

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-537085

(P2017-537085A)

(43) 公表日 平成29年12月14日 (2017. 12. 14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 221/12 (2006.01)	C O 7 D 221/12	3 K 1 0 7
C O 7 D 401/04 (2006.01)	C O 7 D 401/04 C S P	4 C O 3 4
C O 7 D 405/14 (2006.01)	C O 7 D 405/14	4 C O 6 3
C O 7 D 401/14 (2006.01)	C O 7 D 401/14	4 H O 3 9
C O 7 D 401/10 (2006.01)	C O 7 D 401/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 113 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-525629 (P2017-525629)	(71) 出願人	597035528
(86) (22) 出願日	平成27年10月13日 (2015. 10. 13)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月6日 (2017. 6. 6)		ドイツ国, D-6 4 2 9 3 ダルムスタット
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/002016		ド フランクフルター ストラッセ 2 5
(87) 国際公開番号	W02016/074755		O
(87) 国際公開日	平成28年5月19日 (2016. 5. 19)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	14003784. 7		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成26年11月11日 (2014. 11. 11)	(74) 代理人	100103034
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鵜飼 健
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料

(57) 【要約】

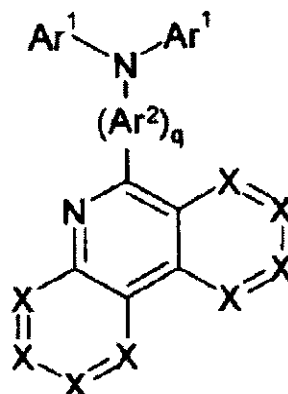
本発明は、電子素子、特別には、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に適する式 (1) の化合物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物：

【化1】



式(1)

式中、使用される記号と添え字は、以下のとおりである；

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、6～60個の芳香族環原子を有し、各場合に、1以上の R^2 基により置換されてもよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、 $q > 0$ の場合には、少なくとも2個の Ar^1 は、結合してよくおよび/または Ar^1 は、少なくとも一つのブリッジKを介して Ar^2 に結合してよく；

Kは、出現毎に同一であるか異なり、単結合または $N(R^2)$ 、 $B(R^2)$ 、O、 $C=O$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ およびSから選択される2価ブリッジであり；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上の R^2 基により置換されてよい2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Xは、出現毎に同一であるか異なり、Nまたは CR^1 であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 OSO_2R^2 、1～40個の炭素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個の炭素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（夫々、1以上の R^2 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、SO、 SO_2 、O、Sもしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは NO_2 で置き換えられてよい。）または、夫々、1以上の R^2 基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の R^2 基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接する R^1 置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、6～60個の芳香族環原子を有し、各場合に、1以上の R^2 基により置換されてもよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $C(=O)R^3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、1～40個の炭素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個の炭素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（夫々、1以上の R^3 基により置換されてもよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、SO、 SO_2 、O、Sもしくは $CONR^3$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F

10

20

30

40

50

、C l、B r、I、C NもしくはN O₂で置き換えられてよい。)または、夫々、1以上のR³基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、または、1以上のR³基により置換されてよい5～40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オキシ基またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接するR²置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

R³は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C l、B r、I、N(R⁴)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、C R⁴=C R⁴Ar、C N、N O₂、S i(R⁴)₃、B(OR⁴)₂、O S O₂R⁴、1～40個の炭素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個の炭素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(夫々、1以上のR⁴基により置換されてもよく、1以上の隣接しないC H₂基は、R⁴C=C R⁴、C≡C、S i(R⁴)₂、C=O、C=N R⁴、P(=O)(R⁴)、S O、S O₂、N R⁴、O、SもしくはC O N R⁴で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、C l、B r、I、C NもしくはN O₂で置き換えられてよい。)または、夫々、1以上のR⁴基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、または、1以上のR⁴基により置換されてよい5～40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オキシ基、または、1以上のR⁴基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上のR³置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

R⁴は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または1以上のR⁵基により置換されてよい5～40個の環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基またはこれらの構造の組み合わせであり；

R⁵は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり；

qは、0、1または2であり

ここで、

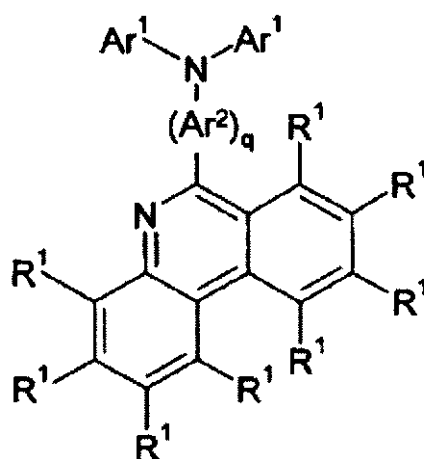
A r²は、複素環式芳香族環構造の場合には、C—C結合を介してフェナントリジン基本骨格に結合してよく；

R¹は、複素環式芳香族環構造の場合には、C—C結合を介してフェナントリジン基本骨格に結合してよい。

【請求項2】

式(2)に対応することの特徴とする、請求項1記載の化合物：

【化2】



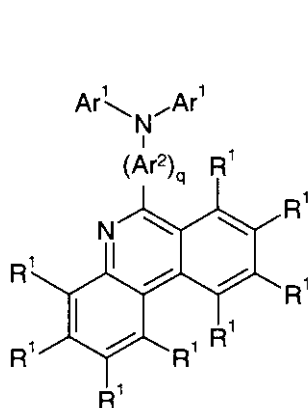
式(2)

式中、記号と添え字は、請求項 1 で与えられる定義を有する。

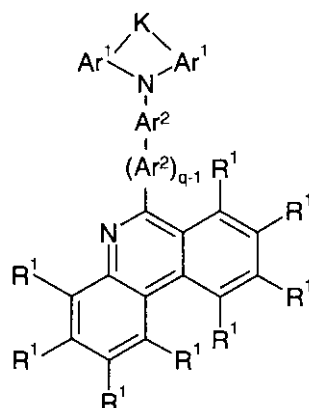
【請求項 3】

化合物が、式 (3) ~ (8) の一つに対応することを特徴とする、請求項 2 記載の化合物：

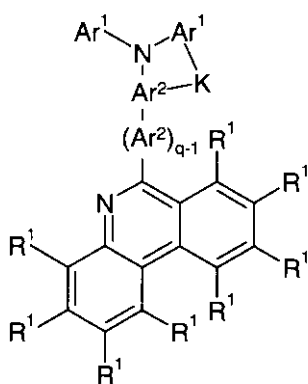
【化 3】



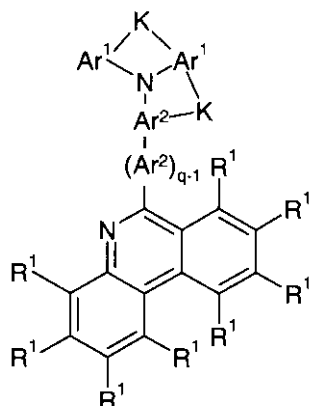
式 (3)



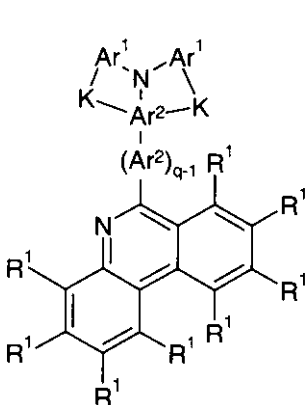
式 (4)



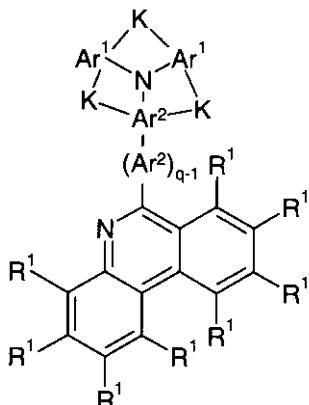
式 (5)



式 (6)



式 (7)



式 (8)

式中、記号と添え字は、請求項 2 で与えられる定義を有し、さらに、式 (4)、(5)、(6) および (8) において、2 個の Ar^1 は、互いに結合せず、および Ar^1 は、さらなる K により Ar^2 に結合せず、 $q > 0$ である。

【請求項 4】

10

20

30

40

50

式(1)の化合物を、一以上のカップリング反応および/または環化により形成することを特徴とする、請求項1～3何れか1項記載の混合物の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3何れか1項記載の少なくとも一つの化合物と少なくとも一つの蛍光もしくは燐光ドーパントを含む混合物。

【請求項6】

請求項1～3何れか1項記載の少なくとも一つの化合物または請求項5記載の混合物と一以上の溶媒を含む、調合物、特別には、溶液、懸濁液もしくはミニエマルジョン。

【請求項7】

請求項1～3何れか1項記載の化合物または請求項5記載の混合物の、電子素子での使用。

10

【請求項8】

少なくとも一つの請求項1～3何れか1項記載の化合物または請求項5記載の混合物を含む電子素子であって、特別に、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機ソーラーセル、有機染料増感性ソーラーセル、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学セル、有機レーザーダイオードおよび有機プラズモン発光素子より成る群から選ばれる、電子素子。

【請求項9】

有機エレクトロルミネッセンス素子であり、請求項1～3何れか1項記載の化合物が、発光層中で蛍光もしくは燐光化合物のためのマトリックス材料として、および/または正孔輸送層中でおよび/または励起子ブロック層中で使用されることを特徴とする、請求項8記載の電子素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェナントリジン誘導体の、特別には、有機エレクトロルミネッセンス素子における三重項マトリックス材料もしくは正孔輸送材料としての使用に関する。本発明は、さらに、本発明の化合物の製造方法とこれらの化合物を含む電子素子に関する。

【0002】

30

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ッセンス素子(OLED)の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461およびW098/27136に記載されている。使用される発光材料は、蛍光発光ではなく燐光発光を示す有機金属錯体であることが多い。量子力学的理由により、4倍までのエネルギー効率とパワー効率が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。一般的に、OLEDにおいて、特別には、三重項発光(燐光発光)を示すOLEDにおいて、たとえば、効率、駆動電圧および寿命に関して、改善に対する必要性が未だ存在する。

【0003】

燐光発光OLEDの特性は、使用される三重項エミッターによってだけ決定されるのではない。より好ましくは、使用されるその他の材料、たとえば、マトリックス材料は、また、ここで、特に重要である。そこで、これら材料に対する改善は、また、OLED特性に顕著な改善をもたらし得る。

40

【0004】

先行技術によると、他の材料のなかでも、インドロカルバゾール誘導体(たとえば、W0 2007/063754もしくはW0 2008/056746によるもの)またはインデノカルバゾール誘導体(たとえば、W0 2010/136109もしくはW02011/000455によるもの)、特別に、トリアジン等の電子不足複素環式芳香族で置換されたものが、燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用される。さらに、たとえば、ビスジベンゾフラン誘導体(たとえば、EP 230 1926によるもの)が燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用される。しかしながら、特別に、素子の効率、寿命と駆動電圧に関して、これらのマトリックス材料の使

50

用の場合に、改善に対する必要性が未だに存在する。

【0005】

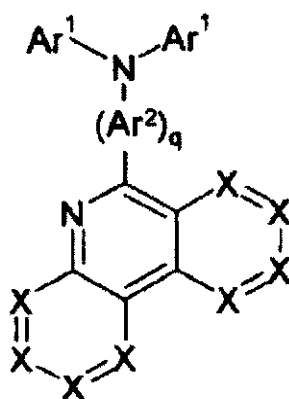
本発明により取り組まれた課題は、蛍光もしくは燐光OLED、特別には、燐光OLEDにおいて、たとえば、マトリックス材料としてのまたは電荷輸送材料、特別には、正孔輸送もしくは電子ブロック材料としての使用に適する化合物を提供することである。本発明により取り組まれた特別な課題は、緑色および青色燐光OLEDのために適するマトリックス材料を提供すること、および新規な電荷輸送材料を提供することである。

【0006】

驚くべきことに、以下の式(1)の化合物を含むエレクトロルミッセンス素子が、特別には、燐光ドーパントのためのマトリックス材料もしくは正孔輸送材料として使用される場合に、先行技術を超える改善を有することが見出された。

【0007】

【化1】



式(1)

【0008】

式中、使用される記号と添え字は、以下のとおりである；

Ar¹は、出現毎に同一であるか異なり、6～60個の芳香族環原子を有し、各場合に、1以上のR²基により置換されてもよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、q>0の場合には、少なくとも2個のAr¹は、結合してよくおよび/またはAr¹は、少なくとも一つのブリッジKを介してAr²に結合してよく；

Kは、出現毎に同一であるか異なり、単結合またはN(R²)、B(R²)、O、C=O、C(R²)₂、Si(R²)₂およびSから選択される2価ブリッジであり；

Ar²は、出現毎に同一であるか異なり、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR²基により置換されてよい2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Xは、出現毎に同一であるか異なり、NまたはCR¹であり；

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、C(=O)(Ar)、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、OSO₂R²、1～40個の炭素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個の炭素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（夫々、1以上のR²基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R²)、SO、SO₂、O、SもしくはCONR²で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）または、夫々、1以上のR²基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上のR²基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接するR¹置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

A r は、出現毎に同一であるか異なり、6～60個の芳香族環原子を有し、各場合に、1以上のR²基により置換されてもよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、C(=O)R³、P(=O)(R³)₂、S(=O)R³、S(=O)₂R³、CN、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、OSO₂R³、1～40個の炭素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個の炭素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（夫々、1以上のR³基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R³)、SO、SO₂、O、SもしくはCONR³で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）または、夫々、1以上のR³基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、または、1以上のR³基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接するR²置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

R³ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R⁴)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR⁴=CR⁴Ar、CN、NO₂、Si(R⁴)₃、B(OR⁴)₂、OSO₂R⁴、1～40個の炭素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個の炭素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（夫々、1以上のR⁴基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R⁴C=C R⁴、C≡C、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、SもしくはCONR⁴で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）または、夫々、1以上のR⁴基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、または、1以上のR⁴基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、または、1以上のR⁴基により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基またはこれらの構造の組み合わせであり；同時に、2個以上のR³置換基は、一緒になって、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を形成してもよく；

R⁴ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または1以上のR⁵基により置換されてよい5～40個の環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基またはこれらの構造の組み合わせであり；

R⁵ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり；

q は、0、1または2であり
ここで、

A r² は、複素環式芳香族環構造の場合には、C—C結合を介してフェナントリジン基本骨格に結合してよく；

R¹ は、複素環式芳香族環構造の場合には、C—C結合を介してフェナントリジン基本骨格に結合してよい。

【0009】

アリール基は、本発明の文脈では、6～60個の炭素原子を含有し、ヘテロアリール基は、本発明の文脈では、2～60個の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただし炭素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から選択される。ここで、アリール基また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、チオフエン等、または縮合（縮合環化）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、ジベンゾフラン等の意味であると理解される。単結合により互いに結合した芳香族構造、たとえば、ビフェニルは、逆に、アリールもしくはヘテロアリール基ではなく、芳香族環構造と称される。

【0010】

芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に6～80個の炭素原子を含有する。複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に2～60個の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただし炭素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から選択される。芳香族または複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基だけを含むとは限らず、2個以上のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位（好ましくは、10%未満のH以外の原子）、たとえば、炭素、窒素しくは酸素原子によって連結されることもできる構造の意味であると理解される。たとえば、フルオレン、9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の構造は、2個以上のアリール基が、たとえば、短いアルキル基によって結合されている構造と同様に、本発明の文脈では芳香族環構造の意味であるとみなされるべきである。さらに、単結合により互いに結合した芳香族構造、たとえば、ビフェニルは、本発明の文脈では、芳香族環構造と称される。

10

【0011】

電子不足ヘテロアリール基は、本発明の文脈では、少なくとも2個のヘテロ原子を有する5員環ヘテロアリール基、たとえば、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール等、または少なくとも1個のヘテロ原子を有する6員環ヘテロアリール基、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等と定義される。さらなる6員環アリールもしくは6員環ヘテロアリール基が、これらの基に縮合することも可能であり、たとえば、ベンズイミダゾールもしくはキノリンである。

20

【0012】

本発明の文脈では、1～40個の、もしくは、1～20個の炭素原子を典型的に含んでよく、さらに個々の水素原子もしくはCH₂基が、前述の基により置き代えられていてもよい脂肪族炭化水素基もしくはアルキル基もしくはアルケニル基もしくはアルキニル基は、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、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、プロベニル、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、ヘプチニルまたはオクチニル基の意味であると理解される。1～40個の炭素原子を有するアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、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および2,2,2-トリフルオロエトキシの意味であると理解される。1～40個の炭素原子を有するチオアルキル基は、特別に、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、プロベニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオの意味

30

40

50

であると理解される。一般に、本発明によるアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシまたはチオアルキル基は、直鎖状、分枝または環状であってよく、1以上の隣接していないCH₂基は、上記基によって置きかえられていてもよく、さらに、1以上の水素原子も、D、F、Cl、Br、I、CNまたはNO₂、好ましくは、F、ClまたはCN、さらに好ましくは、FまたはCN、特別に好ましくは、CNによって置きかえられていてもよい。

【0013】

各場合において、前述の基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結していてもよい、5～80個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、特別には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナфтаセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、トリフェニレン、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、cis-もしくはtrans-インデノフルオレン、cis-もしくはtrans-インデノカルバゾール、cis-もしくはtrans-インドロカルバゾール、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、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、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ヘキサアザトリフェニレン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、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、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれらの構造の組み合わせに由来する基の意味であると理解される。これらの基は、夫々、上記言及した基により置換されてよい。

【0014】

本発明で定義されたとおりのアリールオキシ基は、酸素原子を介して結合する上記定義したとおりのアリール基の意味であると理解される。同様の定義が、ヘテロアリール基にあてはまる。

【0015】

電子不足ヘテロアリール基は、本発明の文脈では、少なくとも2個のヘテロ原子を有する5員環ヘテロアリール基、たとえば、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール等、または少なくとも1個のヘテロ原子を有する6員環ヘテロアリール基、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等と定義される。さらなる6員環アリールもしくは6員環ヘテロアリール基が、これらの構造に縮合すること、たとえば、ベンズイミダゾールもしくはキノリンも可能である。

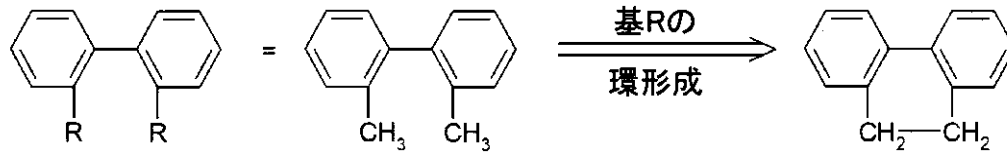
【0016】

2個以上の基が、一緒になって、環を形成してもよいという表現は、本願の文脈では、

特に、2個の基が、化学結合により互いに結合する意味であると理解されるべきである。これは、以下のスキームにより示される。

【0017】

【化2】

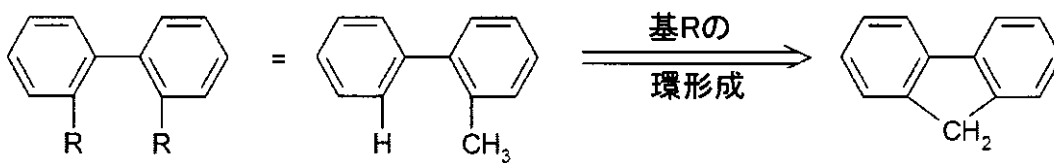


【0018】

しかしながら、さらに、上記言及した表現は、2個の基の1つが水素である場合には、第2の基は、水素原子が結合した位置で結合して環を形成する意味であると理解されるべきである。これは、以下のスキームにより示されるべきである。

【0019】

【化3】



【0020】

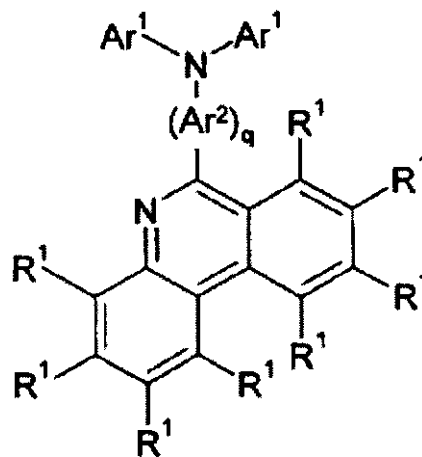
本発明の好ましい1態様では、式(1)において、2個以下のX記号は、Nである。より好ましくは、式(1)において、のX記号は、Nではない。

【0021】

式(1)の化合物の好ましい1態様で、以下の式(2)の化合物である。

【0022】

【化4】



式(2)

【0023】

式中、記号と添え字は、式(1)での定義に対応する。

【0024】

式(2)の好ましい態様は、以下の式(3)～(8)により示される。

【0025】

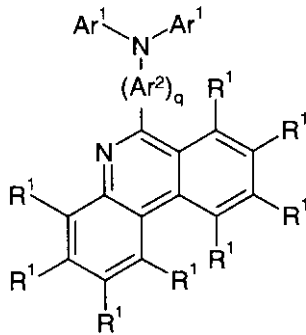
10

20

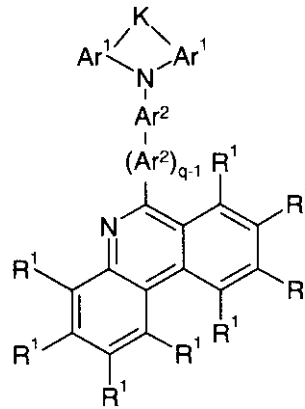
30

40

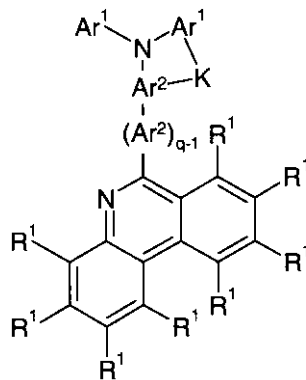
【化 5】



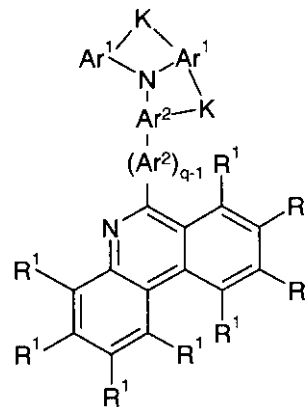
式 (3)



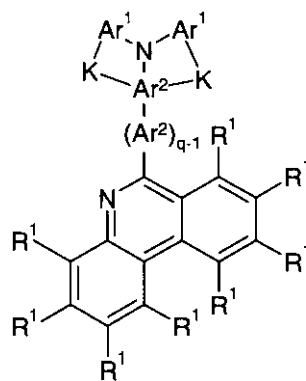
式 (4)



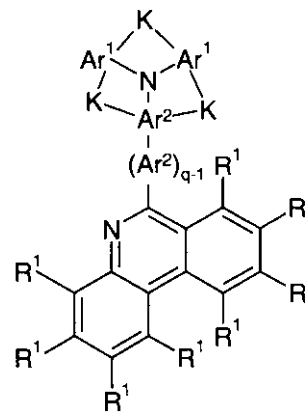
式 (5)



式 (6)



式 (7)



式 (8)

【0026】

式中、記号と添え字は、式(1)の記号と添え字に対応し、さらに、式(4)、(5)、(6)および(8)において、2個の Ar^1 は、互いに結合せず、および Ar^1 は、さらなるKにより Ar^2 に結合しない場合には、qは、少なくとも1である。

【0027】

本発明のさらなる態様では、式(4)において、K基を介して結合する $N(Ar^1)_2$ 基は、20個未満の芳香族環原子を有するヘテロアリール基を形成する。

【0028】

10

20

30

40

50

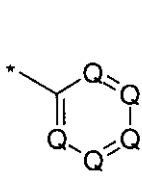
本発明の好ましい１態様では、化合物は、２２個を超える芳香族環原子を有する、好ましくは、１９個を超える芳香族環原子を有する如何なるアリールもしくはヘテロアリール基も含有しない。この効果は、化合物が、燐光ＯＬＥＤで良好な性能データを示すことである。

【００２９】

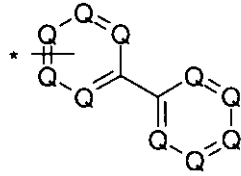
本発明の好ましい１態様では、 $A r^1$ 基は、出現毎に同一であるか異なり、以下の式（ $A r - 1$ ）～（ $A r - 13$ ）を有する基から選ばれ：

【００３０】

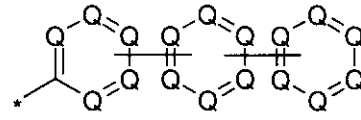
【化 6】



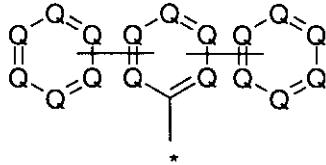
式 (Ar-1)



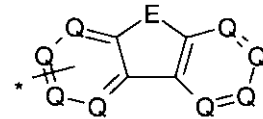
式 (Ar-2)



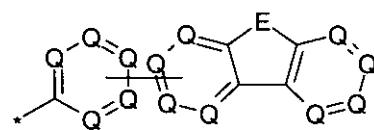
式 (Ar-3)



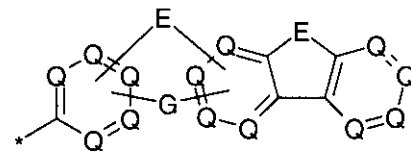
式 (Ar-4)



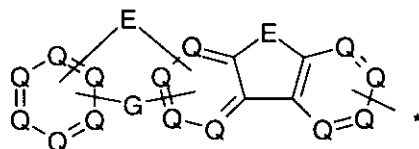
式 (Ar-5)



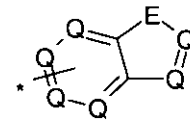
式 (Ar-6)



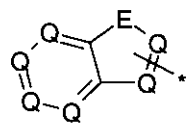
式 (Ar-7)



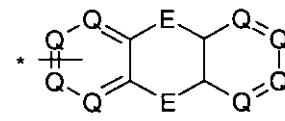
式 (Ar-8)



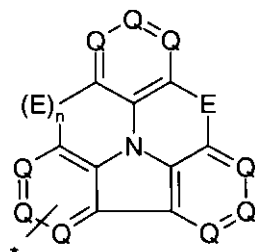
式 (Ar-9)



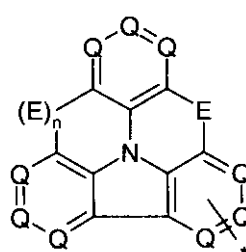
式 (Ar-10)



式 (Ar-11)



式 (Ar-12)



式 (Ar-13)

【 0 0 3 1 】

式中、記号と添え字は、式 (1) の記号と添え字に対応し、さらに、

Q は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^2 または N であり、ここで、環毎の 3 個を超えない Q 記号は、N であり；

E は、出現毎に同一であるか異なり、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、S または $C=O$ であり；

G は、出現毎に、単結合、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、S または $C=O$ であり；

10

20

30

40

50

n は、0 または 1 であり、ここで、 $n = 0$ は、E 基がこの位置で結合せず、 R^2 基が代わって対応する炭素原子に結合することを意味し；および

* は、 Ar^2 -N 基への結合を表す。

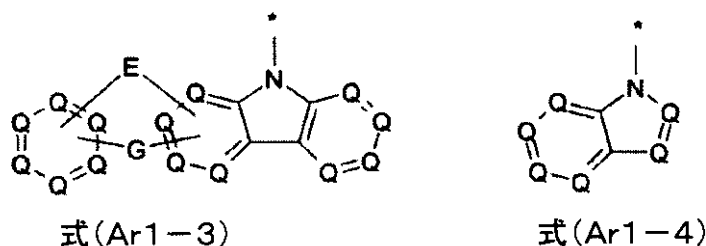
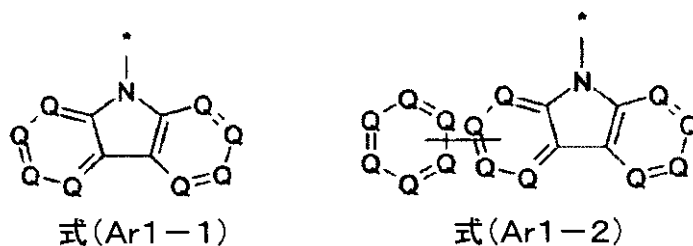
【0032】

本発明のさらなる 1 態様では、式 (4) にも示されるとおりに、2 個の Ar^1 基が、K 基を介して結合する場合には、 $N(Ar^1)_2$ 基は、以下の式 (Ar1-1) ~ (Ar1-6) の一つから選ばれ、好ましくは、以下の式 (Ar1-1)、(Ar1-2)、(Ar1-4)、(Ar1-5) および (Ar1-6) から選ばれ：

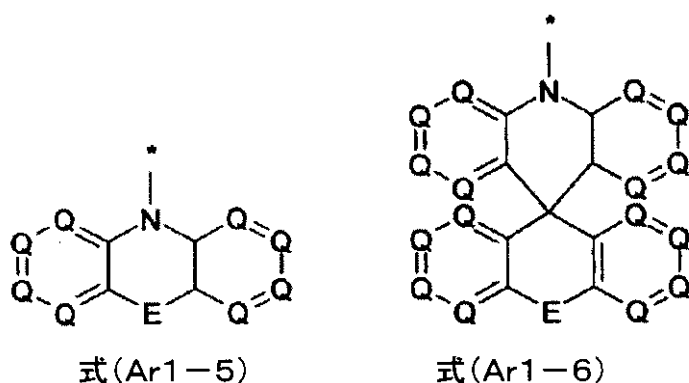
【0033】

【化 7】

10



20



30

【0034】

式中、記号と添え字は、式 (1) の記号と添え字に対応し、さらに、式 (Ar1-1) ~ (Ar1-6) に対して、

Q は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^2 または N であり、ここで、環毎の 2 個を超えない Q 記号は、N であり；

E は、出現毎に同一であるか異なり、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、S または $C=O$ であり；

G は、出現毎に、単結合、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、S または $C=O$ であり；

n は、0 または 1 であり、ここで、 $n = 0$ は、E 基がこの位置で結合せず、 R^2 基が代わって対応する炭素原子に結合することを意味し；

* は、 Ar^2 基への結合を表す。

【0035】

さらに好ましい 1 態様では、式 (Ar-1) において、0、2 または 3 個の Q 記号は、N である。

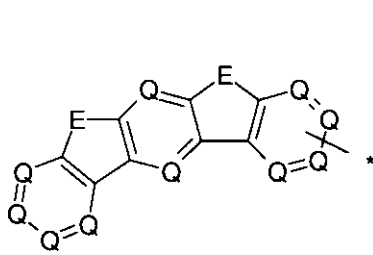
50

【0036】

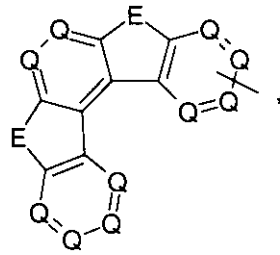
式(Ar-8)の好ましい態様は、以下の式(Ar-8-1)～(Ar-8-7)により示され：

【0037】

【化8】

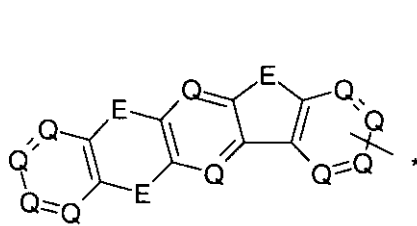


式 (Ar-8-1)

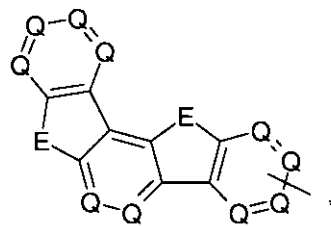


式 (Ar-8-2)

10

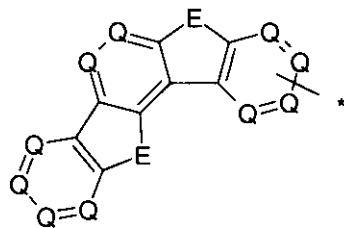


式 (Ar-8-3)

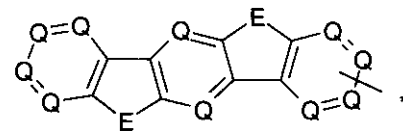


式 (Ar-8-4)

20

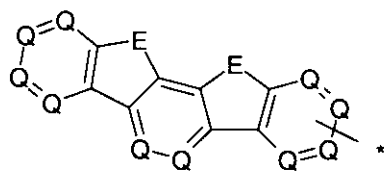


式 (Ar-8-5)



式 (Ar-8-6)

30



式 (Ar-8-7)

40

【0038】

式中、記号は、式(Ar-8)の記号に対応する。より好ましくは、Qは、常に、CR²である。

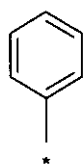
【0039】

さらに好ましい1態様では、Ar¹基は、出現毎に同一であるか異なり、式(Ar-1)～(Ar-13)の構造を有する基から選ばれ、ここで、一般式は、以下の式(Ar-1-1)～(Ar-13-1)の各々の特に好ましい態様により置き換えられる(たとえば、式(Ar-1)は、式(Ar-1-1)～(Ar-1-9)の一つにより置き換えられる)：

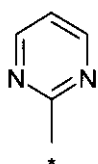
【0040】

50

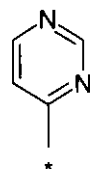
【化 9 - 1】



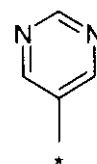
式 (Ar-1-1)



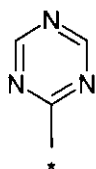
式 (Ar-1-2)



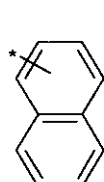
式 (Ar-1-3)



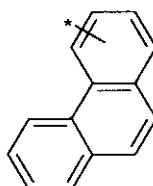
式 (Ar-1-4)



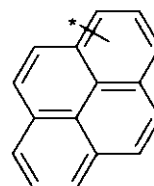
式 (Ar-1-5)



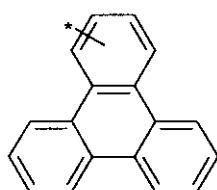
式 (Ar-1-6)



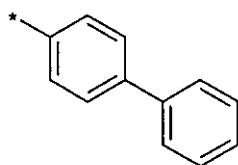
式 (Ar-1-7)



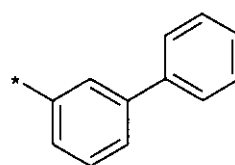
式 (Ar-1-8)



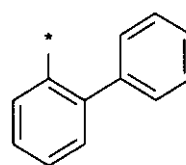
式 (Ar-1-9)



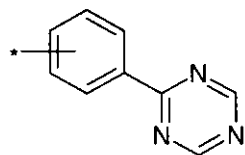
式 (Ar-2-1)



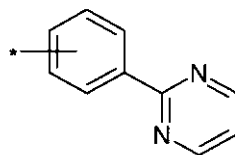
式 (Ar-2-2)



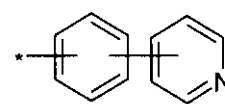
式 (Ar-2-3)



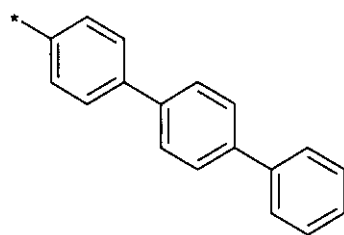
式 (Ar-2-4)



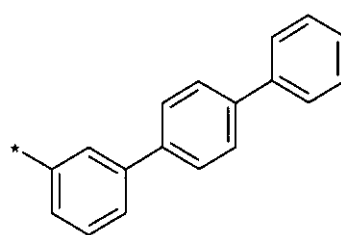
式 (Ar-2-5)



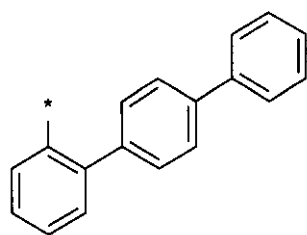
式 (Ar-2-6)



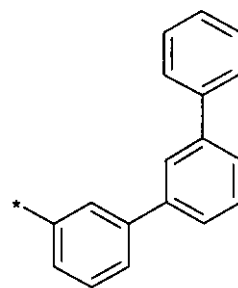
式 (Ar-3-1)



式 (Ar-3-2)



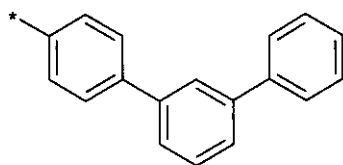
式 (Ar-3-3)



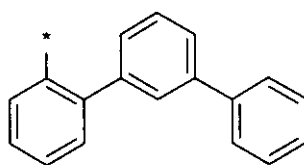
式 (Ar-3-4)

【 0 0 4 1】

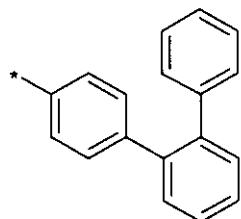
【化 9 - 2】



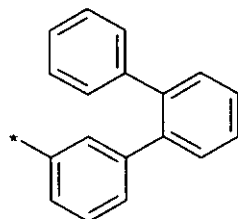
式 (Ar-3-5)



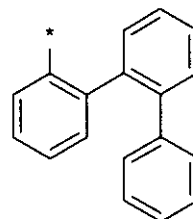
式 (Ar-3-6)



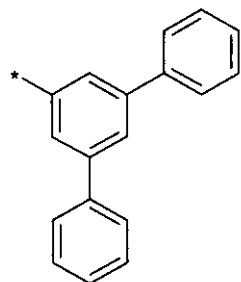
式 (Ar-3-7)



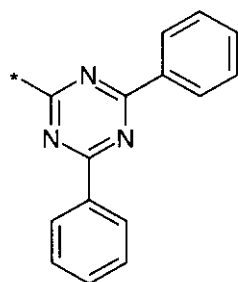
式 (Ar-3-8)



