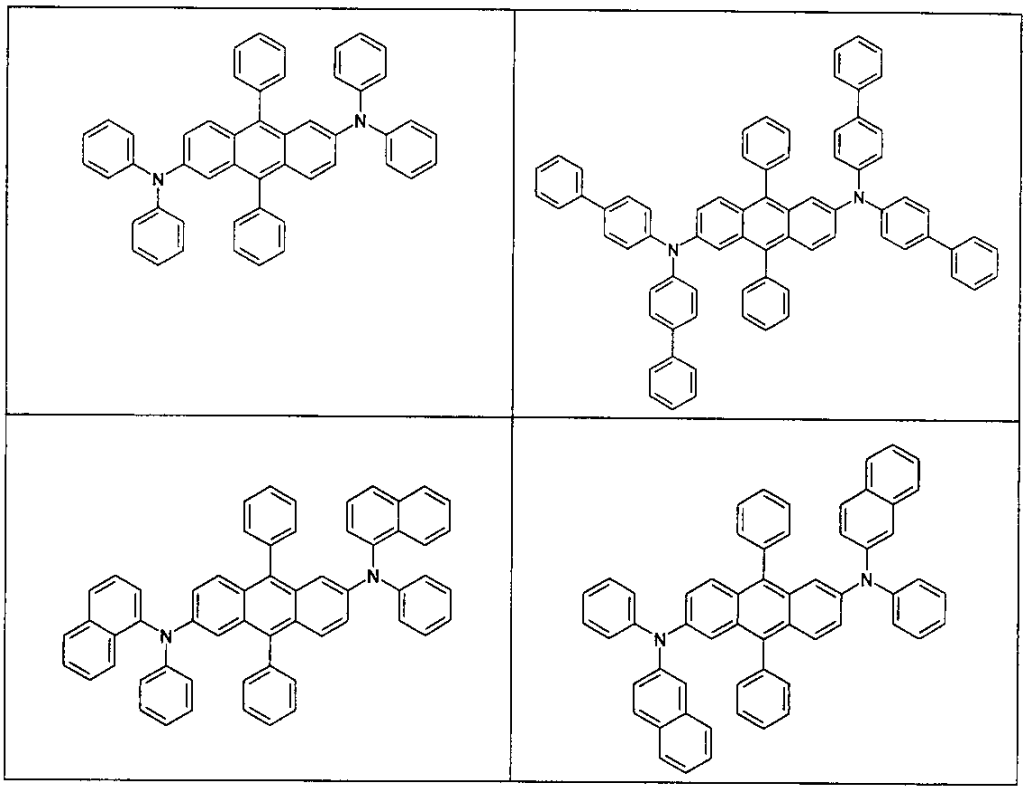
本発明のさらに好ましい具体例では、式（I）の化合物は、以下の式（II）のアントラセン化合物と組み合わせてホスト材料として使用される。

【化３０】



式(II)

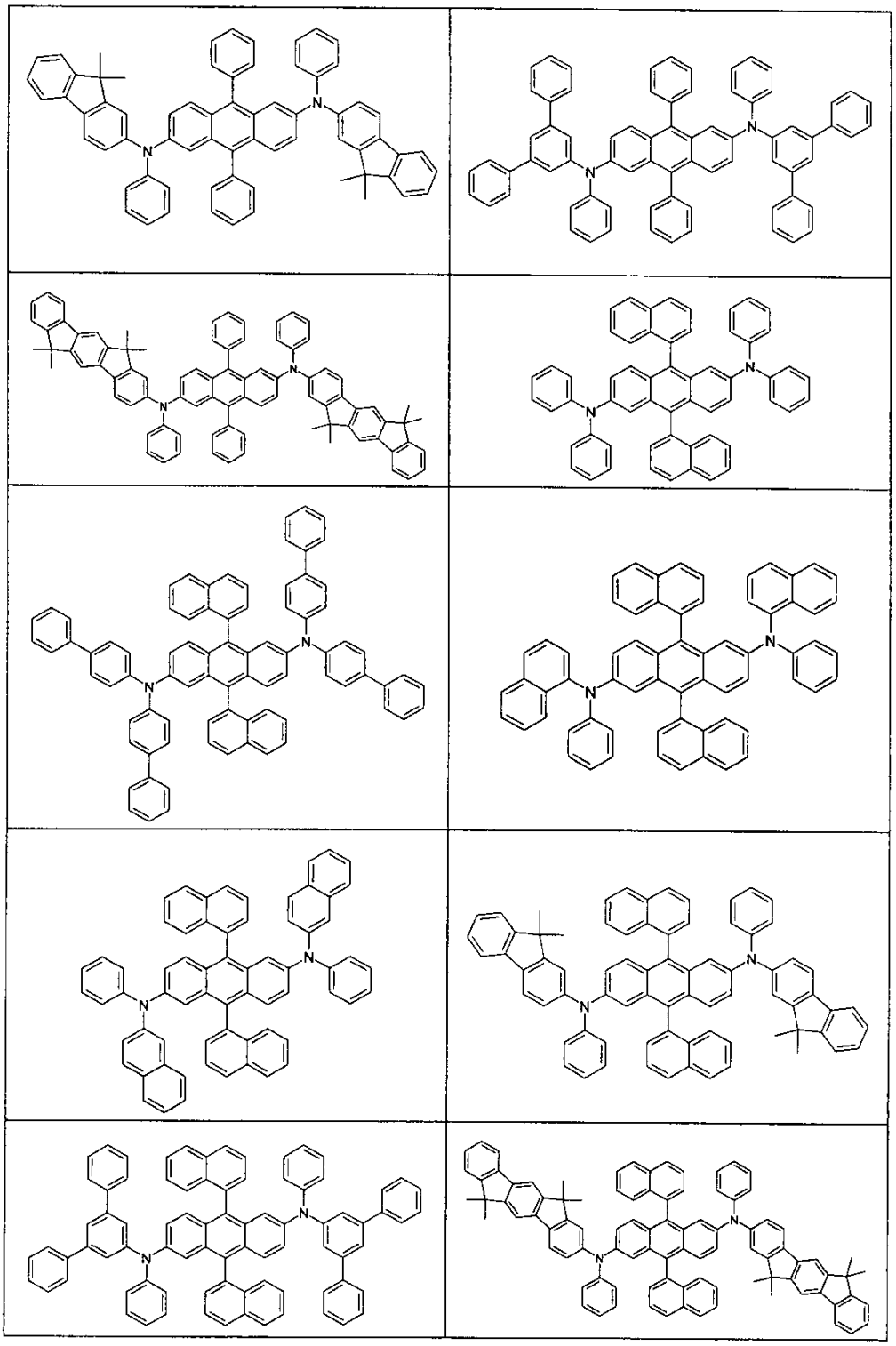
【０１２６】
ここで、さらに、
R^5は、出現毎に同一であるか異なり、１～４０個のＣ原子を有する直鎖アルキル基、３～４０個のＣ原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（夫々は、１以上の基R^4により置換されてよく、１以上の隣接しないCH_2基は、$R^4C=CR^4$、C≡C、Si（R^4）$_2$、Ge（R^4）$_2$、Sn（R^4）$_2$、C=O、C=S、C=Se、C=NR^4、P（=O）（R^4）、SO、SO_2、NR^4、O、S、COOもしくはCONR^4で置き代えられてよく、ここで、１以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO_2で置き代えられてよい。）または、１以上の基R^4により置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；
Arは、出現毎に同一であるか異なり、１以上の基R^4により置換されてよい５～６０個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、同一の窒素原子に結合する二個の基Arは、単結合またはB（R^4）、C（R^4）$_2$、Si（R^4）$_2$、C=O、C=NR^4、C=C（R^4）$_2$、O、S、S=O、SO_2、N（R^4）、P（R^4）およびP（=O）（R^4）から選ばれるブリッジにより互いに連結してよく；および
R^4は、上記で定義されるとおりである。
【０１２７】
本発明の好ましい具体例では、式（II）の化合物は、蛍光エミッター化合物として使用される。
【０１２８】
式（II）の化合物の特に、好ましい具体例は、以下の表に示される。
【化３１－１】



（つづく）

【化３１－２】

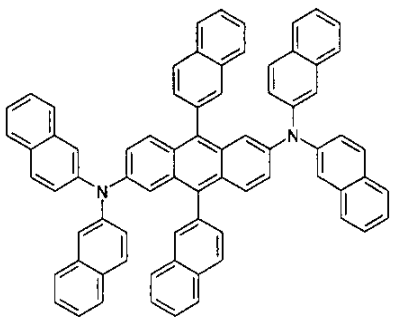
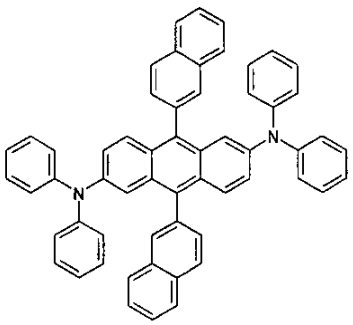
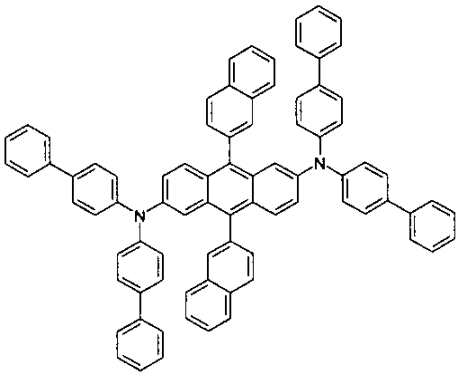
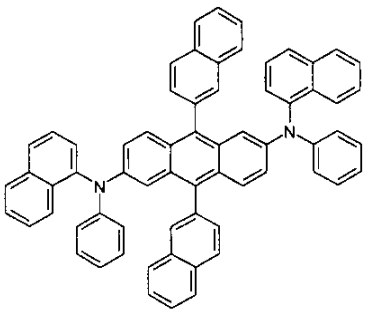
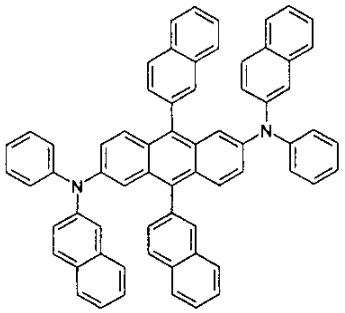
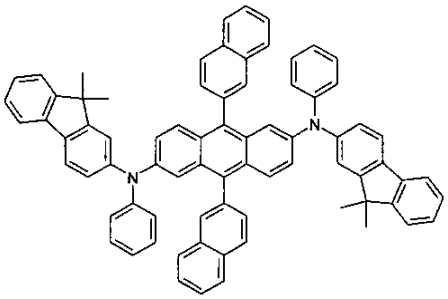
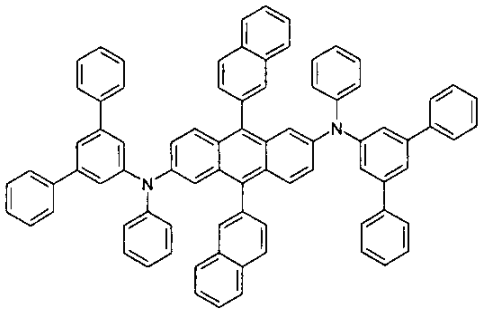
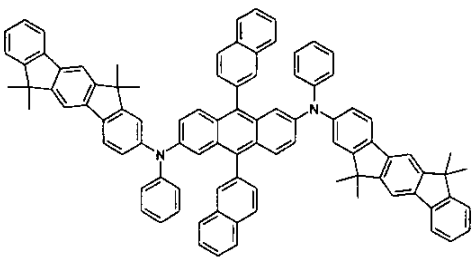
（つづき）



