

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6749999号  
(P6749999)

(45) 発行日 令和2年9月2日 (2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月14日 (2020.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

**C O 7 D 493/04** (2006.01)  
**H O 1 L 51/50** (2006.01)  
**C O 9 K 11/06** (2006.01)  
**C O 7 B 61/00** (2006.01)

C O 7 D 493/04 I O 1 A  
 C O 7 D 493/04 C S P  
 H O 5 B 33/14 B  
 H O 5 B 33/22 D  
 C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 15 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-506901 (P2018-506901)  
 (86) (22) 出願日 平成28年7月13日 (2016.7.13)  
 (65) 公表番号 特表2018-531890 (P2018-531890A)  
 (43) 公表日 平成30年11月1日 (2018.11.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/001205  
 (87) 国際公開番号 W02017/025165  
 (87) 国際公開日 平成29年2月16日 (2017.2.16)  
 審査請求日 令和1年7月16日 (2019.7.16)  
 (31) 優先権主張番号 15180777.3  
 (32) 優先日 平成27年8月12日 (2015.8.12)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 506427679  
 メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミッ  
 ト、ベシュレンクテル、ハフツング  
 Merck Patent GmbH  
 ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フラ  
 ンクフルター、シュトラッセ、250  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100082991  
 弁理士 佐藤 泰和  
 (74) 代理人 100105153  
 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

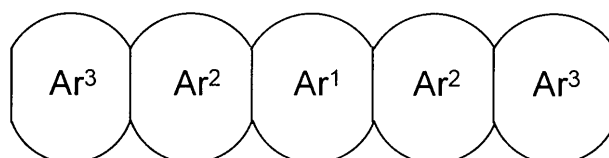
(54) 【発明の名称】 電子素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物。

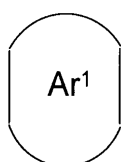
【化 1】



式 (I)

(式中、表れる変数は以下である：

【化 2】



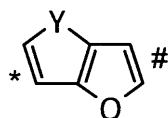
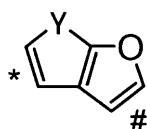
は、それぞれのケースにおいて、ラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよいベンゼンで  
 あり；

## 【化 3】



は、出現毎に同一であるかまたは異なり、式  $(Ar^2 - 1)$  または  $(Ar^2 - 2)$  の単位から選択され、

## 【化 4】

式  $(Ar^2-1)$ 式  $(Ar^2-2)$ 

(式中、\*が付された結合は、これを介して単位が基  $Ar^1$  へ縮合される結合であり、#が付された結合は、これを介して単位が基  $Ar^3$  に縮合される結合である)；

Y は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^2)_2$  または  $Si(R^2)_2$  であり；

## 【化 5】



は、出現毎に同一であるかまたは異なり、6～30の芳香族環原子を有する芳香族環系および5～30の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系（これらのそれぞれは、ラジカル  $R^3$  によって置換されていてもよい）から選択され；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル  $R^1$ 、 $R^2$  および/または  $R^3$  が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基、ならびに言及された芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、それぞれ、1以上のラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基中の1以上の  $CH_2$  基が、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  または  $SO_2$  によって置きかえられていてもよく；

10

20

30

40

50

$R^4$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $OR^5$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル $R^4$ が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基、ならびに言及された芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、それぞれ、1以上のラジカル $R^5$ によって置換されていてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基中の1以上の $CH_2$ 基が、 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ または $SO_2$ によって置換されていてもよく；

10

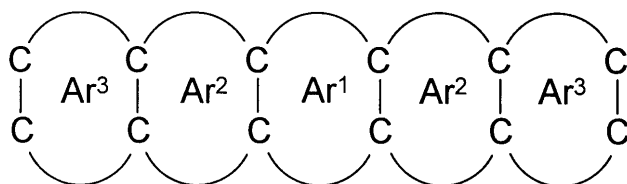
$R^5$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $CN$ 、1～20の炭素原子を有するアルキル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル $R^5$ が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル基、芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、 $F$ または $CN$ によって置換されていてもよい

## 【請求項2】

式(I-C)に一致することを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

20

## 【化6】



式(I-C)

(式中、表れる変数は請求項1に記載のとおりである)

30

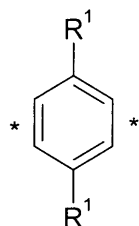
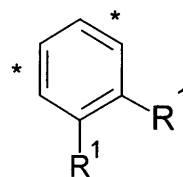
## 【請求項3】

中心を通り、かつ長尺分子の長手方向軸に対して直角である鏡面に関して対称であることを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

## 【請求項4】

$Ar^1$  が、式( $Ar^1-1$ )および( $Ar^1-2$ )のうちの1つに一致することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化7】

式( $Ar^1-1$ )式( $Ar^1-2$ )

40

(式中、\*が付された結合は、これを介して当該基 $Ar^1$ が2つの隣接する基 $Ar^2$ へ結合される結合であり、ここで、 $R^1$ は請求項1に記載のとおりである)

## 【請求項5】

$Ar^2$  が請求項1に示される式( $Ar^2-1$ )基から選択されることを特徴とする、請

50

求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

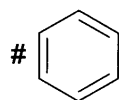
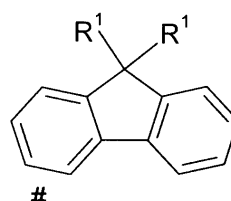
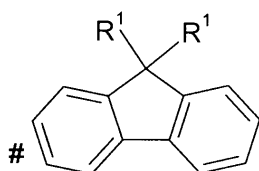
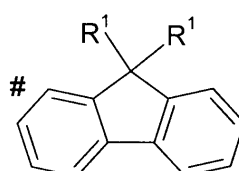
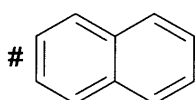
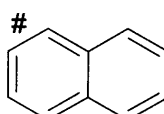
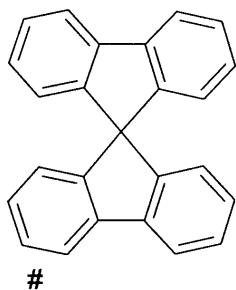
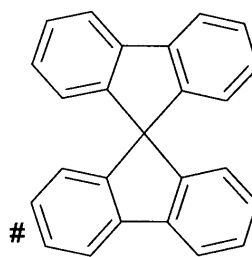
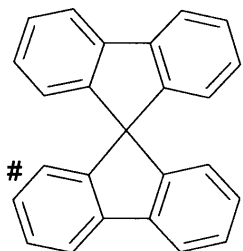
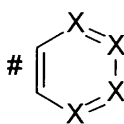
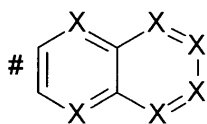
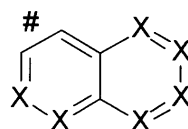
【請求項 6】

基 Y が  $C(R^2)_2$  であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

基  $Ar^3$  が、出現毎に同一であるかまたは異なり、以下の基から選択されることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 8 - 1】

式 (Ar<sup>3</sup>-1)式 (Ar<sup>3</sup>-2)式 (Ar<sup>3</sup>-3)式 (Ar<sup>3</sup>-4)式 (Ar<sup>3</sup>-5)式 (Ar<sup>3</sup>-6)式 (Ar<sup>3</sup>-7)式 (Ar<sup>3</sup>-8)式 (Ar<sup>3</sup>-9)式 (Ar<sup>3</sup>-10)式 (Ar<sup>3</sup>-11)式 (Ar<sup>3</sup>-12)

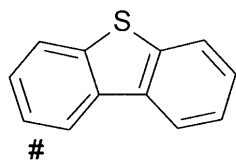
10

20

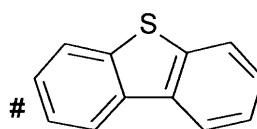
30

40

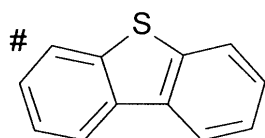
【化 8 - 2】



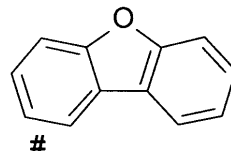
式 (Ar³-13)



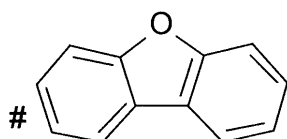
式 (Ar³-14)



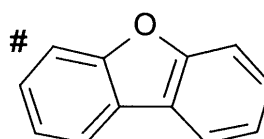
式 (Ar³-15)



式 (Ar³-16)



式 (Ar³-17)



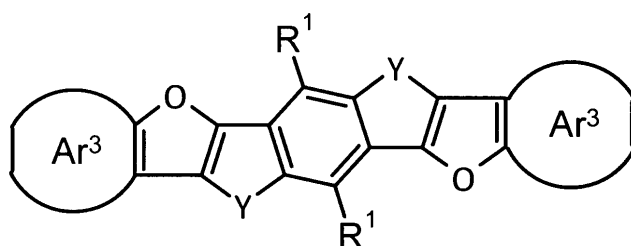
式 (Ar³-18)

(式中、#が付された結合は、これを介して当該基  $Ar^1$  が隣接する基  $Ar^2$  に縮合される結合であり、ここで基は非置換として示される位置でラジカル  $R^3$  によって置換されていてもよく、かつ、ここで、Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、Nまたは  $CR^3$  である)

【請求項 8】

式 (I-1) に一致することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 9】



式 (I-1)

(式中、表れる記号は、請求項 1 に記載のとおりである)

【請求項 9】

化合物の三重項準位の値が、化合物の一重項準位の値の  $1/2$  よりも大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の化合物を調製する方法であって、化合物が記載の順序で行われる以下のステップによって形成されることを特徴とする、方法。

i) それぞれフラン基を含む 2 つの化合物と、 $Ar^1$  単位を含む化合物との間での有機金属カップリング反応、

ii)  $Ar^1$  単位に結合されたエステル基のその後の還元、そして化合物中には同一の  $Ar^1$  単位に結合されたターシャリーアルコール基が存在し、そして最後に、

i i i)  $\text{Ar}^1$  単位とフラン環との間にアルキレン架橋を形成するための、このターシャリーアルコール基の閉環反応。

【請求項 1 1】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer であって、ポリマー、オリゴマー、または dendrimer への結合が、式 (I) 中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  または  $\text{R}^3$  によって置換されている任意の位置で存在していてもよい、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer。

【請求項 1 2】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 1 1 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer、および少なくとも 1 つの溶媒を含んでなる配合物。

10

【請求項 1 3】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 1 1 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer を含んでなる、有機集積回路 (OIC)、有機電界効果トランジスタ (OFEET)、有機薄膜トランジスタ (OTFT)、有機発光トランジスタ (OLET)、有機太陽電池 (OSC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (OFQD)、有機発光電子化学電池 (OLEC)、有機レーザーダイオード (O-laser)、および有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) からなる群から選択される、電子素子。

20

【請求項 1 4】

アノード、カソード、発光層、および所望によりさらなる有機層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子から選択される、請求項 1 3 に記載の電子素子であって、少なくとも 1 つの化合物、または少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer が発光層中の 2 以上の発光化合物との組み合わせでマトリックス化合物として存在するか、または発光層中の 1 以上のマトリックス化合物との組み合わせで発光化合物として存在するか、またはアノードと発光層の間に配置された層中の正孔輸送化合物として存在することを特徴とする、電子素子。

【請求項 1 5】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の化合物、または請求項 1 1 に記載のオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer の、電子素子における使用。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、以下に詳細に示される式 (I) に記載のヘテロ芳香族化合物に関するものであり、これは、電子素子における機能性材料としての使用に適している。

【0002】

本発明によれば、「電子素子」という用語は、通常、有機材料を含む電子素子を意味するものと解される。これは、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) を意味するものと解される。

【0003】

特に幅広い商業的利用 (例えば、ディスプレイや光源として) を考慮すると、電子素子のパフォーマンスデータに関して、原則としてさらなる改良が必要である。これに関して、特に重要であるのは、電子素子の寿命、効率および作動電圧ならびに達成される色価 (colour value) である。特に青色蛍光発光 OLED の場合、素子の効率および寿命ならびに放射光強度に関して、改良の余地がある。

40

【0004】

前述の改良を達成するための重要となる出発点は、電子素子の発光層中のマトリックスとして、好ましくは蛍光発光体化合物との組み合わせで、使用される化合物の選択である。ここで、特に興味深いのは、化合物が三重項-三重項消滅 (TTA) を許容することである。素子の効率が結果として改善されるからである。

50

## 【0005】

本発明の意味において、発光層中のマトリックスは、素子の発光層中で存在するが、発光化合物ではない、つまり発光層中の発光において、たとえ存在したとしても重要ではないものとして含まれる、化合物を意味するものと解される。

## 【0006】

相応して、発光化合物は、素子の作動時に光を発する、発光層中の化合物を意味するものと解される。本発明によれば、用語「蛍光発光体」は、典型的には、光が一重項状態から放たれる場合の化合物を含む。

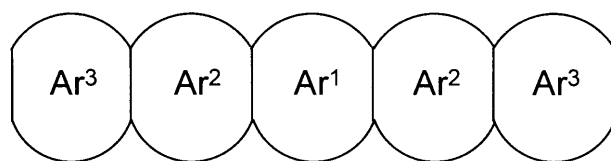
## 【0007】

本発明の意味において、以下に記載の式（I）の化合物が電子素子の機能性材料として非常に適しており、特に高い量子効率、深い青色カラーコーディネート、および素子の長寿命をもたらすことがわかった。さらに、化合物は高耐熱性である。さらに、化合物は、低三重項準位であり、それゆえ、三重項－三重項消滅が起こるOLEDの発光層中のマトリックス材料として特に適しているのである。

