

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-128573

(P2017-128573A)

(43) 公開日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 211/54 (2006.01)	C07C 211/54	CSP 3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	D 4C056
C07D 209/86 (2006.01)	H05B 33/14	B 4C204
C07D 265/38 (2006.01)	C07D 209/86	4H006
	C07D 265/38	

審査請求 有 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 125 頁)

(21) 出願番号	特願2017-19674 (P2017-19674)	(71) 出願人	597035528
(22) 出願日	平成29年2月6日 (2017.2.6)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(62) 分割の表示	特願2014-523208 (P2014-523208) の分割		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット フランクフルター ストラッセ 25 0
原出願日	平成24年7月5日 (2012.7.5)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	11006384.9		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成23年8月3日 (2011.8.3)	(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 鶴飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子素子のための材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 O L E D 等の電子素子での使用に適し、特に、正孔輸送材料として、および/またはマトリックス材料として使用することができる化合物の提供。

【解決手段】、1-、3-もしくは4-位でアリアルミノ基に結合し、さらに、さらなるトリアリアルミノ基もしくはカルバゾール基により置換されたフルオレニル基を有する化合物。

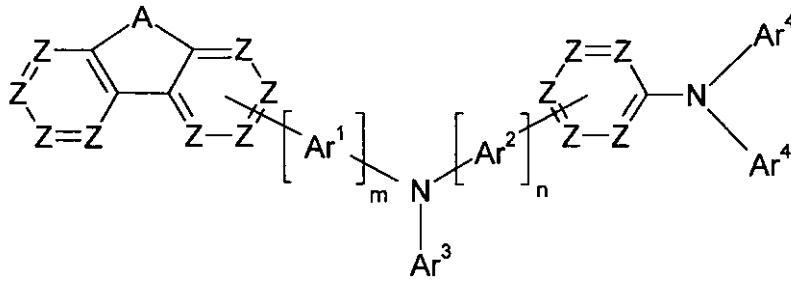
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

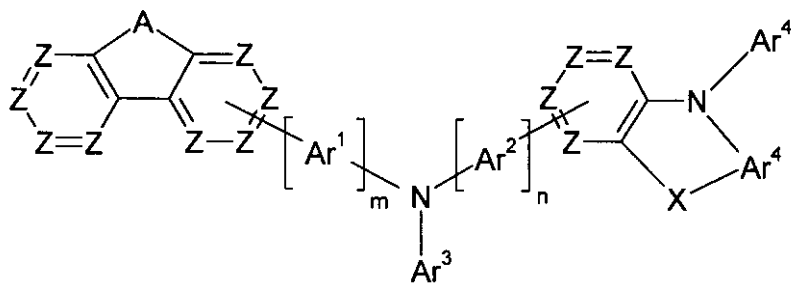
式(I)、(II)または(III)の化合物であって、

【化 1】



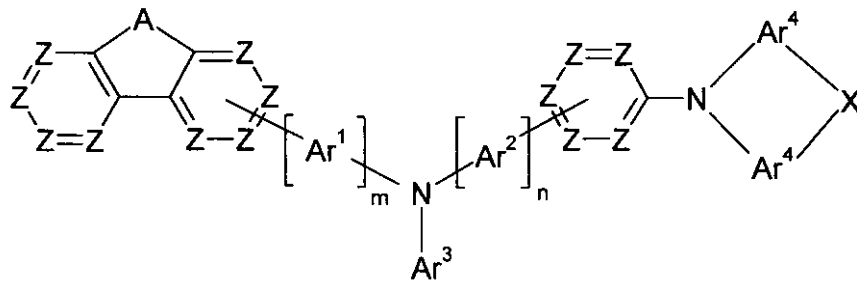
式(I)

10



式(II)

20



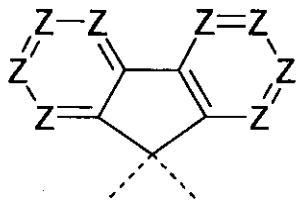
式(III)

30

以下が、出現する記号と添え字に適用される化合物：

Aは、 $C(R^1)_2$ 、または

【化 2】



40

であり、式中、破線は、基 A から出る結合であり；

Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであるか；基が関連する位置で結合するならばCであり；

Ar^1 、 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは5～14個の芳香族環原子を有するへ

50

テロアリーレン基であり；

$A r^4$ は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5～14個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり、基 $A r^4$ 上の基 R^1 は、環を形成することはできず；

X は、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 、 S 、 $S=O$ および $S(=O)_2$ から選ばれ；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $B(OR^2)_2$ 、 CHO 、 $C(=O)R^2$ 、 $CR^2=C(R^2)_2$ 、 CN 、 $C(=O)OR^2$ 、 $C(=O)N(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $N(R^2)_2$ 、 NO_2 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 OSO_2R^2 、 OR^2 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^2 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するもしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 R^2 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^1 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $B(OR^3)_2$ 、 CHO 、 $C(=O)R^3$ 、 $CR^3=C(R^3)_2$ 、 CN 、 $C(=O)OR^3$ 、 $C(=O)N(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 NO_2 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、 OR^3 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^3 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 NR^3 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 R^3 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、 D もしくは F で置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基 R^3 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

m は、0、1、2または3であり、ここで、 $m=0$ は、関連する基が存在しないことを意味し；

n は、0、1、2または3であり、ここで、 $n=0$ は、関連する基が存在しないことを意味し；

ここで、基 $A r^1$ または窒素原子は、フルオレン環構造に、1-位、3-位または4-位で結合し；

ここで、基 X が単結合であるならば、式 (I I) 中の n は、1であらねばならず；

ここで、化合物は、14個を超える芳香族環原子を含むヘテロアリール基を含むことはできない。

10

20

30

40

50

- 【請求項 2】
基 $A r^1$ は、または $m = 0$ の場合に、基 $N(A r^3)$ は、フルオレニル環構造に3-位で結合することを特徴とする、請求項 1 記載の化合物。
- 【請求項 3】
基 A は、 $C(R^1)_2$ であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の化合物。
- 【請求項 4】
 $A r^1$ は、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 6 ~ 12 個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の化合物。
- 【請求項 5】
 $A r^2$ は、1 以上の基 R^1 により置換されてよいフェニレン基である特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載の化合物。 10
- 【請求項 6】
基 X は、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 O または S から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の電子素子：
- 【請求項 7】
 m は 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の化合物；
- 【請求項 8】
 Z は、基が関連する位置に結合しないならば $C R^1$ であり、基が関連する位置で結合するならば C であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載の化合物。
- 【請求項 9】
 n は、1 または 2 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載の化合物。 20
- 【請求項 10】
14 個を超える芳香族環原子を含む縮合アリアル基が、化合物中に存在しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物。
- 【請求項 11】
鏡像対称構造式に表すことができないことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の化合物。
- 【請求項 12】
フルオレニルもしくはスピロピフルオレニル誘導体が、第 1 のカップリング反応でアリアルアミノ化合物と反応し、得られた生成物が第 2 のカップリング反応でトリアリアルアミノもしくはカルバゾール化合物と反応することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載の化合物の製造方法。 30
- 【請求項 13】
オリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer への結合が、 R^1 により置換された式 (I)、(II) または (III) 中の任意の所望の位置で局在化されてよい、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマーまたは dendrimer。
- 【請求項 14】
請求項 1 ~ 11 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 13 記載の少なくとも一つのポリマー、オリゴマーもしくは dendrimer と少なくとも一つの溶媒を含む調合物。 40
- 【請求項 15】
請求項 1 ~ 11 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 13 記載の少なくとも一つのポリマー、dendrimer もしくはオリゴマーを含む電子素子。
- 【請求項 16】
有機集積回路 (O-IC)、有機電界効果トランジスタ (O-FET)、有機薄膜トランジスタ (O-TFT)、有機発光トランジスタ (O-LET)、有機太陽電池 (O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (O-FQD)、発光電子化学電池 (LEC)、有機レーザーダイオード (O-laser) および有機エレクトロルミネセンス素子 (OLED) から選ばれることを特徴とする、請求項 15 記載の電子素子。
- 【請求項 17】 50

有機エレクトロルミッセンス素子から選ばれ、請求項 1 ~ 1 1 何れか 1 項記載の化合物または請求項 1 3 記載のポリマー、 dendrimer もしくはオリゴマーが一以上の以下の機能で使用されることを特徴とする、請求項 1 6 記載の電子素子；

正孔輸送もしくは正孔注入層中での正孔輸送材料として、

- 発光層中でのマトリックス材料として、
- 電子障壁材料として、
- 励起子電子障壁材料として、
- 中間層のための材料として。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物、その化合物の電子素子での使用、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物を含む電子素子に関する。本発明は、さらに、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物の製造方法と式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物を含む調合物に関する。

【0002】

電子素子用の機能性化合物の開発は、現在集中的な研究課題である。ここで、その目的は、特に、たとえば、パワー効率、寿命または発光色座標等の一以上の関連する点について、電子素子の改善された特性を達成することができる化合物の開発である。

【0003】

20

本発明にしたがうと、用語電子素子は、特に、有機集積回路 (O - I C)、有機電界効果トランジスタ (O - F E T)、有機薄膜トランジスタ (O - T F T)、有機発光トランジスタ (O - L E T)、有機太陽電池 (O - S C)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (O - F Q D)、発光電子化学電池 (L E C)、有機レーザーダイオード (O - l a s e r) および有機エレクトロルミネッセンス素子 (O L E D) を意味するものと解される。

【0004】

特に関心のあることは、O L E D として最後に言及した電子素子での使用のための化合物の提供である。O L E D の一般的構造と機能原理は、当業者に知られ、特に、US 45395 07、US 5151629、EP0676461 および WO1998/27136 に記載されている。

30

【0005】

さらなる改良が、O L E D の特性データに関して、特に、広範な商業的使用の面で、たとえば、表示素子または光源として、いまだ必要とされている。この点で、特に、重要なことは、O L E D の寿命、効率と駆動電圧および達成される色値である。特に、青色発光 O L E D の場合に、素子の寿命に関して改善の余地がある。加えて、電子素子での機能性材料としての使用のための化合物が、高い熱安定性と高いガラス転移温度を有し、分解することなく昇華することが望ましい。

【0006】

これに関連して、特に、代替正孔輸送材料に対するニーズが存在する。先行技術にしたがう正孔輸送材料においては、電圧は、一般的に、正孔輸送材料層の層厚と共に増加する。実際に、正孔輸送材料のより大きな層厚が、望ましいことが多いが、これは、より高い駆動電圧とより悪い性能データをもたらすことが多い。これに関連して、高い電荷担持移動性を有し、その結果、より薄い正孔輸送材料層が、ほんの僅かの駆動電圧の増加とともに達成することができる新規な正孔輸送材料に対するニーズが存在する。

40

【0007】

O L E D 用の正孔輸送材料としてのアールアミン化合物とカルバゾール化合物の使用が、先行技術から知られている。この点で、参照は、たとえば、出願公開明細書 EP166188 8 になされる。しかしながら、O L E D での使用のための新規な正孔輸送材料に対するニーズが引き続き存在する。特に、性能データと O L E D 特性の上記改善を達成することができる材料に対するニーズが存在する。

50

【 0 0 0 8 】

出願公開明細書WO2010/064871は、カルバゾール基とフルオレニル基とを含み、前記基がアミノ基を介して互いに直接結合する化合物を開示している。化合物は、有機エレクトロルミッセンス素子でのドーパントとしての使用のために開示されている。特に、素子の良好な効率と長い寿命を達成することができるO L E Dでの正孔輸送用材料用の代替化合物に対するニーズが引き続き存在する。

【 0 0 0 9 】

出願公開明細書US2005/0221124は、カルバゾール基もしくはアリールアミノ基をもつ2-置換フルオレニル化合物を開示している。この文書はさらに、前記2-フルオレニル化合物が、O L E Dでの正孔輸送用材料としての使用に適することを開示している。しかしながら、特に、発光層での燐光ドーパントと組み合わせたの正孔輸送用材料としての使用に関して、正孔輸送用材料として使用された化合物が、高励起された三重項準位を有することが極めて望ましい。それゆえに、特に、素子の良好な効率と長い寿命を達成することができるO L E Dでの正孔輸送用材料用の代替化合物に対するニーズが引き続き存在する。

10

【 0 0 1 0 】

O L E Dと他の電子素子での使用のための代替マトリックス材料に対するニーズが引き続き存在する。特に、良好な効率、長い寿命と低い駆動電圧を同時にもたらず燐光エミッターのためのマトリックス材料への需要が存在する。特に、マトリックス材料の特性は、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命と効率を制限することが多い。特に、燐光エミッターのためのマトリックス材料が高励起三重項準位を有することが望ましい。

20

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明は、たとえば、O L E D等の電子素子での使用に適し、特に、正孔輸送材料として、および/またはマトリックス材料として使用することができる化合物を提供するという技術的課題を基礎としている。

【 0 0 1 2 】

本発明の一部として、以下に示される式(I)、(I I)または(I I I)の化合物が、上記言及した使用に極めて適していることが今回見出された。

【 0 0 1 3 】

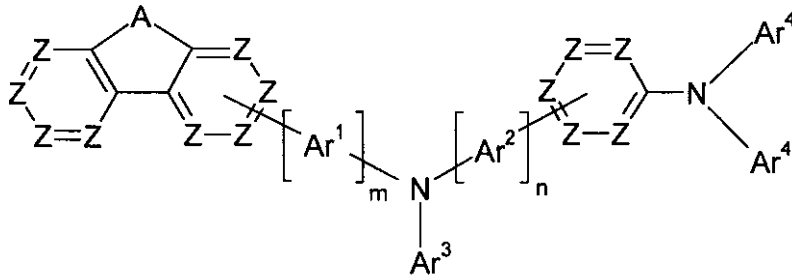
本発明の化合物は、1-、3-もしくは4-位でアリールアミノ基に結合し、さらに、さらなるトリアリールアミノ基もしくはカルバゾール基により置換されたフルオレニル基を有することを特徴とする。

30

【 0 0 1 4 】

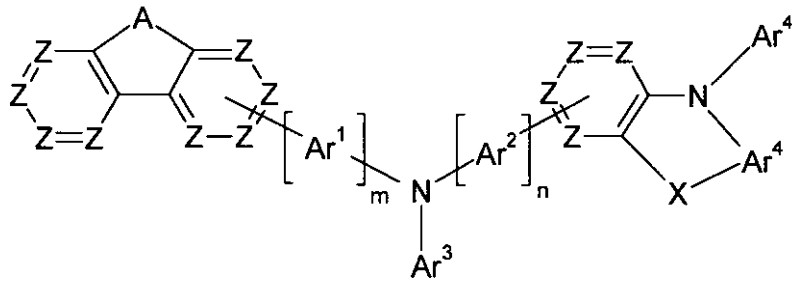
したがって、本発明は、式(I)、(I I)または(I I I)の化合物である。

【化1】



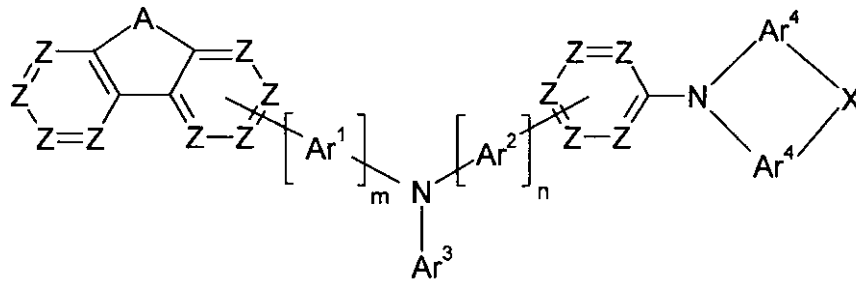
式(I)

10



式(II)

20



式(III)

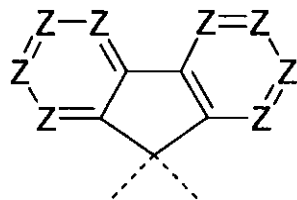
30

【0015】

以下が、出現する記号と添え字に適用される化合物である：

Aは、 $C(R^1)_2$ 、または

【化2】



40

【0016】

であり、式中、破線は、基Aから出る結合であり；

Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり；基が関連する位置で結合するならばCであり；

Ar^1 、 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは5～14個の芳香族環原子を有するへ

50

テロアリーレン基であり；

$A r^4$ は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは5～14個の芳香族環原子を有するヘテロアリーレン基であり、 $A r^4$ 上の基 R^1 は、環を形成することはできず；

X は、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 、 S 、 $S=O$ および $S(=O)_2$ から選ばれ；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $B(OR^2)_2$ 、 CHO 、 $C(=O)R^2$ 、 $CR^2=C(R^2)_2$ 、 CN 、 $C(=O)OR^2$ 、 $C(=O)N(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $N(R^2)_2$ 、 NO_2 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 OSO_2R^2 、 OR^2 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^2 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するもしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 R^2 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリーレンオキシもしくはヘテロアリーレンオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^1 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $B(OR^3)_2$ 、 CHO 、 $C(=O)R^3$ 、 $CR^3=C(R^3)_2$ 、 CN 、 $C(=O)OR^3$ 、 $C(=O)N(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 NO_2 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、 OR^3 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^3 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 NR^3 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 R^3 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリーレンオキシもしくはヘテロアリーレンオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、 D もしくは F で置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基 R^3 は、たがいに結合してもよく、および環を形成してよく；

m は、0、1、2または3であり、ここで、 $m=0$ は、関連する基がないことを意味し；

n は、0、1、2または3であり、ここで、 $n=0$ は、関連する基がないことを意味し；

ここで、基 $A r^1$ または窒素原子は、フルオレン環構造に、1-位、3-位または4-位で結合し；

ここで、基 X が単結合であるならば、式 (I I) 中の n は、1であらねばならず；

ここで、化合物は、14個を超える芳香族環原子を含むヘテロアリーレン基を含むことはできない。

10

20

30

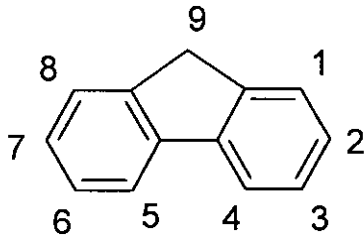
40

50

【0017】

例として、フルオレンの構造式を位置の番号付けと共に、以下に示す。スピロピフルオレン誘導体での番号付けと同じであり、9位を置換することができない点だけが異なる。

【化3】



10

【0018】

さらに、 $m = 0$ または $n = 0$ の場合に、関連する基 Ar^1 または Ar^2 は、それぞれ存在せず、この基に結合する二個の部分は互いに直接結合する。

【0019】

添え字 m または n が 1 より大であれば、これは、複数の基 Ar^1 または Ar^2 は、より正確には、 m または n は、基 Ar^1 または Ar^2 は、それぞれ互いに後に連続して結合し、その結果、たとえば、 $m = 2$ および $Ar^1 =$ フェニレンに対しては、ピフェニレン基が生じ、フルオレニル基と $N(Ar^3)$ に結合する。 $m = 3$ および $Ar^1 =$ フェニレンに対しては、たとえば、互いに後に連続して結合するフェニレン基を有するテルフェニレン基が生じる。

20

【0020】

さらに、式 (II) および (III) 中の基 Ar^4 に対する基 X の結合は、基 Ar^4 の任意の所望の位置で、好ましくは、直接隣接する位置で、または直接隣接する位置から離れた一以下の位置、たとえば、基 Ar^4 の窒素原子への結合からみてメタ位で生じることができる。基 X は、特に、好ましくは、基 Ar^4 の窒素原子への結合からみて直接隣接する位置で基 Ar^4 に結合する。

【0021】

本発明の意味での、アリアル基は、6 ~ 60 個の芳香族環原子を含み；本発明の意味でのヘテロアリアル基は、5 ~ 60 個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも 1 個は、ヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、O および S から選ばれる。これが、基本的な定義である。他の選好が、たとえば、存在する芳香族環原子もしくはヘテロ原子の数に関して本発明の説明において示されるならば、これらが適用される。

30

【0022】

ここで、アリアル基もしくはヘテロアリアル基は、単純な芳香族環すなわちベンゼン、または、単純な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジンもしくはチオフェン等、または、縮合芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基、たとえば、ナフタレン、フェナントレン、キノリンもしくはカルバゾールの何れかを意味するものと解される。本発明の意味での縮合芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基は、互いに縮合した二以上の単純芳香族もしくは複素環式芳香族から成る。

40

【0023】

アリアルもしくはヘテロアリアル基は、各場合に、上記言及した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ベンズアントラセン、ベンズフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、イ

50

ンダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

10

【0024】

本発明の定義にしたがうアリアルオキシ基は、酸素原子を介して結合する、上記定義したとおりの、アリアル基を意味するものと解される。同様の定義が、ヘテロアリアルオキシ基にあてはまる。

【0025】

本発明の意味でのアラルキル基は、アリアル基により置換されたアルキル基であって、用語アリアル基は、上記のとおり理解されるべきであり、アルキル基は、1~20個のC原子を有し、さらに、アルキル基中の個々のH原子および/または CH^2 基は、アルキル基の定義下の上記基により置き換えられてよく、ここで、アルキル基は化合物の残基に結合する基である。対応して、ヘテロアラルキル基は、ヘテロアリアル基により置換されたアルキル基であって、用語ヘテロアリアル基は、上記定義のとおり理解されるべきであり、アルキル基は、1-20個のC原子を有し、個々のH原子および/または CH^2 基は、アルキル基の定義下の上記基により置き換えられてよく、ここで、アルキル基は化合物の残基に結合する基である。

20

【0026】

本発明の意味での芳香族環構造は、環構造中に6~60個のC原子を含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、5~60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1個はヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリアルもしくはヘテロアリアル基のみを含む構造ではなく、加えて、複数のアリアルもしくはヘテロアリアル基は、たとえば、 sp^3 混成のC、Si、NあるいはO原子、 sp^2 混成のCあるいはN原子もしくは sp 混成のC、O原子のような非芳香族単位（好ましくは、H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により連結されていてもよい構造を意味するものと解される。このように、たとえば9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリアルフルオレン、トリアリアルアミン、ジアリアルエーテル、スチルベン等のような構造も、二個以上のアリアル基が、たとえば、直鎖あるいは環状アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基により、もしくはシリル基により連結される構造であるから、本発明の意味での芳香族環構造を意味するものと解される。さらに、たとえば、ビフェニル、テルフェニルもしくはジフェニルトリアジン等の二個以上のアリアルもしくはヘテロアリアル基が、単結合を介して互いに結合する構造も、本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を意味するものと解される。

30

40

【0027】

5~60個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テ

50

ルフェニル、テルフェニレン、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、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、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれらの基の組み合わせから誘導される基を意味するものと解される。

10

20

30

40

50

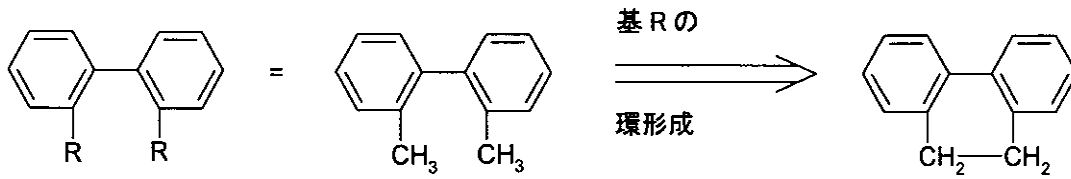
【 0 0 2 8 】

本発明の目的のために、1 ~ 40個のC原子を有する直鎖アルキル基または3 ~ 40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または2 ~ 40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基は、ここで、加えて、個々のH原子もしくはCH₂基は、基の定義の元で上記言及した基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニルを意味するものと解される。1 ~ 40個のC原子を有するアルコキシもしくはチオアルコキシ基は、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、2,2,2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロベニルチオ、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を意味するものと解される。

【0029】

二個以上の基が、互いに環を形成してもよいという表現は、本説明の目的のために、特に、二個の基が化学結合により互いに結合することを意味するものと解される。これは、以下のスキームにより図解される：

【化4】

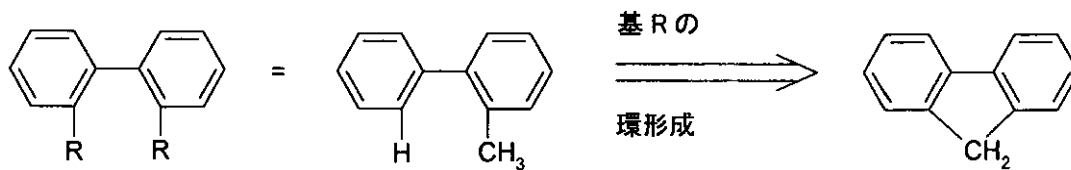


10

【0030】

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

【化5】

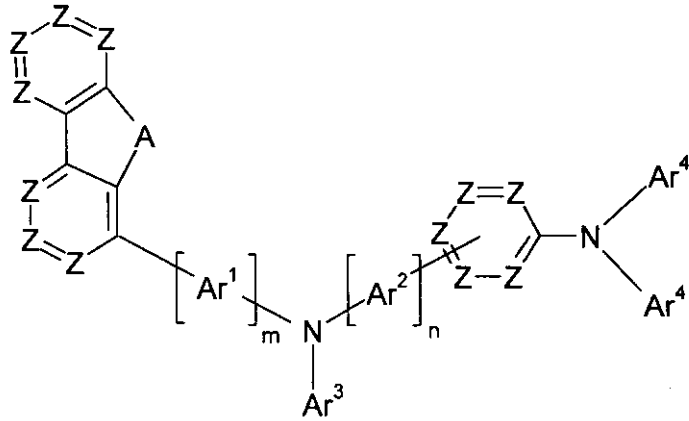


20

【0031】

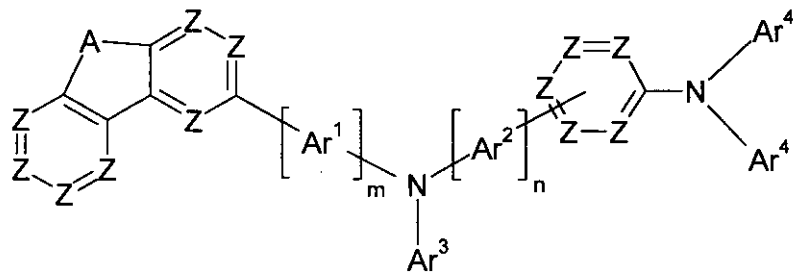
本発明にしたがうと、式(I)の化合物は、以下の式(I-A)～式(I-C)の化合物である。

【化6】



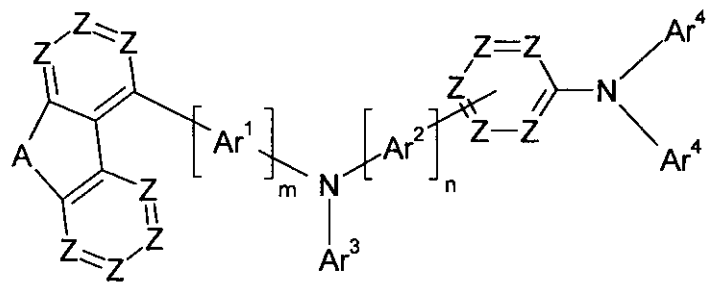
10

式(I-A)



20

式(I-B)



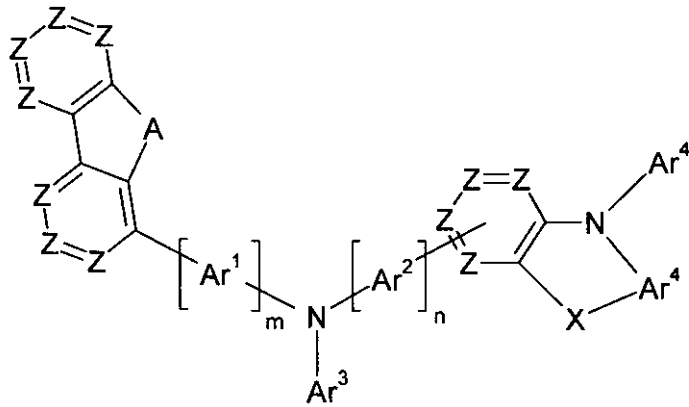
30

式(I-C)

【0032】

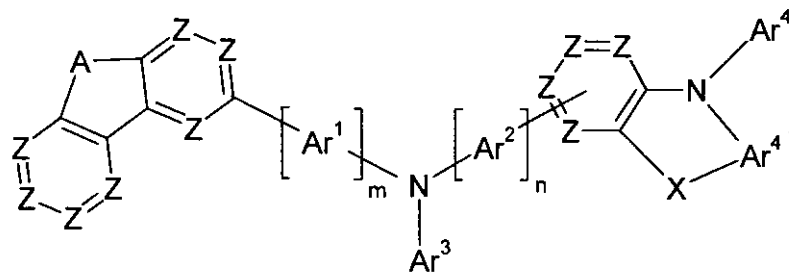
本発明にしたがうと、式(II)の化合物は、以下の式(II-A)~式(II-C)の化合物である。

【化7】



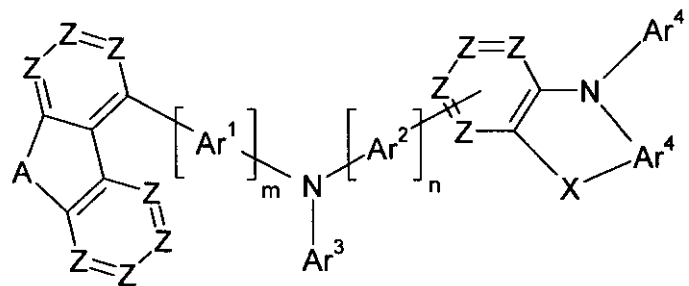
10

式(II-A)



20

式(II-B)



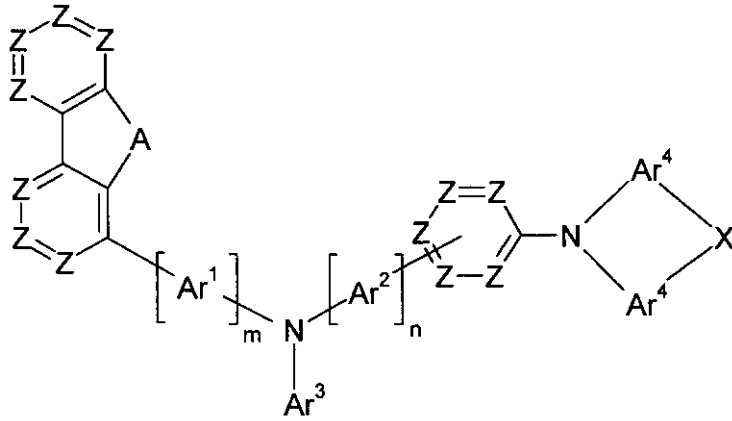
30

式(II-C)

【0033】

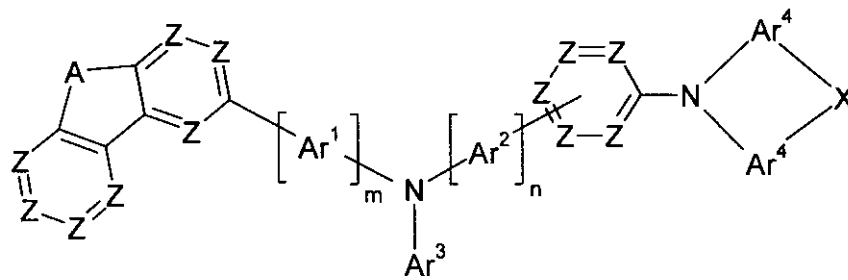
本発明にしたがうと、式(III)の化合物は、以下の式(III-A)~式(III-C)の化合物である。

【化 8】



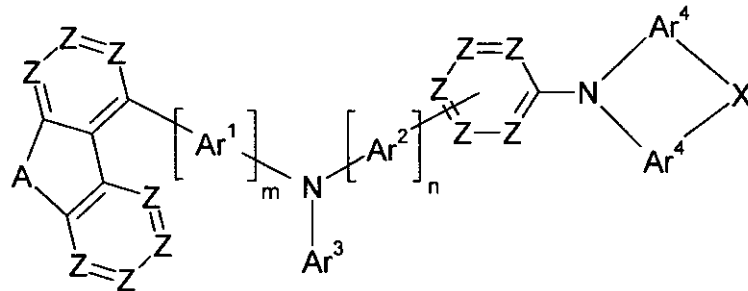
10

式(III-A)



20

式(III-B)



30

式(III-C)

【0034】

好ましい化合物は、式 (I B)、(I I B) および (I I I B) である。

【0035】

式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物に対する以下の選好が、本発明にしたがって適用される。

40

【0036】

基 Ar¹ は、または m = 0 の場合に、基 (Ar³) は、好ましくは、フルオレニル環構造に 3-位で結合する。

【0037】

本発明にしたがうと、式 (I)、(I I) または (I I I) 中の芳香族環毎の 2 個以下の、特に、好ましくは、1 個以下の Z は、N であることが好ましい。

【0038】

さらに、フルオレニル基中の Z は、CR¹ であることが好ましい。

【0039】

Z は、基が関連する位置に結合しないならば CR¹ であり、基が関連する位置で結合す

50

るならばCであることがさらに一般的に好ましい。

【0040】

さらに、Aは、好ましくは、 $C(R^1)_2$ である。

【0041】

式(II)に対して、Zは、Xが単結合である場合には、好ましくは、 CR^1 であり、基が関連する位置で結合するならばCである。式(II)に対して、特に、好ましくは、Zは、 CR^1 であり、基が関連する位置で結合するならばCである。

【0042】

さらに、好ましくは、式(II)の化合物に対する基Zの構成成分である基 R^1 は、互いに環を形成しない。特に、好ましくは、基Xが単結合である場合には、式(II)の化合物に対する基Zの構成成分である基 R^1 は、互いに環を形成しない。

10

【0043】

Ar^1 は、好ましくは、5~24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。 Ar^1 は、特に、好ましくは、6~18個の芳香族環原子、非常に、特に、好ましくは、6~12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。 Ar^1 は、最も、好ましくは、6~10個の芳香族環原子を有するアリーレン基である。示された基は、一般的には、1以上の基 R^1 により置換されてよい。

【0044】

Ar^2 は、好ましくは、6~10個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは5~14個の芳香族環原子を有するヘテロアリーレン基である。 Ar^2 は、特に、好ましくは、フェニレン基である。示された基は、一般的には、1以上の基 R^1 により置換されてよい。本発明にしたがうと、基 Ar^2 上の基は R^1 、互いに環を形成しない。

20

【0045】

Ar^3 は、好ましくは、5~24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。 Ar^3 は、特に、好ましくは、6~18個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。示された基は、一般的には、1以上の基 R^1 により置換されてよい。

【0046】

Ar^4 は、好ましくは、6~10個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~14個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。 Ar^4 は、特に、好ましくは、フェニル基である。示された基は、一般的には、1以上の基 R^1 により置換されてよい。

30

【0047】

Xは、好ましくは、単結合、 $C(R^1)_2$ 、OまたはSから選ばれる。Xは、非常に、特に、好ましくは、単結合である。

【0048】

基 R^1 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^2)_3$ 、 $N(R^2)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(上記言及した基は、夫々1以上の基 R^2 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-C-C-$ 、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 NR^2 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C(=O)O-$ もしくは $C(=O)NR^2-$ で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 R^2 により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個以上の基 R^1 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよい。

40

【0049】

基 R^2 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(上記言及した基は、夫々1以上の基 R^3 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-C-C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 NR^3 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ もしくは、 $-C(=O)NR^3-$ で置き換えられてよい。)または、

50

各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個以上の基 R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよい。

【0050】

さらに、好ましくは、 m は、0または1である。 m は、特に、好ましくは、0である。

【0051】

式(I I)および(I I I)に対しては、 n は、1、2または3であることが一般的に好ましい。式(I I)に対しては、 n は、1であることが、特に、好ましい。

【0052】

式(I)、(I I)または(I I I)に対しては、 n は、1、2または3、特に、好ましくは、1または2、非常に、特に、好ましくは、1である。

10

【0053】

本発明の化合物に対して、10個を超える芳香族環原子を有するヘテロアリアル基が存在しないことが一般的に好ましい。特に、好ましくは、6個を超える芳香族環原子を有するヘテロアリアル基は存在しない。非常に、特に、好ましくは、本発明の化合物は、どのような大きさのヘテロアリアル基も含まない。

【0054】

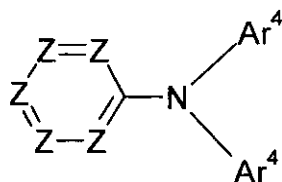
本発明の化合物に対して、化合物中に14個を超える芳香族環原子を有する縮合アリアル基が存在しないことが一般的に好ましい。特に、好ましくは、10個を超える芳香族環原子を有する縮合アリアル基が存在しない。

20

【0055】

式(I)の化合物中の基 Ar^2 または基 $N(Ar^3)$ が、以下に示す化合物部分に窒素にパラ位で結合することがさらに好ましい。

【化9】

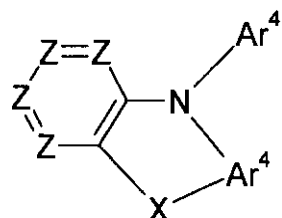


【0056】

式(I I)の化合物中の基 Ar^2 または基 $N(Ar^3)$ が、以下に示す化合物部分に窒素にパラ位で結合することがさらに好ましい。

30

【化10】

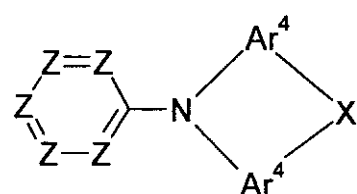


【0057】

式(I I I)の化合物中の基 Ar^2 または基 $N(Ar^3)$ が、以下に示す化合物部分に窒素にパラ位で結合することがさらに好ましい。

40

【化11】



【0058】

式(I)、(I I)または(I I I)の化合物は、さらに、好ましくは、非対称である

50

。化合物は、さらに、好ましくは、鏡像対称構造式で表すことができない。

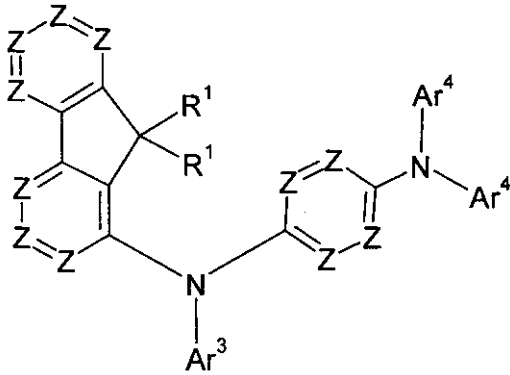
【0059】

式(I)、(II)または(III)の化合物は、示された2個のトリアリールアミノ基に加えてさらなるトリアリールアミノ基を含まない。化合物は、式(II)または(III)中で単結合としてのXを生じるものとは別のさらなるカルバゾール誘導体を含まないことが同様に好ましい。

【0060】

式(I)の好ましい態様は、以下の式(I-1)~(I-48)である。

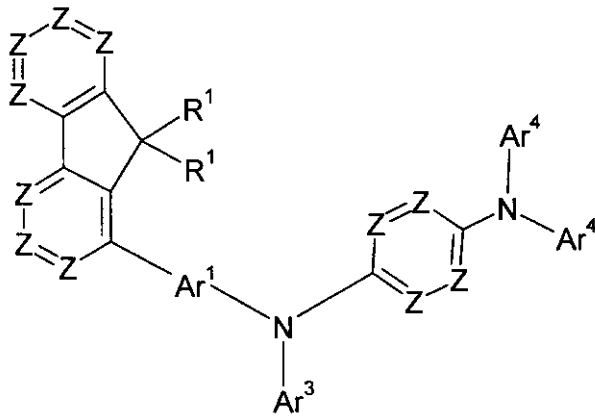
【化12-1】



10

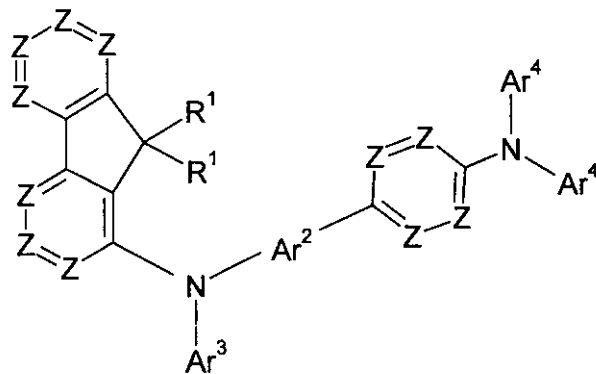
式(I-1)