（つづく）

【化３１－３】

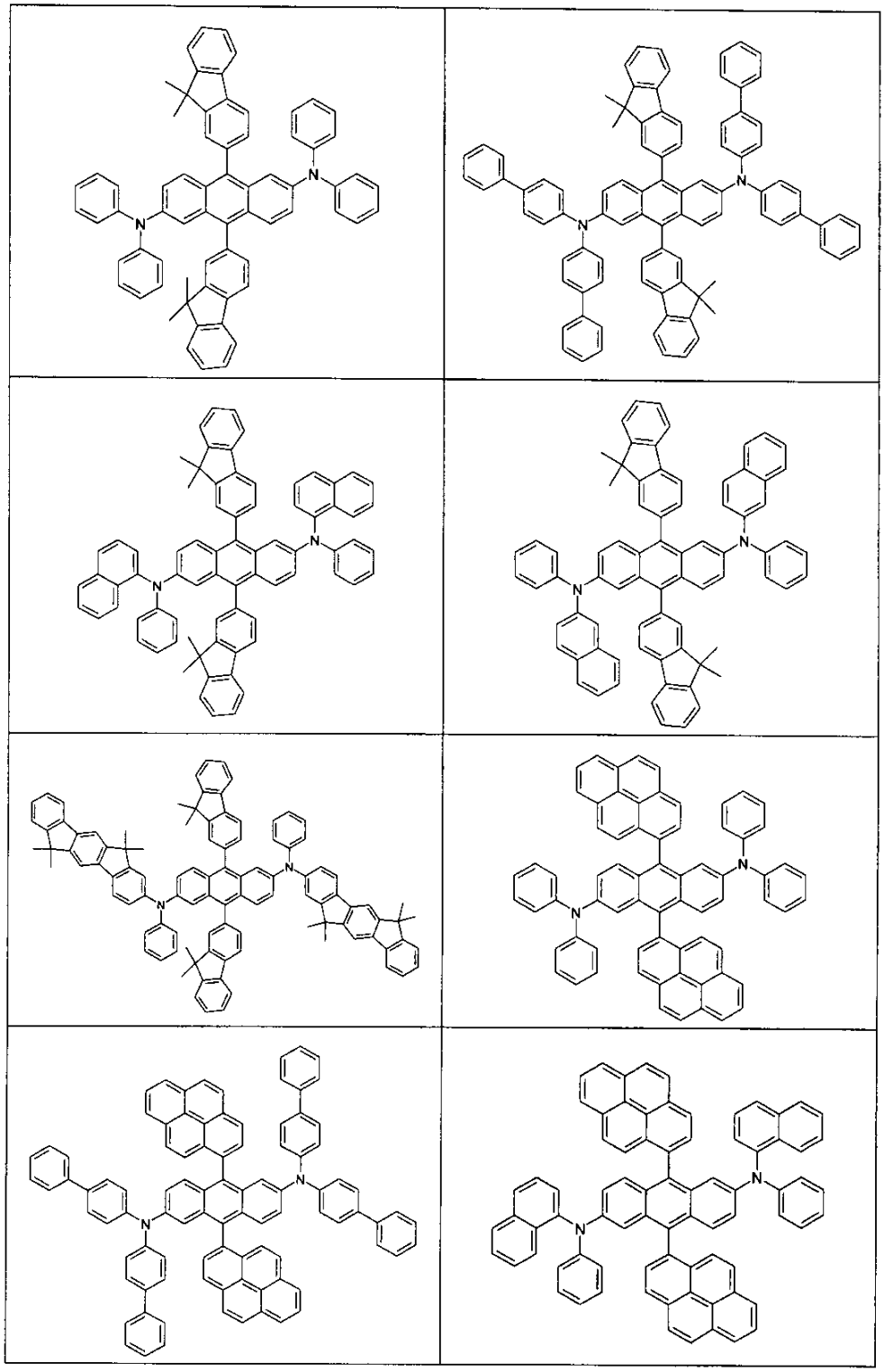
（つづき）

（つづく）

【化３１－４】

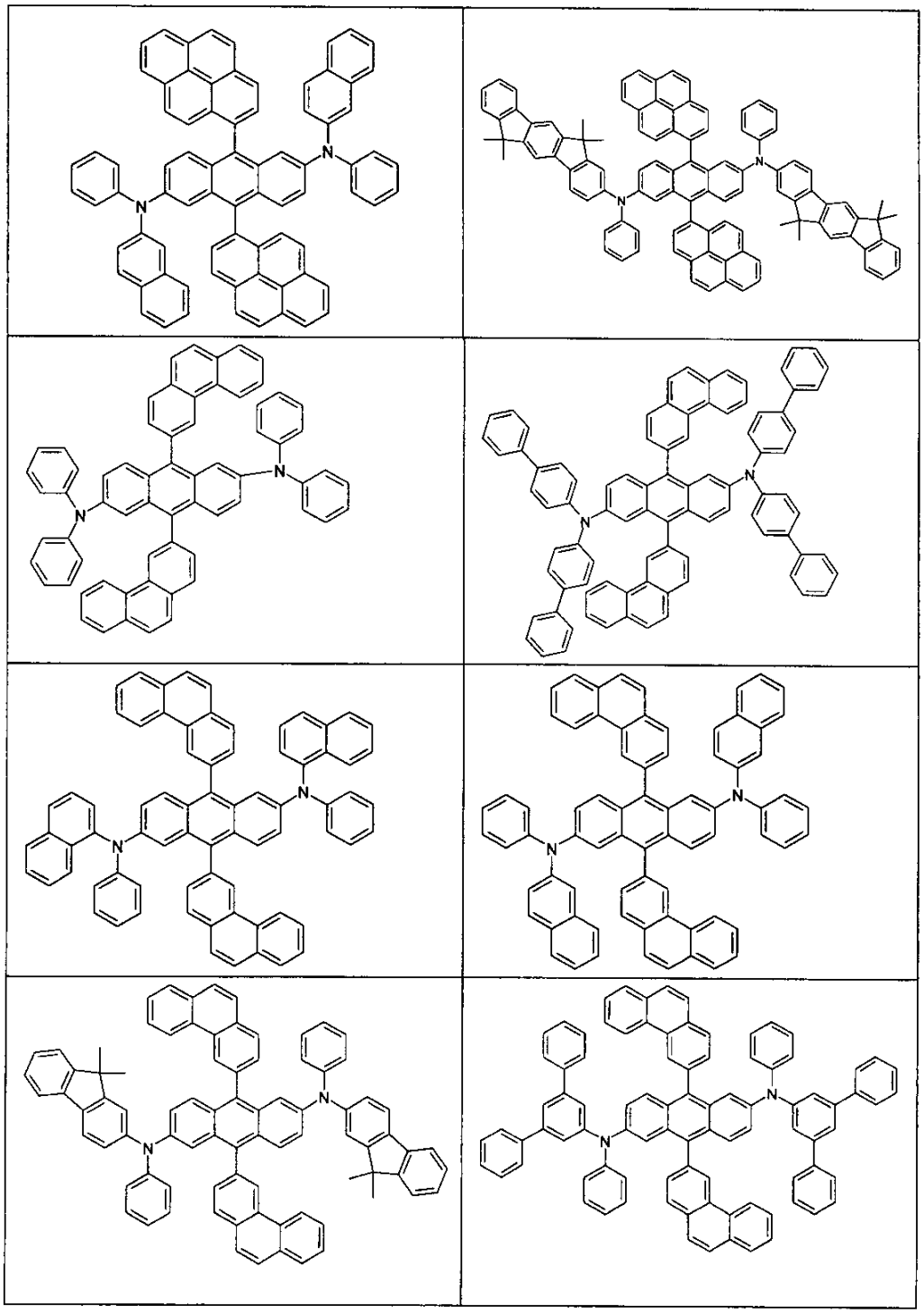
（つづき）



（つづく）

【化３１－５】

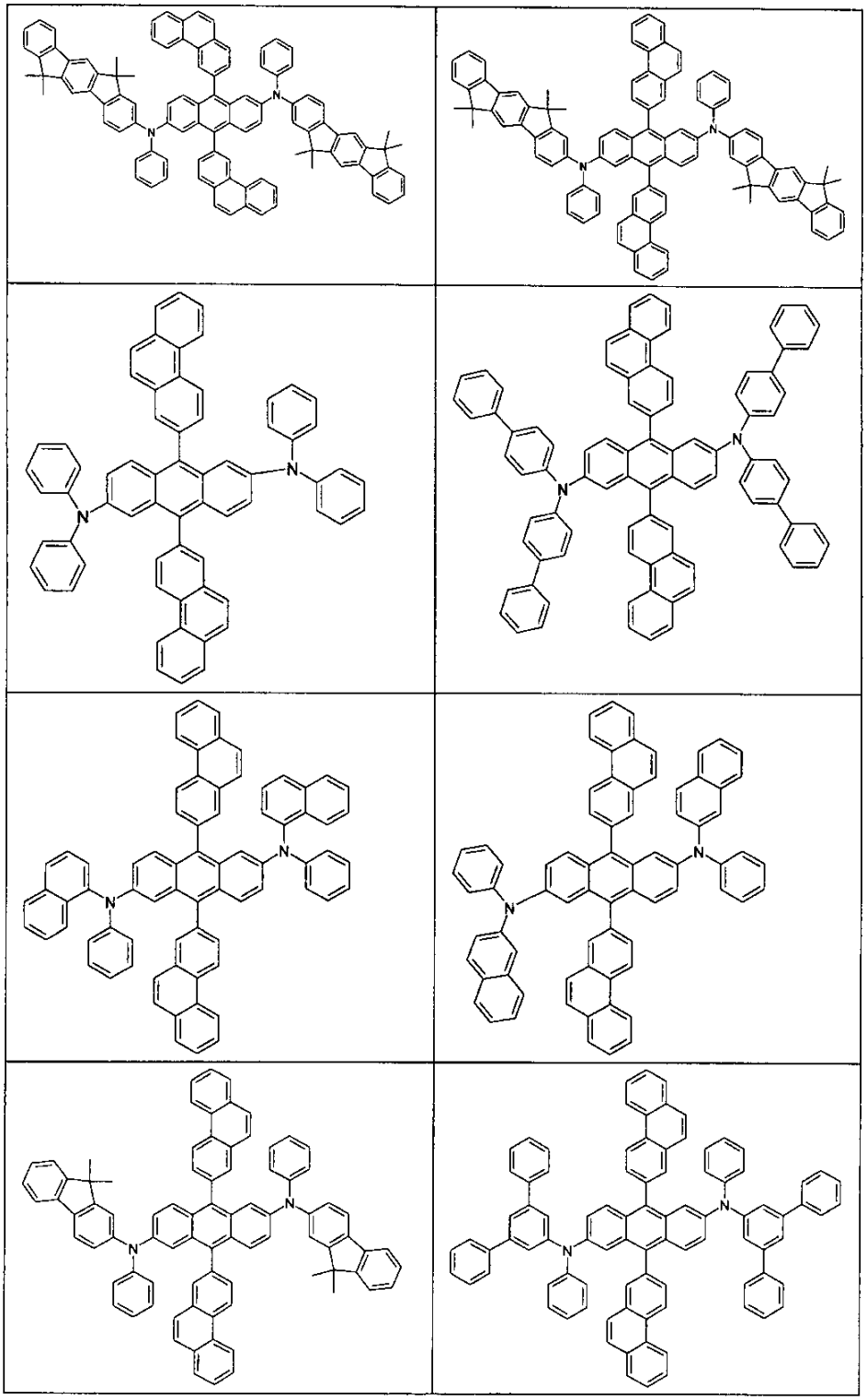
（つづき）



（つづく）

【化３１－６】

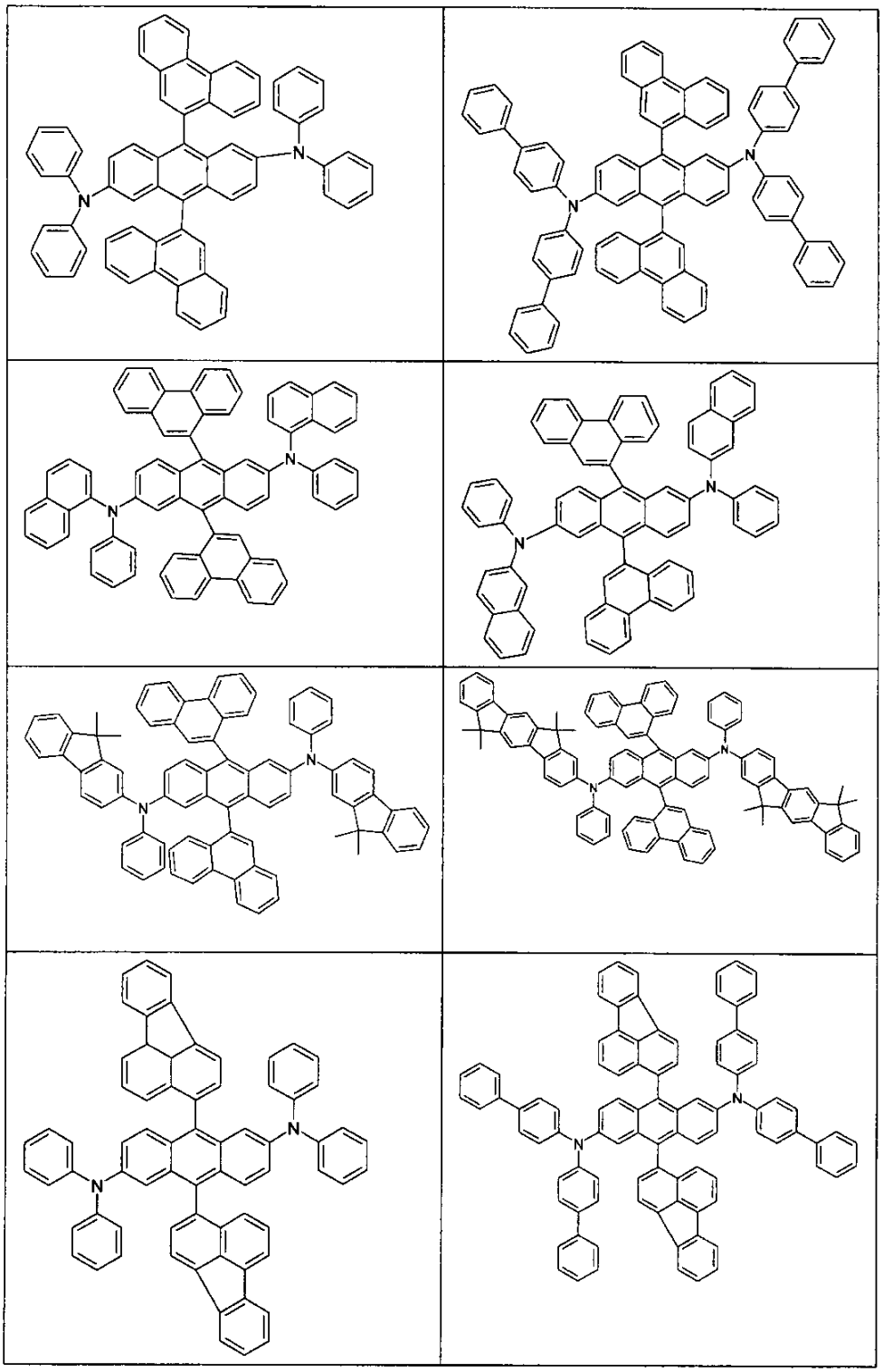
（つづき）



（つづく）

【化３１－７】

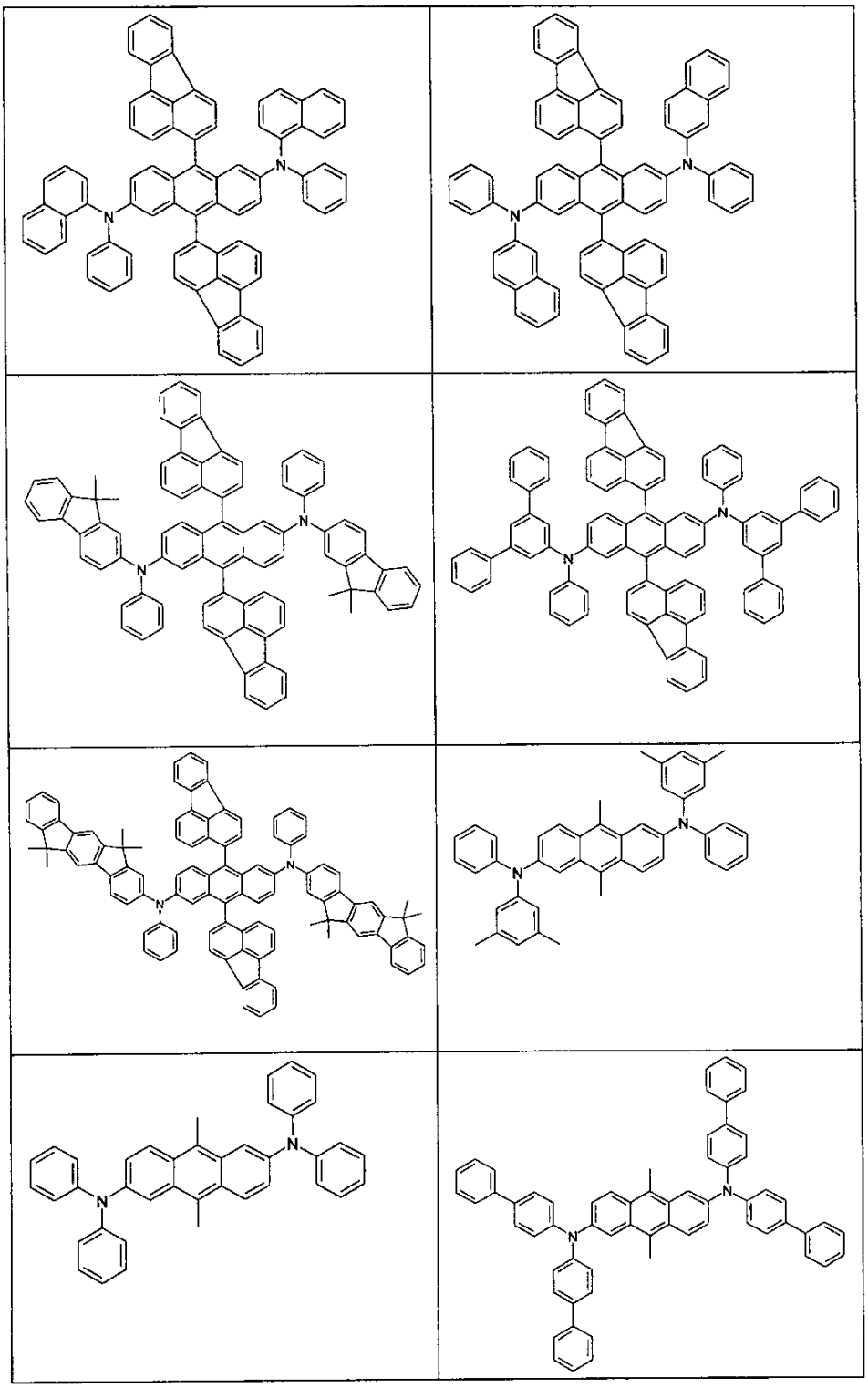
（つづき）



（つづく）

【化３１－８】

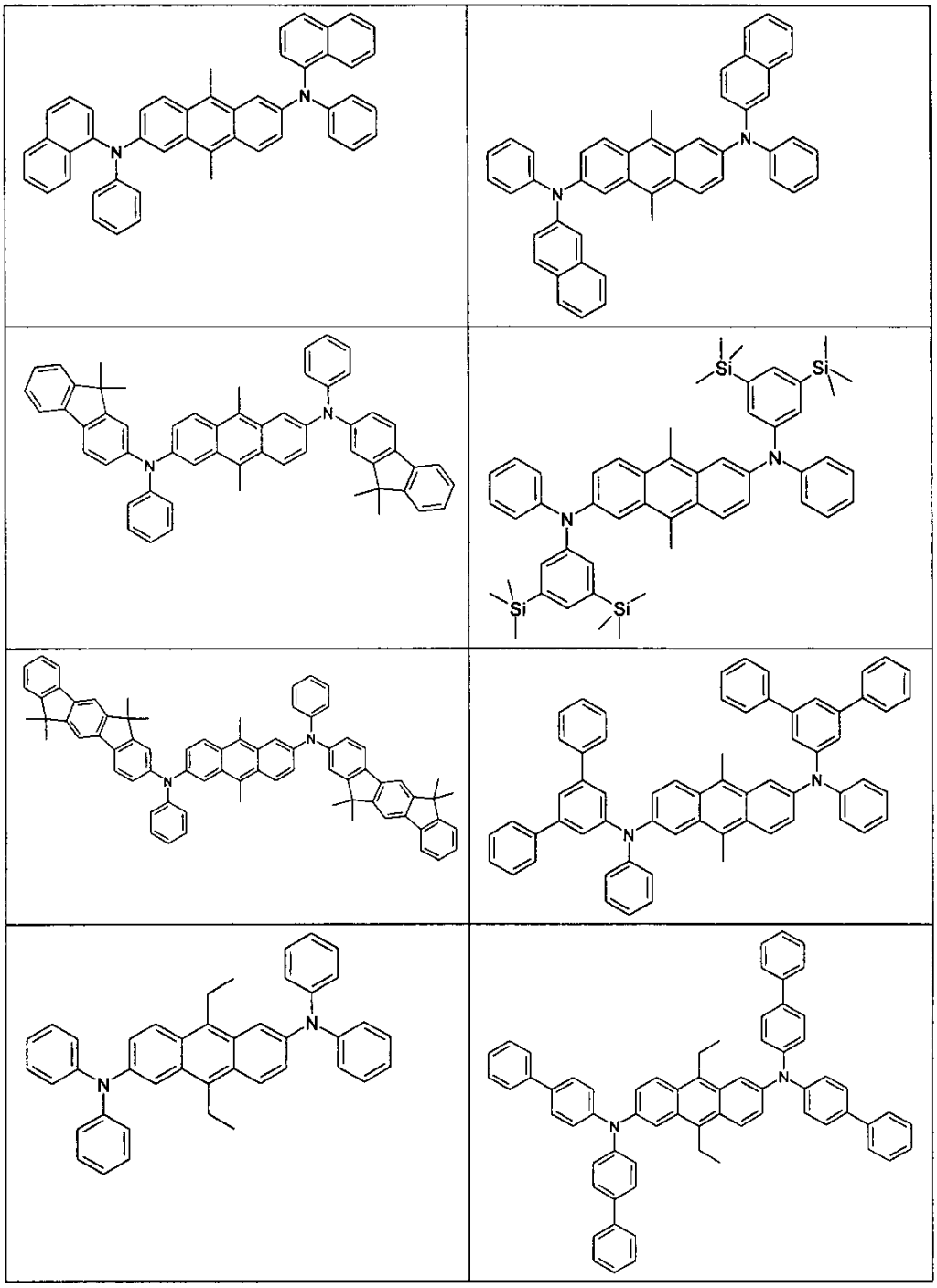
（つづき）



（つづく）

【化３１－９】

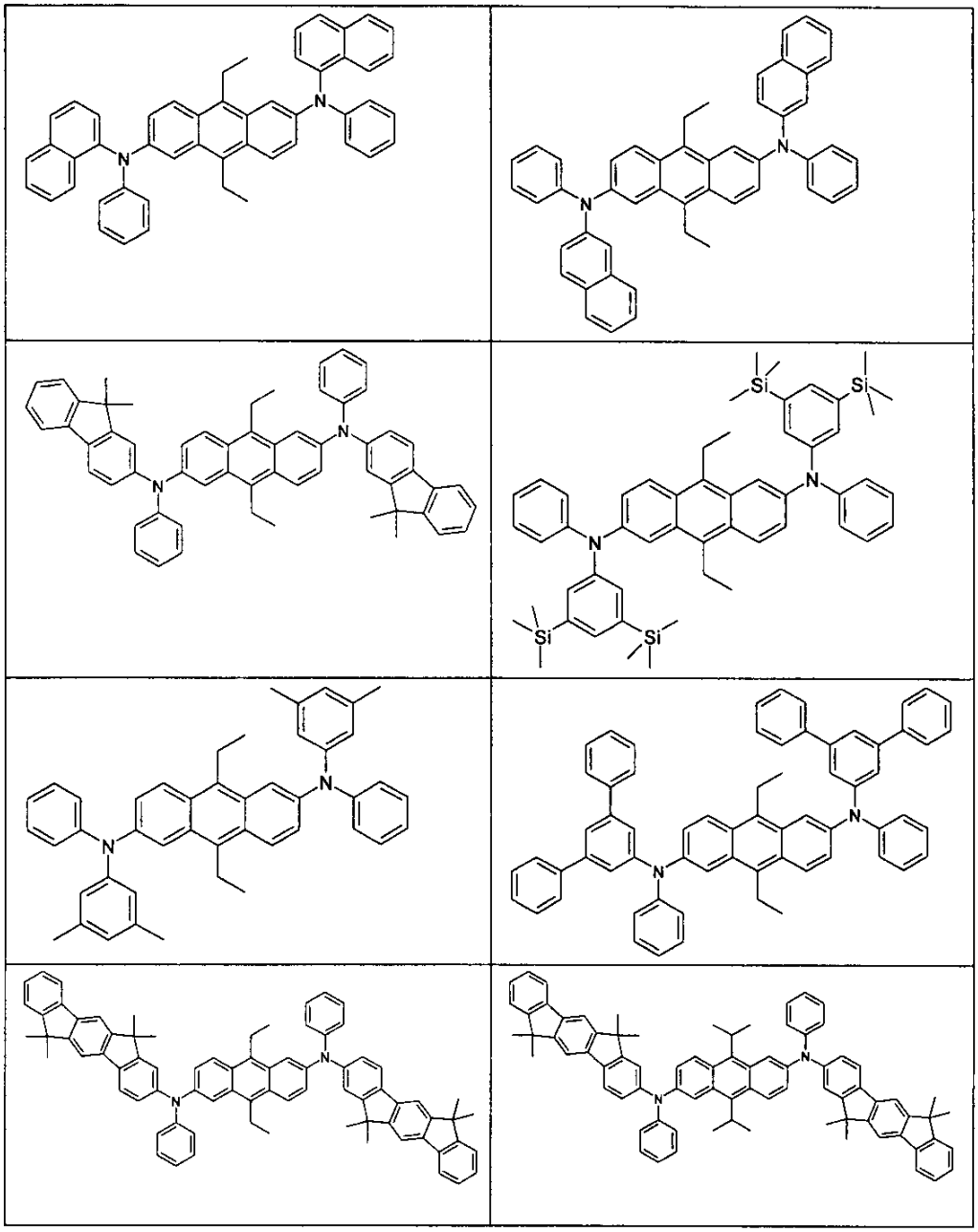
（つづき）



（つづく）

【化３１－１０】