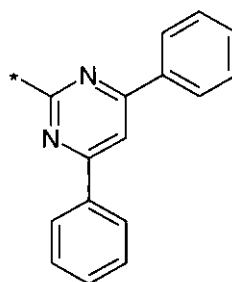
式 (Ar-3-9)



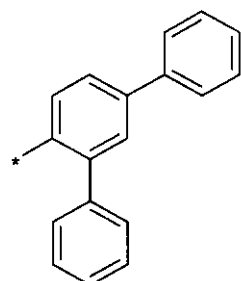
式 (Ar-4-1)



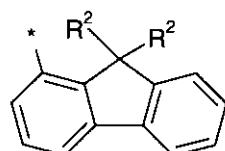
式 (Ar-4-2)



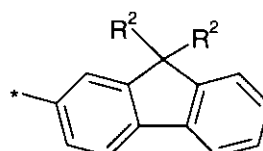
式 (Ar-4-3)



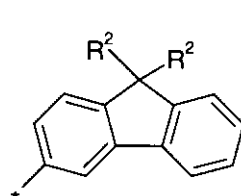
式 (Ar-4-4)



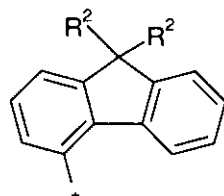
式 (Ar-5-1)



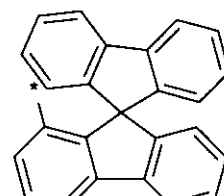
式 (Ar-5-2)



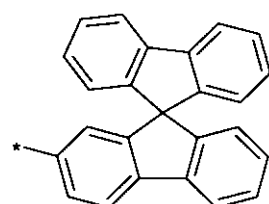
式 (Ar-5-3)



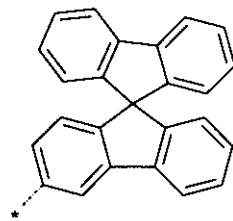
式 (Ar-5-4)



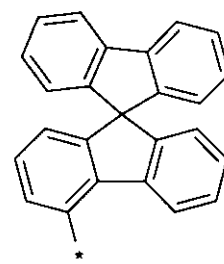
式 (Ar-5-5)



式 (Ar-5-6)



式 (Ar-5-7)



式 (Ar-5-8)

10

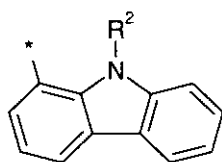
20

30

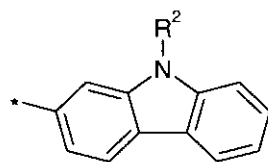
40

【 0 0 4 2】

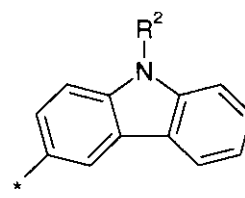
【化 9 - 3】



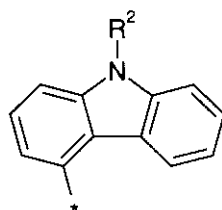
式 (Ar-5-9)



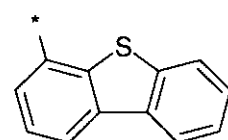
式 (Ar-5-10)



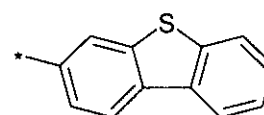
式 (Ar-5-11)



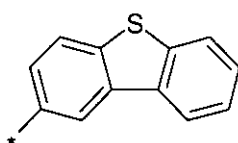
式 (Ar-5-12)



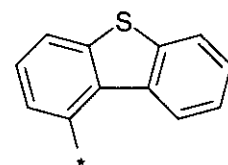
式 (Ar-5-13)



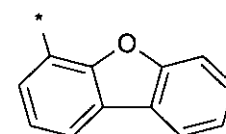
式 (Ar-5-14)



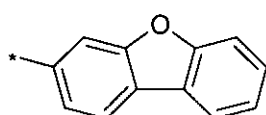
式 (Ar-5-15)



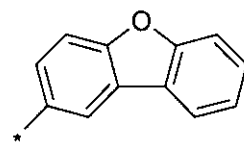
式 (Ar-5-16)



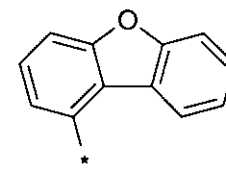
式 (Ar-5-17)



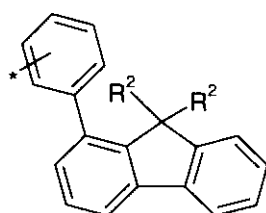
式 (Ar-5-18)



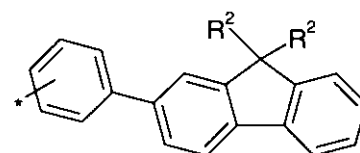
式 (Ar-5-19)



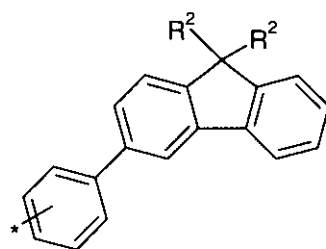
式 (Ar-5-20)



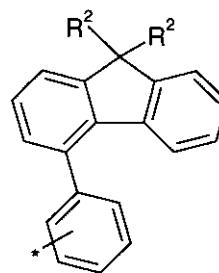
式 (Ar-6-1)



式 (Ar-6-2)



式 (Ar-6-3)



式 (Ar-6-4)

【 0 0 4 3 】

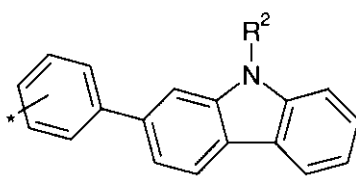
10

20

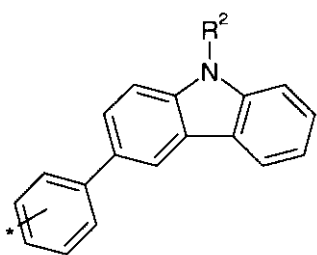
30

40

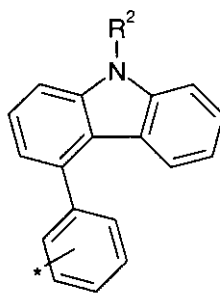
式 (Ar-6-5)



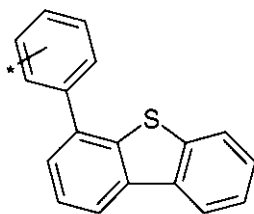
式 (Ar-6-6)



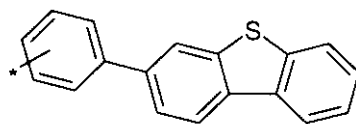
式 (Ar-6-7)



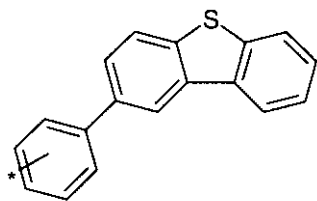
式 (Ar-6-8)



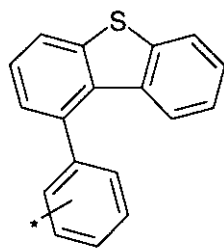
式 (Ar-6-9)



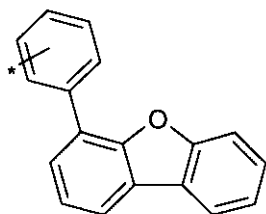
式 (Ar-6-10)



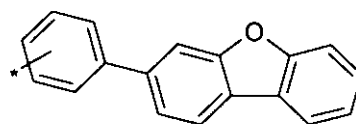
式 (Ar-6-11)



式 (Ar-6-12)



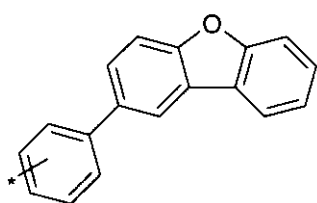
式 (Ar-6-13)



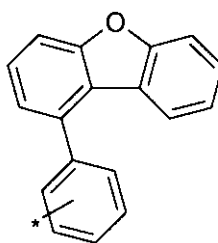
式 (Ar-6-14)

【 0 0 4 4 】

【化 9 - 5】

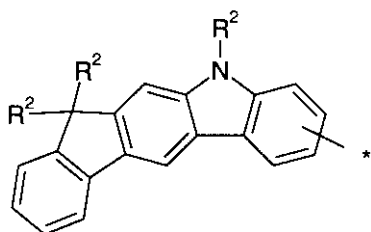


式 (Ar-6-15)

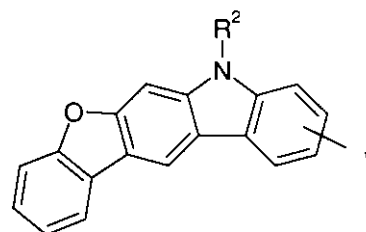


式 (Ar-6-16)

10

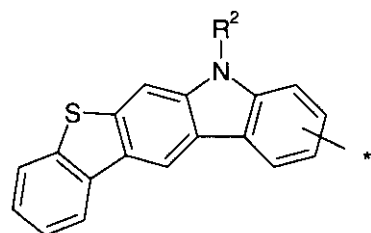


式 (Ar-8-1-1)

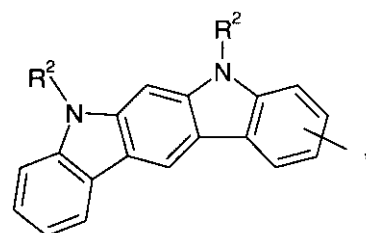


式 (Ar-8-1-2)

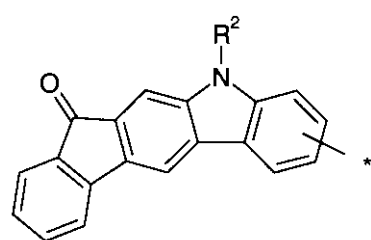
20



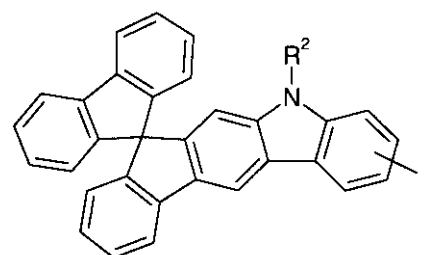
式 (Ar-8-1-3)



式 (Ar-8-1-4)

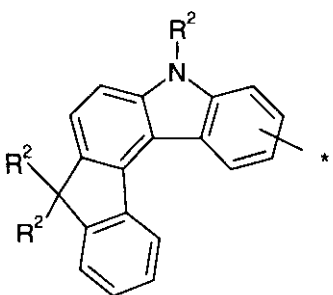


式 (Ar-8-1-5)

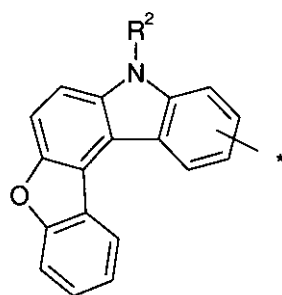


式 (Ar-8-1-6)

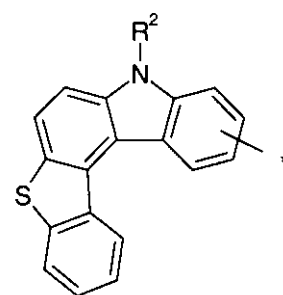
30



式 (Ar-8-2-1)



式 (Ar-8-2-2)

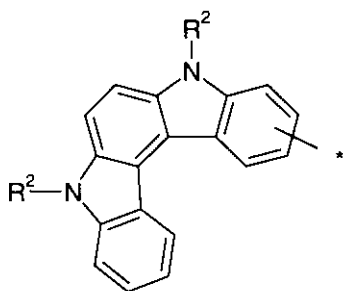


式 (Ar-8-2-3)

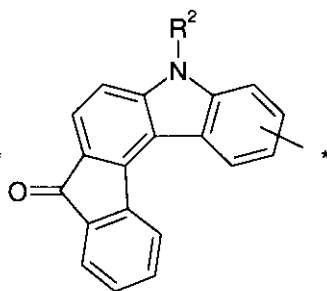
40

【 0 0 4 5】

【化 9 - 6】

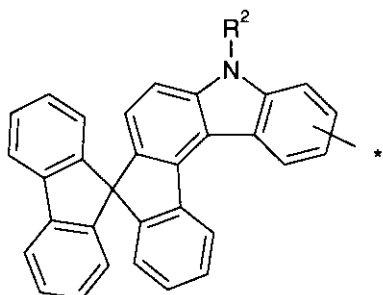


式 (Ar-8-2-4)

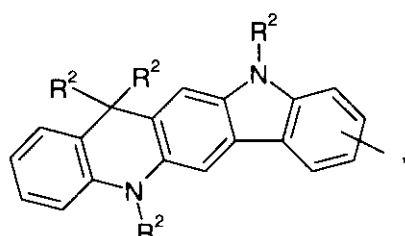


式 (Ar-8-2-5)

10

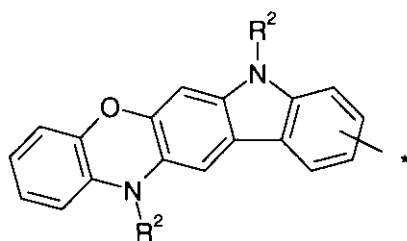


式 (Ar-8-2-6)

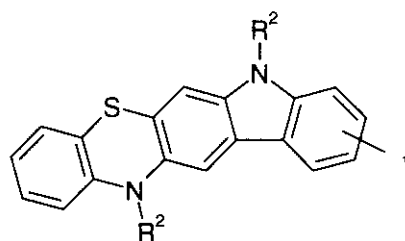


式 (Ar-8-3-1)

20

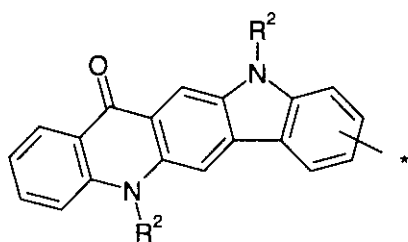


式 (Ar-8-3-2)

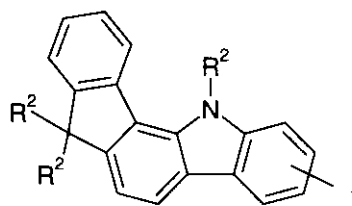


式 (Ar-8-3-3)

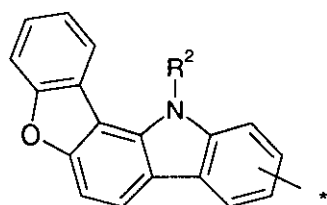
30



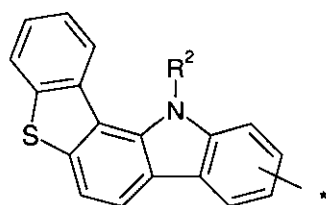
式 (Ar-8-3-4)



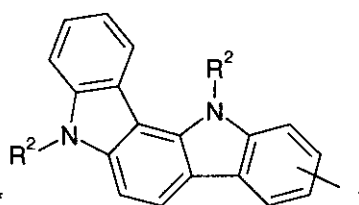
式 (Ar-8-4-1)



式 (Ar-8-4-2)



式 (Ar-8-4-3)

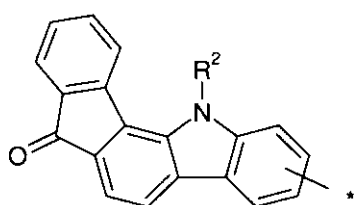


式 (Ar-8-4-4)

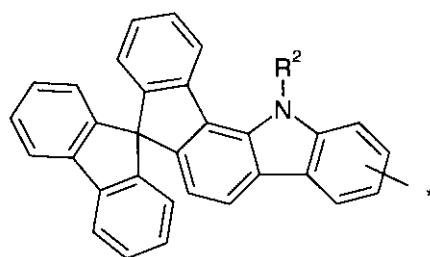
40

【 0 0 4 6 】

【化 9 - 7】

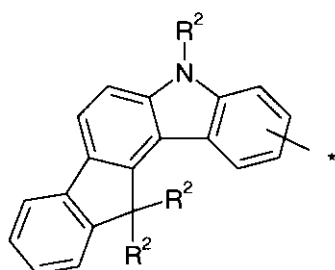


式 (Ar-8-4-5)

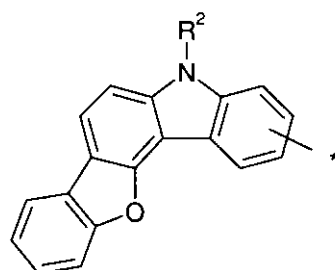


式 (Ar-8-4-6)

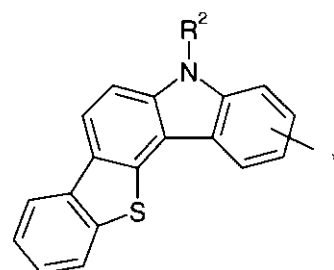
10



式 (Ar-8-5-1)

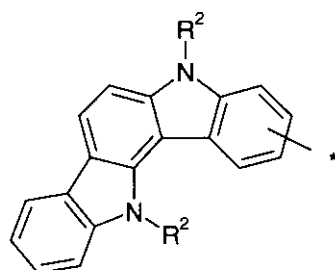


式 (Ar-8-5-2)

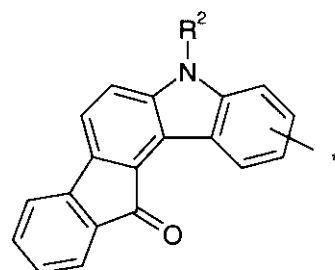


式 (Ar-8-5-3)

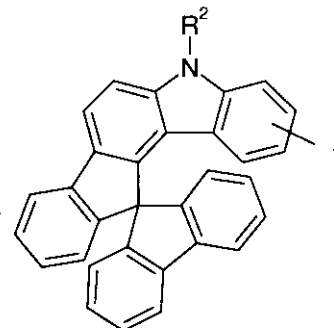
20



式 (Ar-8-5-4)

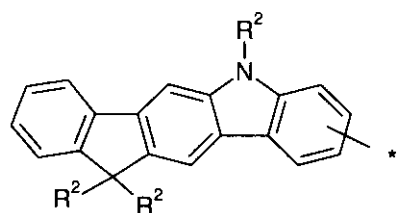


式 (Ar-8-5-5)

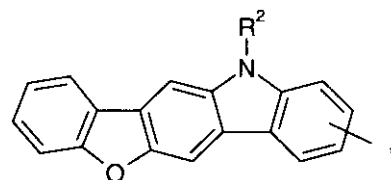


式 (Ar-8-5-6)

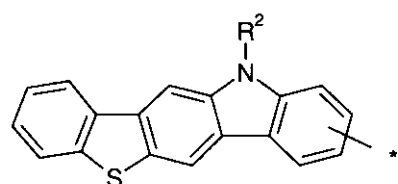
30



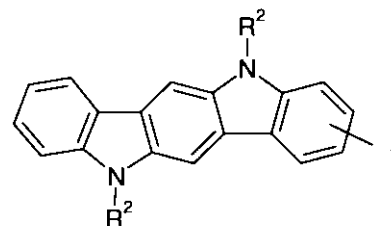
式 (Ar-8-6-1)



式 (Ar-8-6-2)



式 (Ar-8-6-3)

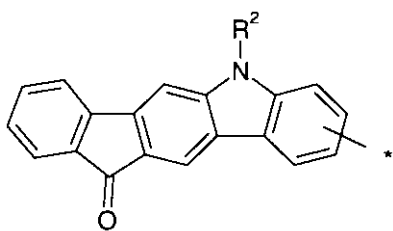


式 (Ar-8-6-4)

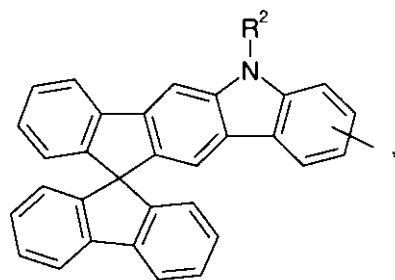
40

【 0 0 4 7】

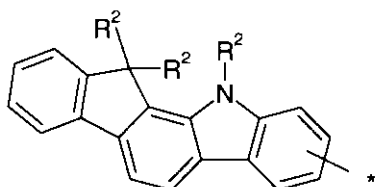
【化 9 - 8】



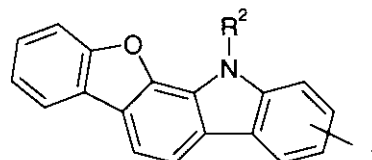
式 (Ar-8-6-5)



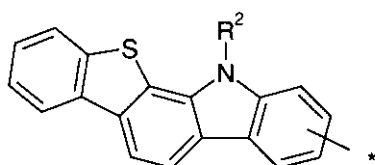
式 (Ar-8-6-6)



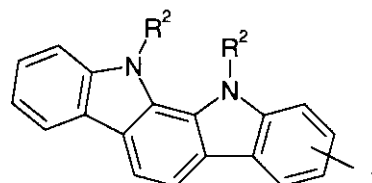
式 (Ar-8-7-1)



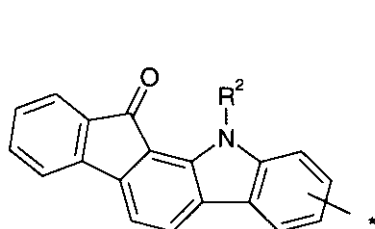
式 (Ar-8-7-2)



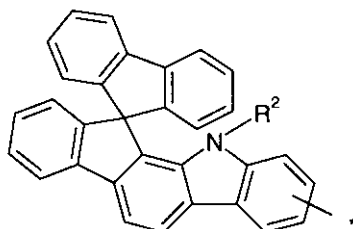
式 (Ar-8-7-3)



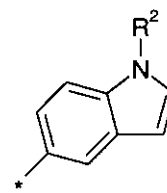
式 (Ar-8-7-4)



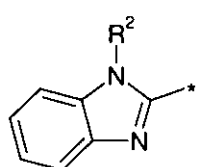
式 (Ar-8-7-5)



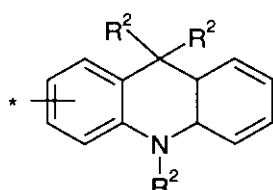
式 (Ar-8-7-6)



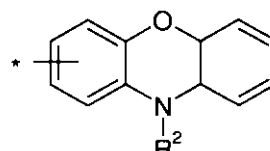
式 (Ar-9-1)



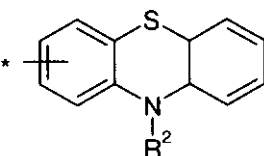
式 (Ar-10-1)



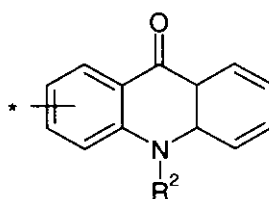
式 (Ar-11-1)



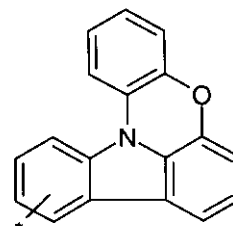
式 (Ar-11-2)



式 (Ar-11-3)



式 (Ar-11-4)



式 (Ar-12-1)

【 0 0 4 8 】

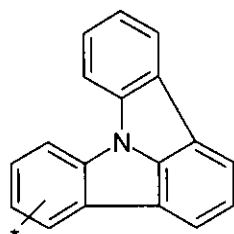
10

20

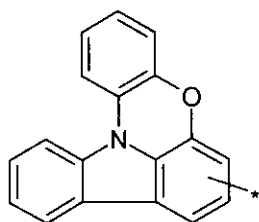
30

40

【化 9 - 9】



式 (Ar-12-2)



式 (Ar-13-1)

10

【0049】

式中、記号は、式(1)での記号に対応する。式は、遊離位置で R^2 により置換されてよい。

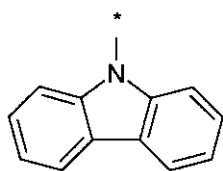
【0050】

本発明のさらなる1態様では、 Ar^1 基がK基により互いに結合する場合には、式(4)にも示されるとおりに、 $N(Ar^1)_2$ 基は、好ましくは、式(Ar1-1)～(Ar1-6)の一つの基、好ましくは、以下の式(Ar1-1)、(Ar1-2)、(Ar1-4)、(Ar1-5)および(Ar1-6)から選ばれ、ここで、一般式は、各場合に、以下の式(Ar-1-1)～(Ar-6-1)の特に好ましい態様により置き換えられる(たとえば、式(Ar-1)は、式(Ar-1-1-1)により置き換えられる)：

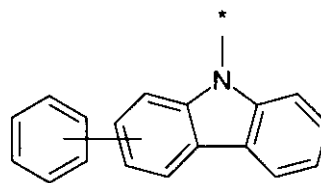
20

【0051】

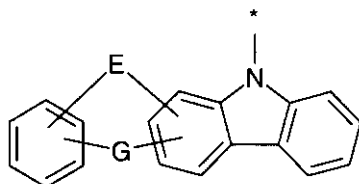
【化 1 0】



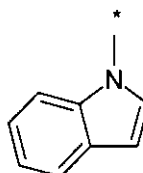
式 (Ar1-1-1)



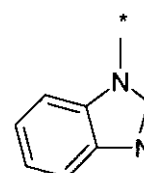
式 (Ar1-2-1)



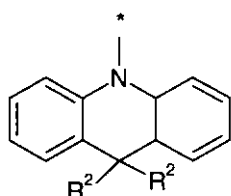
式 (Ar1-3-1)



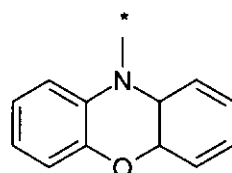
式 (Ar1-4-1)



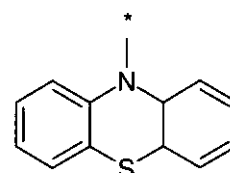
式 (Ar1-4-2)



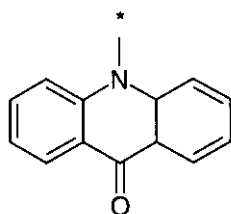
式 (Ar1-5-1)



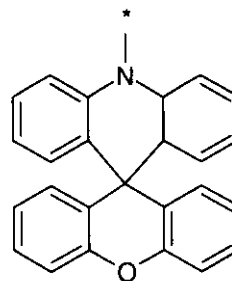
式 (Ar1-5-2)



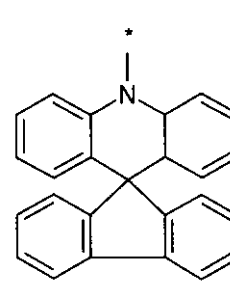
式 (Ar1-5-3)



式 (Ar1-5-4)



式 (Ar1-6-1)



式 (Ar1-6-2)

10

20

30

【0052】

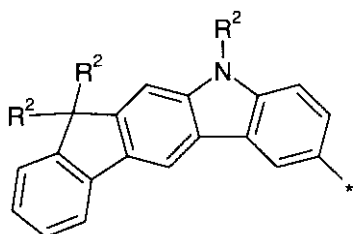
式中、記号は、式 (Ar1-1) ~ (Ar1-6) における記号に対応する。式は、遊離位置で R^2 により置換されてよい。

【0053】

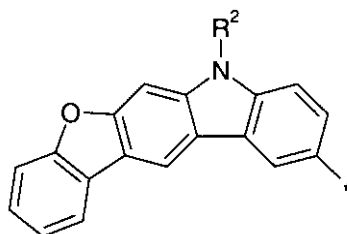
本発明のさらなる1態様では、式 (Ar-8) の基またはその好ましい態様は、式 (Ar-8-1-1a) ~ (Ar-8-7-6a) の一つの基から選ばれ：

【0054】

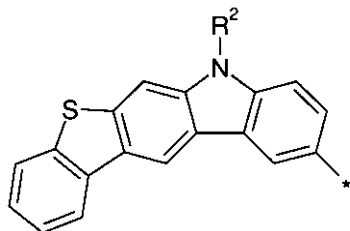
【化 1 1 - 1】



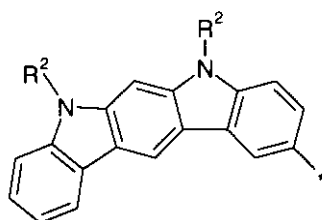
式 (Ar-8-1-1a)



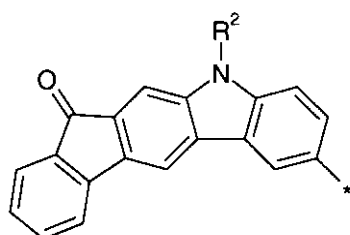
式 (Ar-8-1-2a)



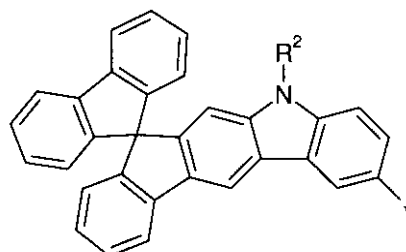
式 (Ar-8-1-3a)



式 (Ar-8-1-4a)



式 (Ar-8-1-5a)



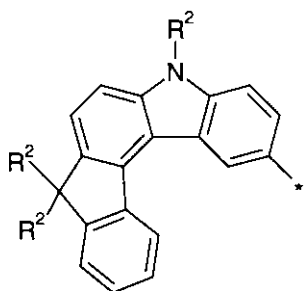
式 (Ar-8-1-6a)

【 0 0 5 5】

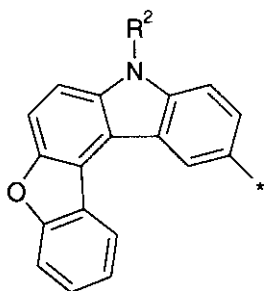
10

20

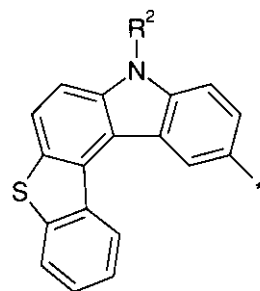
【化 1 1 - 2】



式 (Ar-8-2-1a)

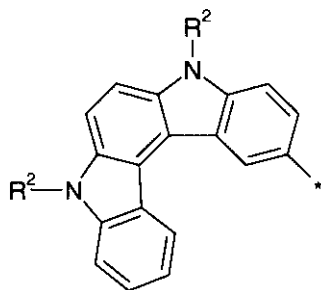


式 (Ar-8-2-2a)

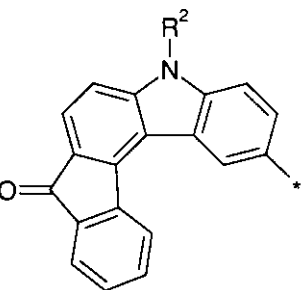


式 (Ar-8-2-3a)

10

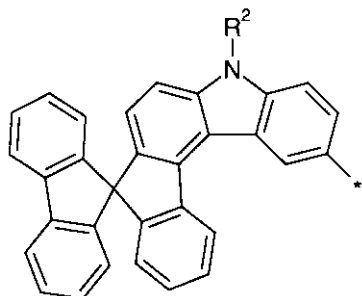


式 (Ar-8-2-4a)

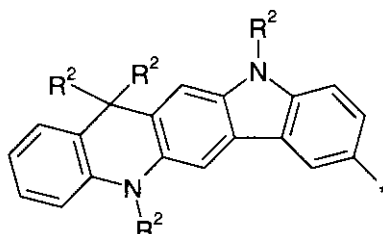


式 (Ar-8-2-5a)

20

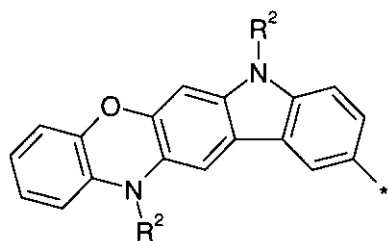


式 (Ar-8-2-6a)

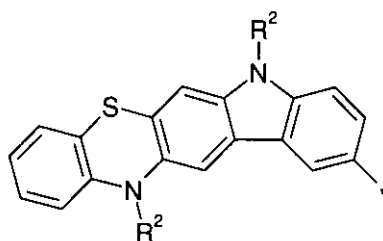


式 (Ar-8-3-1a)

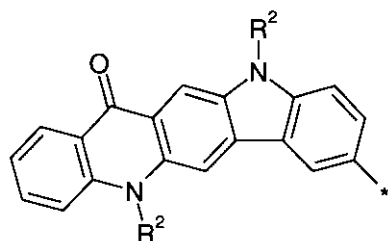
30



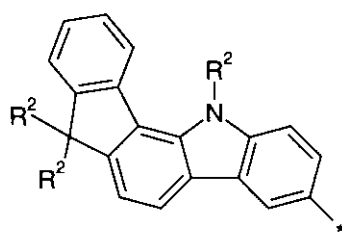
式 (Ar-8-3-2a)



式 (Ar-8-3-3a)



式 (Ar-8-3-4a)

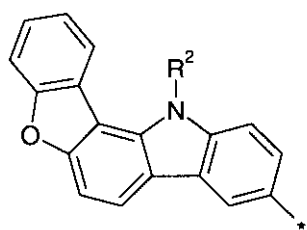


式 (Ar-8-4-1a)

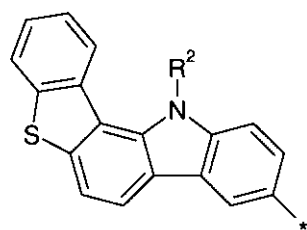
40

【 0 0 5 6】

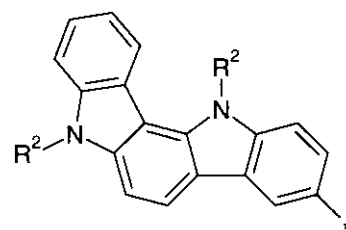
【化 1 1 - 3】



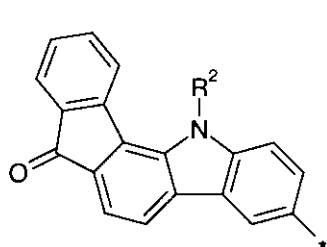
式 (Ar-8-4-2a)



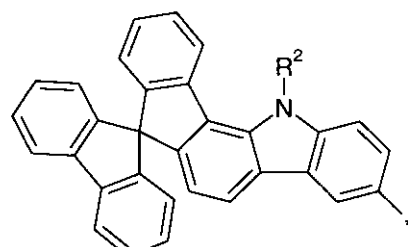
式 (Ar-8-4-3a)



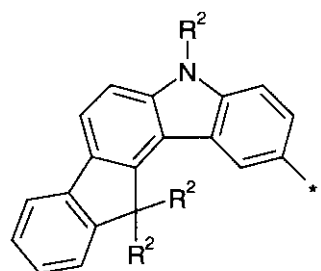
式 (Ar-8-4-4a)



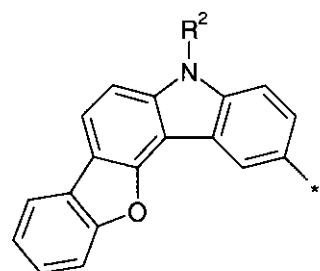
式 (Ar-8-4-5a)



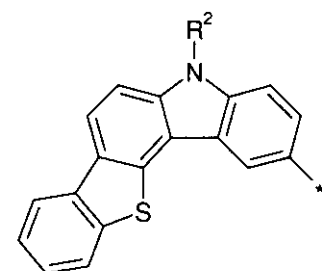
式 (Ar-8-4-6a)



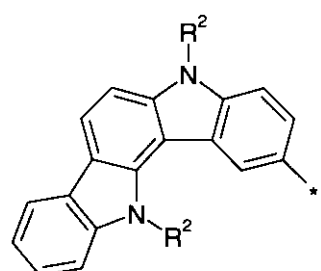
式 (Ar-8-5-1a)



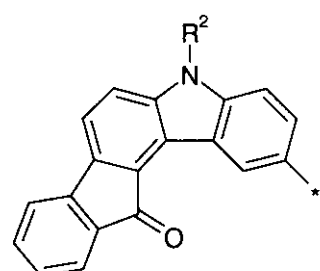
式 (Ar-8-5-2a)



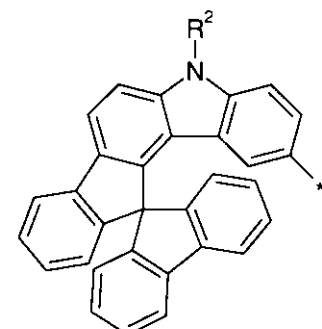
式 (Ar-8-5-3a)



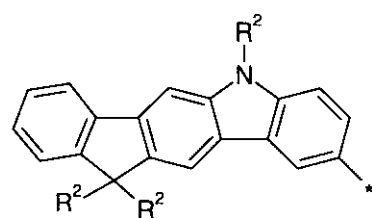
式 (Ar-8-5-4a)



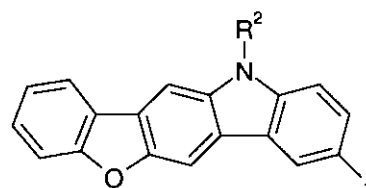
式 (Ar-8-5-5a)



式 (Ar-8-5-6a)



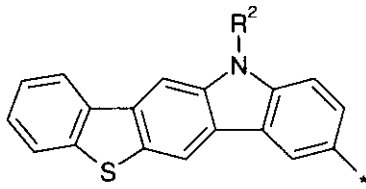
式 (Ar-8-6-1a)



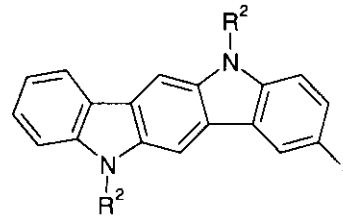
式 (Ar-8-6-2a)