## 【0008】

それゆえ、本発明は式（I）の化合物を提供するものである。

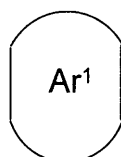
## 【化1】



式 (I)

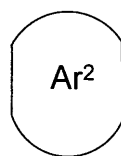
（式中、表れる変数は以下である：

## 【化2】



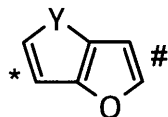
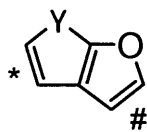
は、それぞれのケースにおいて、ラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよいベンゼンであり；

## 【化3】



は、出現毎に同一であるかまたは異なり、式  $(Ar^2 - 1)$  または  $(Ar^2 - 2)$  の単位から選択され、

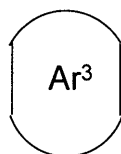
## 【化 4】

式 (Ar<sup>2</sup>-1)式 (Ar<sup>2</sup>-2)

(式中、\*が付された結合は、これを介して単位が基 A r <sup>1</sup> へ縮合される結合であり、#が付された結合は、これを介して単位が基 A r <sup>3</sup> に縮合される結合である)；

Y は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C (R <sup>2</sup>) <sub>2</sub> または S i (R <sup>2</sup>) <sub>2</sub> であり；

## 【化 5】



は、出現毎に同一であるかまたは異なり、6～30の芳香族環原子を有する芳香族環系および5～30の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系（これらのそれぞれは、ラジカル R <sup>3</sup> によって置換されていてもよい）から選択され；

R <sup>1</sup>、R <sup>2</sup>、R <sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、C (=O) R <sup>4</sup>、CN、S i (R <sup>4</sup>) <sub>3</sub>、N (R <sup>4</sup>) <sub>2</sub>、P (=O) (R <sup>4</sup>) <sub>2</sub>、O R <sup>4</sup>、S (=O) R <sup>4</sup>、S (=O) <sub>2</sub> R <sup>4</sup>、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル R <sup>1</sup>、R <sup>2</sup> および／または R <sup>3</sup> が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基、ならびに言及された芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、それぞれ、1以上のラジカル R <sup>4</sup> によって置換されていてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基中の1以上のCH<sub>2</sub>基が、-R<sup>4</sup>C=C R<sup>4</sup>-、-C≡C-、S i (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=NR<sup>4</sup>、-C(=O)O-、-C(=O)NR<sup>4</sup>-、NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、-O-、-S-、SOまたはSO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよく；

R <sup>4</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、C (=O) R <sup>5</sup>、CN、S i (R <sup>5</sup>) <sub>3</sub>、N (R <sup>5</sup>) <sub>2</sub>、P (=O) (R <sup>5</sup>) <sub>2</sub>、O R <sup>5</sup>、S (=O) R <sup>5</sup>、S (=O) <sub>2</sub> R <sup>5</sup>、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル R <sup>4</sup> が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキニル基、ならびに言及された芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、それぞれ、1以上のラジカル R <sup>5</sup> によって置換されていてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、およびアルキ

10

20

30

40

50

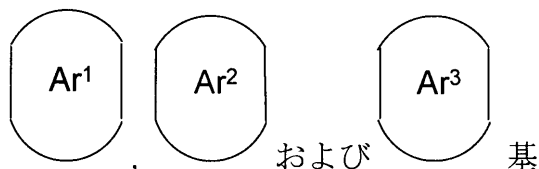
ニル基中の1以上の $\text{CH}_2$ 基が、 $-\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^5-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^5$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$ 、 $\text{NR}^5$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^5)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $\text{SO}$ または $\text{SO}_2$ によって置換されていてもよく；

$\text{R}^5$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $\text{H}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、1～20の炭素原子を有するアルキル基、6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～40の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル $\text{R}^5$ が互いに結合され、環を形成していてもよく；ここで、言及されたアルキル基、芳香族環系およびヘテロ芳香族環系は、 $\text{F}$ または $\text{CN}$ によって置換されていてもよい)

【0009】

明確にするために、

【化6】



は、今後図記号なしで、つまり、単に、それぞれ「 $\text{Ar}^1$ 」、「 $\text{Ar}^2$ 」、および「 $\text{Ar}^3$ 」と、言及する。

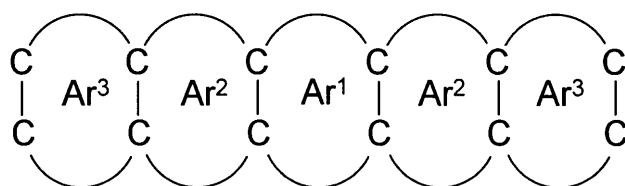
【0010】

2つのベンゼン環が共通の結合を介して縮合されナフチル基を形成するように、2つの隣接する $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ または $\text{Ar}^3$ 単位は、常に、共通の結合を介して互いに縮合される。

【0011】

好ましくは、基 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ および $\text{Ar}^3$ が互いに縮合される結合は、2つの炭素原子、好ましくは2つの $\text{sp}^2$ -混成炭素原子、の間の結合である。よって、式(I)は、以下の好ましい式(I-C)に一致する。

【化7】



式(I-C).

【0012】

本発明の意味において、アリール基は、6～40の芳香族環原子を含み、ヘテロ原子を含まない。本発明の意味において、アリール基は、単一の芳香族環（すなわち、ベンゼン）または縮合芳香族多環（例えば、ナフタレン、フェナントレン、またはアントラセン）を意味するものと解される。本発明の意味において、縮合芳香族多環は、互いに縮合された2以上の単一の芳香族環からなる。環の間の縮合は、ここでは、環が少なくとも1つの端を互いに共有していることを意味するものと解される。

【0013】

本発明の意味において、ヘテロアリール基は、5～40の芳香族環原子を含み、そのうち少なくとも1つはヘテロ原子である。ヘテロアリール基のヘテロ原子は好ましくは $\text{N}$ 、 $\text{O}$ および $\text{S}$ から選択される。本発明の意味において、ヘテロアリール基は、単一のヘテロ芳香族環（例えば、ピリジン、ピリミジンまたはチオフェン）、または縮合ヘテロ芳香族多環（例えば、キノリンまたはカルバゾール）を意味するものと解される。本発明の意味において、縮合ヘテロ芳香族多環は、互いに縮合された2以上の単一のヘテロ芳香族環か

10

20

30

40

50

らなる。環の間の縮合は、ここでは、環が少なくとも1つの端を互いに共有していることを意味するものと解される。

#### 【0014】

アリールまたはヘテロアリール基（それぞれのケースにおいて上述のラジカルによって置換されていてもよく、任意の位置で芳香族もしくはヘテロ芳香族環系に結合されていてもよい）は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、トリフェニレン、フルオラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5, 6-キノリン、ベンゾ-6, 7-キノリン、ベンゾ-7, 8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロキサゾール、フェナントロキサゾール、イソキサゾール、1, 2-チアゾール、1, 3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3-オキサゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジオゾール、1, 3, 4-オキサジオゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5-テトラジン、1, 2, 3, 4-テトラジン、1, 2, 3, 5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

#### 【0015】

本発明の意味において、芳香族環系は、その環系中に6～40の炭素原子を含み、芳香族環原子としてヘテロ原子を含まない。よって、本発明の意味において、芳香族環系はヘテロアリール基を含まない。本発明の意味において、芳香族環系は、必ずしもアリール基のみ含む系だけではなく、複数のアリール基が非芳香族単位（例えば、1以上の所望により置換されているC、Si、N、OまたはS原子）により結合されていてもよい系をも意味するものと解される。

このケースにおいて、非芳香族単位は、好ましくは、芳香族環系全体のH以外の原子の総数に対して、H以外の原子が10%よりも少ない。よって、例えば、9, 9'-スビロピフルオレン、9, 9'-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、およびスチルベン等の系は、本発明の意味において、芳香族環系を意味するものと解され、2以上のアリール基が、例えば直鎖または環状の、アルキル、アルケニル、もしくはアルキニル基によって、またはシリル基によって、結合されている系と同様である。さらに、2以上のアリール基が互いに単結合を介して結合されている系、例えばビフェニルおよびターフェニルのような系も、本発明の意味において、芳香族環系であると解される。

#### 【0016】

本発明の意味において、ヘテロ芳香族環系は、その環系中に5～40の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1つがヘテロ原子である。ヘテロ芳香族環系のヘテロ原子は好ましくはN、OまたはSから選択される。ヘテロ芳香族環系は、上記の芳香族環系と同様に定義されるが、芳香族環原子のうちの1つとして少なくとも1つのヘテロ原子を含まなければならないことが異なる。よって、本発明の定義による芳香族環系とは、芳香族環原子としてヘテロ原子を含めることができない点で異なる。

#### 【0017】

6～40の芳香族環原子を有する芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有する

ヘテロ芳香族環系は、特に、上記のアリール基およびヘテロアリール基、ならびにビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル、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、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、およびインデノカルバゾール、またはそれらの基の組み合わせに由来する基であると解される。

#### 【0018】

本発明の意味において、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、および3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキル基、および2～40の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（これらは、さらにそれぞれのH原子またはCH<sub>2</sub>基がラジカルの定義のもとで上記で述べられた基によって置換されていてもよい）は、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、またはオクチニルラジカルを意味するものと解される。

#### 【0019】

1～20の炭素原子を有するアルコキシまたはチオアルコキシ基（これらは、それぞれのH原子またはCH<sub>2</sub>基がラジカルの定義のもとで上記で述べられた基によって置き換えられていてもよい）は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオを意味するものと解される。

#### 【0020】

本発明の意味において、2以上のラジカルが共に環を形成してもよい、という用語は、とりわけ、2つのラジカルが、化学結合によって互いに結合されることを意味するものと解される。しかしながら、さらに、上述の用語は、2つのラジカルのうちの1つが水素である場合に、2つめのラジカルがその水素原子が結合された位置で結合し、環を形成することを意味するものとも解される。

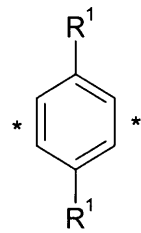
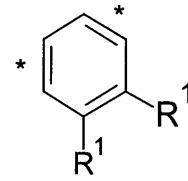
#### 【0021】

好ましくは、式(I)の化合物が、中心を通り、特に基Ar<sup>1</sup>の中心を通り、かつ長尺分子(elongated molecular)の長手方向軸に対して直角である鏡面に関して対称である。これは、中心、つまり基Ar<sup>1</sup>からそれぞれ見て、右手側と左手側が同一であることを意味する。より好ましくは、このことは、基本骨格だけでなく、化合物全体（つまり、置換基も含めて）に適用される。しかしながら、一般式は、非対称化合物、特に、式(I)の基本骨格に関して対称であるが、全体としてはそれらの置換基によって非対称であるものも含む。

## 【0022】

好ましくは、 $Ar^1$  は、以下に示される式 ( $Ar^1-1$ ) および ( $Ar^1-2$ ) のうちの1つに一致する。

## 【化8】

式 ( $Ar^1-1$ )式 ( $Ar^1-2$ )

10

式中、\*が付された結合は、これを介して当該基  $Ar^1$  が2つの隣接する基  $Ar^2$  へ縮合される結合である。

## 【0023】

式 ( $Ar^1-1$ ) および ( $Ar^1-2$ ) の中では、特に好ましくは式 ( $Ar^1-1$ ) である。

## 【0024】

好ましくは、式 ( $Ar^1-1$ ) および ( $Ar^1-2$ ) において、基  $R^1$  がHである。

20

## 【0025】

好ましくは、 $Ar^2$  は、式 ( $Ar^2-1$ ) 基から選択される。

## 【0026】

好ましくは、基Yは、 $C(R^2)_2$  である。特に好ましくは、式 ( $Ar^2-1$ ) に一致する  $Ar^2$  の選択、同時に  $C(R^2)_2$  としてのYの選択である。

## 【0027】

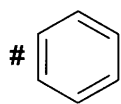
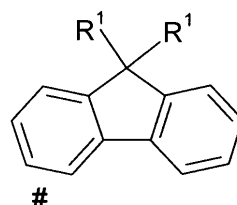
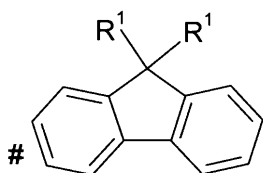
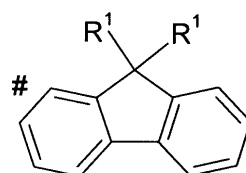
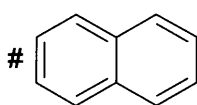
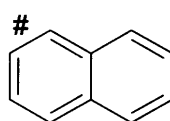
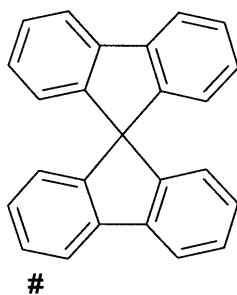
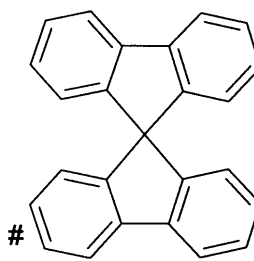
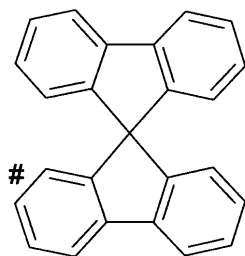
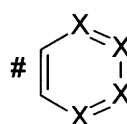
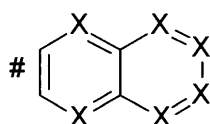
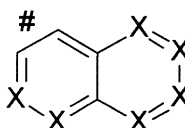
好ましくは、 $Ar^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フルオレン、スピロビフルオレン、インデノフルオレン、ナフタレン、およびアントラセン（これらのそれぞれは、ラジカル  $R^3$  によって置換されていてもよい）から選択される。これらのうち、特に好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、およびスピロビフルオレン（これらのそれぞれは、ラジカル  $R^3$  によって置換されていてもよい）である。