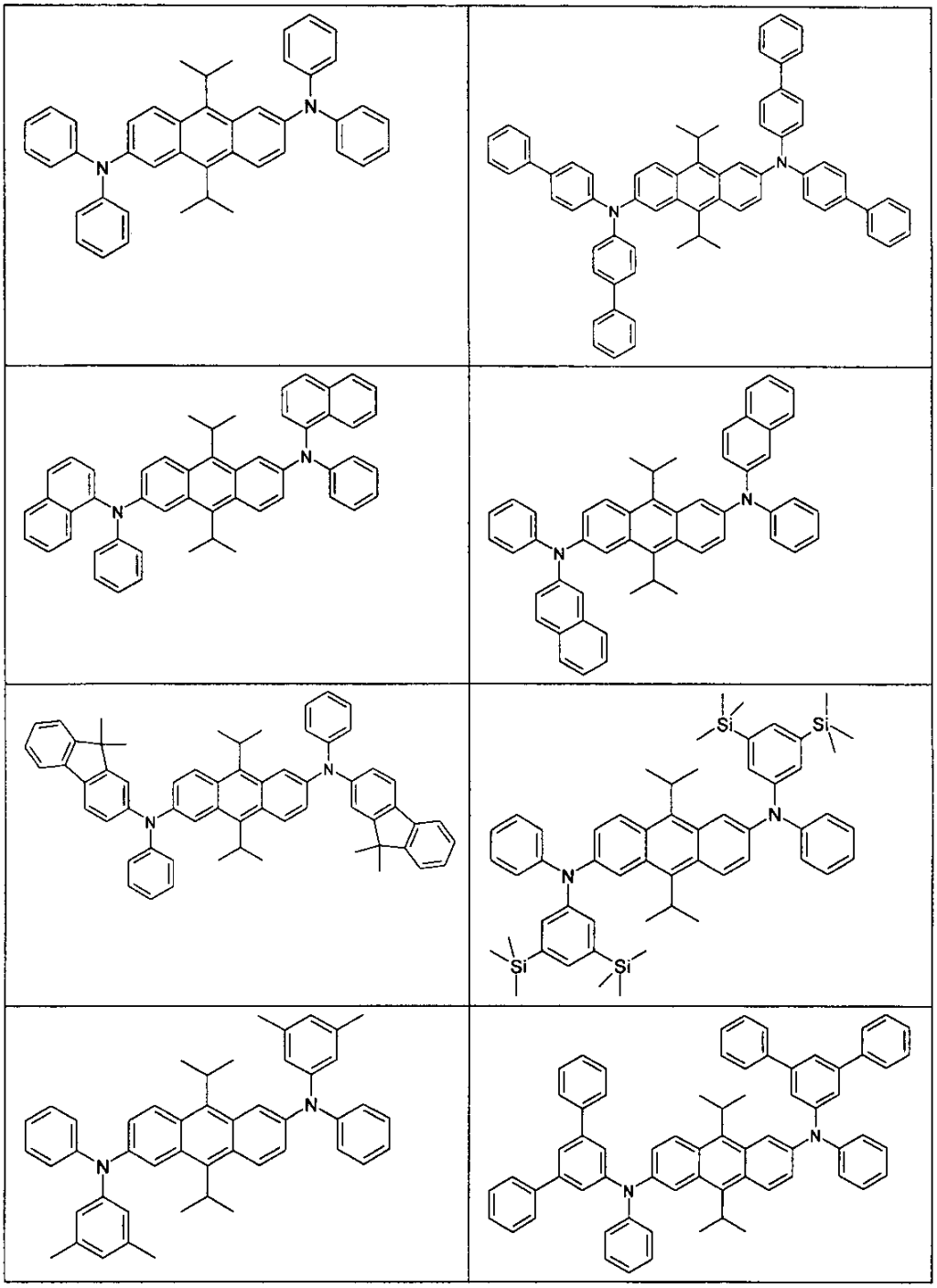
（つづき）



（つづく）

【化３１－１１】

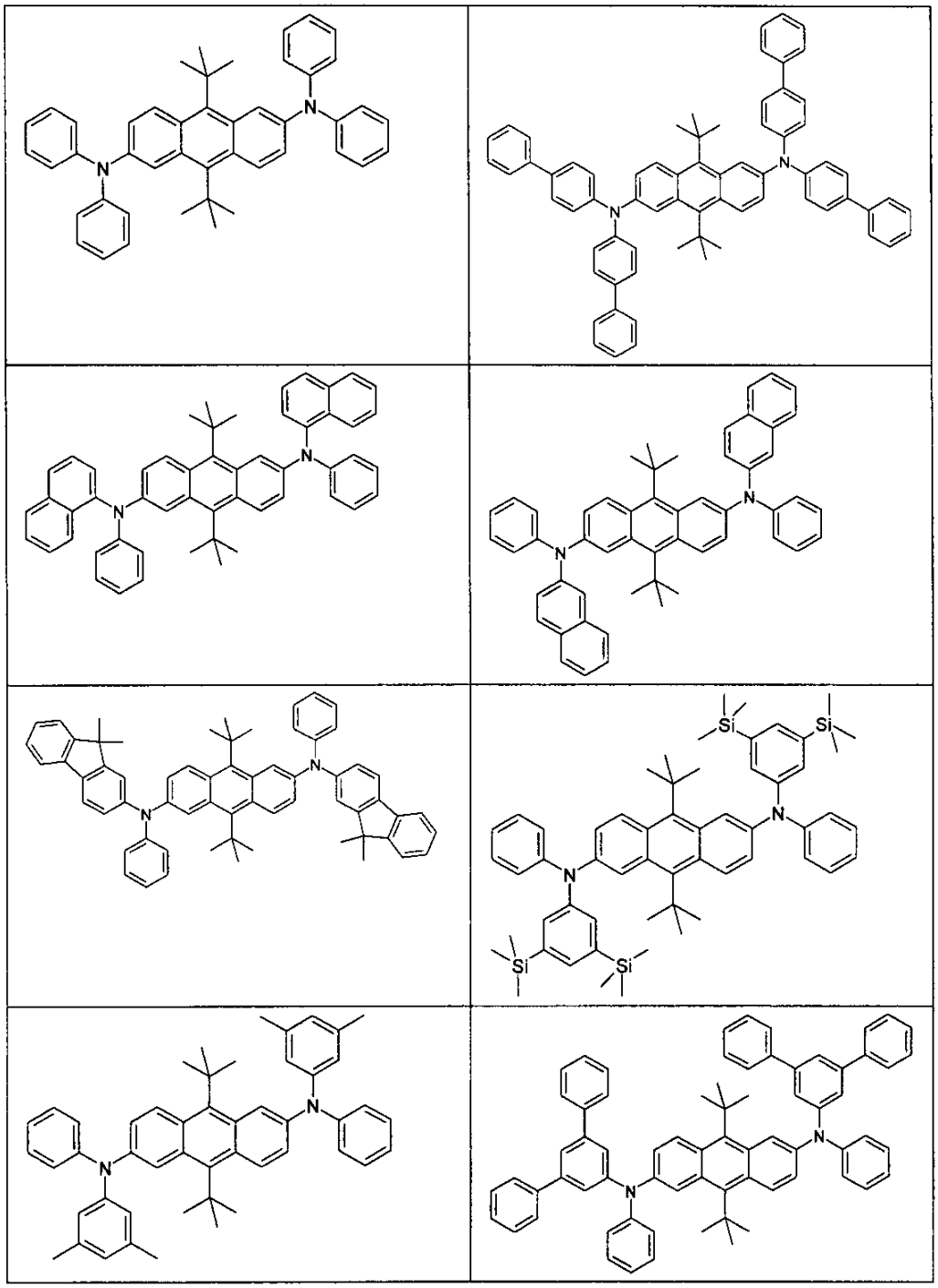
（つづき）



（つづく）

【化３１－１２】

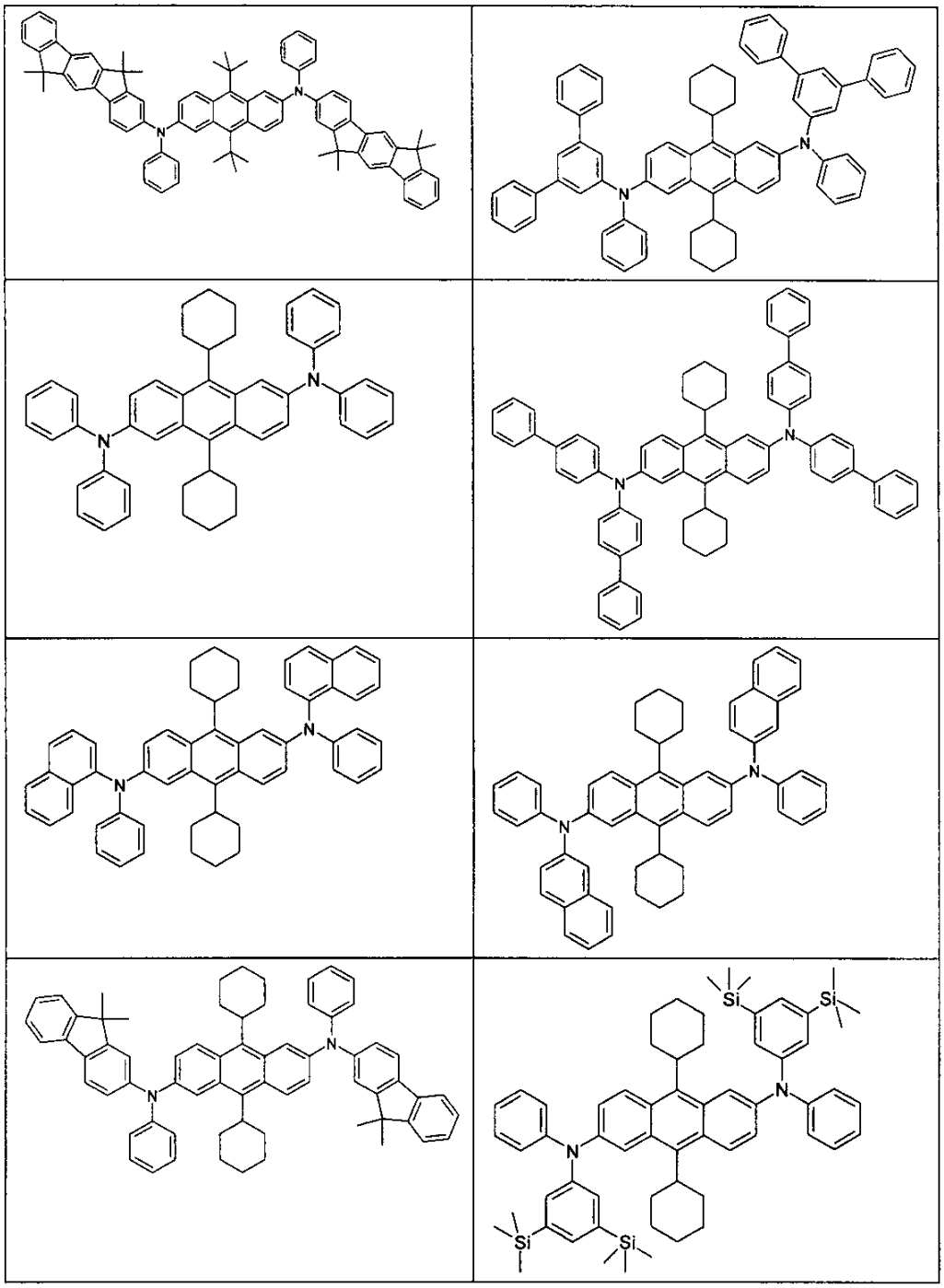
（つづき）



（つづく）

【化３１－１３】

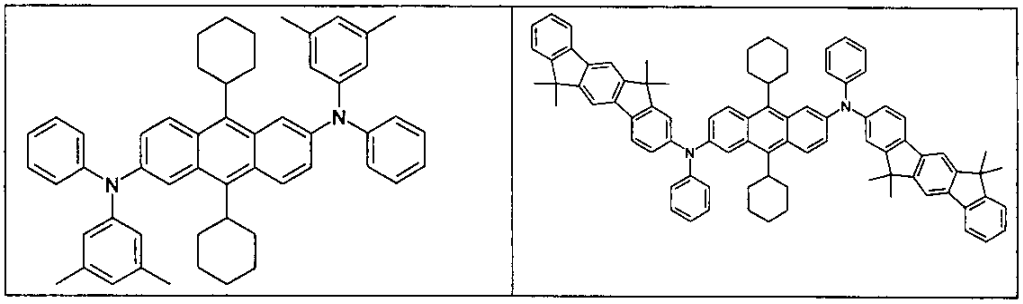
（つづき）



（つづく）

【化３１－１４】

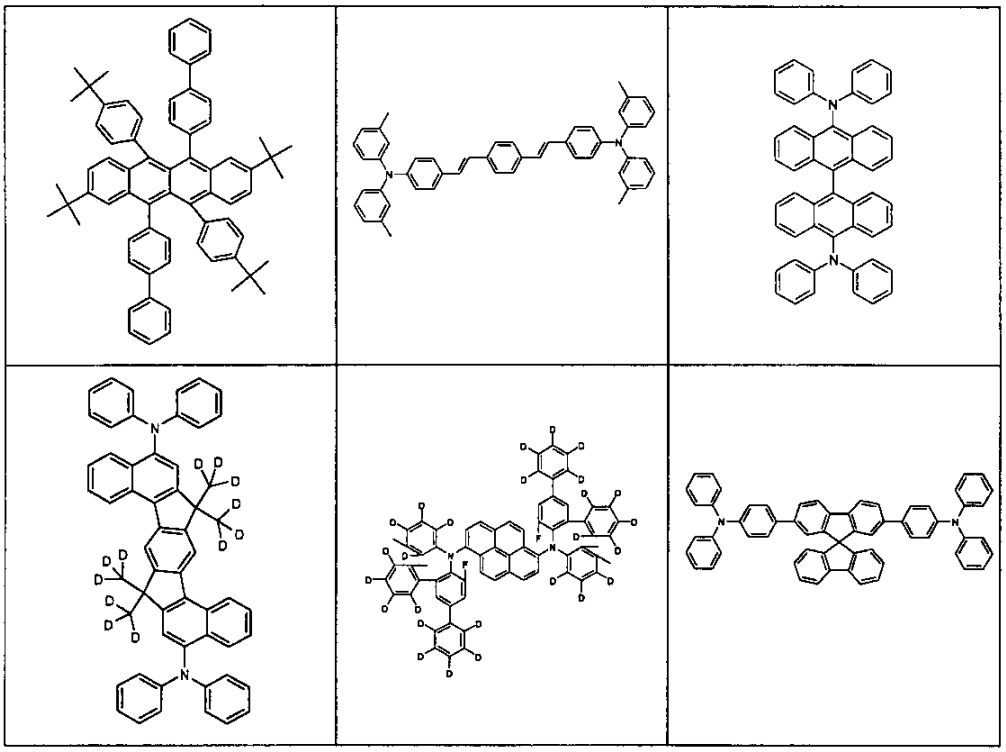
（つづき）



【０１２９】

マトリックス材料として、式（I）の化合物との組み合わせのためのさらに適切なドーパントは、以下の表に示され、JP 06/001973、WO04/047499、WO06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442およびWO 04/092111に開示される誘導体である。