【 0 0 5 7 】

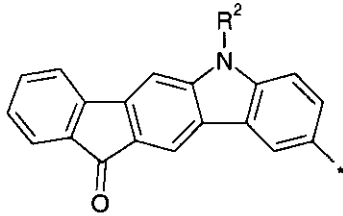
【化 1 1 - 4】



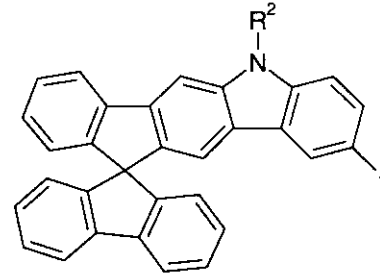
式 (Ar-8-6-3a)



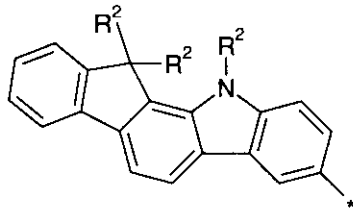
式 (Ar-8-6-4a)



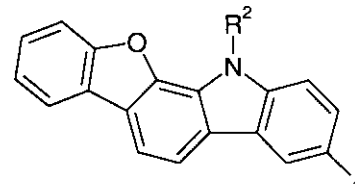
式 (Ar-8-6-5a)



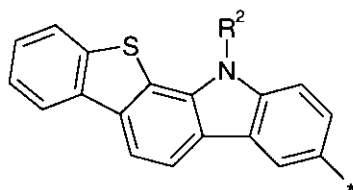
式 (Ar-8-6-6a)



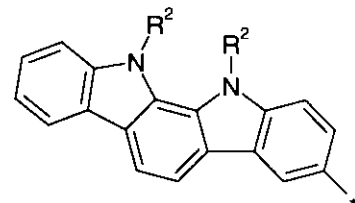
式 (Ar-8-7-1a)



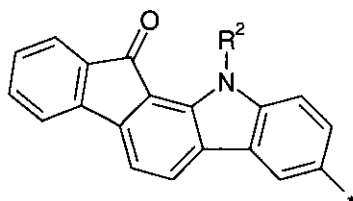
式 (Ar-8-7-2a)



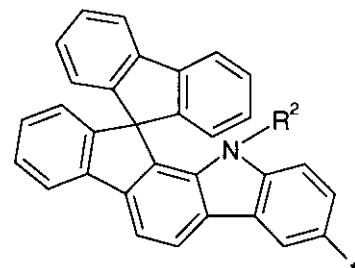
式 (Ar-8-7-3a)



式 (Ar-8-7-4a)



式 (Ar-8-7-5a)



式 (Ar-8-7-6a)

【0058】

式中、記号は、式 (Ar-8) における記号に対応する。式は、遊離位置で R^2 により置換されてよい。

【0059】

Ar^2 基は、存在する場合には、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、6～24個の芳香族環原子を有する2価の芳香族または複素環式芳香族環構造である。好ましい Ar^2 基は、出現毎に同一であるか異なり、オルト-、メタ-もしくはパラ-ベンゼン、オル

10

20

30

40

50

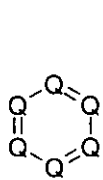
ト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、テルフェニル、特別に、オルト-、メタ-もしくはパラ-テルフェニル、クアテルフェニル、特別に、オルト-、メタ-もしくはパラ-クアテルフェニル、フルオレン、9,9'スピロビフルオレン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドールもしくはカルバゾールまたはこれらの基の組み合わせから選ばれ、ここで、複素環式芳香族環構造の場合に基本骨格に結合する2価の結合は、窒素原子を介しない。これらの基は、1以上の R^2 基により置換されてよいが、好ましくは、置換されない。

【0060】

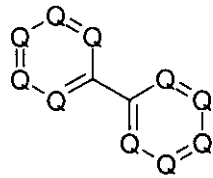
本発明のさらなる1態様では、 Ar^2 基は、式(Ar2-1)～(Ar2-14)から選ばれ：

【0061】

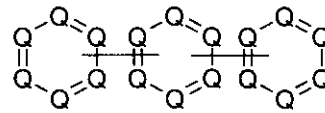
【化12】



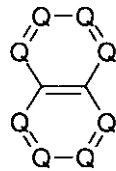
式 (Ar2-1)



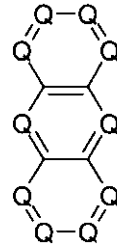
式 (Ar2-2)



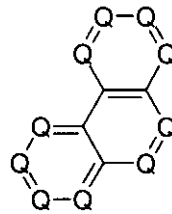
式 (Ar2-3)



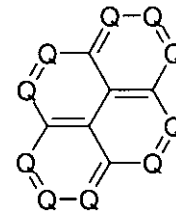
式 (Ar2-4)



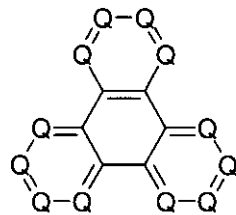
式 (Ar2-5)



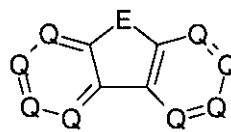
式 (Ar2-6)



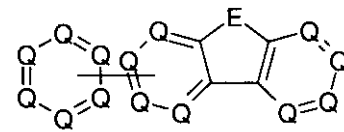
式 (Ar2-7)



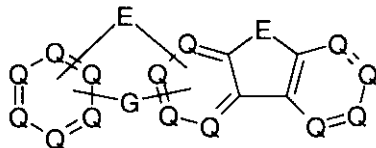
式 (Ar2-8)



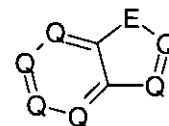
式 (Ar2-9)



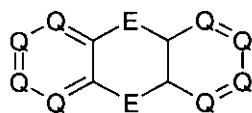
式 (Ar2-10)



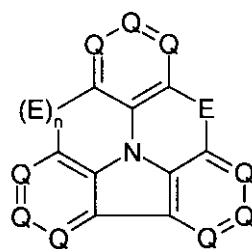
式 (Ar2-11)



式 (Ar2-12)



式 (Ar2-13)



式 (Ar2-14)

【0062】

10

20

30

40

50

式中、記号と添え字は、式(1)の記号と添え字に対応し、さらに、

Qは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^2 またはNであり、ここで、環毎の3個を超えないQ記号は、Nであり；

Eは、出現毎に同一であるか異なり、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、SまたはC=Oであり；

Gは、出現毎に、単結合、 $(CR^2)_2$ 、 NR^2 、O、SまたはC=Oであり；

nは、0または1であり、ここで、 $n=0$ は、E基がこの位置で結合せず、 R^2 基が代わって対応する炭素原子に結合することを意味し；および

式は、2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造のように、N、 Ar^2 およびフェナントリジン基本骨格から選ばれる、式(1)毎に隣接する基の一つへの少なくとも2位置の夫々の一つの結合を有する。

10

【0063】

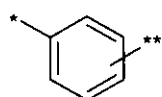
フェナントリジン基本骨格への結合は、常に、C-C結合である。

【0064】

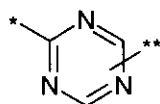
好ましい1態様では、 Ar^2 は、式 $(Ar^{2-1-1}) \sim (Ar^{2-13-2})$ から選ばれる。

【0065】

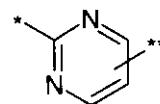
【化 1 3 - 1】



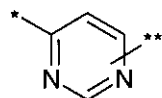
式 (Ar2-1-1)



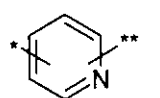
式 (Ar2-1-2)



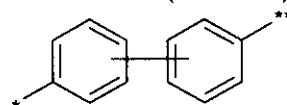
式 (Ar2-1-2)



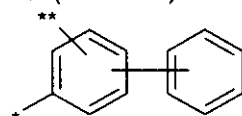
式 (Ar2-1-3)



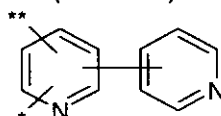
式 (Ar2-1-4)



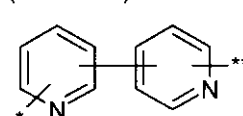
式 (Ar2-2-1)



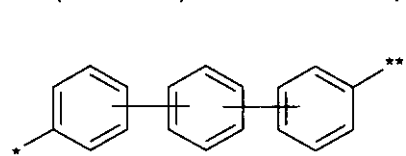
式 (Ar-2-2-2)



式 (Ar-2-2-3)



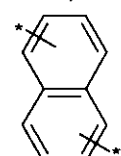
式 (Ar-2-2-4)



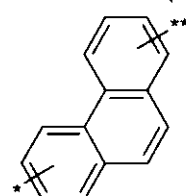
式 (Ar2-3-1)



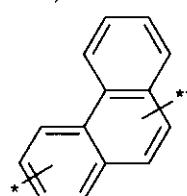
式 (Ar2-4-1)



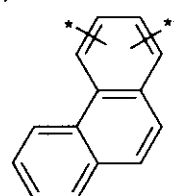
式 (Ar2-4-2)



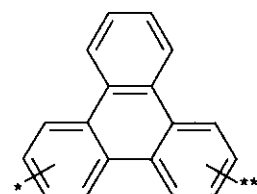
式 (Ar2-6-1)



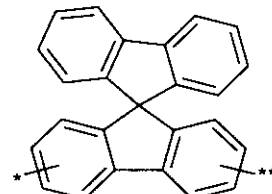
式 (Ar2-6-2)



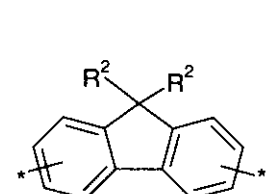
式 (Ar2-6-3)



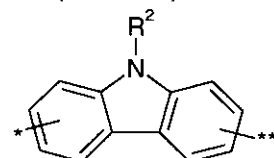
式 (Ar2-8-1)



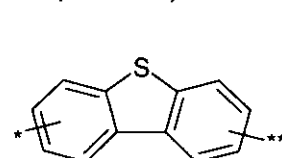
式 (Ar2-9-1)



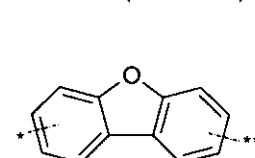
式 (Ar2-9-2)



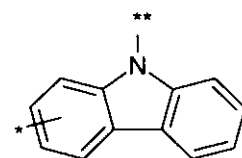
式 (Ar2-9-3)



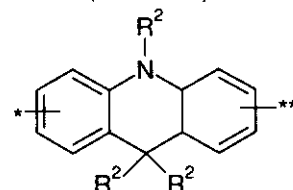
式 (Ar2-9-4)



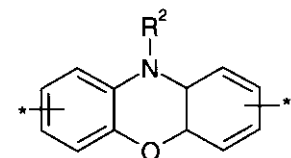
式 (Ar2-9-5)



式 (Ar2-9-6)



式 (Ar2-13-1)



式 (Ar2-13-2)

【0 0 6 6】

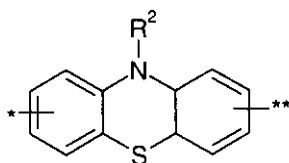
10

20

30

40

【化 1 3 - 2】



式 (Ar2-13-3)

【0067】

式中、式(1)に対して使用される記号は、所与の定義を有し、*と**により同定される結合は、2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の隣接基への結合であり、結合は、C-C、C-NまたはN-C結合である。これは、たとえば、式(Ar2-9-6)の場合には、**により同定される結合は、式(1)のNに結合することはできない。基は、遊離位置でR²により置換されてよい。それらは、好ましくは、置換されない。

10

【0068】

*または**が、フェナントリジン基本骨格への結合である場合には、C-C結合である。これは、式(Ar2-9-6)における**は、フェナントリジン基本骨格への結合ではないことを意味する。他のAr²は、他のAr²へのC-NまたはN-C結合であってよい。

【0069】

本発明のさらなる1態様では、Ar²は、19個を超える芳香族環原子を有する如何なる芳香族もしくは複素環式芳香族環構造も有さない。

20

【0070】

Ar²基が少なくとも一つのAr¹基に結合する場合には、式(5)および式(6)に示されるとおりに、Ar²-N(Ar¹)₂基は、好ましくは、式(Ar-5)~(Ar-9)および(Ar-11)、(Ar-12)と(Ar-13)の構造から選ばれ、ここで、記号と添え字は、式(Ar-5)~(Ar-9)および(Ar-11)、(Ar-12)と(Ar-13)の記号と添え字に対応し、さらに、

Eは、出現毎に同一であるか異なり、(CR²)₂、NR²、O、SまたはC=Oであり；ここで、一つのEは、N-Ar¹であり、

*は、フェナントリジン基本骨格への、または存在するならばAr²への結合である。

30

【0071】

Ar²基が少なくとも一つのAr¹基に結合する場合には、Ar²-N(Ar¹)₂基のための好ましい構造は、式(Ar-5-9)、(Ar-5-10)、(Ar-5-11)、(Ar-5-12)、(Ar-6-5)、(Ar-6-6)、(Ar-6-7)、(Ar-6-8)、(Ar-8-1-1)、(Ar-8-1-2)、(Ar-8-1-3)、(Ar-8-1-4)、(Ar-8-1-5)、(Ar-8-1-6)、(Ar-8-2-1)、(Ar-8-2-2)、(Ar-8-2-3)、(Ar-8-2-4)、(Ar-8-2-5)、(Ar-8-2-6)、(Ar-8-3-1)、(Ar-8-3-2)、(Ar-8-3-3)、(Ar-8-3-4)、(Ar-8-4-1)、(Ar-8-4-2)、(Ar-8-4-3)、(Ar-8-4-4)、(Ar-8-4-5)、(Ar-8-4-6)、(Ar-8-5-1)、(Ar-8-5-2)、(Ar-8-5-3)、(Ar-8-5-4)、(Ar-8-5-5)、(Ar-8-5-6)、(Ar-8-6-1)、(Ar-8-6-2)、(Ar-8-6-3)、(Ar-8-6-4)、(Ar-8-6-5)、(Ar-8-6-6)、(Ar-8-7-1)、(Ar-8-7-2)、(Ar-8-7-3)、(Ar-8-7-4)、(Ar-8-7-5)、(Ar-8-7-6)、(Ar-11-1)、(Ar-11-2)、(Ar-11-3)、(Ar-11-4)、(Ar-13-1)もしくは式の夫々好ましい態様の構造であり、ここで、記号と添え字は、式(Ar-5)~(Ar-9)および(Ar-11)、(Ar-12)と(Ar-13)の記号と添え字に対応し、

40

R²は、Nに結合する場合には、R¹であり；

50

*は、フェナントリジン基本骨格への、または存在するならば Ar^2 への結合である。

【0072】

本発明の好ましい1態様では、 R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Si(R^2)₃、CN、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（夫々、1以上の R^2 基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基はOで置き代えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。）または、各場合に、1以上の R^2 基により置換されてよい6～60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より成る基から選ばれ；2個以上の隣接する R^1 置換基は、随意に、モノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を形成してもよく；

10

本発明のさらに好ましい1態様では、4個以下の R^1 は、各場合に、1以上の R^2 基により置換されてよい6～60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、2個以上の隣接する R^1 置換基は、モノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を随意に形成してよい。

【0073】

本発明のさらに好ましい1態様では、2個以下の隣接する R^1 置換基は、モノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を形成してよい。より好ましくは、さらなる芳香族環は、フェナントリジン基本骨格に結合しない。

【0074】

本発明のさらに好ましい1態様では、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の場合の R^1 は、式(Ar-1)～(Ar-13)もしくはその好ましい態様の構造を含み、ここで、式(Ar-1)～(Ar-13)の記号と添え字が適用可能であり、さらに、*は、フェナントリジン基本骨格への結合である。

20

【0075】

本発明の好ましい1態様では、 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Si(R^3)₃、CN、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（夫々、1以上の R^3 基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、Oで置き代えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。）または、各場合に、1以上の R^3 基により置換されてよい6～60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より成る基から選ばれ；2個以上の隣接する R^2 置換基は、1以上の R^3 基により置換されてよいモノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を随意に形成してよい。

30

【0076】

本発明の特に好ましい1態様では、 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（夫々、1以上の R^3 基により置換されてもよい。）または、各場合に、1以上の R^3 基により置換されてよい6～60個の炭素原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ；2個以上の隣接する R^2 置換基は、1以上の R^3 基により置換されてよいモノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を随意に形成してもよい。

40

【0077】

本発明のさらに好ましい1態様では、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造において、たとえば、式(Ar-5-1)、(Ar-5-2)、(Ar-5-3)、(Ar-5-4)、(Ar-6-1)、(Ar-6-2)、(Ar-6-3)、(Ar-6-4)、(Ar-8-3-1)、(Ar-11-1)、(Ar-15-1)、(Ar-2-9)もしくは(Ar-2-9-2)において、炭素ブリッジに結合する R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または上記定義されるとおりであり、1以上の R^3 基により置換されてよい6～30個の炭素原子を有する芳香族環構造より成る群から選ばれる。この

50

場合に、2 個の R^2 基は、脂肪族であってよい、または上記所与の R^2 の定義に加えて、芳香族であってもよい環構造を互いに形成してもよい。環形成は、スピロ構造を生成する。

【0078】

本発明のさらに好ましい 1 態様では、窒素原子に結合する R^2 は、1 ～ 10 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3 ～ 10 個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または、6 ～ 30 個の炭素原子を有する芳香族環構造、特別には、上記定義されたとおりであり、6 ～ 24 個の炭素原子を有する芳香族環構造より成る群から選ばれ、1 以上の R^3 基により置換されてよい。

【0079】

上記態様は、所望のとおり互いに組み合わせられてよい。より特には、上記詳細な好ましい態様を互いに組み合わせることが好ましい。

【0080】

本発明の好ましい 1 態様では、化合物は、K が単結合であり、 Ar^1-N-Ar^2 と一緒に、式 (Ar-5-9)、(Ar-5-10)、(Ar-5-11)、(Ar-5-12) の一つのカルバゾール基を形成する式 (5) の化合物であり、ここで、 $N-R^2$ は、 $N-Ar^1$ である。

【0081】

本発明の好ましい 1 態様では、化合物は、式 (3) の化合物である、好ましくは、 Ar^1 は、式 (Ar-1) ～ (Ar-13) から選ばれ、 Ar^2 は、存在するならば、式 (Ar2-1) ～ (Ar2-14) の一つから選ばれ、より好ましくは、 Ar^1 は、式 (Ar-1-1) ～ (Ar-13-1) から選ばれ、 Ar^2 は、存在するならば、式 (Ar2-1-1) ～ (Ar2-13-3) の一つから選ばれる。

【0082】

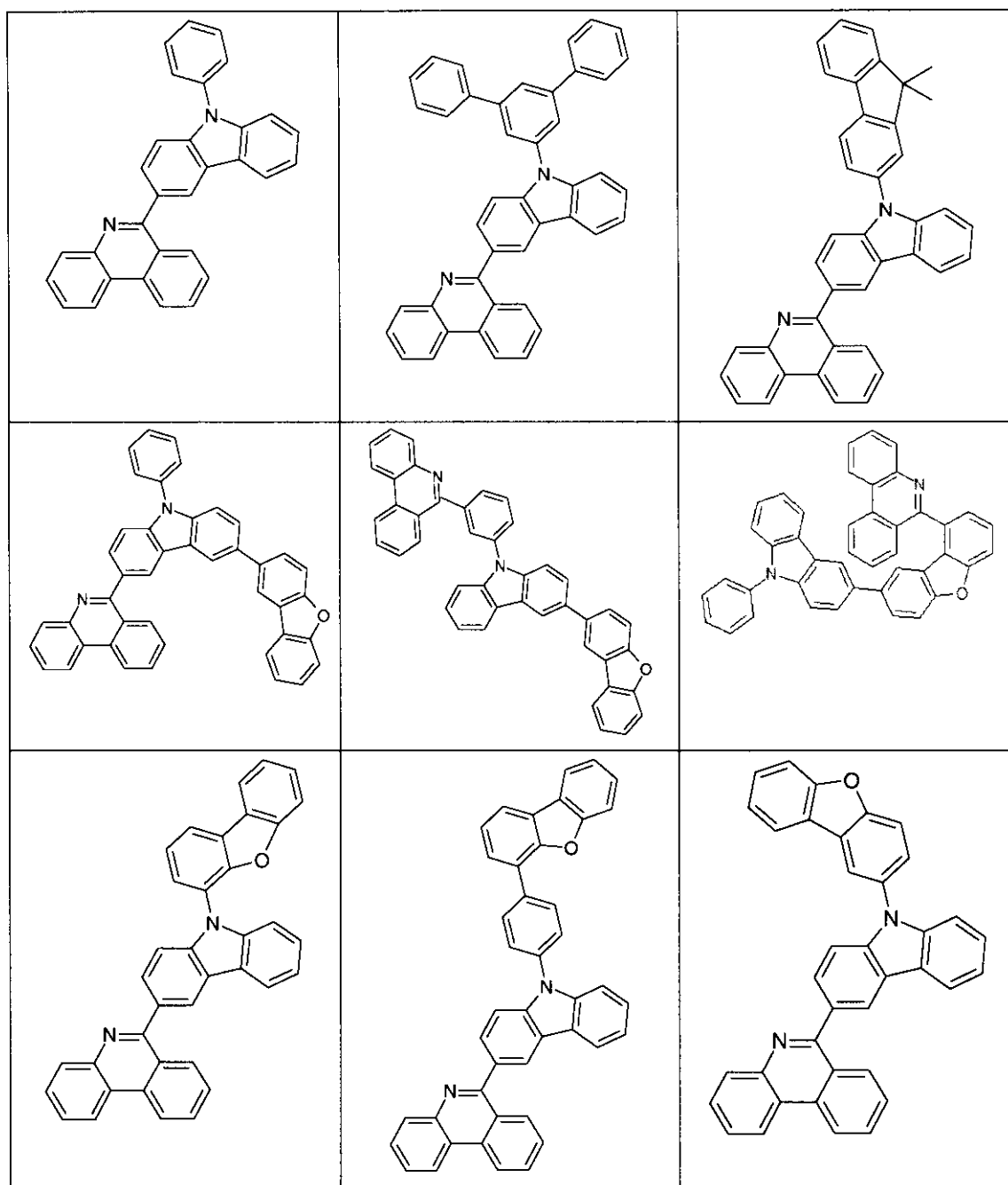
上記詳細な態様の好ましい化合物または有機電子素子で選好して使用可能な好ましい化合物の例は、以下の化合物である。