30

## 【0028】

好ましい基  $Ar^3$  は、以下の基から選択される。

【化 9 - 1】

式 (Ar<sup>3</sup>-1)式 (Ar<sup>3</sup>-2)式 (Ar<sup>3</sup>-3)式 (Ar<sup>3</sup>-4)式 (Ar<sup>3</sup>-5)式 (Ar<sup>3</sup>-6)式 (Ar<sup>3</sup>-7)式 (Ar<sup>3</sup>-8)式 (Ar<sup>3</sup>-9)式 (Ar<sup>3</sup>-10)式 (Ar<sup>3</sup>-11)式 (Ar<sup>3</sup>-12)

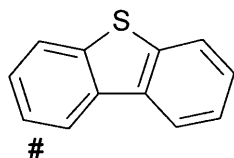
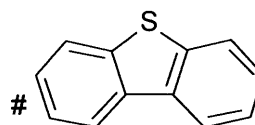
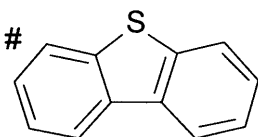
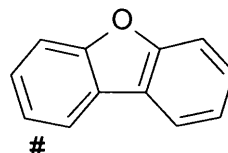
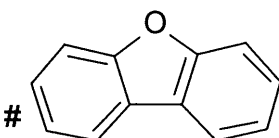
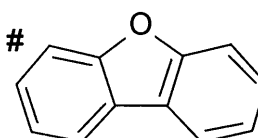
10

20

30

40

## 【化 9 - 2】

式 (Ar<sup>3</sup>-13)式 (Ar<sup>3</sup>-14)式 (Ar<sup>3</sup>-15)式 (Ar<sup>3</sup>-16)式 (Ar<sup>3</sup>-17)式 (Ar<sup>3</sup>-18)

式中、#が付された結合は、これを介して当該基  $Ar^1$  が隣接する基  $Ar^2$  に縮合される結合であり、ここで基は非置換として示される位置でラジカル  $R^3$  によって置換されていてもよく、かつ、ここで、Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、Nまたは  $CR^3$  である

## 【0029】

好ましくは、6員環中で3以下の基XがNである。さらに好ましくは、2以下の隣接する基XがNである。

## 【0030】

好ましい基  $R^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、CN、1～20の炭素原子を有するアルキル基、6～30の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～30の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル  $R^1$  が互いに結合され、環を形成していてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル基、芳香族環系、およびヘテロ芳香族環系が  $R^4$  によって置換されていてもよく、好ましくはFまたはCNによって置換されている。

## 【0031】

好ましい基  $R^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、3～20の炭素原子を有する分岐もしくは環状のアルキル基、6～18の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～18の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系（ここで、言及された基はラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよい）から選択される。特に好ましい基  $R^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、およびフェニル（これらのそれぞれは、ラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよく、好ましくは非置換である）から選択される。

## 【0032】

好ましい基  $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、CN、1～20の炭素原子を有するアルキル基、6～30の芳香族環原子を有する芳香族環系、および5～30の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系から選択され；ここで、2以上のラジカル  $R^3$  は、互いに結合され、環を形成していてもよく；かつ、ここで、言及されたアルキル基

10

20

30

40

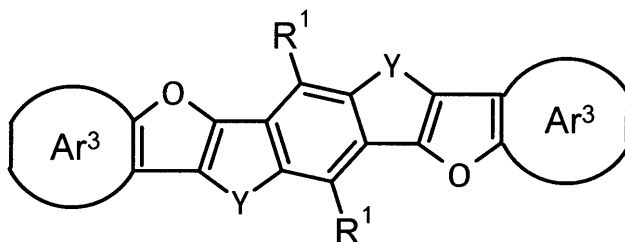
50

、芳香族環系、およびヘテロ芳香族環系が  $R^4$  によって置換されていてもよく、好ましくは F または CN によって置換されている。

【0033】

好ましい式 (I) の形態は、以下の式に一致する。

【化10】



10

式 (I-1)

式中、表れる記号は上記に記載のとおりであり、ここで、基  $Y$  は好ましくは  $C(R^2)_2$  であり、かつ、ここで、基  $Ar^3$  は好ましくは上記に記載の式 ( $Ar^3-1$ ) ~ ( $Ar^3-9$ ) 基に一致する。

【0034】

好ましい式 (I-1) において、基  $Ar^3$  は、式 (I) で説明されたように、共通の結合を介してフラン単位に縮合される。

20

【0035】

好ましくは、変数基は上記に記載の好ましい形態が式 (I-1) に適用される。

【0036】

本発明による特に好ましい化合物の形態は、以下の複合の状態が適用される形態である：

－基本骨格は式 (I-1) に一致する；

－ $Y$  は  $C(R^2)_2$  である；

－基  $Ar^3$  は、式 ( $Ar^3-1$ ) ~ ( $Ar^3-9$ ) から選択される式、好ましくは式 ( $Ar^3-1$ ) に一致する。

30

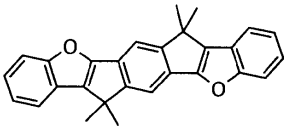
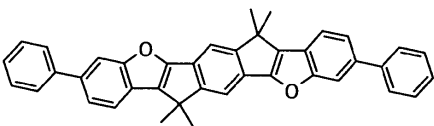
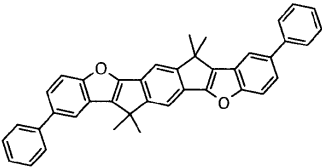
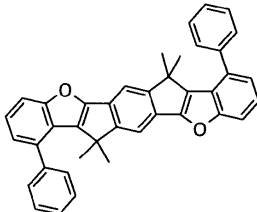
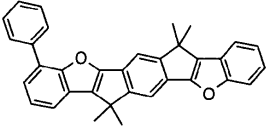
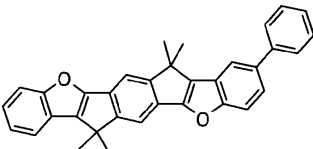
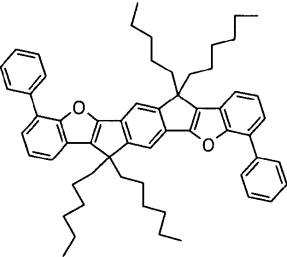
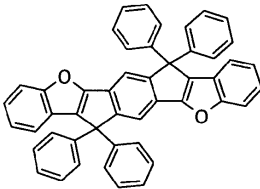
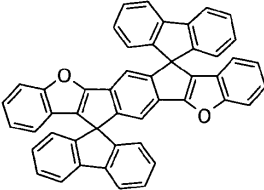
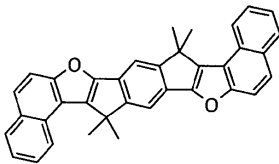
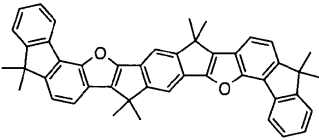
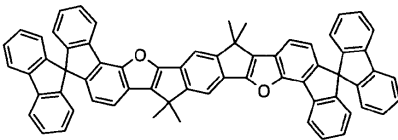
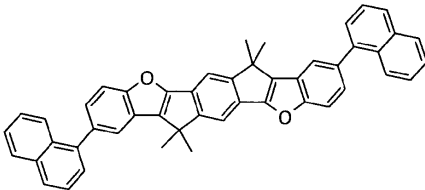
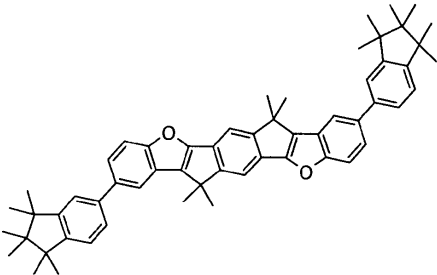
【0037】

式 (I) の化合物は、好ましくは、三重項準位の値が、化合物の一重項準位の値の  $1/2$  よりも大きいことを特徴とする。一重項エネルギー準位および三重項エネルギー準位の値は、WO 2015/036080 の実施例、セクション A) に記載されたような、量子力学的計算によって計算される。

【0038】

以下の化合物は、式 (I) の化合物の例である。

【化 1 1 - 1】

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| (1)                                                                                 | (2)                                                                                  |
|    |    |
| (3)                                                                                 | (4)                                                                                  |
|    |    |
| (5)                                                                                 | (6)                                                                                  |
|   |   |
| (7)                                                                                 | (8)                                                                                  |
|  |  |
| (9)                                                                                 | (10)                                                                                 |
|  |  |
| (11)                                                                                | (12)                                                                                 |
|  |  |
| (13)                                                                                | (14)                                                                                 |

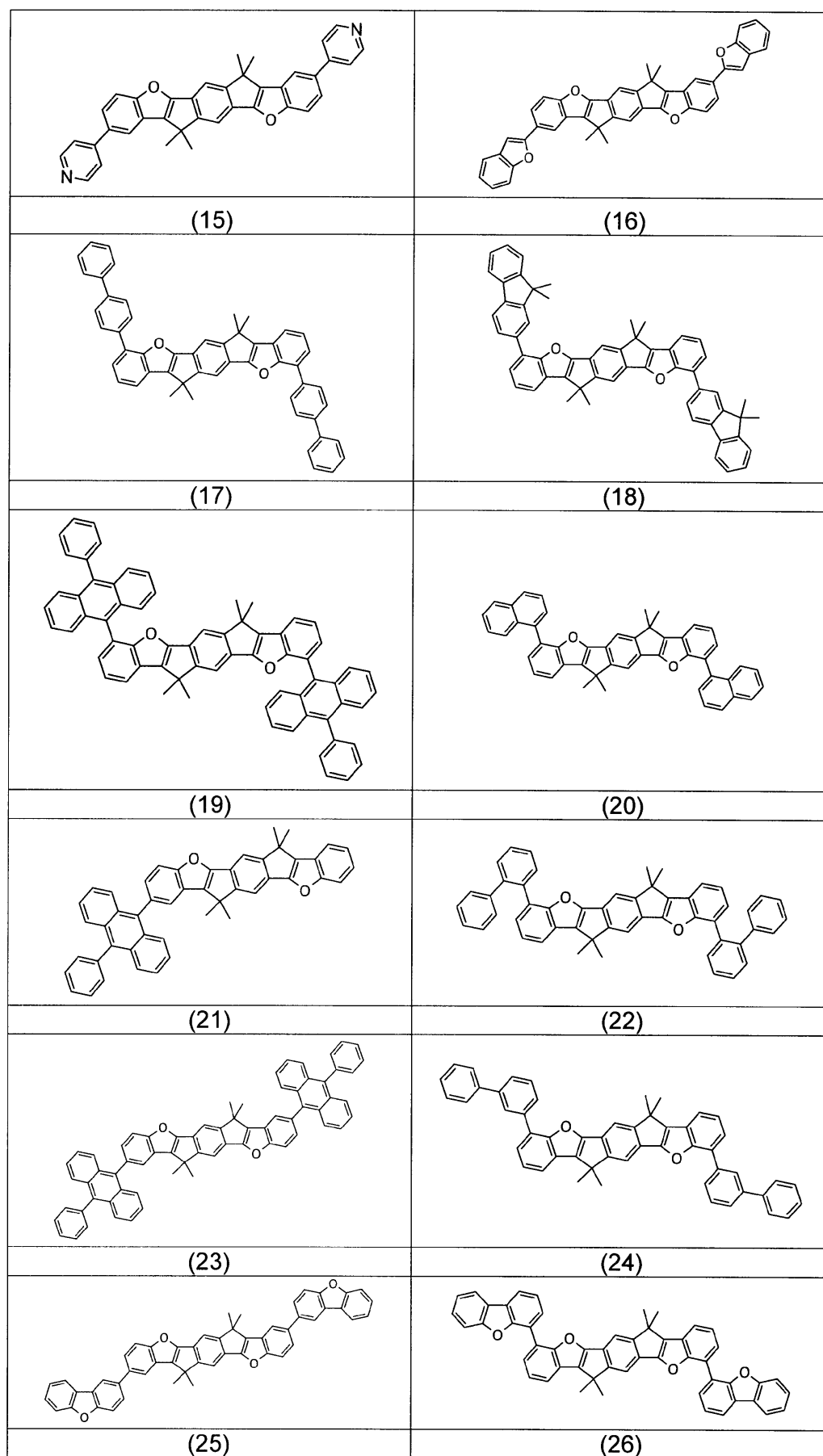
10

20

30

40

【化 1 1 - 2】



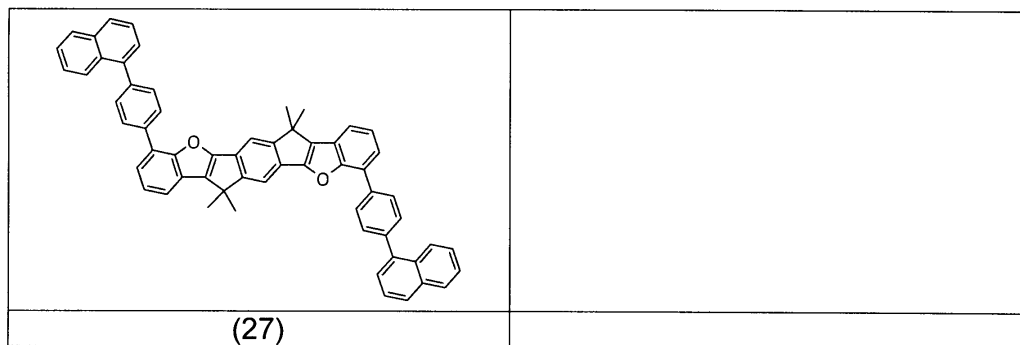
10

20

30

40

## 【化 1 1 - 3】



10

## 【0039】

本発明による化合物は、例えば、以下のように調製されうる（A-1）の実施例の一般的なスキームを参照）：

## 【0040】

この目的のために、第1ステップにおいて、2つのフラン含有基 I（これは  $Ar^3$  単位も含んでいてもよい）が中央の  $Ar^1$  単位に有機金属カップリング反応で結合される。ここで、中央単位は、二官能基であり、よって、2当量のフラン含有化合物が1当量の中央  $Ar^1$  単位に反応するのである。