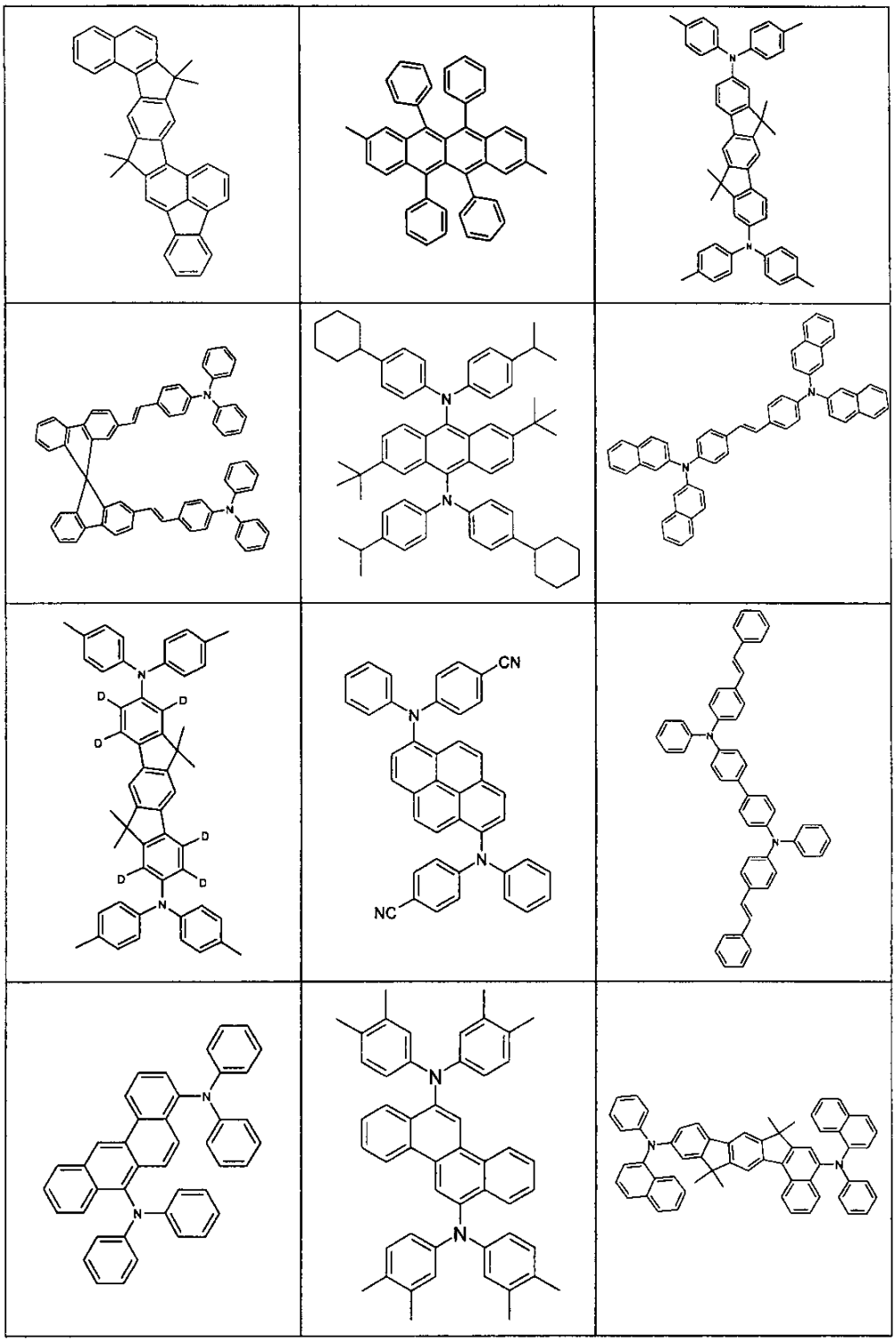
【化３２－１】



（つづく）

【化３２－２】

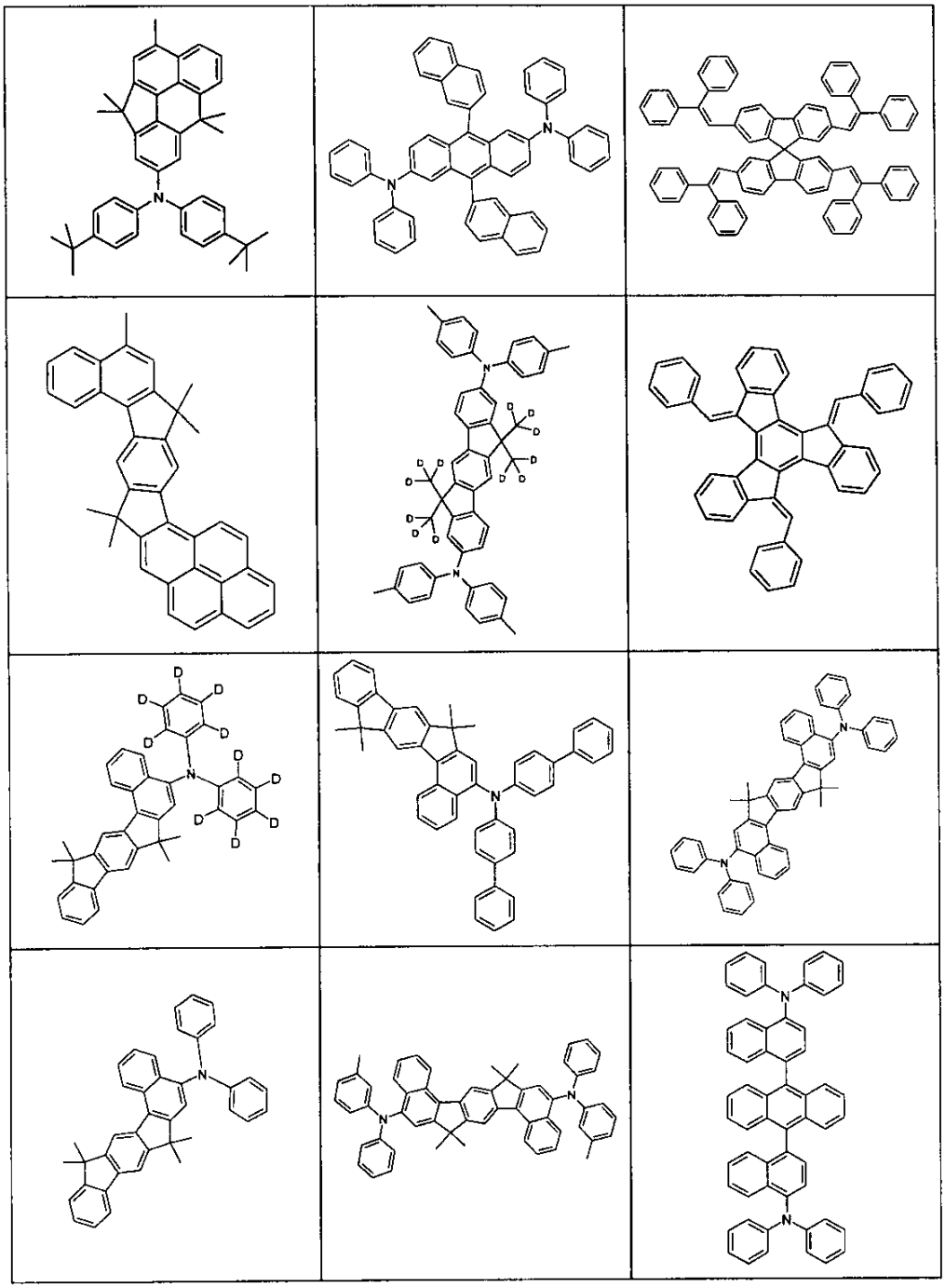
（つづき）



（つづく）

【化３２－３】

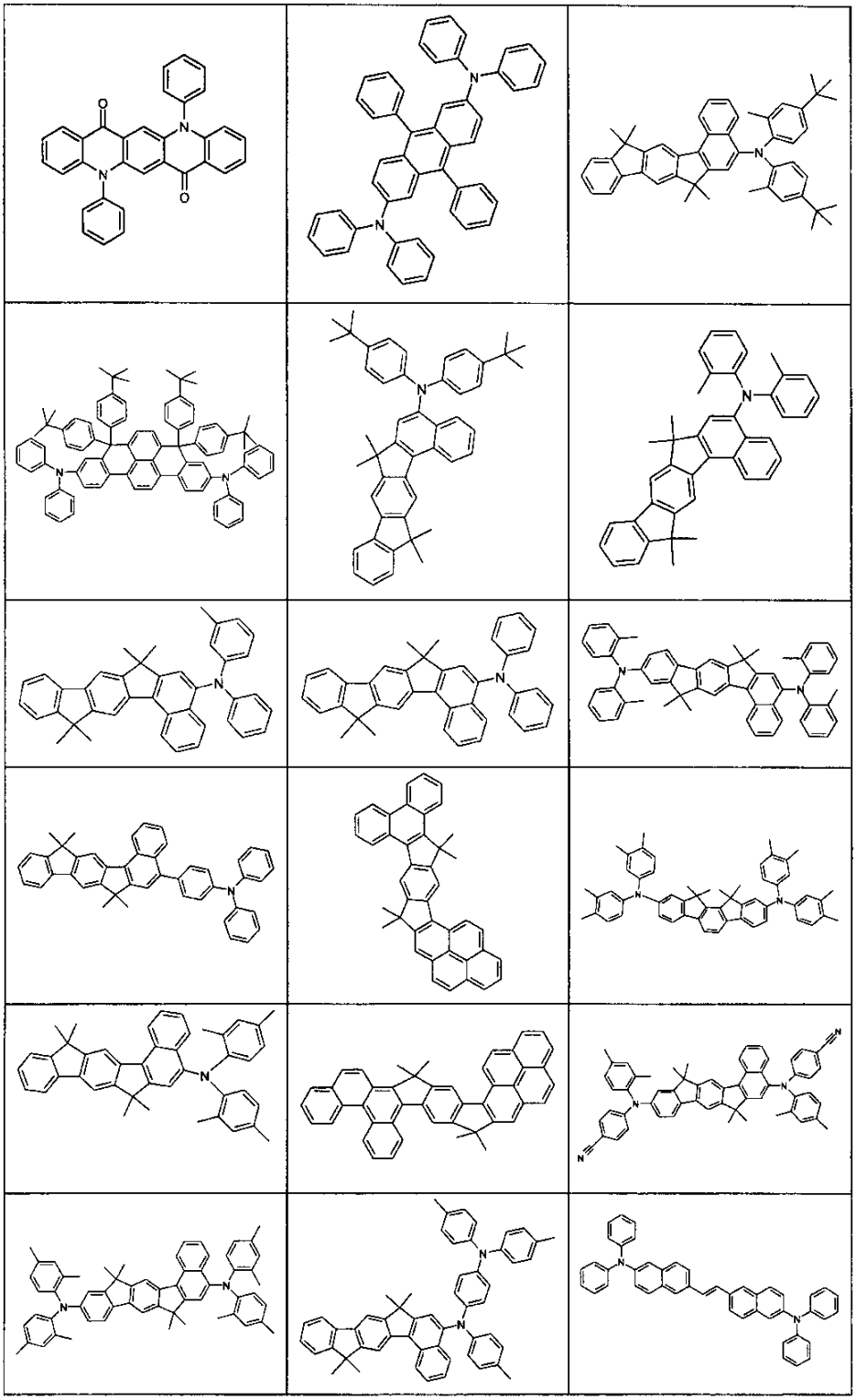
（つづき）



（つづく）

【化３２－４】

（つづき）

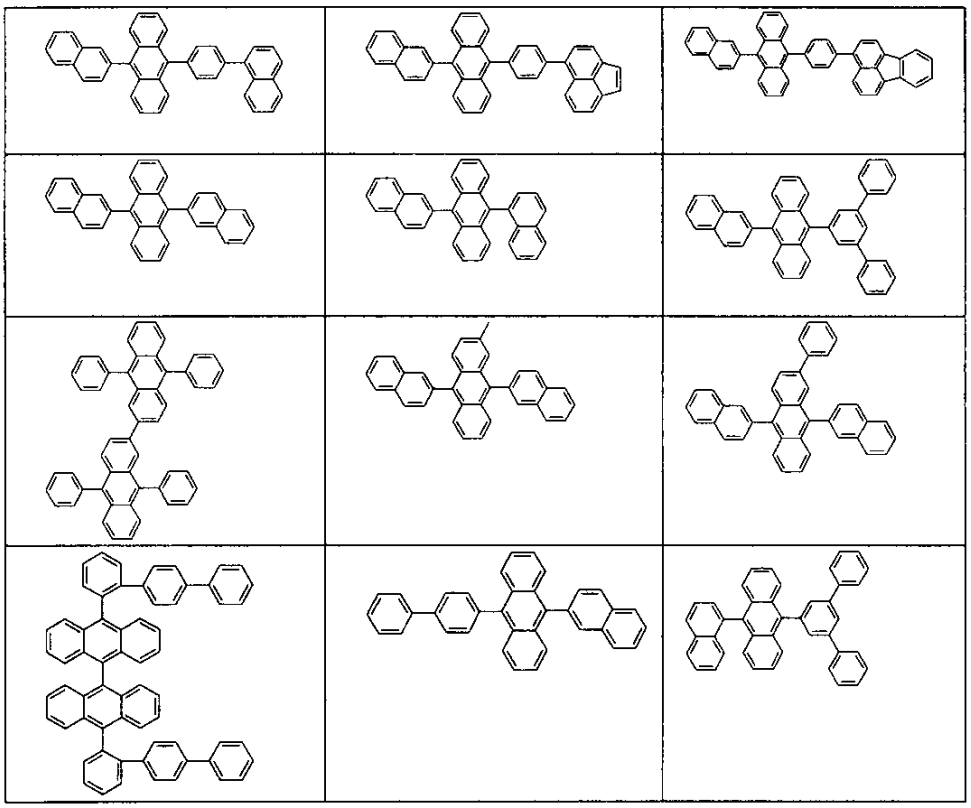


【０１３０】

本発明のさらなる具体例では、式（I）の化合物は、発光層中の発光材料としてまたはコ-ホスト系（上記参照）内で使用される。化合物は、少なくとも一つのジアリールアミノ単位を含むならば、発光化合物として、特に、適切である。本発明の化合物は、この場合、特に、好ましくは、緑色または青色エミッターとして使用される。本発明の材料は、ホストとしての上記要請を満足するならば、コ-ホストとして適切である。