【0083】

10

20

【化 1 4 - 1】



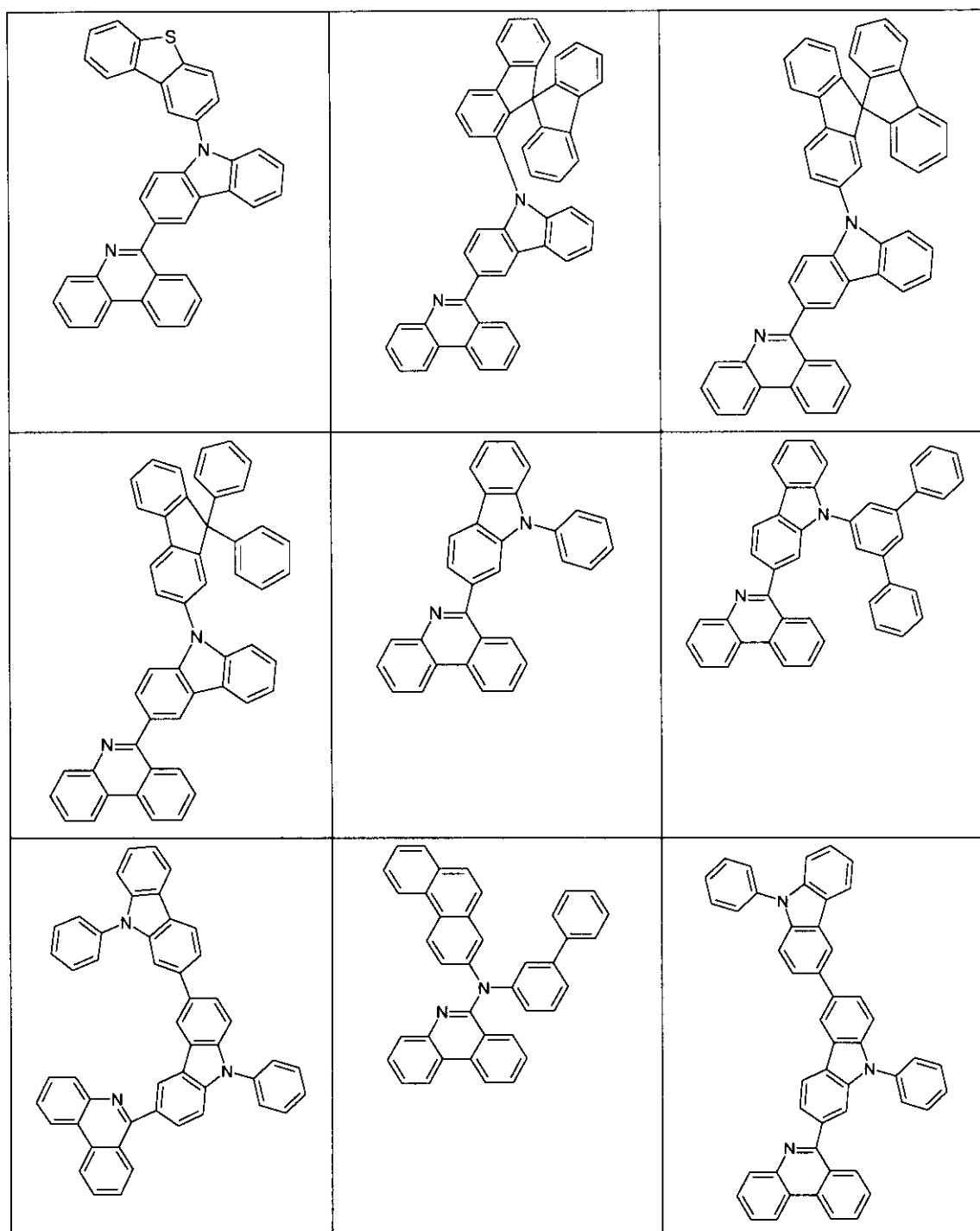
10

20

30

【 0 0 8 4】

【化 1 4 - 2】



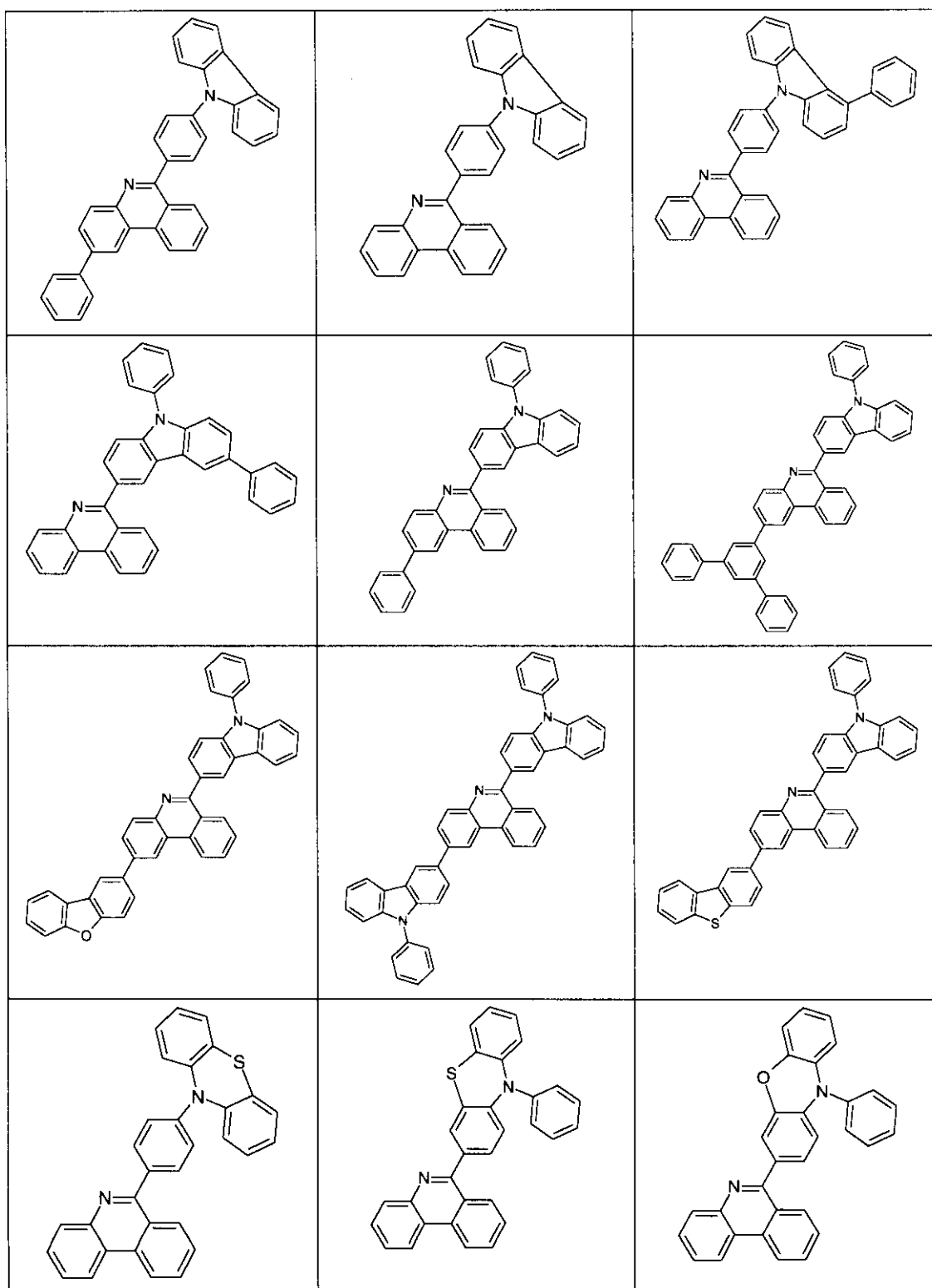
10

20

30

【0085】

【化 1 4 - 3】



10

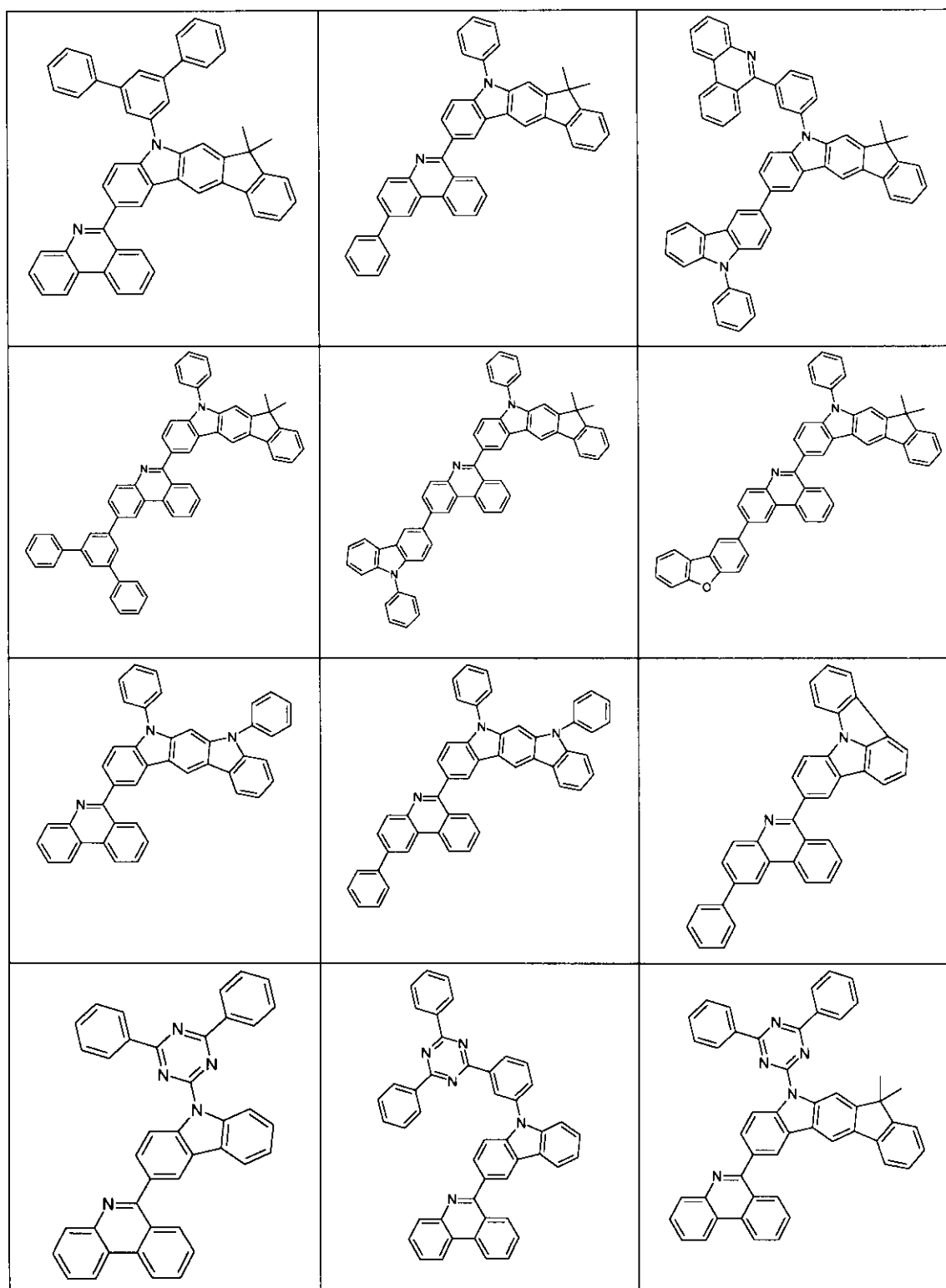
20

30

40

【 0 0 8 6 】

【化 1 4 - 4】



10

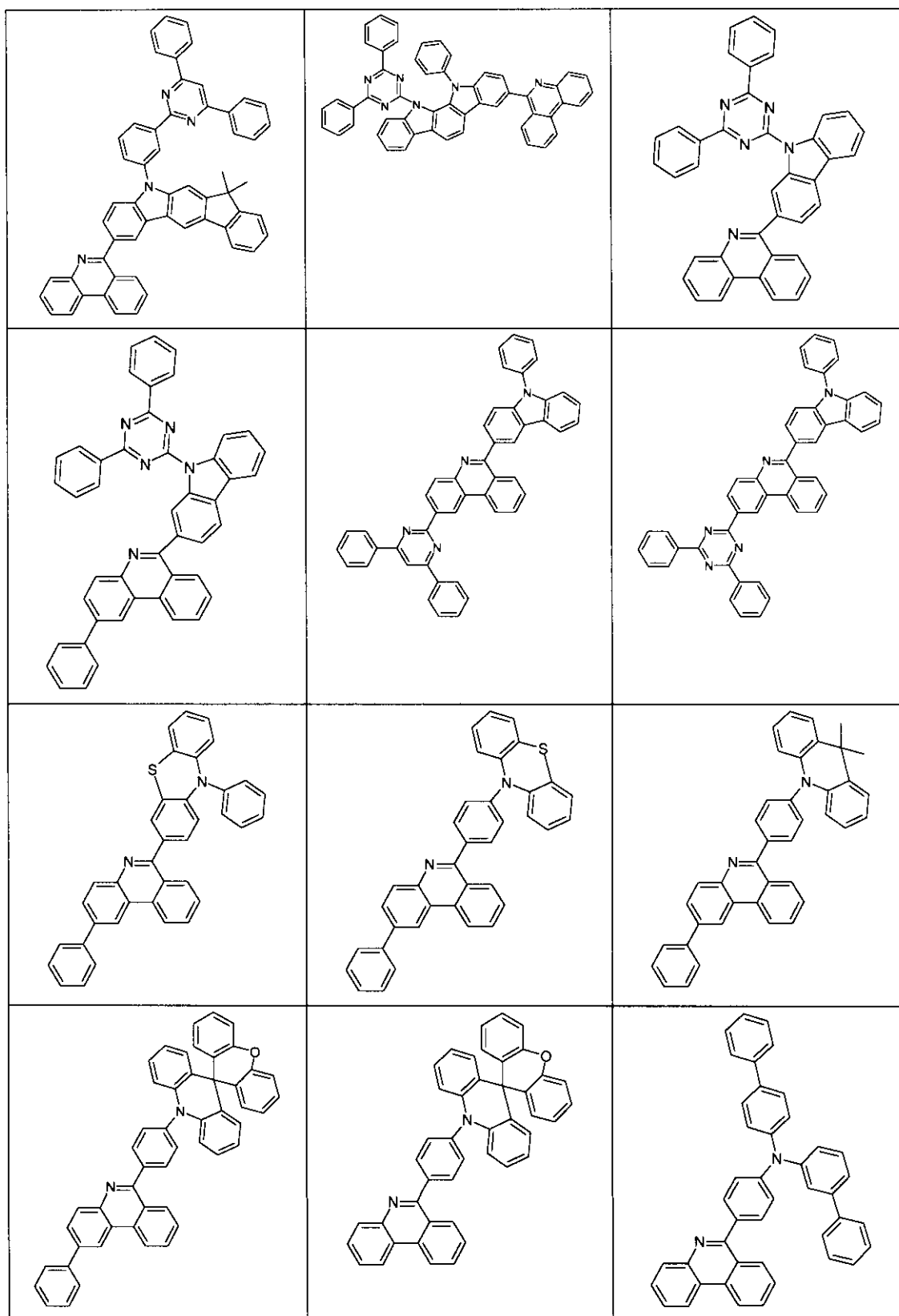
20

30

40

【 0 0 8 7 】

【化 1 4 - 5】



10

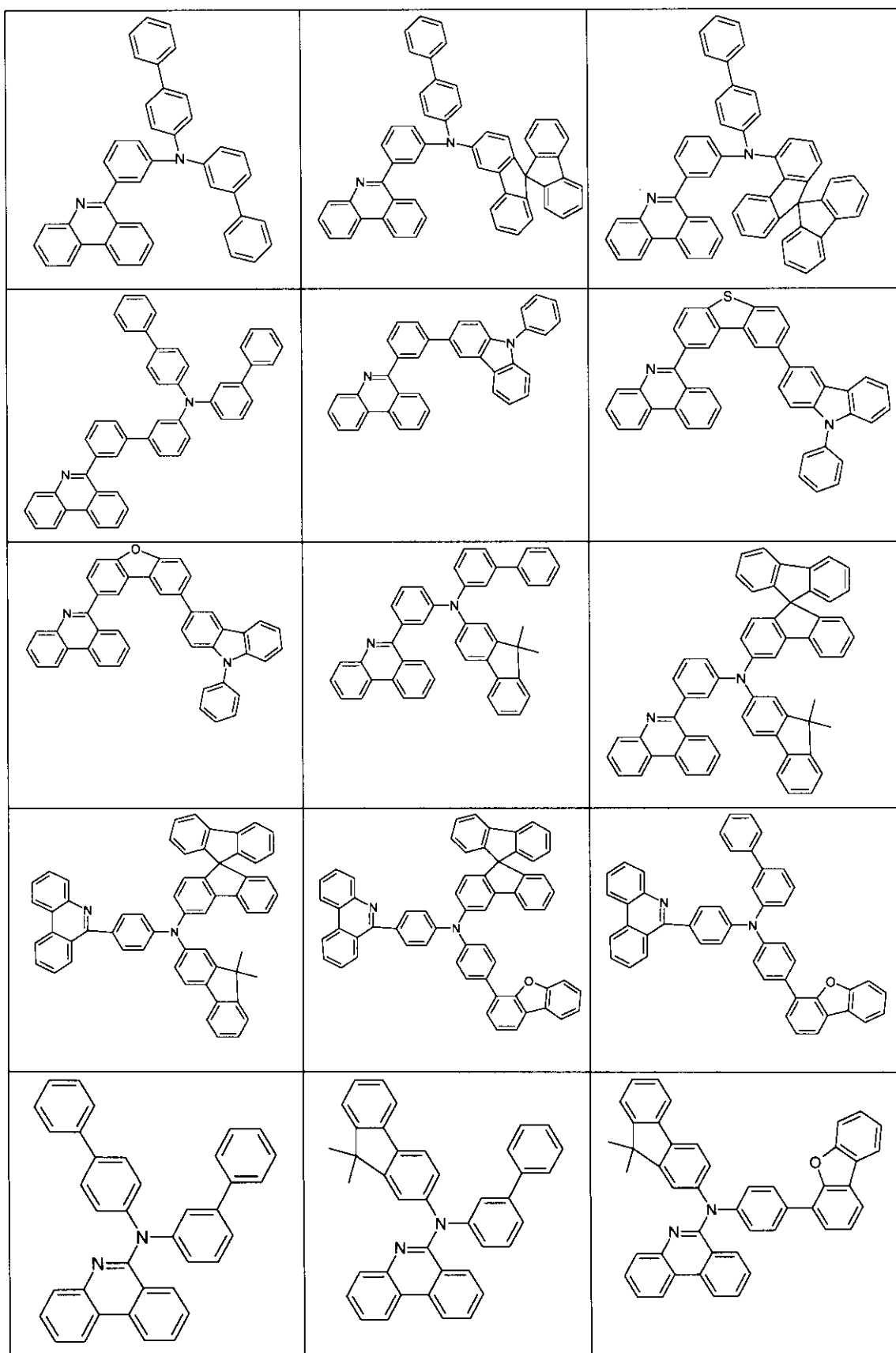
20

30

40

【0088】

【化 1 4 - 6】



10

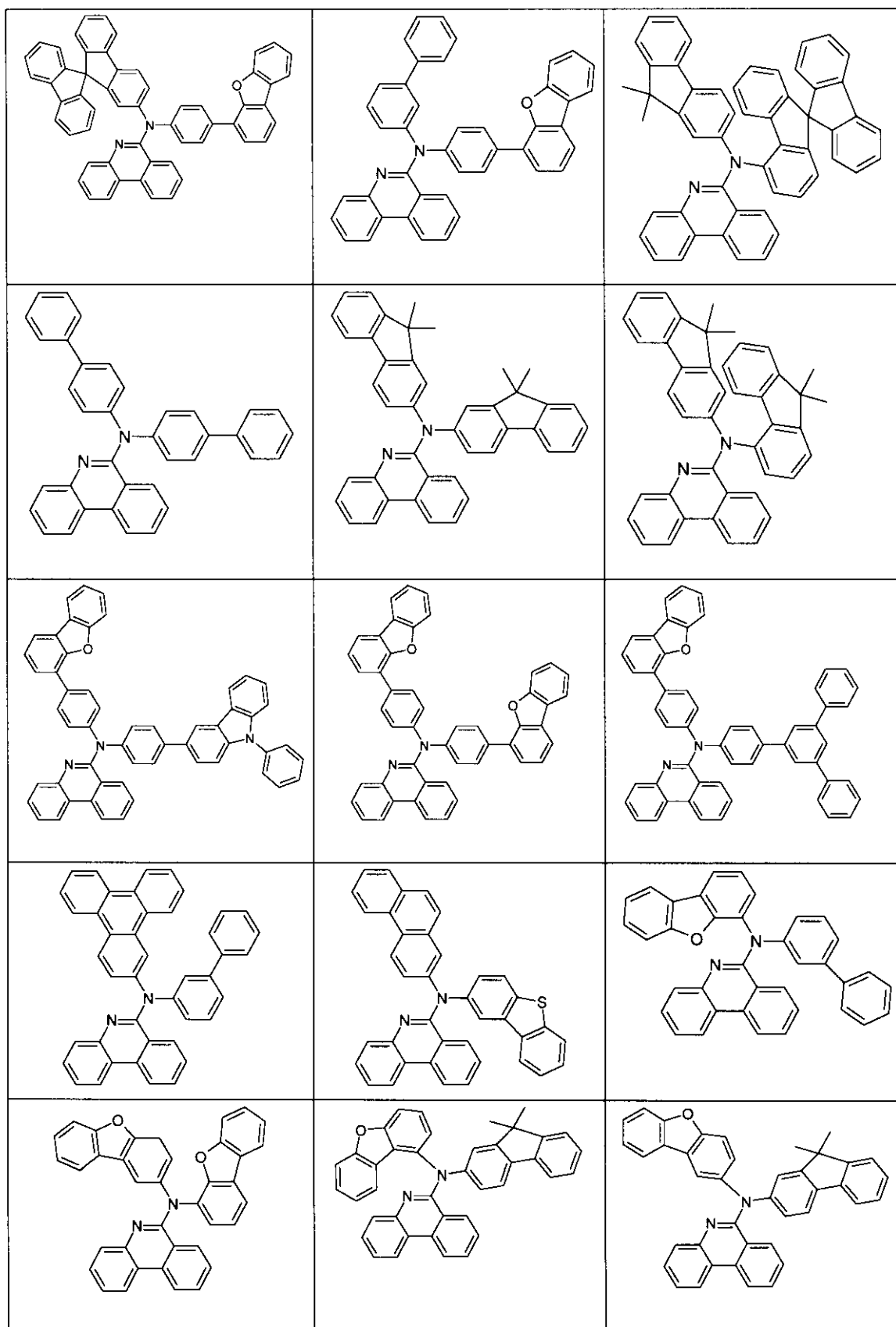
20

30

40

【0089】

【化 1 4 - 7】



10

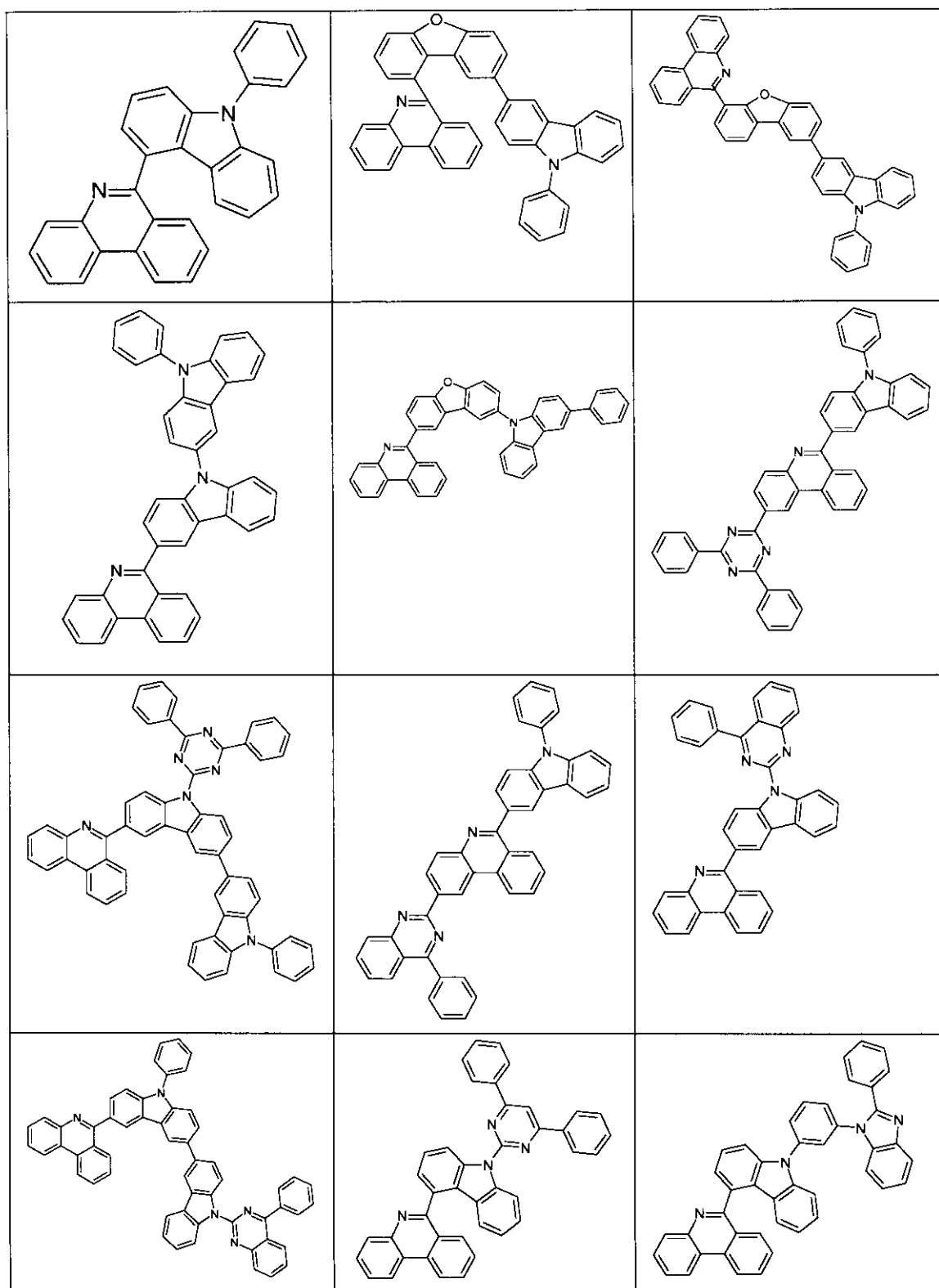
20

30

40

【0090】

【化 1 4 - 8】



10

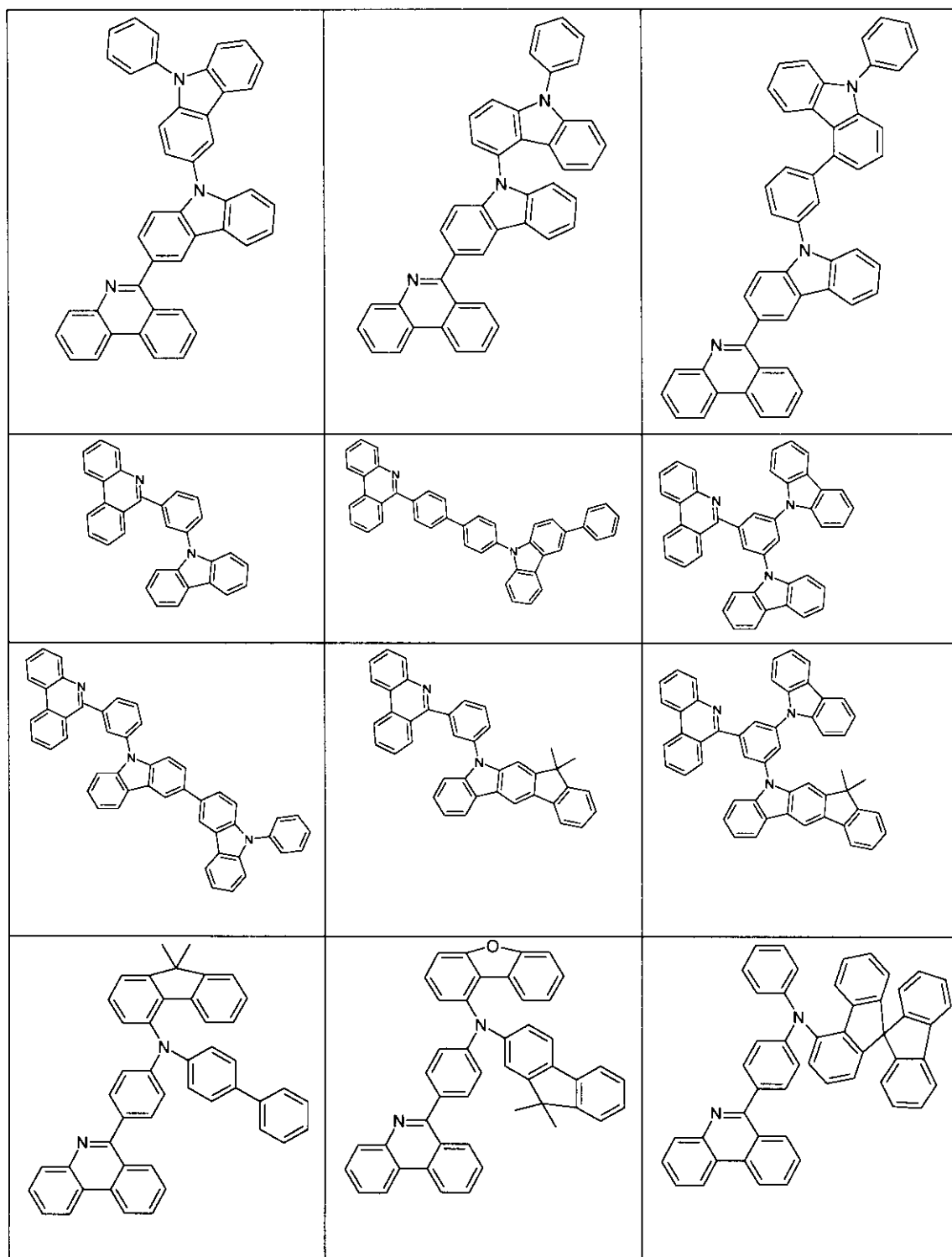
20

30

40

【 0 0 9 1】

【化 1 4 - 9】



10

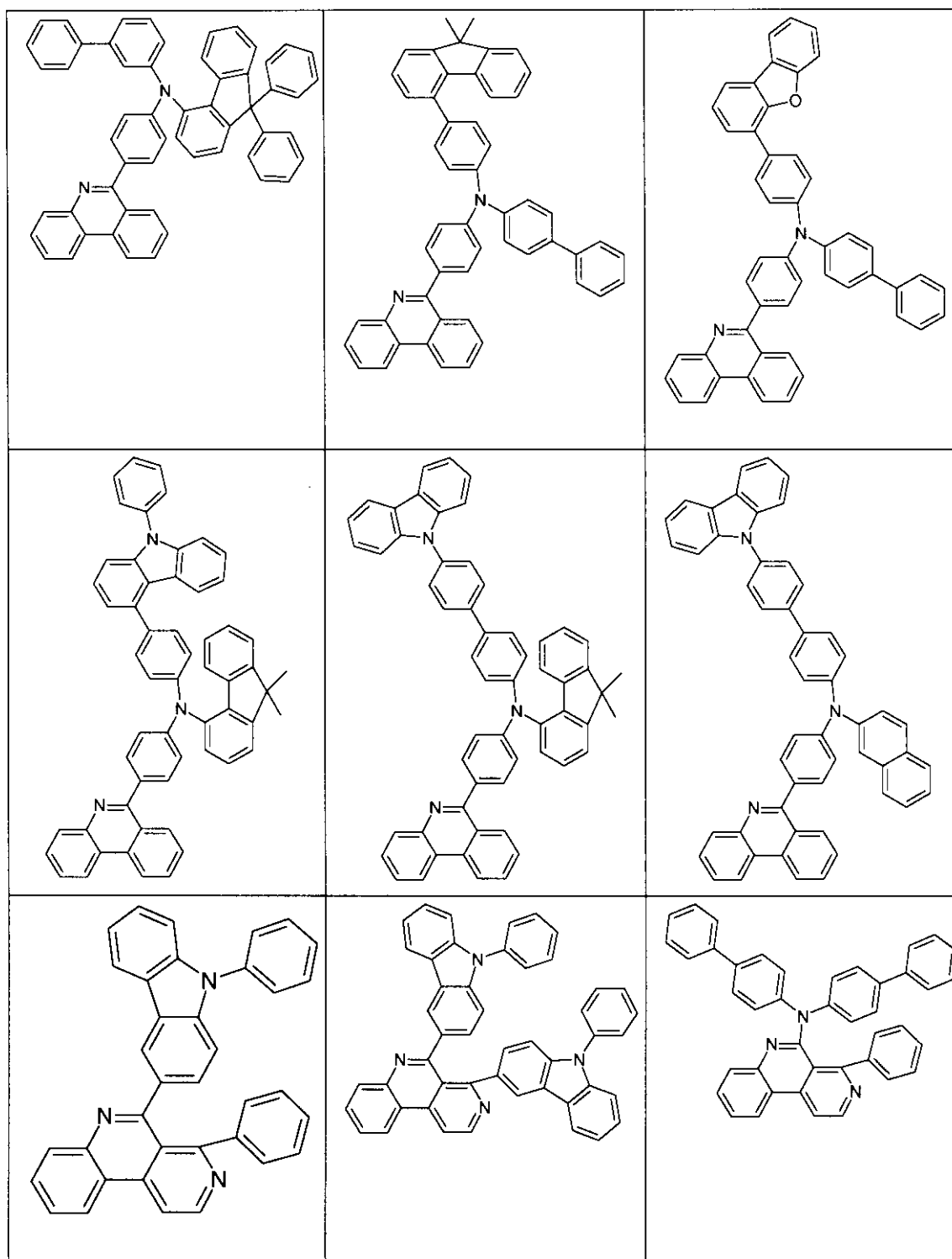
20

30

40

【 0 0 9 2】

【化 1 4 - 1 0】



10

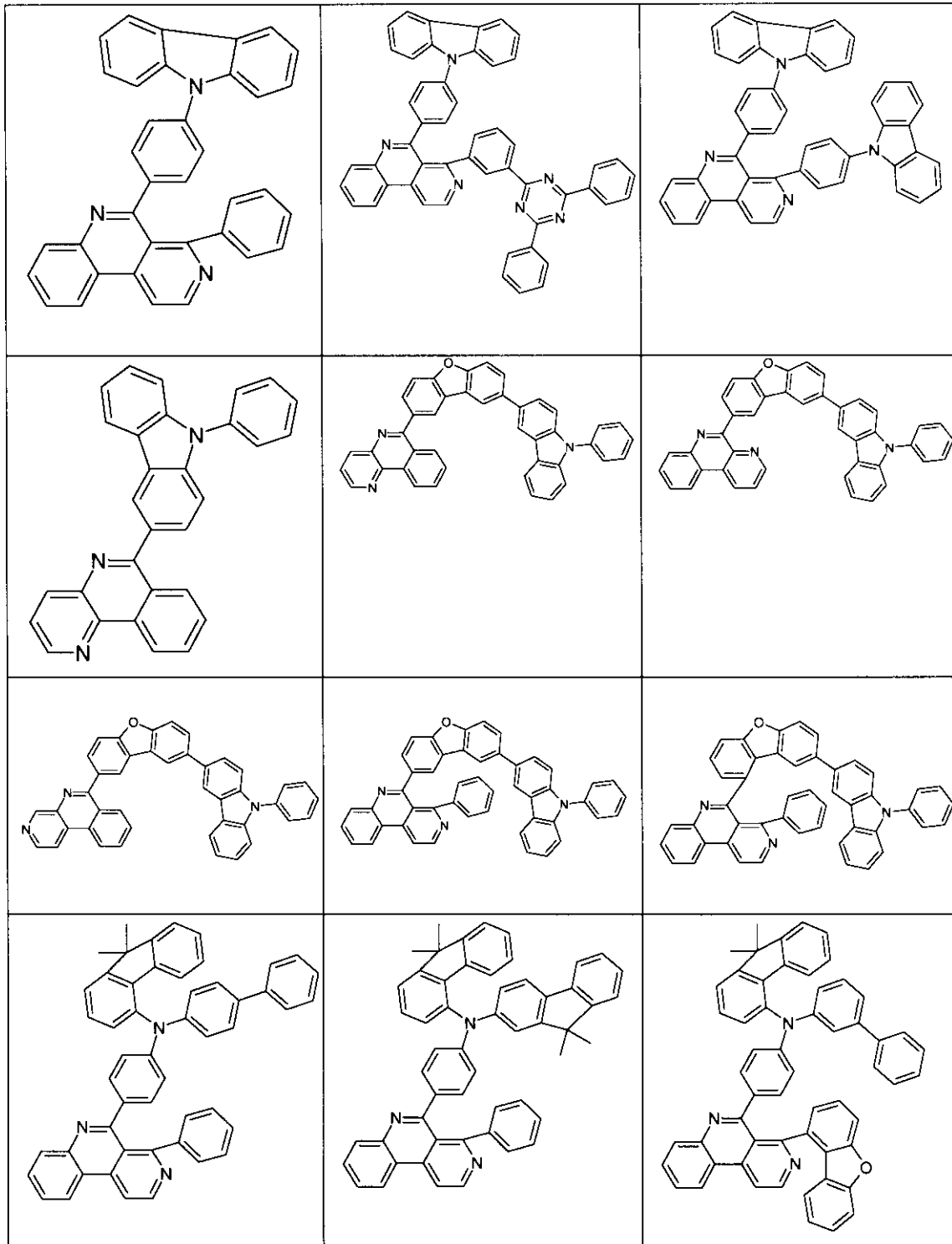
20

30

40

【 0 0 9 3】

【化 1 4 - 1 1】



10

20

30

40

【0094】

本発明の化合物を、当業者に知られた合成工程により、たとえば、臭素化、スズキカップリング、ウルマンカップリング、ハートウィッグ-ブフバルトカップリング等により調製することができる。

【0095】

フェナントリジン基本骨格は、たとえば、フルオレン-9-オンから出発して、引き続きベックマン転位によるアミドの生成により調製される。得られたアミドのケト基を、脱離基、たとえば、ハロゲン化物に変換することができる。一以上のカップリング反応により、そこで、式(1)の化合物を得ることができる

したがって、本発明は、式(1)の化合物を、一以上のカップリング反応、転位および

50

/または環化により形成する、式（１）の化合物の製造方法をさらに提供する。

【００９６】

上記示された合成方法は、例示的な特徴であり、本発明の化合物の特定の態様の合成に有利であるならば、有機合成分野の当業者により、適切な方法で変形することができる。

【００９７】

上記記載の本発明の化合物は、特別に、臭素、沃素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステル等の反応性脱離基により置換された化合物は、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーの製造のためのモノマーとしての使用を見出されてよい。適切な反応性脱離基は、たとえば、臭素、沃素、塩素、ボロン酸、ボロン酸エステル、アミン、末端C-C二重結合もしくはC-C三重結合を有するアルケニルもしくはアルキニル基、オキシラン、オキセタン、環付加、たとえば、1,3-双極子環付加を受ける基、たとえば、ジエンもしくはアジド等、カルボン酸誘導体、アルコールおよびシランである。

10

【００９８】

したがって、本発明は、さらに、一以上の式（１）の化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたはデンドリマーをさらに提供し、ポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーへの結合は、式（１）において任意の占有されない位置に局在化してよい。本発明の化合物の結合により、化合物は、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖の部分であるか、または主鎖の部分である。

【００９９】

本発明の文脈でのオリゴマーは、少なくとも３個のモノマー単位から形成される化合物を意味すると理解される。本発明の文脈でのポリマーは、少なくとも１０個のモノマー単位から形成される化合物を意味すると理解される。

20

【０１００】

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。

【０１０１】

直鎖状の結合を有する構造においては、式（１）の単位は、たがいに直接結合してよいか、または２価の基、たとえば、置換もしくは非置換アルキレン基により、ヘテロ原子により、または２価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により、たがいに結合してよい。

30

【０１０２】

分岐および樹状構造においては、たとえば、３、５個以上の式（１）の単位が、３価もしくはより多価の基、たとえば、３価もしくはより多価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により結合することができ、分岐もしくは樹状オリゴマーまたはポリマーを生じる。

【０１０３】

本発明の化合物に対する上記記載したとおりの同じ選好が、オリゴマー、デンドリマーおよびポリマー中の式（１）の反復単位にあてはまる。

【０１０４】

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明のモノマーは、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W02000/22026によるもの）、スピロビフルオレン（たとえば、EP707020、EP894107もしくはW02006/061181によるもの）、パラ-フェニレン（たとえば、W01992/18552によるもの）、カルバゾール（たとえば、W02004/070772もしくはW02004/113468によるもの）、チオフエン（たとえば、EP1028136によるもの）、ジヒドロフェナントレン（たとえば、W02005/014689もしくはW02007/006383によるもの）、cis-およびtrans-インデノフルオレン（たとえば、W02004/041901もしくはW02004/113412によるもの）、ケトン（たとえば、W02005/040302によるもの）、フェナントレン（たとえば、W02005/104264もしくはW02007/017066によるもの）または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、なおさらなる単位、たとえば、ビニルトリアリールアミン（たとえば、W02007/068325によるもの）もしくは燐光金属錯体（たとえば、W02006/0300

40

50

0によるもの)等の発光(蛍光または燐光)単位および/または電荷輸送単位、特に、トリアールアミン系のものを通常含む。

【0105】

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

【0106】

本発明のポリマーおよびオリゴマーは、一以上のタイプのモノマーの重合により一般的に調製され、少なくとも一つのモノマーは、ポリマー中に式(1)の反復単位を生じる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CおよびC-N結合をもたらし、特に適切で好ましい重合反応は、以下のとおりである：

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

【0107】

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

【0108】

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

【0109】

液相からの、たとえば、スピンコーティングまたは印刷法による本発明の化合物の加工のためには、本発明の化合物の調合物が必要である。これらの調合物は、たとえば、溶液、分散液もしくはエマルジョンであり得る。二以上の溶媒の混合物を使用することが、この目的のために好ましい可能性がある。適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、o-、m-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、特別には、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコンヌ、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、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、 α -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)エタンもしくはこれら溶媒の

混合物である。

【0110】

したがって、本発明は、少なくとも一つの式(1)の化合物または少なくとも一つの式(1)の単位を含む少なくとも一つのポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと少なくとも一つの燐光ドーパントと少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物、特別に、溶液、分散液もしくはエマルジョンを提供する。このような溶液を製造することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、WO 2002/072714、WO 2003/019694とそこに引用された文献に記載されている。

【0111】

本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物と少なくとも一つのさらなる化合物とを含む混合物を提供する。さらなる化合物は、本発明の化合物が、マトリックス材料として、たとえば、燐光ドーパントとして使用される場合には、たとえば、蛍光もしくは燐光ドーパントであってよい。適切なドーパントは、有機エレクトロルミッセンス素子と関連して以下に詳らかにされ、本発明の混合物に対して好まれもする。

【0112】

本発明の化合物と混合物は、電子素子での使用に適している。電子素子は、少なくとも一つの有機化合物を含む少なくとも一つの層を含む素子を意味すると理解される。この素子は、また、無機材料または無機材料から完全に構成される層を含んでもよい。

【0113】

したがって、本発明は、さらに、本発明の化合物もしくは混合物の、電子素子での、特別に、有機エレクトロルミッセンス素子での使用を提供する。

【0114】

したがって、本発明は、なおさらに、少なくとも一つの上記詳細な本発明の化合物もしくは混合物を含む電子素子を提供する。この場合に、化合物に対する上記詳細な選好は、電子素子にもあてあまる。

【0115】

電子素子は、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLE D、PLE D)、有機集積回路(O-I C)、有機電界効果トランジスタ(O-F E T)、有機薄膜トランジスタ(O-T F T)、有機発光トランジスタ(O-L E T)、有機ソーラーセル(O-S C)、有機染料増感性ソーラーセル、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(O F-Q D)、発光電子化学セル(L E C)、有機レーザーダイオード(O-l a s e r)および有機プラズモン発光素子(D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4)から選ばれるが、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLE D、PLE D)、特別には、燐光OLE Dから選ばれる。

【0116】

有機エレクトロルミッセンス素子は、カソード、アノードと少なくとも一つの発光層を含む。これらの層に加えて、さらなる層、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電子ブロック層および/または電荷生成層を含んでもよい。たとえば、励起子ブロック機能を有する中間層を、2個の発光層の間に導入することも同様に可能である。しかしながら、これらの層の夫々は、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。この場合に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層を含むことができ、または複数の発光層を含むこともできる。複数の発光層が存在する場合には、これらは、好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、その結果全体として、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得る種々の発光化合物が、発光層で使用される。特別に好ましいものは、3個の発光層を有する構造であり、その3層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する(基本構造については、たとえば、WO 2005/011013参照。)。これらは、蛍光もしくは燐光発光層または蛍光および燐光発光層が互いに組み合わされたハイブリッド系であってよい。

【0117】

上記詳細な態様による本発明の混合物は、その正確な構造に応じて、種々の層に使用されてよい。好ましいものは、式（１）の化合物またはその好ましい態様を、その正確な置換に応じて、蛍光もしくは燐光エミッターのための、特別には燐光エミッターのためのマトリックス材料として、および/または電子輸送層に、および/または電子ブロックもしくは励起子ブロック層に、および/または正孔輸送層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。この文脈において、上記詳細な好ましい態様は、有機電子素子での材料の使用にもあてはまる。

【０１１８】

本発明の好ましい１態様では、式（１）の化合物またはその好ましい態様によるものは、発光層において、蛍光もしくは燐光化合物のための、特別には、燐光化合物のためのマトリックス材料として使用される。この場合に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層を含んでよく、または複数の発光層を含んでよく、ここで、少なくとも一つの発光層は、少なくとも一つの本発明の化合物をマトリックス材料として含む。

10

【０１１９】

本発明のさらに好ましい１態様は、式（１）の化合物またはその好ましい態様によるものの、さらなるマトリックス材料と組み合わせての燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用である。式（１）の化合物またはその好ましい態様によるものと組み合わせて使用することのできる、特に適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680による芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドまたは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP（N,N-ビスカルバゾリルビフェニル）または、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 2008/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるインドロカルバゾール誘導体、WO2010/136109およびWO2011/000455によるインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160によるアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725によるバイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172によるシラン、たとえば、WO 2006/117052によるアザボロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2010/15306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578による亜鉛錯体、たとえば、WO 2010/054729によるジアザシロールもしくはテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054730によるジアザホスホール誘導体、たとえば、US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877もしくはWO 2012/1430800による架橋カルバゾール誘導体、たとえば、WO 2012/048781によるトリフェニレン誘導体、またはWO 2011/116865もしくはWO 2011/137951によるラクタムである。通常のエミッターよりも、より短い波長で発光するさらなる燐光エミッターが、同様に、コホストとして混合物中に存在することも可能である。

20

30

【０１２０】

式（１）の化合物またはその好ましい態様によるものと発光化合物の混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物を基礎として、式（１）の化合物またはその好ましい態様によるものを、９９％～１体積％、好ましくは、９８％～１０体積％、より好ましくは、９７％～６０体積％、特別には、９５％～８０体積％含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物を基礎として、エミッターを、１％～９９体積％、好ましくは、２％～９０体積％、より好ましくは、３％～４０体積％、特別には、５％～２０体積％含む。

40

【０１２１】

用語「燐光ドーパント（エミッター）」は、典型的には、発光がスピン禁制遷移、たとえば、励起三重項状態からの遷移またはより高いスピン量子数をもつ状態、たとえば、五重項状態からなされる化合物を含む。

【０１２２】

適切な燐光ドーパントは、特別には、好ましくは、可視域で適切な励起により発光する

50

化合物であり、加えて、20より大きい、好ましくは、38～84の、より好ましくは、56～80の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。好ましい燐光発光ドーパントは、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、金および/またはユウロピウムを含む化合物、特別に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。

【0123】

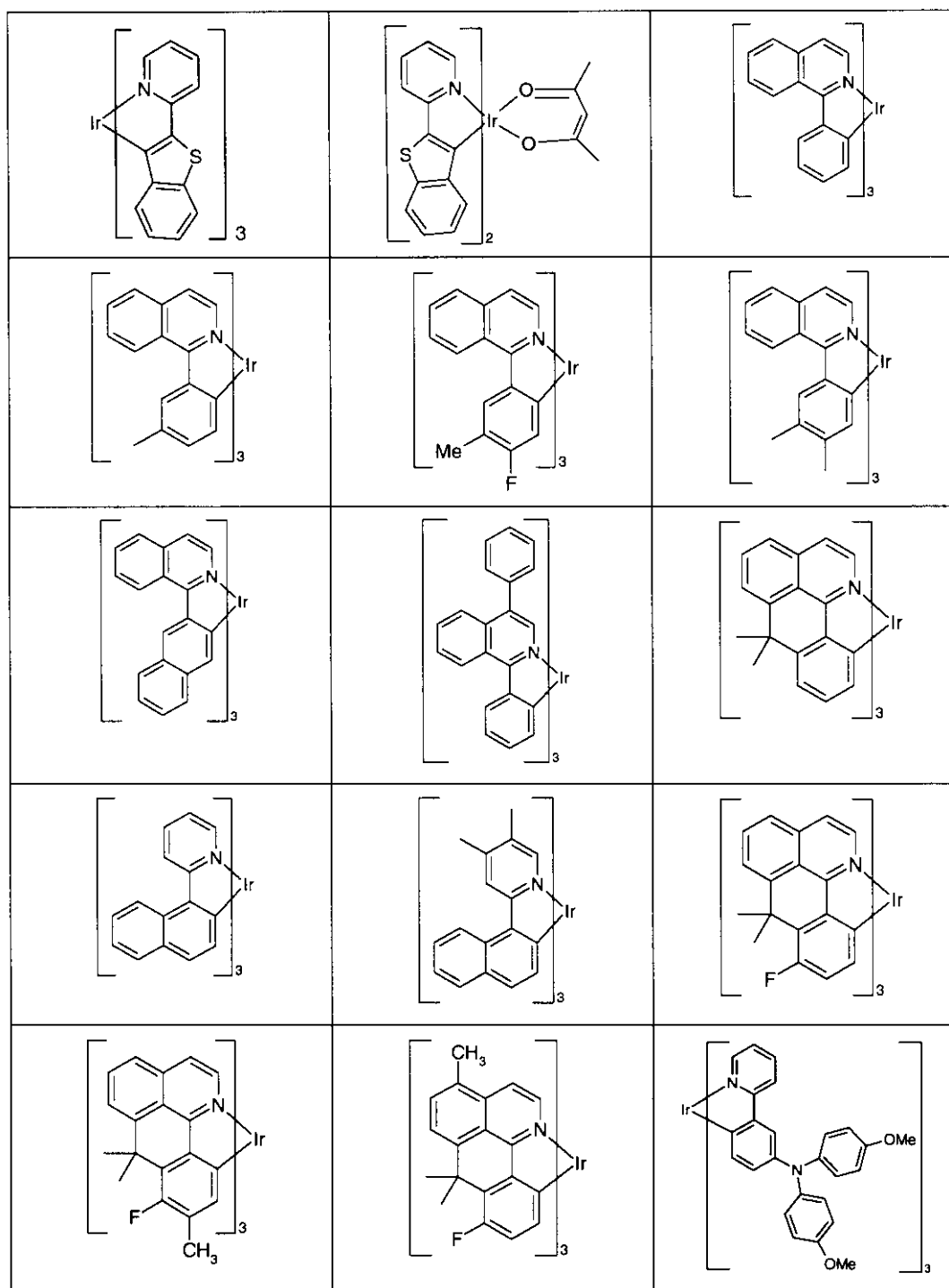
本発明の文脈において、すべてのルミネッセントイリジウム、白金または銅錯体が、燐光化合物であるとみなされる。

【0124】

燐光ドーパントの例は、出願WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373およびUS 2005/0258742に見出すことができる。一般的には、燐光発光O L E Dのために先行技術により使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が適切である。当業者は発明力を行使することなく、O L E D中で本発明の化合物と組み合わせてさらなる燐光錯体を使用することもできる。