## 【0041】

第2のステップにおいて、2回起こり、 $Ar^2$  単位を形成する、閉環反応が準備される。これは、好ましくはアルキルマグネシウム化合物によって、 $Ar^1$  単位の2つのエステル基を還元し、ターシャリーアルコール基を生じさせることによって起こる。

20

## 【0042】

第3のステップにおいて、2回起こる閉環反応が酸の添加により実行される。これによって、式（I）の化合物の基本骨格が得られる。A-2の一般的スキームで示されるように、これは、好ましくは臭素化および続いて有機金属カップリング反応による芳香族基の導入によって、さらに修飾される。

## 【0043】

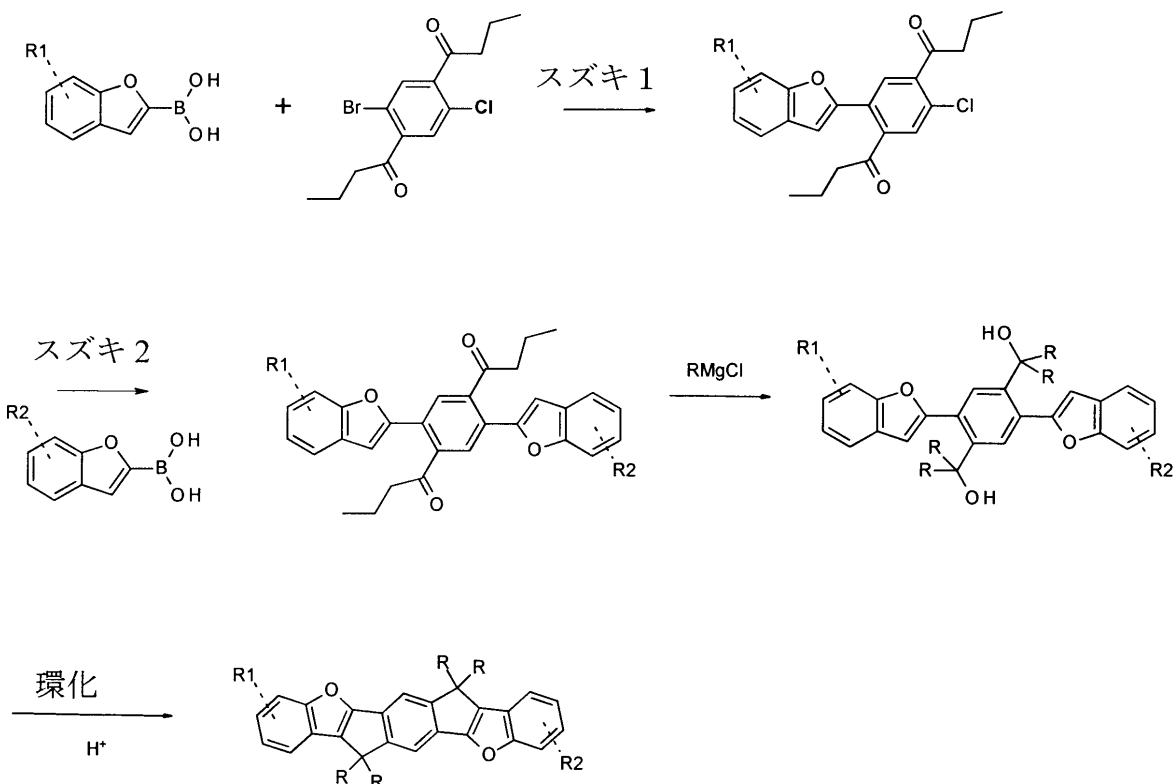
シリル架橋基（ $Y = Si(R^2)_2$ ）を含む式（I）の化合物の合成は、例えば、Q. -W. Zhang et al.、Synlett 2015、26、1145-1152 に記載の方法によって、もたらされうる。

30

## 【0044】

非対称に置換された化合物を合成するために（以下のスキームを参照）、2つの異なるハロゲン基によって置換されたテレフタル酸から進めることも可能であり、これはまず1つのベンゾフラン単位が、次に2つめのベンゾフラン単位が順番に結合される。さらなるステップ（ターシャリーアルコールへの還元および酸の働きによる閉環）は、対称な誘導体として、A-1）のスキームに示されたものに対応する。このように、2つの末端ベンゾフラン基に異なる置換基を有する化合物を得ることも可能である。

## 【化 1 2】



10

20

R1、R2、R=任意の有機ラジカル

## 【0045】

それゆえ、本発明は、式（I）の化合物の調製方法を提供するものでもあり、記載の順序で行われる以下のステップによって化合物が形成されることを特徴とする。

i) それぞれフラン基を含む2つの化合物と、A r<sup>1</sup>単位を含む化合物との間での有機金属カップリング反応、

i i) A r<sup>1</sup>単位に結合されたエステル基のその後の還元、そして化合物中には同一のA r<sup>1</sup>単位に結合されたターシャリーアルコール基が存在し、そして最後に、

i i i) A r<sup>1</sup>単位とフラン環との間にアルキレン架橋を形成するための、このターシャリーアルコール基の閉環反応。

30

## 【0046】

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

40

## 【0047】

それゆえ、本発明は、さらに、1以上の式（I）の化合物を含む、オリゴマー、ポリマー、または dendroliマーに関するものであり、ここで、ポリマー、オリゴマー、または dendroliマーへの結合は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、またはR<sup>4</sup>によって置換された式（I）の、任意の位置に配置されていてもよい。式（I）の化合物の結合に応じて、化合物は、オリゴマーまたはポリマーの側鎖の一部であるか、または主鎖の一部である。本発明の意味において、オリゴマーは、少なくとも3つのモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明の意味において、ポリマーは、少なくとも10のモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明によるポリマー、オリゴマー、また

50

はデンドリマーは、共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。本発明によるオリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分岐状、または樹枝状であってもよい。直鎖状に結合された構造において、式（I）の単位は、直接互いに結合されていてもよいし、二価基を介して、例えば置換または非置換のアルキレン基、ヘテロ原子、または二価の芳香族もしくはヘテロ芳香族基を介して、互いに結合されていてもよい。分岐状または樹枝構造において、例えば、3以上の式（I）の単位が、三価または多価基（例えば三価または多価芳香族もしくはヘテロ芳香族基）を介して、結合され、分岐もしくは樹枝状の、オリゴマーまたはポリマーとなってもよい。

**【0048】**

式（I）の単位を含む対応するポリマーは、例えば、三重項－三重項消滅のための三重項制御ポリマーとして使用されうる。式（I）の基は、同等の方法において、アントラセン基に置きかえられていてもよい。

10

**【0049】**

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

**【0050】**

オリゴマーまたはポリマーを調製するために、本発明のモノマーは、単重合されるか、またはさらなるモノマーと共重合される。適切で好ましいモノマーは、フルオレン（例えば、EP842208またはWO2000/022026）、スピロビフルオレン（例えば、EP707020、EP894107またはWO06/061181）、パラフェニレン（例えばWO1992/18552）、カルバゾール（例えばWO04/070772またはWO2004/113468）、チオフェン（例えばEP1028136）、ジヒドロフェナントレン（例えばWO2005/014689またはWO2007/006383）、シスーおよびトランスーインデノフルオレン（例えばWO2004/041901またはWO2004/113412）、ケトン（例えばWO2005/040302）、フェナントレン（例えばWO2005/104264またはWO2007/017066）、またはこれらの単位の複数から選択される。ポリマー、オリゴマー、およびデンドリマーは、さらなる単位、例えば発光（燐光または蛍光）単位（例えば、ビニルトリアリールアミン（例えばWO2007/068325）または燐光発光金属錯体（例えば、WO2006/003000））、および／または電荷輸送単位、特にトリアリールアミンに基づくもの、を含んでもよい。

20

30

**【0051】**

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

**【0052】**

（A）スズキ重合；

（B）ヤマモト重合；

（C）スティル（STILLE）重合；および

（D）ハートウィグ－ブッフバルト（HARTWIG－BUCHWALD）重合。

40

**【0053】**

それらの方法により重合が行われうる方法およびその後、反応媒体から分離され、精製されうる方法は、当業者に知られており、文献に開示されている（例えば、WO2003/048225、WO2004/037887およびWO2004/037887）。

**【0054】**

本発明による化合物の液相からの加工（例えばスピンコーティングまたは印刷法による）には、本発明による化合物の配合物が必要である。これらの配合物は、例えば、溶液、分散液またはエマルジョンであり得る。この目的のためには、好ましくは、2以上の溶剤の混合物を使用してもよい。適当で、好ましい溶剤は、例えばトルエン、アニソール、o－

50

、m-、もしくはp-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ベラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(1)-フェンコン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3, 4-ジメチルアニソール、3, 5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、 $\alpha$ -テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インダン、メチルベンゾエート、NMP、p-シメン、フェネトール、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1, 1-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタンまたはこれらの溶剤の混合物である。

10

**【0055】**

それゆえ、本発明は、さらに、少なくとも1つの式(I)の化合物、または少なくとも1つの式(I)の単位を含む、ポリマー、オリゴマー、もしくはデンドリマー、および少なくとも1つの溶剤、好ましくは有機溶剤を含んでなる、配合物、特に溶液、分散液またはエマルジョン、に関するものである。この種の溶剤を調製する方法は、当業者に知られており、例えば、WO2002/072714、WO2003/019694およびそれらの中で引用されている文献に記載されている。

20

**【0056】**

本発明による化合物は、電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)での使用に適している。置換基に応じて、この化合物はさまざまな機能および層で採用される。

**【0057】**

本発明による化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の任意の機能で採用される。例えば、マトリックス材料、発光材料、正孔輸送材料、または電子輸送材料として、である。好ましくは、発光層(好ましくは蛍光発光層)におけるマトリックス材料としての使用、OLEDの正孔輸送層における正孔輸送材料としての使用、および発光層における発光材料としての(好ましくは青色蛍光材料としての)使用である。

30

**【0058】**

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

40

**【0059】**

本発明は、さらに、少なくとも1つの式(I)の化合物を含んでなる電子素子に関するものである。電子素子は、好ましくは、上記で示された素子から選択される。特に好ましくは、アノード、カソード、および少なくとも1つの発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であり、少なくとも1つの有機層が少なくとも1つの式(I)の化合物を含んでなることを特徴とする。さらに特に好ましくは、アノード、カソード、および少なくとも1つの式(I)の化合物を含んでなる少なくとも1つの発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

**【0060】**

50

カソード、アノードおよび発光層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらなる層を含んでいてもよい。これらは、例えば、それぞれのケースにおいて、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷発生層（IDMC2003、Taiwan；Session 21 OLED（5）、T. Matsumoto、T. Nakada、J. Endo、K. Mori、N. Kawamura、A. Yokoi、J. Kido、Multi-photon Organic EL Device Having Charge Generation Layer）および／または有機もしくは無機p／n接合から選択される。

#### 【0061】

10

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

#### 【0062】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、2以上の発光層を含んでいてもよい。このケースにおいて、これらの発光層は、より好ましくは、全体として380nm～750nm複数の発光極大を有し、その結果、全体として白色光を生じる。つまり、蛍光または燐光を発することができ、青色、黄色、緑色、橙色、赤色光を発する、さまざまな発光化合物が発光層中で使用される。特に好ましくは、三層系（すなわち3つの発光層を有する系）であり、それらの層のうち少なくとも1つが好ましくは少なくとも1つの式（I）の化合物を含んでなり、三層が青色、緑色、橙色または赤色発光を行う（基本構造は、例えばWO2005／011013を参照）。白色光の発生には、色を発する複数の発光化合物に代わりに、幅広い波長範囲で発光するそれぞれ使用される発光化合物もまた、適切かもしれないことに留意すべきである。代替で、および／または付加的に、本発明による化合物は、この種の有機エレクトロルミネッセンス素子における、正孔輸送層またはその他の層に存在していてもよい。

20

#### 【0063】

本発明による化合物は、発光化合物のためのマトリックス材料として、好ましくは青色発光化合物、より好ましくは青色蛍光発光化合物として、使用されることに特に適している。

30

#### 【0064】

化合物が発光層中のマトリックス化合物として使用される場合に、三重項ー三重項消滅または三重項ー三重項融合が許容されることが好ましい。それぞれのケースにおいて、2つの三重項状態が合わさって1つの一重項状態を形成するメカニズムを意味するものと解され、これによって、一重項OLEDの効率が増加する。それゆえ、式（I）の化合物が発光層中でマトリックス材料として使用される場合に、発光層に隣接する層の材料の三重項準位が、式（I）の化合物の三重項準位よりも高いことが好ましい。発光層中の式（I）の化合物と共に存在する発光化合物の三重項準位が、式（I）の化合物の三重項準位よりも高いことがさらに好ましい。