【０１３１】
発光層の混合物中のドーパントとしての式（I）の化合物の割合は、０．１～５０．０体積％、好ましくは、０．５～２０．０体積％、特に、好ましくは、１．０～１０．０体積％である。対応して、ホスト材料の割合は、５０．０～９９．９体積％、好ましくは、８０．９～９９．５体積％、特に、好ましくは、９０．０～９９．０体積％である。
【０１３２】
コ-ホストとしての本発明による材料の割合は、上記に記載されている。
【０１３３】
式（I）の化合物に加えて、適切なさらなるホスト材料は、種々の種の物質からの材料である。好ましいホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461に記載されるとおりの2,2’,7,7’-テトラフェニルスピロビフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（たとえば、ＤＰＶＢｉもしくはEP 676461にしたがうスピロ- ＤＰＶＢｉ）、ポリポダル金属錯体（たとえば、WO 04/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 04/058911にしたがう）、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 05/084081およびWO 05/084082にしたがう）、アトロプ異性体（たとえば、WO 06/048268にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 06/177052にしたがう）またはベンズアントラセン（たとえば、WO 08/1452398にしたがう）の種から選択される。適切なホスト材料は、さらにまた、本発明の化合物である。特に、好ましいホスト材料は、本発明の化合物のほかに、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドの種から選ばれる。非常に、特に、好ましいホスト材料は、本発明の化合物のほかに、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体の種から選ばれる。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合する化合物を意味するものと解される。
【０１３４】
適切なホスト材料は、さらに、以下の表に示された材料と、WO04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US2005/0181232、JP2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937およびUS 2005/0211958に開示されたとおりのこれら材料の誘導体である。

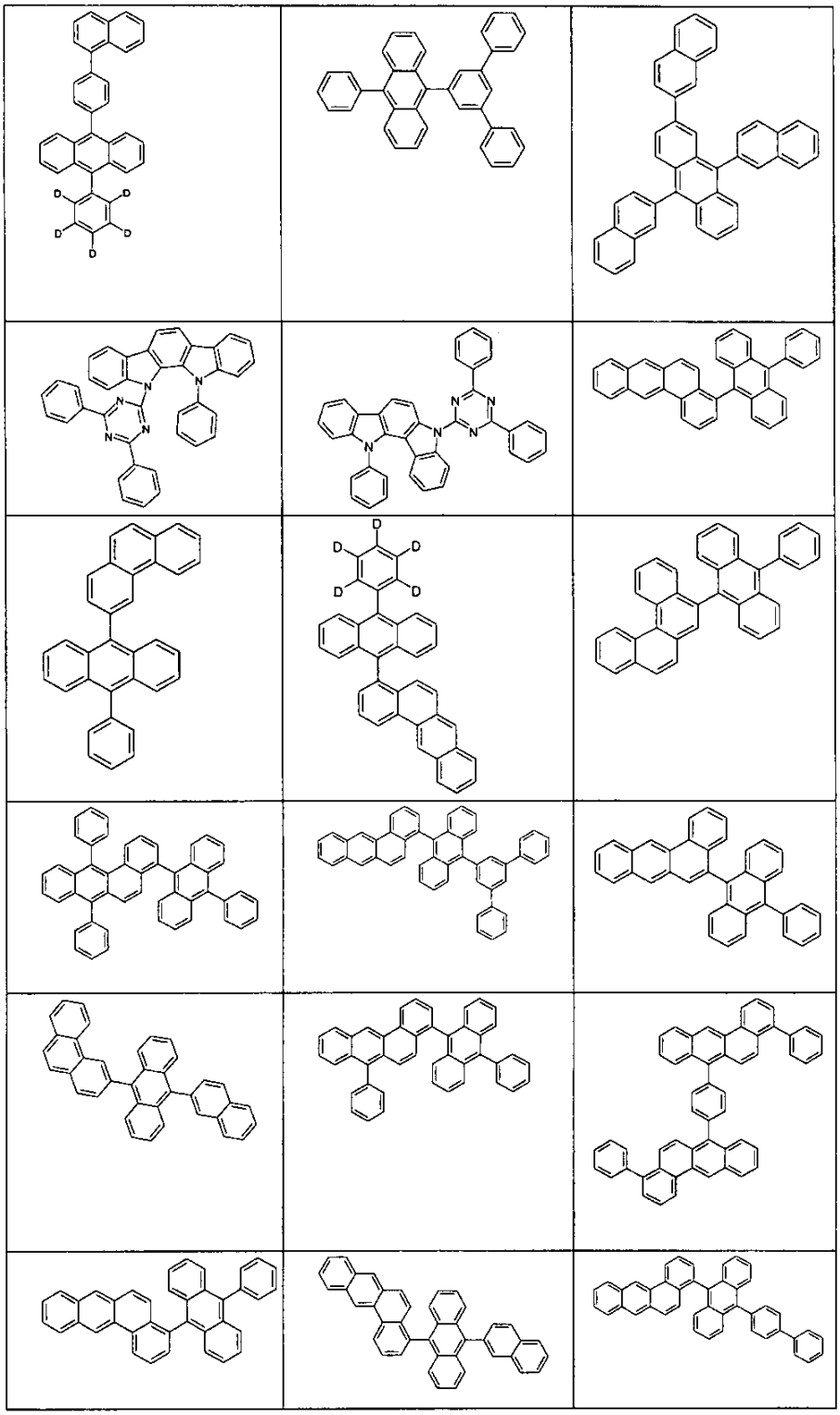
【化３３－１】



(つづく)

【化３３－２】

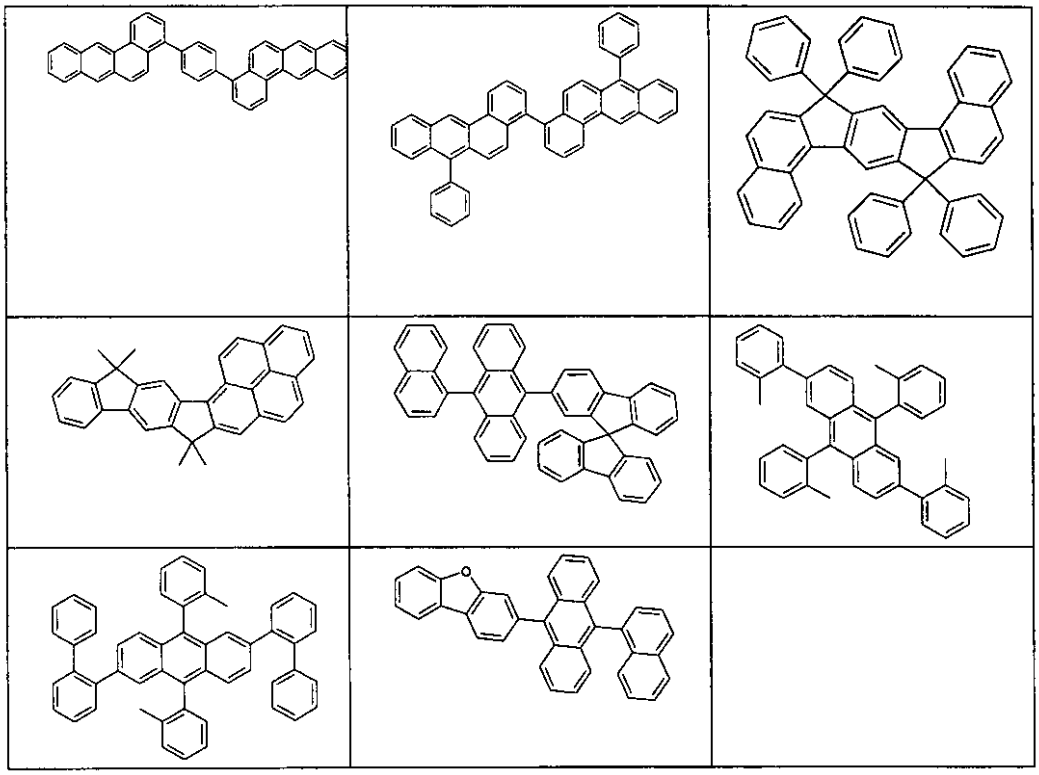
（つづき）



（つづく）

【化３３－３】

（つづき）



【０１３５】

本発明のなおさらなる具体例では、式（Ｉ）の化合物は、正孔輸送層中で正孔輸送材料として、特に、好ましくは、５～９５体積％の割合で、共正孔輸送材料として使用される。化合物は、この場合、好ましくは、少なくとも一つのＮ（Ａｒ）$_2$基で置換される。さらに好ましい具体例では、式（Ｉ）の化合物は、正孔注入層中で正孔注入材料として使用される。本発明の意味での正孔注入層は、アノードに直接隣接する層である。本発明の意味での正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間に位置する層である。式（Ｉ）の化合物が、正孔輸送または正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物、たとえば、Ｆ$_4$-ＴＣＮＱとまたはEP1476881もしくはEP1596445に記載されるとおりの化合物でドープされるのが好ましいかもしれない。

【０１３６】

本発明による電子素子中の正孔輸送層は、随意にp-ドーパントでドープされるか非ドープである。

【０１３７】

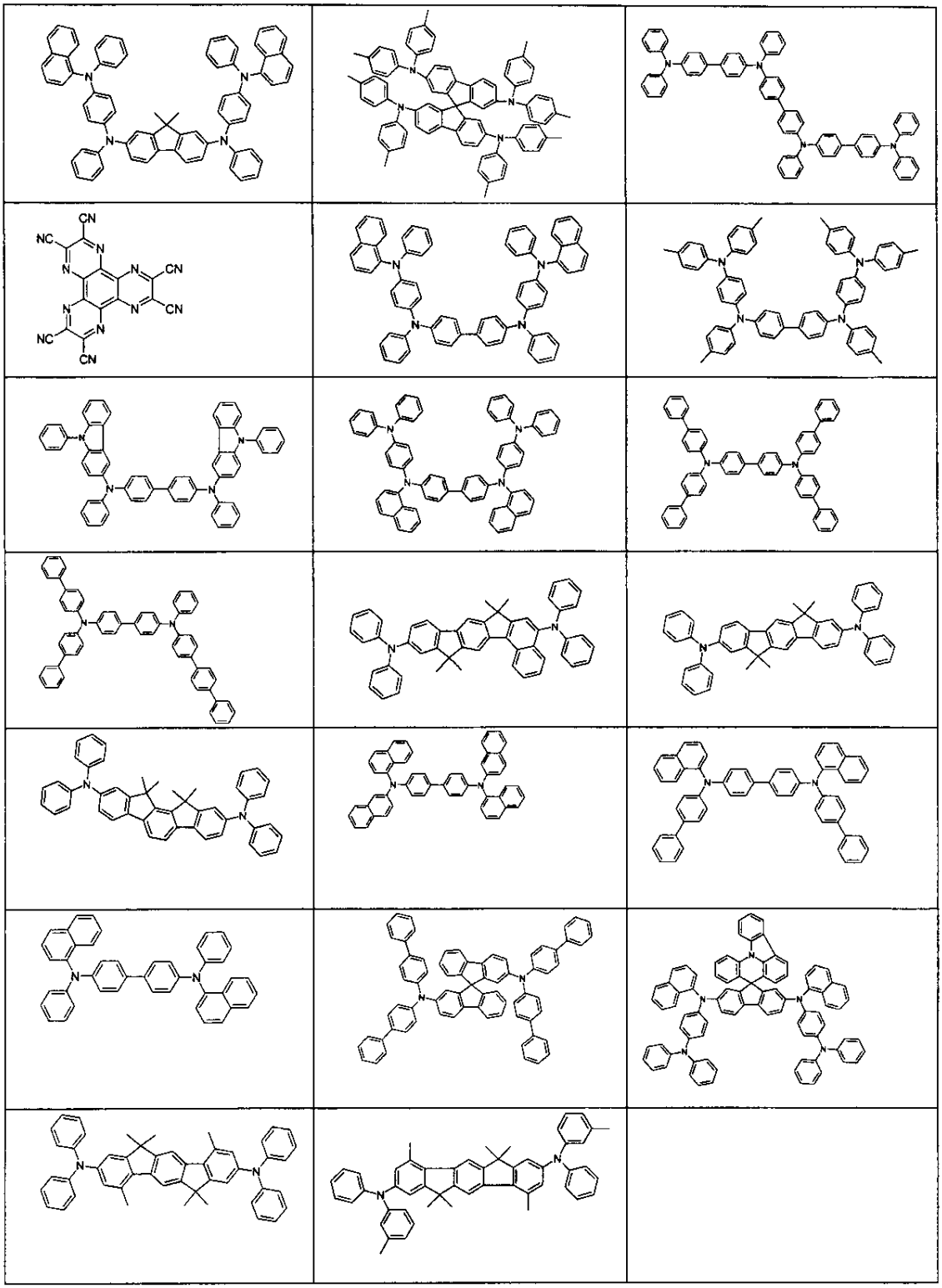
本発明のなおさらなる具体例では、式（Ｉ）の化合物は、電子輸送材料として使用される。ここで、本発明の化合物は、この場合、少なくとも一つのＣ=Ｏ、Ｐ（=Ｏ）および/またはＳＯ$_2$で置換されることが好ましい。同様に、この場合、化合物は、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、ベンゾチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール、フェナントロリン等の一以上の電子欠損ヘテロアリール基を含むことが好ましい。さらに、化合物は、電子供与性化合物でドープされることが好ましいかもしれない。

【０１３８】

式（Ｉ）の繰り返し単位は、ポリマー中で、ポリマー骨格として、発光単位として、正孔輸送単位としておよび/または電子輸送層単位のいずれかとして使用することもできる。ここで、好ましい置換パターンは、上記記載されたものに対応する。

【０１３９】
本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送もしくは電子輸送層中で使用することができる適切な電荷輸送材料は、本発明による材料のほかに、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010に記載された化合物またはこれら層に先行技術にしたがって使われる他の材料である。
【０１４０】
本発明のエレクトロルミネッセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送層中で使用することができる好ましい正孔輸送材料は、インデノフルオレンアミンと誘導体（たとえば、WO 06/122630もしくはWO06/100896にしたがう）、EP1661888に開示されたアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体（たとえば、WO01/049806にしたがう）、縮合芳香族環構造を含むアミン誘導体（たとえば、US 5,061,569にしたがう）、WO 95/09147に開示されたアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO WO08/006449にしたがう）もしくはジベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO 07/140847にしたがう）である。さらに適切である正孔注入もしくは正孔輸送材料は、JP 2001/226331、EP676461、EP650955、WO01/049806、US4780536、WO98/30071、EP891121、EP1661888、JP 2006/253445、EP 650955、WO 06/073054およびUS5061569に開示されたとおりの上記に示す化合物の誘導体である。
【０１４１】
適切な正孔輸送もしくは正孔注入材料は、さらに、たとえば、以下の表に示される材料である。