20



30

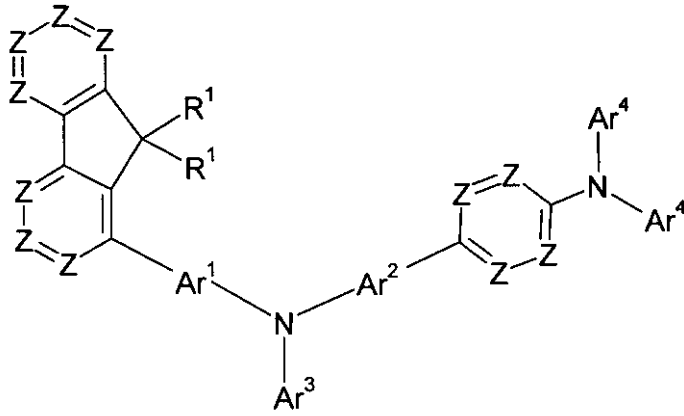
式(I-2)



40

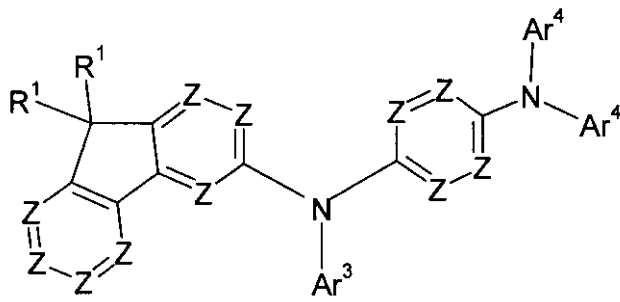
式(I-3)

【化 1 2 - 2】



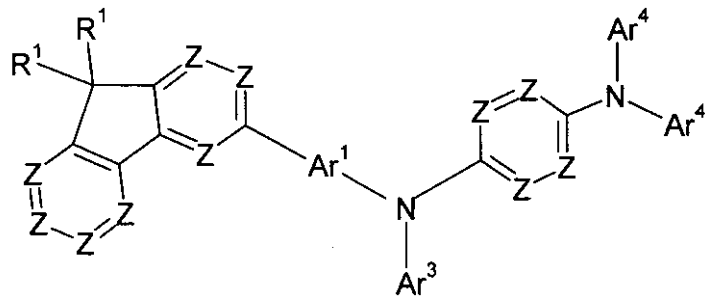
10

式(I-4)



20

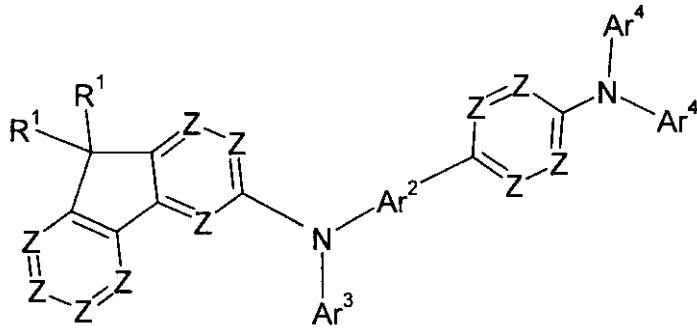
式(I-5)



30

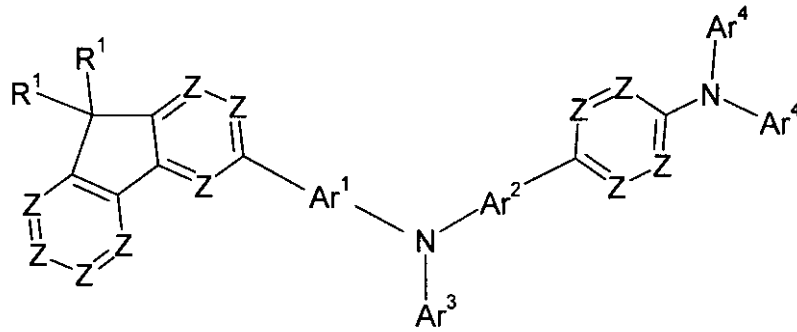
式(I-6)

【化 1 2 - 3】



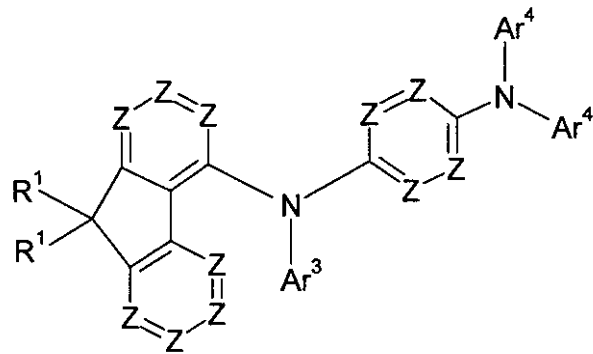
10

式(I-7)



20

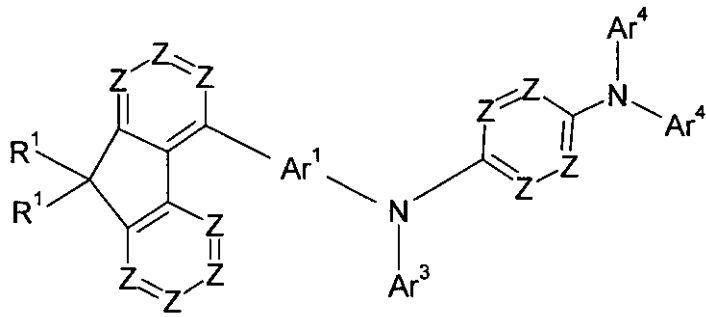
式(I-8)



30

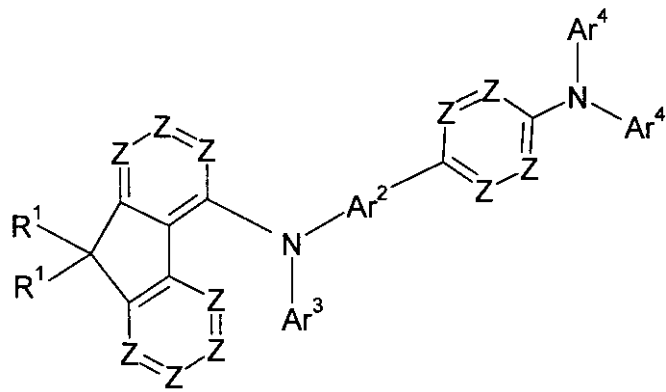
式(I-9)

【化 1 2 - 4】



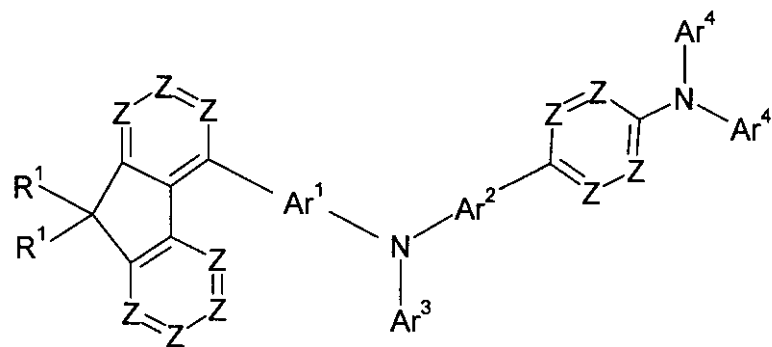
式(I-10)

10



式(I-11)

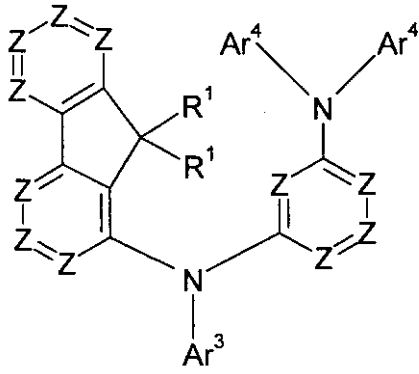
20



式(I-12)

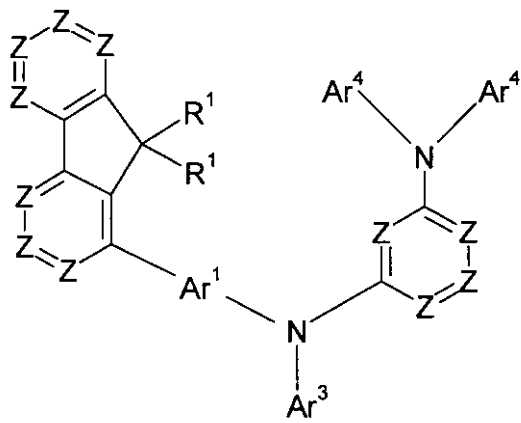
30

【化 1 2 - 5】



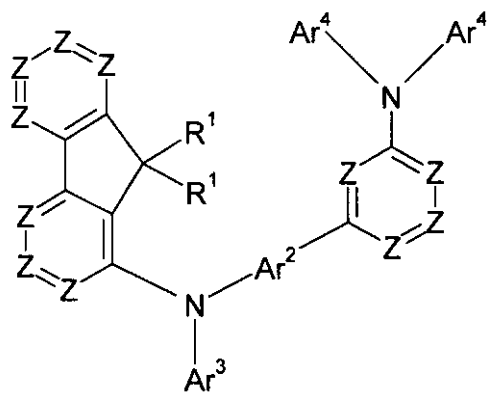
10

式(I-13)



20

式(I-14)

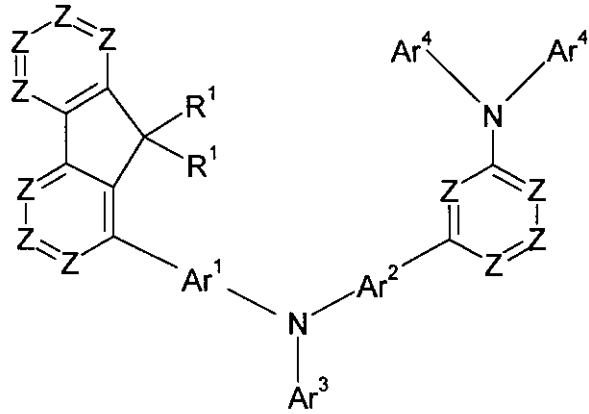


30

式(I-15)

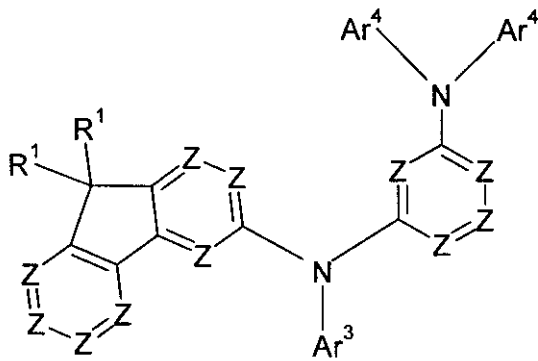
40

【化 1 2 - 6】



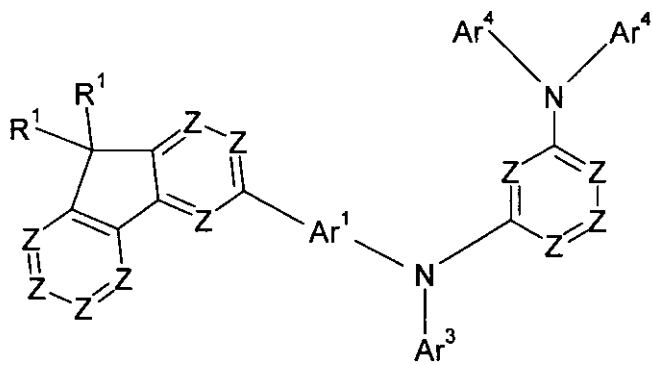
10

式(I-16)



20

式(I-17)

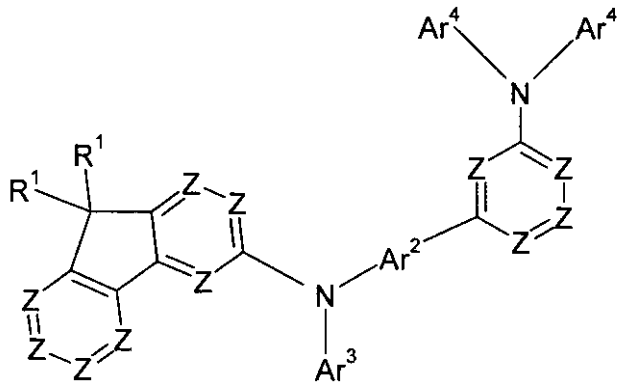


30

式(I-18)

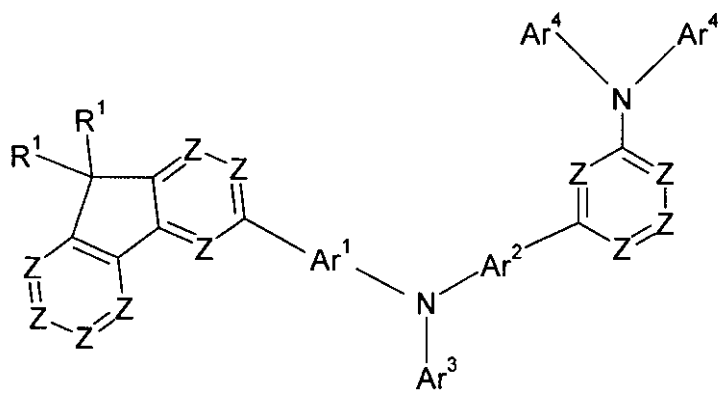
40

【化 1 2 - 7】



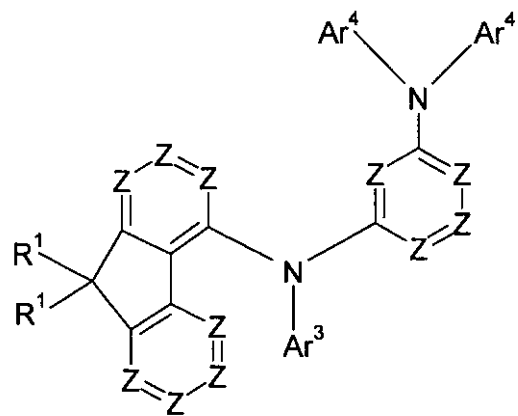
10

式(I-19)



20

式(I-20)

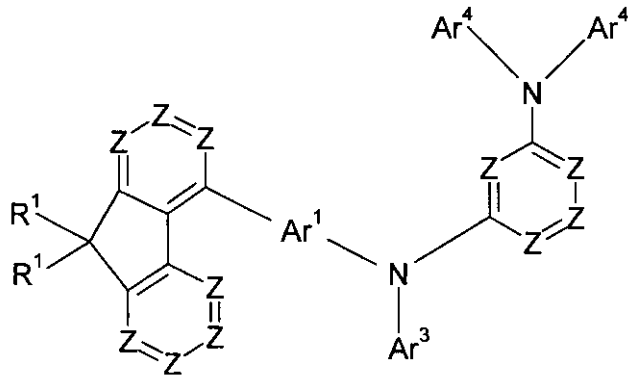


30

式(I-21)

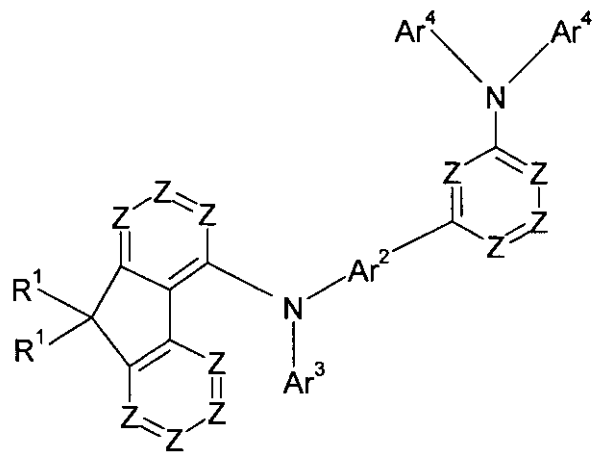
40

【化 1 2 - 8】



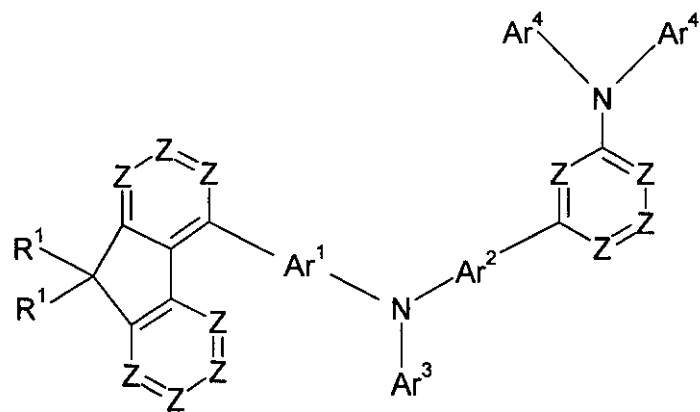
10

式(I-22)



20

式(I-23)

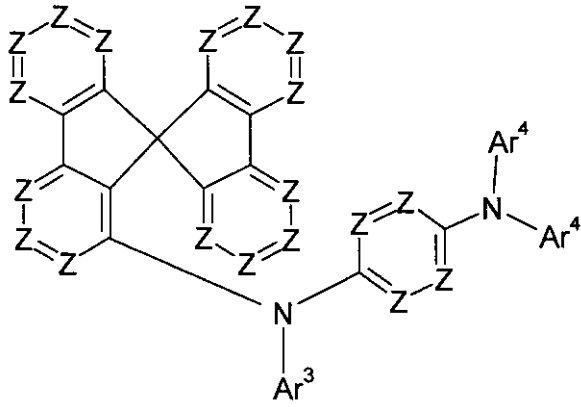


30

式(I-24)

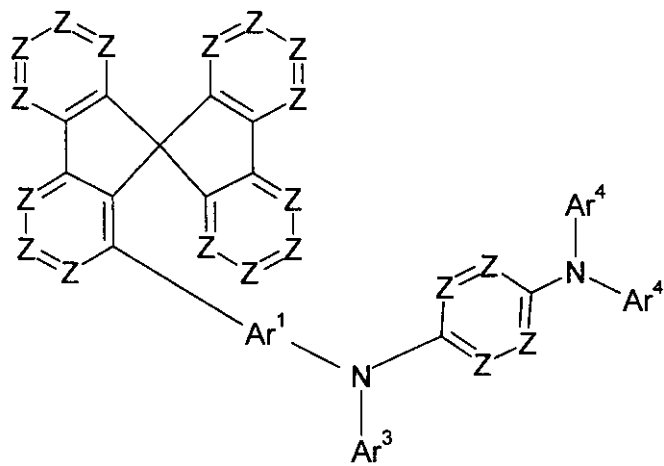
40

【化 1 2 - 9】



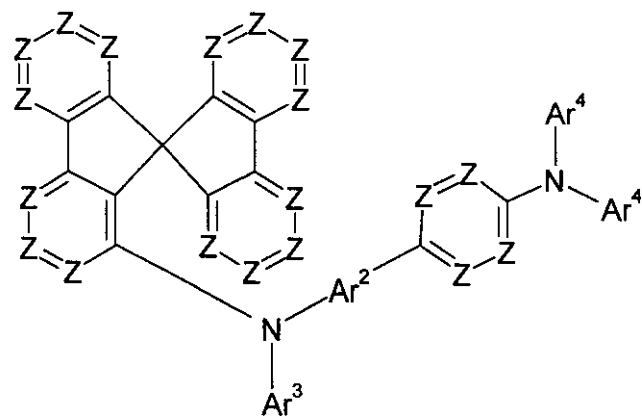
10

式(I-25)



20

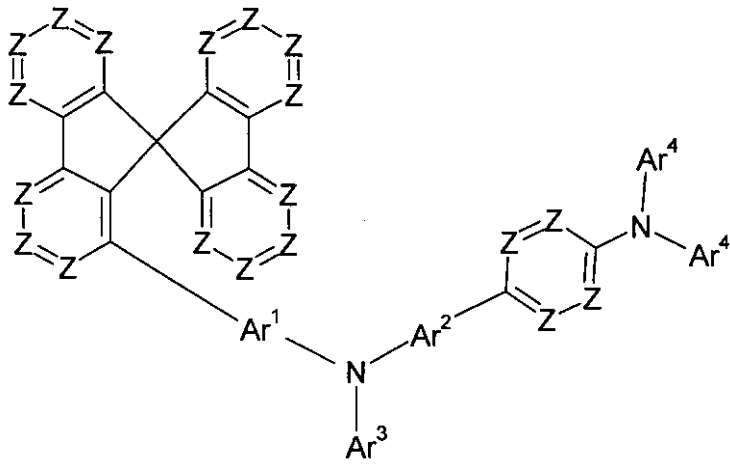
式(I-26)



40

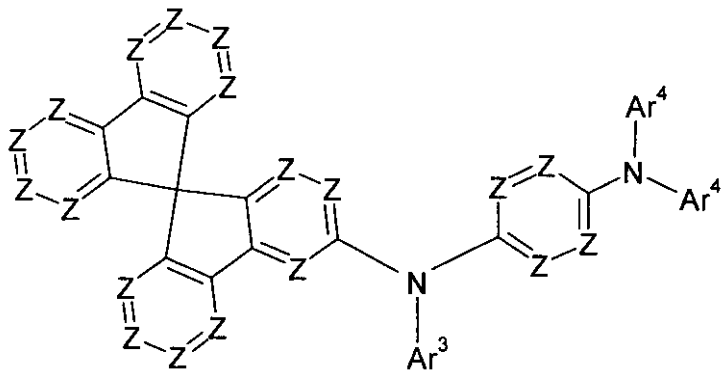
式(I-27)

【化 1 2 - 1 0】



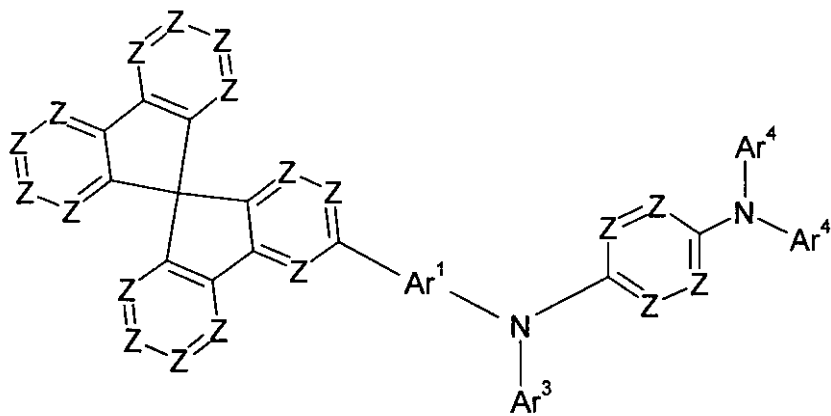
10

式(I-28)



20

式(I-29)

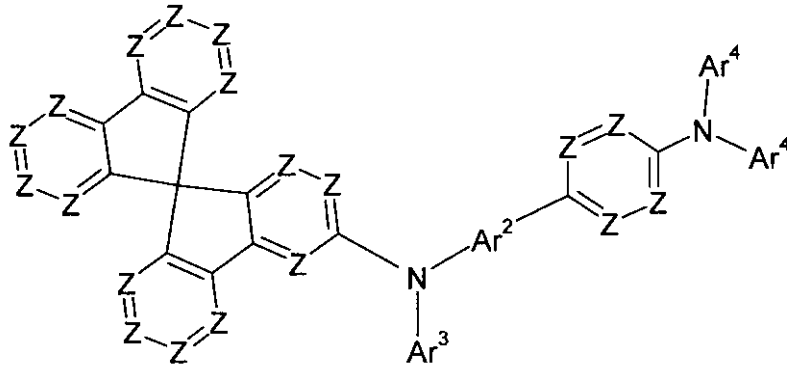


30

40

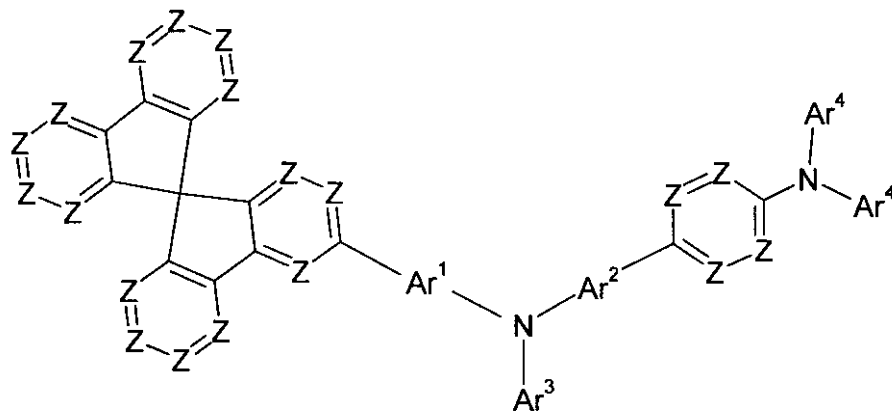
式(I-30)

【化 1 2 - 1 1】



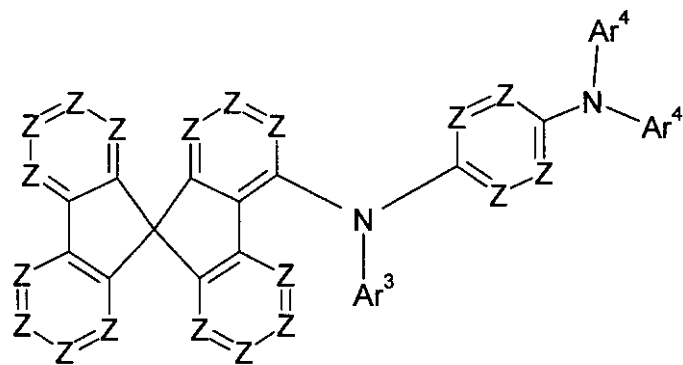
10

式(I-31)



20

式(I-32)

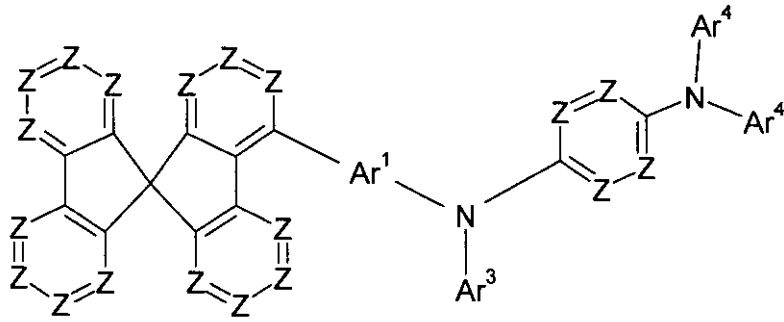


30

式(I-33)

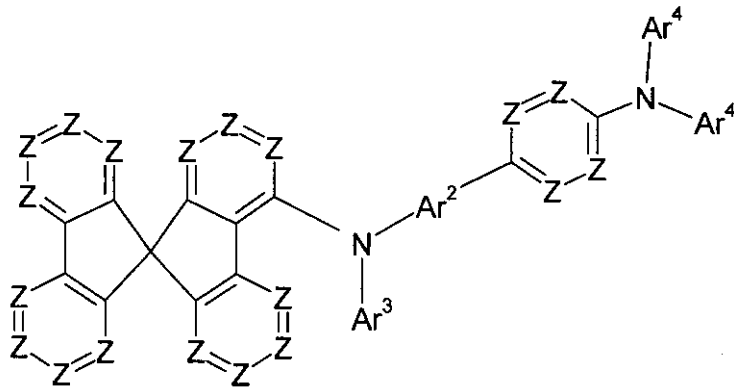
40

【化 1 2 - 1 2】



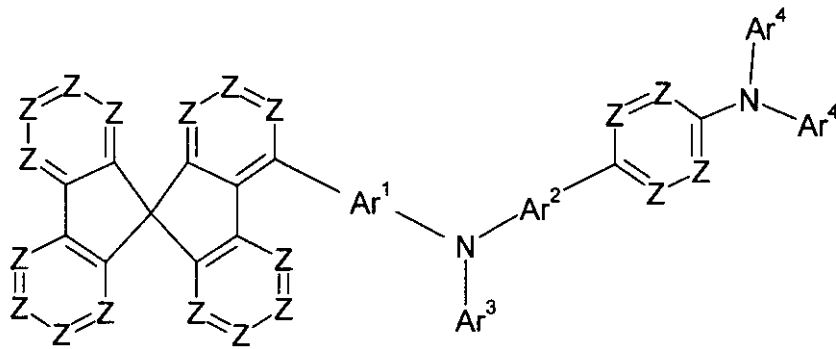
式(I-34)

10



式(I-35)

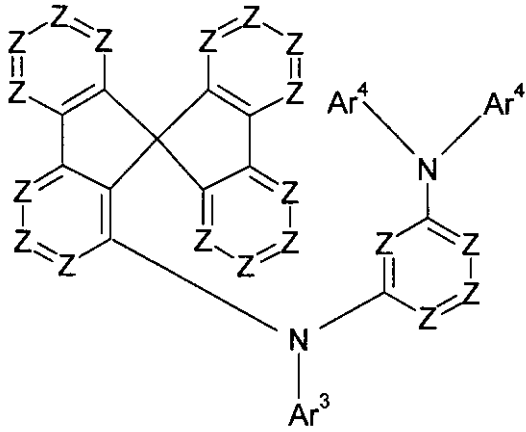
20



式(I-36)

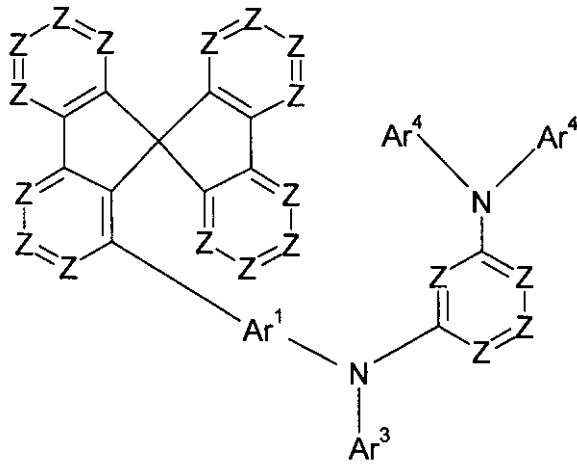
30

【化 1 2 - 1 3】



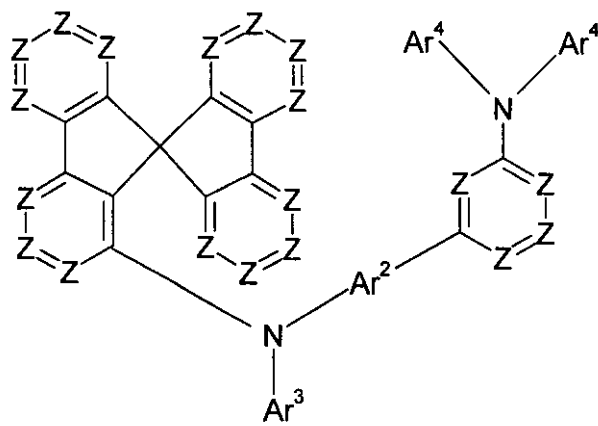
10

式(I-37)



20

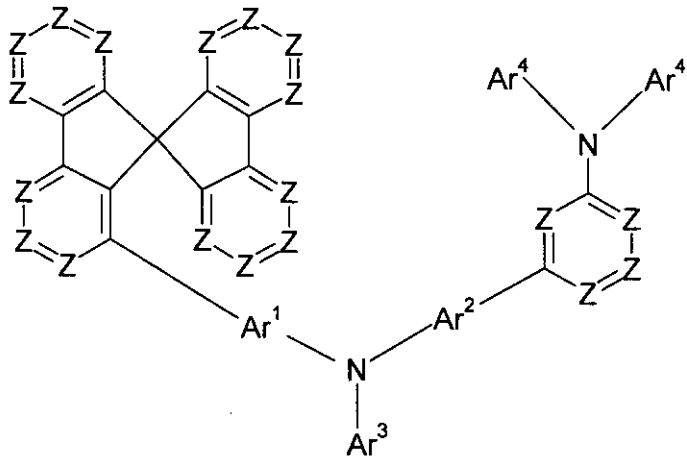
式(I-38)



40

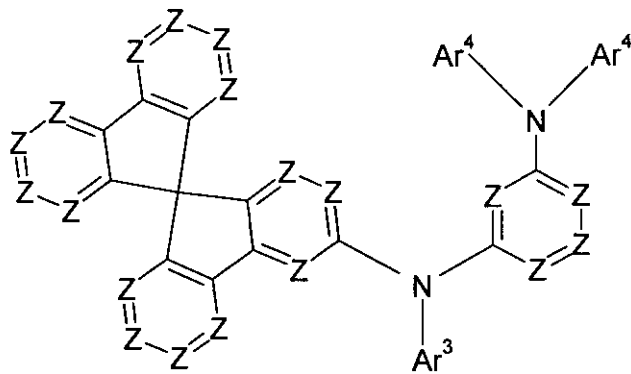
式(I-39)

【化 1 2 - 1 4】



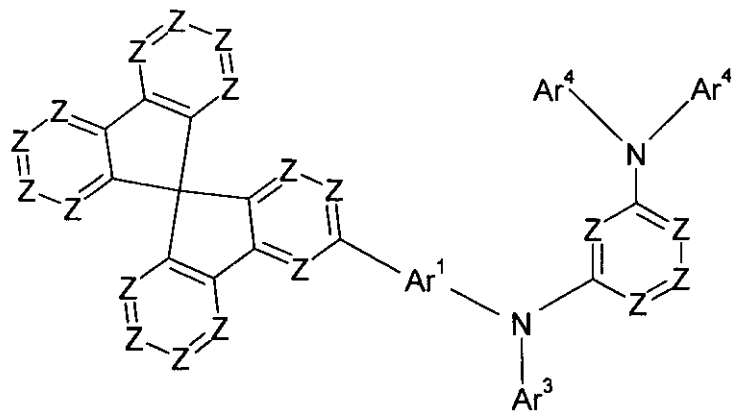
10

式(I-40)



20

式(I-41)

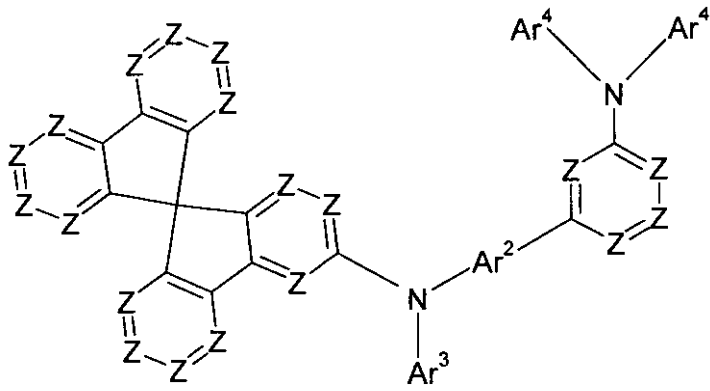


30

式(I-42)

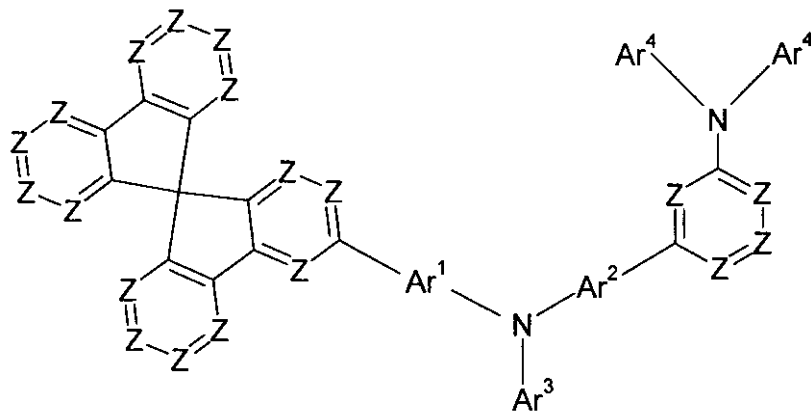
40

【化 1 2 - 1 5】



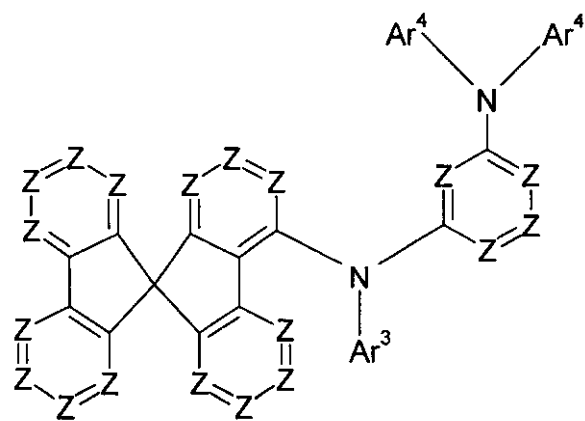
10

式(I-43)



20

式(I-44)

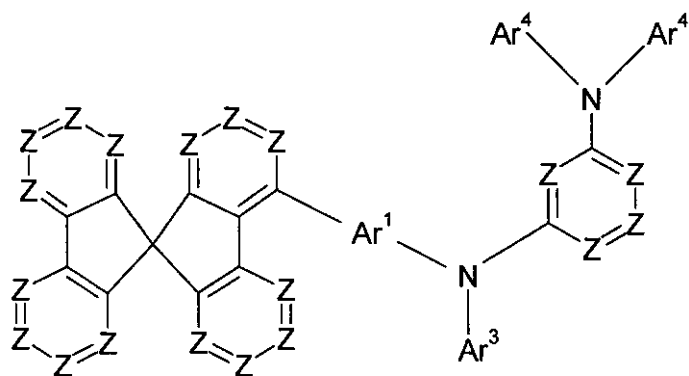


30

式(I-45)

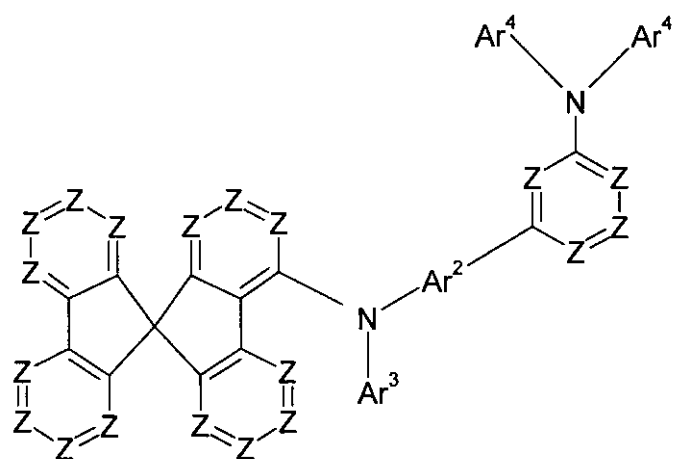
40

【化12-16】



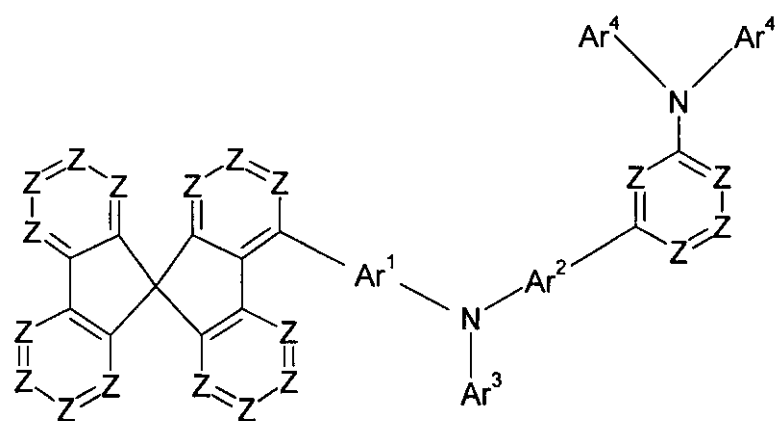
式(I-46)