【0125】

【化 1 5 - 1】



10

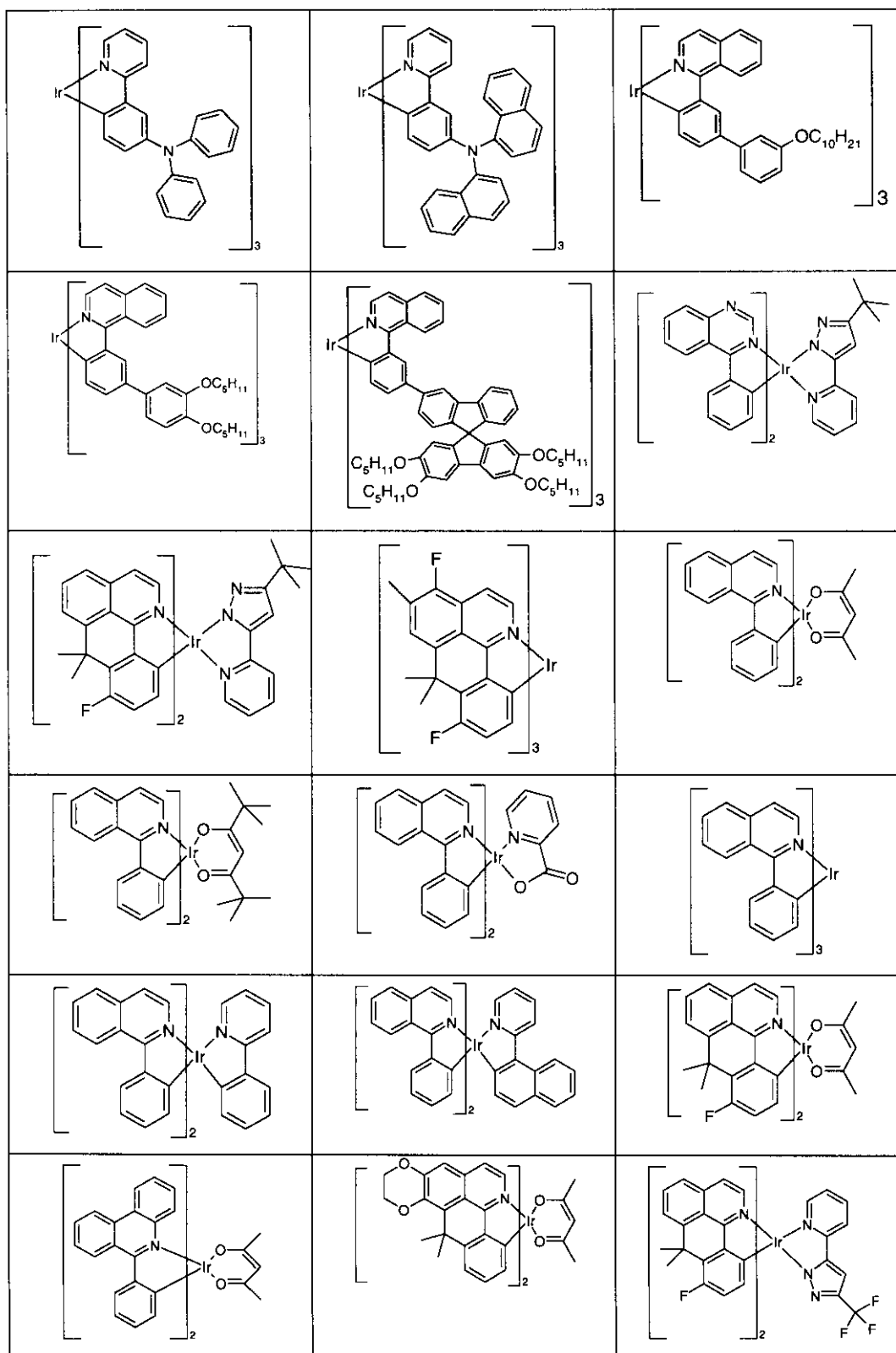
20

30

【 0 1 2 6】

40

【化 1 5 - 2】



10

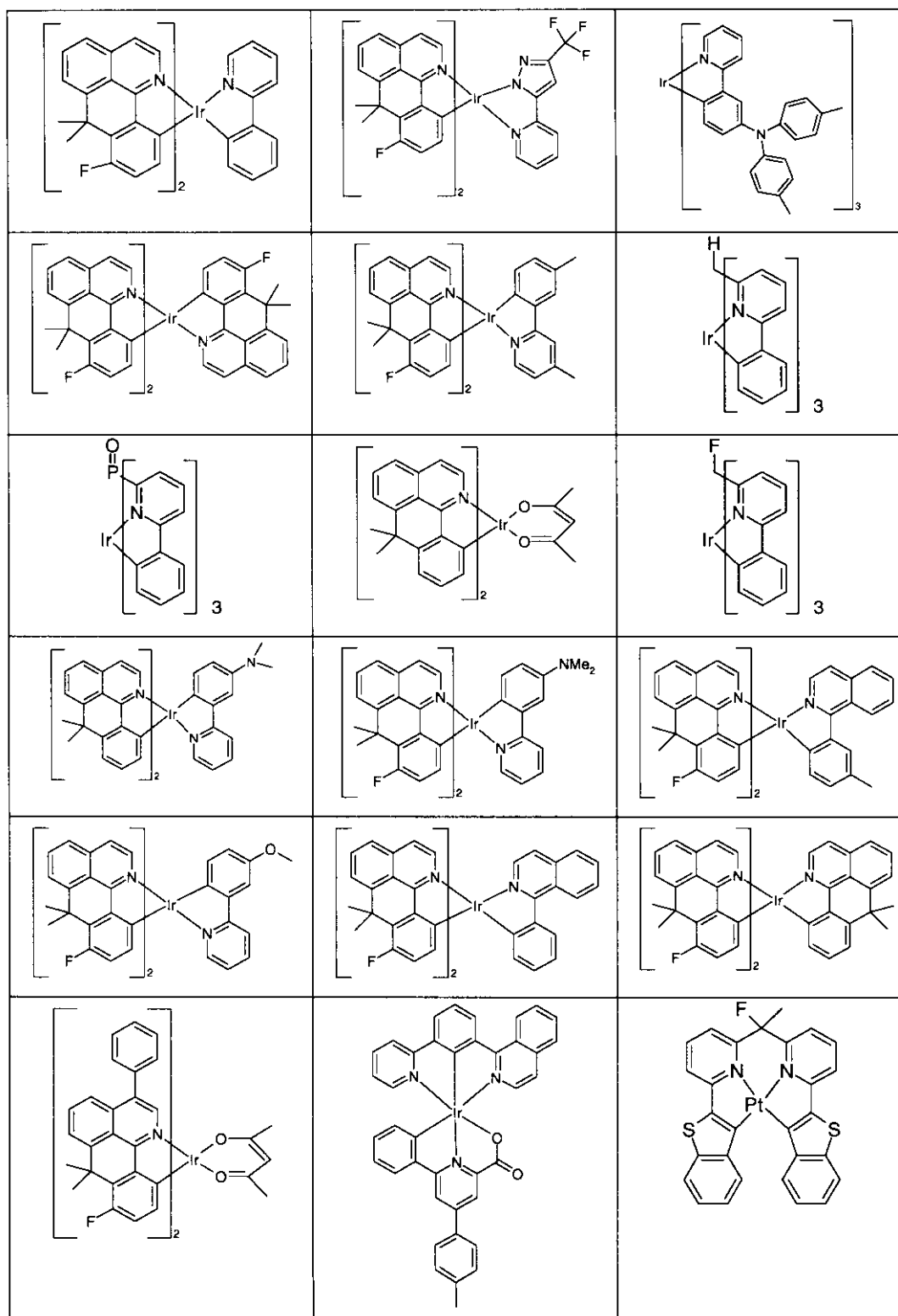
20

30

40

【 0 1 2 7】

【化 1 5 - 3】



10

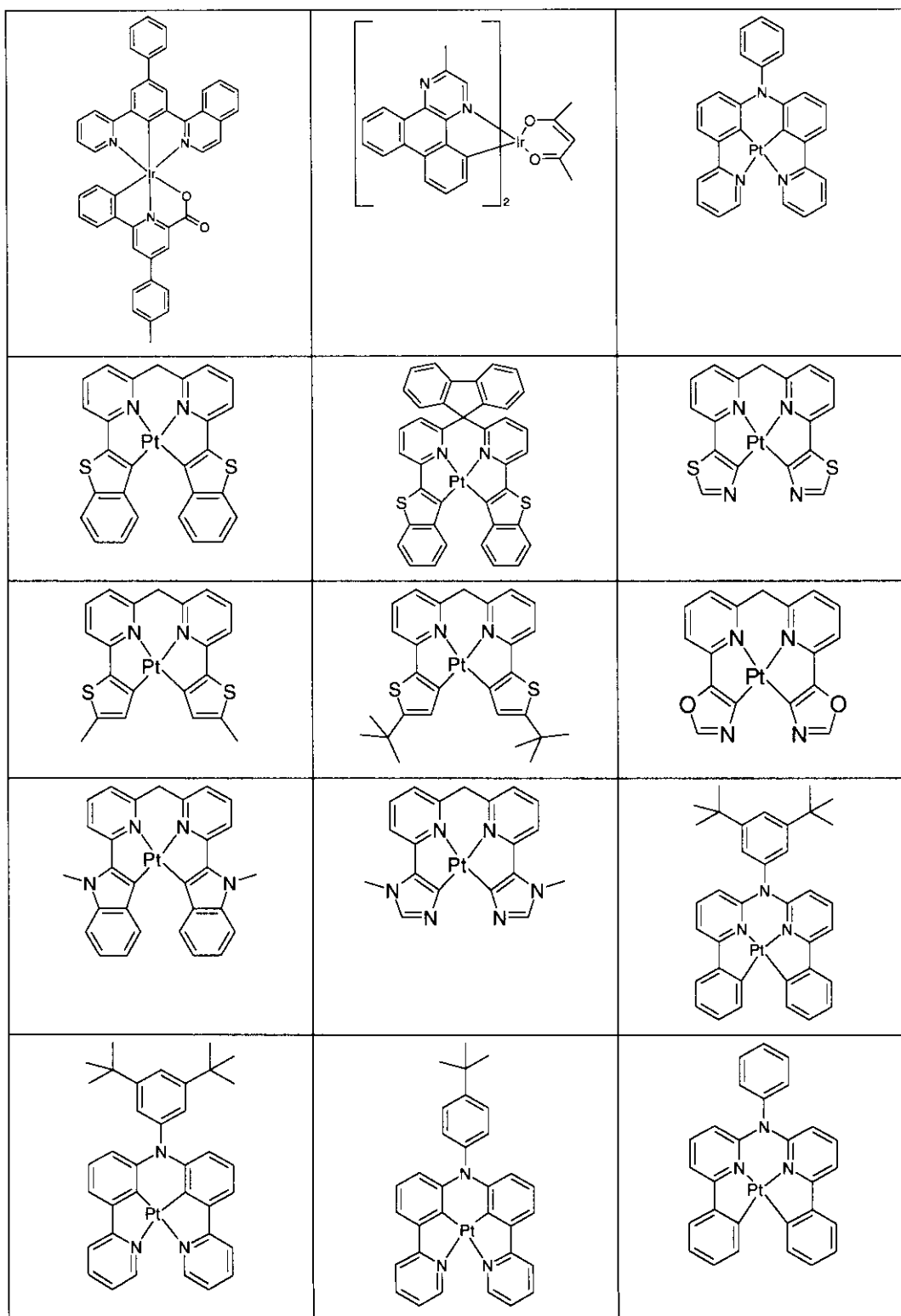
20

30

40

【 0 1 2 8 】

【化 1 5 - 4】



10

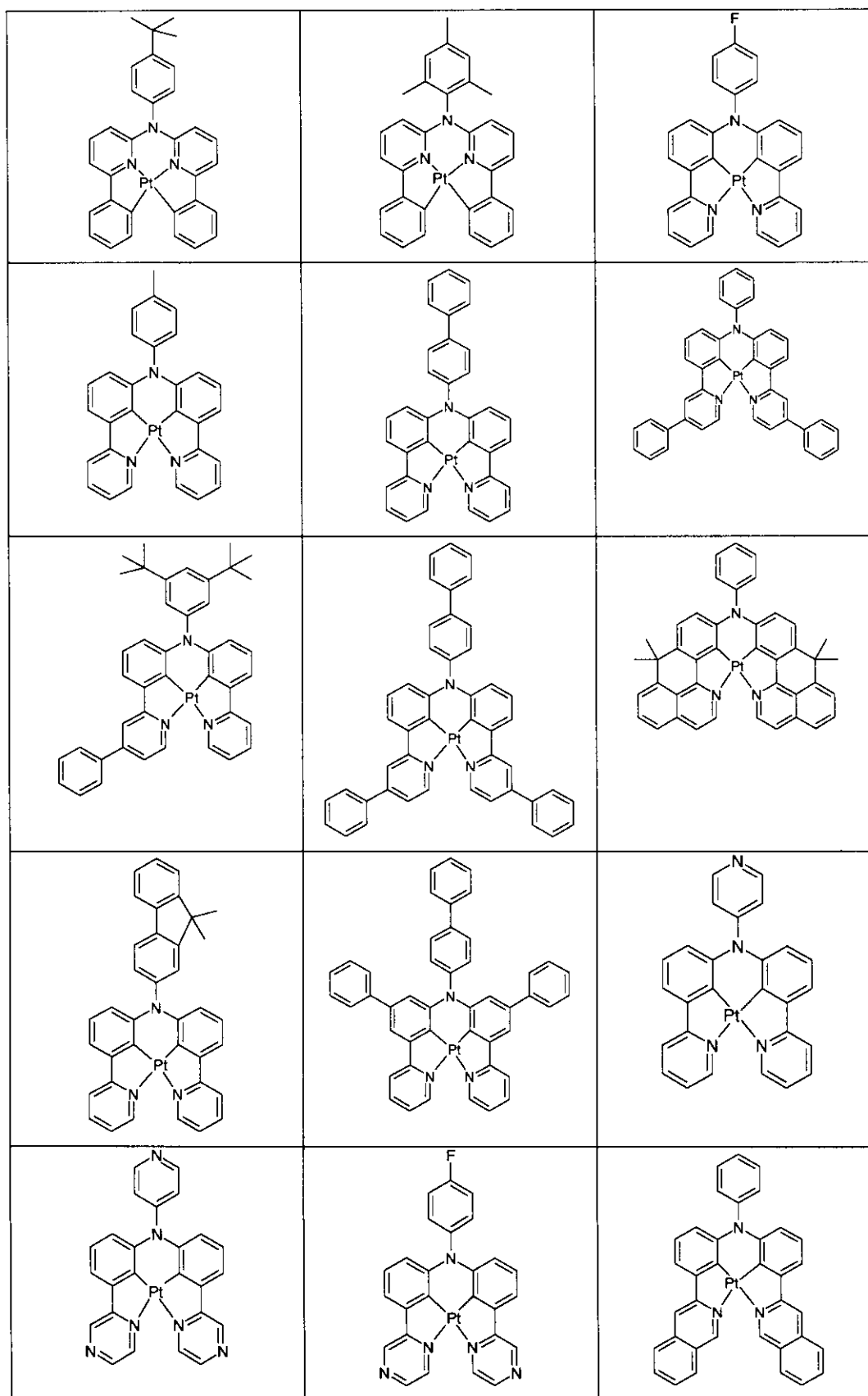
20

30

40

【 0 1 2 9】

【化 1 5 - 5】



10

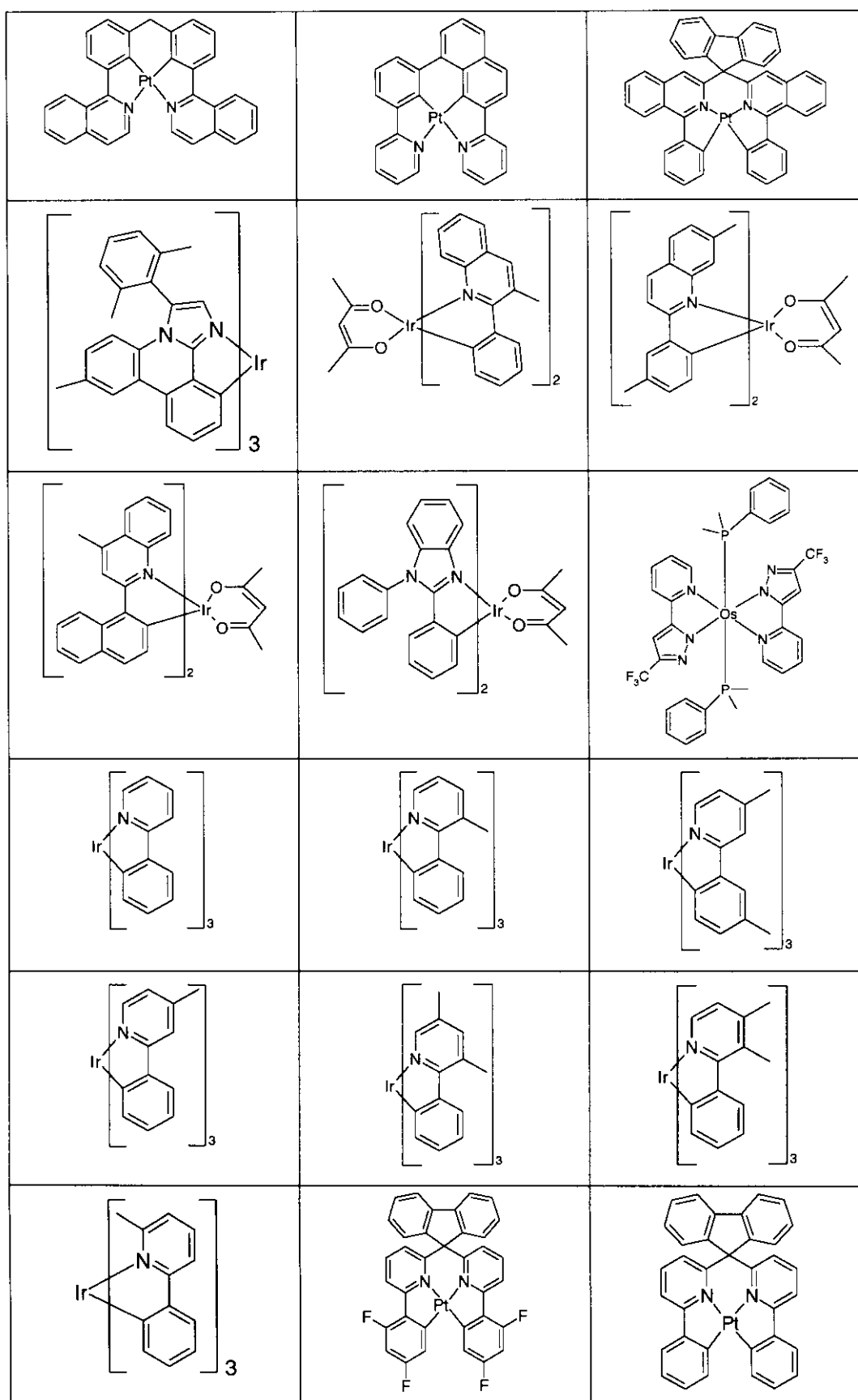
20

30

40

【 0 1 3 0】

【化 1 5 - 6】



10

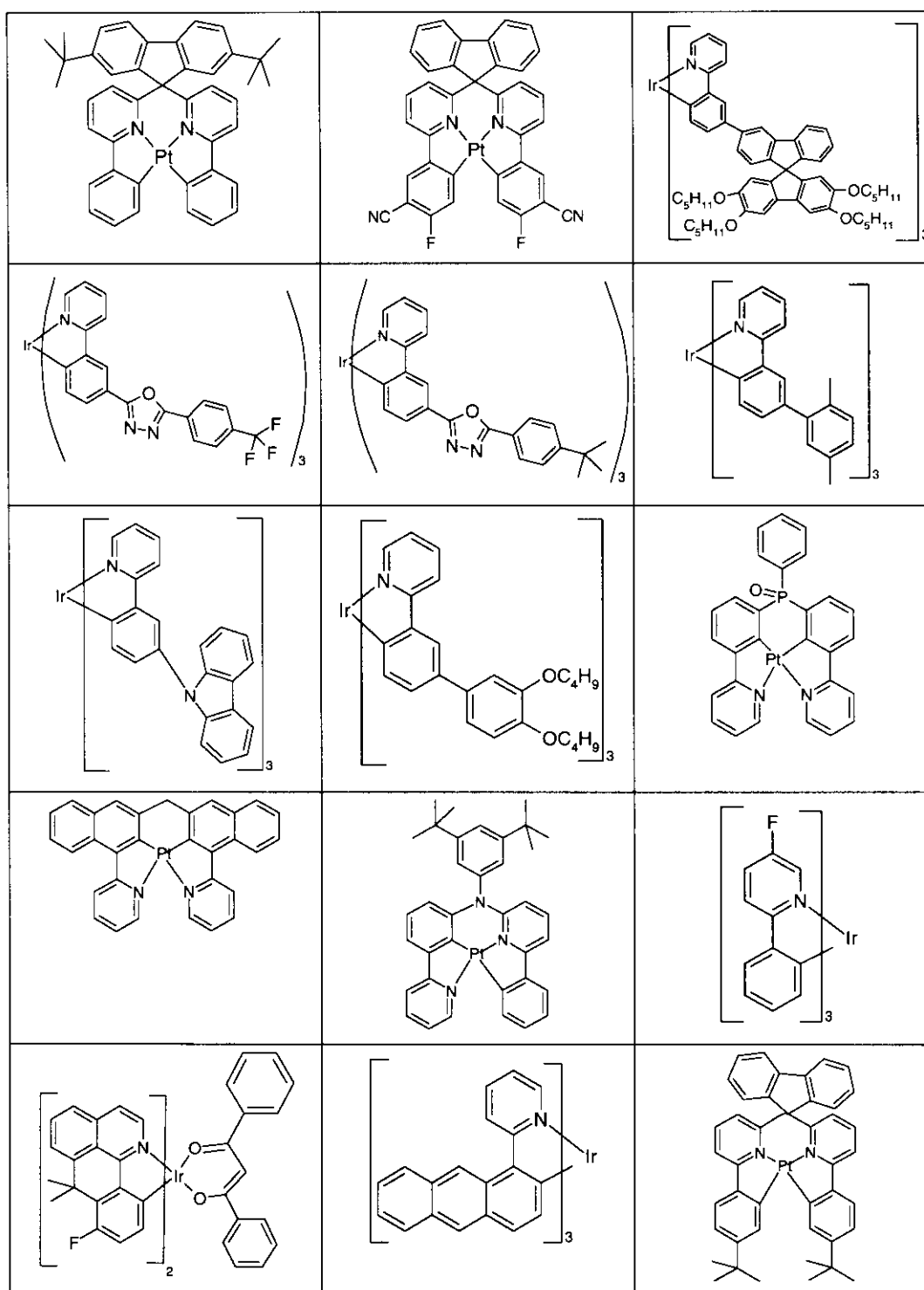
20

30

40

【 0 1 3 1】

【化 1 5 - 7】



10

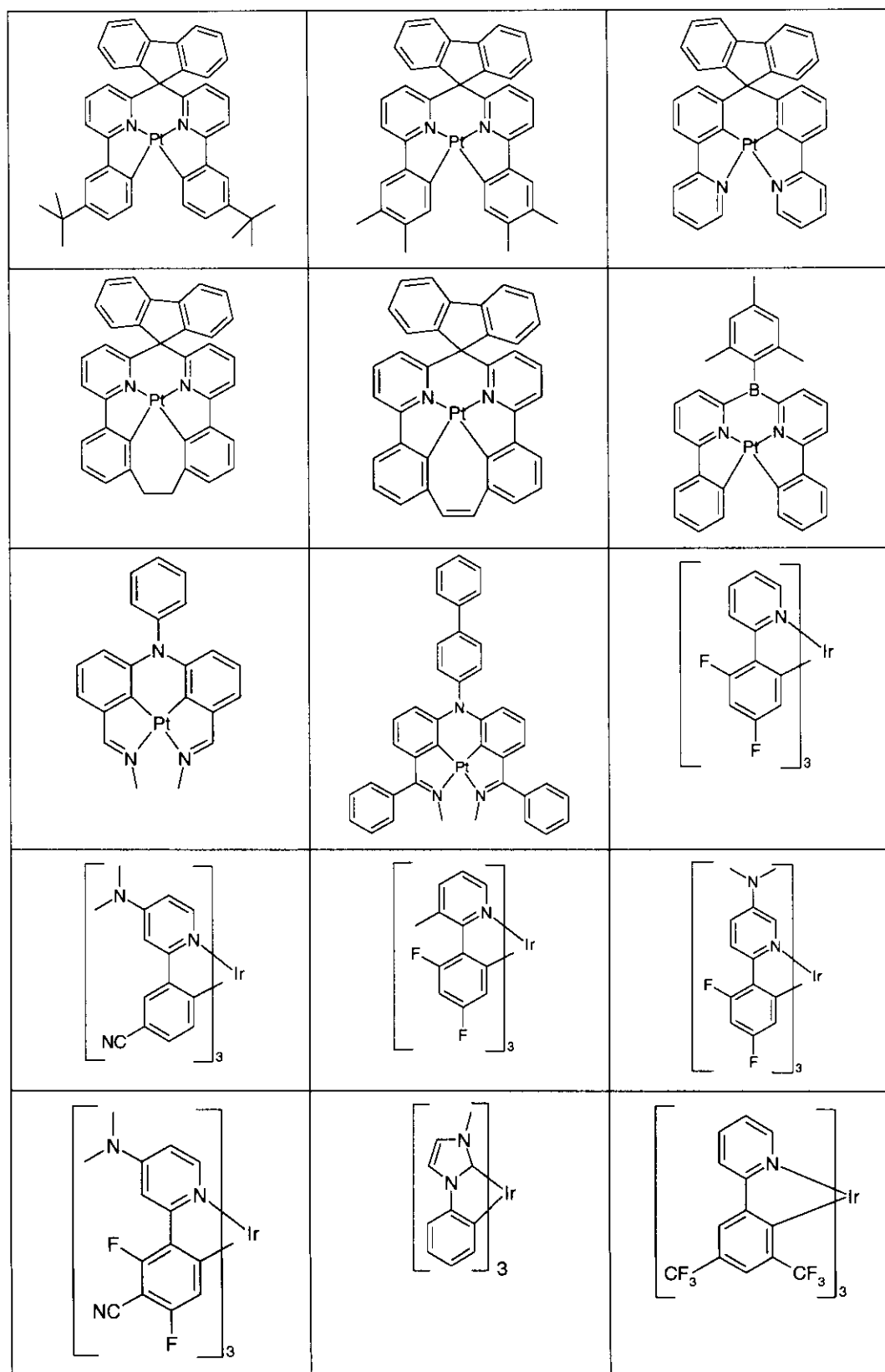
20

30

40

【 0 1 3 2】

【化 1 5 - 8】



10

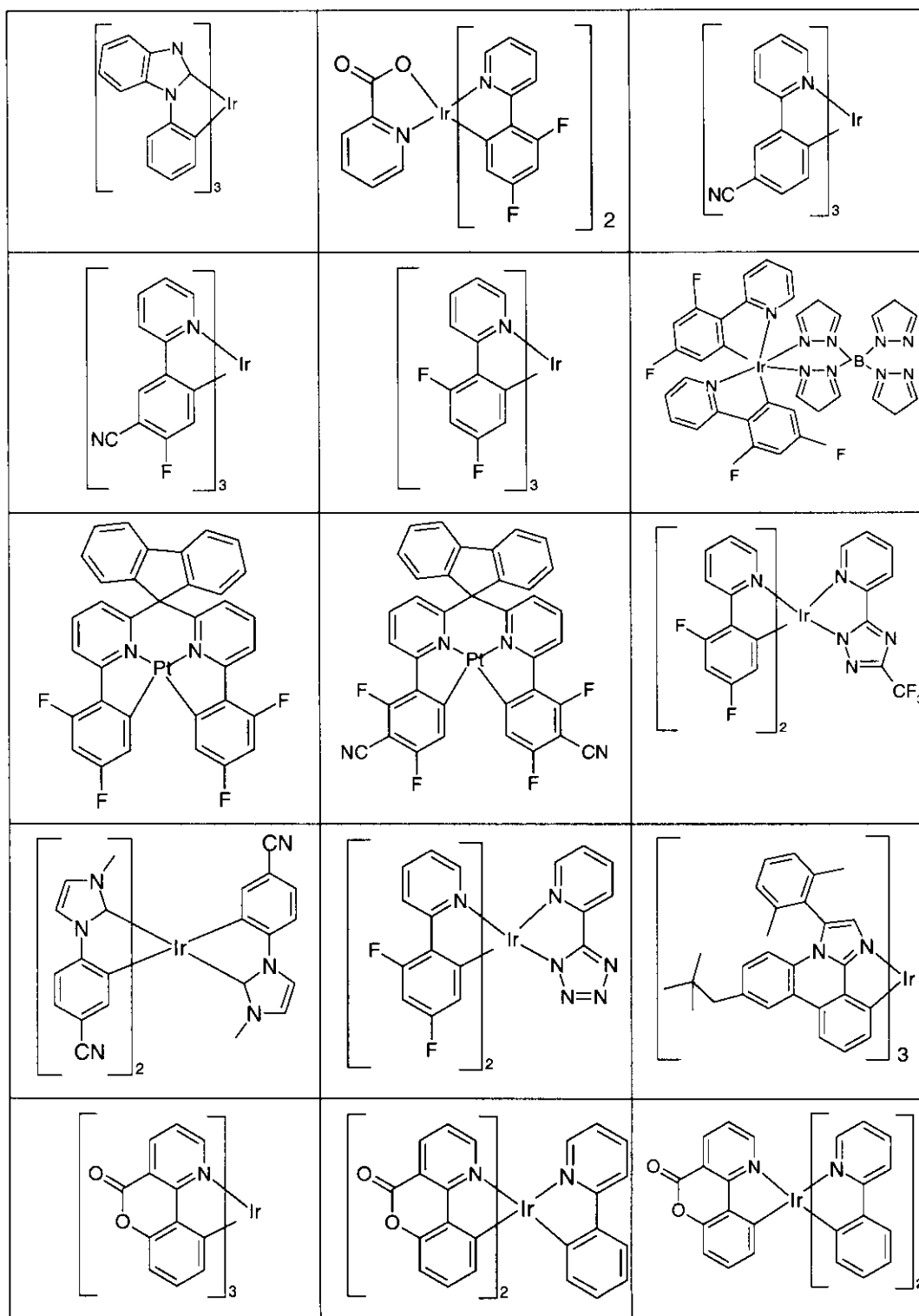
20

30

40

【0 1 3 3】

【化 1 5 - 9】



10

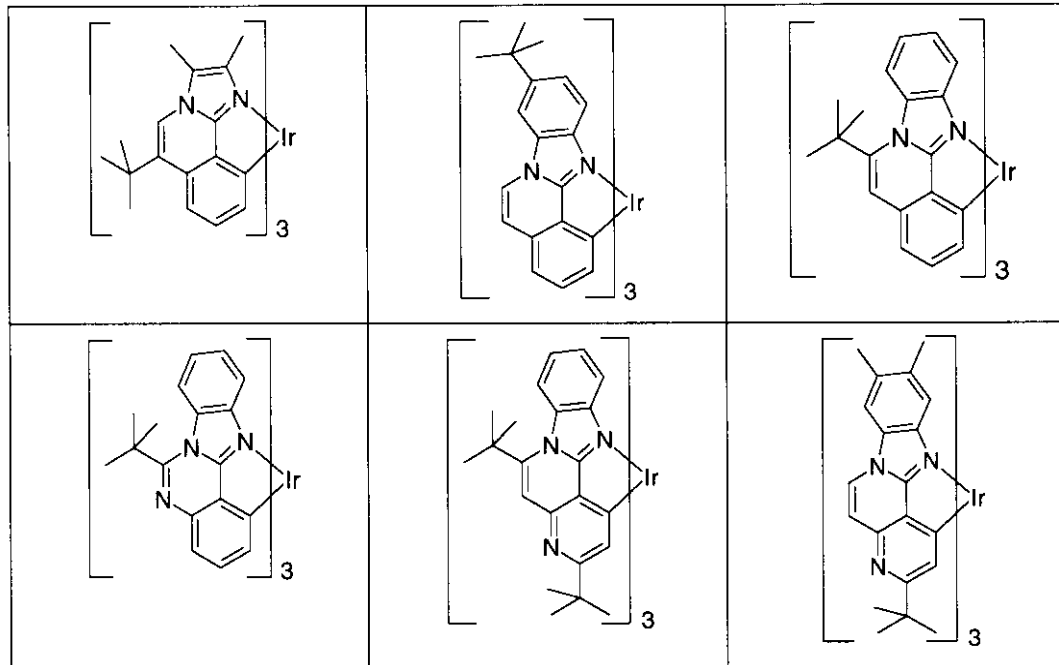
20

30

40

【 0 1 3 4】

【化 15 - 10】



10

【0135】

20

本発明のさらなる1態様では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、如何なる別々の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔ブロック層および/または電子輸送層を含まず、たとえば、WO 2005/053501に記載されるとおり、発光層は、正孔注入層もしくはアノードに直接隣接し、および/または発光層は、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直接隣接することを意味する。さらに、たとえば、WO 2009/030981に記載されるとおり、発光層中の金属錯体と同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接して、正孔輸送もしくは正孔注入材料として使用することも可能である。

【0136】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる層では、先行技術により通常使用されるとおりの任意の材料を使用することができる。したがって、当業者は、発明力を行使することなく、式(1)の化合物またはその好ましい態様によるものと組み合わせて、有機エレクトロルミネッセンス素子のために知られた任意の材料を使用することができる。

30

【0137】

さらに好ましいのは、1以上の層が、昇華プロセスにより適用されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。この場合に、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気相堆積により適用される。初期圧力は、さらにより低くてもまたは高くても、たとえば、 10^{-7} mbar未満でも可能である。

【0138】

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

40

【0139】

さらに、好ましいのは、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、インクジェット印刷、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル印刷のような任意の

50

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有機エレクトロルミネッセンス素子である。たとえば、適切な置換により得られた可溶性の化合物が、この目的のために必要である。これらの方法は、特別には、オリゴマー、デンドリマーおよびポリマーのためにも適している。

【0140】

さらに、たとえば、1以上の層が溶液から適用され、1以上のさらなる層が気相堆積により適用されるハイブリッド法が可能である。たとえば、溶液から発光層を適用し、気相堆積により電子輸送層を適用することも可能である。

【0141】

これらの方法は、当業者に一般的用語で知られており、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を、発明力を行使することなく適用することができる。

10

【0142】

本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子に使用すると、先行技術を凌駕する1以上の以下の驚くべき優位性を有する。

【0143】

1. 先行技術によるシステムと比べて対応する素子のより高いパワー効率。

【0144】

2. はるかにより長い寿命で特に明らかにされる、先行技術によるシステムと比べて対応する素子のより高い安定性。

【0145】

20

3. 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、低下した駆動電圧を有する。

【0146】

4. 本発明の化合物が、燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用される場合、10体積%未満の領域での低エミッター濃度のみにより極めて良好な結果を実現することが、既に可能である。

【0147】

5. 本発明の化合物は、極めて良好な熱安定性を有する。

【0148】

本発明は、次の例により詳細に説明されるが、それにより限定することを望むものではない。

30

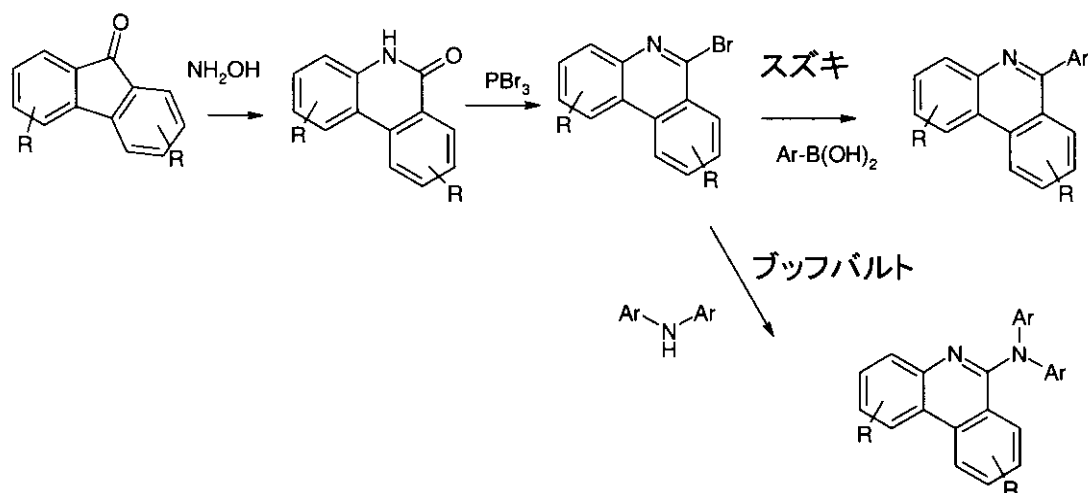
【0149】

例

【0150】

【化16】

スキーム1:



40

【0151】

50

スキーム 1 は、1つの可能な合成経路を示している。R は任意の基であり、Ar は式 (Ar²)_qN (Ar¹)₂ の複素環式芳香族環構造、あるいはブッフバルトカップリングの場合には Ar¹ である。Br ではなく、カップリングに好適な別の基、たとえば塩素またはヨウ素、あるいはスルホン酸基が存在することも可能である。フルオレノンから進めて、ベックマン転位を経て、5H-フェナントリジン-6-オンを得ることが可能である。ここから、PBr₃ により、6-ブロモフェナントリジンを得ることが可能である。この化合物は、スズキまたはブッフバルトカップリングのような、有機金属カップリングにより、本発明の化合物へ変換されることができる。

【0152】

以下の合成は、他に断らない限り、保護ガス雰囲気下で行われる。反応物（酢酸パラジウム(II)、トリ-*o*-トリルホスフィン、無機物、溶媒）を、ALDRICH または ABCR から入手することができる。