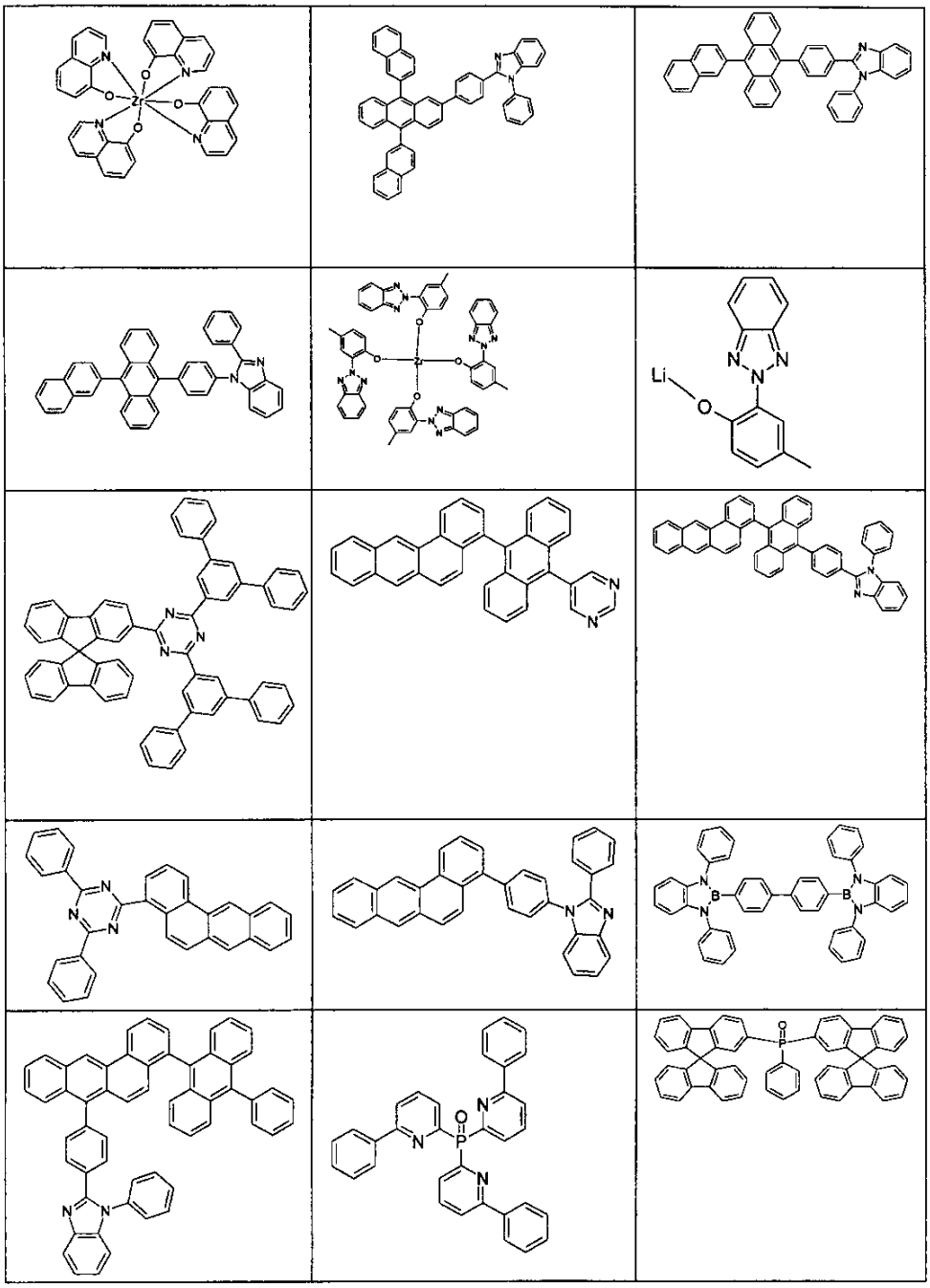
【化３４】



【０１４２】

本発明のエレクトロルミネッセンス素子で使用することができる適切な電子輸送もしくは電子注入材料は、さらに、たとえば、以下の表に示される材料である。適切な電子輸送もしくは電子注入材料は、さらに、たとえば、AlQ_3、ＢＡｌＱ、ＬｉＱおよびＬｉＦである。

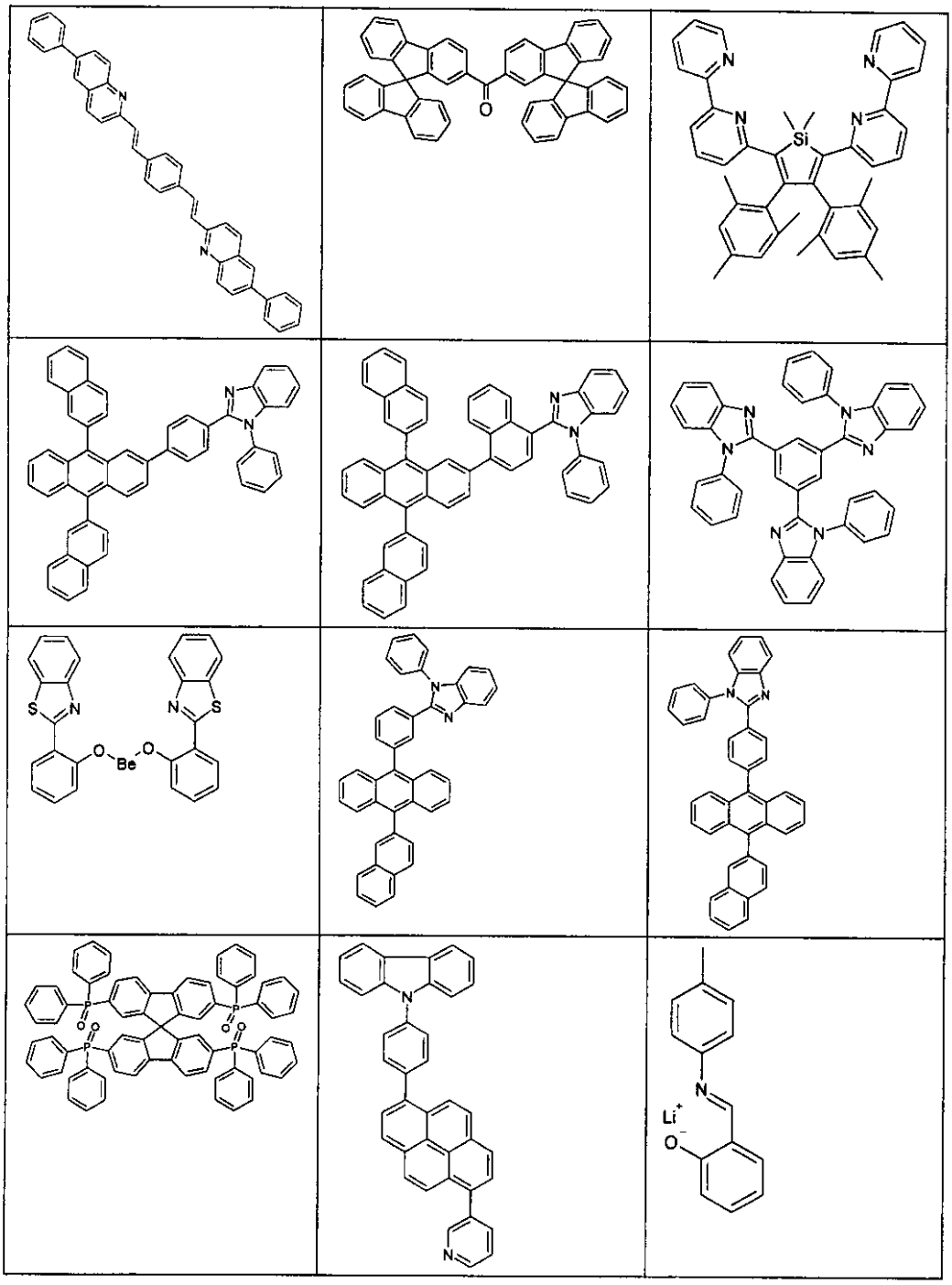
【化３５－１】



(つづく)

【化３５－２】

（つづき）



【０１４３】

有機エレクトロルミネッセンス素子のカソードは、好ましくは、低い仕事関数を有する金属、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド金属（たとえば、Ｃａ、Ｂａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｙｂ、Ｓｍ等）のような種々の金属を含む金属合金もしくは多層構造を含む。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を含む適切な合金、たとえば、マグネシウムと銀を含む合金も適切である。多層構造の場合、たとえば、ＡｇあるいはＡｌのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を前記金属に加えて使用することもでき、たとえば、Ｃａ/Ａｇ、Ｂａ/ＡｇもしくはＭｇ/Ａｇのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を

金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましいかもしれない。この目的のために適切なものは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である（たとえば、ＬｉＦ、$Ｌｉ_{2}Ｏ$、$ＢａＦ_{2}$、ＭｇＯ、ＮａＦ、ＣｓＦ、$Ｃｓ_{2}ＣＯ_{3}$等）。リチウムキノリナート（ＬｉＱ）を、さらに、この目的のために使用することができる。この層の層厚は、好ましくは、０．５～５ｎｍである。

【０１４４】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して４．５ｅＶ超の高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、一方で、たとえば、Ａｇ、ＰｔもしくはＡｕのような高い還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Ａｌ/Ｎｉ/$ＮｉＯ_{x}$、Ａｌ/$ＰｔＯ_{x}$）も好ましいかもしれない。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（有機太陽電池）もしくは光のアウトカップリング（ＯＬＥＤ、Ｏ－ｌａｓｅｒ）の何れかを可能とするために、透明であるか、部分的に透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、インジウム錫酸化物（ＩＴＯ）もしくはインジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）である。さらに好ましいものは、伝導性のドープされた有機材料、特に、伝導性のドープされたポリマーである。

【０１４５】

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

【０１４６】

更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、昇華プロセスにより適用され、材料は、$１０^{－５}$mbar未満、好ましくは、$１０^{－６}$mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空気相堆積されることを特徴とする。しかしながら、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、$１０^{－７}$mbar未満でも可能である。

【０１４７】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、１以上の層が、ＯＶＰＤ（有機気相堆積）プロセスもしくはキャリアガス昇華により適用され、材料は、$１０^{－５}$mbar～１barの圧力で適用される。このプロセスの特別な場合は、ＯＶＪＰ（有機気相インクジェット印刷）プロセスであり、材料はノズルにより直接適用され、そして構造化される（たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

【０１４８】

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

【０１４９】

本出願の明細書は、本発明の化合物のＯＬＥＤおよび対応する表示装置向けられている。しかしながら、当業者は、さらなる進歩性を要することなく、本発明の化合物を他の電子素子、たとえば、有機電界効果トランジスタ（O-ＦＥＴ）、有機薄膜トランジスタ（O-ＴＦＴ）、有機発光トランジスタ（O-ＬＥＴ）、有機太陽電池（O-ＳＣ）、有機電場消光素子（O-ＦＱＤ）、発光電子化学電池（ＬＥＣ）、有機レーザーダイオード（O-ｌａｓｅｒ）または有機光受容器に使用することが可能である。

【０１５０】

したがって、本発明は、同様に本発明の化合物の対応する素子での使用とこれら素子自体に関する。

【０１５１】

有機エレクトロルミネッセンス素子の使用に関して、本発明の化合物は、好ましくは、

高い効率と長い寿命を有し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を、高品質で長寿命の表示装置での使用のために非常にきわめて適切とする。さらに、本発明による化合物は、高い熱安定性と高いガラス転移温度を有し、分解することなく昇華することができる。先行技術から知られる材料を超える追加的な優位性は、それらが、気相堆積中に気相堆積源でのより低い結晶化傾向を有するという事実である。したがって、本発明の電子素子の製造中の気相堆積源の閉塞は、起こらないか、起こってもわずかであり、特に、大量生産において重要な優位性を示す。

【０１５２】

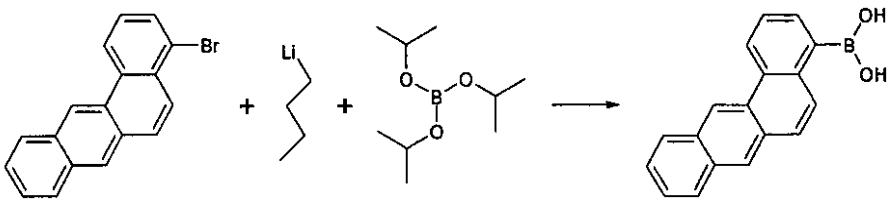
以下の例は、本発明をより詳細に説明することを意図している。例は、限定的な性格を有さず、すなわち、発明は、言及された例に限定されるものではない。当業者は、進歩性を要することなく、さらなる本発明の化合物を調製し、これらを電子素子に使用することができるだろう。

【０１５３】

例

合成例１：4-［3-（10-フェニルアントラセン-9-イル）-フェニル］ベンゾ［a］アントラセン（Ｈ３）の調製

【化３６】



【０１５４】

第１工程

N_2を通気して、４ｌのフラスコが加熱乾燥され、１００ｇ（３２５．５ミリモル）の4-ブロモベンゾ［a］アントラセンが、まず、１４００ｍｌの無水ＴＨＦ中に導入される。バッチは、－７２℃まで冷却され、１９０ｍｌの２．５Mのn-ブチルリチウムが、迅速に滴下される。プロセス中で、－７２℃から－６１℃まで暖められる（添加時間：２分）。反応混合物は、さらに3時間－７０℃で撹拌される。

【０１５５】

１５０ｍｌ（６３７ミリモル）のトリイソプロピルボレートが、滴下漏斗により溶液に即座に添加され、その間に、バッチは－６８℃まで暖められる。バッチは、引き続き、２時間－７０℃で撹拌され、ついで、ＲＴまで暖められる。反応溶液は、N_2流下、洗浄された６ｌのフラスコ中の１３００ｍｌの酢酸エチルと６９０ｍｌの水で希釈され、６０分間撹拌される。水性層が引き続き分離され、有機相は、７５０ｍｌの水でその度毎に二度洗浄される。有機相は、Na_2SO_4を使用して乾燥され、７０ｍｌの酢酸エチル溶液で回転蒸発機中で蒸発される。

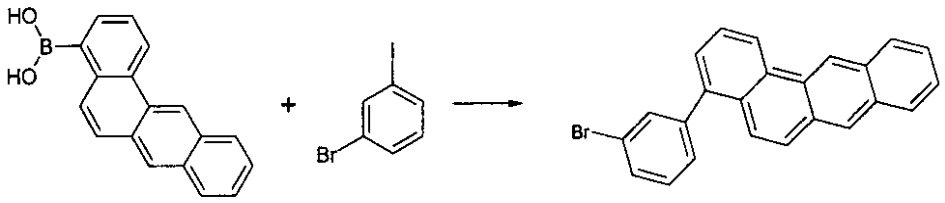
【０１５６】

収率６２．１３ｇ（理論値の７０％）。

【０１５７】

第２工程

【化３７】



【０１５８】

炭酸ナトリウム（２０６．２ｇ、０．４７ミリモル）、ボロン酸（１２７．８ｇ、０．４７ミリモル）およびブロモヨードベンゼン（１９９．４ｇ、０．７ミリモル）が、まず導入される。８２５ｍｌのトルエン、６２５ｍｌの水と２５０ｍｌのエタノールが添加され、懸濁液は、約３０分間脱気され、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム触媒（５．７７３ｇ、５ミリモル）が、ついで、添加される。反応混合物は、還流下、１２時間加熱される（１００℃の温度の油浴）。反応の終了は、引き続きＴＬＣ（ＴＬＣ溶液：ヘプタン/ＥＡ5:1）でモニターされ、混合物は、冷却される。混合物は、水とトルエンで希釈され、相は分離され、結合した有機相は、水で洗浄され、１/３の体積に濃縮される。沈殿した固形物は、ろ過される。

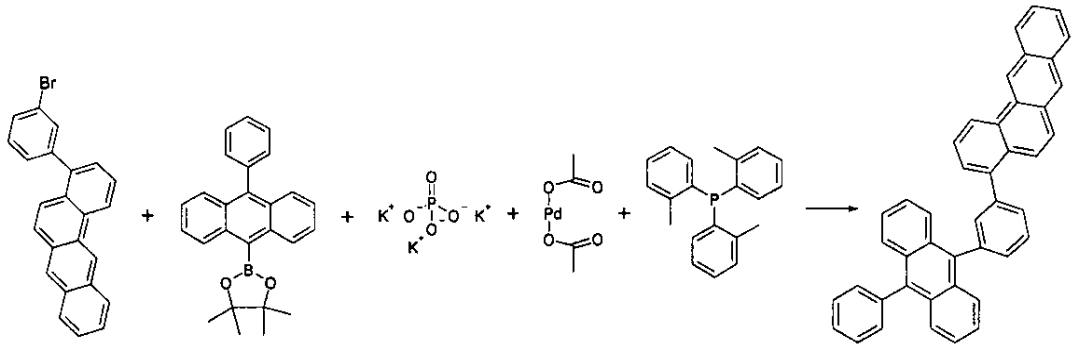
【０１５９】

収率１４２．３ｇ（理論値の７９％）。

【０１６０】

第３工程

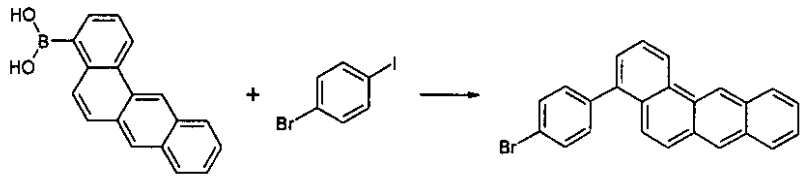
【化３８】



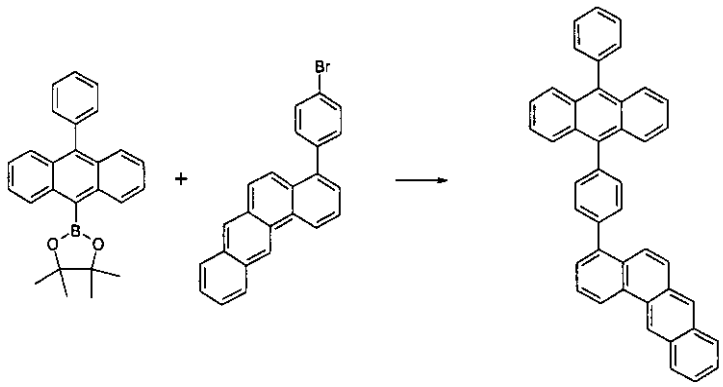
【０１６１】

第２工程からの生成物（１４２．３ｇ、０．３７ミリモル）、ボロン酸エステル（１５５．３ｇ、０．４１ミリモル）および燐酸カリウム（１６５．５ｇ、７．８０モル）が、まずフラスコ中に導入され、１０００ｍｌのトルエン、１０００ｍｌの水と４１５ｍｌのジオキサンが、次いで、添加される。混合物は、アルゴン通気による攪拌で約３０分間脱気される。ホスフィン（６．８ｇ、２２．２８ミリモル）が、ついで、添加され、混合物は、短時間攪拌され、酢酸パラジウム（II）（８３３ｍｇ、３．７１ミリモル）が、ついで、添加される。最後に、混合物は、還流下、加熱され（１２０℃の油浴）、２４時間還流される。混合物は、ついで、冷却される。氷酢酸/エタノール1:1（１２００ｍｌ）が、引き続き添加される。沈殿した固形物は、吸引ろ過され、約２５０ｍｌのトルエンで二度、約４５０ｍｌの水/エタノール混合物（比1:1）で二度、最後に約５５０ｍｌのエタノールで二度すすがれる。固形物は、高温ソクスレット抽出機で、７２時間、３ｌのトルエンで抽出され、引き続き、脱気アセトニトリルと脱気ジクロロメタンで、還流下攪拌洗浄される。生成物は、5×10^{-6} mbar、約３２０℃で昇華される。