10



式(I-47)

20



式(I-48)

30

40

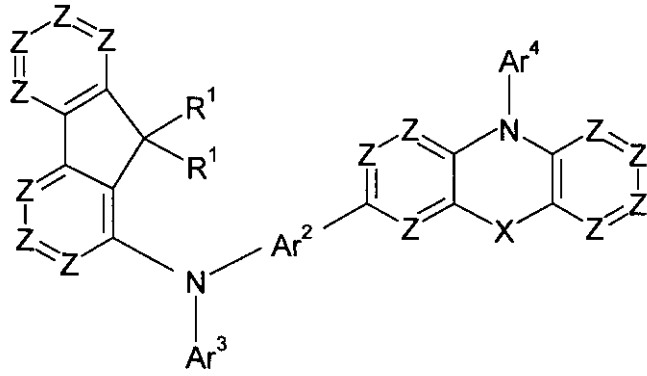
【0061】

式中、出現する記号は、上記で定義されるとおりである。ここで、さらに、基 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Z 、 R^1 および R^2 の上記好ましい態様も好まれる。

【0062】

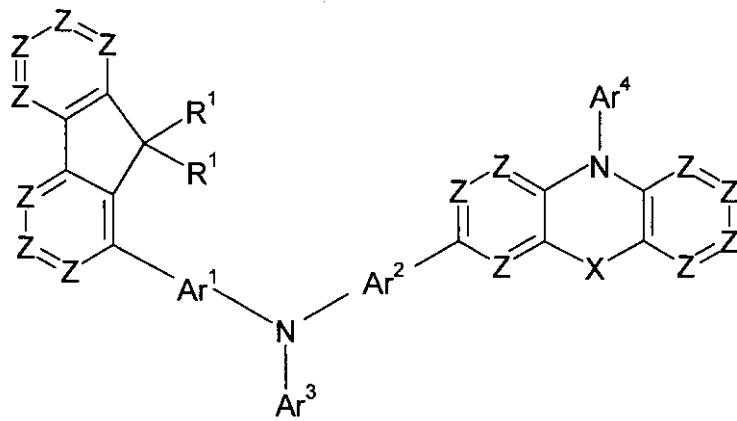
式(I I)の好ましい態様は、以下の式(I I - 1) ~ (I I - 24)である。

【化 1 3 - 1】



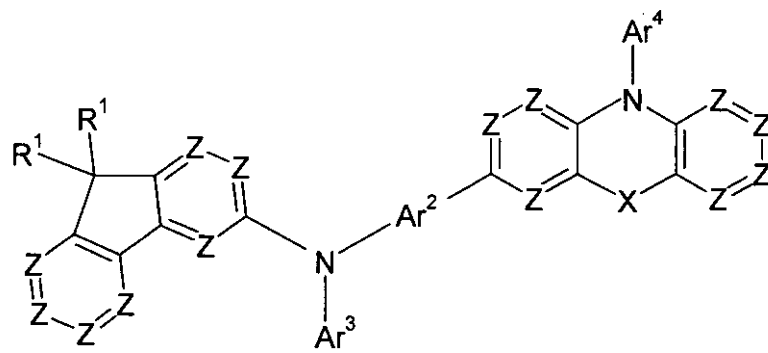
10

式(II-1)



20

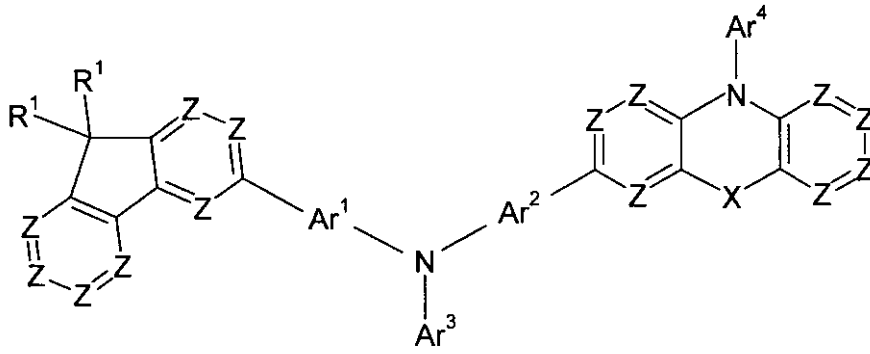
式(II-2)



30

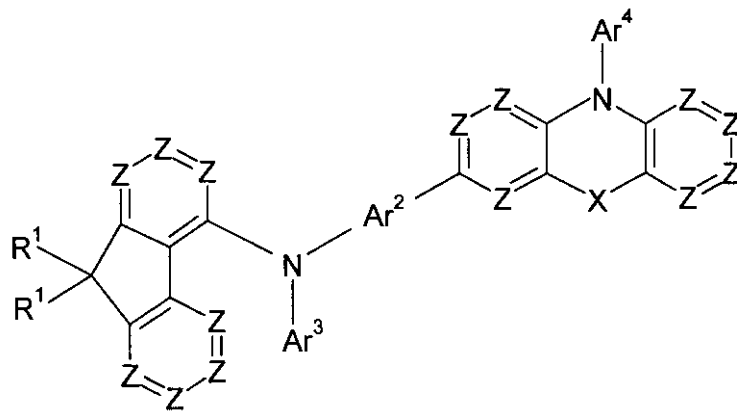
式(II-3)

【化 1 3 - 2】



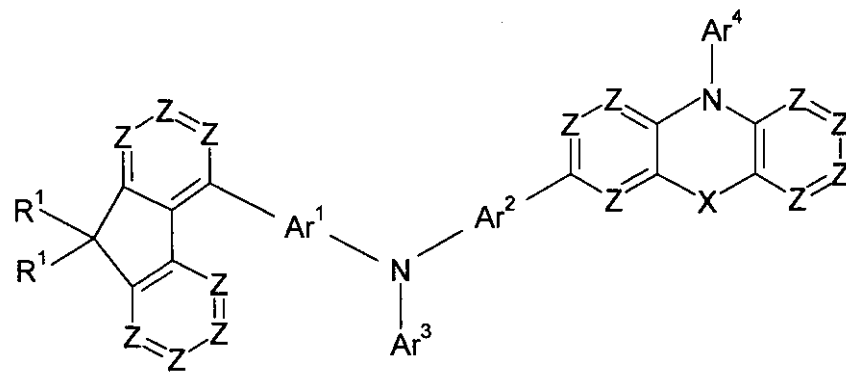
10

式(II-4)



20

式(II-5)

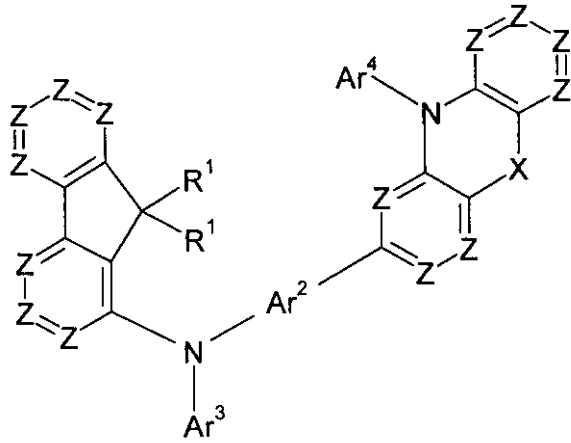


30

式(II-6)

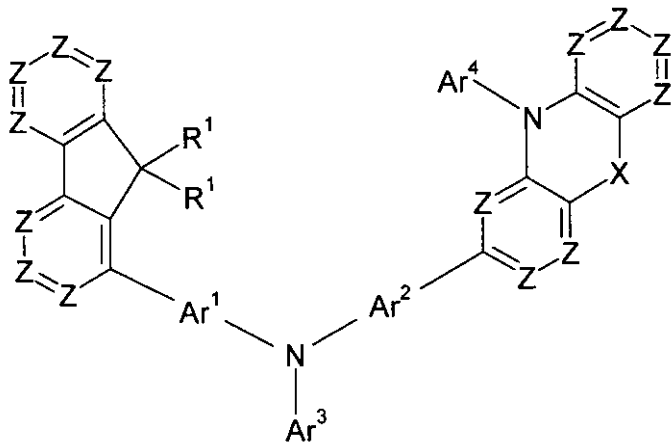
40

【化 1 3 - 3】



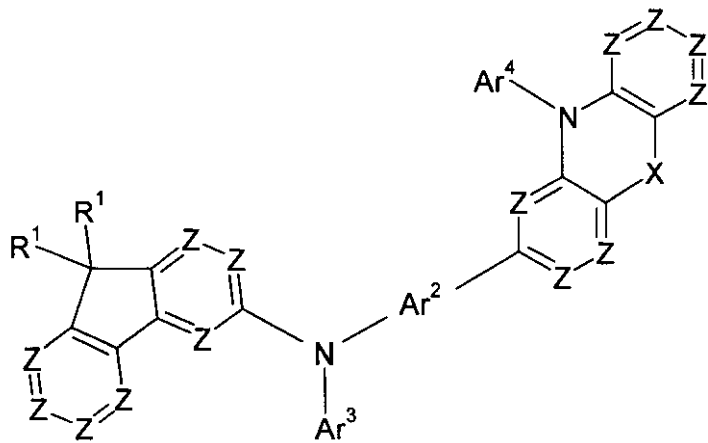
10

式(II-7)



20

式(II-8)

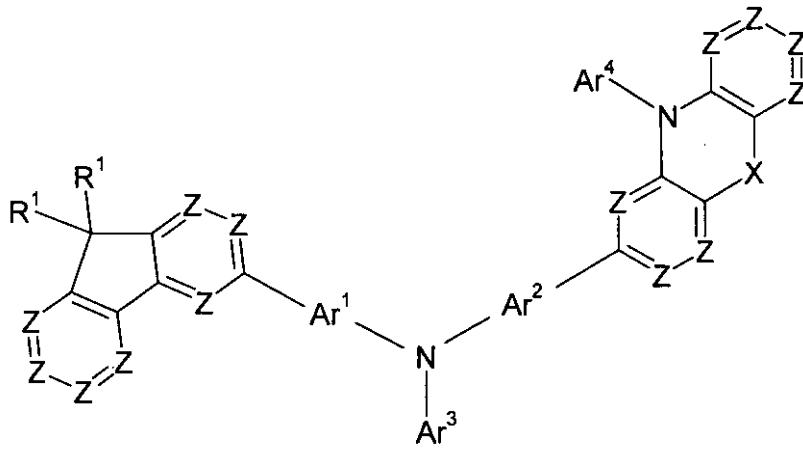


30

式(II-9)

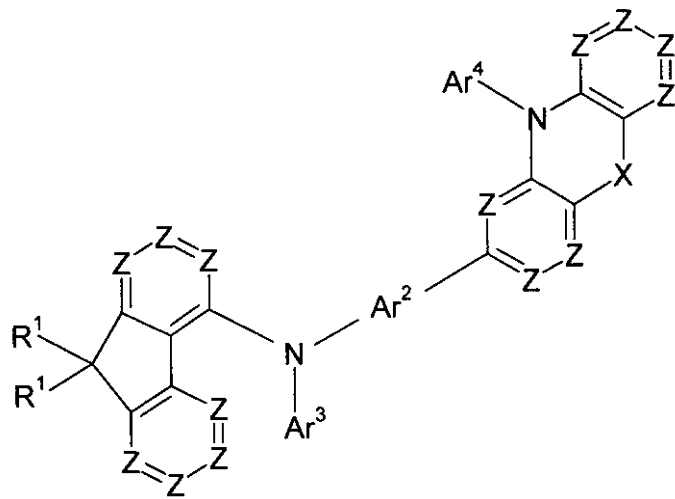
40

【化 1 3 - 4】



10

式(II-10)

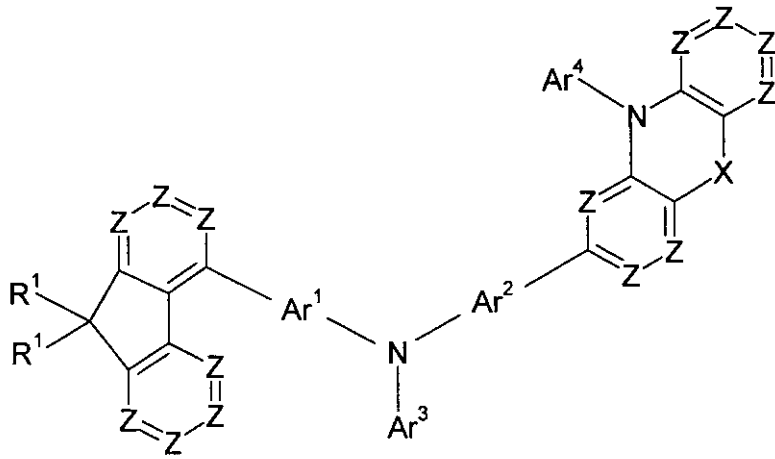


20

式(II-11)

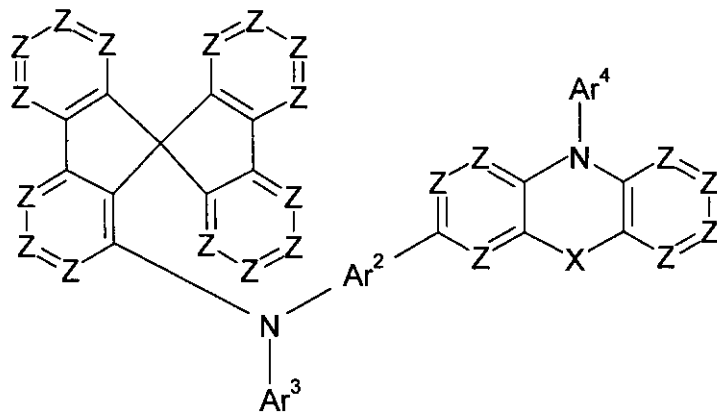
30

【化 1 3 - 5】



10

式(II-12)

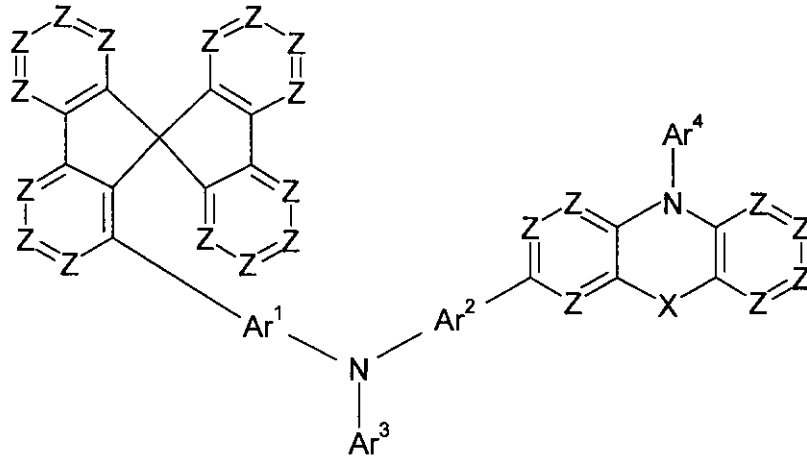


20

式(II-13)

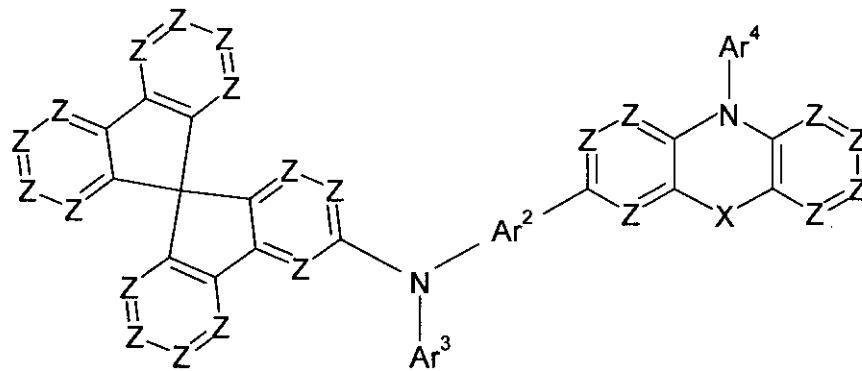
30

【化 1 3 - 6】



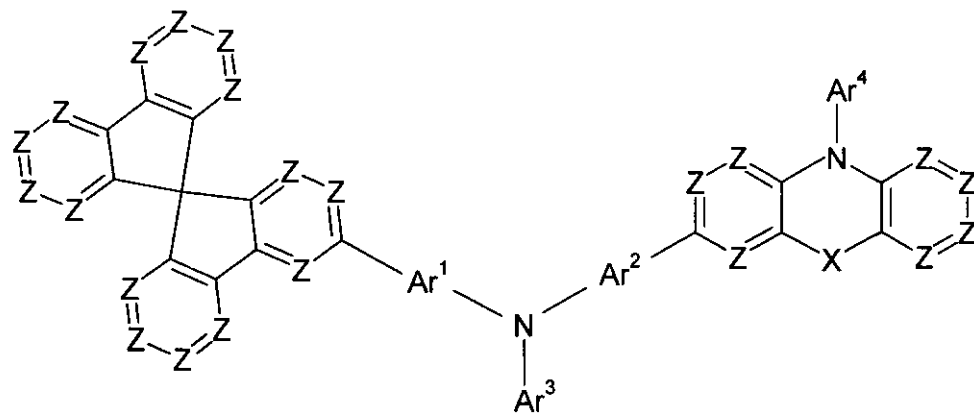
10

式(II-14)



20

式(II-15)

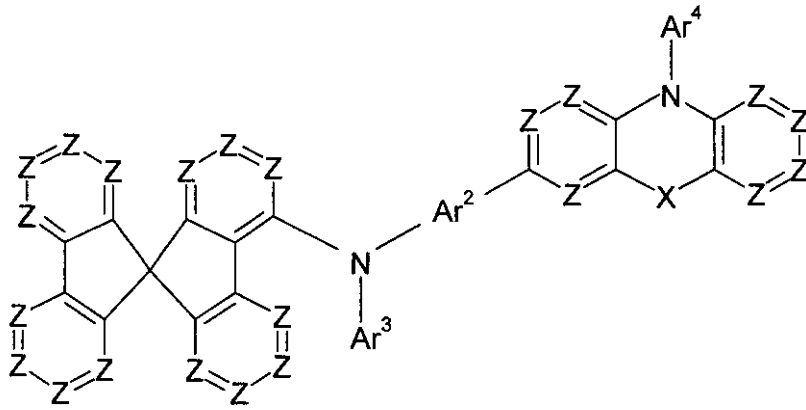


30

40

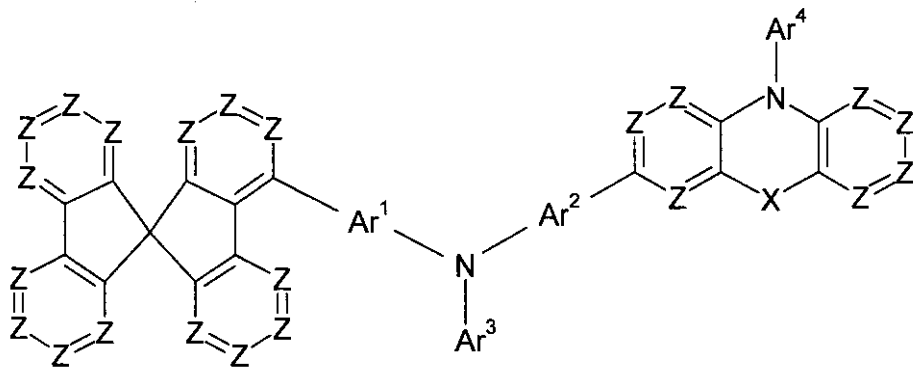
式(II-16)

【化 1 3 - 7】



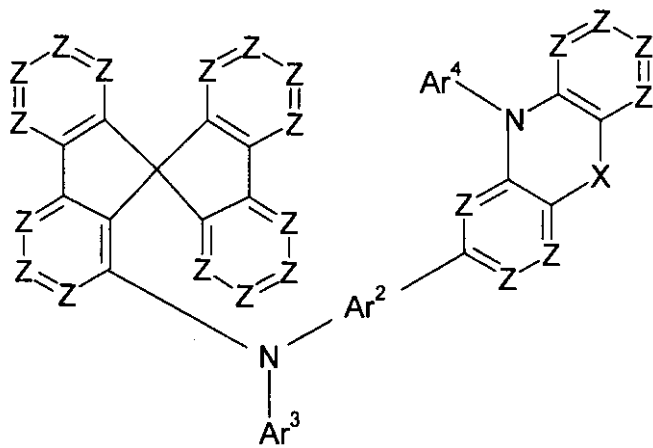
10

式(II-17)



20

式(II-18)

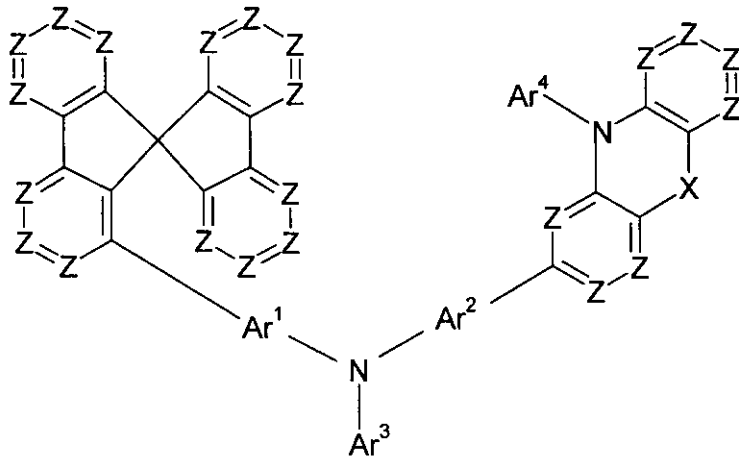


30

式(II-19)

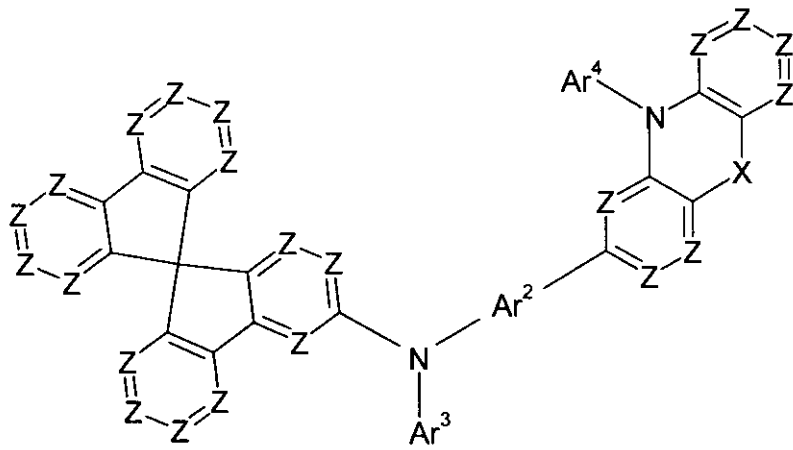
40

【化 1 3 - 8】



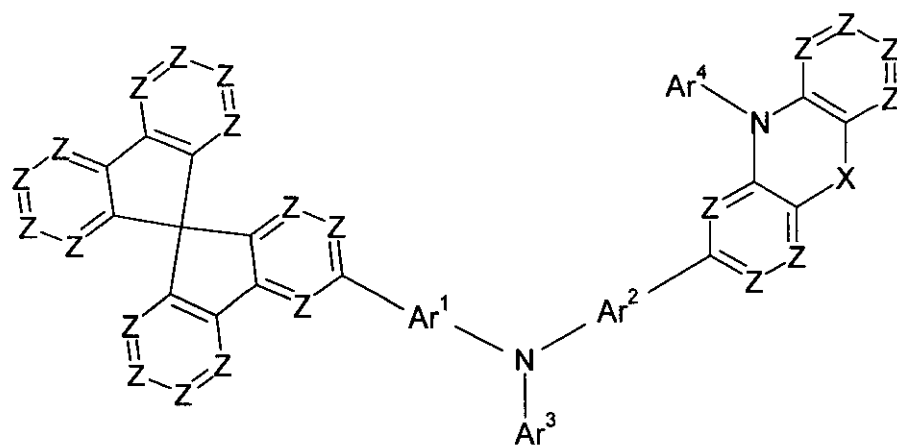
10

式(II-20)



20

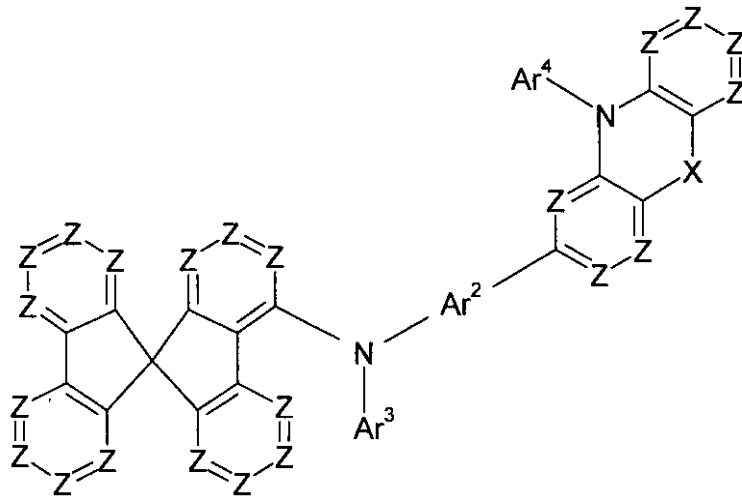
式(II-21)



40

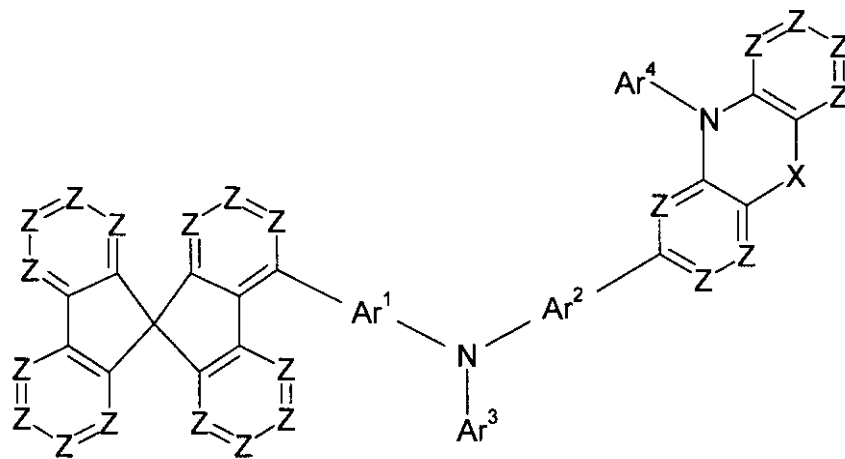
式(II-22)

【化 1 3 - 9】



式(II-23)

10



式(II-24)

20

30

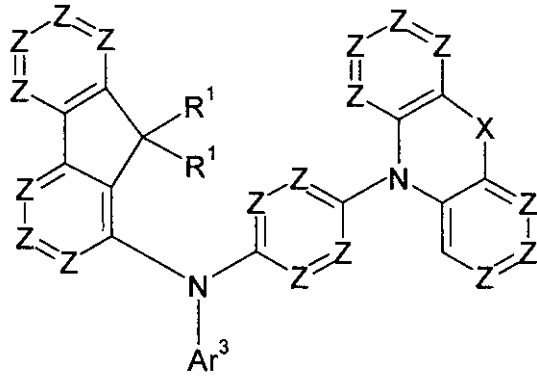
【 0 0 6 3】

式中、出現する記号は、上記で定義されるとおりである。ここで、さらに、基 Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Z、R¹およびR²の上記好ましい態様も好まれる。

【 0 0 6 4】

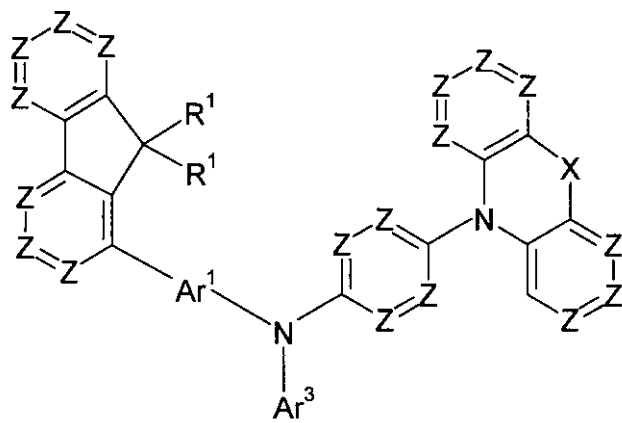
式(III)の好ましい態様は、以下の式(III-1)~(III-48)である。

【化 1 4 - 1】



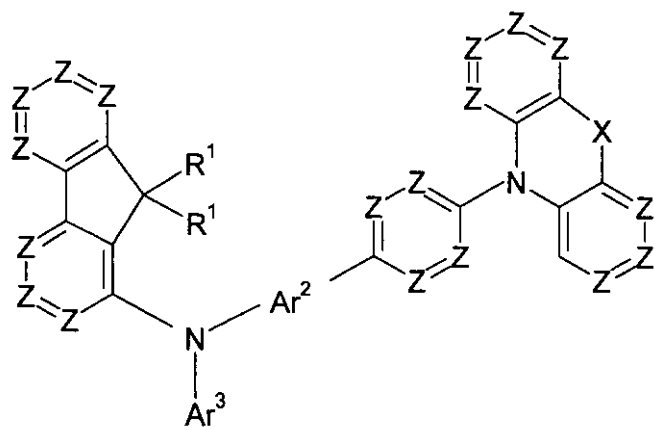
10

式(III-1)



20

式(III-2)

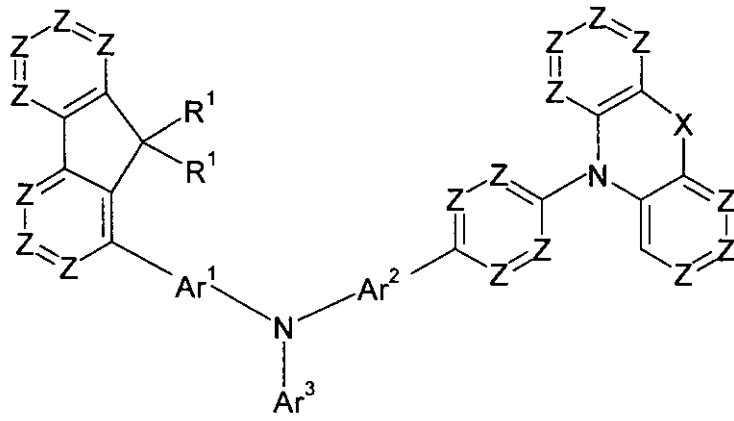


30

式(III-3)

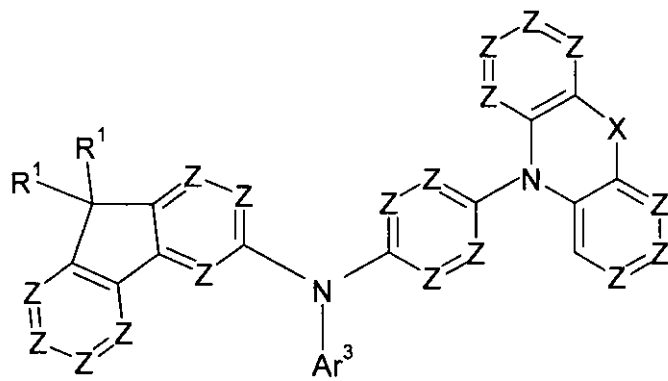
40

【化 1 4 - 2】



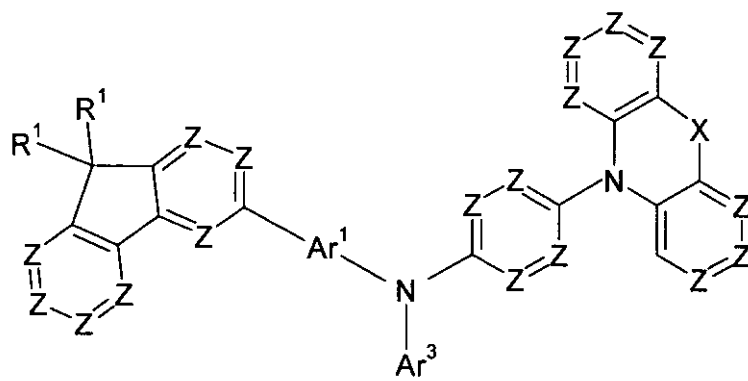
10

式(III-4)



20

式(III-5)

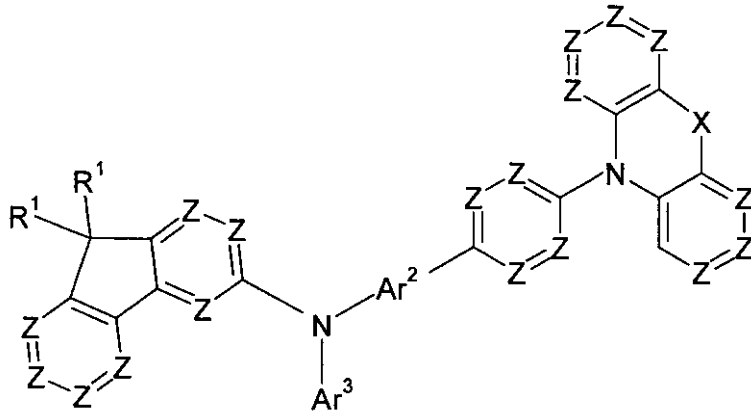


30

式(III-6)

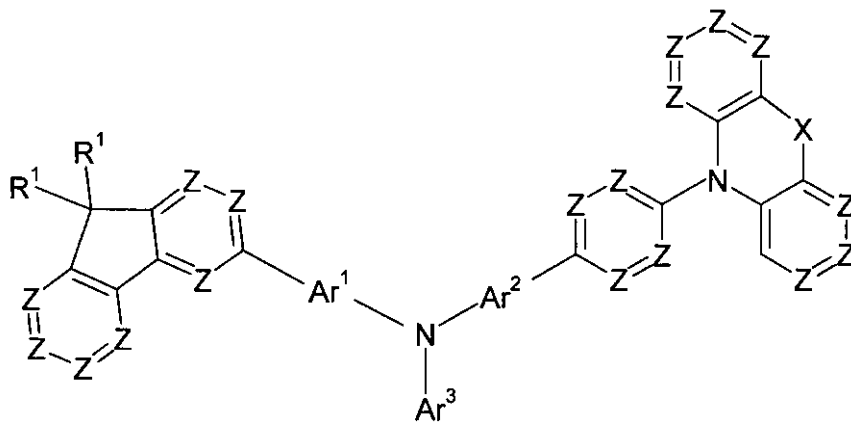
40

【化 1 4 - 3】



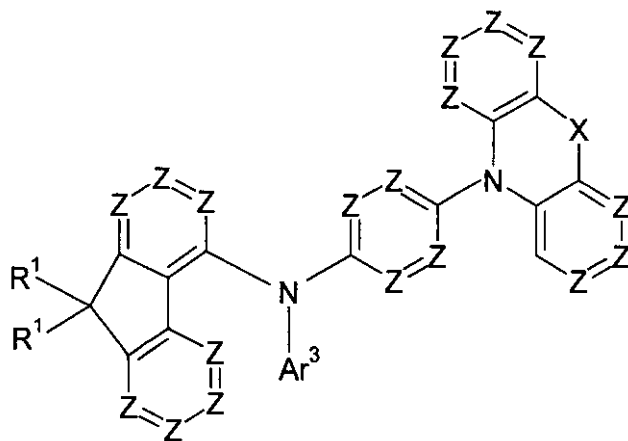
10

式(III-7)



20

式(III-8)

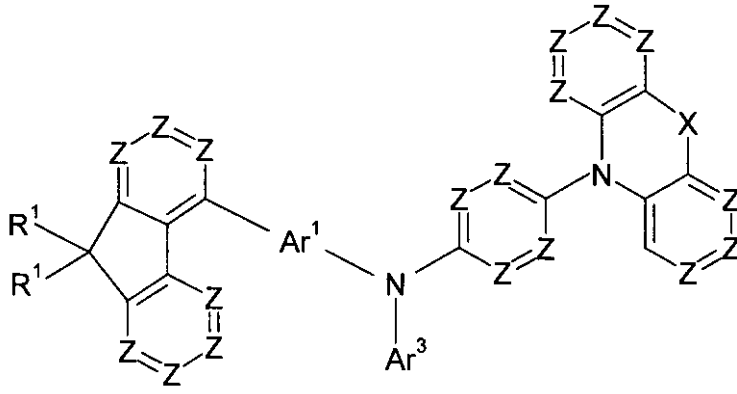


30

式(III-9)

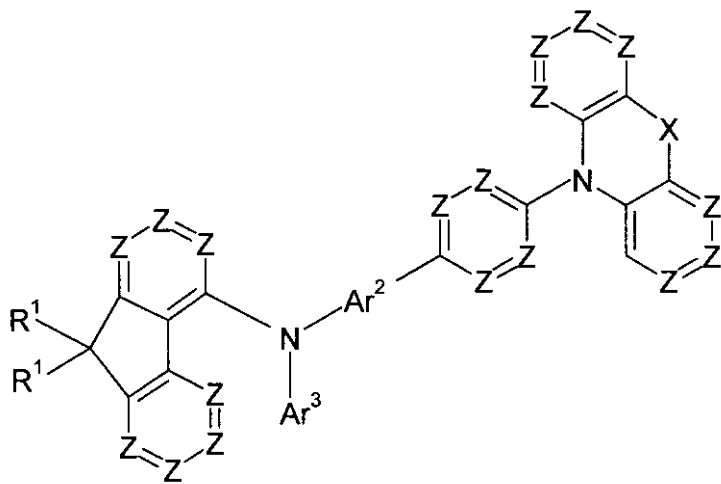
40

【化 1 4 - 4】



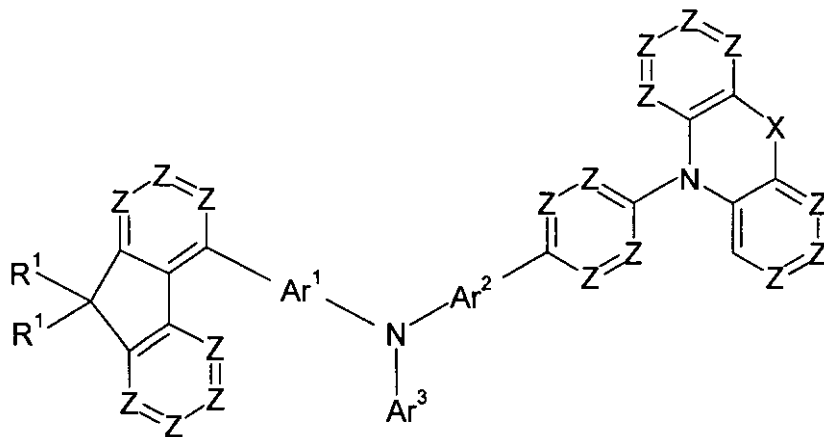
10

式(III-10)



20

式(III-11)

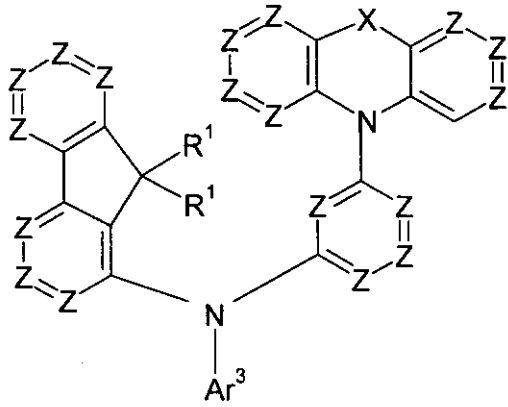


30

式(III-12)