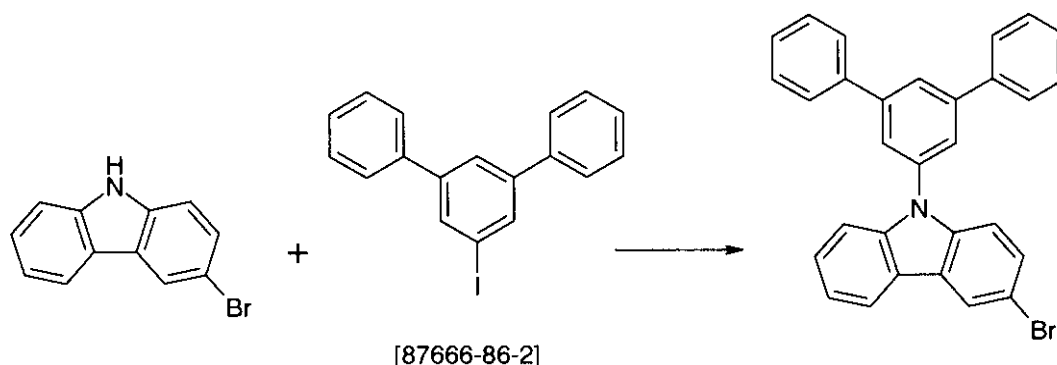
10

【0153】

例 1：3-ブロモ-9-[1,1';3',1'']テルフェニル-5'-イル-9H-カルバゾール

【0154】

【化17】



20

【0155】

10 g (41 ミリモル) の 3-ブロモ-9H-カルバゾール (CAS 86-74-8) と、16 g (45 ミリモル、1.1 当量) の 5'-ヨード-[1,1';3',1'']テルフェニルとを、9.2 g (160 ミリモル、4 当量) の水酸化カリウムと、300 mg (1.6 ミリモル、0.04 当量) の 1,10-フェナントロリンと、160 mg (1.6 ミリモル、0.04 当量) のヨウ化銅(I)とともに、250 ml の *p*-キシレンに溶解させ、混合物を還流下で加熱する。反応が完了した後、混合物を水で三度抽出し、有機相を硫酸ナトリウムで脱水させ、溶媒を減圧下で除去し、得られた固形物をカラムクロマトグラフィーの手段で精製する（酢酸エチル／ヘプタン）。17 g (36 ミリモル、88%) の所望の生成物が得られる。

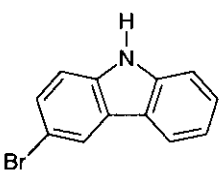
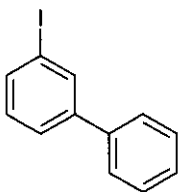
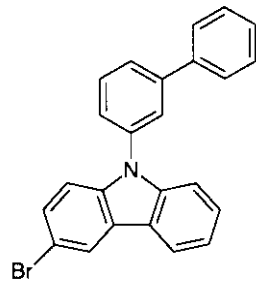
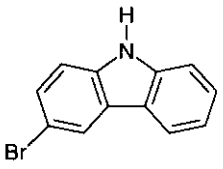
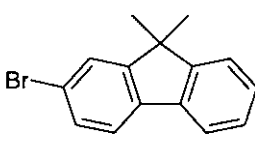
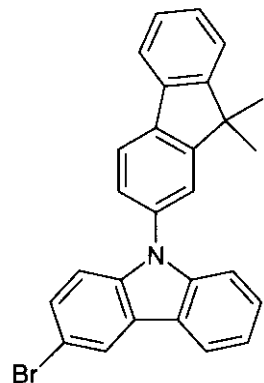
30

【0156】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0157】

【化 1 8】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
1a	 CAS 86-74-8	 CAS 20442-79-9		94
1b	 CAS 86-74-8	 CAS 28320-31-2		91

10

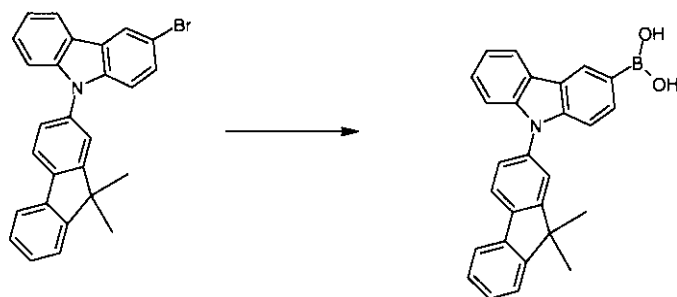
20

【 0 1 5 8】

例 2 : 9-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9H-カルバゾール-3-ボロン酸

【 0 1 5 9】

【化 1 9】



30

【 0 1 6 0】

22.3 g (51ミリモル)の3-ブromo-9-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9H-カルバゾールを600 mlの無水THFに溶解させ、 -78°C に冷却する。この温度で、26.2 ml (65.7ミリモル/ヘキサン中2.5 M)のn-BuLiを約5分間以内に添加し、次いで、混合物を -78°C で2.5時間、攪拌する。この温度で、7.3 ml (65.7ミリモル)のホウ酸トリメチルを非常に迅速に添加し、反応を徐々にRTにさせる(約18時間)。反応液を水で洗浄し、沈殿固形物と有機相とをトルエンで共沸的に乾燥させる。粗生成物を約 40°C で、トルエン/塩化メチレンから、攪拌により抽出し、吸引濾過する。白色の固形物として、17.5 g (85%)の生成物が得られる。

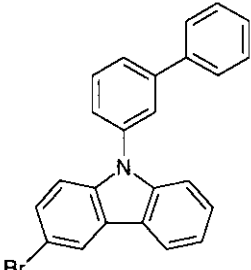
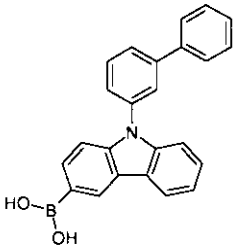
40

【 0 1 6 1】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【 0 1 6 2】

【化 2 0】

例	反応物 1	生成物	収率 [%]
2a			79

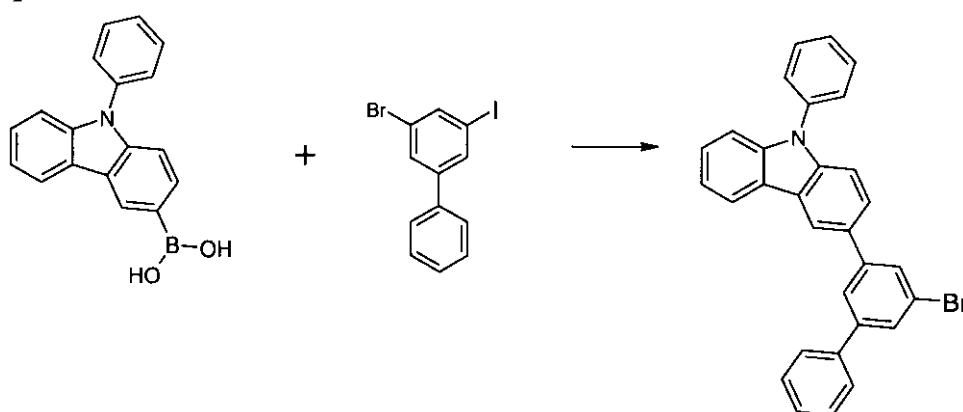
10

【0163】

例 3：3-(5-ブロモビフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール

【0164】

【化 2 1】



20

【0165】

15.5 g (43.3 ミリモル) の 3-ブロモ-5-ヨードビフェニルと、13.7 g (48 ミリモル) の (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) ボロン酸とを、80 ml のトルエンに溶解させ、脱気する。281 ml の脱気した 2 M の K_2CO_3 溶液と、2.5 g (2.2 ミリモル) の $Pd(OAc)_2$ を添加する。次いで、反応混合物を 80 °C で、保護ガス雰囲気下で 48 時間、撹拌する。冷ました溶液をトルエンで希釈し、水で繰り返し洗浄し、脱水させ、濃縮する。生成物をトルエン／ヘプタン (1：2) とともに、シリカゲルにおいてカラムクロマトグラフィーにより精製する。収率：理論値の 17.6 g (37 ミリモル、78%)。

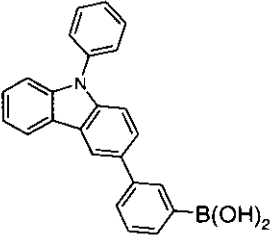
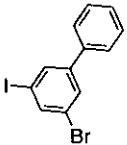
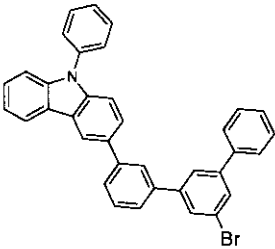
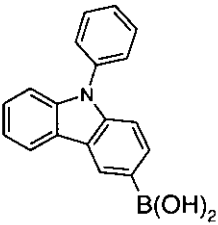
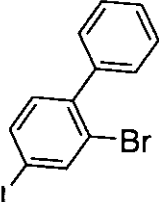
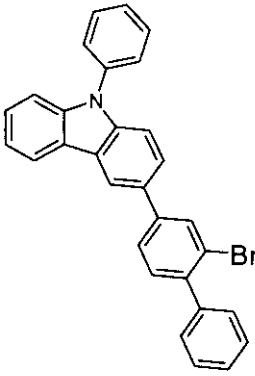
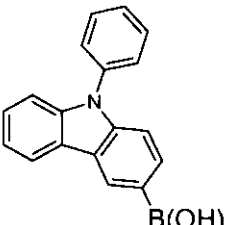
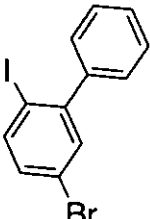
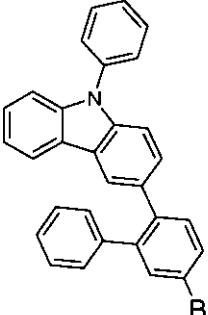
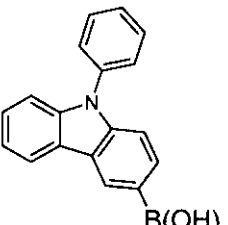
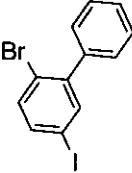
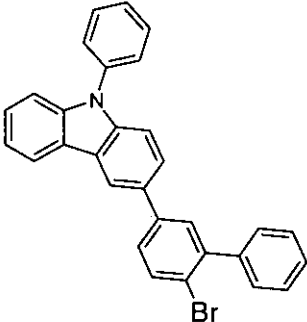
30

【0166】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0167】

【化 2 2】

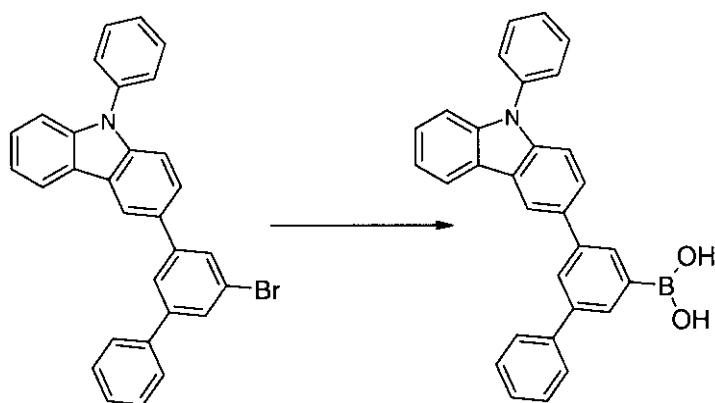
例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
3a	 854952-60-6	 136649-44-0		70
3b	 854952-58-2	 900806-53-3		69
3c	 854952-58-2	 4510-78-5		68
3d	 854952-58-2	 1226452-23-8		83

【0168】

例 4 : 3-(5-ボロン酸-ビフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール

【0169】

【化 2 3】



10

【0170】

−78℃に冷却した、1500 mL のジエチルエーテル中の128 g (270 ミリモル) の3-(5-ブロモフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾールの溶液に対して、110 mL (276 ミリモル) のn-ブチルリチウム (ヘキサン中2.5 M) を滴下する。反応混合物を−78℃で30分間攪拌する。混合物を室温にさせ、−78℃に再度冷却し、次いで、50 mL のジエチルエーテル中の40 mL (351 ミリモル) のホウ酸トリメチル混合物を迅速に添加する。−10℃に暖めた後、135 mL の2 N 塩酸で加水分解を行う。有機相を除去し、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水させ、濃縮乾固させる。残留物を300 mL のn-ヘプタンに取込み、無色の固形物を吸引濾過し、n-ヘプタンで洗浄し、減圧下で乾燥させる。収率：112 g (256 ミリモル)、理論値の95%。

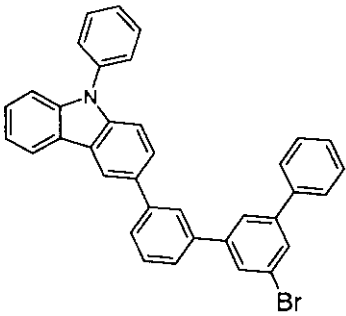
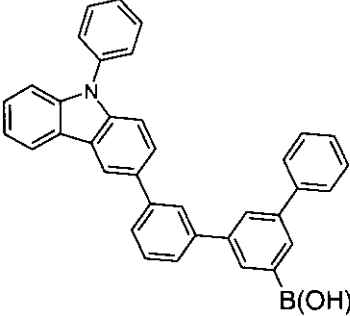
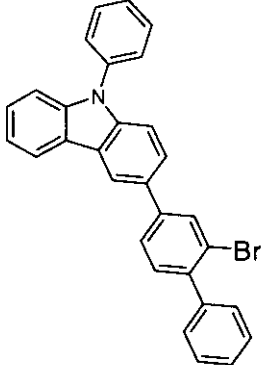
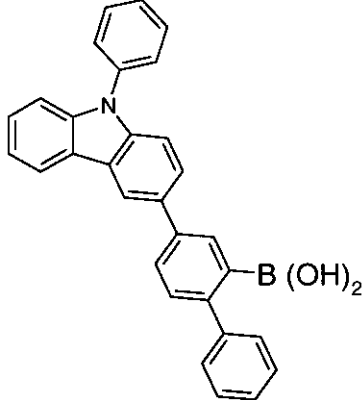
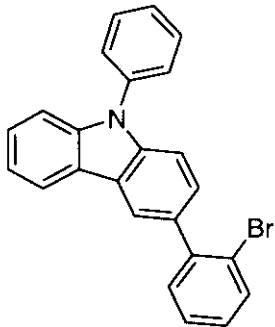
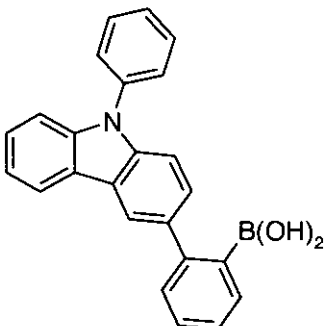
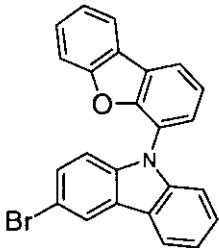
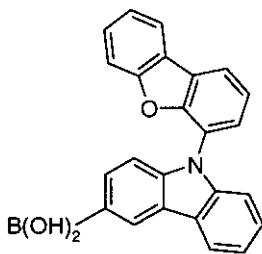
20

【0171】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0172】

【化 2 4】

例	反応物 1	生成物	収率 [%]
4a			59
4b			60
4e	 1190100-35-6		59
4f	 1345970-20-8		83

10

20

30

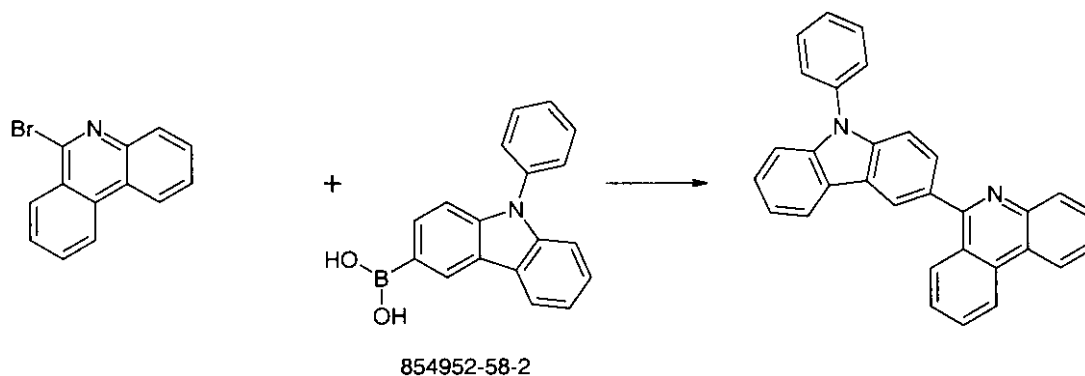
40

【 0 1 7 3】

例 5 : 6-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェナントリジン

【 0 1 7 4】

【化 2 5】



10

【0175】

28.9 g (43.3ミリモル)の6-ブロモフェナントリジンと、13.7 g (48ミリモル)の9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸とを、80 mlのトルエンに溶解させ、脱気する。281 mlの脱気した2 Mの K_2CO_3 溶液と、2.5 g (2.2ミリモル)の $Pd(OAc)_2$ を添加する。次いで、反応混合物を80℃で、保護ガス雰囲気下で48時間、攪拌する。冷ました溶液にトルエンを補充し、水で繰り返し洗浄し、乾燥させ、濃縮する。生成物をトルエン／ヘプタン(1:2)とともに、シリカゲルにおいてカラムクロマトグラフィーにより精製し、最後に高真空($p = 5 \times 10^{-7}$ ミリバール)で昇華させる。純度は99.9%。収率: 28 g (31ミリモル)、理論値の80%。

20

【0176】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【0177】

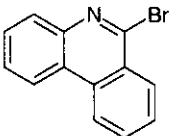
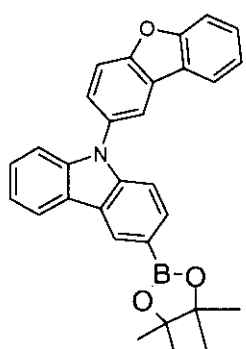
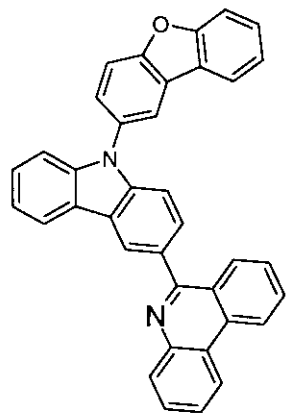
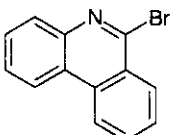
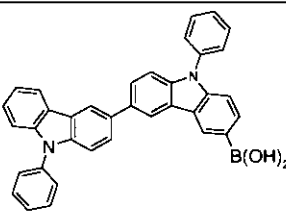
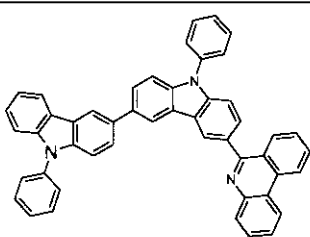
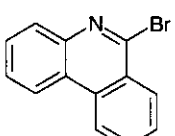
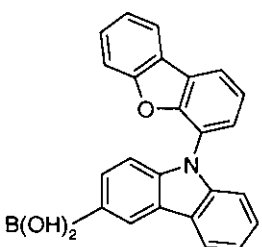
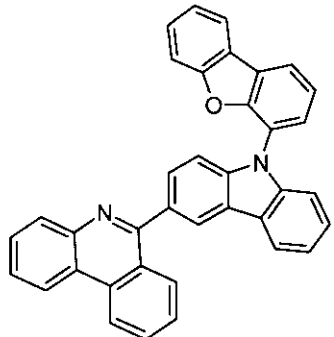
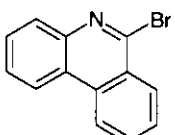
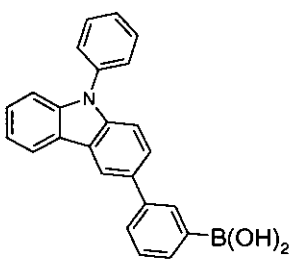
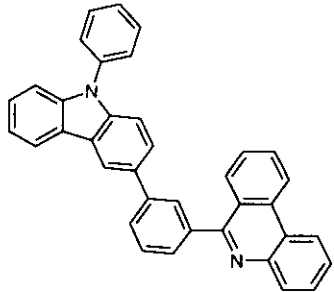
【化 2 6 - 1】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5a	 [17613-40-0]	 1333002-37-1		59

30

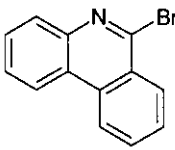
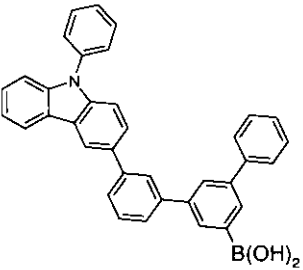
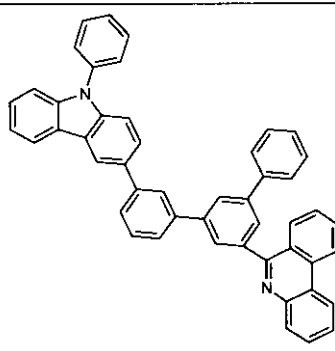
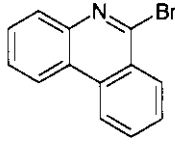
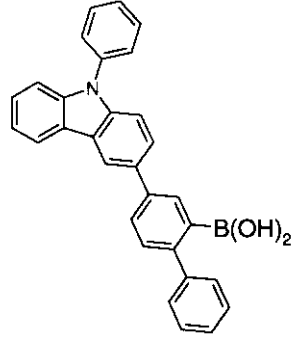
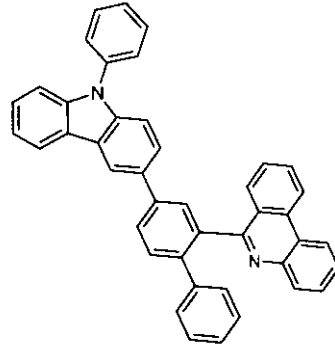
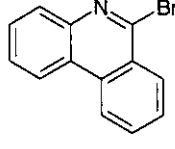
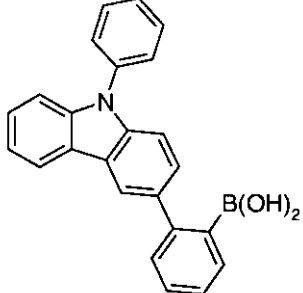
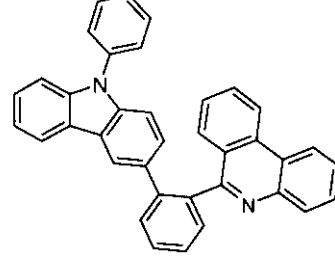
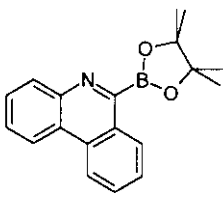
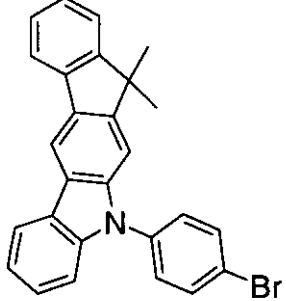
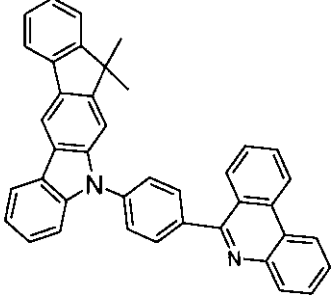
【0178】

【化 2 6 - 2】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5b	 [17613-40-0]	 1338488-91-7		60
5c	 [17613-40-0]	 918137-86-7		67
5d	 [17613-40-0]	 B(OH) ₂		69
5e	 [17613-40-0]	 854952-60-6		71

【 0 1 7 9】

【化 2 6 - 3】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5f	 [17613-40-0]	 B(OH) ₂		73
5g	 [17613-40-0]	 B(OH) ₂		66
5h	 [17613-40-0]	 B(OH) ₂		75
5i	 [890042-19-0]	 1361126-22-8		78

【 0 1 8 0 】

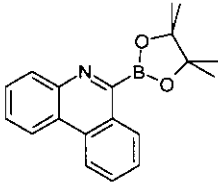
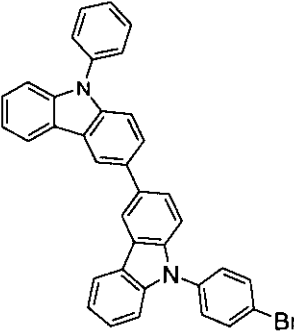
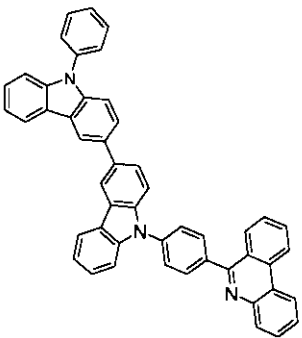
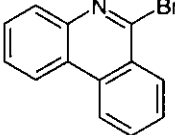
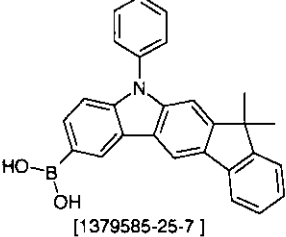
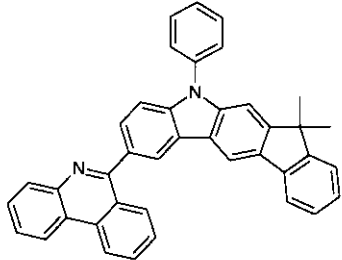
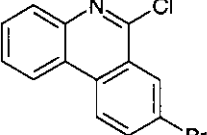
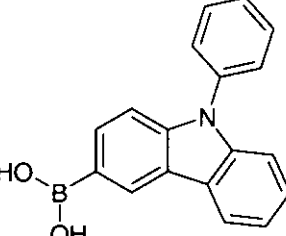
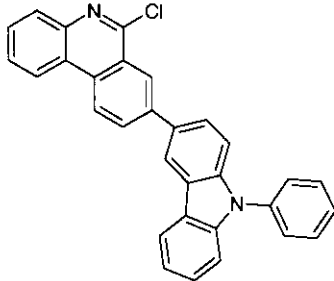
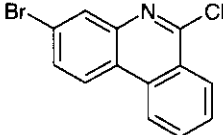
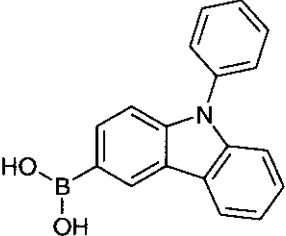
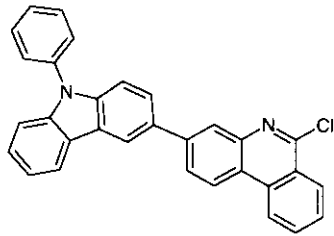
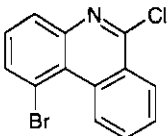
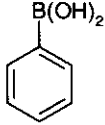
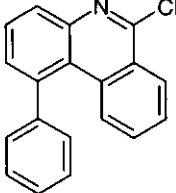
10

20

30

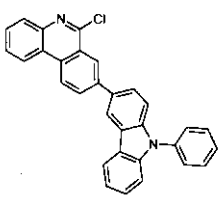
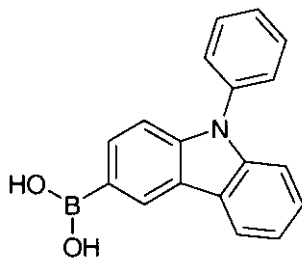
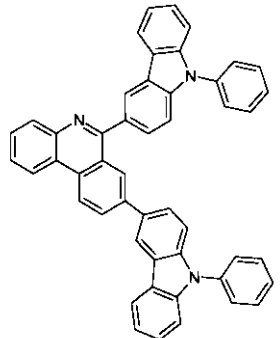
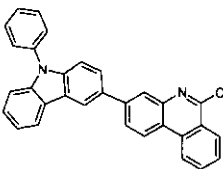
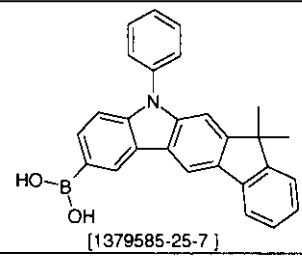
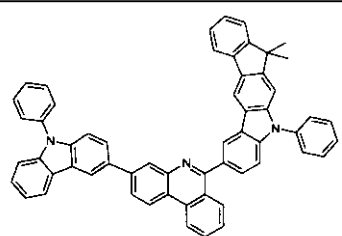
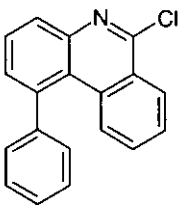
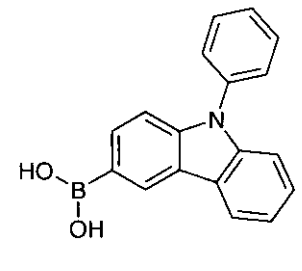
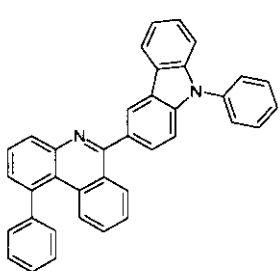
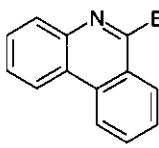
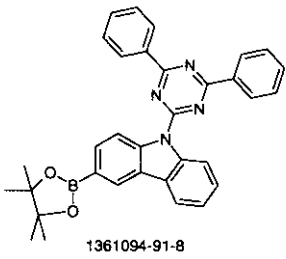
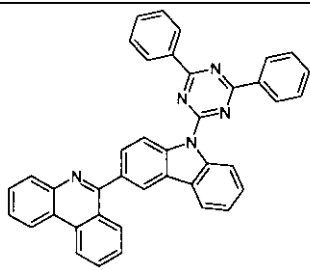
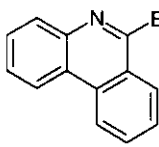
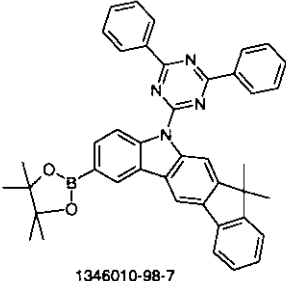
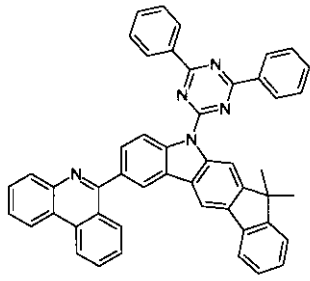
40

【化 2 6 - 4】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5j	 [890042-19-0]	 1422451-53-3		81
5k	 [17613-40-0]	 [1379585-25-7]		82
5l	 [124662-60-1]	 854952-58-2		84
5m	 [847900-59-8]	 854952-58-2		80
5n	 [17613-46-6]	 B(OH) ₂		84

【 0 1 8 1】

【化 2 6 - 5】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5o		 854952-58-2		79
5p		 [1379585-25-7]		78
5q		 854952-58-2		77
5r	 [17613-40-0]	 1361094-91-8		89
5r1	 [17613-40-0]	 1346010-98-7		82

【0182】

同じような方法で、0.5当量のフェナントリジンとともに、以下の化合物を得ることができる：

【0183】

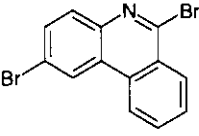
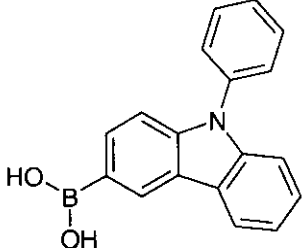
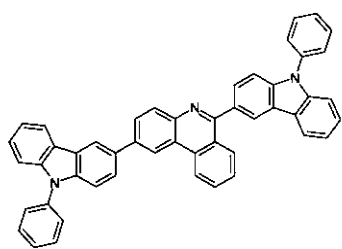
10

20

30

40

【化 27】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
5s	 [1451270-32-8]	 854952-58-2		69

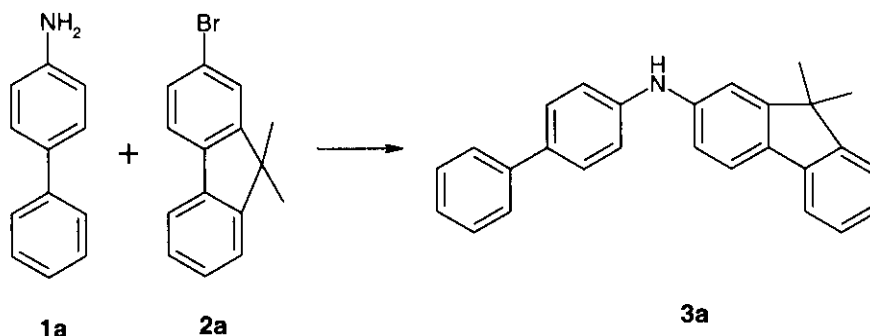
10

【0184】

例 6 : (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-{4-[(Z)-1-eth-(E)-イリデン-ペンタ-2,4-ジエニル]フェニル} アミン

【0185】

【化 28】



20

【0186】

24.0 g (142 ミリモル、1.2 当量) の4-アミノビフェニル 1a (CAS 92-67-1) を最初に、32.0 g (117 ミリモル、1.0 当量) の2-ブロモ-9,9'-ジメチルフルオレン 2a (CAS 28320-31-2) とともに、950 ml のトルエンに入れ、混合物を30分間、アルゴンで飽和させる。その後、1.0 g (1.8 ミリモル、0.02 当量) の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (CAS 12150-56-8) と、350 mg (1.6 ミリモル、0.01 当量) の酢酸パラジウム(II) (CAS 3375-31-3) と、29 g (300 ミリモル、2.6 当量) のナトリウムtert-ブトキシド (CAS 856-48-5) とを添加し、還流下で終夜、加熱する。反応が完了した後、混合物を300 ml のトルエンで希釈し、水で抽出する。有機相を硫酸ナトリウムで脱水させ、溶媒をロータリーエバポレーターにより除去する。茶色のオイルを50 ml の酢酸エチルに混ぜ、ヘプタン/酢酸エチル20:1の混合物へ添加する。得られた固形物を吸引濾過し、ヘプタンで洗浄する。乾燥後、29 g (80 ミリモル、69%) の所望の生成物 3a が、HPLC 純度99.1%で得られる。

30

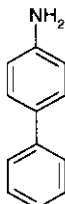
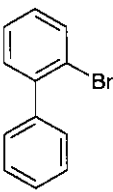
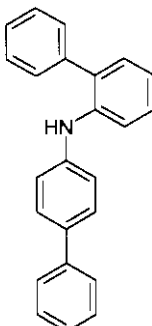
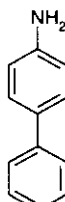
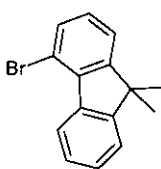
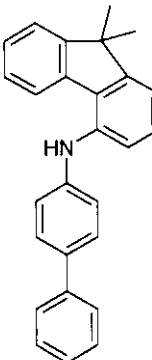
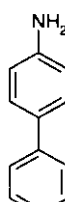
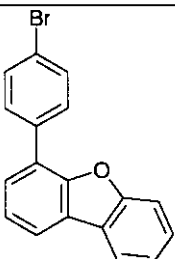
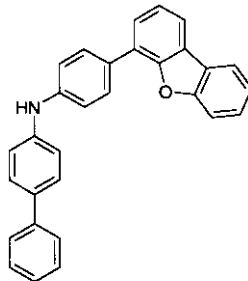
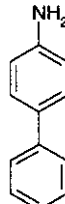
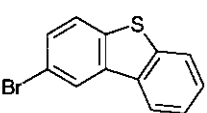
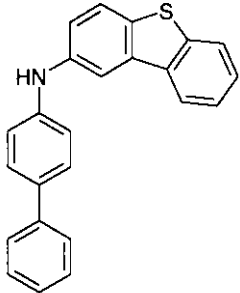
40

【0187】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0188】

【化 2 9 - 1】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
6a	 92-67-1	 2052-07-5		71
6b	 92-67-1	 942615-32-9		61
6c	 92-67-1	 955959-84-9		78
6d	 92-67-1	 22439-61-8		82

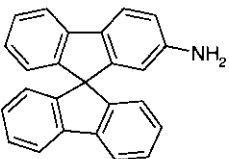
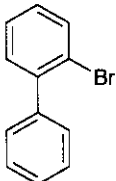
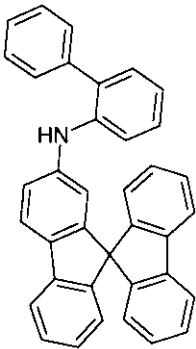
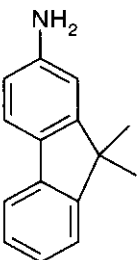
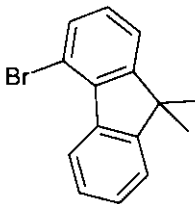
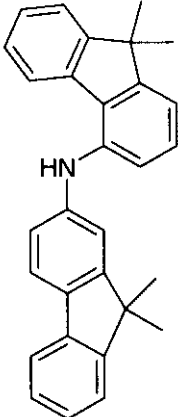
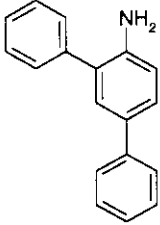
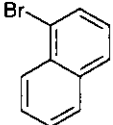
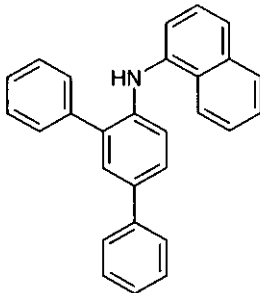
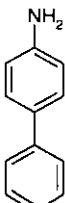
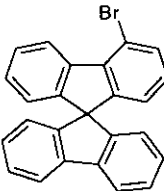
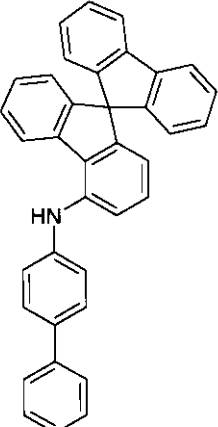
【 0 1 8 9】