40

#### 【0065】

本発明による化合物がマトリックス材料として使用される場合に、当業者に知られた任意の発光化合物と組み合わせて使用されることが可能である。好ましくは、以下に記載の好ましい発光化合物、特に好ましくは以下に記載の好ましい蛍光化合物、と組み合わせて使用されることである。

#### 【0066】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層が発光化合物およびマトリックス化合物の混合物を含んでなる場合に、以下が適用される：

発光層の混合物における発光化合物の比率は、好ましくは0.1％～50.0％であり

50

、より好ましくは0.5～20.0%であり、最も好ましくは1.0～10.0%である。それに対応して、マトリックス材料の比率は、好ましくは50.0～99.9%であり、より好ましくは80.0～99.5%であり、最も好ましくは90.0～99.0%である。

【0067】

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

【0068】

本発明のさらに好ましい形態において、式(I)の化合物が正孔輸送層における正孔輸送材料として使用される。アノードと発光層の間に、配置される任意の層があってよく、例えば、正孔注入層、正孔輸送層または電子ブロック層である。好ましくは、正孔輸送層、つまり正孔注入層と電子ブロック層または発光層の間の層、である。

10

【0069】

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

【0070】

20

式(I)の化合物が発光層における発光化合物として使用される場合に、青色蛍光発光化合物であることが好ましい。このケースにおいて、発光層において少なくとも1つのさらなる化合物(マトリックス化合物)と組み合わせで使用されることが好ましい。このケースにおいて、上記の好ましい形態は、式(I)の発光化合物およびマトリックス化合物の比率に適用される。発光化合物としての機能において、式(I)の化合物と組み合わせるための好ましいマトリックス化合物は、後述のマトリックス化合物の好ましい分類から選択される。

【0071】

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

30

【0072】

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

【0073】

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

40

【0074】

上述の燐光発光化合物例は、WO2000/70655、WO2001/41512、WO2002/02714、WO2002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO2005/033244、WO2005/019373およびUS2005/0258742に開示される。通常、燐光OLEDの従来技術で使用されるように、また有機エレクトロルミネッセンス素子の分野における当業者に知られるように、あらゆる燐光錯体は、本発明による素子における使用に適している。当業者であれば、発明的な工夫無しに、OLEDにおける発明による化合物と組み合わせ、さらなる燐光錯体を使用することもできるであろう。

【0075】

50

好ましい蛍光発光体は、本発明による化合物以外に、アリールアミン類から選択される。本発明の意味において、アリールアミンは、窒素に直接結合する、3つの置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を意味するものと解される。好ましくは、少なくとも1つの、これらの芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、縮合環系であり、より好ましくは14の芳香族環原子を有する。それらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレナミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセナミンおよび芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、ジアリールアミノ基が、好ましくは9位で、アントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解される。芳香族アントラセンジアミンは、2つのジアリールアミノ基が、好ましくは9、10位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解される。芳香族の、ピレナミン、ピレンジアミン、クリセナミンおよびクリセンジアミンは、それと同様に定義され、ここでジアリールアミノ基は、好ましくは1位もしくは1、6位でピレンに結合されている。さらに好ましい発光体は、インデノフルオレンアミンまたはインデノフルオレンジアミン（例えば、WO 2006/108497またはWO 2006/122630による）、ベンゾインデノフル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（例えば、WO 2008/006449による）および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（例えば、WO 2007/140847による）、およびWO 2010/012328に開示される縮合アリール基を含むインデノフルオレン誘導体である。WO 2012/048780およびWO 2013/185871に開示されるピレンアリールアミンも同様に好ましい。WO 2014/037077に開示されるベンゾインデノフルオレンアミン、WO 2014/106522で開示されるベンゾフルオレンアミン、およびWO 2014/111269に開示される拡張されたインデノフルオレンも、同様に好ましい。

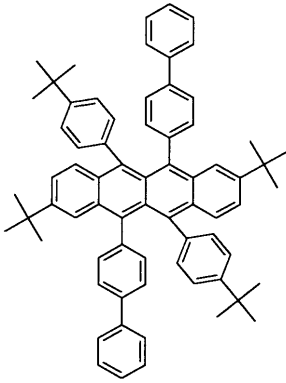
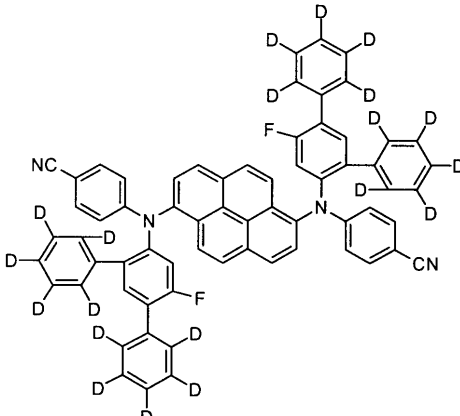
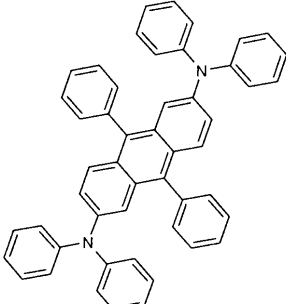
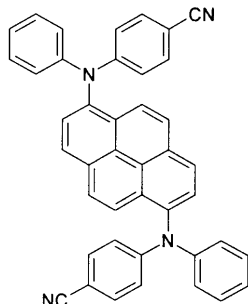
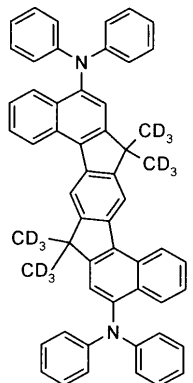
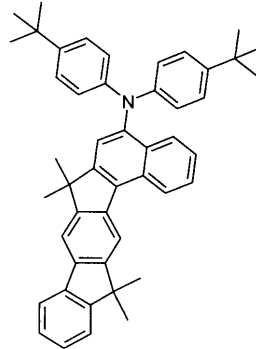
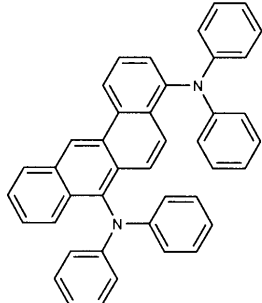
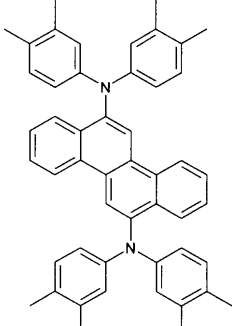
10

20

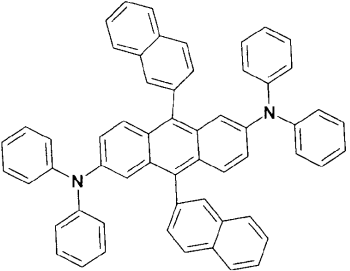
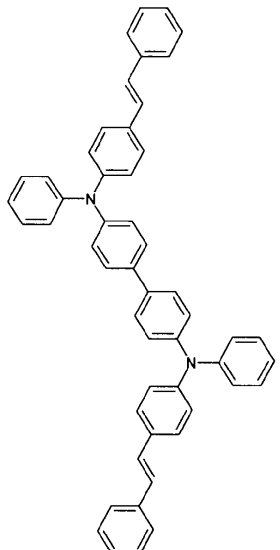
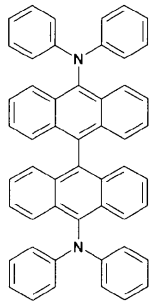
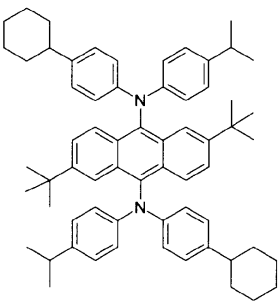
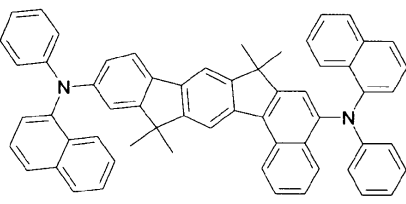
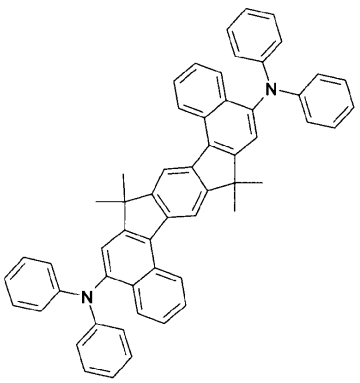
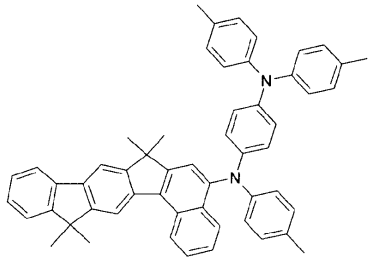
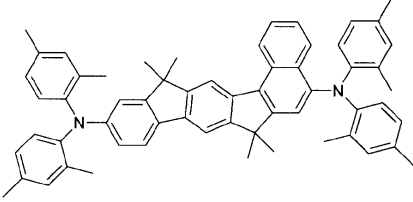
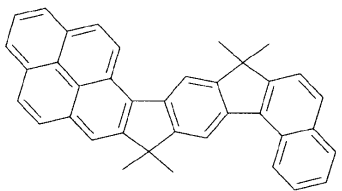
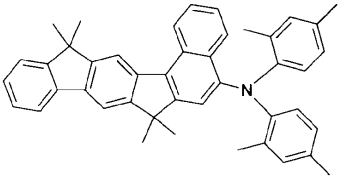
**【0076】**

好ましい蛍光発光化合物は、以下の表に示される：

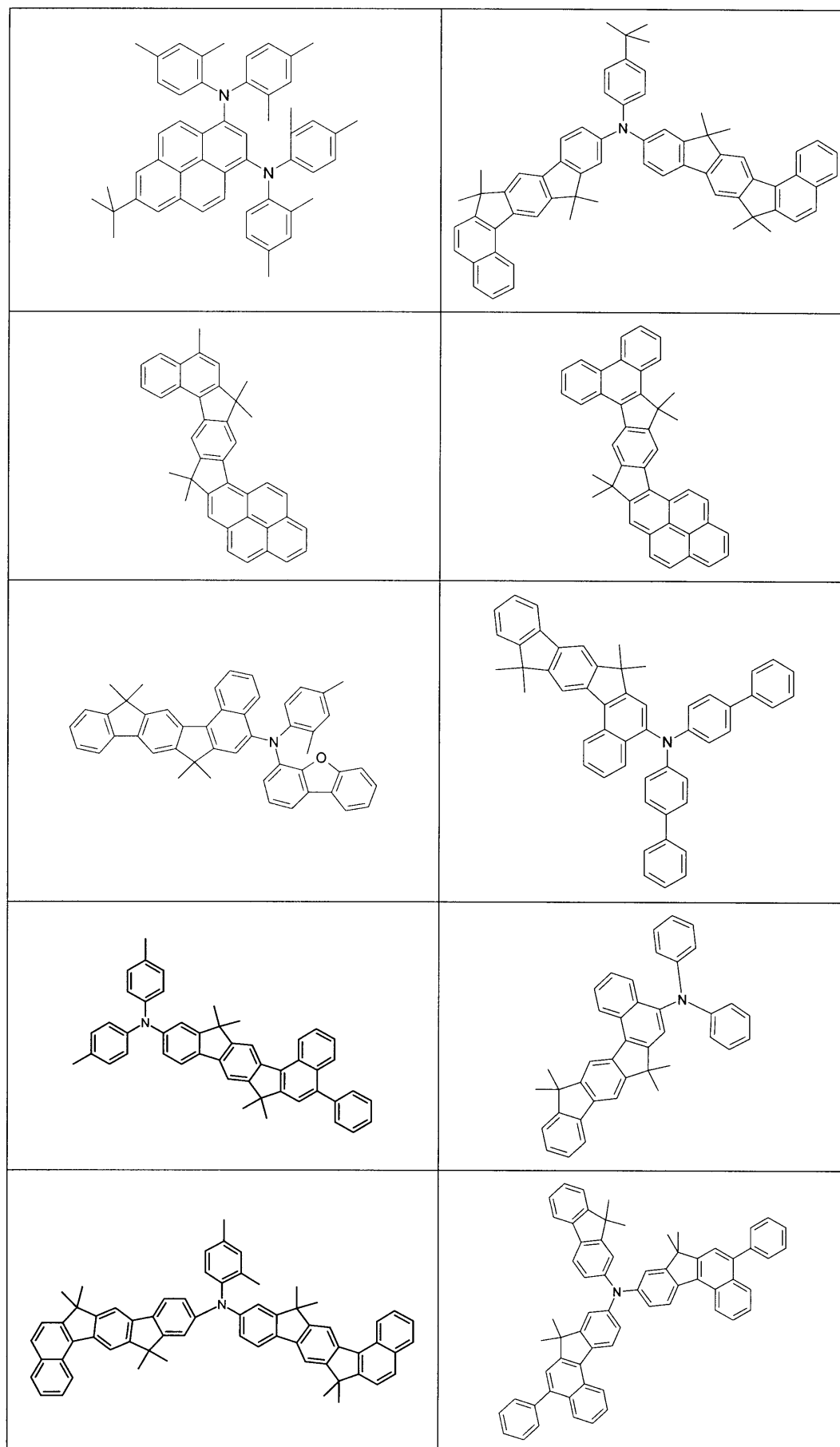
【化 1 3 - 1】

|                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with six tert-butylphenyl groups attached to the fluorene core.</p>                                                   |  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with multiple deuterium (D) and cyano (CN) groups attached to the fluorene core.</p> | 10 |
|  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two diphenylamino groups attached to the fluorene core.</p>                                                      |  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two 4-cyanodiphenylamino groups attached to the fluorene core.</p>              | 20 |
|  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two diphenylamino groups and four deuterated methyl (CD<sub>3</sub>) groups attached to the fluorene core.</p> |  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two 4-tert-butylphenyl groups attached to the fluorene core.</p>              | 30 |
|  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two diphenylamino groups attached to the fluorene core.</p>                                                    |  <p>Chemical structure of a fluorene derivative with two 3,5-dimethylphenyl groups attached to the fluorene core.</p>              | 40 |