【０１６２】
収率１１４ｇ（理論値の５５％）。
【０１６３】
合成例２：4-［4-（10-フェニルアントラセン-9-イル）-フェニル］ベンゾ［a］アントラセン（Ｈ２）の調製
第１工程
【化３９】



【０１６４】
炭酸ナトリウム（２５０ｇ、２．３６ミリモル）、ベンゾアントラセンボロン酸（合成例１第１工程参照。）（１５５ｇ、０．５７ミリモル）および4-ブロモヨードベンゼン（２４２．９ｇ、０．８６ミリモル）がまず導入される。
【０１６５】
１０００ｍｌのトルエン、７５０ｍｌの水と３００ｍｌのエタノールが添加され、懸濁液は、約３０分間脱気され、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム触媒（７ｇ、６．０５ミリモル）が、ついで、添加される。反応混合物は、還流下、激しく攪拌されながら１５時間加熱される（１００℃の温度の油浴）。
【０１６６】
ＴＬＣモニター（ＴＬＣ溶液：ヘプタン/ＥＡ5:1）は、完全な変換を示し、混合物は、ついで、冷却される。混合物は、水とトルエンで希釈され、相は分離され、結合した有機相は、まず、水で、次いで飽和ＮａＣｌ溶液で洗浄される。沈殿した固形物は、ろ過される。
【０１６７】
収率１６８．５ｇ（理論値の７７％）。
【０１６８】
第２工程
【化４０】



【０１６９】
１６８．４ｇ（０．４４ミリモル）の4-（4-ブロモフェニル）ベンゾ［a］アントラセン、１８３．９ｇ（０．４８ミリモル）の9-フェニルアントラセン-10-ボロン酸ピナコールエステルと１９５．５ｇ（０．９２モル）の燐酸カリウムが、まず４ｌフラスコ中に導

入され、１２００ｍｌのトルエン、１２００ｍｌの水と４７５ｍｌのジオキサンが、次いで、添加される。混合物は、アルゴン通気による攪拌で約３０分間脱気される。トリス-o-トリルホスフィン（８．０ｇ、２６．４ミリモル）が、ついで、添加され、混合物は、短時間攪拌され、酢酸パラジウム（II）（９８６ｍｇ、４．４ミリモル）が、ついで、添加される。最後に、混合物は、還流下、加熱され（１２０℃の油浴）、３９時間還流される。さらに１８ｇのボロン酸エステルが添加され、混合物は、還流下、さらに１０時間加熱される。混合物は、ついで、冷却される。氷酢酸/エタノール1:1（１５００ｍｌ）が、引き続き添加される。沈殿した固形物は、吸引ろ過され、約２５０ｍｌのトルエンで二度、約４５０ｍｌの水/エタノール混合物（比1:1）で二度、最後に約５５０ｍｌのエタノールで二度すすがれる。固形物は、高温抽出機で５日間、３ｌのトルエンで抽出され、引き続き、脱気ジオキサンから四度再結晶化される。生成物は、5×10^{-6} mbar、約３３０℃で昇華される。

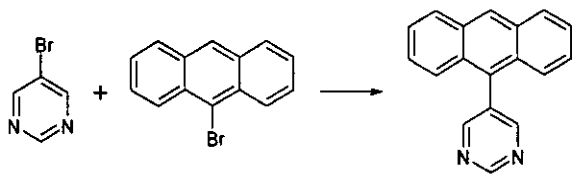
【０１７０】

収率８５ｇ（理論値の３５％）。

【０１７１】

合成例３：5-［10-（4-ベンゾ［a］アントラセン-4-イル-フェニル）アントラセン-9-イル］ピリミジン（ＥＴＭ２）の調製

【化４１】



【０１７２】

第１工程

４４．６ｇ（１７３ミリモル）のブロモアントラセンが、４ｌの四つ首フラスコ中の３４０ｍｌの無水ＴＨＦ中に溶解され、－７５℃まで冷却され、その間に、茶緑色の懸濁液が生成する。

【０１７３】

ヘキサン中の６９．５ｍｌの２．５Ｍのn-ブチルリチウムが、この温度で、約３０分間にわたり添加され、混合物はさらに2時間で撹拌される。４９．６ｍｌ（２１０ミリモル）のトリイソプロピルボレートが、－７５℃で、２５分間にわたり滴下され、混合物はさらに2時間攪拌され、一晩かけ室温まで暖められる。

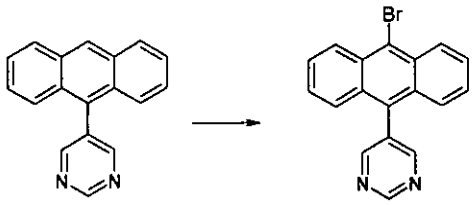
【０１７４】

水中の１９．７ｇ（１２３．９ミリモル）のブロモピリジン、５００ｍｌのトルエン、１９５ｍｌの２０％テトラエチルアンモニウム水酸化物溶液が、さらなる４ｌの四つ首フラスコ中でN_2を使用して３０分間脱気され、薄茶色の透明溶液が生成する。２．８６ｇ（２．４７ミリモル）の$Pd(PPh_3)_4$とボロン酸溶液が添加され、混合物は６時間還流される。３００ｍｌのトルエンと４５０ｍｌの水が添加され、有機相は、水で二度、飽和ＮａＣｌ溶液で一度洗浄され、$MgSO_4$で乾燥される。混合物は、回転蒸発機中で濃縮され、生成物は、ヘプタンを使用して沈殿され、ヘプタンですすがれ、乾燥され、３２．３ｇの5-アントラセン-9-イル-ピリミジンを得る。

【０１７５】

第２工程

【化４２】



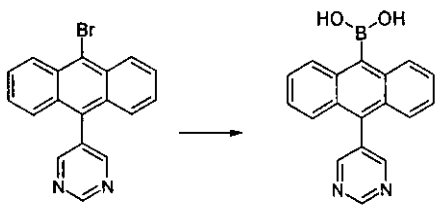
【０１７６】

７３．８ｇの5-アントラセン-9-イル-ピリミジン（２８８ミリモル）が、２ｌの四つ首フラスコ中の８００ｍｌのCH_2Cl_2中に溶解され、溶液は、N_2を通気することにより脱気される。５４．０ｇ（３０２ミリモル）のＮＢＳが添加され、懸濁液は、遮光下ＲＴで一晩攪拌される。反応混合物は、次いで、回転蒸発器中で蒸発乾固され、残留物は、エタノールで３００ｍｌにされ、溶液は、３０分間ＲＴで攪拌され、生成物は吸引ろ過され、３００ｍｌのエタノールで一度洗浄され、吸引乾燥される。それは１ｌのエタノールで煮沸洗浄され、乾燥され、８７．５ｇ（２６１ミリモル、９１％）の5-（10-ブロモアントラセン-9-イル）ピリミジンを、黄色固形物として得る。

【０１７７】

第３工程

【化４３】



【０１７８】

６７．０ｇ（２００ミリモル）の5-（10-ブロモアントラセン-9-イル）ピリミジンが、まず２０００ｍｌの四つ首フラスコ中に導入され、１０００ｍｌの無水ジエチルエーテル中に溶解され、０～５℃に冷却される。８８ｍｌの２．５Ｍのn-ＢｕＬｉが、ゆっくりと滴下される。混合物は、ＲＴで２時間攪拌される。

【０１７９】

反応混合物は、次いで、－７５℃に冷却され、５０ｍｌのジエチルエーテルで希釈された２９ｍｌ（２６０ミリモル）のトリメチルボレートが、攪拌しながら１分間にわたり添加される。

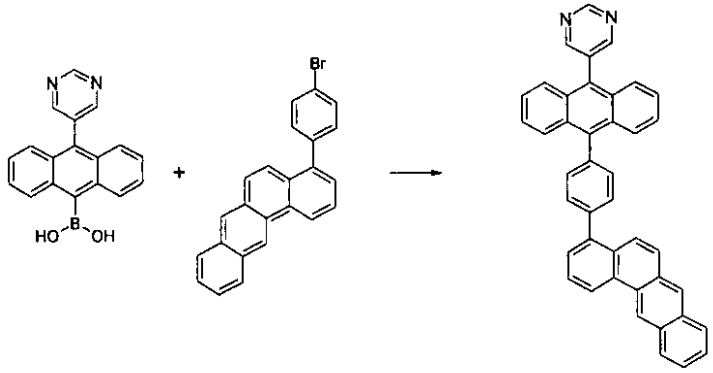
【０１８０】

混合物は、－７５℃で１時間攪拌され、＋１０℃まで暖められる。５００ｍｌの水が添加され、相は分離され、有機相が蒸発される。固形物は、ヘキサンで洗浄され、乾燥され、５５．８ｇ（１８６ミリモル、９３％）の5-（10-ブロモアントラセン-9-イル）ピリミジンを得る。

【０１８１】

第４工程

【化４４】



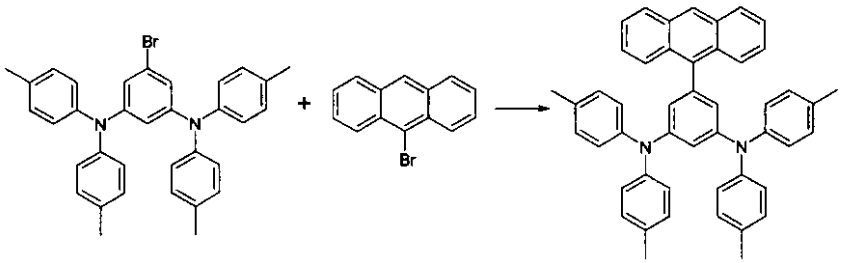
【０１８２】

4-（4-ブロモフェニル）ベンゾ［a］アントラセン（５９．４ｇ、０．１５５ミリモル）と４８．９ｇ（０．１６３ミリモル）の5-（10-ブロモアントラセン-9-イル）ピリミジンと燐酸カリウム（６５．２ｇ、０．３０ミリモル）が、まず２ｌのフラスコ中に導入され、４００ｍｌのトルエン、４００ｍｌの水と１５０ｍｌのジオキサンが、次いで、添加される。混合物は、アルゴン通気による攪拌で約３０分間脱気される。トリス-o-トリルホスフィン（２．８ｇ、８．８ミリモル）が、ついで、添加され、混合物は、短時間攪拌され、酢酸パラジウム（II）（３３０ｍｇ、１．４５ミリモル）が、ついで、添加される。最後に、混合物は、還流下、加熱され（１２０℃の油浴）、２４時間還流される。混合物は、ついで、冷却される。氷酢酸/エタノール1:1（５００ｍｌ）が、引き続き添加される。沈殿した固形物は、吸引ろ過され、約１００ｍｌのトルエンで二度、約１５０ｍｌの水/エタノール混合物（比1:1）で二度、最後に約２００ｍｌのエタノールで二度すすがれる。固形物は、高温抽出機で５日間、１ｌのトルエンで抽出され、引き続き、脱気o-キシレンから四度再結晶化される。生成物は、3×10^{-6} mbarで約３３０℃で昇華される。収率３７．２ｇ（４３％）。

【０１８３】

合成例４：5-［10-（3-ベンゾ［a］アントラセン-4-イル-フェニル）アントラセン-9-イル］-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミン（ＨＴＭ２）の調製

【化４５】



【０１８４】

第１工程

４９．１ｇ（１９０ミリモル）のブロモアントラセンが、４ｌの四つ首フラスコ中の３８０ｍｌの無水ＴＨＦ中に溶解され、－７５℃まで冷却され、その間に、茶緑色の懸濁液が生成する。ヘキサン中の７６．５ｍｌの２．５Ｍのn-ブチルリチウムが、この温度で、約３０分間にわたり添加され、混合物はさらに２時間撹拌される。５５ｍｌ（２３０ミリモル）のトリイソプロピルボレートが、ついで、－７０℃で、２３０分間にわたり滴下され、混合物はさらに２時間撹拌され、一晩かけ室温まで暖められる。

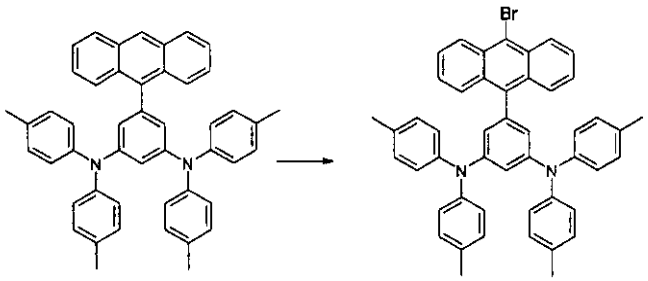
【０１８５】

水中の７５．０ｇ（１３７ミリモル）の5-ブロモ-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミン（EP1969083と同様に調製）、６００ｍｌのトルエン、２２０ｍｌの２０％テトラエチルアンモニウム水酸化物溶液が、さらなる４ｌの四つ首フラスコ中でN_2を使用して３０分間脱気され、薄茶色の透明溶液が生成する。３．１５ｇ（２．７１ミリモル）の$Pd(PPh_3)_4$とボロン酸溶液が添加され、混合物は８時間還流される。４００ｍｌのトルエンと５００ｍｌの水が添加され、有機相は、水で二度、飽和ＮａＣｌ溶液で一度浄され、$MgSO_4$で乾燥される。混合物は、回転蒸発機中で濃縮され、生成物は、ヘプタンを使用して沈殿され、ヘプタンですすがれ、乾燥され、８８．５ｇの5-アントラセン-9-イル-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミンを得る。

【０１８６】

第２工程

【化４６】



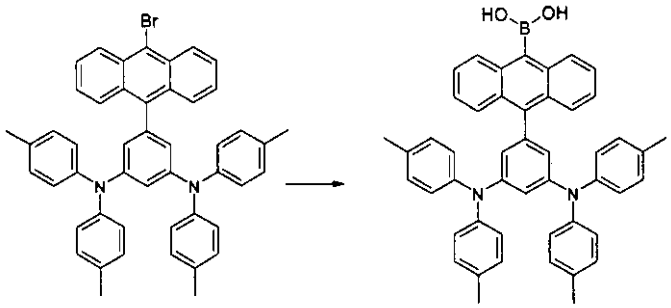
【０１８７】

８４．０ｇ（１３０ミリモル）の5-アントラセン-9-イル-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミンが、２ｌのフラスコ中の３５０ｍｌのCH_2Cl_2中に溶解され、溶液は、N_2を通気することにより脱気される。２４．４ｇ（１３６ミリモル）のＮＢＳが添加され、懸濁液は、遮光下ＲＴで一晩攪拌される。反応混合物は、次いで、回転蒸発器中で蒸発乾固され、残留物は、エタノールで３００ｍｌにされ、溶液は、３０分間ＲＴで攪拌され、生成物は、ついで、吸引ろ過され、３００ｍｌのエタノールで一度洗浄され、乾燥される。生成物は、５００ｍｌの煮沸エタノールで洗浄され、乾燥され、９４．１ｇ（１１３ミリモル、８７％）の5-（10-ブロモアントラセン-9-イル）-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミンンを、黄色固形物として得る。

【０１８８】

第３工程

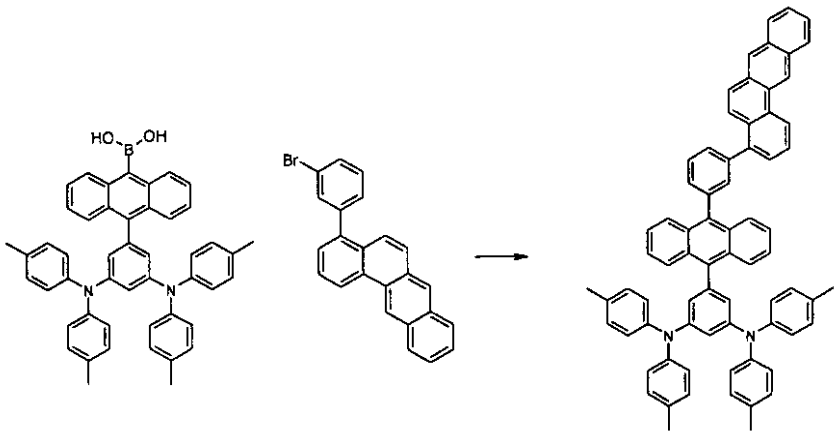
【化４７】



【０１８９】

７２．４ｇ（１００ミリモル）の臭素が、まず２ｌの四つ首フラスコ中の５００ｍｌの無水ジエチルエーテル中に溶解され、０～５℃に冷却される。４４ｍｌの２．５Mのn-ＢｕＬｉ（１１０ミリモル）が、ゆっくりと滴下される。混合物は、ＲＴで２時間攪拌される。