10

20

30

【化 2 9 - 2】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
6e	 118951-68-1	 2052-07-5		62
6f	 108714-73-4	 942615-32-9		47
6g	 63344-48-9	 90-11-9		92
6h	 92-67-1	 171408-76-7		75

【0190】

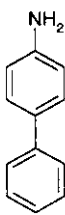
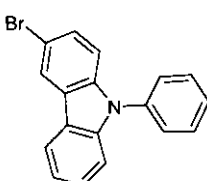
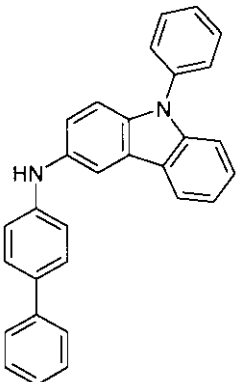
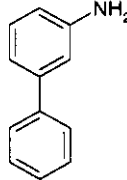
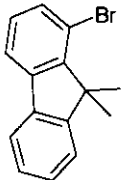
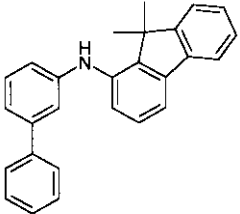
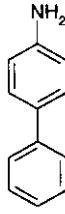
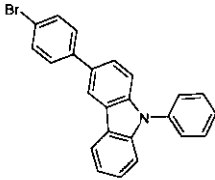
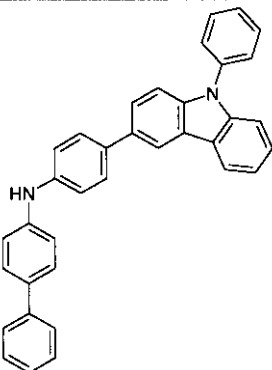
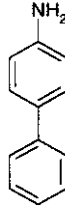
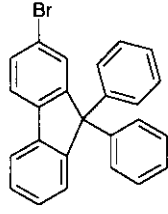
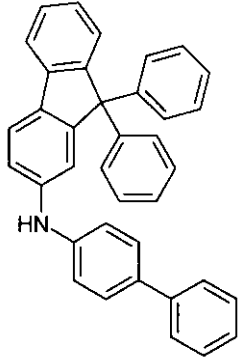
10

20

30

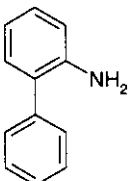
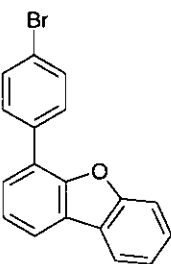
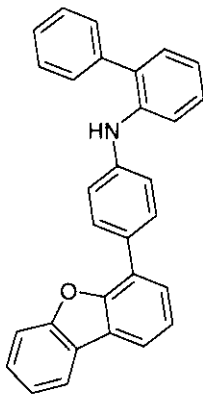
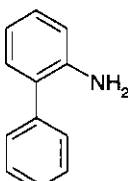
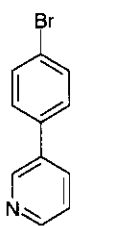
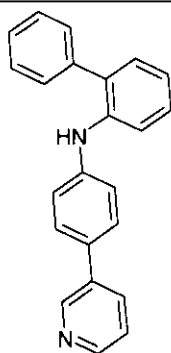
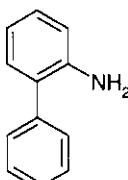
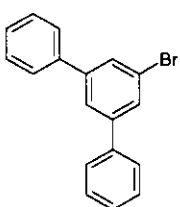
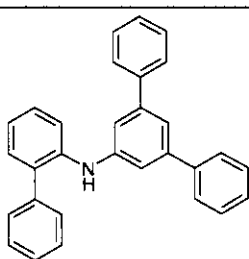
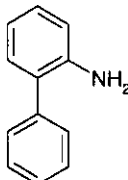
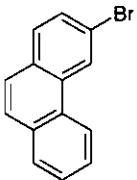
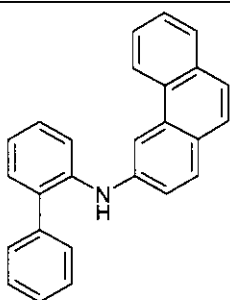
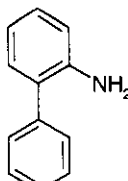
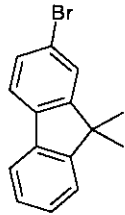
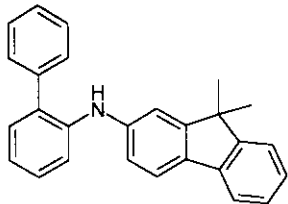
40

【化 2 9 - 3】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
6i	 92-67-1	 1153-85-1		84
6j	 90-41-5	 1225053-54-2		62
6k	 92-67-1	 1028647-93-9		78
6l	 92-67-1	 474918-32-6		74

【 0 1 9 1】

【化 2 9 - 4】

例	反応物 1	反応物 2	生成物	収率 [%]
6m	 90-41-5	 955959-84-9		62
6n	 90-41-5	 129013-83-8		67
6o	 90-41-5	 103068-20-8		93
6p	 90-41-5	 715-50-4		88
6q	 90-41-5	 28320-31-2		74

【 0 1 9 2】

例 7 : ビフェニル-4-イル-(3'-プロモビフェニル-3-イル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) アミン

【 0 1 9 3】

10

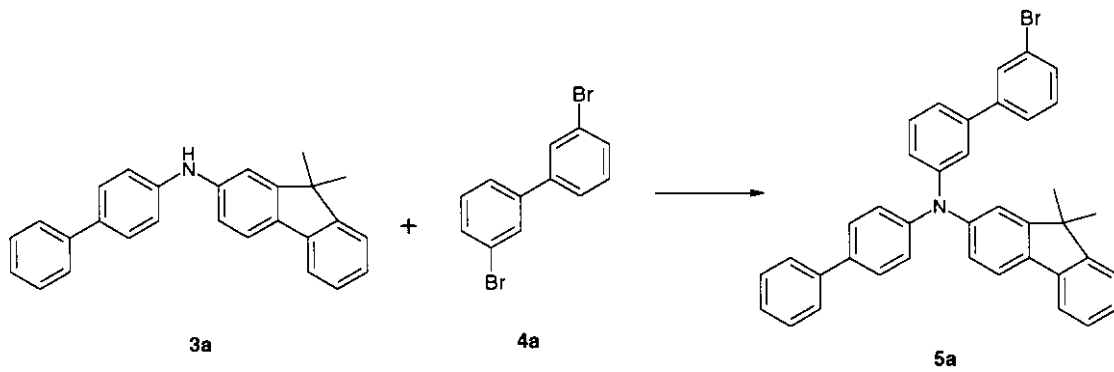
20

30

40

50

【化 3 0】



10

【0194】

29 g (80 ミリモル、1.0 当量) の中間体 3a を、25 g (80 ミリモル、1.0 当量) の 3,3'-ジブromo-1,1'-ビフェニル 4a (CAS 16400-51-4) とともに、600 ml のトルエンに溶解させ、30 分間脱気する。その後、45 g (240 ミリモル、3.0 当量) のナトリウムtert-ブトキシドと、890 mg (0.40 ミリモル、0.050 当量) の酢酸パラジウム(II)と、8 ml (8.0 ミリモル、0.10 当量) の 1 M のトリ-tert-ブチルホスフィン溶液とを添加する。混合物を還流下で終夜、加熱し、反応が完了した後、アルミナを通して、トルエンで二度濾過する。溶媒をロータリーエバポレーターにより除去した後、オイルを少量の THF に溶解させ、ヘプタンに入れる。得られた固形物を吸引濾過し、ヘプタン/トルエン 1 : 1 において熱抽出により精製する。16.6 g (28 ミリモル、35 %) の所望の生成物 5a が得られる。

20

【0195】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0196】

【化 31-1】

例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7a		 28320-32-3		49

30

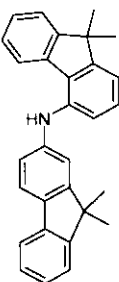
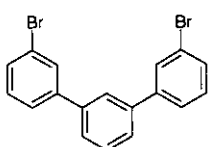
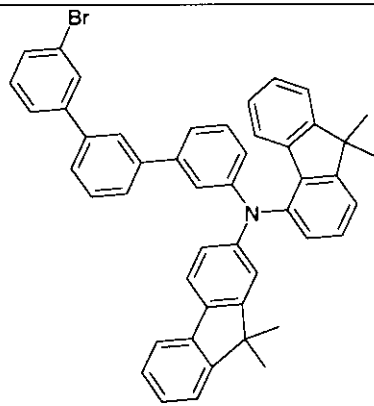
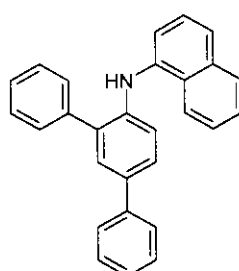
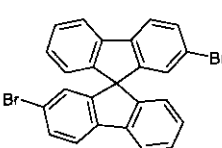
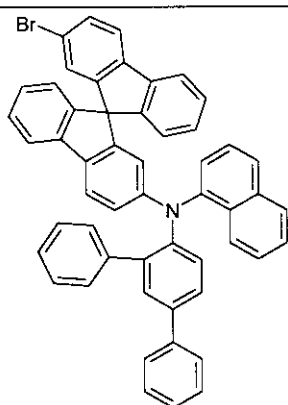
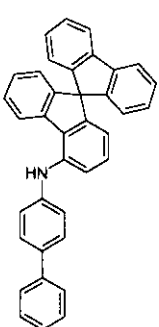
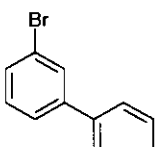
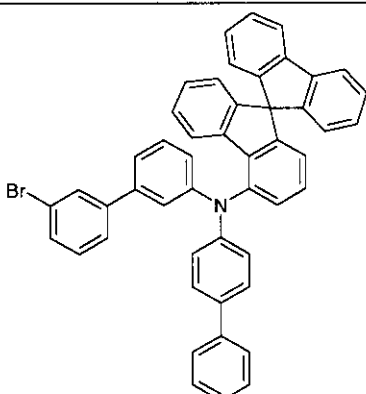
【0197】

【化 3 1 - 2】

例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7b				37
7c				72
7d				28
7e				82

【0198】

【化 3 1 - 3】

例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7f		 95962-62-2		32
7g		 67665-47-8		46
7h		 16400-51-4		41

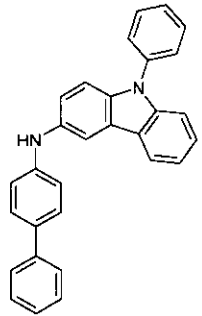
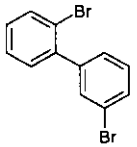
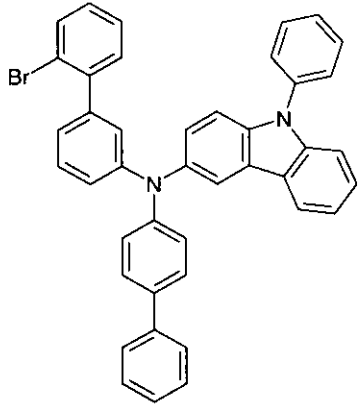
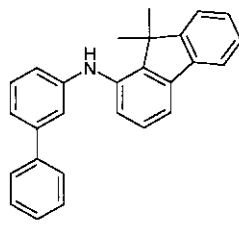
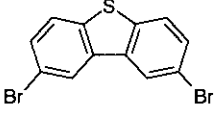
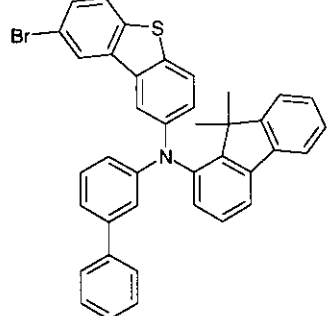
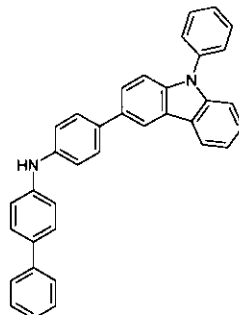
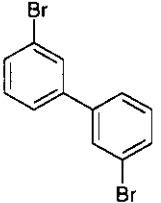
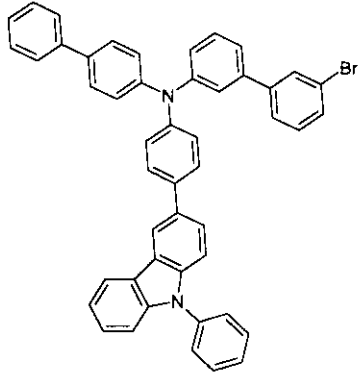
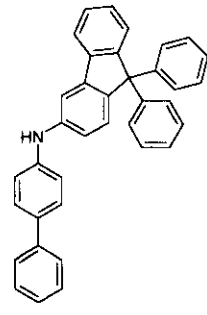
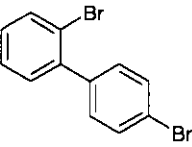
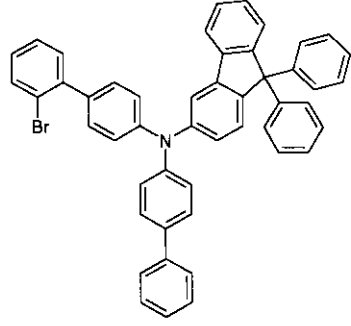
【 0 1 9 9 】

10

20

30

【化 3 1 - 4】

例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7i		 49602-90-6		31
7j		 31574-87-5		27
7k		 16400-51-4		38
7l		 49602-91-7		56

【 0 2 0 0 】

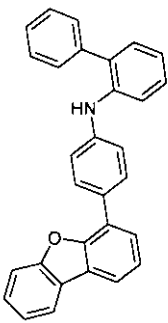
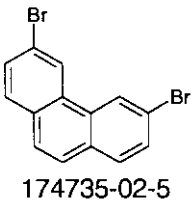
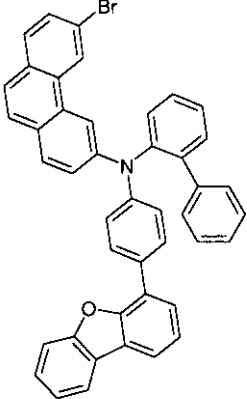
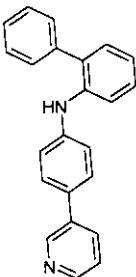
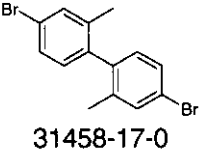
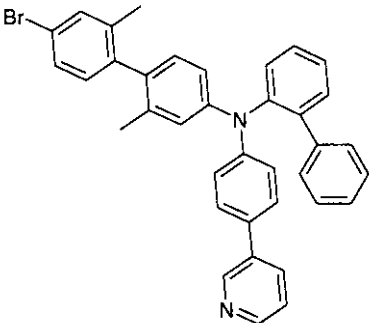
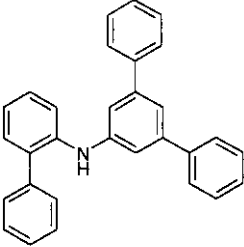
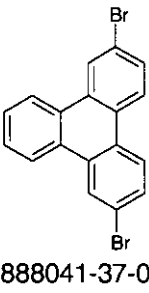
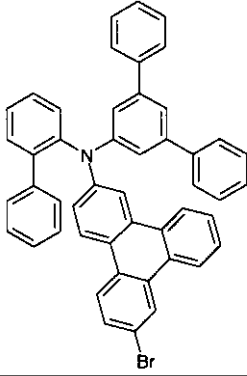
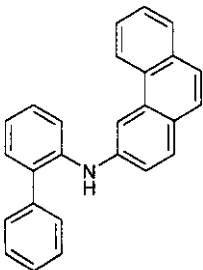
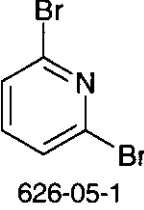
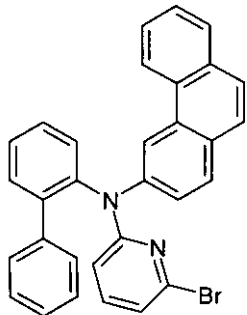
10

20

30

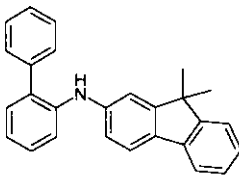
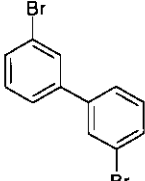
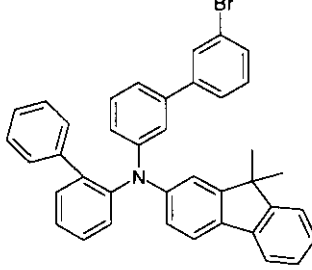
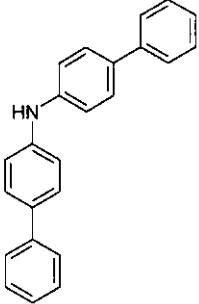
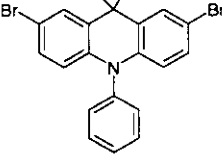
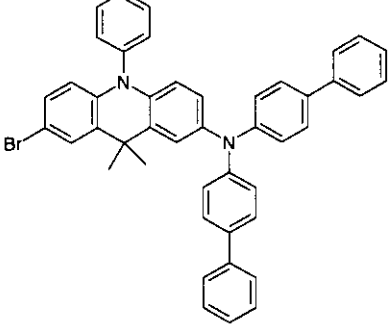
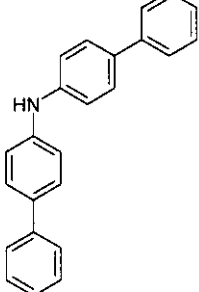
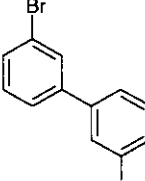
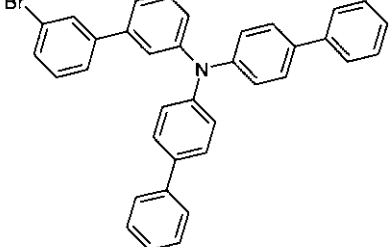
40

【化 3 1 - 5】

例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7m		 174735-02-5		33
7n		 31458-17-0		47
7o		 888041-37-0		24
7p		 626-05-1		81

【 0 2 0 1】

【化 3 1 - 6】

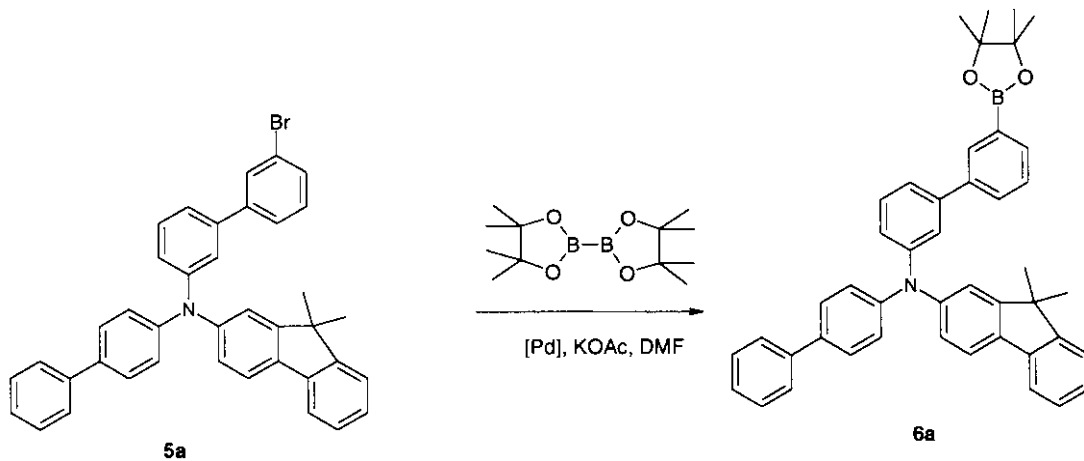
例	反応物3	反応物4	生成物	収率 [%]
7q		 16400-51-4		57
7r		 1333316-36-1		29
7s	 102113-98-4	 16400-51-4		36

【 0 2 0 2】

例 8：ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[3'-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)ビフェニル-3-イル]アミン

【 0 2 0 3】

【化 3 2】



【 0 2 0 4】

500 ml のフラスコ中で、保護ガス下で、16.6 g (28 ミリモル、35 %) の臭化物 5 a を、8.5 g (34 ミリモル、1.2 当量) のビス-(ピナコラート)ジボラン

(CAS 73183-34-3)とともに、120 ml の無水DMFに溶解させ、30分間脱気する。その後、8.2 g (84ミリモル、3.0当量)の酢酸カリウムと、690 mg (0.84ミリモル、3モル%)の[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]-ジクロロパラジウム(II)錯体とを、ジクロロメタン(CAS 95464-05-4)とともに、添加し、混合物を90℃で終夜、加熱する。反応が完了した後、混合物を300 mlのトルエンで希釈し、混合物を水で抽出する。溶媒をロータリーエバポレーターにより除去し、得られた固形物(14.7 g (23ミリモル、82%))を乾燥させる。ボロン酸エステル6aをさらに精製せずに、変換する。

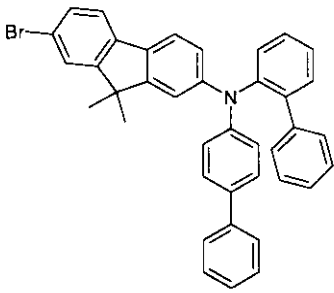
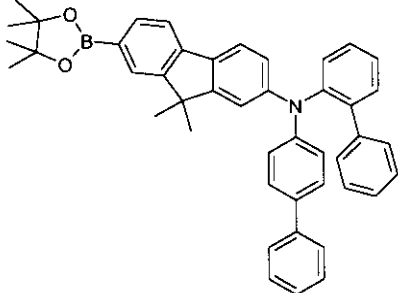
【0205】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

10

【0206】

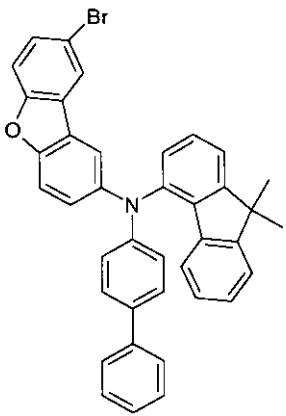
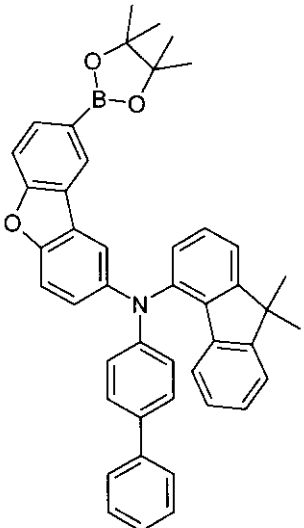
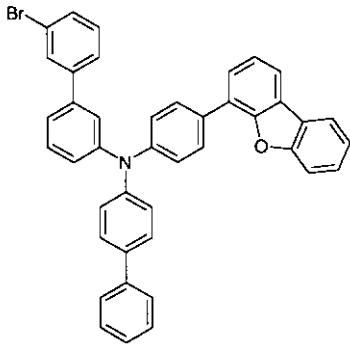
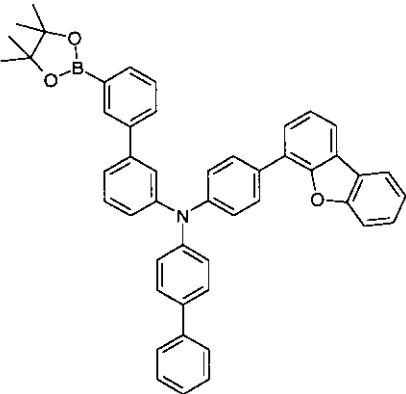
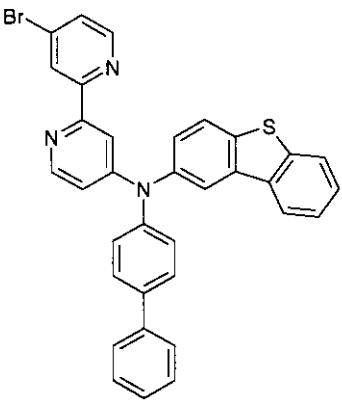
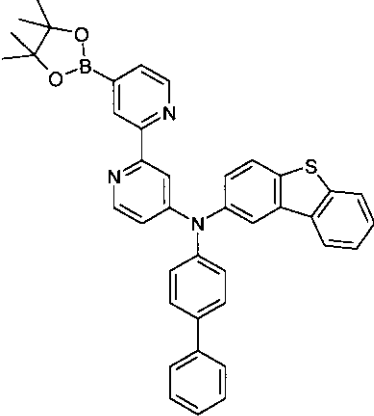
【化33-1】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8a			88

20

【0207】

【化 3 3 - 2】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8b			81
8c			75
8d			67

【 0 2 0 8】

10

20

30

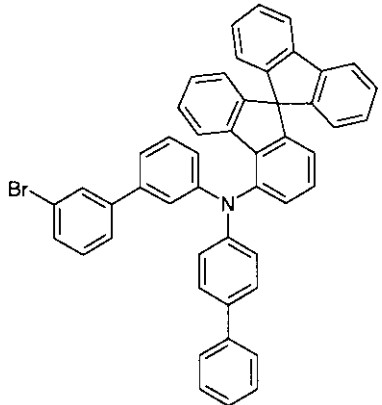
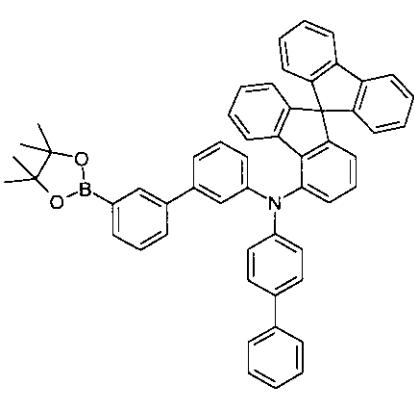
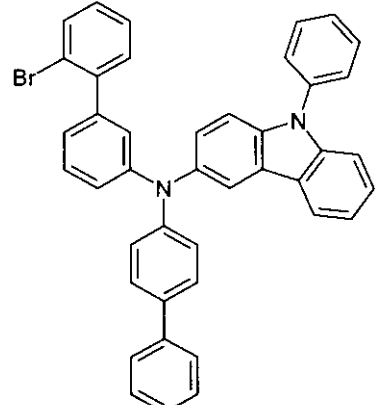
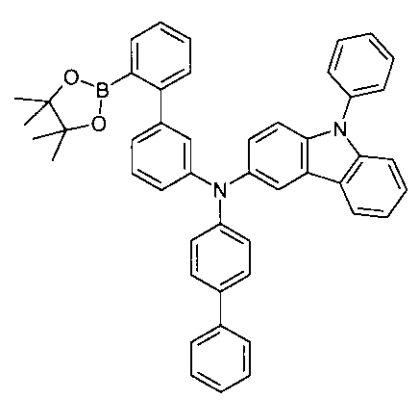
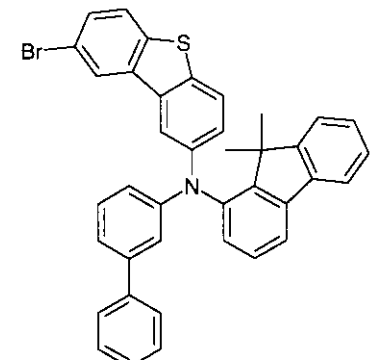
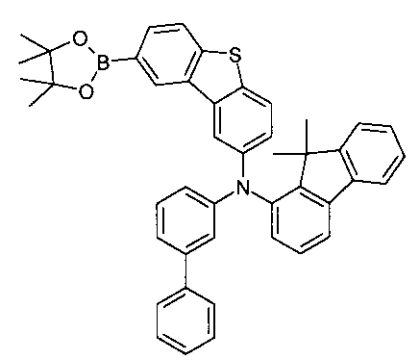
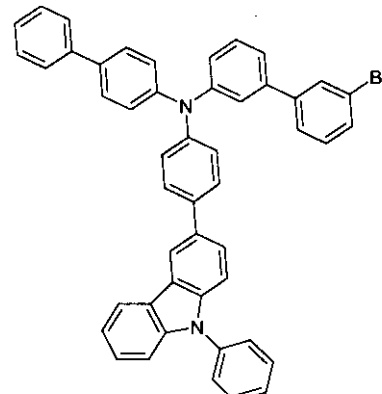
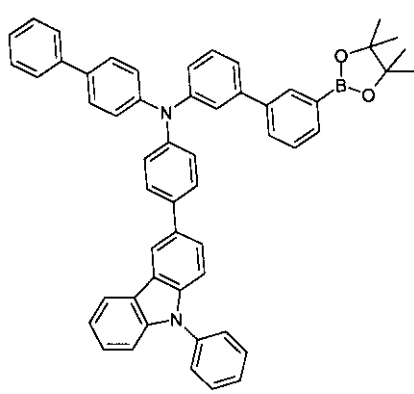
40

【化 3 3 - 3】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8e			79
8f			93
8g			44

【 0 2 0 9】

【化 3 3 - 4】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8h			87
8i			28
8j			35
8k			77

10

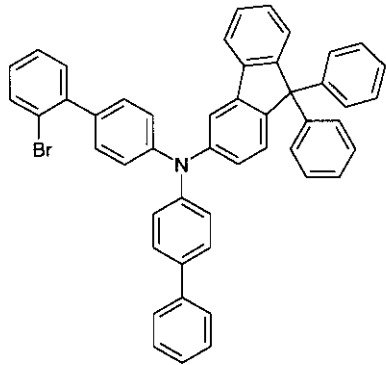
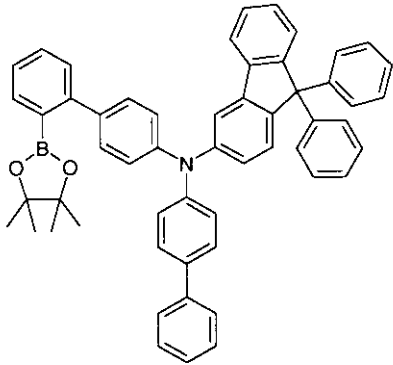
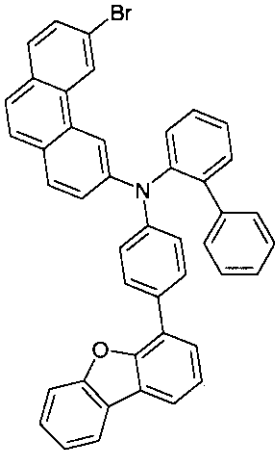
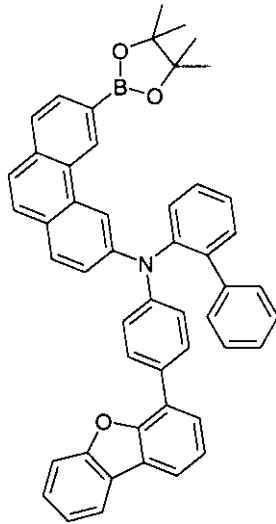
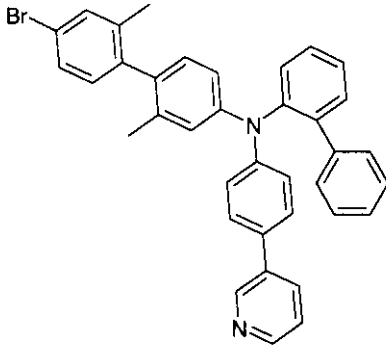
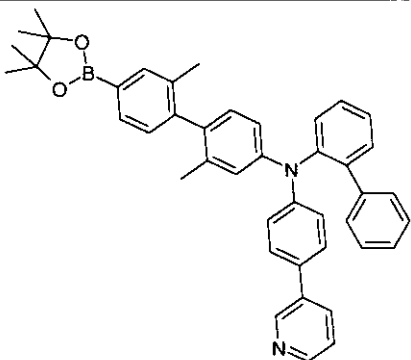
20

30

40

【 0 2 1 0 】

【化 3 3 - 5】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8l			38
8m			55
8n			41

10

20

30

【 0 2 1 1】

【化 3 3 - 6】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8o			67
8p			82
8q			91
8r			87

【 0 2 1 2 】

10

20

30

40

【化 3 3 - 7】

例	反応物5	生成物6	収率 [%]
8s			96

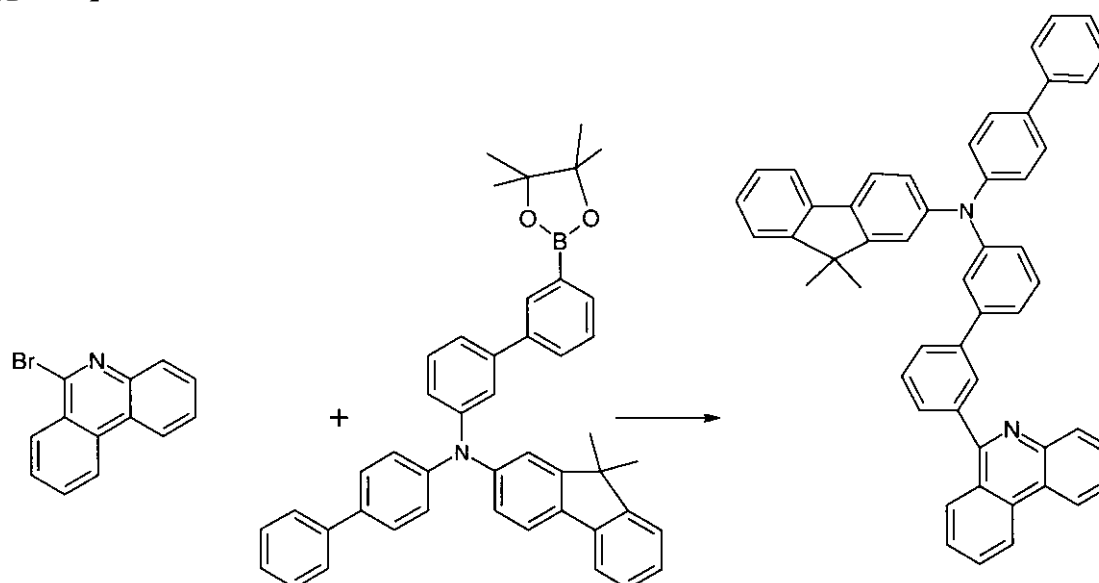
10

【 0 2 1 3】

例 9 :

【 0 2 1 4】

【化 3 4】



20

30

【 0 2 1 5】

例 5 と同じようにして、以下の分子を調製することができる :

【 0 2 1 6】

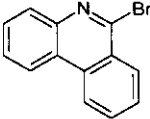
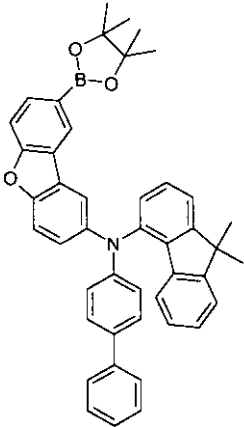
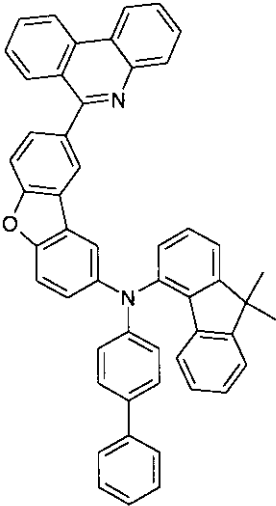
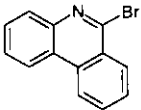
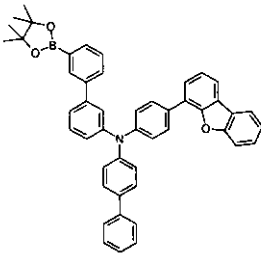
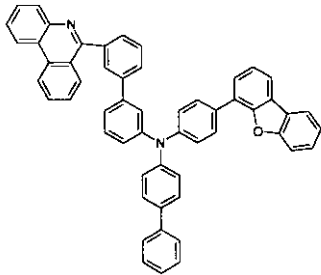
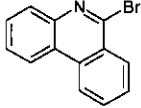
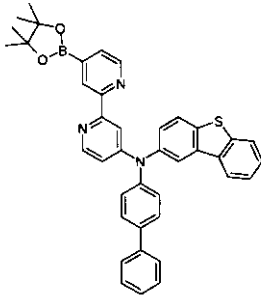
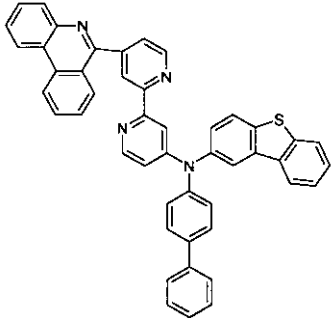
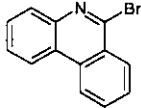
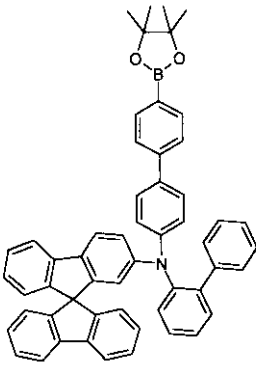
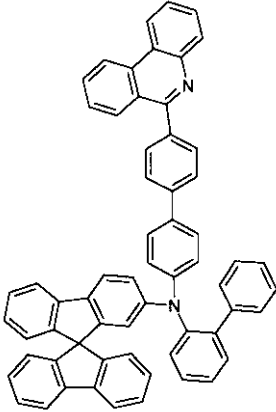
【化 3 5 - 1】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9a	 [17613-40-0]			70