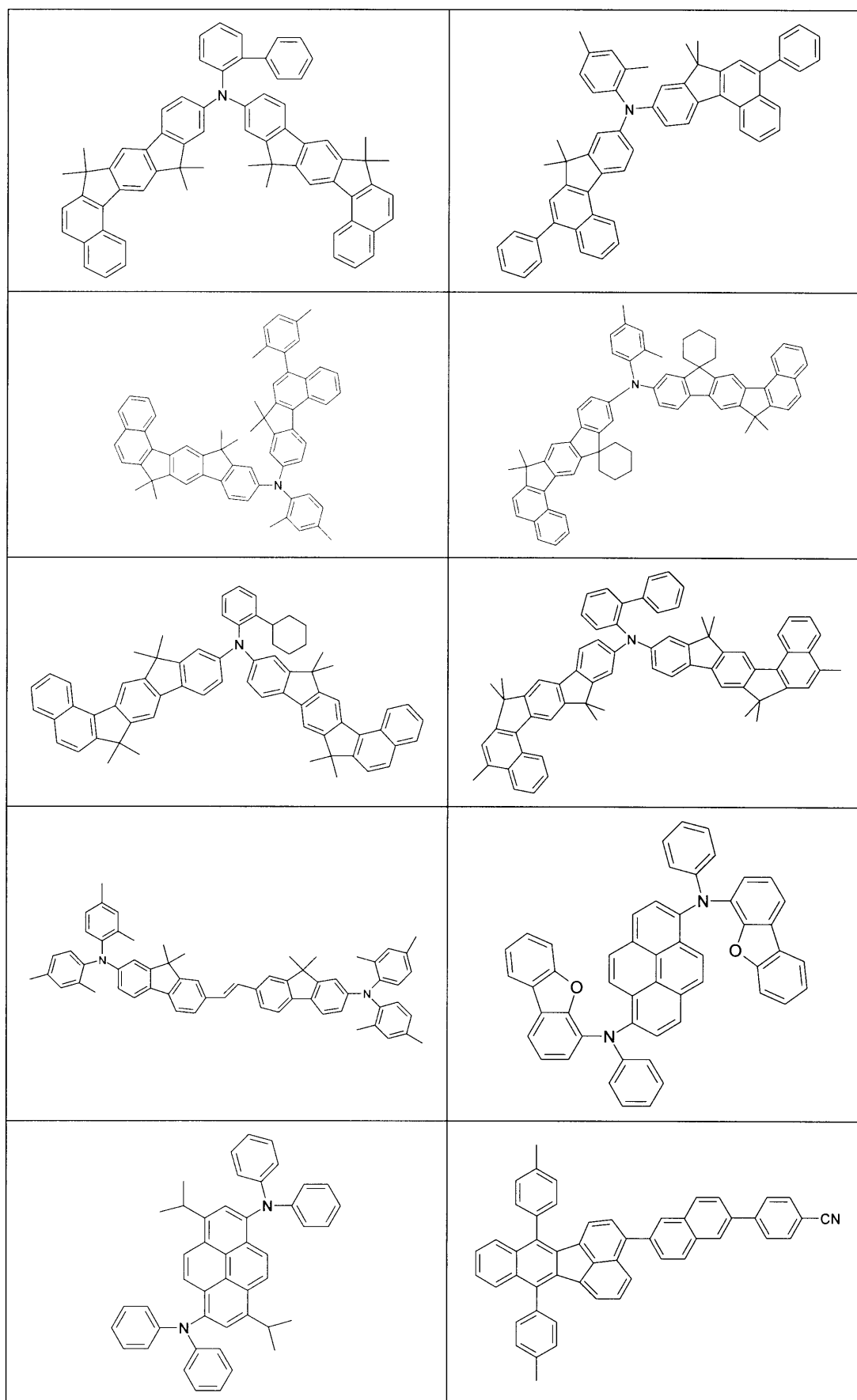
【化 1 3 - 2】

|                                                                                     |                                                                                      |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    |    | 10 |
|   |   | 20 |
|  |  | 30 |
|  |  | 40 |
|  |  |    |

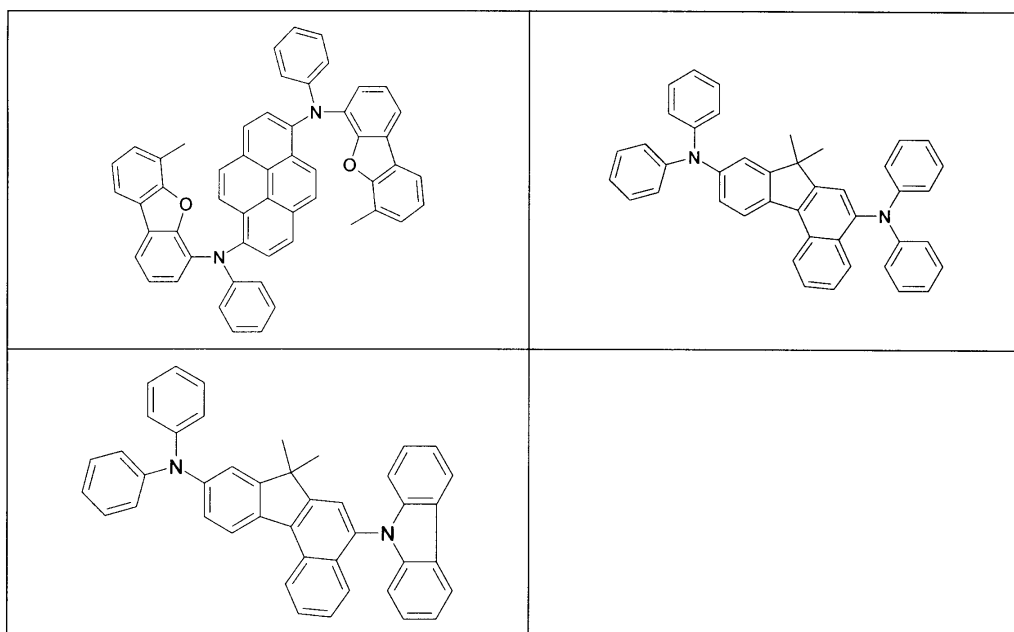
【化 1 3 - 3】



【化 1 3 - 4】



## 【化 13-5】



10

## 【0077】

20

燐光発光化合物のための好ましいマトリックス材料は、芳香族アミン、特にトリアリールアミン（例えばUS2005/0069729による）、カルbazool誘導体（例えば、CBP、N,N-ビスカルbazolリルビフェニル）またはWO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527またはWO2008/086851による化合物、架橋カルbazool誘導体（例えば、WO2011/088877およびWO2011/128017による）、インデノカルbazool誘導体（例えば、WO2010/136109およびWO2011/000455による）、アザカルbazool誘導体（例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160による）、WO2007/063754またはWO2008/056746による）、ケトン（例えば、WO2004/093207またはWO2010/006680による）、ホスフィンオキシド、スルホキシド、およびスルホン（例えば、WO2005/003253による）、オリゴフェニレン、バイポーラマトリックス材料（例えば、WO2007/137725による）、シラン（例えば、WO2005/111172による）、アザボロールまたはボロン酸エステル（例えば、WO2006/117052による）、トリアジン誘導体（例えば、WO2010/015306、WO2007/063754またはWO2008/056746による）、亜鉛錯体（例えば、EP652273またはWO2009/062578による）、アルミニウム錯体（例えば、Balq）、ジアザシロール誘導体およびテトラアザシロール誘導体（例えば、WO2010/054729による）、ならびにジアザホスホール誘導体（例えば、WO2010/054730による）である。

30

40

## 【0078】

蛍光発光化合物と組み合わせて使用される好ましいマトリックス材料は、式(I)の化合物以外では、オリゴアリーレン類（例えば、EP676461による2,2',7,7'-テトラフェニルスピロビフルオレン、またはジナフチルアントラセン）、特に縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（例えば、EP676461によるDPVBiまたはスピロDPVBi）、ポリポダル金属錯体（例えば、WO2004/081017による）、正孔伝導性化合物（例えば、WO2004/058911による）、電子伝導性化合物、特にケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（例えば、WO2005/084081およびWO2005/084082による）、アトロプ異性体（例えば、WO2006/048268による）、ボロン酸誘導体（例えば、WO2

50

006/117052による)またはベンゾアントラセン(例えば、WO2008/145239による)から選択される。特に好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンまたはこれらの化合物のアトロブ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドから選択される。特に非常に好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンまたはこれらの化合物のアトロブ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類から選択される。本発明の意味において、オリゴアリーレンは、少なくとも3つのアリールまたはアリーレン基が互いに結合された化合物を意味するものと解される。

#### 【0079】

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層、電子ブロック層または電子輸送層で使用されうる、適切な電荷輸送材料は、例えば、Y. Shirotaら、Chem. Rev. 2007、107(4)、953-1010で開示される化合物、または従来技術のこれらの層に使用される他の材料である。

#### 【0080】

本発明によるエレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送、正孔注入または電子輸送層において、式(I)の化合物とは別に、使用されうる好ましい正孔輸送材料の例は、インデノフルオレンアミン誘導体(例えば、WO06/122630またはWO06/100896)、EP1661888に開示されるアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体(例えば、WO01/049806による)、縮合芳香族環を含むアミン誘導体(例えば、US5,061,569)、WO95/09147に開示されるアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO08/006449による)、ジベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO07/140847による)、スピロビフルオレンアミン(例えば、WO2012/034627またはWO2013/120577による)、フルオレンアミン(例えば、WO2014/015937、WO2014/015938およびWO2014/015935による)、スピロビベンゾピランアミン(例えば、WO2013/083216による)、およびジヒドロアクリジン誘導体(例えば、WO2012/150001による)である。

#### 【0081】

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

#### 【0082】

好ましいアノードは、仕事関数の高い材料を含んでなる。好ましくは、アノードは真空に対し4.5eVよりも大きい仕事関数を有する。まず、高い酸化還元電位を有する金属はこの目的に合う。例えば、Ag、PtまたはAuである。次に、金属/金属酸化物電極(例えば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)もまた好ましい。いくつかの用途において、少なくとも1つの電極は、透明または部分的に透明であるべきである。有機材料(有機太陽電池)の放射または発光(OLED、O-laser)を可能にするためである。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の高い混合金属酸化物である。特に好まし

10

20

30

40

50

くは、イリジウムスズ酸化物（ITO）またはインジウムスズ酸化物（IZO）である。さらに、好ましいものとして、伝導性のドーパされた有機材料、特に導電性ドーパされたポリマー、が挙げられる。

**【0083】**

本発明による素子の寿命は、水および／または空気の下で短縮されるため、素子は、適切に（用途に応じて）構造化され、接点を提供され、最後に密封される。

**【0084】**

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

10

**【0085】**

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

**【0086】**

20

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が溶液、例えばスピコーティング、任意の印刷プロセス（例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷またはオフセット印刷）、特に好ましくはLITI（光誘導熱画像化、熱転写印刷）またはインクジェット印刷、によって製造されることを特徴とする。こ

**【0087】**

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

**【0088】**

式（I）の化合物は溶解性に優れているため、式（I）の化合物を1以上含む層が溶液から適用されることが好ましい。これは、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層において好ましい。

30

**【0089】**

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

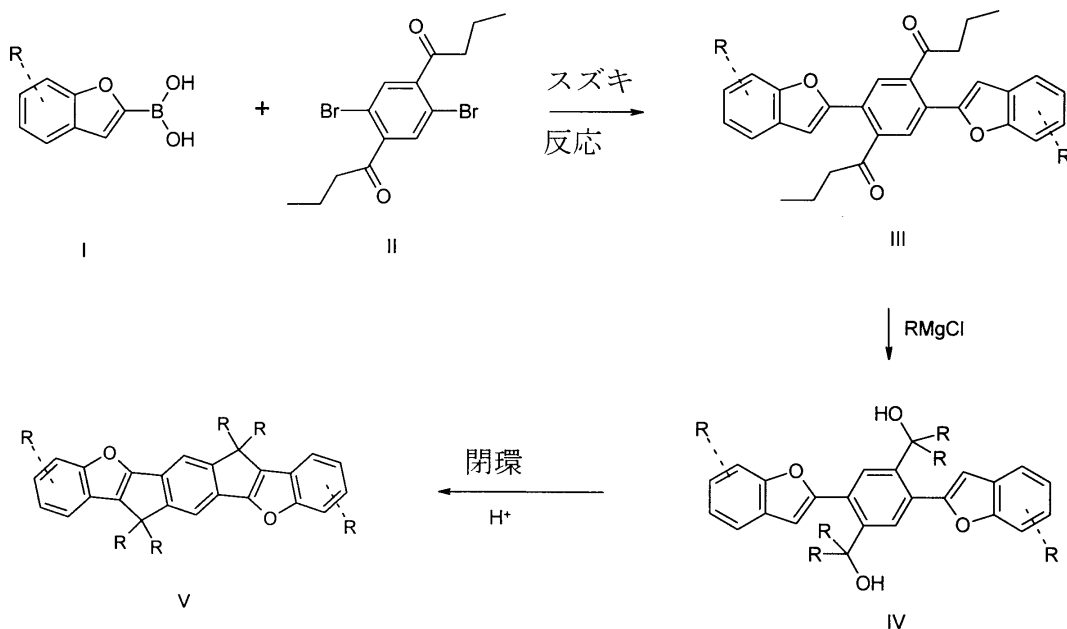
**【0090】**

実施例

A) 合成例

A-1) 化合物の基本骨格の合成

## 【化 1 4】



10

## 【0091】

A-1-1) 化合物 I の合成：

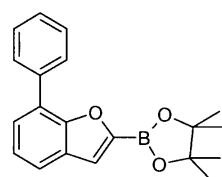
20

R = Hである化合物 (I a) は市販されている。R ≠ Hである類似の化合物は、市販されていないが、以下の方法またはWO2012/165612A1、A. S. K. Hashmi、Tetrahedron、65 (2009) 9021-9029、またはOrg. Biomol. Chem. 2014、12、4747-4753に開示された方法によって、得られる：