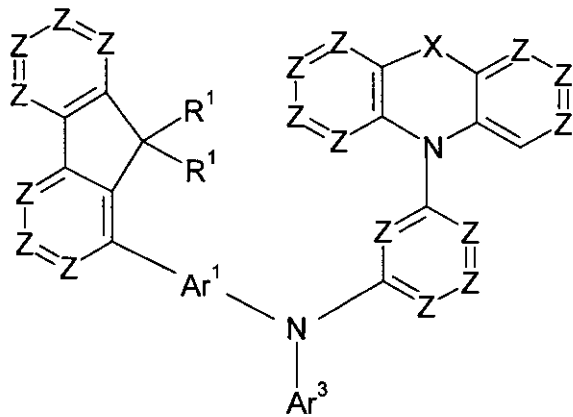
40

【化 1 4 - 5】



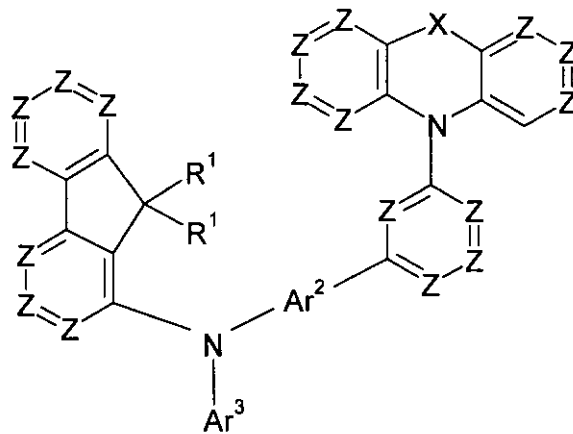
10

式(III-13)



20

式(III-14)

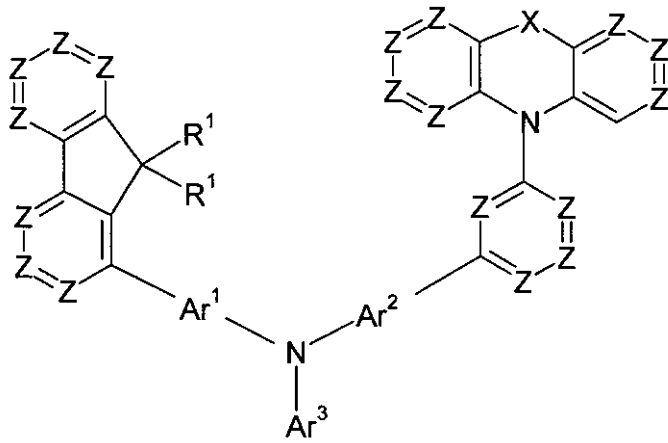


30

40

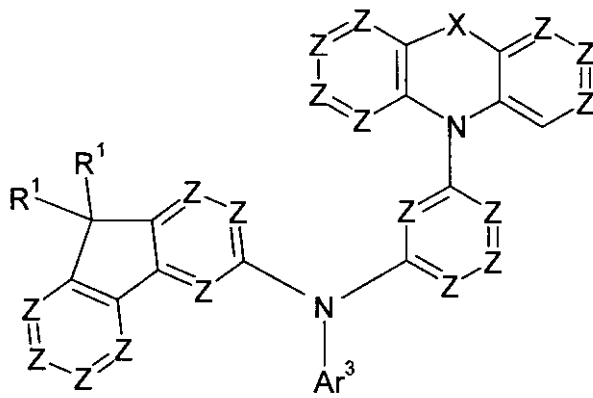
式(III-15)

【化 1 4 - 6】



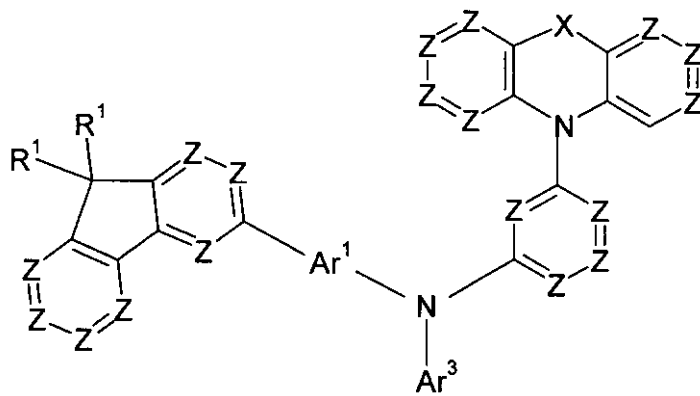
10

式(III-16)



20

式(III-17)

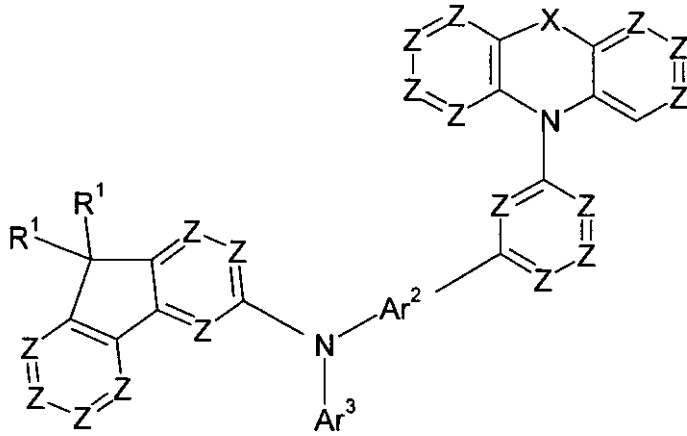


30

式(III-18)

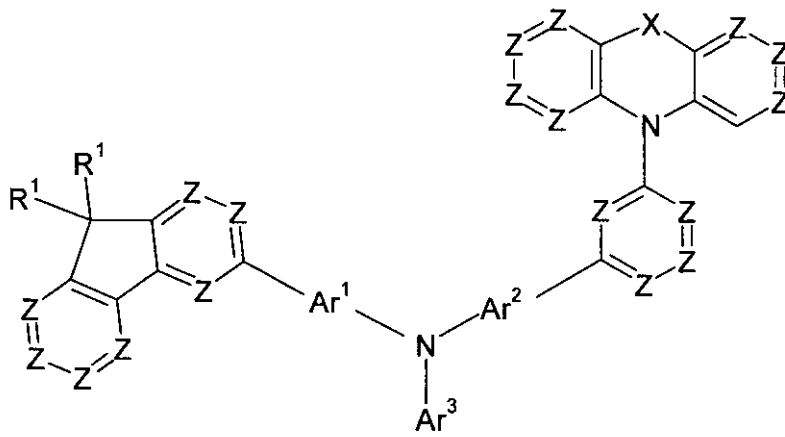
40

【化 1 4 - 7】



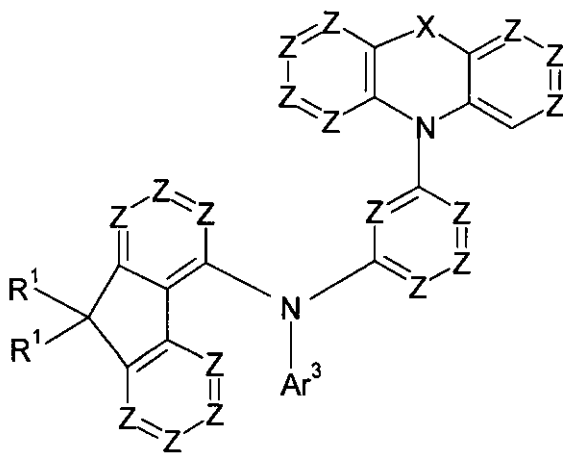
10

式(III-19)



20

式(III-20)

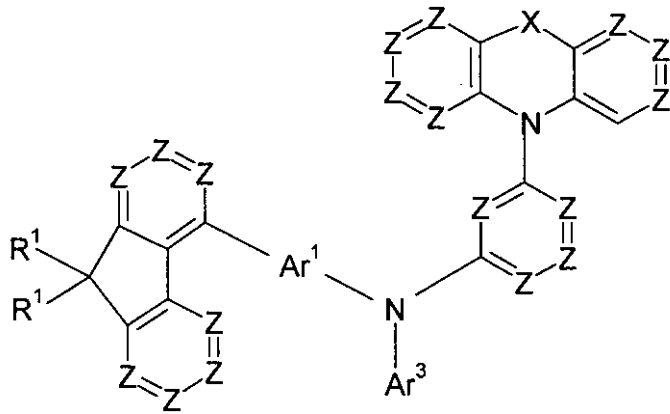


30

40

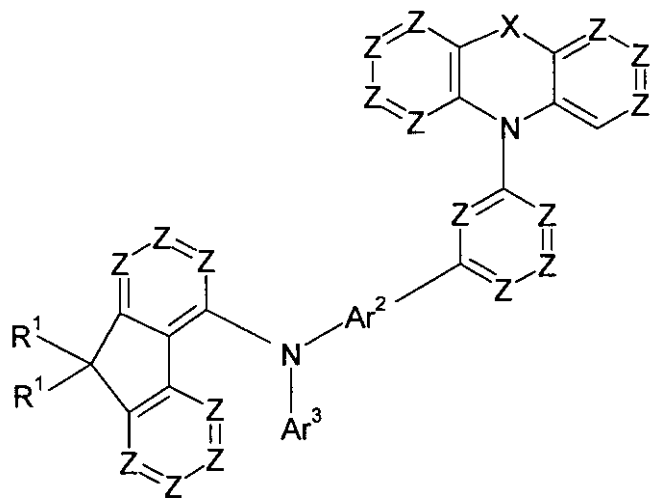
式(III-21)

【化 1 4 - 8】



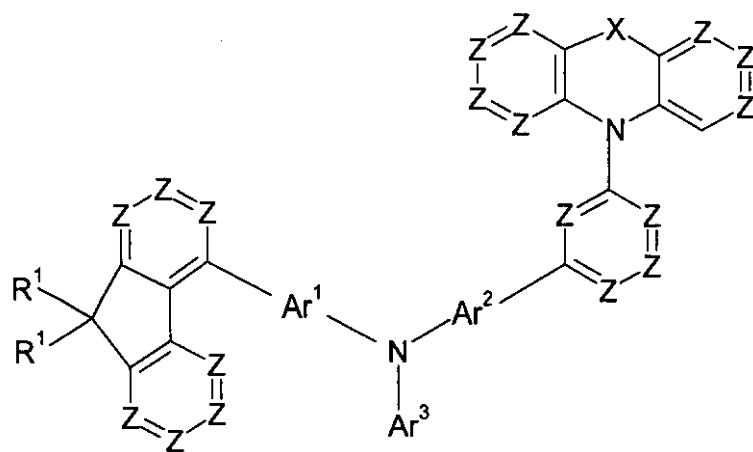
10

式(III-22)



20

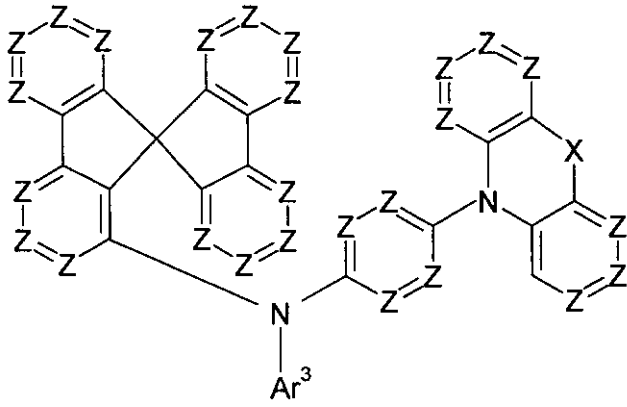
式(III-23)



40

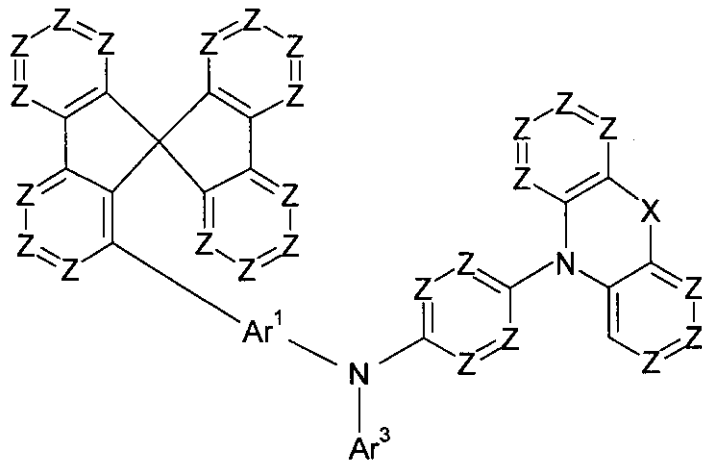
式(III-24)

【化 1 4 - 9】



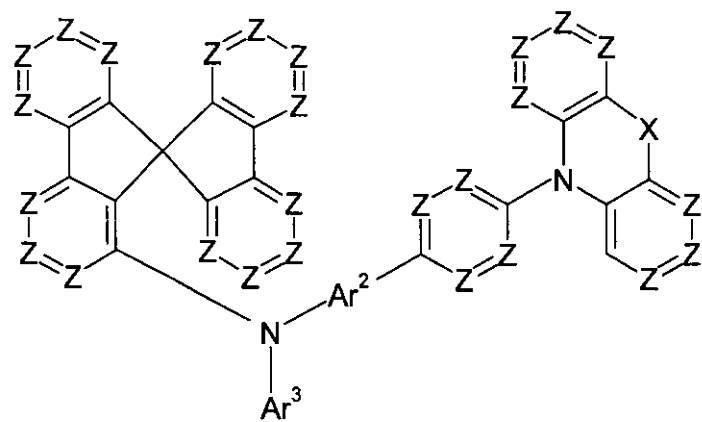
10

式(III-25)



20

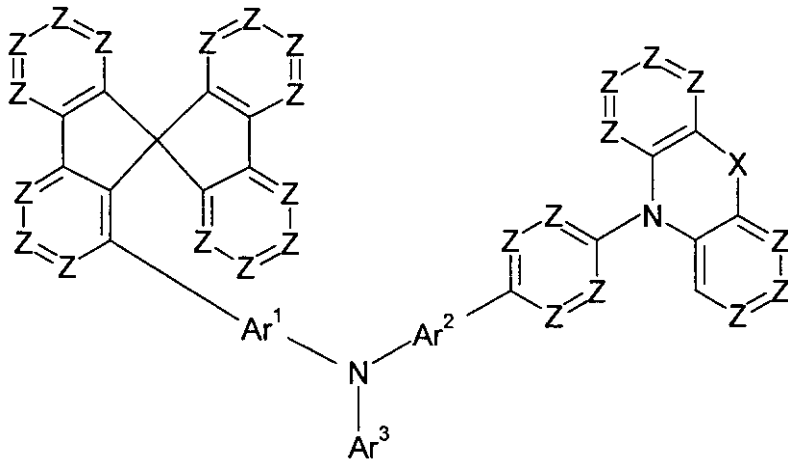
式(III-26)



40

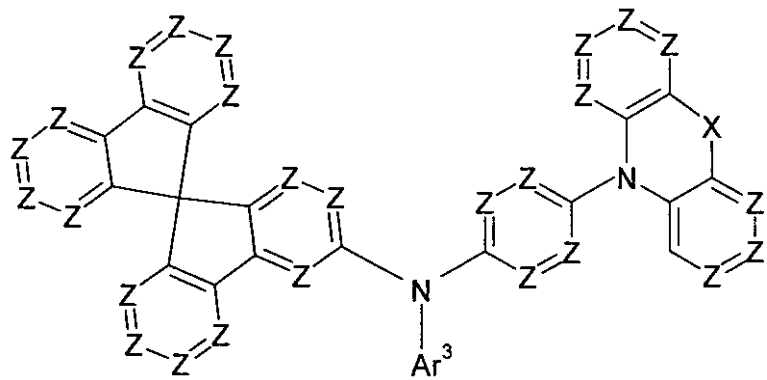
式(III-27)

【化 1 4 - 1 0】



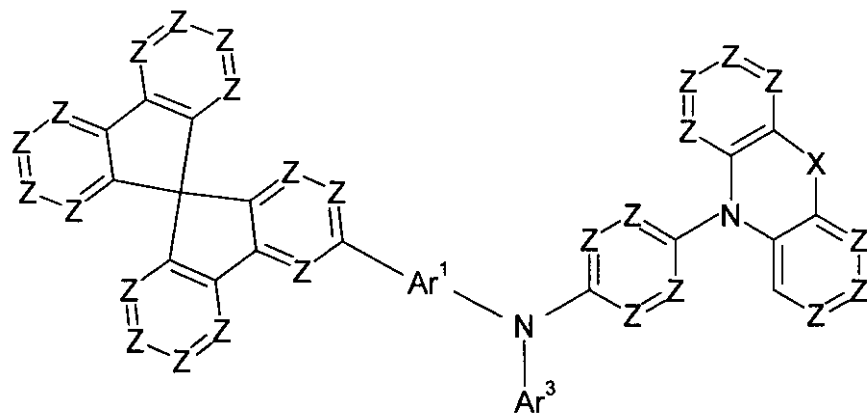
10

式(III-28)



20

式(III-29)

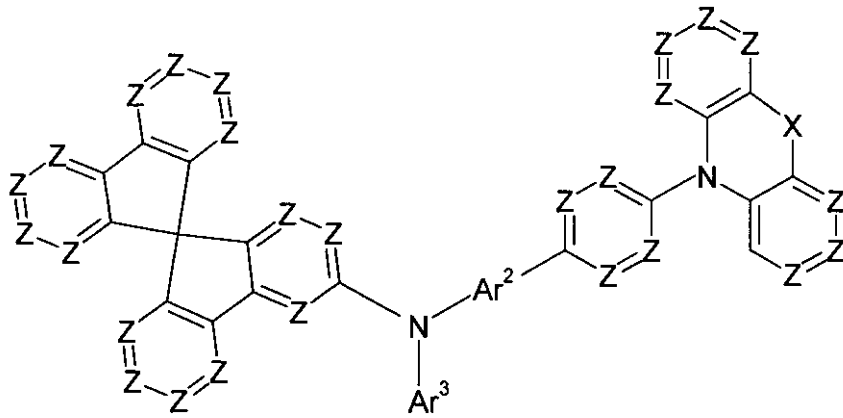


30

式(III-30)

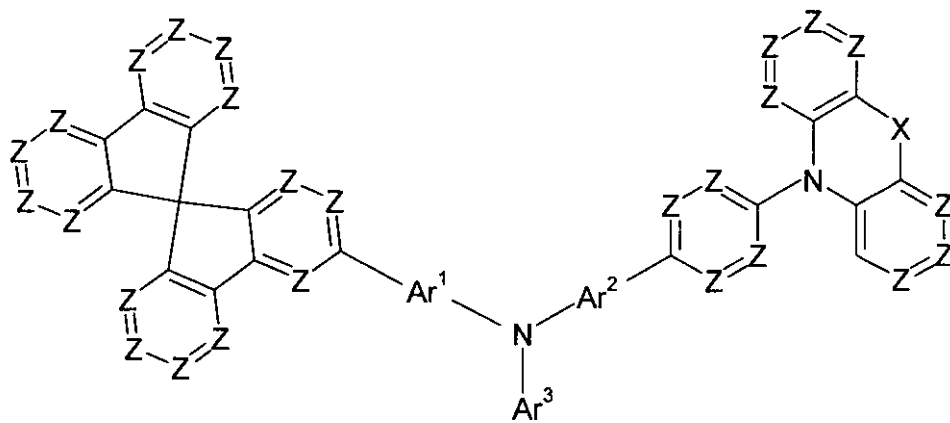
40

【化 1 4 - 1 1】



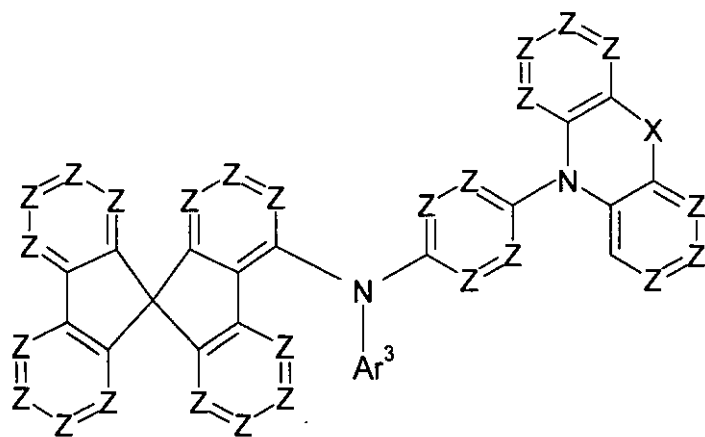
10

式(III-31)



20

式(III-32)

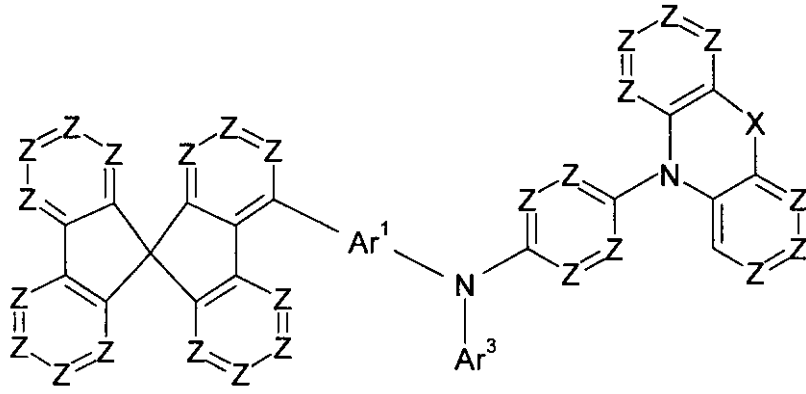


30

式(III-33)

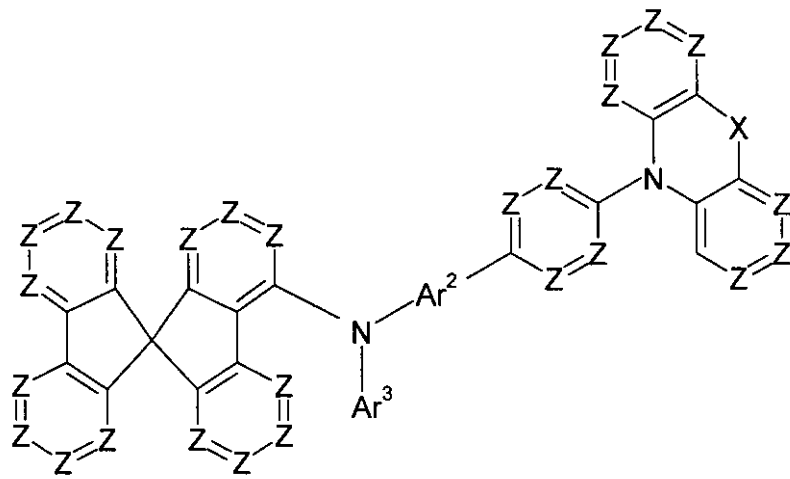
40

【化 1 4 - 1 2】



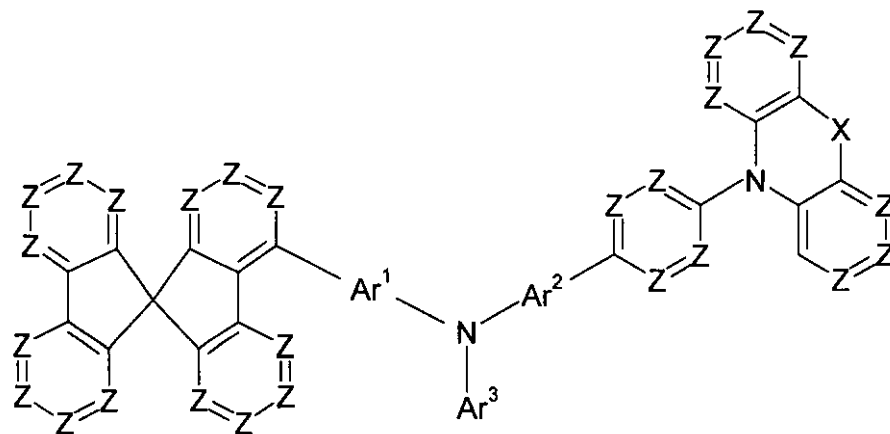
式(III-34)

10



式(III-35)

20

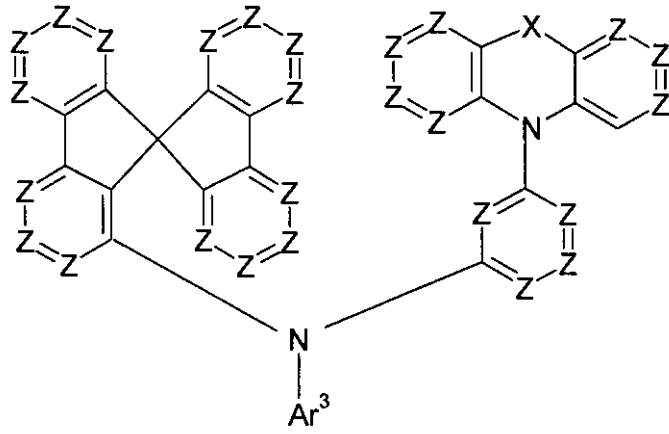


式(III-36)

30

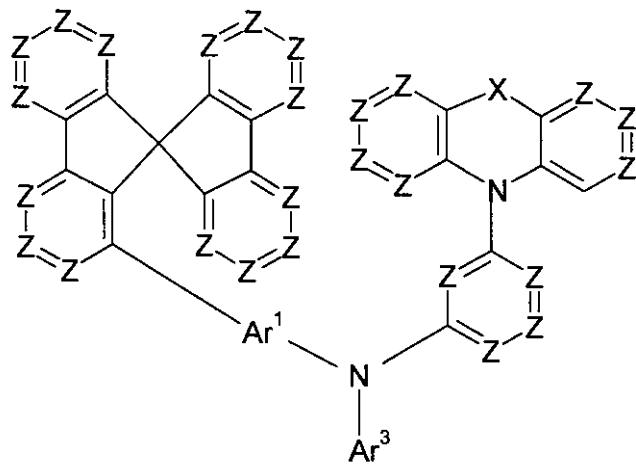
40

【化 1 4 - 1 3】



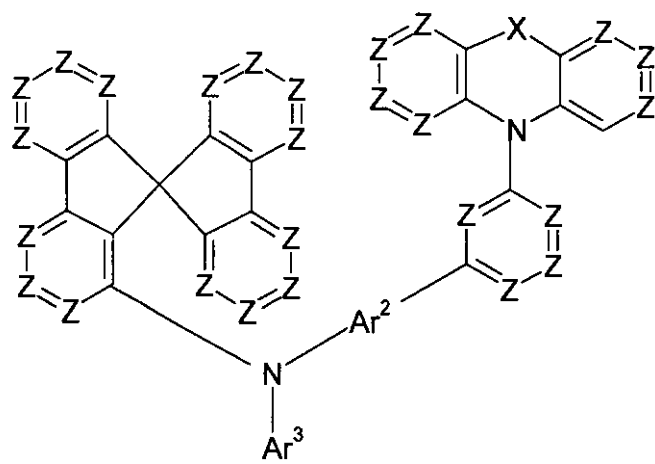
10

式(III-37)



20

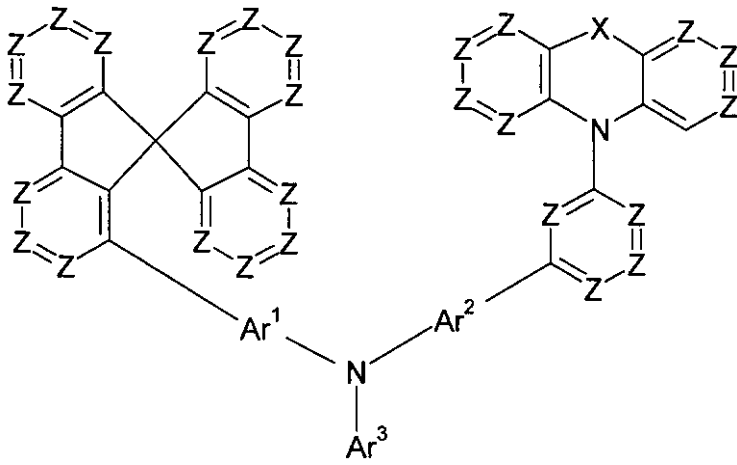
式(III-38)



40

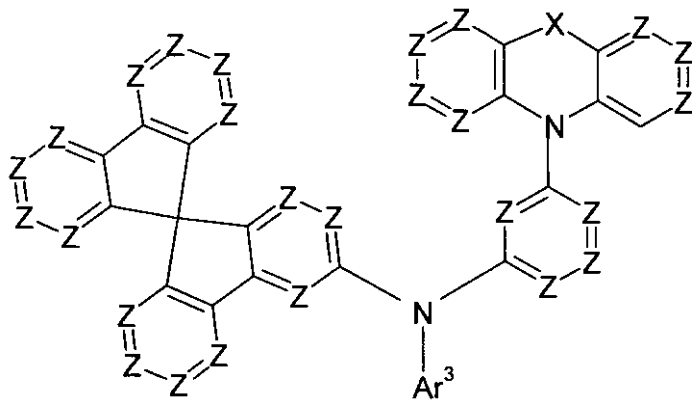
式(III-39)

【化 1 4 - 1 4】



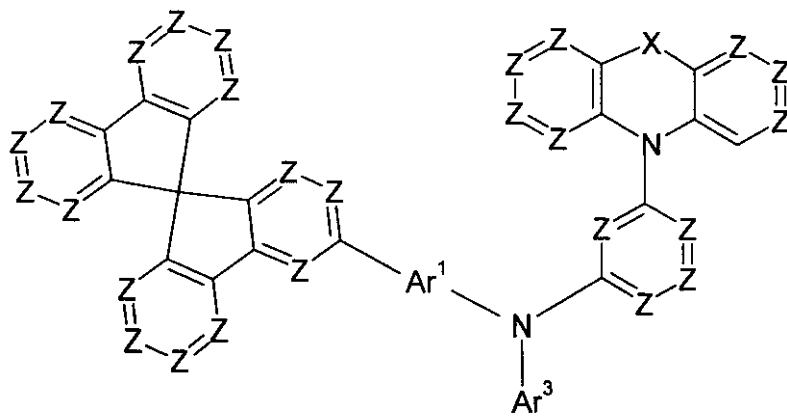
10

式(III-40)



20

式(III-41)

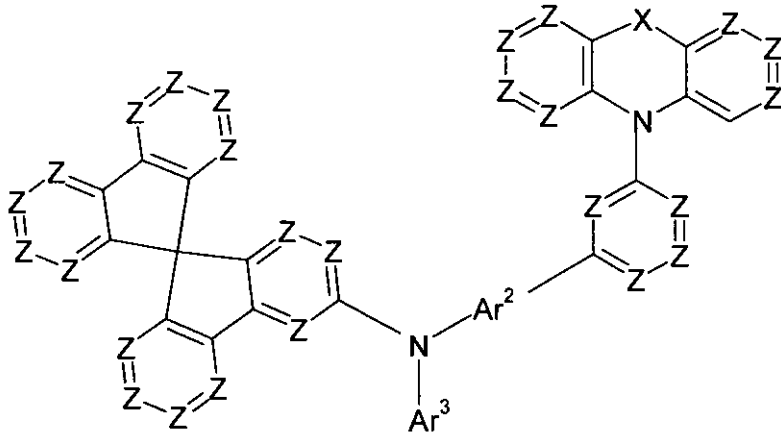


30

40

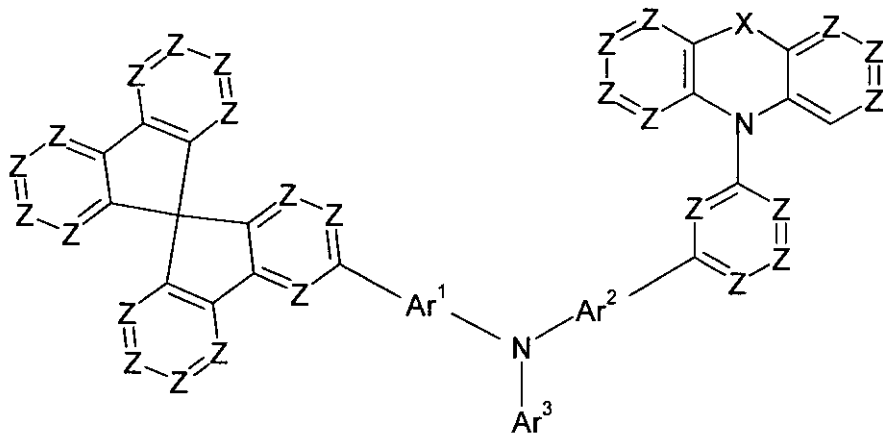
式(III-42)

【化 1 4 - 1 5】



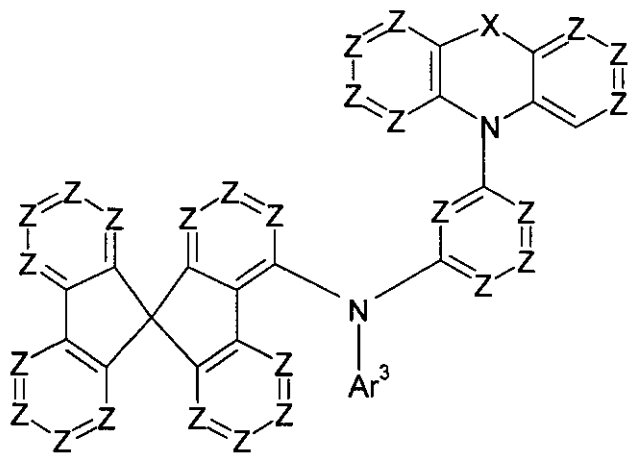
10

式(III-43)



20

式(III-44)

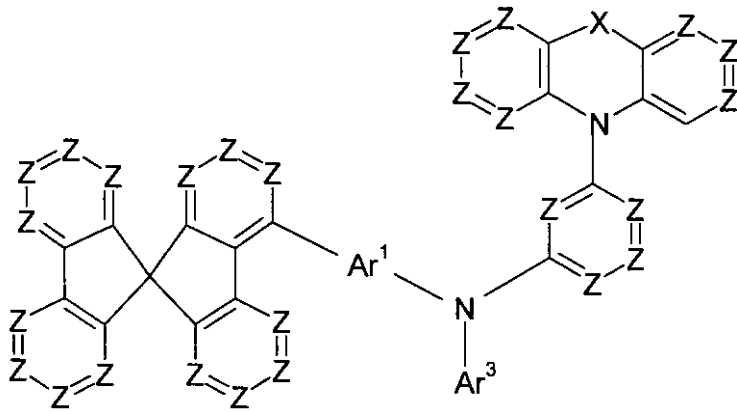


30

式(III-45)

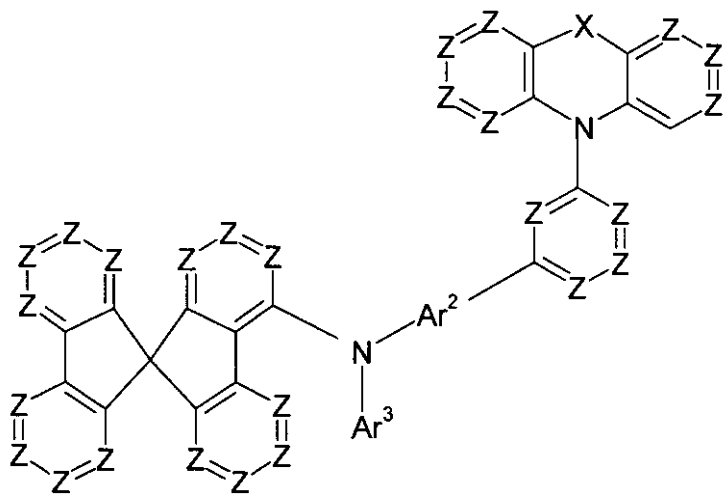
40

【化 1 4 - 1 6】



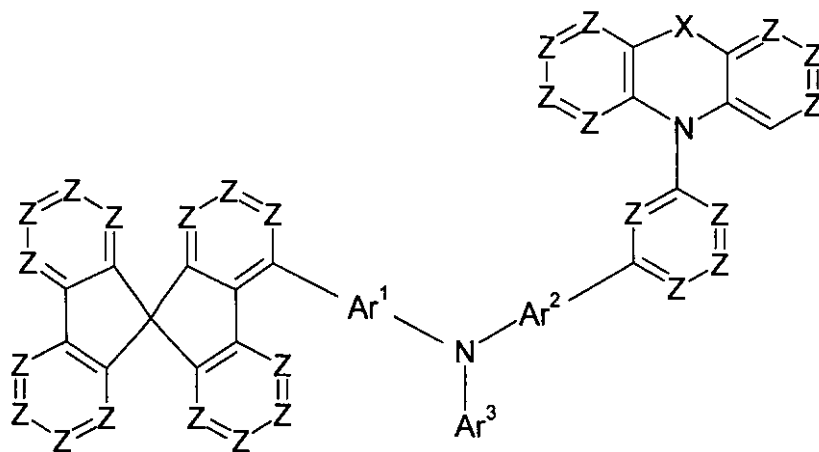
10

式(III-46)



20

式(III-47)



40

式(III-48)