【０１９０】
反応混合物は、次いで、－７５℃に冷却され、２５ｍｌのジエチルエーテルで希釈された１４．５ｍｌ（１３０ミリモル）のトリメチルボレートが、攪拌しながら１分間にわたり添加される。混合物は、－７５℃で１時間攪拌され、＋１０℃まで暖められる。２５０ｍｌの水が添加され、相は分離され、有機相が蒸発される。固形物は、ヘキサンで洗浄され、乾燥され、６２．７ｇ（９１ミリモル、９１％）の5-（10-ボロニルアントラセン-9-イル）-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミンを得る。
【０１９１】
第４工程
【化４８】



【０１９２】
4-（3-ブロモフェニル）ベンゾ［a］アントラセン（３２．７ｇ、８５ミリモル、合成例１、第２工程参照。）と5-（10-ボロニルアントラセン-9-イル）-N,N,N’,N’-テトラ-p-トリルベンゼン-1.3-ジアミン（６１．７、８９．６ミリモル）と燐酸カリウム（３５．９ｇ、１６０ミリモル）が、まず１ｌのフラスコ中に導入され、２００ｍｌのトルエン、２００ｍｌの水と７５ｍｌのジオキサンが、次いで、添加される。混合物は、アルゴン通気による攪拌で約３０分間脱気される。トリス-o-トリルホスフィン（１．０５ｇ、４．８ミリモル）が、ついで、添加され、混合物は、短時間攪拌され、酢酸パラジウム（II）（１６０ｍｇ、０．８ミリモル）が、ついで、添加される。最後に、混合物は、還流下、加熱され（１２０℃の油浴）、２０時間還流される。混合物は、ついで、冷却される。氷酢酸/エタノール1:1（３００ｍｌ）が、引き続き添加される。沈殿した固形物は、吸引ろ過され、約１００ｍｌのトルエンで二度、約１５０ｍｌの水/エタノール混合物（比1:1）で二度すすがれる。固形物は、高温抽出機で２日間、１ｌのクロロベンゼンで抽出され、引き続き、脱気クロロベンゼンから六度再結晶化される。生成物は、4×10^{-6} mbarで約３６５℃で昇華される。収率３７．０ｇ（４６％）。
【０１９３】
合成例５および６：化合物Ｈ５とＨ６の合成
化合物Ｈ５とＨ６が、合成例１および２（化合物Ｈ２とＨ３）と類似して調製されるが、各場合に、第１工程において、9-フェニルアントラセン-10-ボロン酸に代えて、9-（1-ナフチル）アントラセン-10-ボロン酸が使用される。
【０１９４】
素子例：ＯＬＥＤの製造
本発明によるＯＬＥＤと先行技術にしたがうＯＬＥＤが、WO 04/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、これは、ここで記載される状況（たとえば、層の厚さの変化、使用される材料）に適合される。
【０１９５】

種々のＯＬＥＤの結果が、以下の例１～２８（表１および２参照。）で示される。厚さ１５０ｎｍの構造化されたＩＴＯ（インジウム錫酸化物）硝子板が、改善された加工のために、２０ｎｍのＰＥＤＯＴ（ポリ（3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン）、水からスピンコート、H.C.Stack,Goslar独から購入。）で被覆される。これら被覆された硝子板は、ＯＬＥＤが適用される基板を形成する。原則として、ＯＬＥＤは、以下の層構造を有する：基板／正孔輸送層（ＨＴＬ）／随意の中間層（ＩＬ）／電子障壁層（ＥＢＬ）／発光層（ＥＭＬ）／随意の正孔障壁層（ＨＢＬ）／電子輸送層（ＥＴＬ）／随意の電子障壁層（ＥＩＬ）および最後にカソード。カソードは、１００ｎｍ厚さのＡｌ層により形成される。ＯＬＥＤの正確な構造は、表１に示される。ＯＬＥＤの製造のために使用された材料は、表３に示される。

【０１９６】

すべての材料は、真空室での熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と発光ドーパント（エミッター）とから常に成り、マトリックス材料は、共蒸発により、一定の体積割合で、混合される。ここで、Ｈ１：ＳＥＢ１（９５％：５％）等の表現は、材料Ｈ１が９５体積％の割合で層に存在し、ＳＥＢ１が５体積％の割合で層に存在することを意味する。同様に、電子輸送層も二個の材料の混合物から成ってよい。

【０１９７】

ＯＬＥＤは、標準方法により特性決定される。この目的のために、電流/電圧/輝度特性線（ＩＵＬ特性線）から計算した、輝度の関数としてのエレクトロルミネセンススペクトル、電流効率（ｃｄ／Ａで測定）、パワー効率（Ｉｍ／Ｗで測定）および外部量子効率（ＥＱＥ、パーセントで測定）ならびに寿命が測定される。寿命は、輝度が一定の初期輝度$Ｉ_{0}$から一定の割合で低下した時間として定義される。ＬＤ５０は、前記寿命が、初期輝度が０．５$ｌ_{0}$（～５０％）、すなわち、たとえば、６０００ｃｄ／$ｍ^{2}$から３０００ｃｄ／$ｍ^{2}$に低下した時間であることを意味する。

【０１９８】

本発明の化合物は、特に、蛍光ドーパントのためのマトリックス材料（ホスト材料）として使用することができる。ここで、本発明による化合物Ｈ２およびＨ３が使用される。化合物Ｈ１、Ｈ４、Ｈ５およびＨ６は、先行技術にしたがう比較例として使用される。青色発光ドーパントＳＥＢ１を含むＯＬＥＤが示される。さらに、緑色発光ドーパントＳＥＧ１を含むＯＬＥＤが示される。ＯＬＥＤの結果は、表２に示される。例１～９は、先行技術にしたがう材料を含むＯＬＥＤを示し、比較例として役立つ。本発明によるＯＬＥＤ１０～２８は、式（Ｉ）の化合物の使用に関する優位性を示す。

【０１９９】

本発明による化合物の使用は、先行技術と比べて加工と材料安定性において改善が達成されることを可能とする。参照と比較して、電気特性は、少なくとも同等か、より良好である。

【０２００】

先行技術による化合物を含む素子と比べると、本発明の素子の電気特性データは、すべての場合で同等か、より良好である。その他の点では同一の構造を有するＨ２またはＨ３を使用する素子は、より長い駆動寿命とより高いパワー効率を示す。本発明による電荷輸送材料ＥＴＭ２もしくはＨＴＭ２を使用する素子は、より低い駆動電圧と増加した寿命を示す。

【０２０１】

表１：ＯＬＥＤの構造

【表１－１】

例	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
1 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (50:50) 30 nm	
2 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (25:75) 30 nm	
3 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
4 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	Alq 30 nm	LiF 1 nm
5 (comp.)	HTM1 20 nm		NPB 20 nm	H4:TER1 (85%:15%) 30 nm	Alq 20 nm	LiF 1 nm
6 (comp.)	HTM1 160 nm		EBM1 20 nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	
7 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEG1 (97%:3%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
8 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H5:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
9 (comp.)	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H6:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
10	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H3:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (50:50) 30 nm	

（つづく）

【表１－２】

（つづき）

11	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H3:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (25:75) 30 nm	
12	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H3:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
13	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H3:SEB1 (95%:5%) 20 nm	Alq 30 nm	LiF 1 nm
14	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (50:50) 30 nm	
15	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (25:75) 30 nm	
16	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
17	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2:SEB1 (95%:5%) 20 nm	Alq 30 nm	LiF 1 nm
18	HTM2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (50:50) 30 nm	
19	HTM2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:LiQ (25:75) 30 nm	
20	HTM2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm
21	HTM2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	Alq 30 nm	LiF 1 nm
22	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM2:LiQ (50:50) 30 nm	
23	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM2:LiQ (25:75) 30 nm	
24	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1 (95%:5%) 20 nm	ETM2 30 nm	LiQ 3 nm
25	HTM2 20 nm		NPB 20 nm	H4:TER1 (85%:15%) 30 nm	Alq 20 nm	LiF 1 nm
26	HTM2 160 nm		EBM1 20 nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	
27	HTM1 160 nm		EBM1 20 nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ETM2:LiQ (50%:50%) 40 nm	
28	HTM1 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2:SEG1 (97%:3%) 20 nm	ETM1 30 nm	LiQ 3 nm

【０２０２】

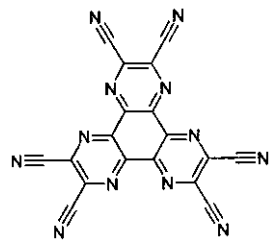
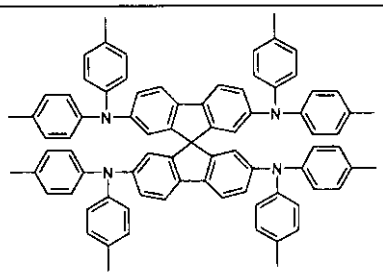
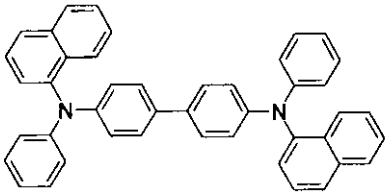
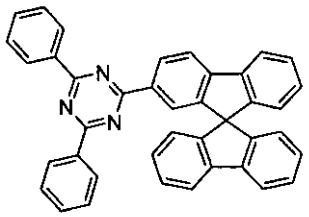
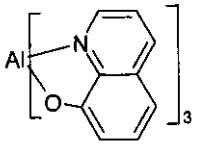
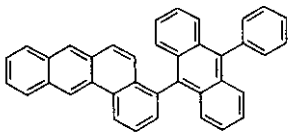
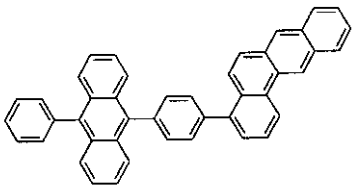
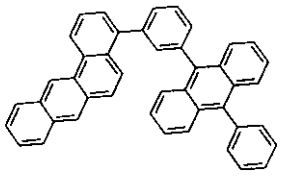
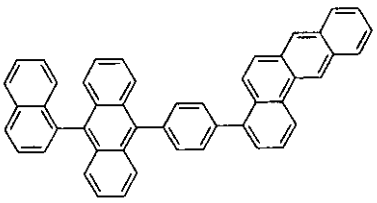
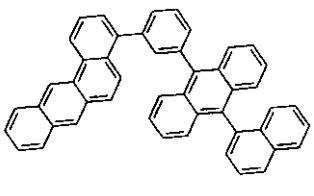
表２：ＯＬＥＤの結果

【表２】

例	1000 cd/m^2 での電圧[V]	1000 cd/m^2 での効率 [cd/A]	1000 cd/m^2 での効率 [lm/W]	CIE x/y at 1000 cd/m^2		LD50 I = 6000 cd/m^2
1 (comp.)	4.2	9.6	7.3	0.142	0.145	180
2 (comp.)	5.1	7.3	4.5	0.142	0.147	490
3 (comp.)	3.6	7.9	6.8	0.142	0.150	80
4 (comp.)	5.7	5.4	3.0	0.149	0.169	240
5 (comp.)	4.7	7.1	4.7	0.69	0.31	420
6 (comp.)	4.6	54	37	0.37	0.60	400*
7 (comp.)	3.5	20	18	0.26	0.67	310**
8 (comp.)	4.3	6.4	4.7	0.143	0.148	85
9 (comp.)	4.4	7.8	5.5	0.143	0.146	135
10	4.1	9.9	7.6	0.142	0.145	270
11	4.7	7.6	5.0	0.142	0.146	510
12	3.6	7.9	6.9	0.143	0.147	170
13	5.6	5.3	3.9	0.148	0.163	420
14	4.3	8.1	6.0	0.143	0.141	280
15	4.9	7.4	4.8	0.143	0.142	560
16	3.9	6.3	5.1	0.143	0.147	160
17	6.1	5.5	2.8	0.151	0.168	260
18	3.9	9.6	7.7	0.142	0.145	190
19	4.5	7.4	5.2	0.142	0.146	500
20	3.3	7.8	7.5	0.142	0.150	210
21	5.0	5.5	3.5	0.149	0.169	280
22	3.5	9.2	8.2	0.142	0.146	270
23	4.4	7.3	5.2	0.142	0.147	590
24	3.5	7.9	7.1	0.142	0.149	220
25	4.3	8.1	5.9	0.69	0.31	530
26	4.2	55	41	0.37	0.60	480*
27	4.0	59	46	0.37	0.60	430*
28	3.3	21	20	0.26	0.67	500**

【０２０３】
＊これら素子のために、寿命ＬＤ８０が、４０００ｃｄ／ｍ^{2}から決定される。
【０２０４】
＊＊これら素子のために、寿命ＬＤ８０が２５，０００ｃｄ／ｍ^{2}から決定される。
【０２０５】
表３：使用される材料の構造式

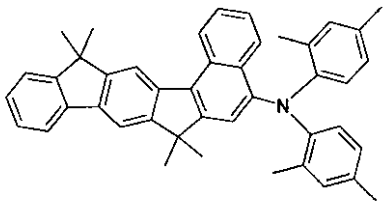
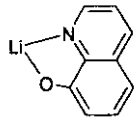
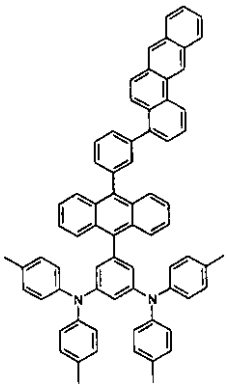
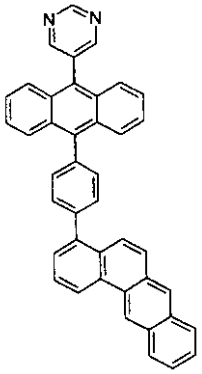
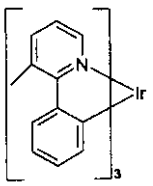
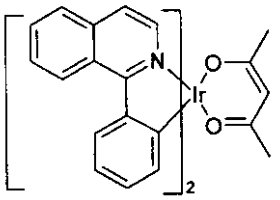
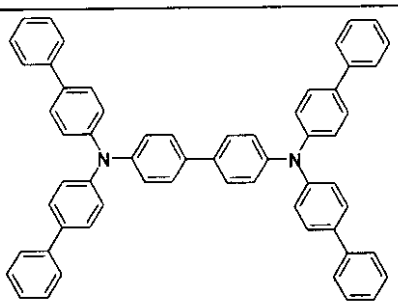
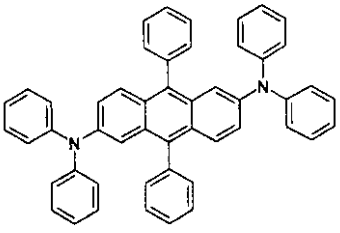
【表３－１】

	
HIL1	HTM1
	
NPB	ETM1/H4
	
Alq_3	H1
	
H2	H3
	
H5	H6

（つづく）

【表３－２】

（つづき）

	
SEB1	LiQ
	
HTM2	ETM2
	
TEG1	TER1
	
EBM1	SEG1

フロントページの続き

(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
(74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
(74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
(72)発明者 スプライツァー、ヒューベルト
ドイツ連邦共和国、６８５１９ フィールンハイム、ブルノータオトーシュトラーセ ２０
(72)発明者 シュバイガー、ヨヒェン
ドイツ連邦共和国、６０３１３ フランクフルト、フィールベラー・シュトラーセ ３４
(72)発明者 ベッカー、ハインリヒ
ドイツ連邦共和国、６５７１９ ホフハイム、イム・ロルスバハタル ３１
(72)発明者 フォゲス、フランク
ドイツ連邦共和国、６７０９８ バート・デュルクハイム、 バイトプラッツ ２
(72)発明者 ハイル、ホルガー
ドイツ連邦共和国、６０３８９ フランクフルト・アム・マイン、ハルガルテンシュトラーセ ６１

審査官 天野 皓己

(56)参考文献 特開２００６－１５１８４４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０５９７１３（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第０２１１２２１４（ＥＰ，Ａ１）
特開２００６－１７６４９３（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１２０５８２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３２９５８０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／００７５５３（WO，Ａ１）
特開２００７－２２７１５２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／１４５２３９（WO，Ａ１）
特開２００７－２７７１１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０６９５６６（WO，Ａ１）
国際公開第２００９／０６６６４１（WO，Ａ１）
特表２０１１－５２８０３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　１５／３８
Ｃ０９Ｋ　１１／０６
Ｈ０１Ｌ　５１／５０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）