## 【0092】

R ≠ Hである場合 (例えば、以下に示される化合物 I b)、合成は以下のように行われる：

## 【化 1 5】



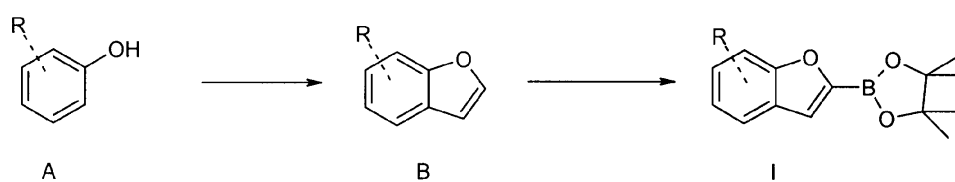
Ib

30

## 【0093】

A-1-1-1) タイプ I の化合物の合成の一般的スキーム

## 【化 1 6】

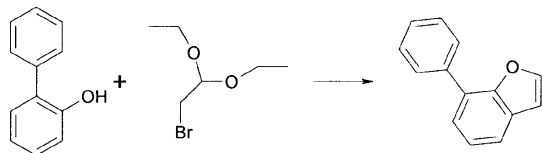


40

## 【0094】

A-1-1-2) 化合物 I bを調製する詳細な方法

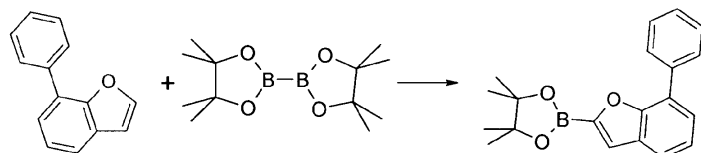
## 【化 17】



500 ml の 3 口フラスコに、200 ml の無水 DMF 中に、35 g (206 mmol) のビフェニル-2-オール、85.3 g (617 mmol) の炭酸カリウム、および 47 ml (308 mmol) の 2-ブロモ-1,1-ジエトキシエタンが投入されており、混合物は、転化が完了するまで 16 時間還流される。続いて、反応物は室温に冷却され、400 ml の水が加えられる。有機相に 300 ml のトルエンが加えられる。相は分離され、水相は 200 ml のトルエンで 2 回抽出される。混合された有機相は 20 % の水酸化ナトリウム溶液で 3 回洗浄され、シリカゲルでろ過され、減圧下で濃縮乾燥される。残留物は、600 ml の無水トルエンおよびに溶解され、水分離器を備える 1 l の 2 口フラスコに投入され、5 g のアンバーリスト (Amberlyst) 15 が加えられ、混合物は 125 °C で 15 時間攪拌される。室温に冷却された後、反応混合物はろ過され、減圧下で濃縮される。カラムクロマトグラフィ (ヘプタン/トルエン 9 : 1) によって精製された後、31 g (160 mmol ; 理論の 78 %) の無色油が得られる。

## 【0095】

## 【化 18】

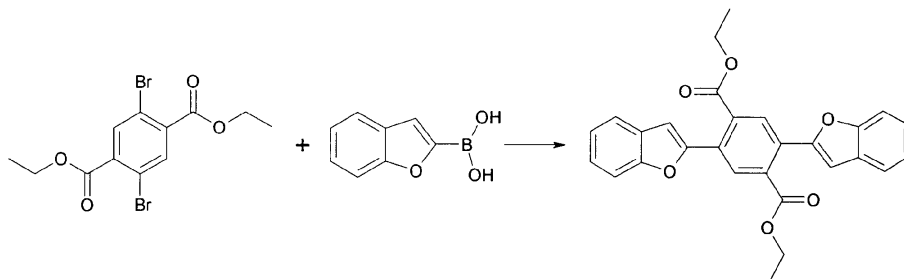


1 l の 2 口フラスコに最初に 400 ml のヘプタン中の上記で得られた 36 g (185 mmol) の化合物および 24.7 g (97 mmol) のビス (ピナコラト) ジボラン 400 ml のヘプタンが投入される。続いて、123 mg (0.19 mmol) の (1,5-シクロオクタジエン) (メトキシ) イリジウム (I) 二量体および 99.5 mg (0.37 mmol) の 4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ジピリジルが加えられ、そして混合物は 35 °C で 16 時間攪拌される。析出した固体は吸引ろ過され、ヘプタンで洗浄され、減圧下で乾燥される。収量：無色固体の 51 g (159 mmol ; 理論の 86 %)。

## 【0096】

A-1-2) ジエチル 2,5-ビス (ベンゾフラン-2-イル) テレフタレート の例を用いる III の合成 (Ar=H) (IIIa)

## 【化 19】



2 l の 4 口フラスコに、最初に、800 ml のトルエン/ジオキサン/水 (2 : 1 : 1) 中に、35 g (0.09 mol) のジエチル 2,5-ジブロモテレフタレート、33.5 g (0.2 mol) のベンゾフラン-2-イルボロン酸および 46.9 g (0.19 mol) のリン酸三カリウム一水和物が投入される。413 mg (1.8 mmol) の酢酸パラジウムおよび 3.36 g (11 mmol) が加えられた後、混合物は 1 時間還流され

10

20

30

40

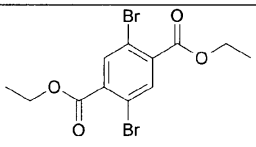
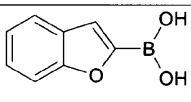
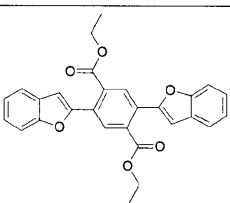
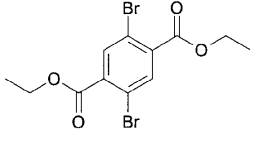
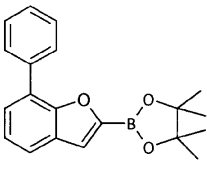
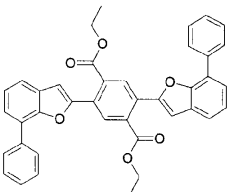
50

る。続いて、反応物は室温に冷却され、有機相は酢酸エチルが加えられる。相は分離され、水相は300mlの酢酸エチルで抽出される。混合された有機相は、水で洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、ろ過され、減圧下で濃縮される。残留物は、400mlのメタノールと混合され、60℃で20分間攪拌される。室温に冷却された後、固体は減圧下でろ過される。収量：40.9g (0.09mol、98%)の黄色固体。

#### 【0097】

同様の方法で、以下の化合物を調製することも可能である：

#### 【化20】

|      | 反応物質 1                                                                                              | 反応物質 2                                                                            | 生成物                                                                                | 収率  |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IIIa | <br>CAS 18013-97-3 |  |  | 98% |
| IIIb |                    |  |  | 91% |

#### 【0098】

A-1-3) 2-[2,5-ビス(ベンゾフラン-2-イル)-4-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)フェニル]プロパン-2-オールを用いるIV)の合成(Ar=H)(IVa)

41の4口フラスコに、300mlの無水THF中の46.6g(0.2mol)の無水塩化セリウムが投入され、0℃に冷却される。続いて、700mlの無水THFに溶解された40.9g(0.09mol)のジエチル2,5-ビス(ベンゾフラン-2-イル)テレフタレートが、内部温度が5℃より低く保たれるように、ゆっくりと滴下される。添加が完了すると、混合物はこの温度で1時間攪拌される。転化が完了すると、400mlの飽和塩化アンモニウムが、温度が20℃より低く保たれるように加えられる。得られた懸濁液はろ過され、固体は酢酸エチルで洗浄される。ろ液は酢酸エチルで十分に洗浄され、そして相は分離される。水相は酢酸エチル(200ml)で2回抽出される。混合された有機相は硫酸ナトリウムで乾燥され、そして減圧下で濃縮される。400mlのヘプタンを加えた後、混合物は60℃で30分間攪拌される。望ましい生成物は、薄黄色固体として析出する。収量：35g(82mmol、92%)

#### 【0099】

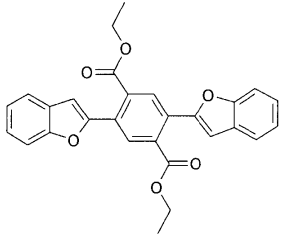
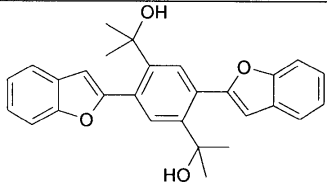
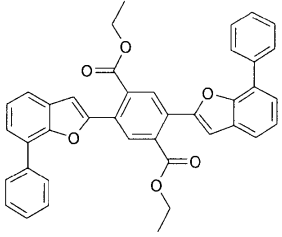
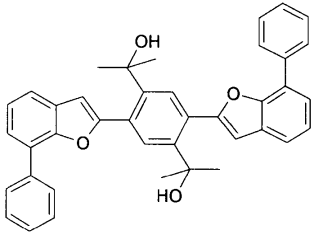
同様の方法で、以下の化合物を調製することも可能である：

10

20

30

## 【化 2 1】

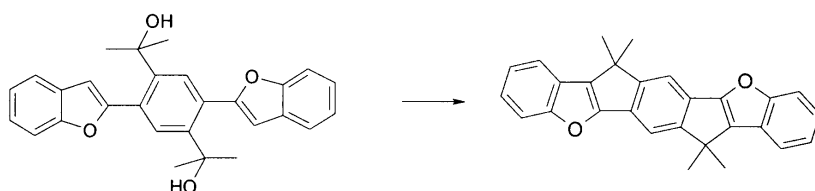
|            | 反応物質 1                                                                            | 反応物質 2        | 生成物                                                                                | 収率         |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IVa</b> |  | <b>MeMgCl</b> |  | <b>92%</b> |
| <b>IVb</b> |  | <b>MeMgCl</b> |  | <b>79%</b> |

10

## 【0 1 0 0】

A-1-4) Ar = H の例を用いる V の合成 (Va)

## 【化 2 2】



20

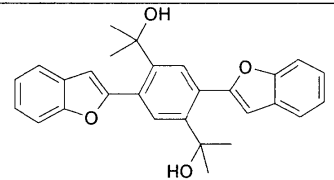
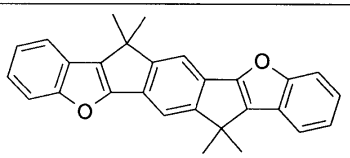
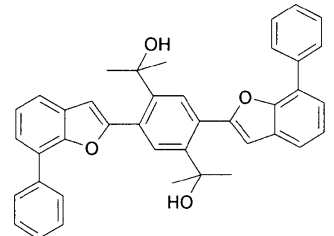
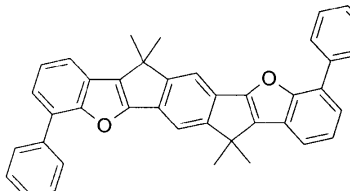
21 の 4 口フラスコに、200 ml のジクロロメタン中の 24 g (0.25 mol) のポリリン酸が投入され、0℃に冷却される。この温度で、16 ml のメタンスルホン酸が滴下される。続いて、900 ml のジクロロメタンに溶解された 35 g (0.08 mol) の IVa が 0℃でゆっくりと滴下され、この温度で 2 時間攪拌される。転化が完了すると、反応物は 100 ml のエタノールと混合され、30 分間攪拌される。さらに 700 ml のエタノールが反応混合物に加えられ、そしてジクロロメタンは減圧下で除去される。析出した固体はろ過される。さらなる精製は、トルエン／ヘプタン 1：2 を用いて酸化アルミニウム上での熱抽出およびヘプタン／トルエンから繰り返しの再結晶化によって行われる。10<sup>-5</sup> bar および > 250℃で 2 回昇華された後、生成物は、HPLC で純度 > 99.9% で得られる。収量：8.4 g (22 mmol; 27%) の薄黄色固体。

30

## 【0 1 0 1】

同様の方法で、以下の化合物を調製することも可能である：

## 【化 2 3】

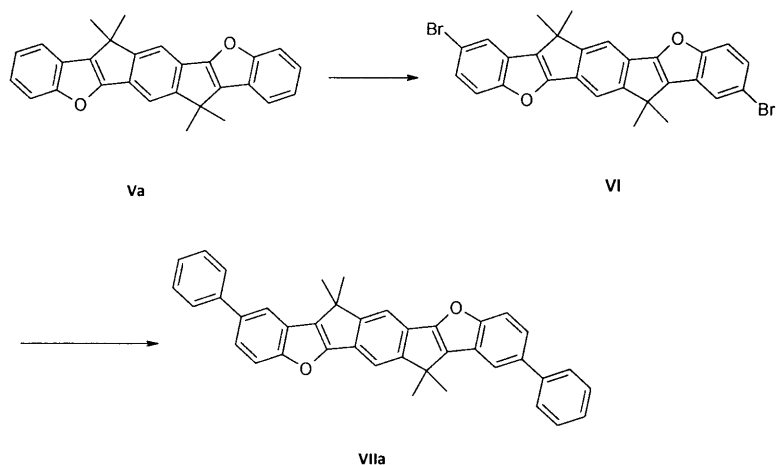
|           | 反応物質 1                                                                            | 生成物                                                                                | 収率  |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Va</b> |  |  | 27% |
| <b>Vb</b> |  |  | 52% |