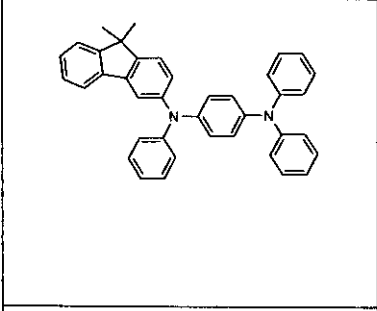
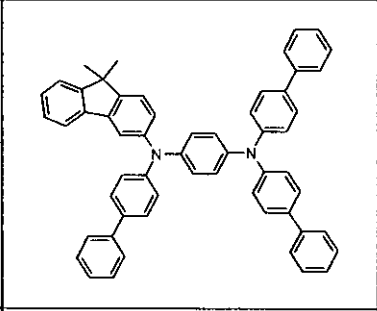
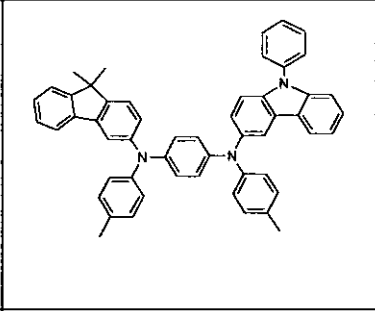
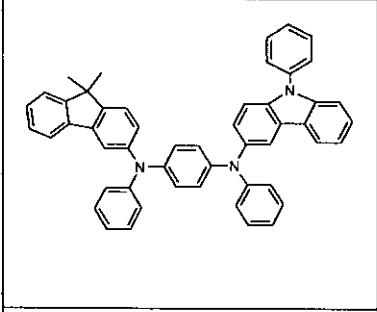
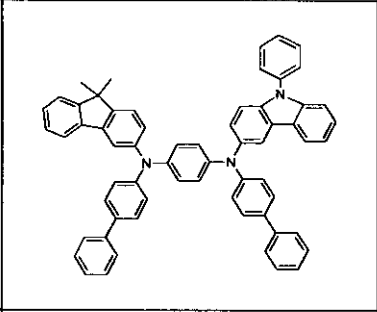
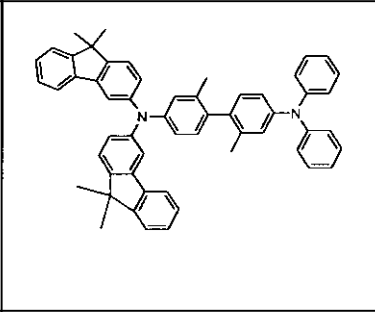
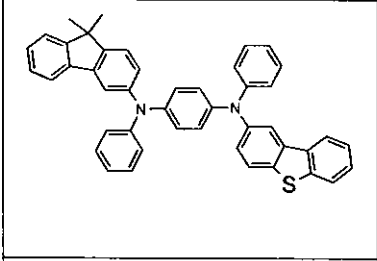
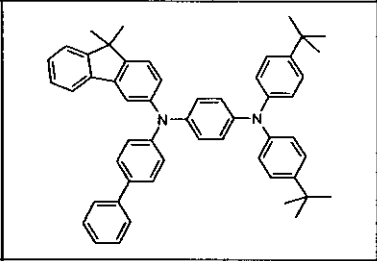
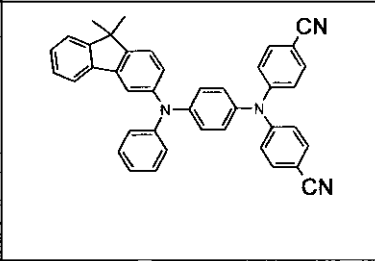
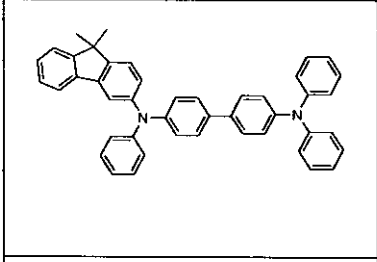
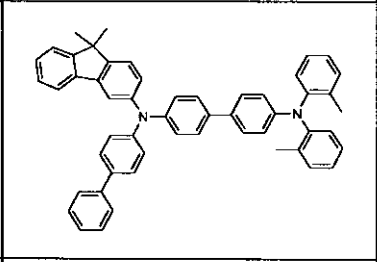
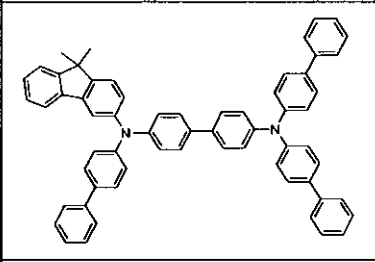
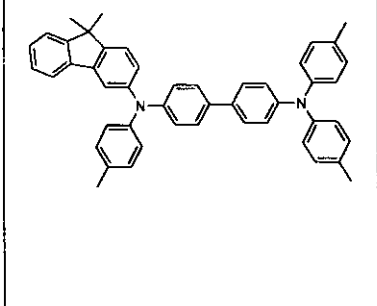
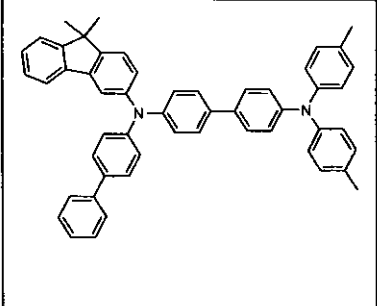
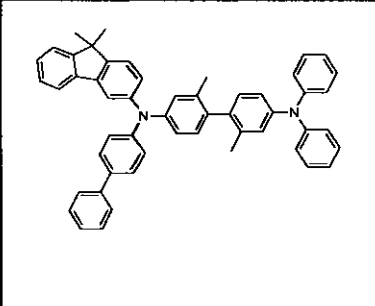
【 0 0 6 5】

式中、出現する記号は、上記で定義されるとおりである。ここで、さらに、基 Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Z、R¹およびR²の上記好ましい態様も好まれる。

【 0 0 6 6】

本発明の化合物の明確な例は、以下の表に示される。

【化 15 - 1】

		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	9
		
10	11	12
		
13	14	15

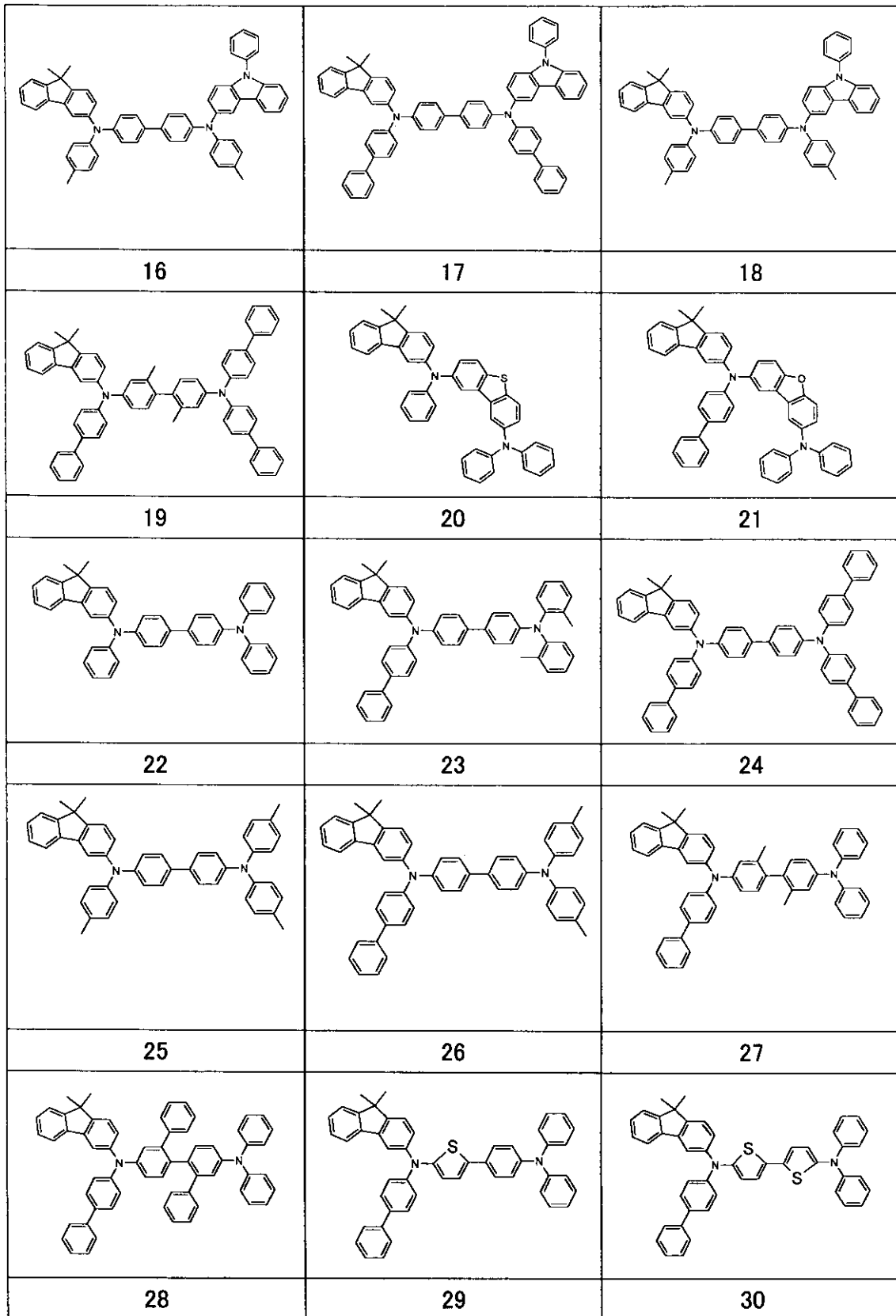
10

20

30

40

【化 15 - 2】



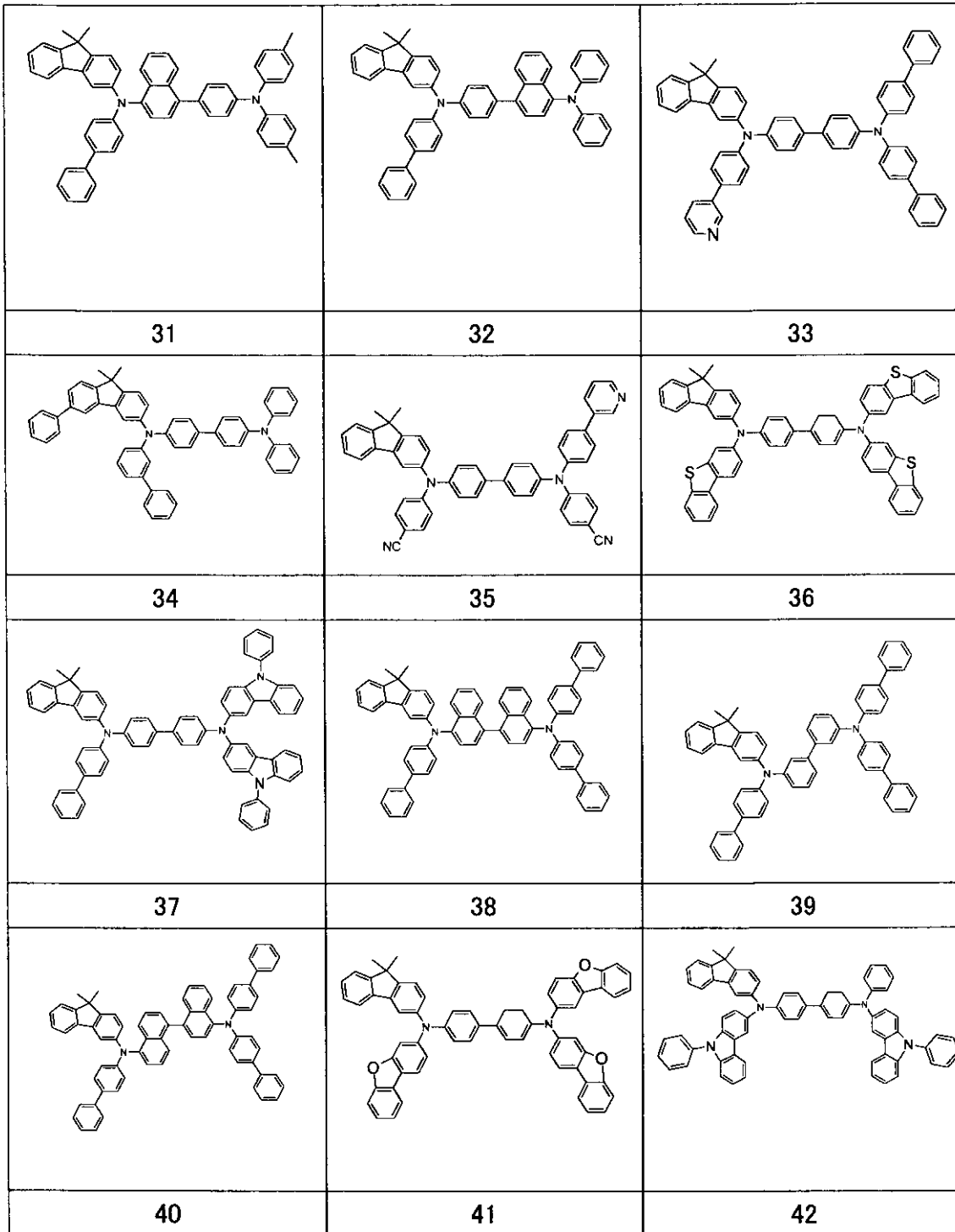
10

20

30

40

【化 1 5 - 3】

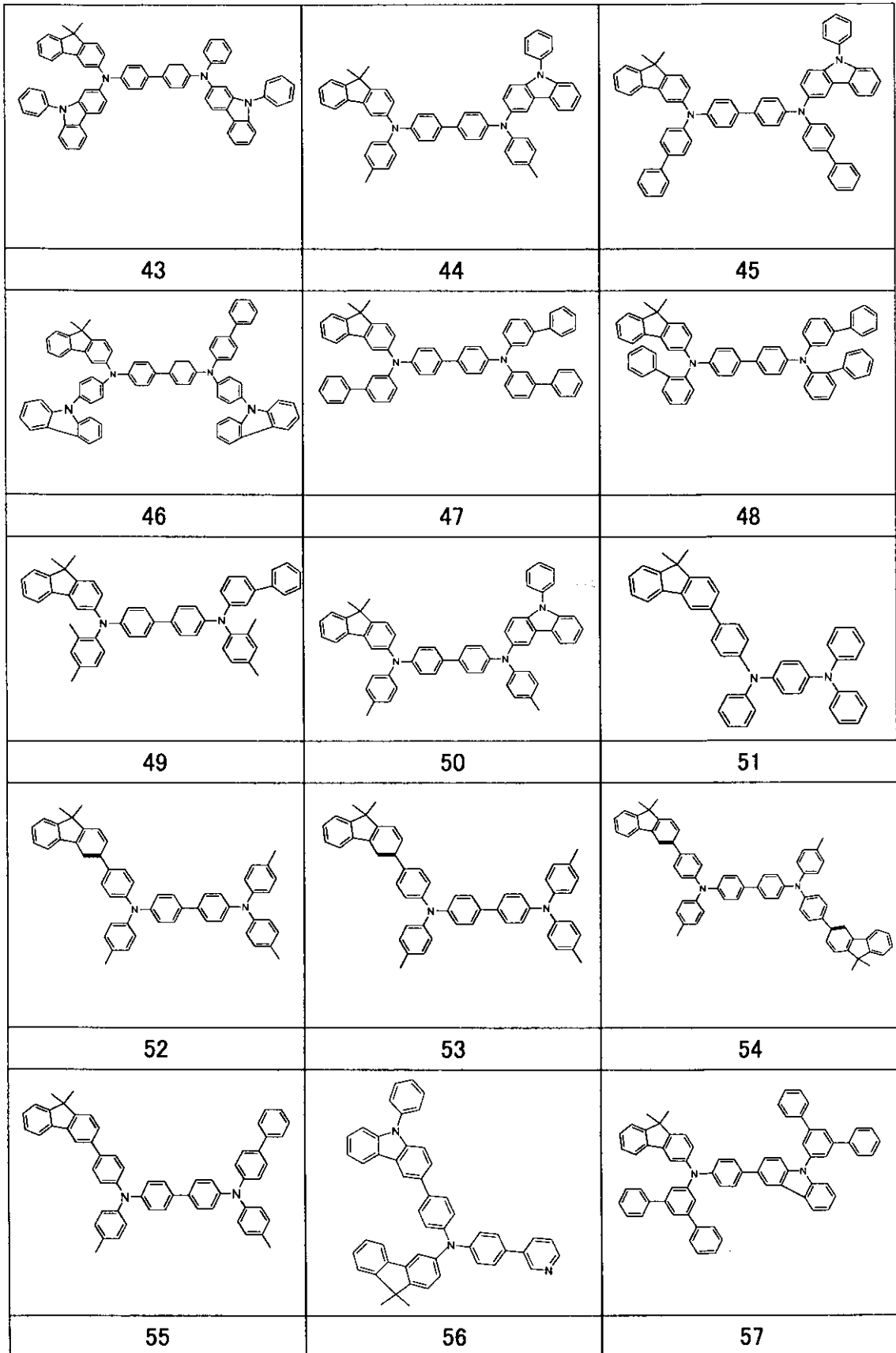


10

20

30

【化 15 - 4】



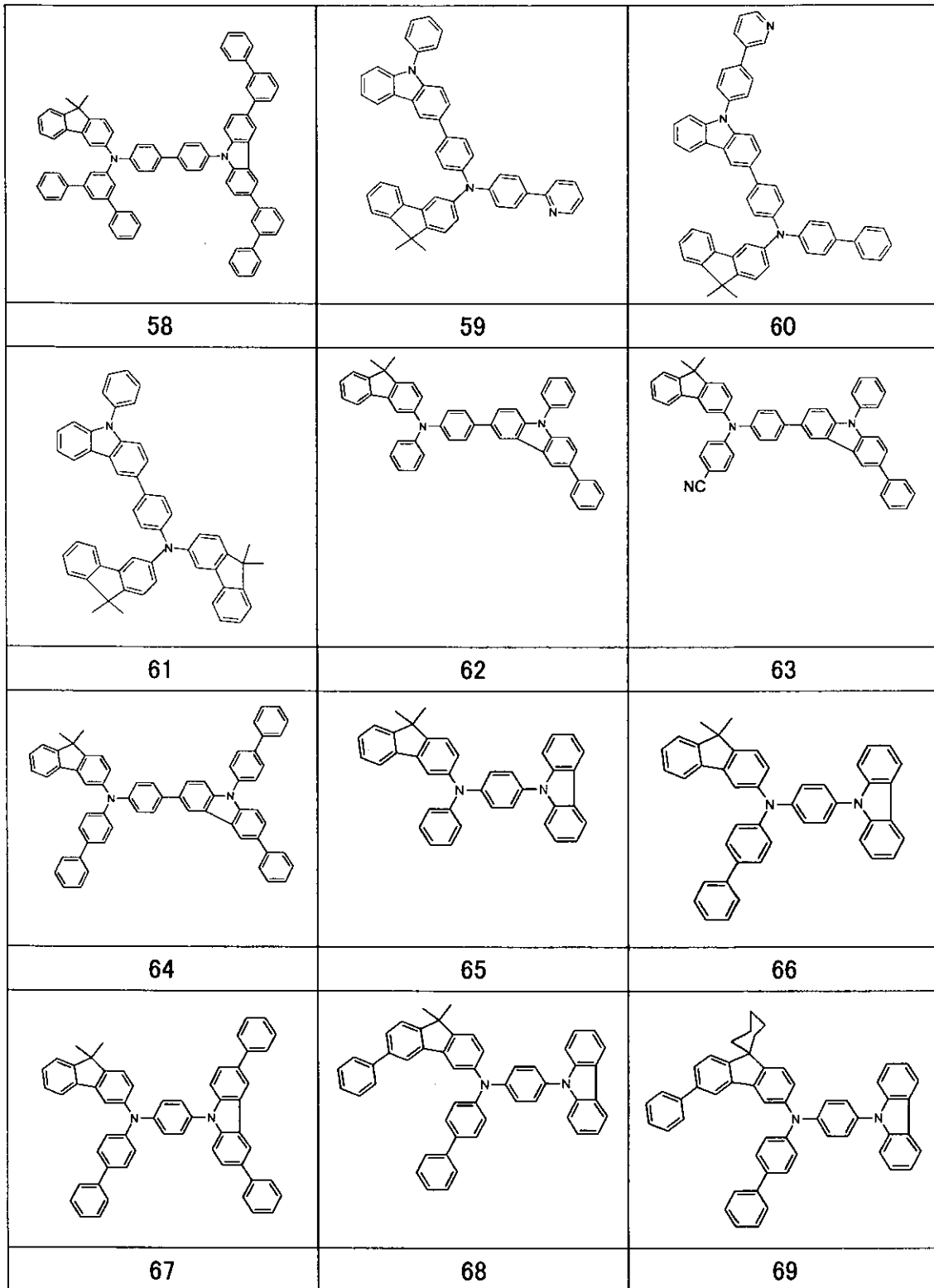
10

20

30

40

【化 15 - 5】



10

20

30

40

【化 1 5 - 6】

70	71	72
73	74	75
76	77	78
79	80	81
82	83	84

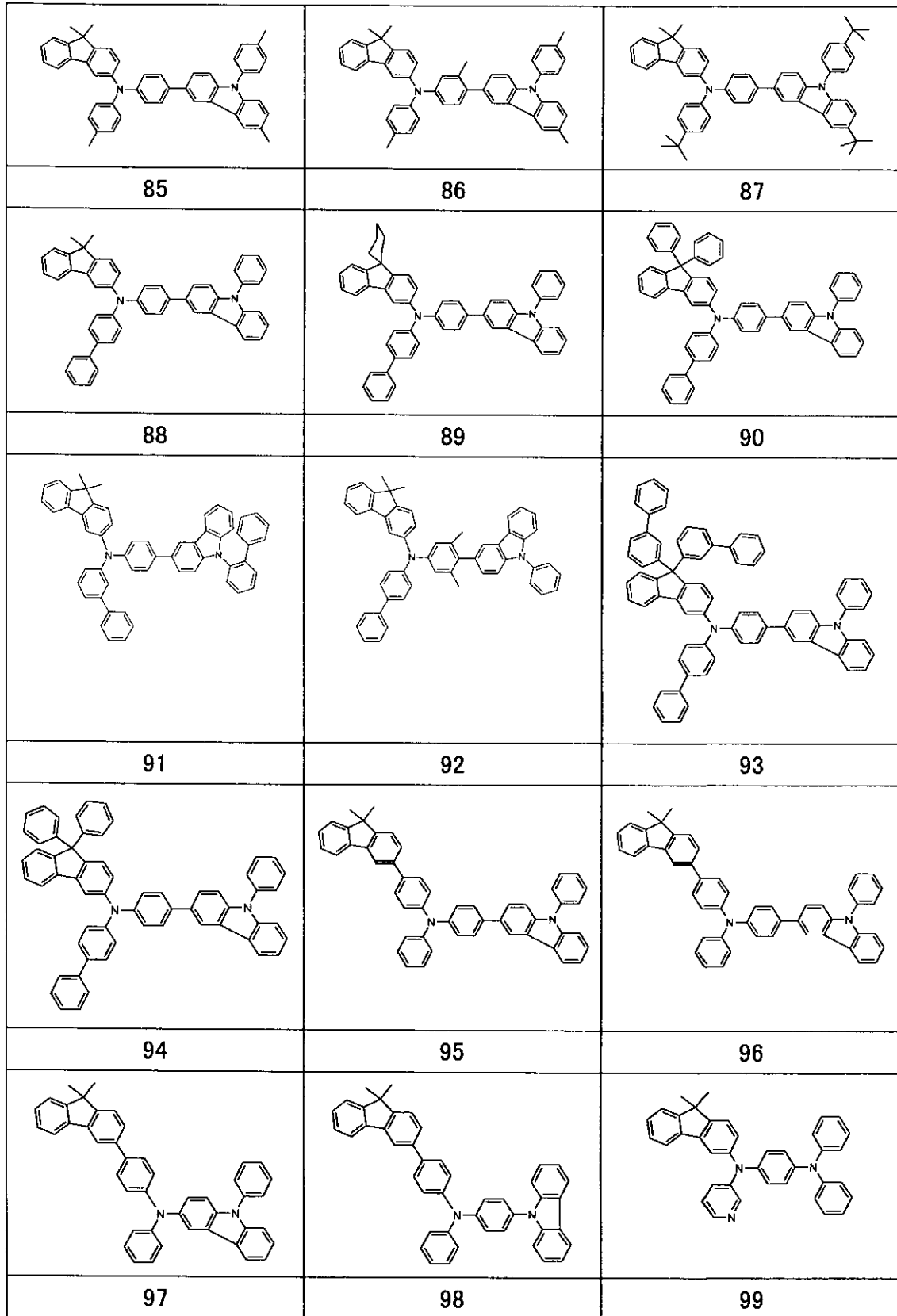
10

20

30

40

【化 15 - 7】



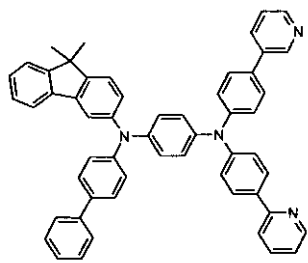
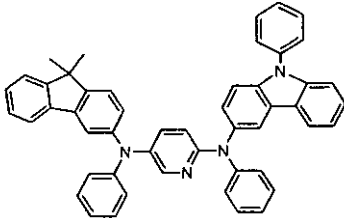
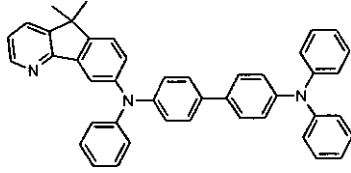
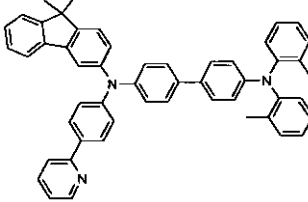
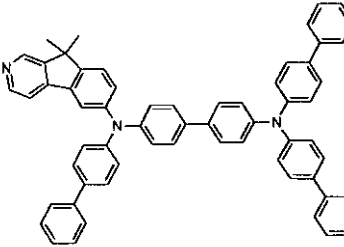
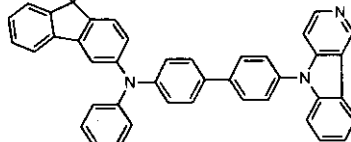
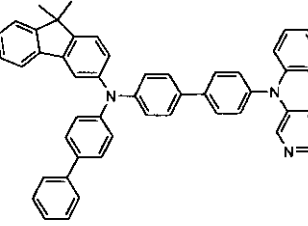
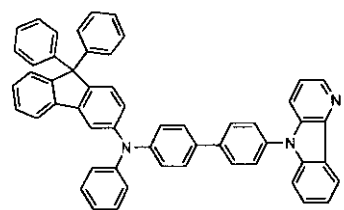
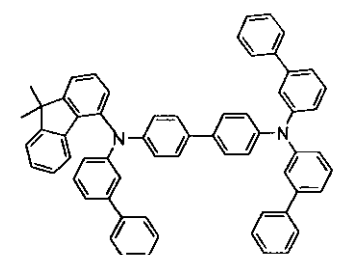
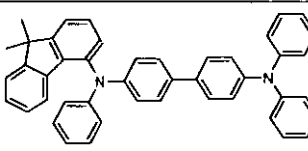
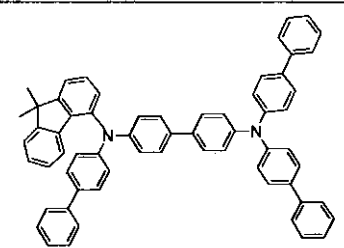
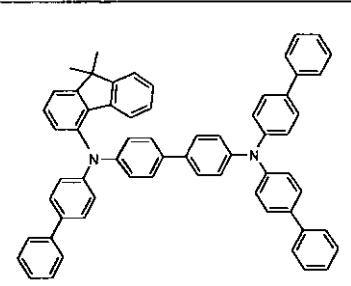
10

20

30

40

【化 1 5 - 8】

		
100	101	102
		
103	104	105
		
106	107	108
		
109	110	111

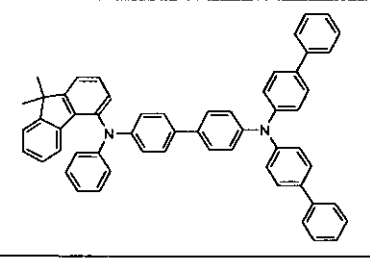
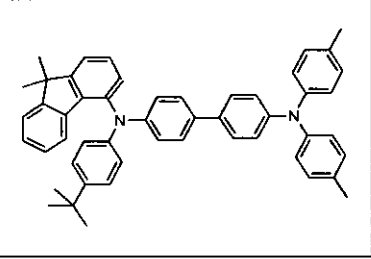
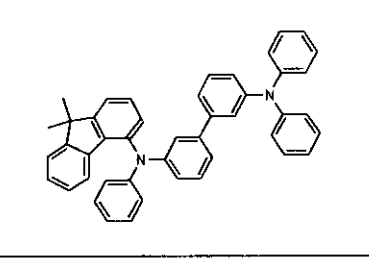
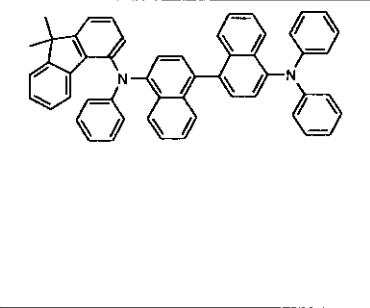
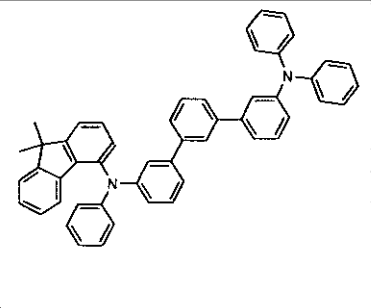
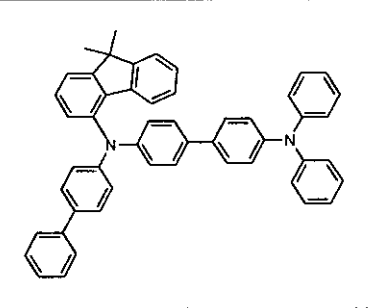
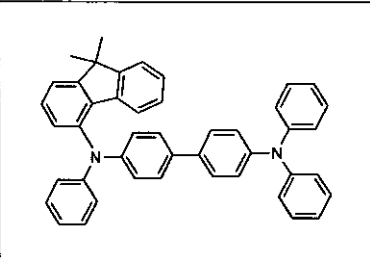
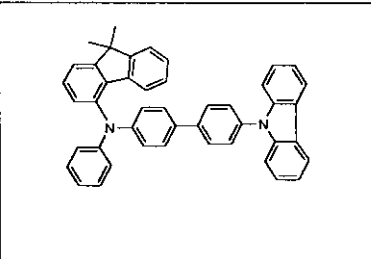
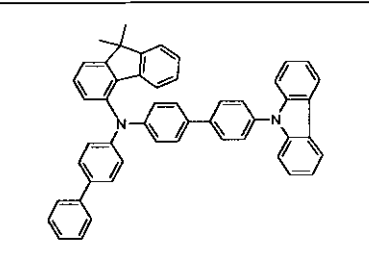
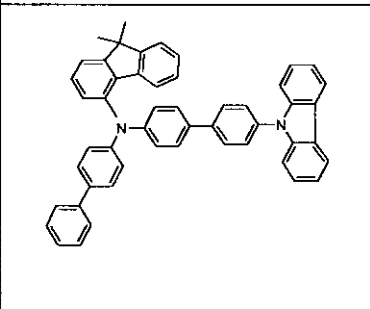
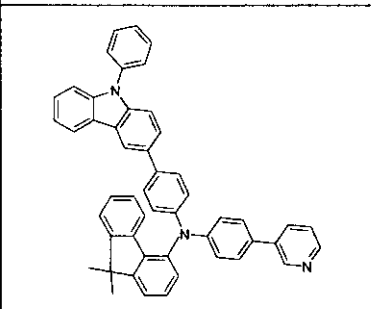
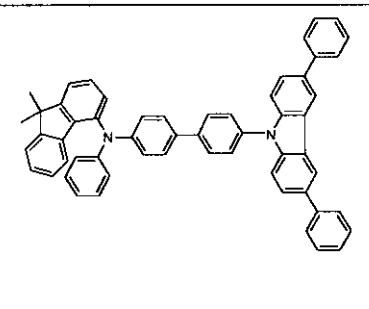
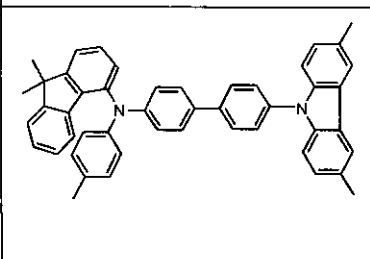
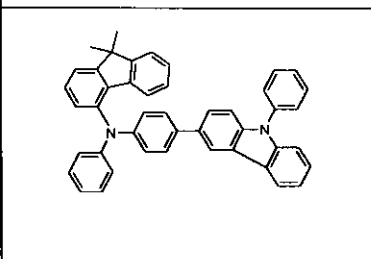
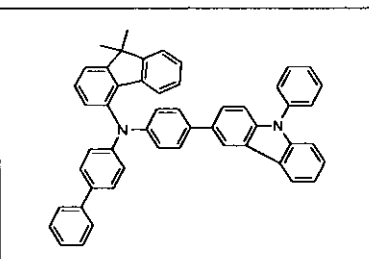
10

20

30

40

【化 15 - 9】

		
112	113	114
		
115	116	117
		
118	119	120
		
121	122	123
		
124	125	126

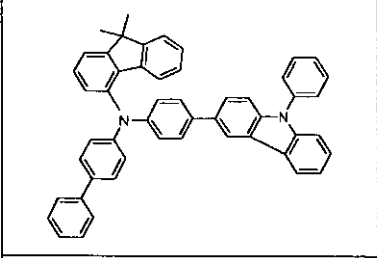
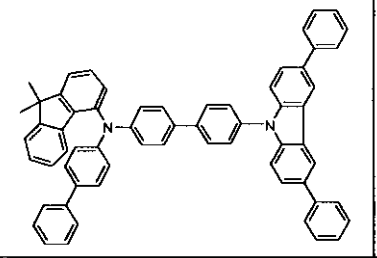
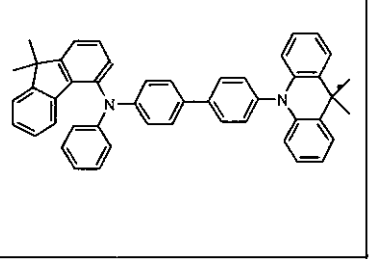
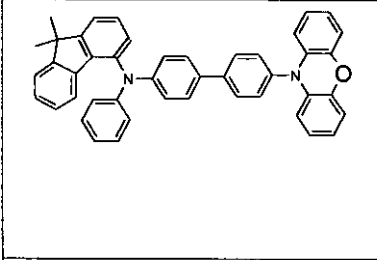
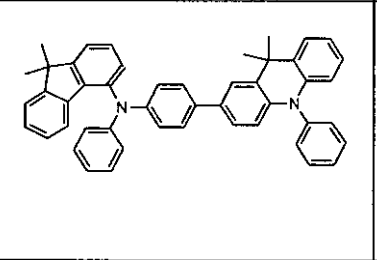
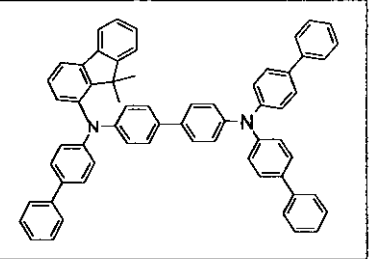
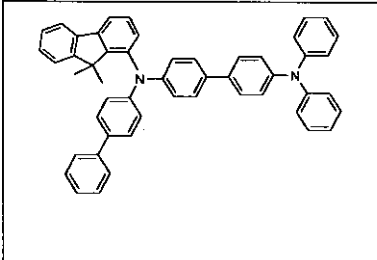
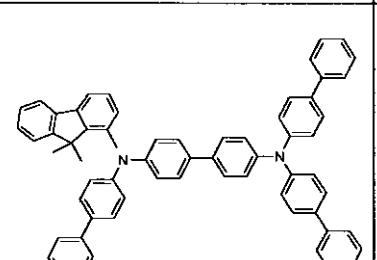
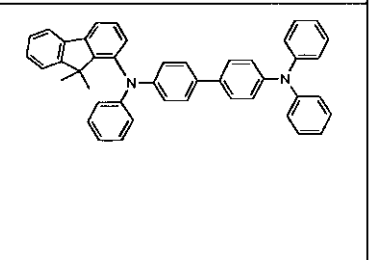
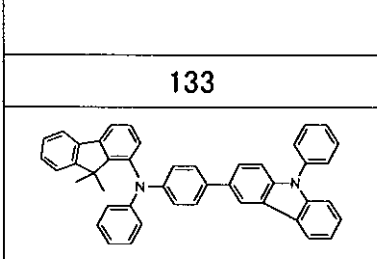
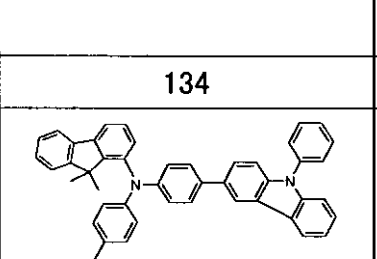
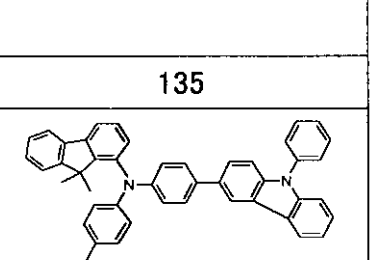
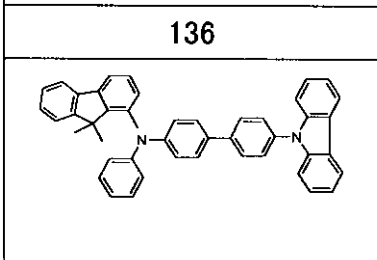
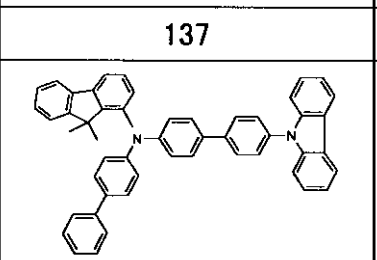
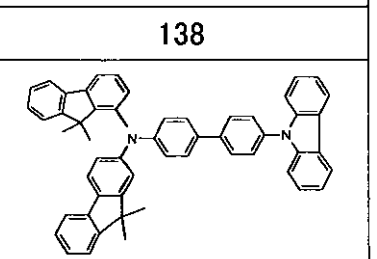
10