40

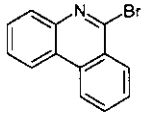
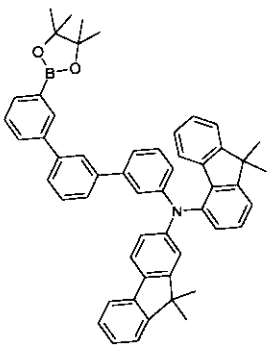
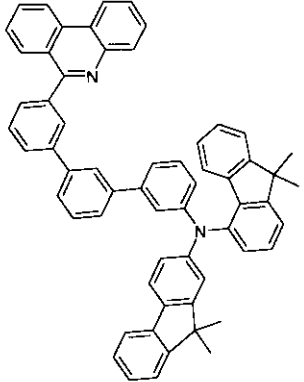
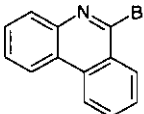
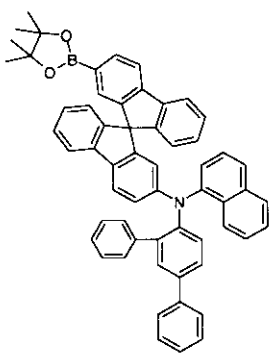
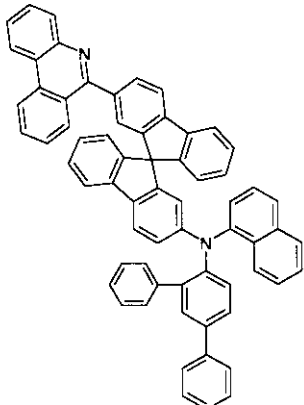
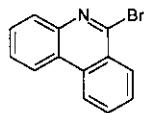
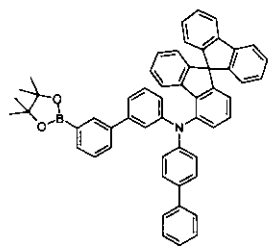
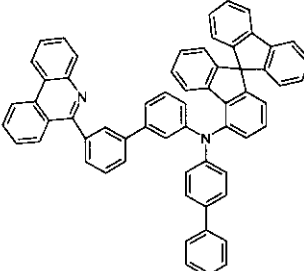
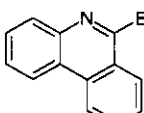
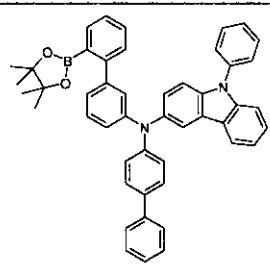
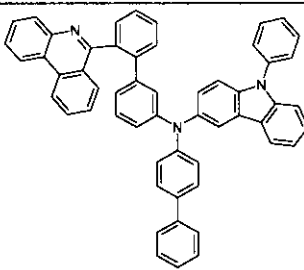
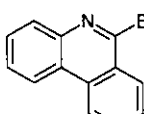
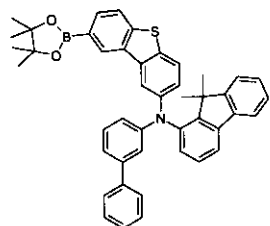
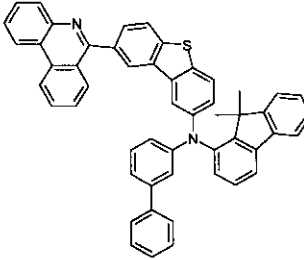
【 0 2 1 7】

【化 3 5 - 2】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9b	 [17613-40-0]			71
9c	 [17613-40-0]			74
9d	 [17613-40-0]			80
9e	 [17613-40-0]			74

【 0 2 1 8 】

【化 3 5 - 3】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9f	 [17613-40-0]			57
9g	 [17613-40-0]			72
9h	 [17613-40-0]			75
9i	 [17613-40-0]			83
9j	 [17613-40-0]			60

10

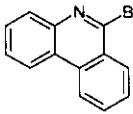
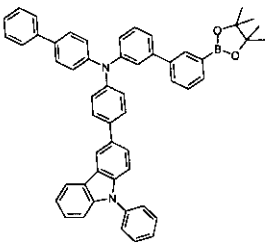
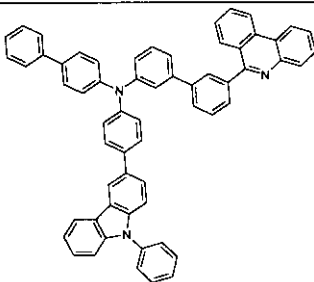
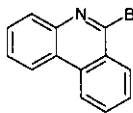
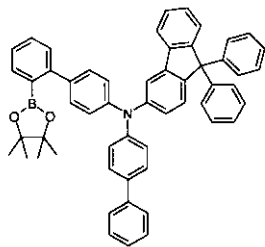
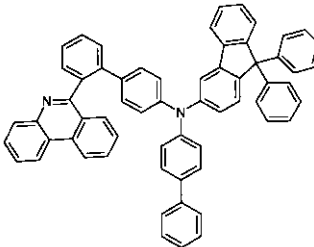
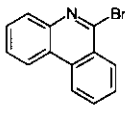
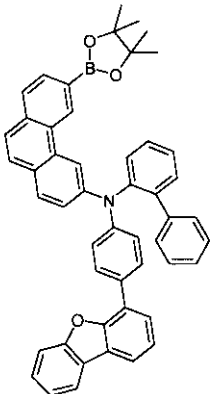
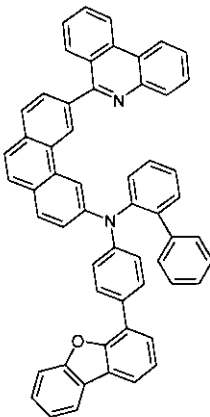
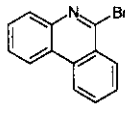
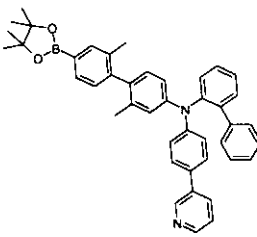
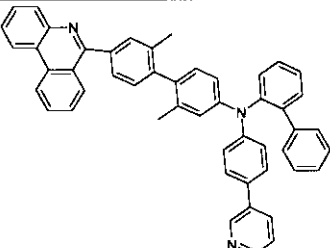
20

30

40

【 0 2 1 9】

【化 3 5 - 4】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9k	 [17613-40-0]			77
9l	 [17613-40-0]			72
9m	 [17613-40-0]			73
9n	 [17613-40-0]			66

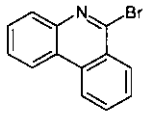
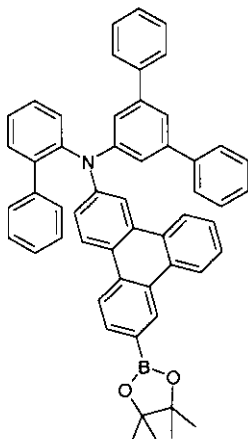
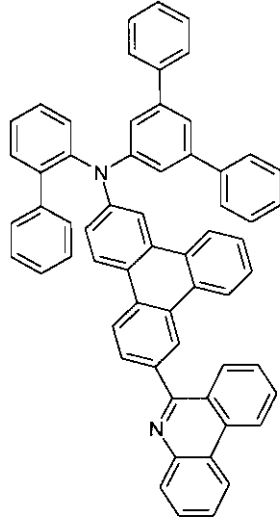
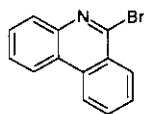
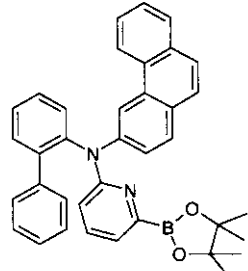
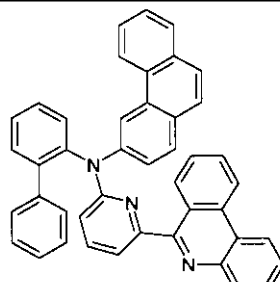
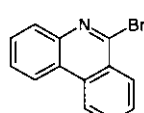
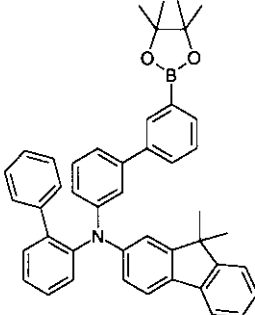
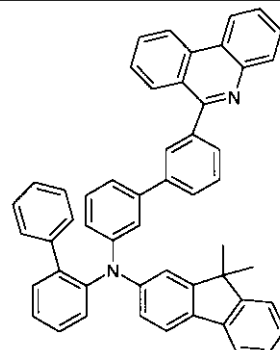
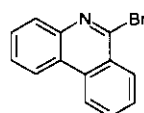
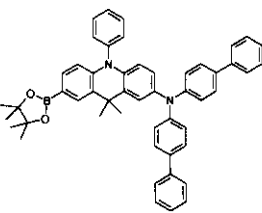
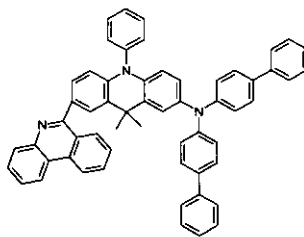
【 0 2 2 0】

10

20

30

【化 3 5 - 5】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9o	 [17613-40-0]			87
9p	 [17613-40-0]			84
9q	 [17613-40-0]			73
9r	 [17613-40-0]			78

10

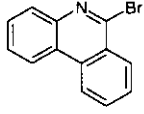
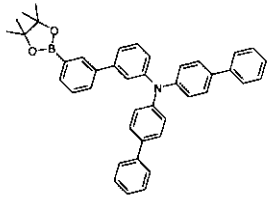
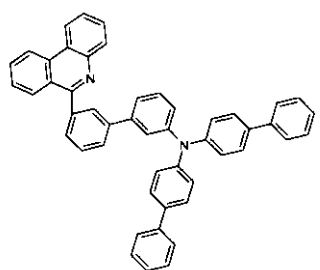
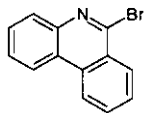
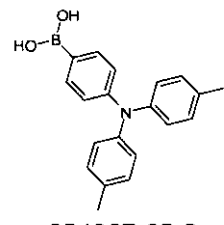
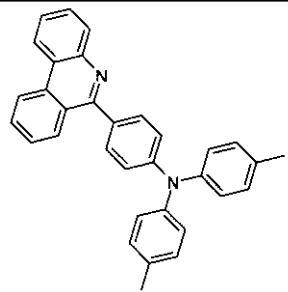
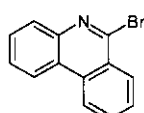
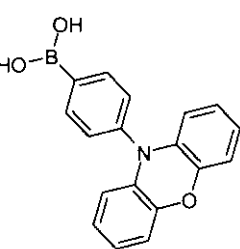
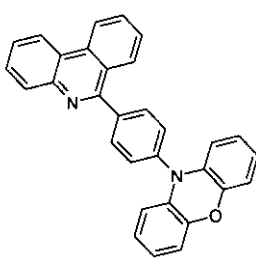
20

30

40

【 0 2 2 1】

【化 3 5 - 6】

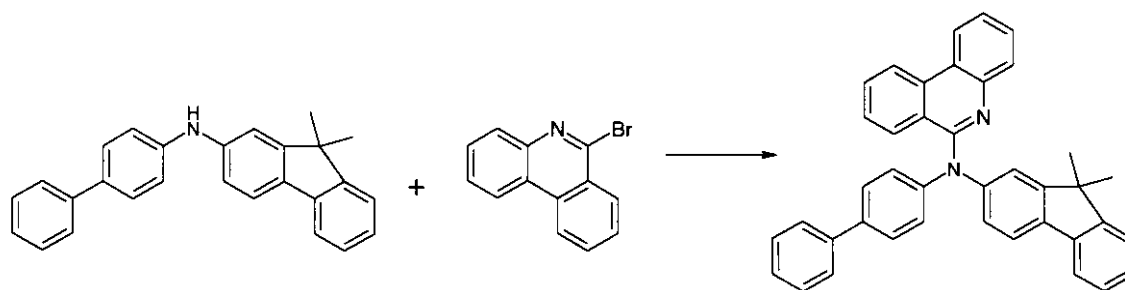
例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
9s	 [17613-40-0]			91
9t	 [17613-40-0]	 654067-65-9		85
9u	 [17613-40-0]			79

【 0 2 2 2 】

例 10：ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェナントリジン-6-イルアミン

【 0 2 2 3 】

【化 3 6】



【 0 2 2 4 】

29 g (80 ミリモル、1.0 当量) のビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミンを、20 g (80 ミリモル、1.0 当量) の6-ブロモフェナントリジンとともに、600 ml のトルエンに溶解させ、30 分間脱気する。その後、45 g (240 ミリモル、3.0 当量) のナトリウムtert-ブトキシドと、890 mg (0.40 ミリモル、0.050 当量) の酢酸パラジウム(II)と、8 ml (8.0 ミリモル、0.10 当量) の1 Mのトリ-tert-ブチルホスフィン溶液とを添加する。混合物を還流下で終夜、加熱し、反応が完了した後、アルミナを通して、トルエンで二度濾過する。溶媒をロータリーエバポレーターで除去した後、オイルを少量のTHFに溶解させ、ヘプタンに入れる。生成物をトルエン/ヘプタン(1:2)とともに、シリカゲルにおいてカラムクロマト

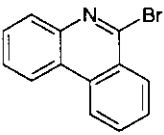
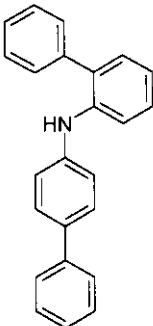
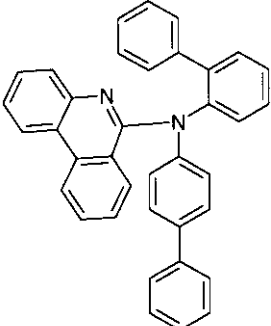
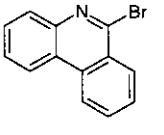
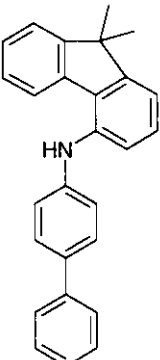
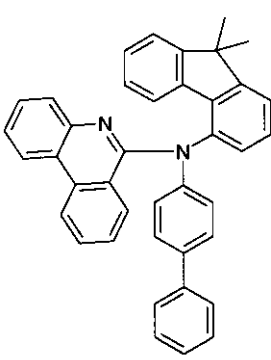
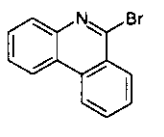
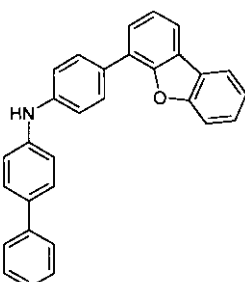
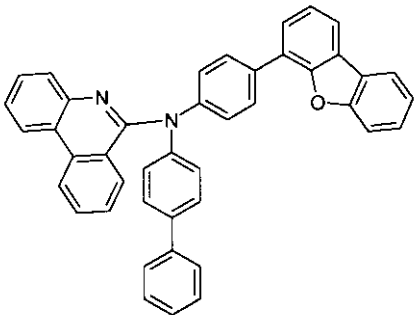
グラフィーにより精製し、最後に高真空 ($p = 5 \times 10^{-7}$ ミリバール) で昇華させる。
純度 $< 99.9\%$ である 2.9 g (2.8 ミリモル、 6.9%) の所望の生成物 **5a** が得られる。

【0225】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0226】

【化37-1】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
10a	 [17613-40-0]			49%
10b	 [17613-40-0]			53
10c	 [17613-40-0]			68

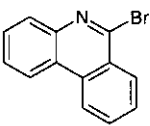
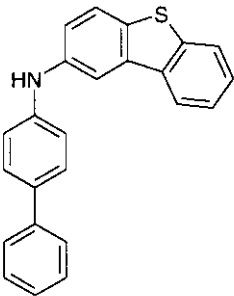
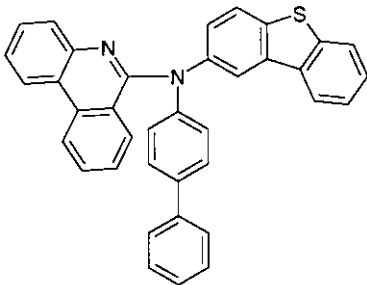
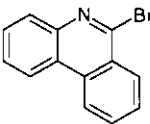
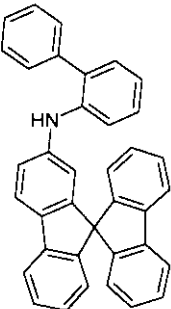
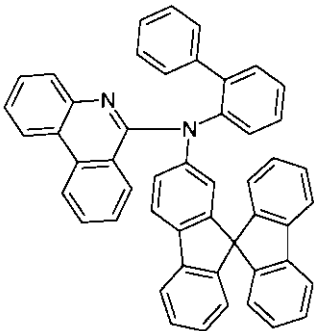
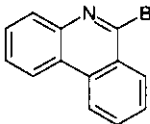
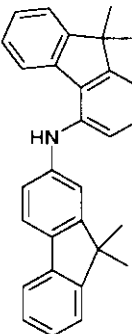
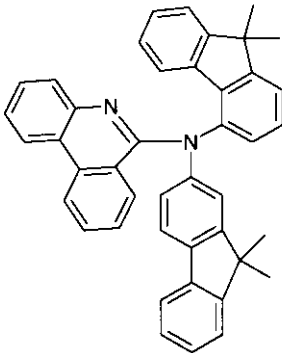
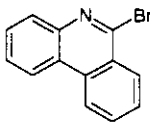
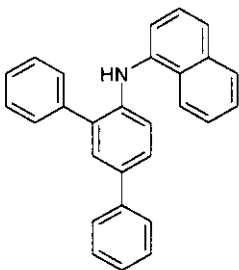
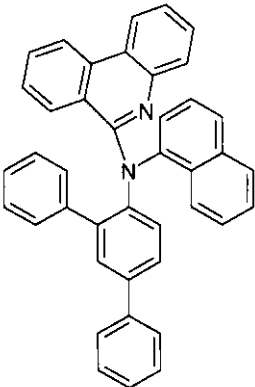
【0227】

10

20

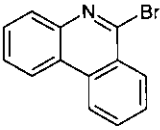
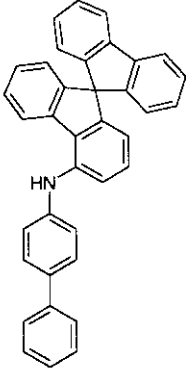
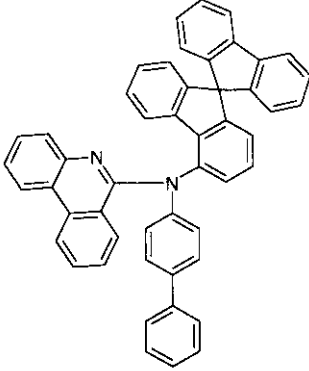
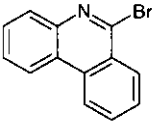
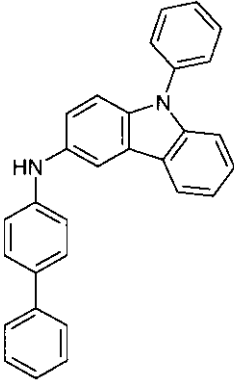
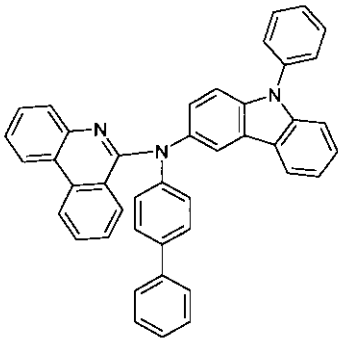
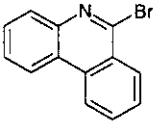
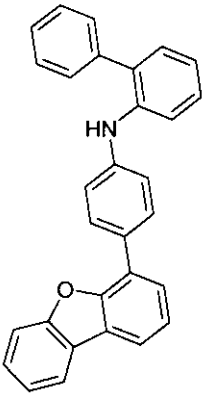
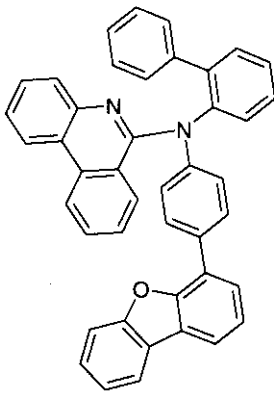
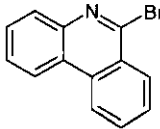
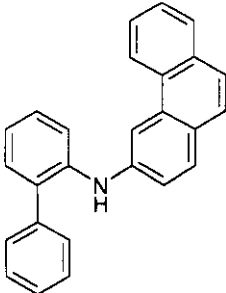
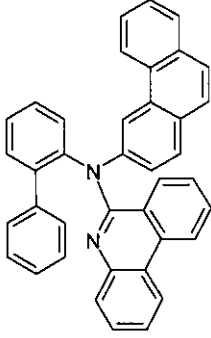
30

【化 3 7 - 2】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
10d	 [17613-40-0]			69
10e	 [17613-40-0]			58
10f	 [17613-40-0]			63
10g	 [17613-40-0]			65

【 0 2 2 8】

【化 3 7 - 3】

例	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
10h	 [17613-40-0]			72
10i	 [17613-40-0]			67
10m	 [17613-40-0]			77
10p	 [17613-40-0]			70

【0229】

例 11 : OLED の製造

種々の OLED についてのデータを、以下の I 1 ~ I 10 で提示する（表 1 および 2 を参照）。厚さ 50 nm の構造化された ITO（インジウム錫酸化物）で被覆された、清浄にした（研究室のガラス洗浄機、Merck Extran 洗浄剤で洗浄した）ガラス薄板が、UV オゾン（UVP 製の PR-100 UV オゾン発生装置）で 25 分間、前処理され、改善された処理のた

10

20

30

40

50

めに、20 nmのPEDOT:PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレン・スルホン酸）で水溶液からのスピン、Heraeus Precious Metals GmbH、独国からCLEVIOS（登録商標）PVP AI 4083として購入）で被覆され、次いで、180℃で10分間バークされる。これらの被覆されたガラス薄板はOLEDが適用される基板を形成する。

【0230】

OLEDは、基本的に、次の層構造を有する：基板／正孔輸送層（HTL）／中間層（IL）／電子ブロック層（EBL）／発光層（EML）／随意に、正孔ブロック層（HBL）／電子輸送層（ETL）および最後にカソード。カソードは、100 nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造を、表1に見ることができる。表中の「5a」等の参照符号は、例4～10について表に示されている材料に関連する。OLEDの製造のために必要なさらなる材料を、表3に示す。

10

【0231】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。発光層は、常に、少なくとも一種のマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により特定の体積割合で一種または複数種のマトリックス材料と混合される発光ドーパント（エミッター）とから成る。ここでは、IC2:5c:TEG1（60%:30%:10%）のような形で与えられている詳細は、材料IC2が60体積%の割合で層中に存在し、5cが30体積%の割合で層中に存在し、TEG1が10体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層も、二種の材料の混合物から成ってもよい。

20

【0232】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流/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電流効率（cd/Aで測定）、パワー効率（lm/Wで測定）、外部量子効率（EQE、パーセントで測定）および寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000 cd/m²で測定され、これらはCIE 1931xおよびy色座標の計算に使用される。表2の数字U1000は、輝度1000 cd/m²に対して必要とされる電圧を示す。SE1000とLE1000は、1000 cd/m²で達成される電流効率およびパワー効率をそれぞれ示す。最後に、EQE1000は、動作輝度1000 cd/m²での外部量子効率を示す。

30

【0233】

種々のOLEDについてのデータを、表2に要約する。

【0234】

【表 1】

表1: OLEDの構造

例	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ
I1	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	5r1:LiQ (50%:50%) 30nm
I2	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	5r1:TEG1 (90%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I3	SpA1 90nm	HATC N 5nm	SpMA1 130nm	5r1:TER1 (90%:10%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
I4	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	IC2:5a:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I5	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	IC2:5c:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I6	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	IC2:5i:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I7	SpA1 70nm	HATC N 5nm	9 90nm	IC2:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I8	SpA1 70nm	HATC N 5nm	9j 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I9	SpA1 70nm	HATC N 5nm	9s 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
I10	SpA1 70nm	HATC N 5nm	SpMA1 90nm	IC1:9c:TEG1 (55%:35%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm

10

20

【 0 2 3 5】

【表 2】

表2: OLEDのデータ

例	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² における CIE x/y
I1	4.8	55	36	15.3%	0.34/0.62
I2	3.6	57	49	15.8%	0.33/0.63
I3	4.9	12.2	7.8	13.2%	0.67/0.33
I4	3.5	55	49	15.4%	0.33/0.62
I5	3.7	50	42	13.7%	0.33/0.63
I6	3.2	57	55	15.9%	0.34/0.62
I7	3.3	47	45	13.3%	0.34/0.62
I8	3.4	60	55	16.8%	0.34/0.62
I9	3.5	61	55	17.2%	0.34/0.62
I10	3.4	64	59	18.0%	0.34/0.62

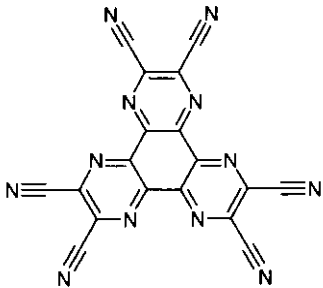
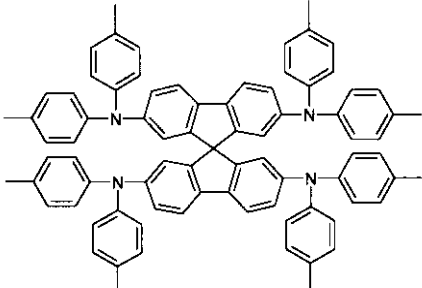
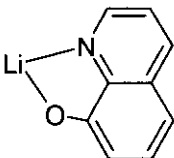
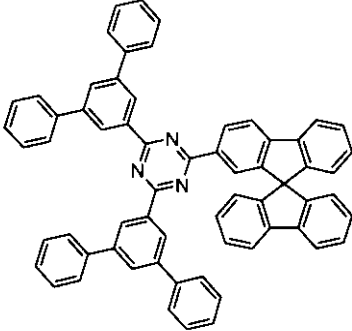
30

40

【 0 2 3 6】

【表 3－1】

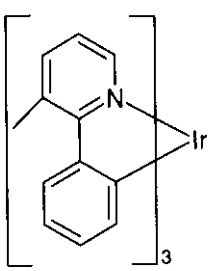
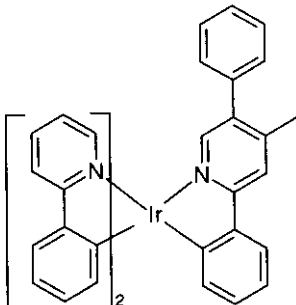
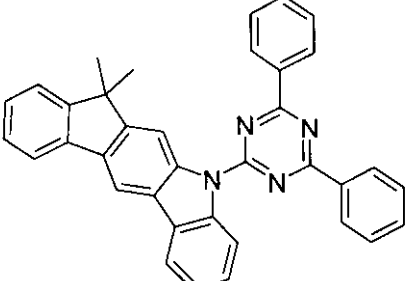
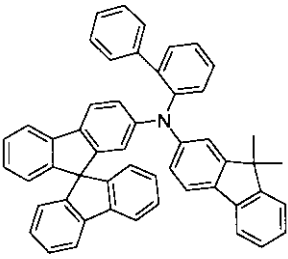
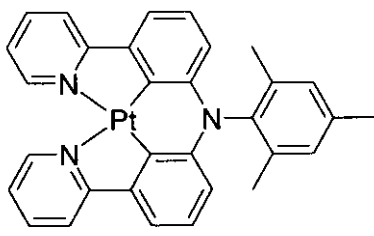
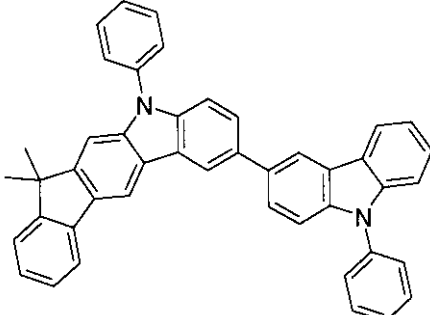
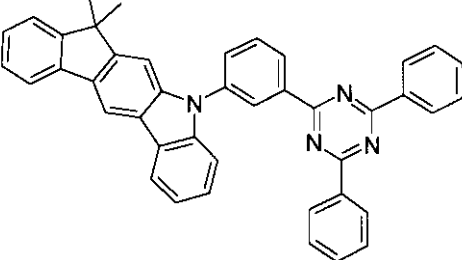
表3: OLEDのための材料の構造式

	
HATCN	SpA1
	
LiQ	ST1

10

20

【表 3 - 2】

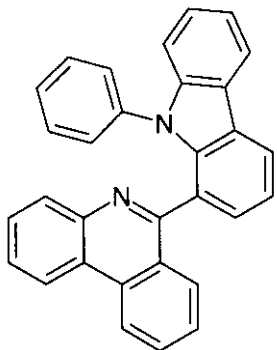
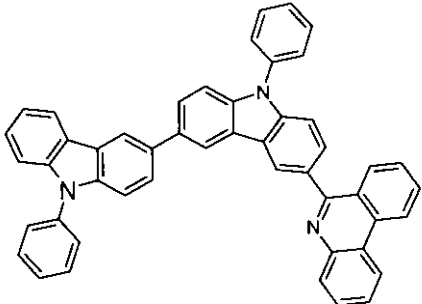
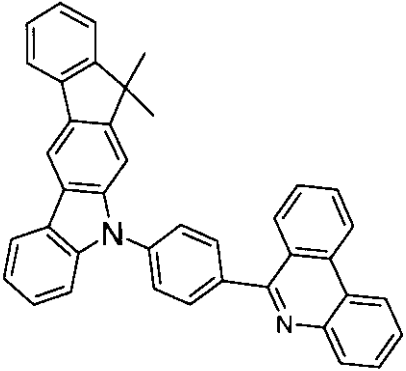
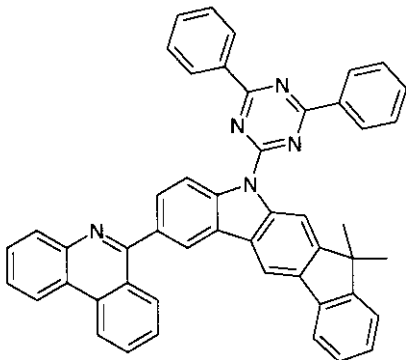
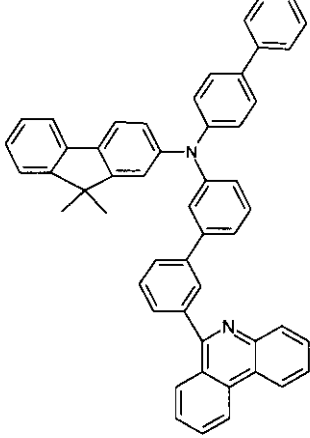
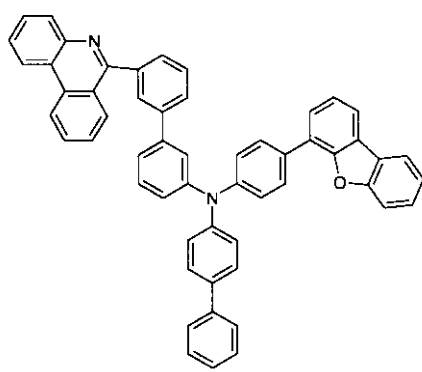
	
TEG1	TEG2
	
IC1	SpMA1
	
TER1	BIC1
	
IC2	

10

20

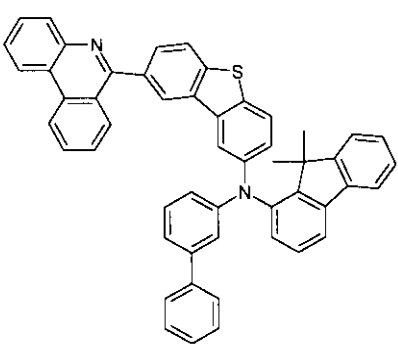
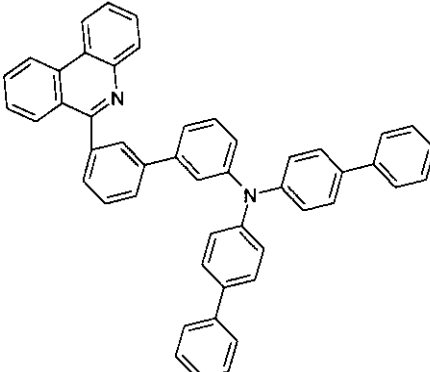
30

【表 3 - 3】

	
5a	5c
	
5i	5r1
	
9	9c

【 0 2 3 9】

【表 3 - 4】

	
9j	9s

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/002016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D405/14 C07D401/04 C07D401/10 C07D405/12 C07D409/14
 C07D413/10 C07D417/10 C07D487/06 C07D491/107 C07D211/10
 C09K11/06 H01L51/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 151844 A (CANON KK) 15 June 2006 (2006-06-15) paragraphs [0034] - [0038], [0086]; claims 1,4,9; compounds 78,79,88 -----	1-12
X	EP 2 327 679 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 1 June 2011 (2011-06-01) paragraphs [0002] - [0006]; claims 1,2,6,17; compounds 2-5,2-12,2-37 -----	1-12
X,P	WO 2015/046955 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]) 2 April 2015 (2015-04-02) pages 1-4; claim 1; compounds C-87 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2015

Date of mailing of the international search report

02/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grassi, Damian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/002016

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-12 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/002016

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-12 (in part)

Compounds of formula (3) according to claim 3.

2. Claims 1-12 (in part)

Compounds of formula (4) according to claim 3.

3. Claims 1-12 (in part)

Compounds of formulae (5), (6), (7) or (8) according to claim 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/002016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006151844	A	15-06-2006	JP 4677221 B2	27-04-2011
			JP 2006151844 A	15-06-2006

EP 2327679	A2	01-06-2011	CN 102137829 A	27-07-2011
			EP 2327679 A2	01-06-2011
			JP 5497045 B2	21-05-2014
			JP 2012503600 A	09-02-2012
			KR 20100034727 A	01-04-2010
			US 2011156017 A1	30-06-2011
			WO 2010036036 A2	01-04-2010

WO 2015046955	A1	02-04-2015	KR 20150034390 A	03-04-2015
			TW 201529536 A	01-08-2015
			WO 2015046955 A1	02-04-2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/002016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D405/14 C07D401/04 C07D401/10 C07D405/12 C07D409/14
 C07D413/10 C07D417/10 C07D487/06 C07D491/107 C07D211/10
 C09K11/06 H01L51/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D C09K H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2006 151844 A (CANON KK) 15. Juni 2006 (2006-06-15) Absätze [0034] - [0038], [0086]; Ansprüche 1,4,9; Verbindungen 78,79,88 -----	1-12
X	EP 2 327 679 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 1. Juni 2011 (2011-06-01) Absätze [0002] - [0006]; Ansprüche 1,2,6,17; Verbindungen 2-5,2-12,2-37 -----	1-12
X,P	WO 2015/046955 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]) 2. April 2015 (2015-04-02) Seiten 1-4; Anspruch 1; Verbindungen C-87 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2015

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grassi, Damian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/002016**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-12 (teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2015/ 002016

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-12(teilweise)

Verbindungen der Formel (3) gemäß Anspruch 3.

2. Ansprüche: 1-12(teilweise)

Verbindungen der Formel (4) gemäß Anspruch 3.

3. Ansprüche: 1-12(teilweise)

Verbindungen der Formel (5), (6), (7) oder (8) gemäß Anspruch 3.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/002016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006151844 A	15-06-2006	JP 4677221 B2	27-04-2011
		JP 2006151844 A	15-06-2006

EP 2327679 A2	01-06-2011	CN 102137829 A	27-07-2011
		EP 2327679 A2	01-06-2011
		JP 5497045 B2	21-05-2014
		JP 2012503600 A	09-02-2012
		KR 20100034727 A	01-04-2010
		US 2011156017 A1	30-06-2011
		WO 2010036036 A2	01-04-2010

WO 2015046955 A1	02-04-2015	KR 20150034390 A	03-04-2015
		TW 201529536 A	01-08-2015
		WO 2015046955 A1	02-04-2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 405/04	(2006.01)	C 0 7 D 405/04	
C 0 7 D 405/12	(2006.01)	C 0 7 D 405/12	
C 0 7 D 409/14	(2006.01)	C 0 7 D 409/14	
C 0 7 D 409/04	(2006.01)	C 0 7 D 409/04	
C 0 7 D 401/12	(2006.01)	C 0 7 D 401/12	
C 0 7 D 413/10	(2006.01)	C 0 7 D 413/10	
C 0 7 D 409/12	(2006.01)	C 0 7 D 409/12	
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 4 5
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 4 0
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 5 5
		H 0 5 B 33/14	B
		H 0 5 B 33/22	D
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

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

(74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

(72)発明者 バルハム、アミア・ホサイン

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・マイン、ロエミッシャー・リング 2 6

(72)発明者 ストエッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 0 3 8 9 フランクフルト・アム・マイン、グエンサルスブルクアレ 9 3

(72)発明者 エベルレ、トマス

ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダウ、ビリー・ブラント・シュトラッセ 6

(72)発明者 ヤトシュ、アンヤ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ヨセフ・マイーシュトラッセ 2

(72)発明者 クロエベル、ヨナス・バレンティン

ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 1 フランクフルト・アム・マイン、ファールガッセ 4

(72)発明者 プフルム、クリストフ

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

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC12 CC21 DD53 DD59 DD66 DD67 DD68 DD70

DD71 DD78

4C034 CF06 CF10

4C063 AA01 AA03 AA05 BB01 BB02 BB06 BB09 CC17 CC43 CC54

CC76 CC94 DD08 DD12 DD16 DD17 EE05

4H039 CA42 CD20 CD90