10

## 【0102】

A-2) 化合物の基本骨格への、臭素化およびスズキ反応による、置換基の導入

## 【化 2 4】



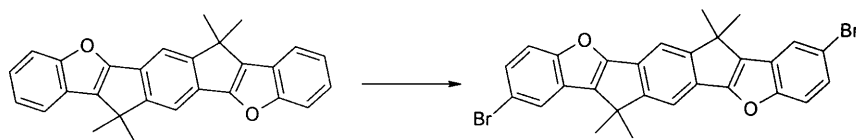
20

30

## 【0103】

A-2-1) 例 VI を用いる Va の臭素化：

## 【化 2 5】



1 l の 4 口フラスコに、最初に、400 ml のジクロロメタン中の 15 g (38.5 mmol) の Va、14 g (78.6 mmol) の NBS および 568 mg (1.9 mmol) の臭化鉄 (III) が加えられ、混合物は室温で 18 時間攪拌される。反応混合物はろ過され、固体はエタノールで洗浄される。ろ液は減圧下で濃縮され、析出した固体はろ過され、わずかなエタノールで洗浄される。2 つの固体は混合され、トルエンで溶解され、酸化アルミニウムでろ過される。さらにヘプタンおよびトルエンから再結晶化された後、生成物は黄色固体として得られる。

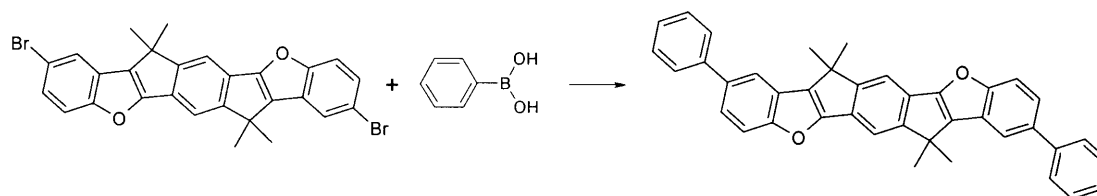
40

収量：11.7 g (21 mmol ; 56%)

## 【0104】

A-2-2) VIIa の合成：

## 【化 26】



1 l の 4 口フラスコに、最初に、600 ml のトルエン／ジオキサン／水（1：1：1）中の 20 g（36 mmol）の VI a、10 g（82 mmol）のフェニルボロン酸および 18.6 g（81 mmol）のリン酸三カリウム一水和物が投入される。続いて、161 mg（0.72 mmol）の酢酸パラジウムおよび 1.3 g（4.32 mmol）のトリ-*o*-トリルホスフィンが加えられ、混合物は転化が完了するまで 16 時間還流される。室温に冷却された後、有機相に 300 ml の酢酸エチルが加えられ、相は分離される。水相は酢酸エチルで 2 回抽出される。混合された有機相は硫酸ナトリウムで乾燥され、そして減圧下で濃縮される。続いて、得られた固体は酸化アルミニウムで熱抽出される（トルエン／ヘプタン）。析出した固体はろ過され、トルエン／ヘプタンで繰り返し再結晶化される。2 回昇華後（ $10^{-6}$  bar、 $>300^{\circ}\text{C}$ ）、生成物は HPLC で純度  $>99.9\%$  の薄黄色固体として得られる。収量：9.3 g（17 mmol；48%）。

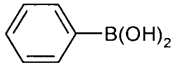
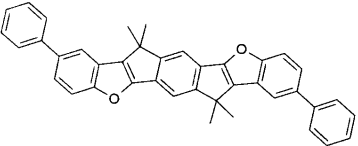
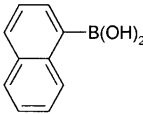
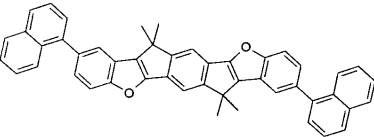
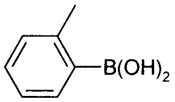
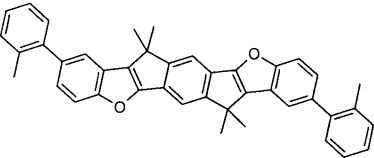
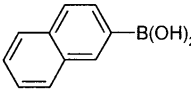
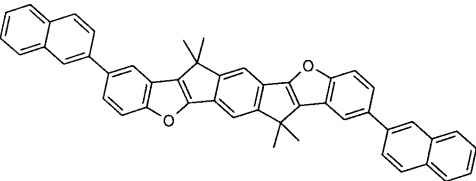
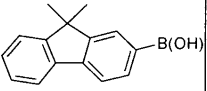
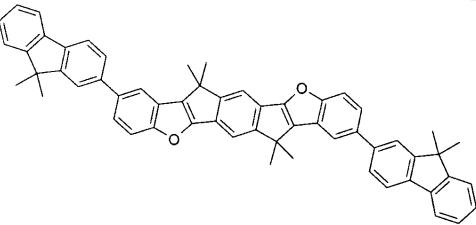
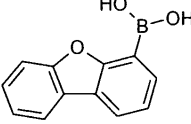
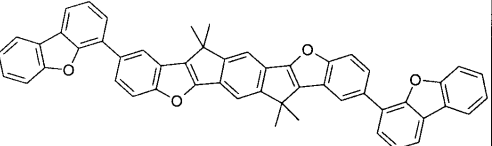
## 【0105】

同様の方法で、以下の化合物を調製することも可能である：

10

20

## 【化 2 7】

|       | 反応物質 1                                                                              | 反応物質 2 | 生成物 VII                                                                              | 収率  |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| VIIa  |    | VI     |    | 48% |
| VIIb  |    | VI     |    | 37% |
| VIIc  |    | VI     |    | 46% |
| VIIId |    | VI     |    | 43% |
| VIIe  |   | VI     |   | 49% |
| VIIIf |  | VI     |  | 47% |

## 【0106】

## B) 素子例

本発明によるOLEDおよび従来技術によるOLEDは、WO04/05891による一般のプロセスによって製造され、この方法は、ここに記載する環境（層厚さの変動、材料）に適合される。

## 【0107】

さまざまなOLEDのデータは、以下の例（表1～3を参照）に示される。使用される基板は、膜厚50nmの構造化ITO（酸化インジウムスズ）で被覆されるガラス基板である。OLEDは、原則的に以下の層構造を有する：基板／バッファ／正孔注入層1（95%のHTL1+5%のHIL、20nm）／正孔輸送層（HTL2、膜厚は表1に示される）／発光層（EML、20nm）／電子輸送層（ETL、20nm）／電子注入層（EIL、3nm）および最後にカソード。カソードは厚さ100nmのアルミニウム層によって形成される。膜厚20nmのクレヴィオスP VP AI 4083（Heraeus Clevios GmbH（レバークセン）から購入される）の層が、スピントートによりバッファとして適用される。すべての残りの材料は、真空チャンバー内で、熱的蒸着が適用される。OLEDの構造は表1に示される。使用される材料は表3に示される。

## 【0108】

発光層（EML）は、常に、少なくとも1つのマトリックス材料（ホスト＝H）および

10

20

30

40

50

共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料に加えられる発光化合物（ドーパント＝D）からなる。ここで、H 1：D 1（95%：5%）等の表現は、材料H 1が95%の体積割合で層中に存在し、D 1が5%の体積割合で層中に存在することを意味する。

#### 【0109】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネッセンススペクトルが記録され、ランベルト発光特性を仮定して、電流／電圧／光束密度特性線（IUL特性線）から、光束密度の関数として、電流効率（cd/Aで測定）および外部量子効率（EQE、パーセントで測定される）が計算される。エレクトロルミネッセンススペクトルは、光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>で測定され、CIE 1931 xおよびy色座標はそれから計算される。EQE@1000 cd/m<sup>2</sup>の表現は、駆動光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>での外部量子効率を意味する。さまざまなOLEDから得られるデータを表2にまとめる。

10

#### 【0110】

蛍光OLEDにおけるマトリックスとしての本発明の化合物の使用

本発明による化合物H 1およびH 2は、OLEDの発光層においてマトリックスとしてそれぞれ使用される（構造は表3参照）。ここで、発光層に使用される発光化合物は、化合物Dである。得られるOLEDは、I 1およびI 2である。それらは、深い青色発光とともに、非常に優れた外部量子効率（EQE）を示す（表2）。

#### 【0111】

OLEDにおける正孔輸送材料としての本発明による化合物の使用

20

例I 3（これには、本発明による化合物H 1が正孔輸送層の正孔輸送材料として使用される）も、同様に、深い青色発光とともに、優れた外部量子効率を示す（表2）。これによって、正孔輸送化合物として、本発明による化合物に適性があることがわかる。

#### 【表1】

| 表 1: OLED の構造 |             |                 |
|---------------|-------------|-----------------|
| 例.            | HTL (20 nm) | EML (厚さ / 20nm) |
| I1            | HTL2        | H-1(95%):D(5%)  |
| I2            | HTL2        | H-2(95%):D(5%)  |
| I3            | H-1         | BH (95%):D(5%)  |

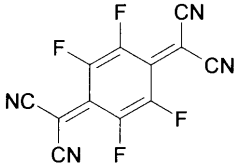
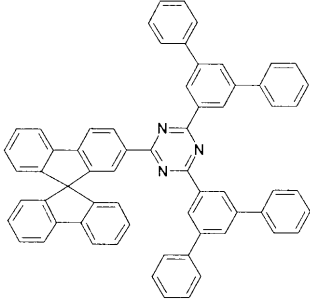
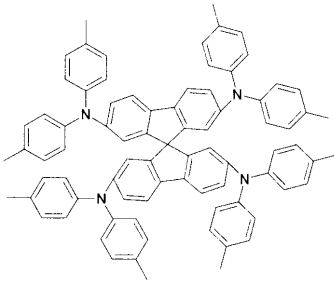
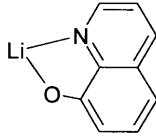
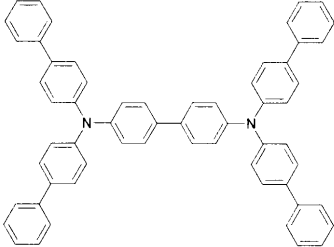
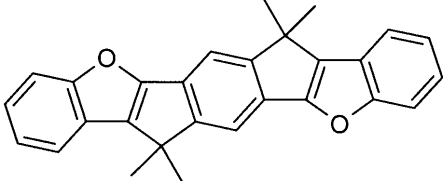
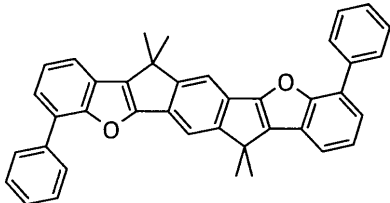
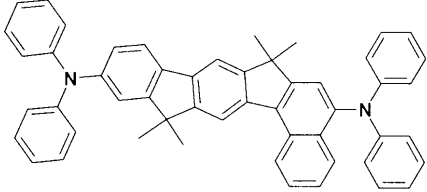
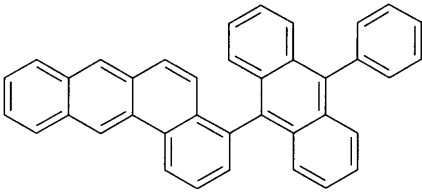
30

#### 【表2】

| 表 2: OLED のデータ |                                        |       |       |
|----------------|----------------------------------------|-------|-------|
| 例              | EQE [%]<br>@<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE x | CIE y |
| I1             | 6.3                                    | 0.139 | 0.143 |
| I2             | 6.5                                    | 0.142 | 0.135 |
| I3             | 5.7                                    | 0.142 | 0.158 |

40

【表 3】

| 表 3: 使用される材料の構造                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| HIL                                                                                 | ETL                                                                                  |
|    |   |
| HTL1                                                                                | EIL                                                                                  |
|   |                                                                                      |
| HTL2                                                                                |                                                                                      |
|  |  |
| H-1                                                                                 | H-2                                                                                  |
|  |  |
| D                                                                                   | BH                                                                                   |

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/06 6 3 5  
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100187159  
弁理士 前川 英明

(74)代理人 100206265  
弁理士 遠藤 逸子

(72)発明者 ララーイザベル、ロドリゲス  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ペーダゴクシュトラーセ、2

(72)発明者 ルーベン、リンゲ  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、リンデンベーク、45

(72)発明者 セバスティアン、マイヤー  
ドイツ連邦共和国アシャッフエンブルク、ミュールシュトラーセ、7

(72)発明者 ホルガー、ハイル  
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ヘルメスベーク、8

(72)発明者 ベアテ、ブルクハルト  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ビルヘルムーロイシュナラーシュトラーセ、13

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特開2007-119392 (JP, A)  
特表2008-545630 (JP, A)  
特表2013-510184 (JP, A)  
特開2013-102059 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 D 2 0 1 / 0 0 - 5 1 9 / 0 0  
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9  
H 0 1 L 5 1 / 5 0  
C 0 7 B 6 1 / 0 0  
CAplus/REGISTRY (STN)