20

30

40

【化 15 - 10】

		
127	128	129
		
130	131	132
		
133	134	135
		
136	137	138
		
139	140	141

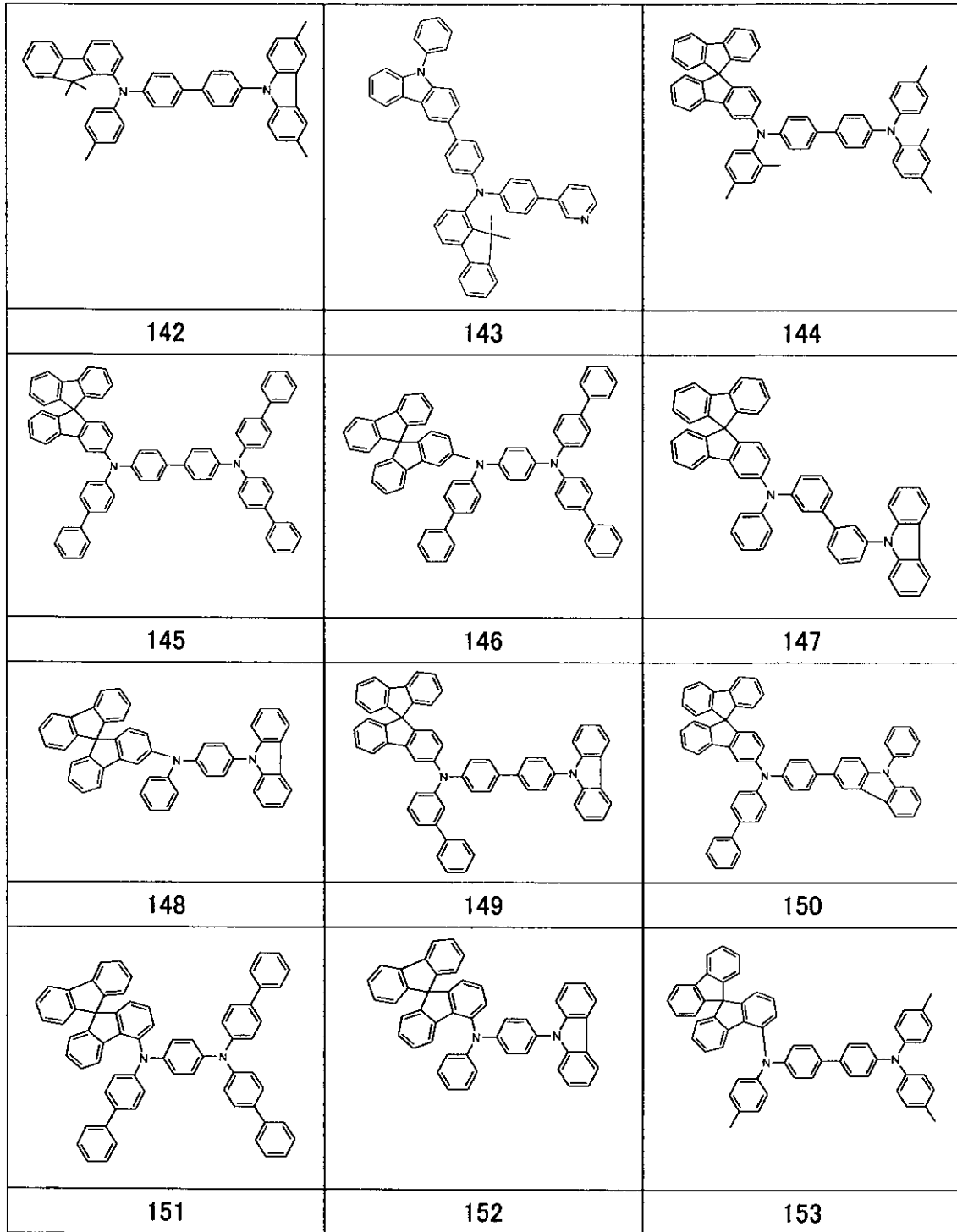
10

20

30

40

【化 1 5 - 1 1】

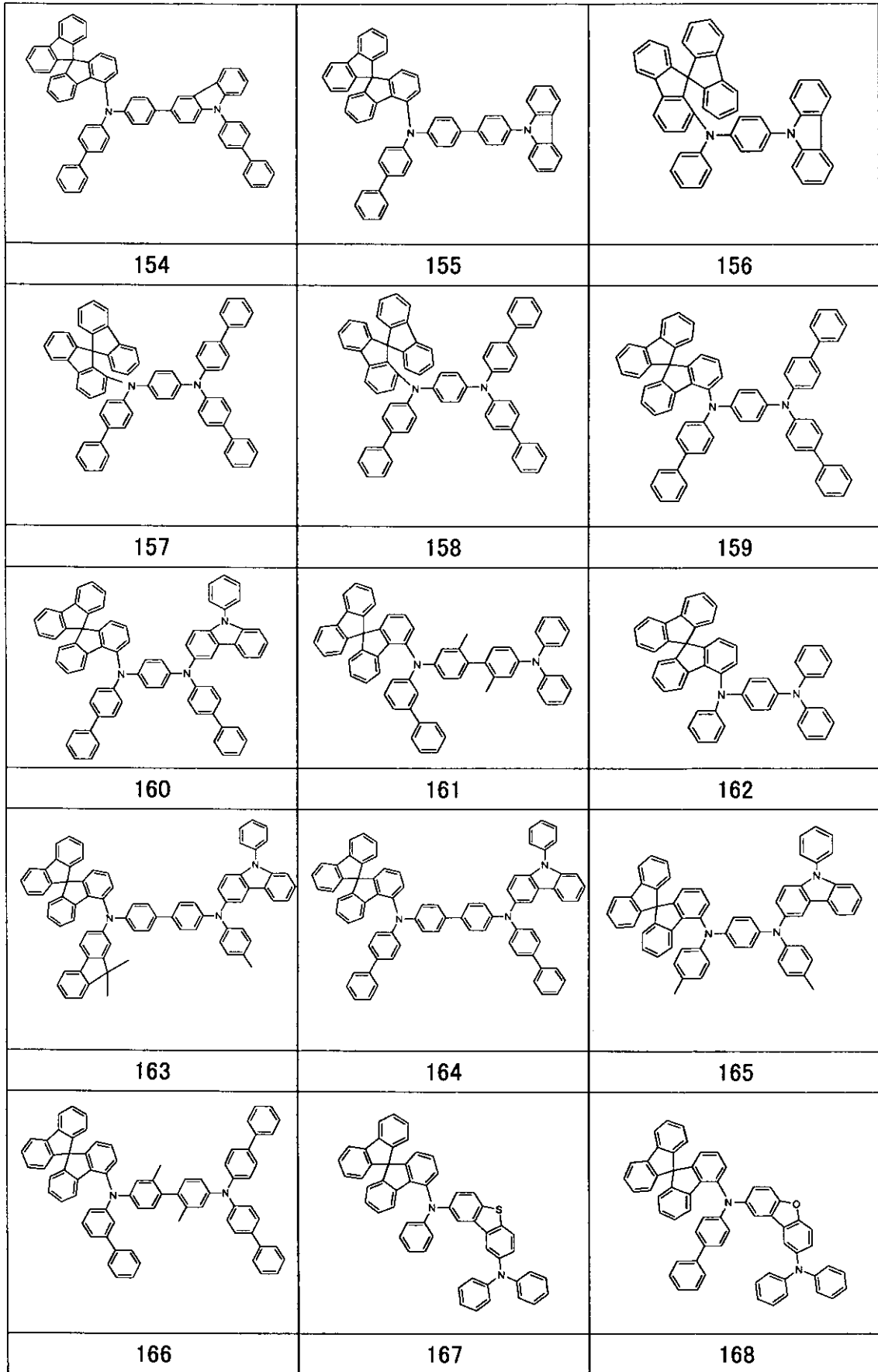


10

20

30

【化 1 5 - 1 2】



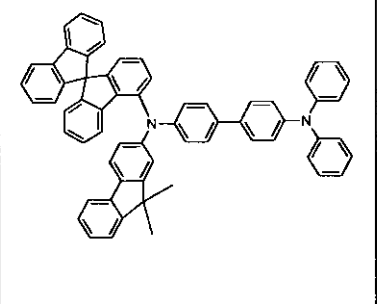
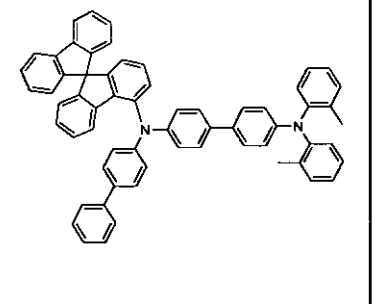
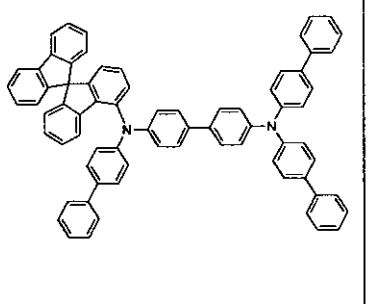
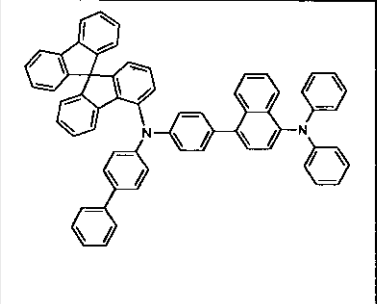
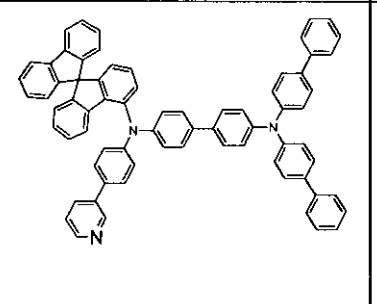
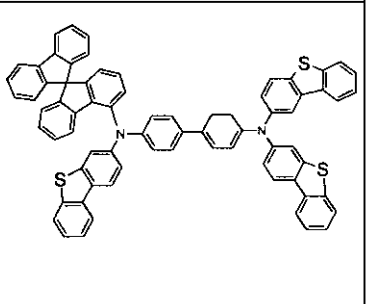
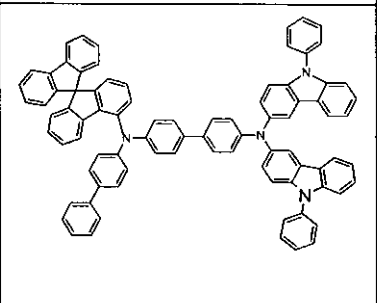
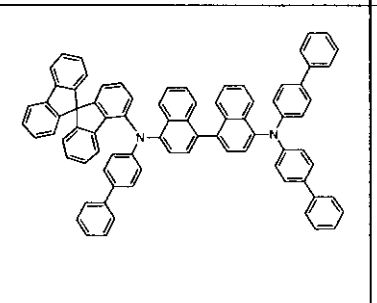
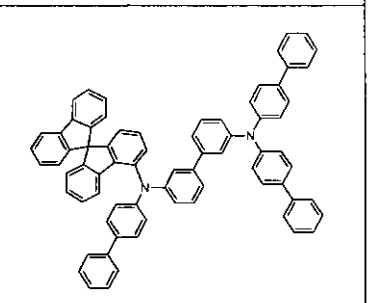
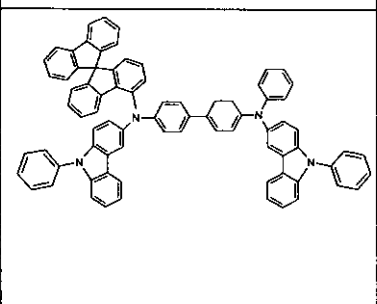
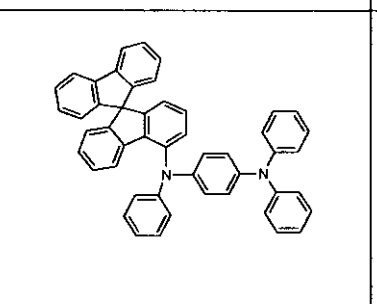
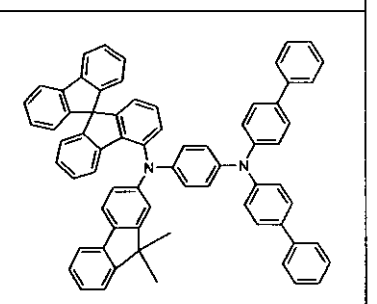
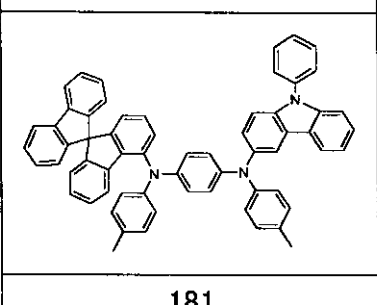
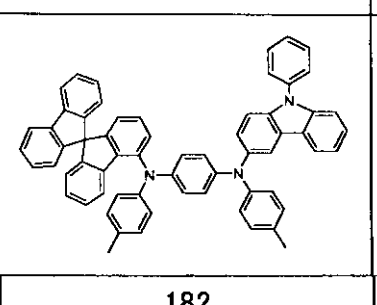
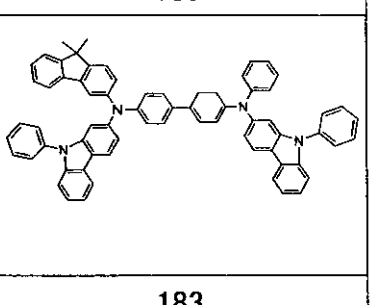
10

20

30

40

【化 1 5 - 1 3】

		
169	170	171
		
172	173	174
		
175	176	177
		
178	179	180
		
181	182	183

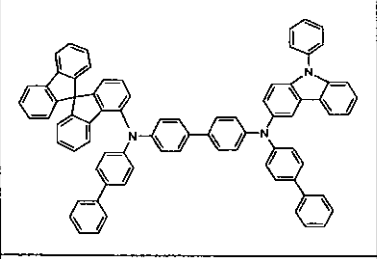
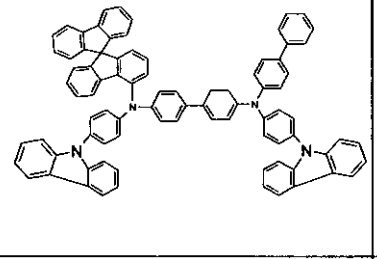
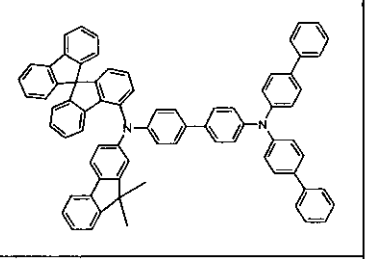
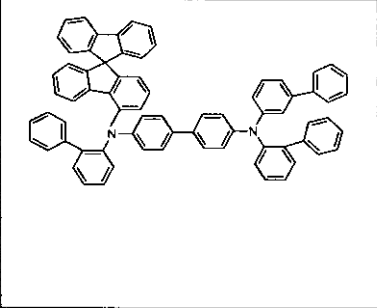
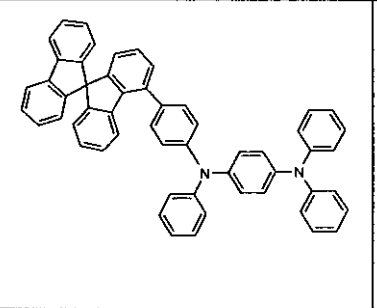
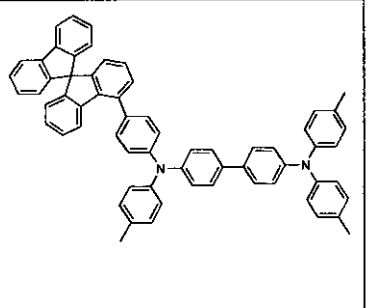
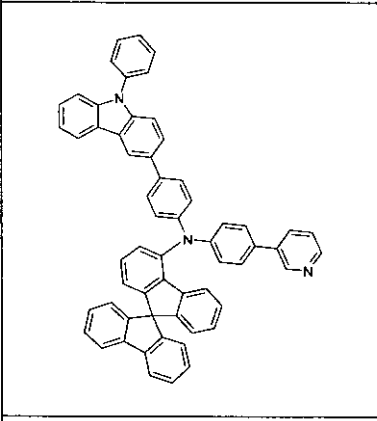
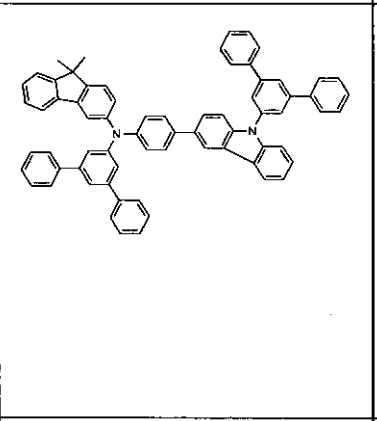
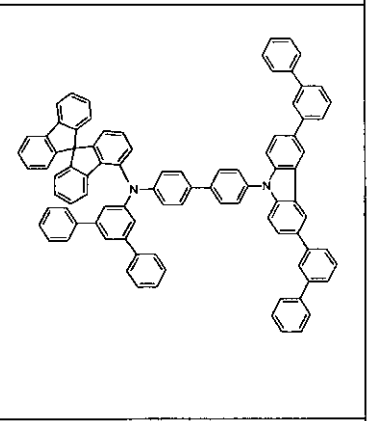
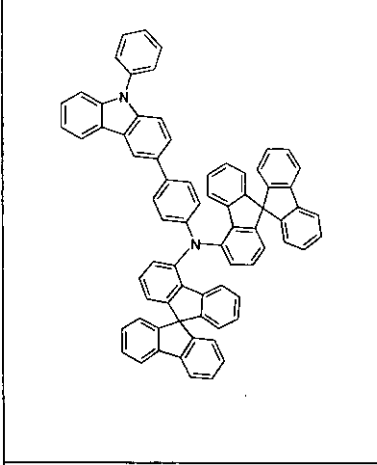
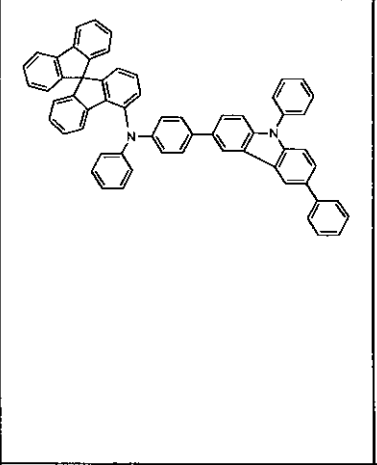
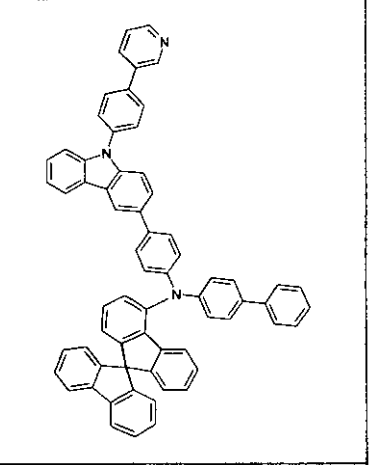
10

20

30

40

【化 1 5 - 1 4】

		
184	185	186
		
187	188	189
		
190	191	192
		
193	194	195

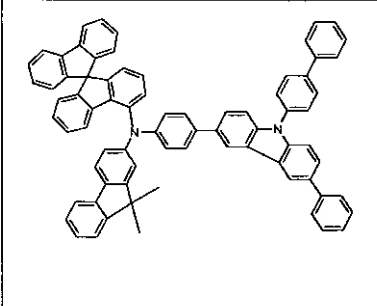
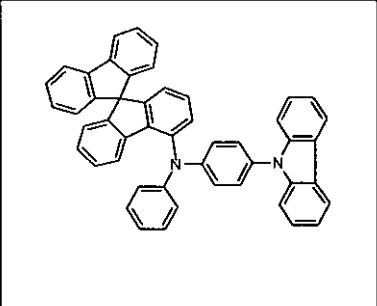
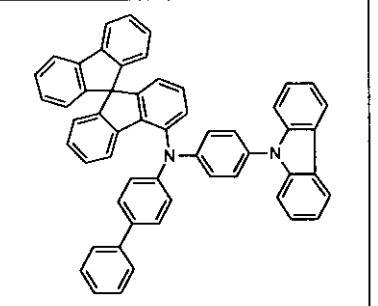
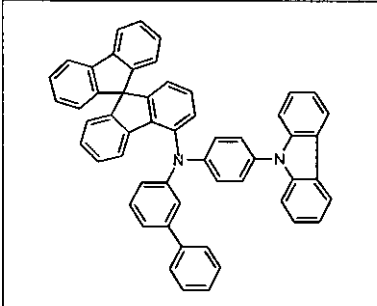
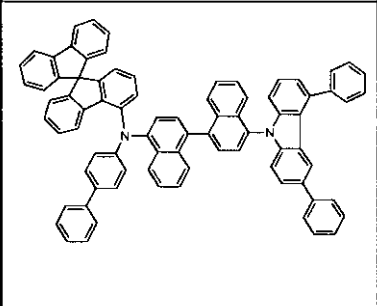
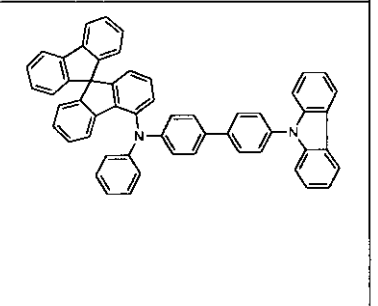
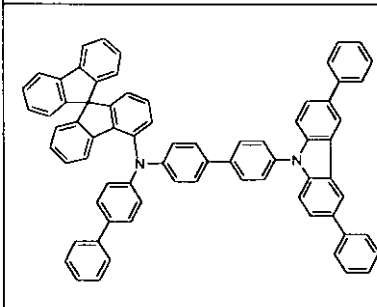
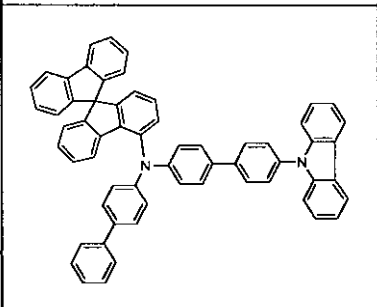
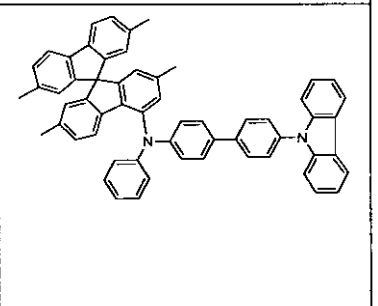
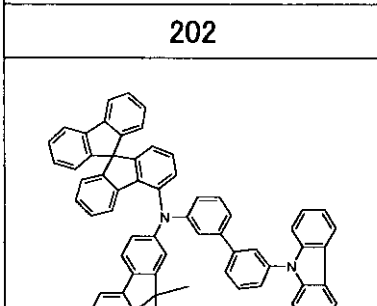
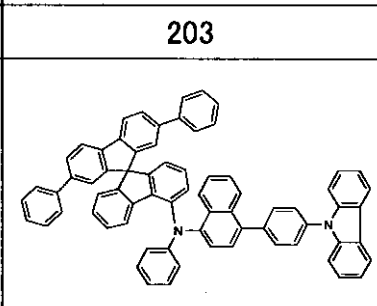
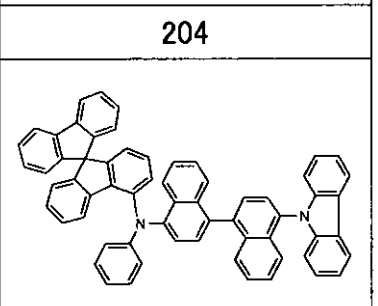
10

20

30

40

【化 15 - 15】

		
196	197	198
		
199	200	201
		
202	203	204
		
205	206	207

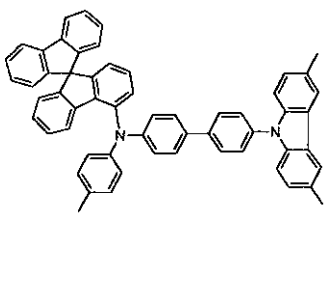
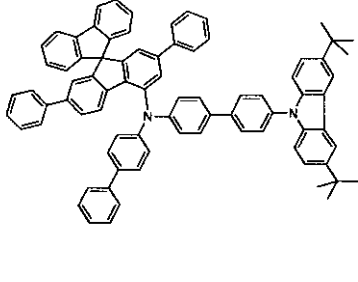
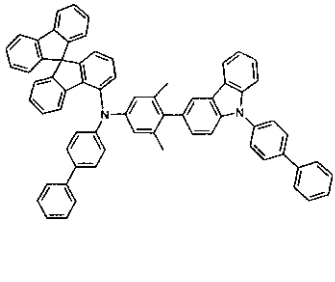
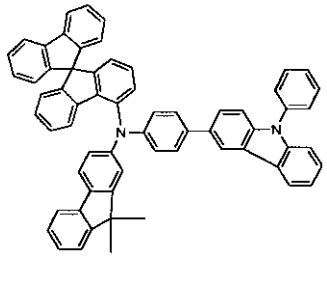
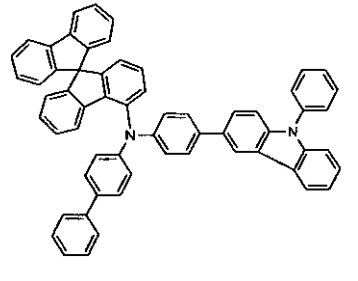
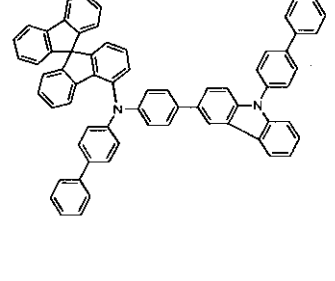
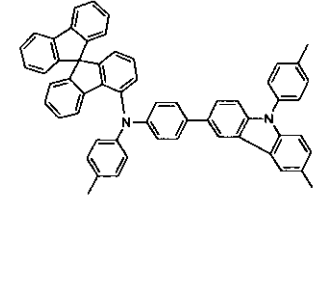
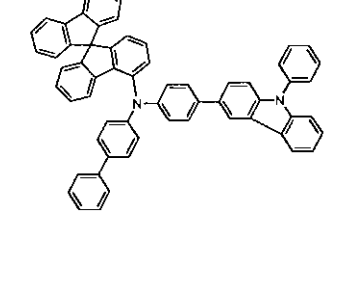
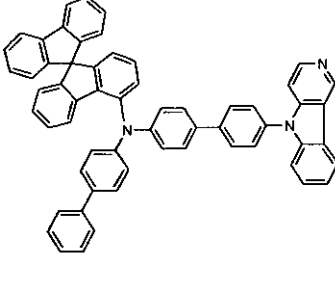
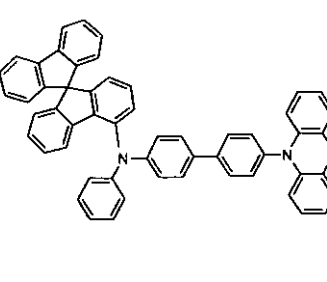
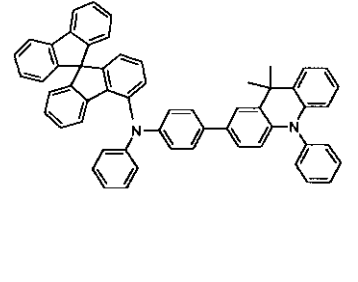
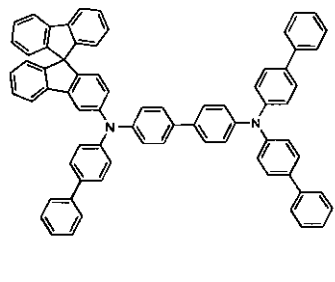
10

20

30

40

【化 1 5 - 1 6】

		
208	209	210
		
211	212	213
		
214	215	216
		
217	218	219

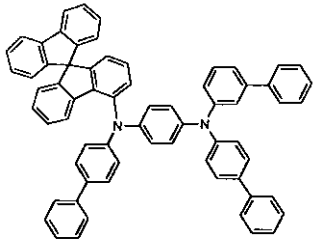
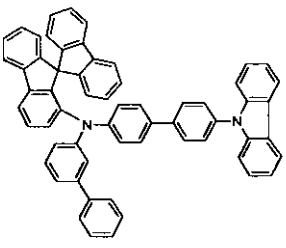
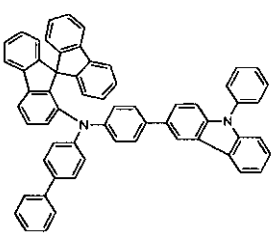
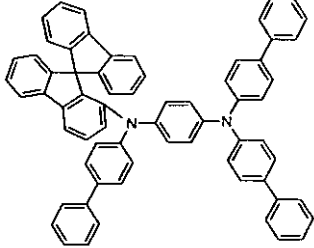
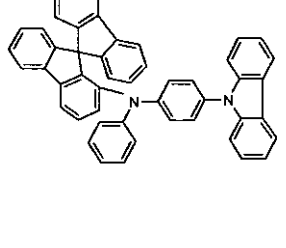
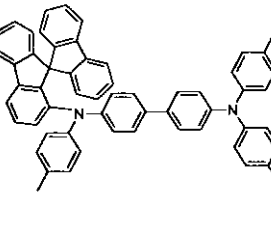
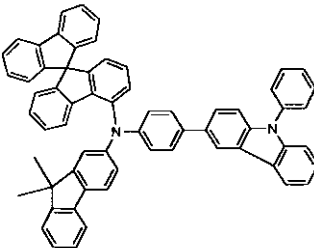
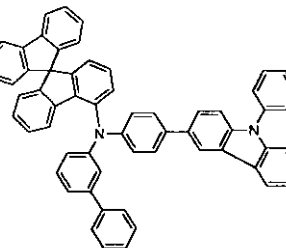
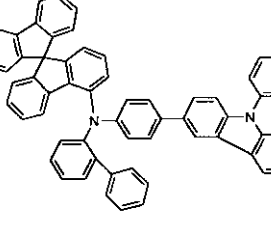
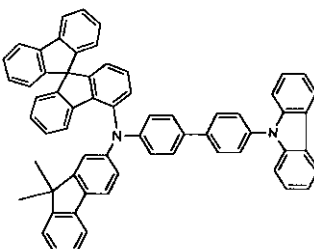
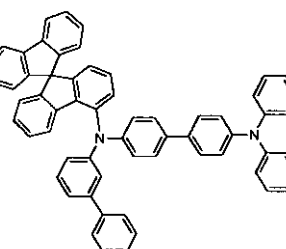
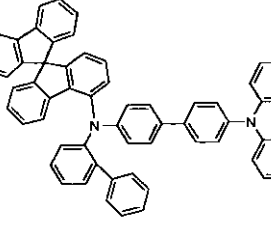
10

20

30

40

【化 15 - 17】

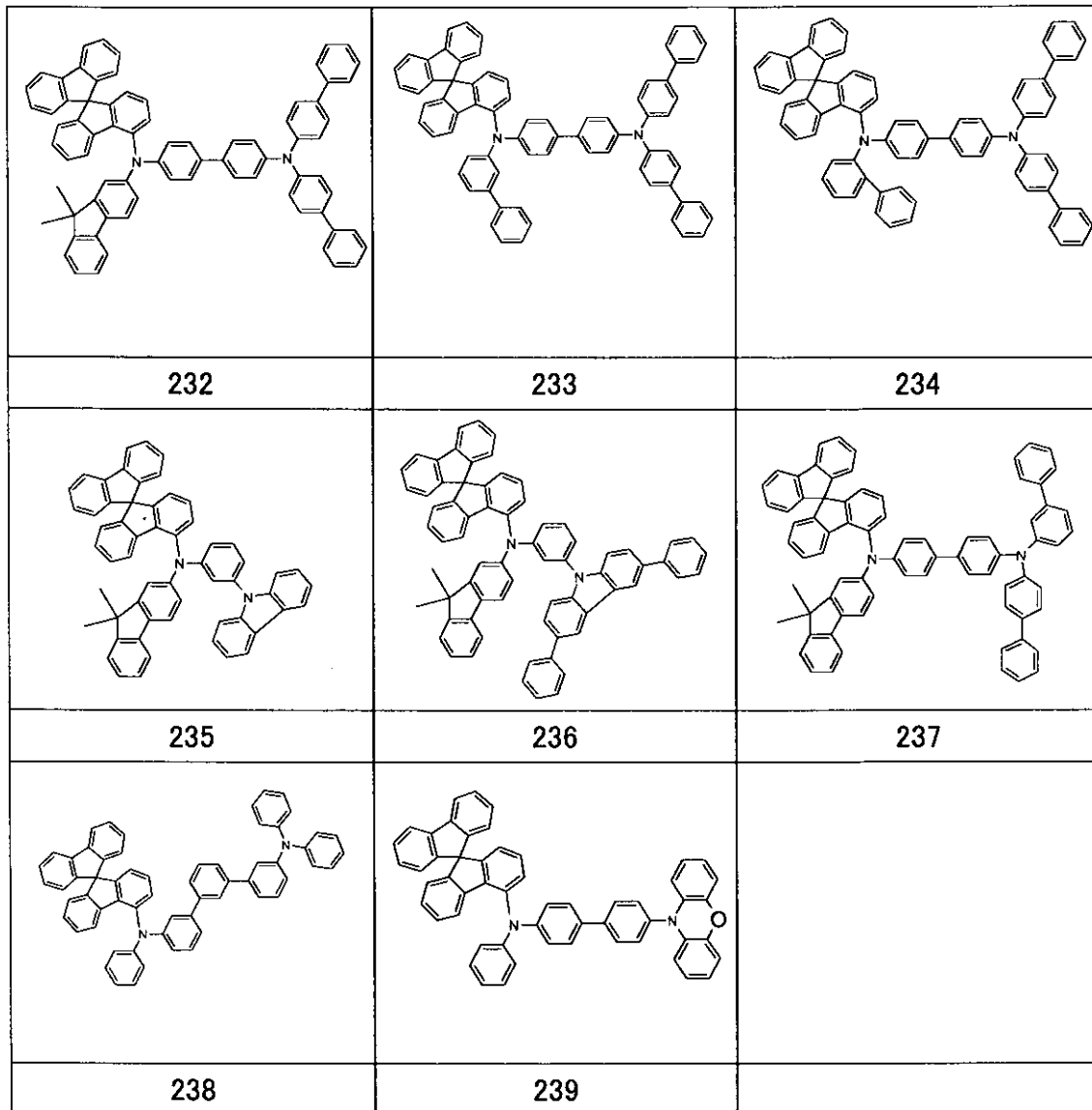
		
220	221	222
		
223	224	225
		
226	227	228
		
229	230	231

10

20

30

【化 15 - 18】



10

20

30

【0067】

本発明による化合物の合成は、先行技術により知られたプロセスと反応型たとえば、ハロゲン化反応、ブーフパルトカップリングおよびスズキカップリングにより、実行することができる。

【0068】

本発明の化合物の調製のための好ましい合成経路が、以下に示される。合成経路は、二個のカップリング反応を含む：第1にフルオレンもしくはスピロビフルオレン誘導体が、式 Ar^3-NH_2 (たとえば、本発明の式 (I) ~ (III) の化合物) のアミンと第1のブーフパルトカップリングで反応する。最後に、第2のブーフパルトカップリングが実行され、第2のアリールアミノもしくはカルバゾール基を含む部分を導入される。

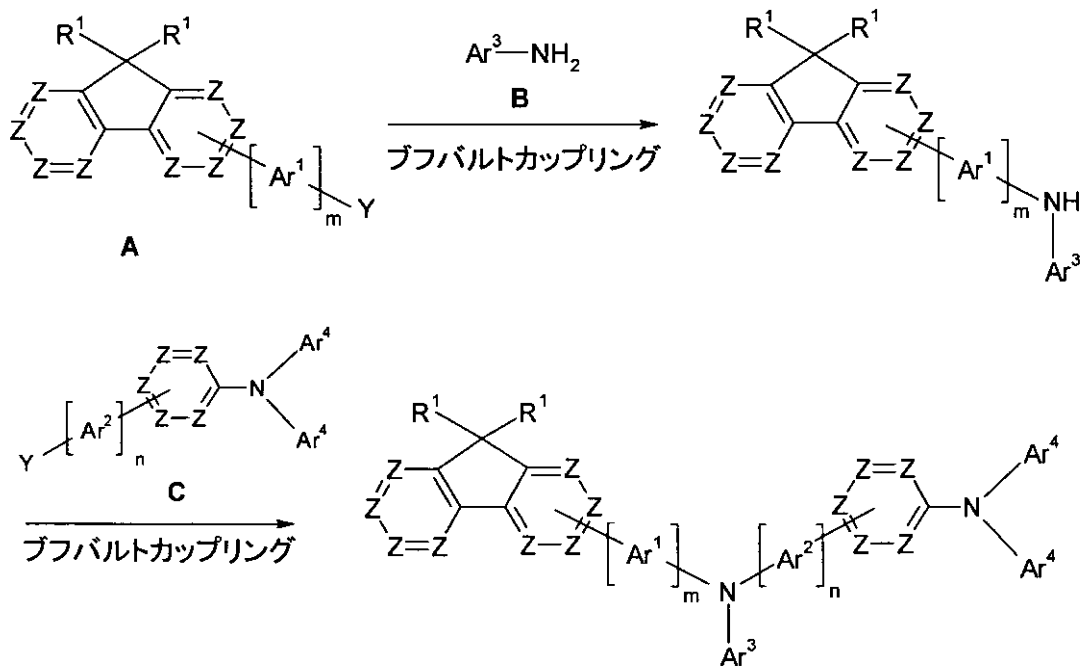
40

【0069】

合成経路は、式 (I) の化合物を参照する例により以下に示される (スキーム1)。しかしながら、本発明の式 (II) または (III) の化合物が、この合成経路により同様に調製できることも強調しなければならない。スピロビフルオレニル化合物は、示されたフルオレニル出発化合物と同様にまた使用され、その結果スピロビフルオレン単位を含む本発明の化合物が得られる。

【化 16】

スキーム 1:



10

20

Y = 脱離基、たとえば、ハロゲン

【0070】

本発明の化合物の合成に使用される出発化合物 A、B および C のための合成経路（たとえば、スキーム 1）は、当分野の当業者に知られている。さらに、いくつかの明確な合成プロセスが、実施例で詳細に説明される。

【0071】

したがって、本発明は、フルオレニルもしくはスピロピフルオレニル誘導体が、第 1 のカップリング反応でアリールアミノ化合物と反応し、得られた生成物が第 2 のカップリング反応でトリアリールアミノもしくはカルバゾール化合物と反応することを特徴とする、式 (I)、(II) または (III) の化合物の製造方法に関する。

30

【0072】

ここで、カップリング反応は、好ましくは、ブバルトカップリングである。

【0073】

上記記載の本発明の化合物、特に、たとえば、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、 dendriマーまたはポリマーの調製のためのモノマーとして使用することができる。ここで、オリゴマー化またはポリマー化は、好ましくは、ハロゲン官能基またはボロン酸官能基を介して生じる。

40

【0074】

したがって、本発明は、さらに、一以上の式 (I)、(II) または (III) の化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたは dendriマーに関し、ここで、ポリマー、オリゴマーまたは dendriマーへの結合は、R¹ により置換された式 (I)、(II) または (III) の化合物中で任意の所望の位置で局在化することができる。本発明の化合物の結合に応じて、化合物は、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖の構成部分または主鎖の構成部分である。本発明の意味でのオリゴマーは、少なくとも三個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明の意味でのポリマーは、少なくとも 10 個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明のポリマー、オリ

50

ゴマーまたは dendriマーは、共役、部分共役もしくは非共役であってよい。本発明のオリゴマーまたはポリマーは、直鎖、分岐鎖もしくは樹状であってよい。直鎖状に結合した構造においては、式 (I)、(II) または (III) の単位は、たがいに直接結合するか、または二価の基、たとえば、置換もしくは非置換アルキレンキ基により、ヘテロ原子により、または二価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により、たがいに結合してよい。分岐および樹状構造においては、三個以上の式 (I)、(II) または (III) の単位は、三価もしくは多価の基、たとえば、三価もしくは多価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により結合してもよく、分岐もしくは樹状オリゴマーまたはポリマーを生じる。上記記載したとおりの本発明の化合物に対する同じ選好が、オリゴマー、 dendriマーおよびポリマー中の式 (I)、(II) または (III) の繰り返し単位にあてはまる。

10

【0075】

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明によるモノマーは、さらなるモノマーとホモ重合するか共重合する。適切で好ましいモノマーは、フルオレン (たとえば、EP842208 もしくは WO2002/22026 にしたがう)、スピロビフルオレン (たとえば、EP707020、EP894107 もしくは WO2006/061181 にしたがう)、パラ-フェニレン (たとえば、WO1992/18552 にしたがう)、カルバゾール (たとえば、WO2004/070772 もしくは WO2004/113468 にしたがう)、チオフェン (たとえば、EP1028136 にしたがう)、ジヒドロフェナントレン (たとえば、WO 2005/014689 もしくは WO 2007/006383 にしたがう)、シス-およびトランス-インデノフルオレン (たとえば、WO2004/041901 もしくは WO2004/113412 にしたがう)、ケトン (たとえば、WO2005/040302 にしたがう)、フェナントレン (たとえば、WO2005/104264 もしくは WO2007/017066 にしたがう) または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよび dendriマーは、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、WO2007/068325 にしたがう) もしくは燐光金属錯体 (たとえば、WO2006/03000 にしたがう) 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、トリアリールアミン系のものをも通常含む。

20

【0076】

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

【0077】

本発明によるポリマーおよびオリゴマーは、一以上の型のモノマーの重合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 (I)、(II) または (III) の繰り返し単位を生じる。適切で好ましい重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-C または C-N 結合を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のものである：

30

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

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。

40

【0078】

したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマト重合、スチル重合またはハートウィッグ-ブフバルト重合により調製されることを特徴とする本発明によるポリマー、オリゴマーおよび dendriマーの調製方法に関する。本発明による dendriマーは、当業者に知られた方法によりもしくはそれに類似して調製することができる。適切な方法は、文献、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers"、Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Material

50

s 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。

【0079】

液相からの、たとえば、スピンコーティングによるまたは印刷プロセスによる式(I)、(II)または(III)の化合物の加工のためには、化合物の調合物を必要とする。これらの調合物は、たとえば、溶液、分散液もしくはミニエマルジョンであり得る。

【0080】

したがって、本発明は、さらに、少なくとも一つの式(I)、(II)または(III)の化合物または少なくとも一つの式(I)、(II)または(III)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溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物、特に、溶液、分散液もしくはミニエマルジョンに関する。この型の溶液を調製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、出願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。

10

【0081】

式(I)、(II)または(III)の化合物は、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)での使用のために適している。化合物は、置換に応じて、有機エレクトロルミネッセンス素子の種々の機能および/または層に使用される。化合物は、好ましくは、正孔輸送もしくは正孔注入層中で正孔輸送材料として、発光層でのマトリックス材料として、電子阻止材料として、励起子阻止材料としておよび/または中間層材料として使用される。

20

【0082】

したがって、本発明は、さらに、式(I)、(II)または(III)の化合物の電子素子での使用と一以上の式(I)、(II)または(III)の化合物を含む電子素子自体に関する。ここで、電子素子は、好ましくは、有機集積回路(O-IC)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機発光トランジスタ(O-LET)、有機太陽電池(O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(O-FQD)、発光電子化学電池(LEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)から選ばれ、特に、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)から選ばれる。特に、好ましくは、アノード、カソードと少なくとも一つの発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であり、ここで、発光層、正孔輸送層もしくは他の層であってよい少なくとも一つの有機層は、少なくとも一つの式(I)、(II)または(III)の化合物を含む。

30

【0083】

カソード、アノードおよび発光層に加えて、有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらなる層を含んでよい。これらは、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、電子障阻止、励起子阻止層、中間層、電荷生成層(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)および/または有機あるいは無機p/n接合を含んでもよい。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はなく、層の選択は使用される化合物と、特に、エレクトロルミネッセンス素子が蛍光であるか燐光であるかに常に依存することが指摘されねばならない。

40

【0084】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、複数の発光層をも含んでもよい。この場合に、これらの発光層は、特に、好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発し、青色および黄色、オレンジ色もしくは赤色発光することができる種々の発光化合物を、発光層に使用することができる。特に、好ましいものは、3層構造であり、すなわち、3個の発光層を有する構造であり、ここで、少なくとも一つのこれらの層は、少なく

50

とも一つの式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物を含み、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。)。代替としておよび/または追加的に、本発明の化合物は、正孔輸送層中または中間層中に存在してもよい。白色光の生成のためには、広波長範囲で発光する個々に使用されるエミッター化合物が、色発光する複数のエミッター化合物に代えて適し得ることに注意する必要がある。

【 0 0 8 5 】

式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物が、一以上の燐光ドーパントを含む電子素子中で使用されることが、本発明にしたがって、好ましい。ここで、化合物は、種々の層、好ましくは、正孔輸送層、正孔注入層または発光層中で使用することができる。しかしながら、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物は、本発明にしたがって、一以上の燐光ドーパントを含む電子素子に使用することもできる。

10

【 0 0 8 6 】

用語燐光ドーパントは、典型的には、光が、スピン禁制遷移、たとえば、励起三重項状態または比較的高いスピン量子数を有する状態、たとえば、五重項状態からの遷移により生じる化合物を包含する。

【 0 0 8 7 】

適切な燐光発光ドーパント (= 三重項エミッター) は、特に、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、加えて、20 より大きい原子番号、好ましくは、38 ~ 84 の原子番号、特に、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。使用される燐光発光ドーパントは、好ましくは、銅、モリブデン、タングステン、ルネウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。

20

【 0 0 8 8 】

本発明の目的のために、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、燐光化合物とみなされる。

【 0 0 8 9 】

上記の燐光ドーパントの例は、出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373およびUS2005/0258742により明らかにされている。一般的には、燐光発光 O L E D のために先行技術にしたがって使用され、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。当業者は進歩性を必要とすることなく、有機エレクトロルミネッセンス素子中で式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物と組み合わせて更なる燐光錯体を使用することもできよう。

30

【 0 0 9 0 】

適切な燐光エミッターの明確な例を、以下示す表からさらに得ることができる。

【 0 0 9 1 】

本発明の好ましい態様では、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物は、正孔輸送材料として使用される。化合物は、そこで、好ましくは、正孔輸送層および/または正孔注入層中で使用される。本発明の意味での正孔注入層は、アノードに直接隣接する層である。本発明の意味での正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間に位置する層である。正孔輸送層は、発光層に直接隣接してよい。式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物が、正孔輸送材料または正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物で、たとえば、F₄-TCNQとまたはEP1476881もしくはEP1596445に記載されるとおりの化合物でドーパされるのが好ましいかもしれない。本発明のさらに好ましい態様では、式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物は、US2007/0092755に記載されたとおりのヘキサアザトリフェニレン誘導体と組み合わせて、正孔輸送材料として使用される。ここで、ヘキサアザトリフェニレン誘導体は、特に、好ましくは、別の層中で使用される。式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物が、正孔輸送層中で正孔輸送材料とし

40

50

て使用されるならば、化合物は、正孔輸送層中で純粋材料として、すなわち100%の割合で使用されてもよいが、正孔輸送層中で一以上のさらなる化合物と組み合わせて使用されてよい。

【0092】

本発明のさらなる態様では、式(I)、(II)または(III)の化合物は、一以上のドーパント、好ましくは、燐光ドーパントと組み合わせてマトリックス材料として使用される。

【0093】

マトリックス材料とドーパントとを含む系中でのドーパントは、混合物中でのその割合がより少ない成分を意味するものと解される。対応して、マトリックス材料は、マトリックス材料とドーパントとを含む系中で、混合物中でのその割合がより多い成分を意味するものと解される。

10

【0094】

発光層中のマトリックス材料の割合は、この場合、蛍光発光層に対しては、50.0~99.9体積%、好ましくは、80.0~99.5体積%、特に、好ましくは、92.0~99.5体積%であり、燐光発光層に対しては、85.0~97.0体積%である。

【0095】

対応して、ドーパントの割合は、蛍光発光層に対しては、0.1~50.0体積%、好ましくは、0.5~20.0体積%、特に、好ましくは、0.5~8.0体積%であり、燐光発光層に対しては、3.0~15.0体積%である。

20

【0096】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、また、複数のマトリックス材料(混合マトリックス系)および/または複数のドーパントを含んでもよい。この場合にも、ドーパントは、一般的には、系中でのその割合がより少ないものであり、マトリックス材料は、系中でのその割合がより多いものである。しかしながら、個々の場合では、系中の個々のマトリックス材料の割合は、個々のドーパントの割合よりも少なくてもよい。

【0097】

本発明の好ましい態様では、式(I)、(II)または(III)の化合物は、混合マトリックス系の成分として使用される。混合マトリックス系は、好ましくは、二または三種の異なるマトリックス材料、特に、好ましくは、二種の異なるマトリックス材料を含む。ここで、二種の異なるマトリックス材料は、1:10~1:1の比で、好ましくは、1:4~1:1の比で存在してよい。混合マトリックス系は、一以上のドーパントを含んでもよい。ドーパント化合物または複数のドーパント化合物は、本発明にしたがって、全体としての混合物中、0.1~50.0体積%の割合を、好ましくは、全体としての混合物中、0.5~20.0体積%の割合を有する。対応して、マトリックス成分は、一緒になって、全体としての混合物中、50.0~99.9体積%の割合を、好ましくは、全体としての混合物中、80.0~99.5体積%の割合を有する。

30

【0098】

混合マトリックス系は、好ましくは、燐光有機エレクトロルミネッセンス素子中で使用される。

40

【0099】

混合マトリックス系のマトリックス成分として本発明の化合物と組み合わせて使用することができる、特に、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627もしくはWO 10/006680にしたがう芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドもしくは芳香族スルホキシドあるいはスルホン、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-ビスカルバゾリルピフェニル)または、WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 08/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/137725にしたがうバイポーラーマトリ

50

ックス材料、たとえば、WO 05/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 06/117052にしたがうアザポロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 10/015306、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 09/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 10/054729にしたがう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 10/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、WO 10/136109にしたがうインデノカルバゾール誘導体である。

【0100】

本発明の化合物を含む混合マトリックス系での使用のための好ましい燐光ドーパントは、以下の表に示される燐光ドーパントである。

【0101】

本発明のさらに好ましい態様では、式(I)、(II)または(III)の化合物は、中間層中で使用される。中間層は、好ましくは、複数の発光層、たとえば、各場合に赤色発光層、緑色発光層及び青色発光層を含む白色発光OLEDを含む有機エレクトロルミッセンス素子で使用される。中間層は、特に、好ましくは、2個の発光層の間に配置される。本発明の化合物を含む中間層は、本発明の好ましい態様にしたと、赤色発光層、緑色発光層及び青色発光層を含む白色発光OLEDの青色発光層と緑色発光層との間に配置される。ここで、青色発光層は、特に、好ましくは、蛍光層であり、緑色発光層は、燐光層である。

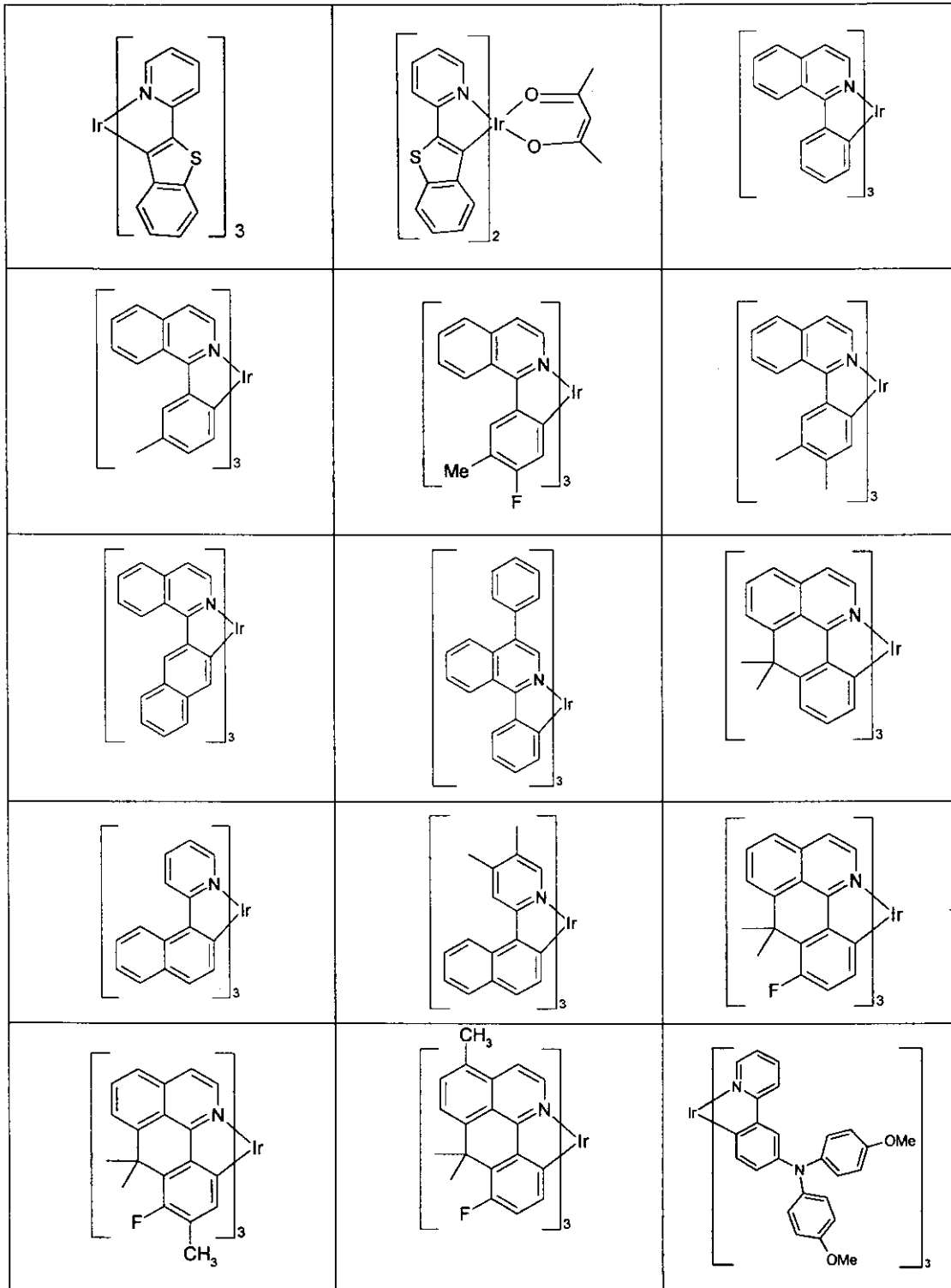
【0102】

以下の表に示される化合物は、特に、適切な燐光ドーパントである。

10

20

【化 17 - 1】



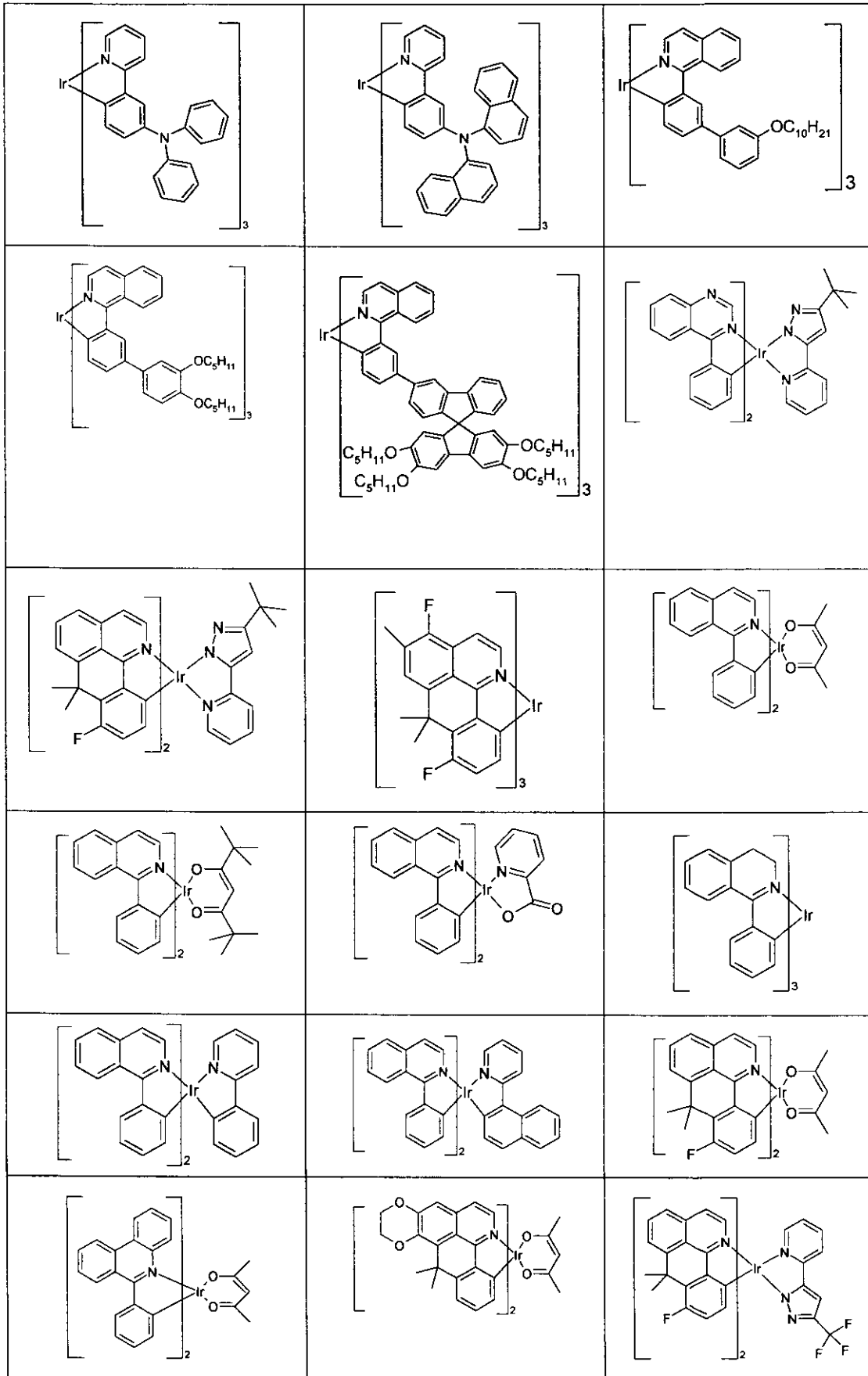
10

20

30

40

【化 17 - 2】



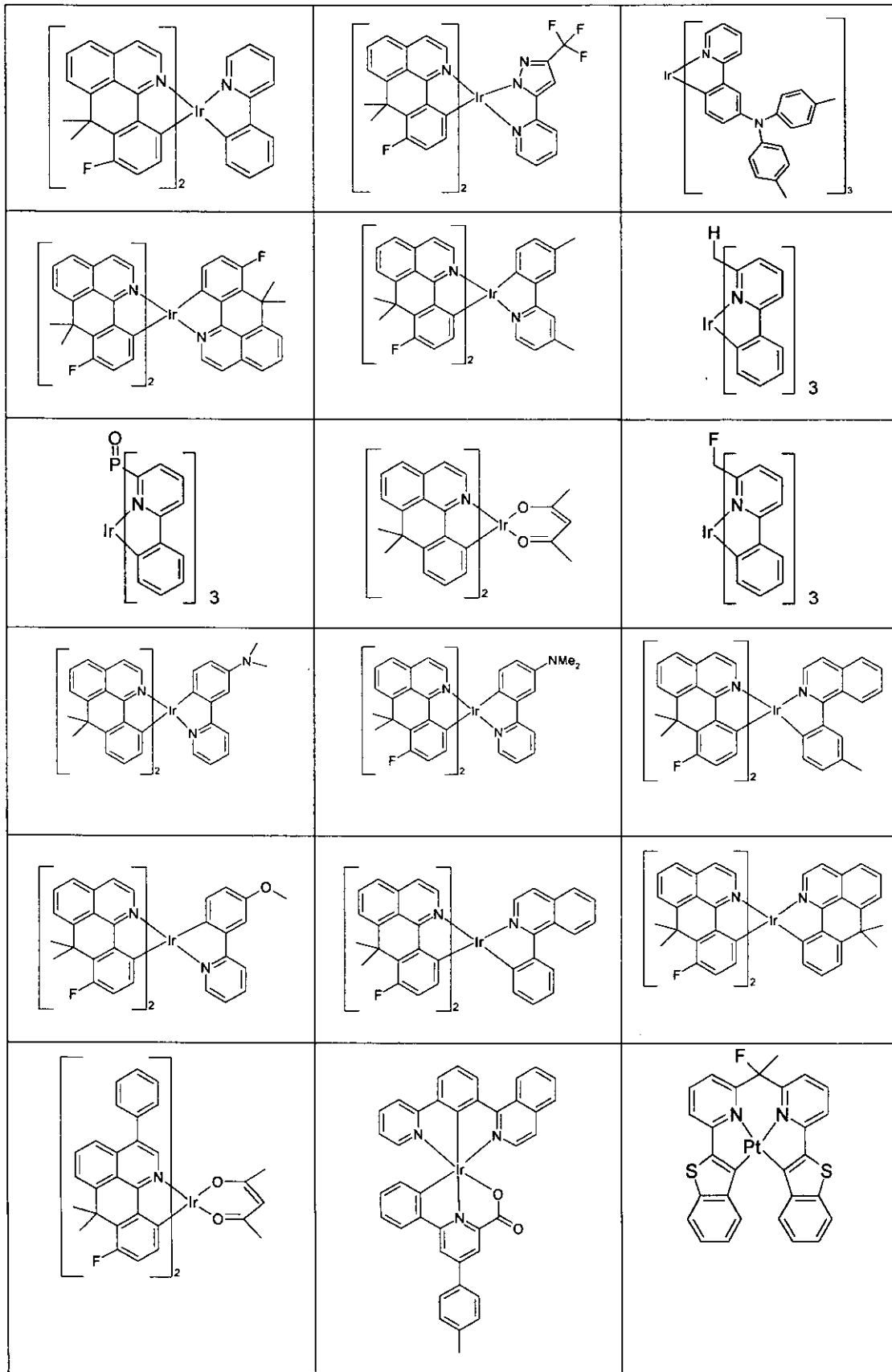
10

20

30

40

【化 17 - 3】



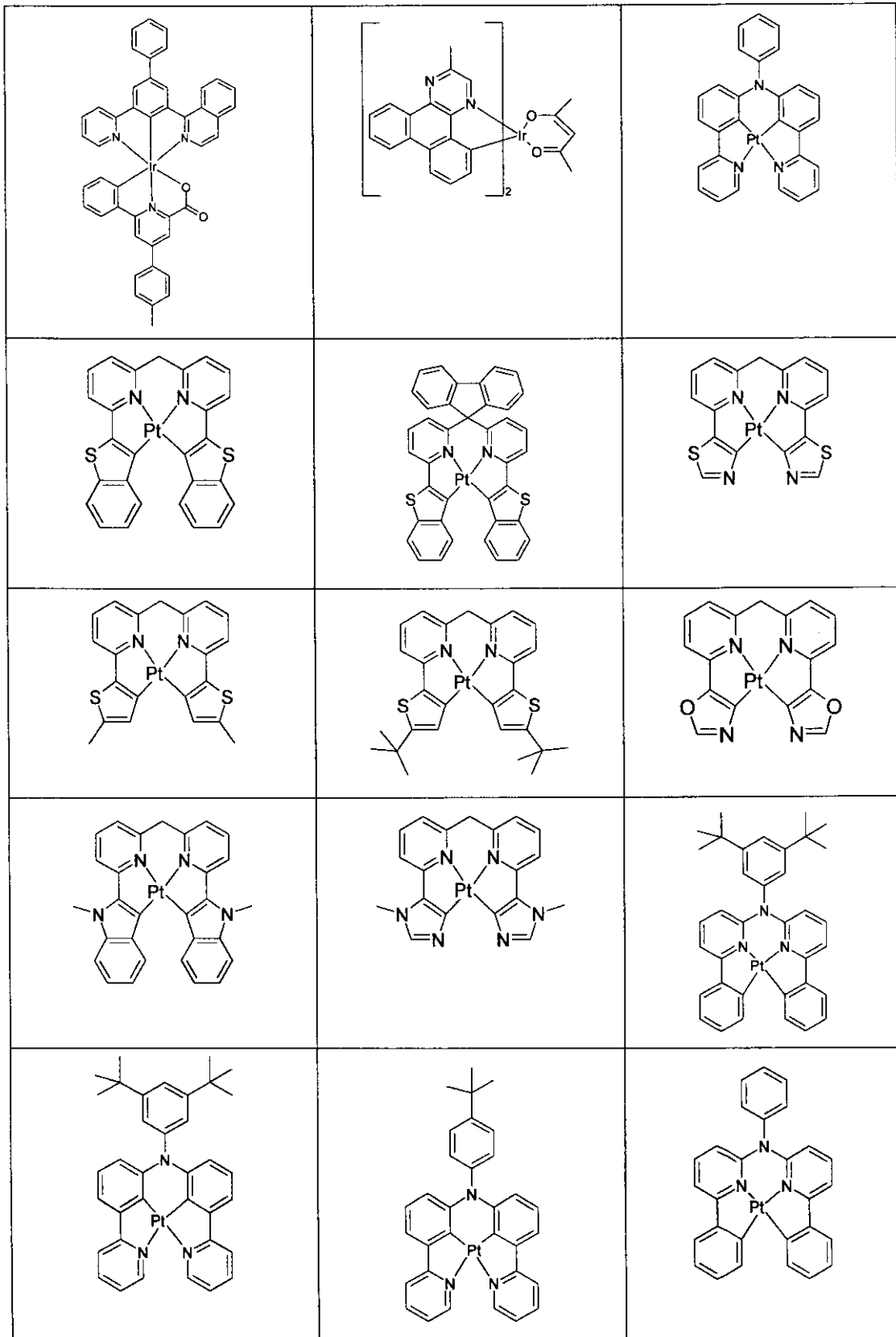
10

20

30

40

【化 17 - 4】



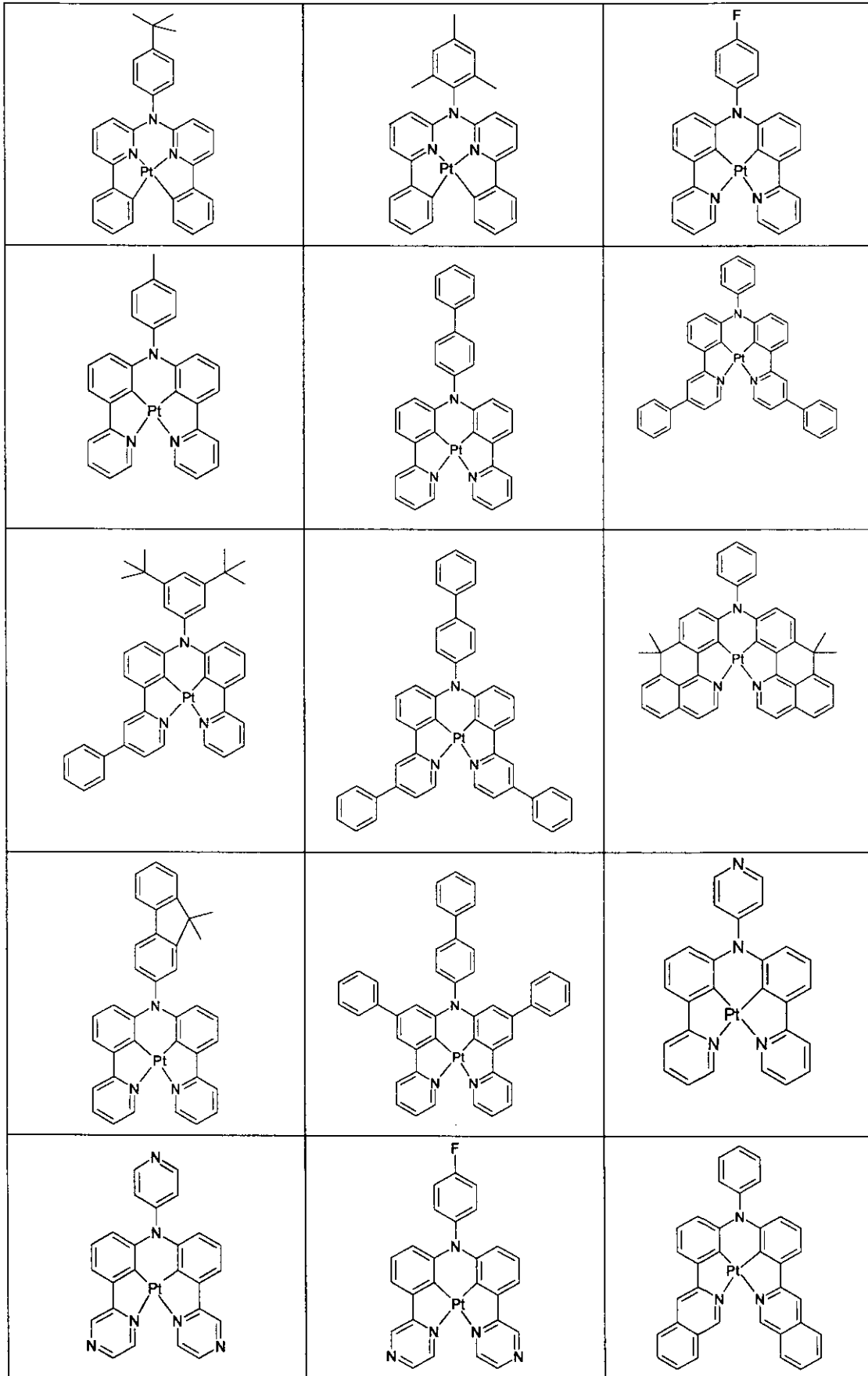
10

20

30

40

【化 17 - 5】



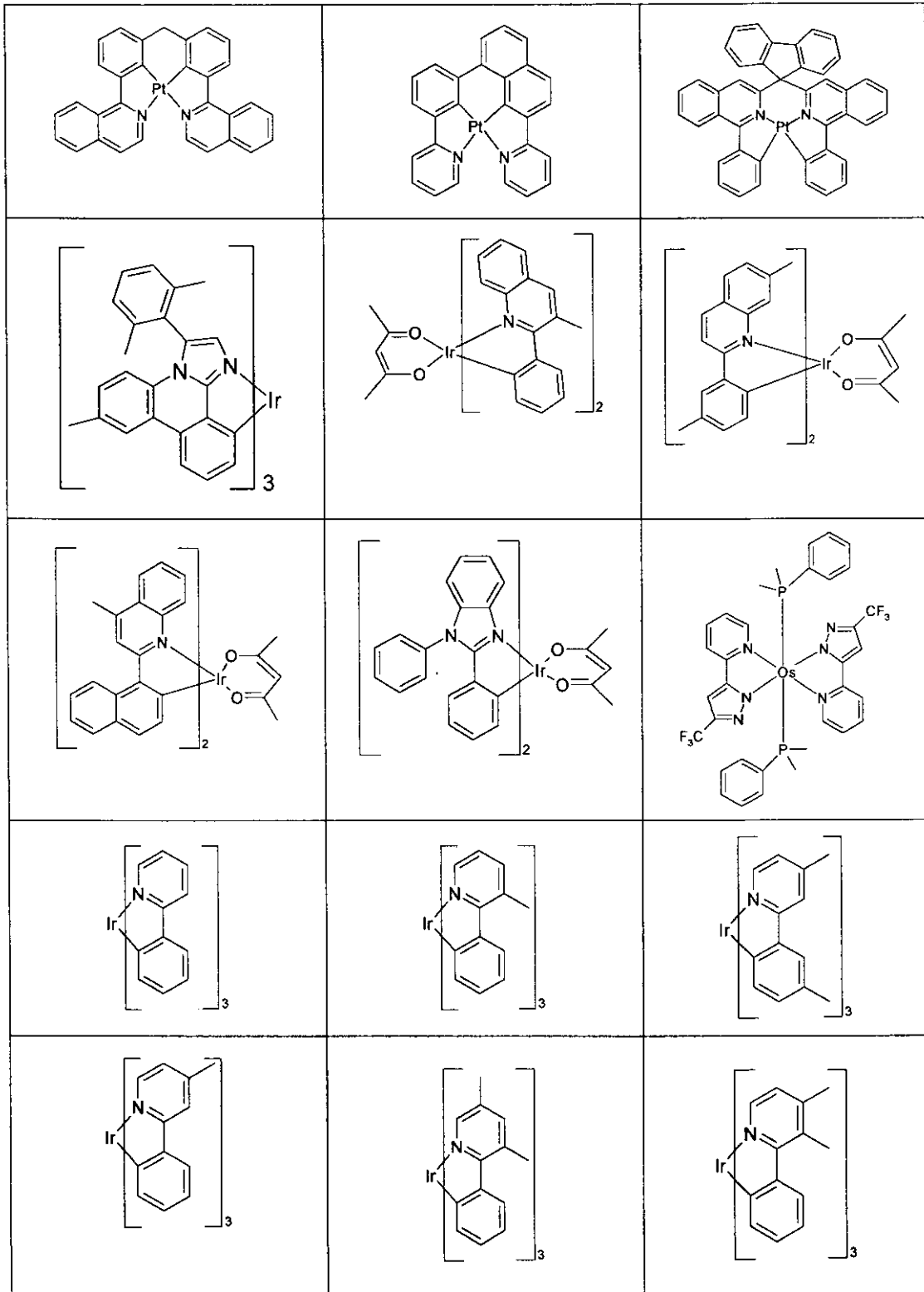
10

20

30

40

【化 17 - 6】



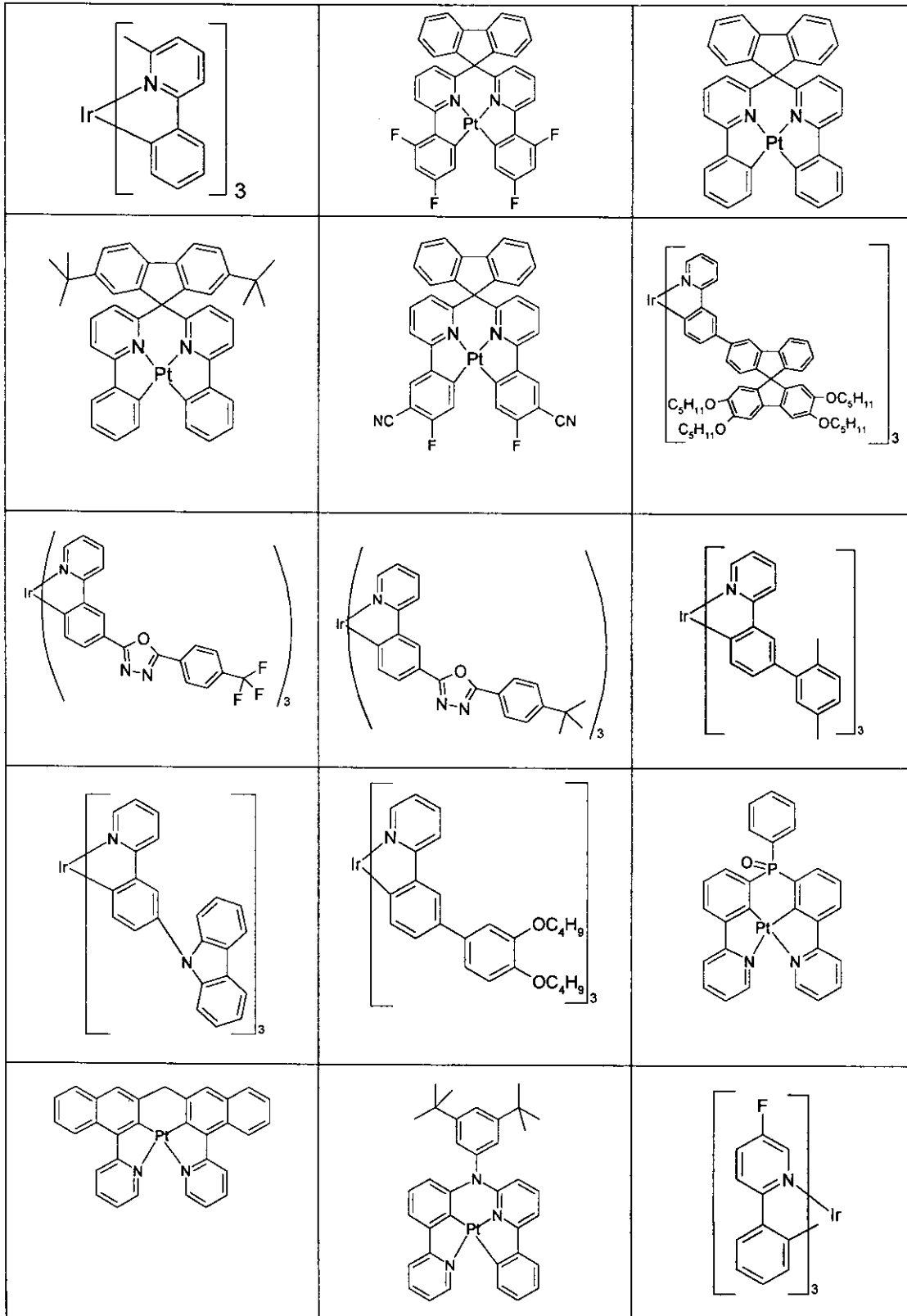
10

20

30

40

【化 17 - 7】



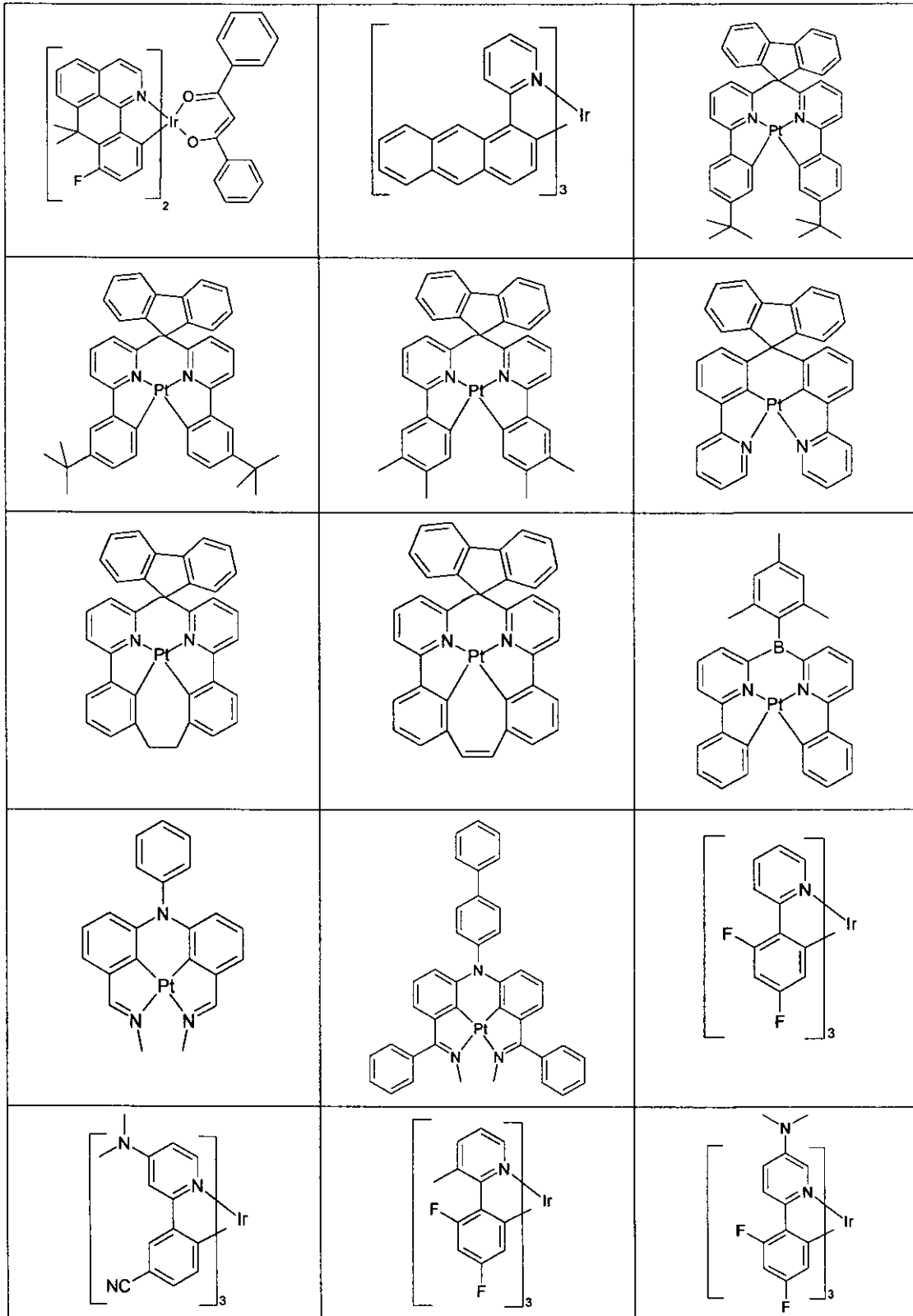
10

20

30

40

【化 17 - 8】



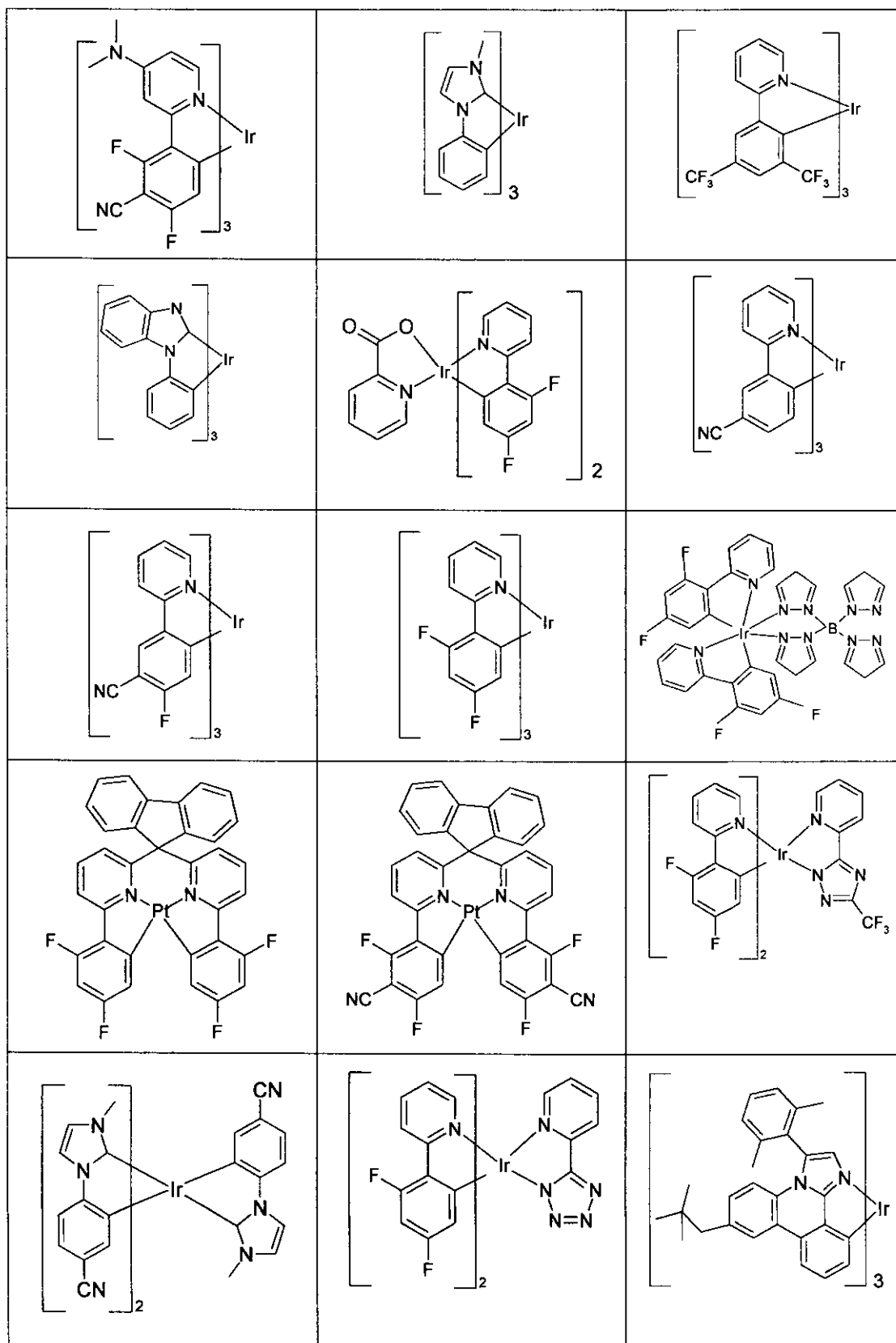
10

20

30

40

【化17-9】



10

20

30

40

【0103】

好ましい蛍光ドーパントは、アリールアミンのクラスから選ばれる。本発明の意味でのアリールアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも1個は、好ましくは、縮合環構造、特に、好ましくは、少なくとも14個の芳香族環原子を有する縮合環構造である。それらの好ましい例は、芳香族アントラセン

50

アミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミンもしくは芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、一個のジアリールアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、9-位で結合する化合物を意味するものと解される。芳香族アントラセンジアミンは、二個のジアリールアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、9,10-位で結合する化合物を意味するものと解される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミンおよびクリセンジアミンは、同様に定義され、ここで、ジアリールアミノ基は、好ましくは、ピレンに、1位もしくは1,6-位で結合する。さらに好ましい蛍光ドーパントは、たとえば、WO 2006/122630にしたがうインデノフルオレンアミンあるいはインデノフルオレンジアミン、たとえば、WO 2008/006449にしたがうベンゾインデノフルオレンアミンあるいはベンゾインデノフルオレンジアミン、および、たとえば、WO 2007/140847にしたがうジベンゾインデノフルオレンアミンあるいはジベンゾインデノフルオレンジアミンから選択される。さらに好ましいのは、WO 2010/012328に開示された縮合炭化水素である。

【0104】

適切な蛍光ドーパントは、さらに、JP 2006/001973、WO 2004/047499、WO 2006/098080、WO 2007/065678、US2005/0260442およびWO 2004/092111に開示されている。

【0105】

好ましくは、蛍光ドーパントのための適切なマトリックス材料は、種々のクラスの物質から選ばれる、好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461にしたがう2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンピニレン（たとえば、DPVBiもしくはEP 676461にしたがうスピロ-DPVBi）、ポリボダル金属錯体（たとえば、WO 2004/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 2004/058911にしたがう）、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 2005/084081およびWO 2005/084082にしたがう）、アトロプ異性体（たとえば、WO 2006/048268にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 2006/177052にしたがう）またはベンズアントラセン（たとえば、WO2008/145239）のクラスから選択される。特に、好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。非常に、特に、好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体のクラスから選択される。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合した化合物を意味するものと解される。

【0106】

燐光ドーパントのための好ましいマトリックス材料は、本発明の化合物に加えて、カルバゾール誘導体、（たとえば、CBP（N,N-ビスカルバゾリルピフェニル）またはWO2005/039246、US2005/0069729、JP 2004/288381、EP1205527もしくはWO2008/086851にしたがう化合物、トリアリールアミン、アザカルバゾール（たとえば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP 2005/347160にしたがう）、インドロカルバゾール誘導体（たとえば、WO 2007/063754もしくはWO2008/056746にしたがう）、ケトン（たとえば、WO 2004/093207もしくは2010/006680にしたがう）、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン（たとえば、WO 2005/003253にしたがう）、オリゴフェニレン、芳香族アミン（たとえば、US 2005/0069729にしたがう）、パイポラーマトリックス材料（たとえば、WO 2007/137725にしたがう）、シラン（たとえば、WO2005/111172にしたがう）、アザポロールもしくはボロン酸エステル（たとえば、WO 2006/117052にしたがう）、トリアジン誘導体（たとえば、WO2010/015306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746）にしたがう）、亜鉛錯体（たとえば、WO 2009/062578にしたがう）、アルミニウム錯体（たとえば、BAIq）、たとえば、WO2010/054730にしたがうジアザシロールおよびテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO2010/0136109およびWO2011/000455にしたがうインデノカルバゾール誘導体、

たとえば、WO2010/054730にしたがう、ジアザホスホールである

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送層中で、または電子輸送層中で使用することができる適切な電荷輸送材料は、たとえば、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010に開示された化合物または先行技術によりこれらの層に使用される他の材料である。

【0107】

カソードは、好ましくは、低い仕事関数を有する金属、種々の金属を含む金属合金もしくは多層構造、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド金属（たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）を含む。また、適切なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を含む合金、たとえば、マグネシウムと銀を含む合金である。多層構造の場合、たとえば、AgあるいはAlのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を前記金属に加えて使用することもでき、たとえば、Ca/Ag、Ba/AgもしくはMg/Agのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましいかもしれない。この目的のために適切なものは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である（たとえば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等）。さらに、リチウムキノリナート（LiQ）をこの目的のために使用することができる。この層の層厚は、好ましくは、0.5～5nmである。

10

【0108】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5eVより高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属であり、他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）も好ましいかもしれない。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（有機太陽電池）もしくは光のアウトカップリング（OLED、O-laser）の何れかを可能とするために、透明または一部透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、インジウム錫酸化物（ITO）もしくはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに好ましいものは、伝導性のドーパされた有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。

20

30

【0109】

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

【0110】

好ましい態様では、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより適用され、材料は、10⁻⁵mbar未満、好ましくは、10⁻⁶mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空気相堆積されることを特徴とする。しかしながら、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、10⁻⁷mbar未満でも可能である。

【0111】

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

40

【0112】

更に、好ましい有機エレクトロルミネセンス素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷あるいはオフセット印刷、特に、好ましくは、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）、あるいはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。可溶性の式（I）、（II）または（III）の化合物が、こ

50

の目的のために必要である。高い溶解性は、化合物の適切な置換により達成することができる。

【0113】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造のために、一以上の層を溶液からまた一以上の層を昇華プロセスにより適用することが、さらに、好ましい。

【0114】

一以上の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は、照明用途の光源として、医療および/または化粧用途（たとえば、光治療）の光源として、表示装置において使用することができる。

【0115】

本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関して、素子の良好な性能、低い駆動電圧と長い寿命をもたらすという事実により、特に、特徴付けられる。

【0116】

さらに、化合物は、酸化安定性であり、温度安定性であり、たとえば、溶液からの加工もしくは気相からの加工と電子素子での使用のために有利である。

【0117】

さらに、化合物は、特に、燐光エミッター化合物と組み合わせたの発光層での使用に関して極めて望ましい高い励起三重項準位を有する。特に、化合物は、対応する2-フルオレニル誘導体と比べてより高い励起三重項準位を有する。

【0118】

さらに、化合物は、特に、正孔輸送材料もしくは正孔注入材料としての使用に関して極めて望ましい高い正孔移動性を有する。

【0119】

本発明は、次の例を使用することにより、より詳細に説明されるが、本発明は例により限定されるものではない。

【0120】

例

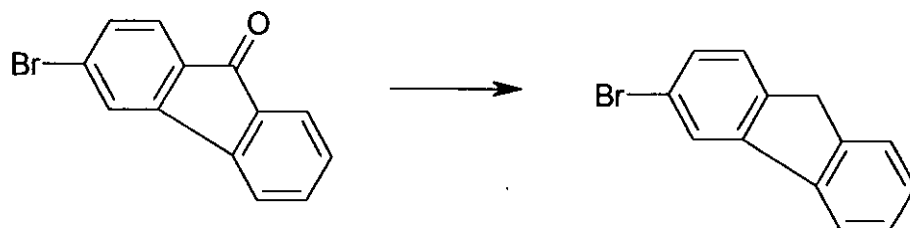
本発明による化合物1～13の合成

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。出発物質は、アルドリッチ (ALDRICH) あるいは ABCR から購入することができる（酢酸パラジウム (II)、トリ-*o*-トリルホスフィン、無機物、溶媒）。3-プロモフルオレンの合成と (Tetrahedron, 51,7, 2039-54; 1995) と3-プロモフルオレンは、ビスフェニル-4-イル-(4'-プロモビフェニル-4-イル)アミンの合成 (JP2010-111605) と同様に、文献 (Tetrahedron Letters, 51,37, 4894-4897; 2010) にしたがって実行することができる。

【0121】

前駆体 A : 3-プロモ-9H-フルオレン

【化18】



【0122】

49 ml (1000ミリモル)の水素化ヒドラジンと3gの新たに調製されたラネーニケルが、激しく攪拌された1000mlのトルエンと2000mlのエタノールの混合物中の64g (250ミリモル)の3-プロモフルオレンの還流懸濁液に添加される。還流下2時間後、混合物は冷却され、溶媒は真空除去され、残留物は、暖クロロホルムで1000mlにされ、溶液はシリカゲルで濾過され、透明な溶液は100mlまで蒸発され、300mlのエタノールが添加される。混合物が12時間静置された後、無色の結晶が吸引

10

20

30

40

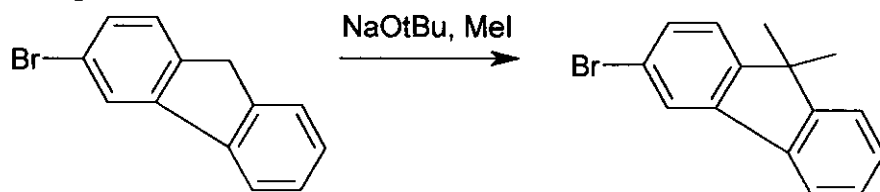
50

濾過され、引き続きクロロホルム/エタノールから二度再結晶化される。収率：60 g (240ミリモル)、理論値の98%；¹H-NMRによる純度97%。

【0123】

前駆体 B：3-ブromo-9,9-ジメチル-9H-フルオレン

【化19】



10

【0124】

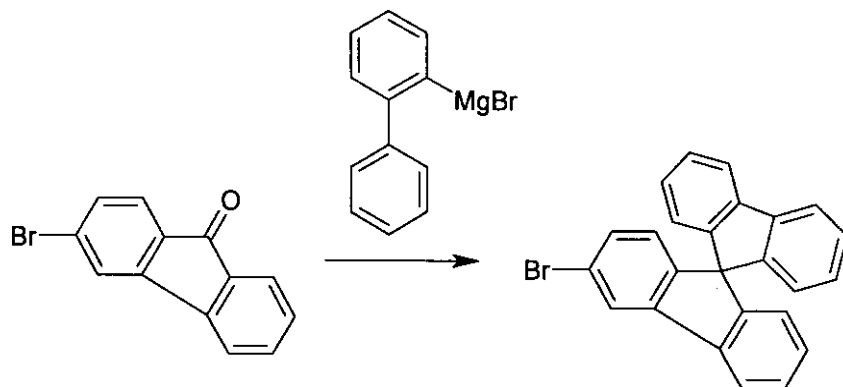
37 g (152ミリモル)の3-ブromo-9H-フルオレンが、加熱により乾燥されたフラスコ中の600 mlの無水DMSO中に溶解される。43.9 g (457ミリモル)のNaOtBuが室温で添加される。懸濁液は、今や青色であり、80の内部温度にもたらされる。この温度で、64.8 g (457ミリモル)のヨードメタンが、内部温度が90を超えない様な速度で溶液に滴下される(時間：約30分)、溶液は、今や紫色である。パッチは、内部温度80~90でさらに30分間保持され、次いで、1500 mlの氷水中に注がれ、約20分間攪拌される。沈殿した固形物は吸引濾過され、約200 mlのH₂Oとメタノールで連続的に洗浄される。収率：39 g (144ミリモル)、理論値の96%；¹H-NMRによる純度95%。

20

【0125】

前駆体 C：3-ブromo-9,9'-スピロピフルオレン

【化20】



30

【0126】

500 mlの無水ジエチルエーテル中の9.9 g (400ミリモル)のマグネシウム粉から調製されたグリニャール試薬と2-ブromoピフェニルが、100 mlの無水ジエチルエーテル中の103 g (400ミリモル)の3-ブromo-9-フルオレンの沸騰溶液に2時間に亘り滴下される。添加が終わると、混合物はさらに3時間沸点で加熱される。一晚冷却後、析出した沈殿物は吸引濾過され、冷エーテルで洗浄される。残留物は、250 mlの氷水中の15 gの塩化アンモニウム溶液中で加水分解される。1時間後、生成したアルコールは、吸引濾過され、水で洗浄され、乾燥吸引される。

40

【0127】

閉環反応のために、無水フルオレノールが、3滴の濃塩酸の添加後、100 mlの氷酢酸中で6時間煮沸される。混合物は、一晚結晶化され、生成した生成物は吸引濾過され、氷酢酸と水で洗浄される。収率：141 g (356ミリモル)、理論値の95%；¹H-NMRによる純度96%。

【0128】

前駆体 D：9,9-ジメチル-9,9'-スピロピフルオレン-3-ボロン酸の合成

【化21】



【0129】

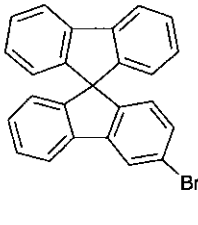
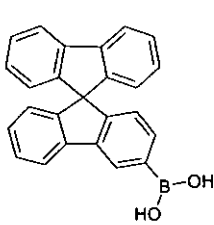
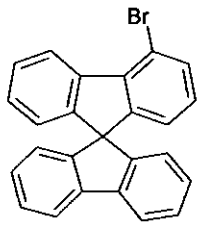
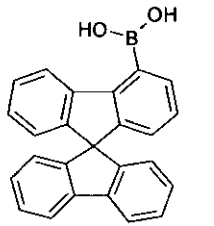
70 g (259ミリモル)の3-ブromo-9,9'-ジメチル-9H-フルオレンが、1500 mlの無水THF中に溶解され、シクロヘキサン中の135 ml (337ミリモル)のn-ブチルリチウムの2.5 M溶液が、-70 で滴下され、1時間後、37 mlのトリメチルボレート(336ミリモル)が、滴下される。混合物は1時間かけて室温までもたらされ、溶媒が除去される。残留物は、¹H-NMRにより均一であり、さらなる精製をすることなく引き続く反応に使用される。収率は55 g (230ミリモル)で、理論値の90%に対応する；。

10

【0130】

前駆体EとFが、同様にして得られる。

【化22】

例	出発物質1	生成物	収率
E			88%
F	 1161009-88-6		69%

20

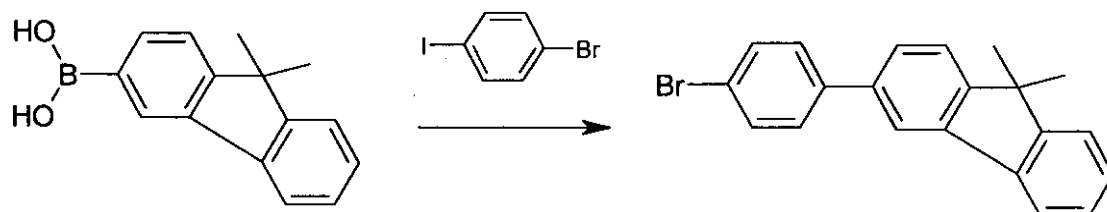
30

【0131】

前駆体G：3-(4-ブromoフェニル)-9,9'-ジメチル-9Hフルオレン

40

【化23】



【0132】

45 g (190ミリモル)の9,9'-ジメチル-9,9'-スピロピフルオレン-3-ボロン酸、53

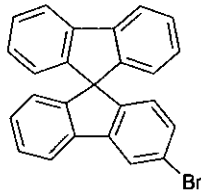
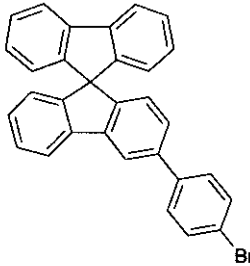
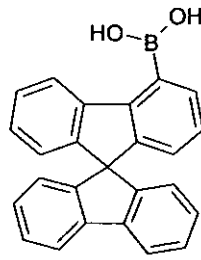
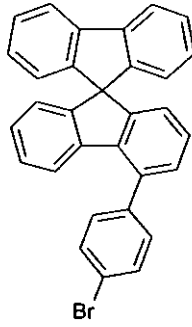
50

g (190ミリモル)のヨードプロモベンゼンと13g (123ミリモル)の炭酸ナトリウムが、180mlのトルエン、180mlのジオキサンと60mlの水中に懸濁される。3.0mg (2.6ミリモル)のPd(PPh₃)₄が、この懸濁液に添加され、反応混合物は、還流下16時間加熱される。冷却後、有機相は分離され、シリカゲルで濾過され、200mlの水で3度洗浄され、引き続き蒸発乾固される。残留物はトルエンからおよびジクロロメタン/イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。純度は99.9%である。収率は51g (147ミリモル)で、理論値の78%に対応する；。

【0133】

前駆体HとIが、同様にして得られる。

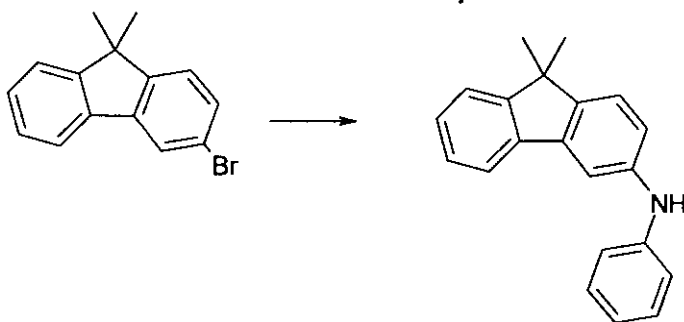
【化24】

例	出発物質1	生成物	収率
H			81%
I			66%

【0134】

前駆体J：(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-3-イル)フェニルアミンの合成

【化25】



【0135】

50g (183ミリモル)の3-プロモ-9,9-ジメチル-9Hフルオレン、20ml (220ミリモル)のアニン、1.5g (2.7ミリモル)のDPPF、0.5gの酢酸パラジウム(II)と45g (486ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドが、保護ガス雰囲気下、1.5lのトルエン中で、18時間煮沸加熱される。混合物は、引き続きトルエン

10

20

30

40

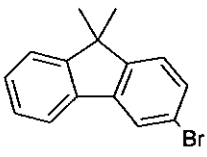
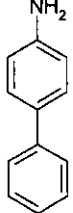
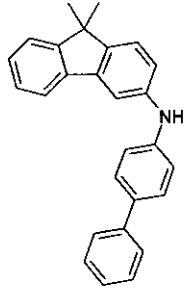
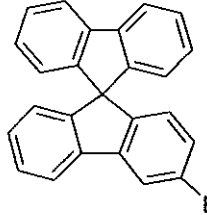
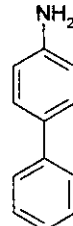
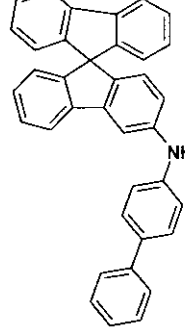
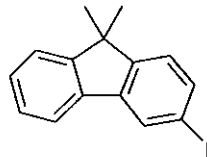
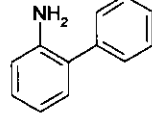
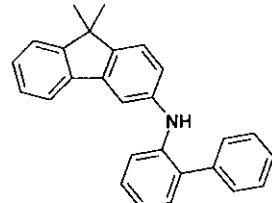
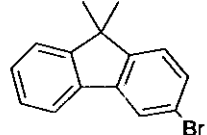
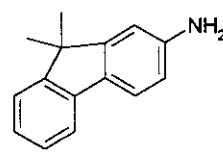
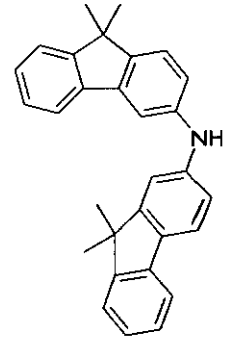
50

と水との間で分画され、 Na_2SO_4 で乾燥され、回転蒸発器中で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/酢酸エチルから再結晶化される。収率は、31.2g (110ミリモル、52%)である。収率：46g (165ミリモル)、理論値の78%； $^1\text{H-NMR}$ による純度97%。

【0136】

化合物K～Xが、同様にして得られる。

【化26-1】

例	出発物質 1	出発物質 2	生成物	収率
K		 3315-50-2		81%
L		 3315-50-2		85%
M		 90-41-5		73%
N		 108714-73-4		75%

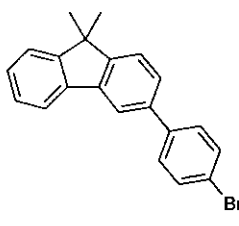
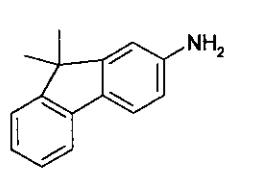
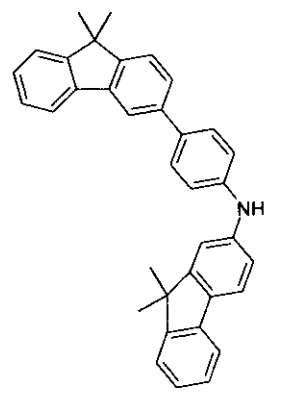
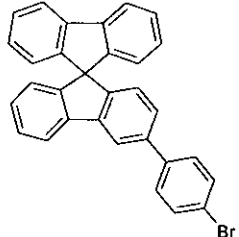
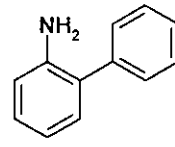
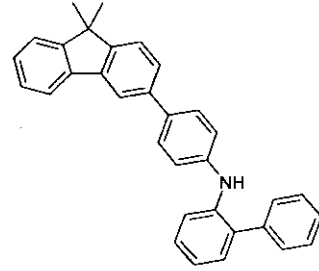
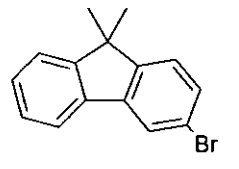
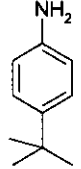
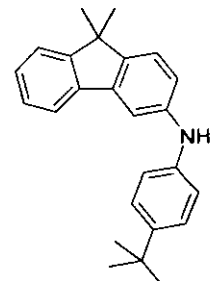
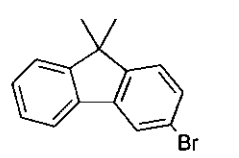
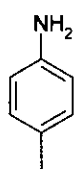
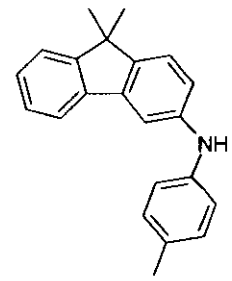
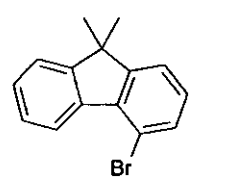
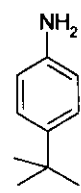
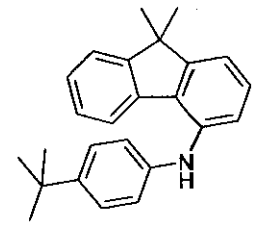
10

20

30

40

【化 2 6 - 2】

O				70%
P				71%
Q				86%
R				89%
S	 942615-32-9			72%

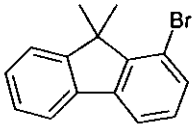
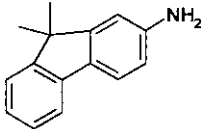
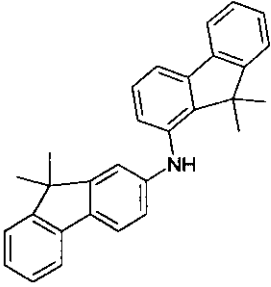
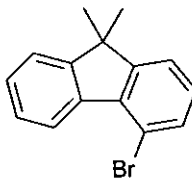
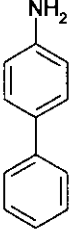
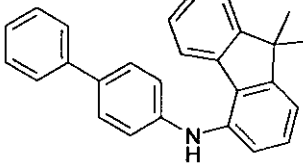
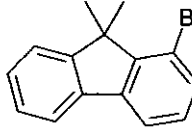
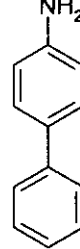
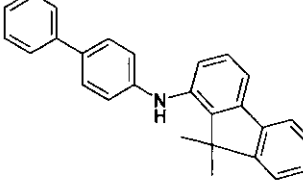
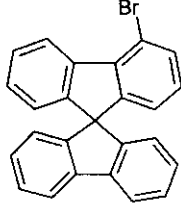
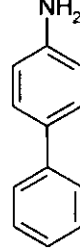
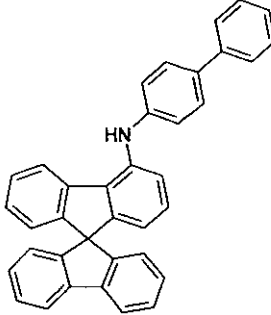
10

20

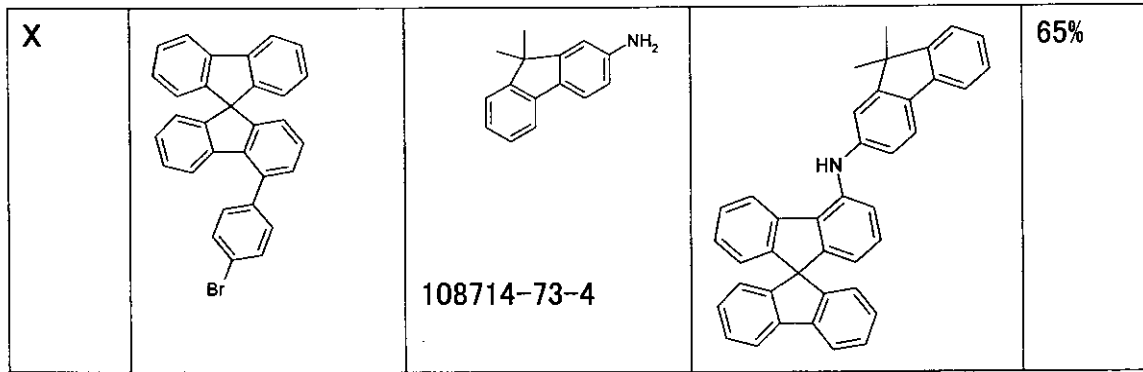
30

40

【化 2 6 - 3】

T	 1225053-54-2		 75%	10
U	 942615-32-9	 3315-50-2	 79%	20
V	 942615-32-9	 3315-50-2	 72%	30
W	 3315-50-2	 3315-50-2	 70%	40

【化26-4】

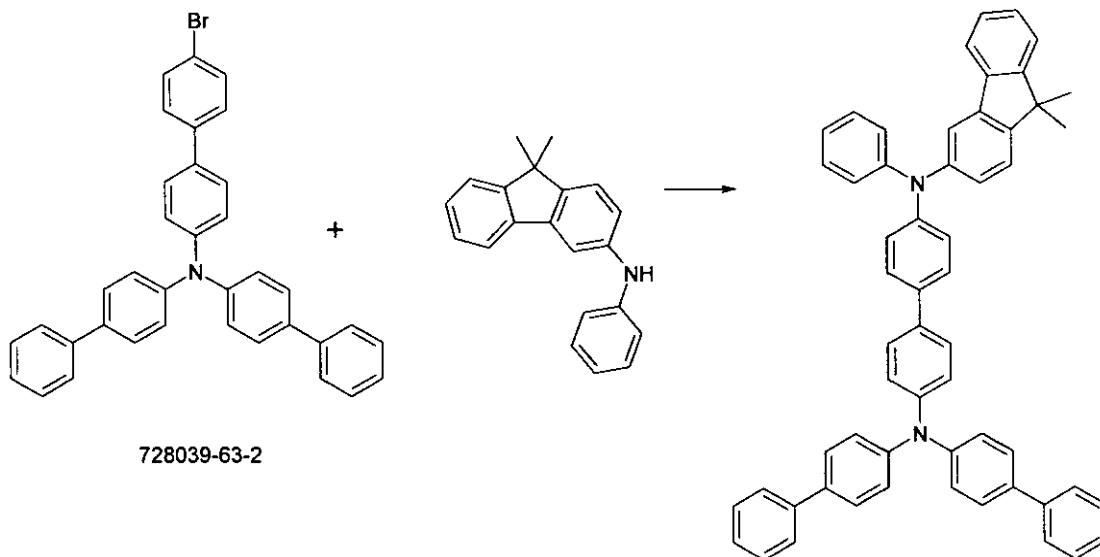


10

【0137】

例 化合物 1 :

【化27】



20

【0138】

1000 ml のジオキサン中の、48 g (87ミリモル) のビスピフェニル-4-イル-(4'-プロモピフェニル-4-イル)アミンと23 g (80ミリモル) の(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-3-イル)フェニルアミンの脱気溶液が、1時間、 N_2 で飽和される。ついで、まず、0.9 ml (4.3ミリモル) の $P(tBu)_3$ 、ついで、0.48 g (2.1ミリモル) の酢酸パラジウム (II) が溶液に添加される。固形の状態の12.6 g (131ミリモル) の NaO^tBu が引き続き添加される。反応混合物は、還流下18時間加熱される。室温まで冷却後、1000 ml の水が、注意深く添加される。有機相は、4 × 50 ml の水で洗浄され、 $MgSO_4$ で乾燥され、溶媒が真空除去される。純粋な生成物が再結晶化と最後の昇華により得られる。収率：46 g (61ミリモル)、理論値の71% ; HPLCによる純度99.9%。

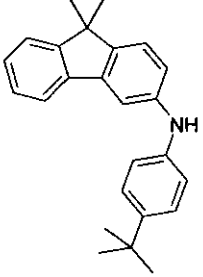
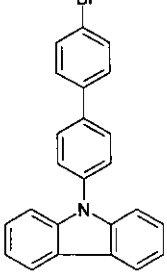
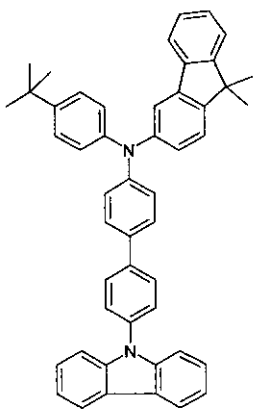
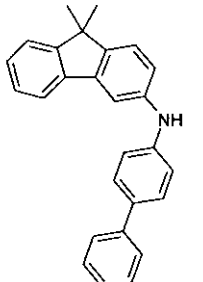
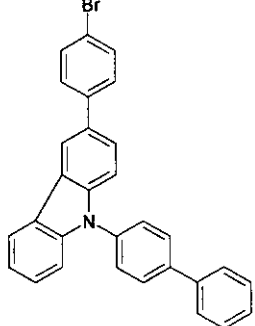
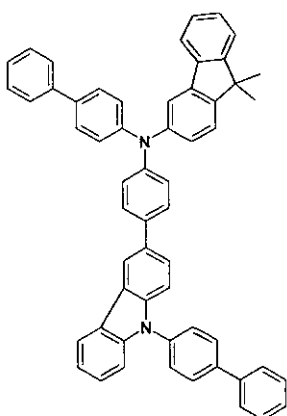
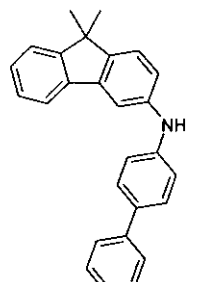
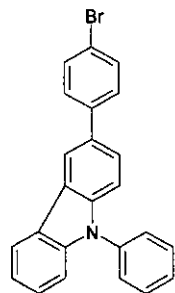
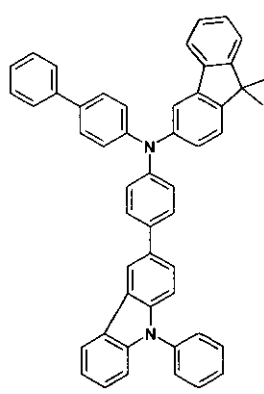
30

40

【0139】

化合物 2 ~ 18 が、同様にして得られる。

【化 2 8 - 1】

例	出発物質 1	出発物質 2	生成物	収率
2		 212385-73-4		83%
3		 1028648-25-0		80%
4		 1028647-93-9		84%

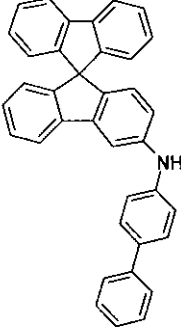
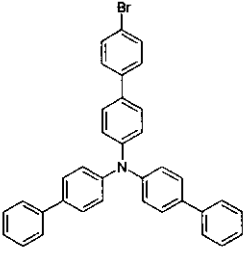
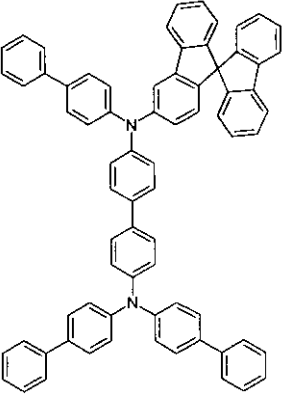
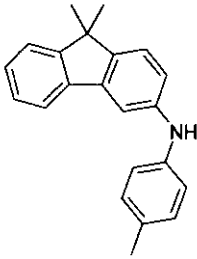
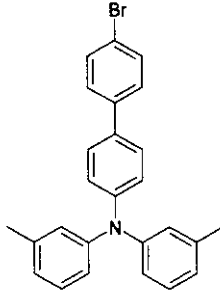
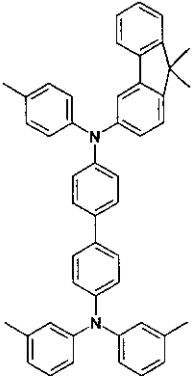
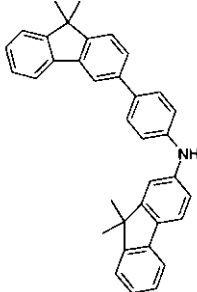
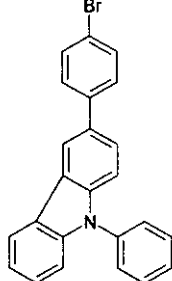
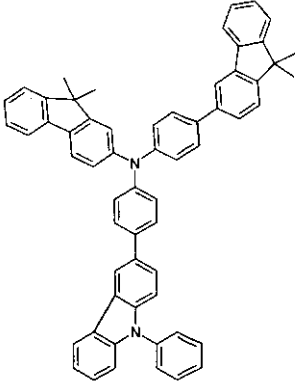
10

20

30

40

【化 2 8 - 2】

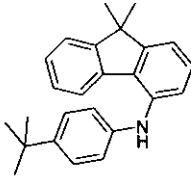
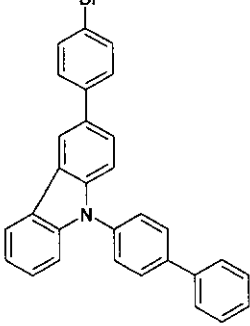
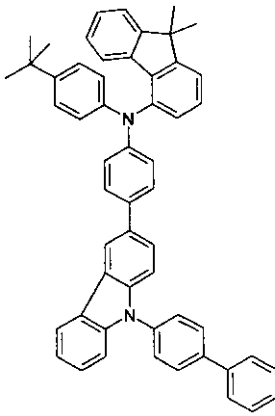
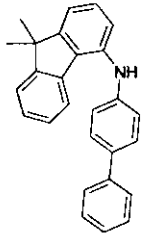
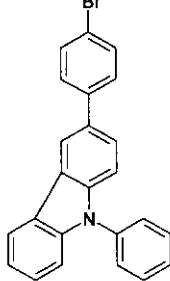
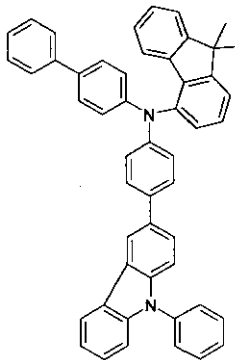
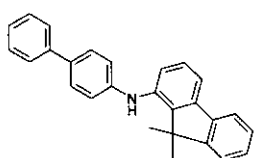
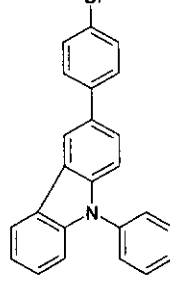
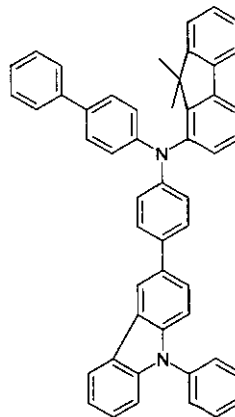
5		 728039-63-2		80%
6		 765271-17-8		77%
7		 1028647-93-9		72%

10

20

30

【化 2 8 - 3】

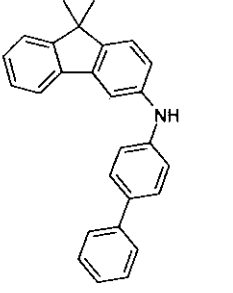
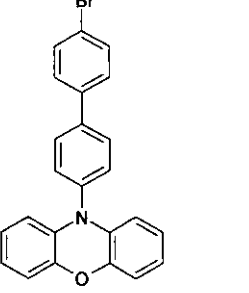
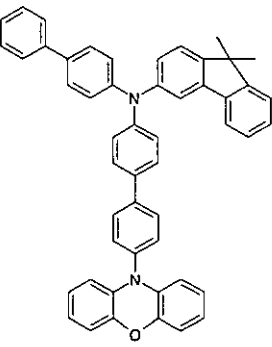
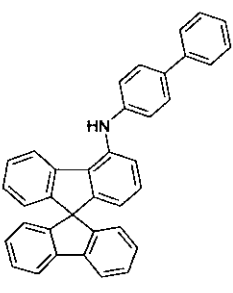
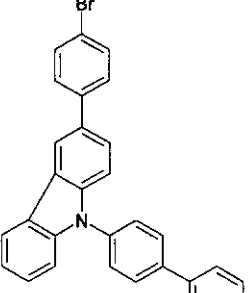
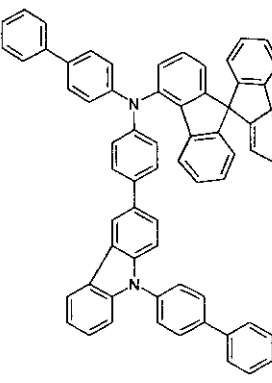
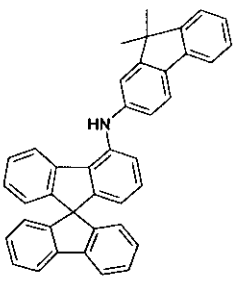
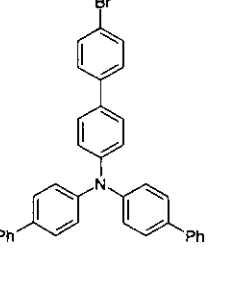
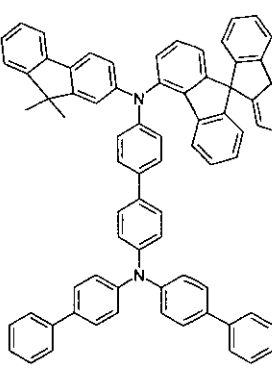
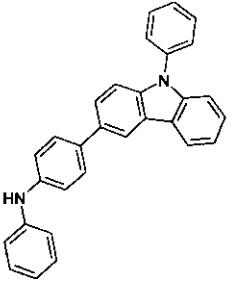
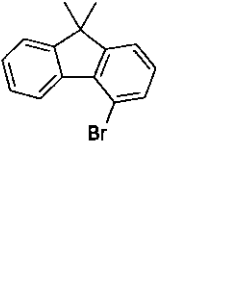
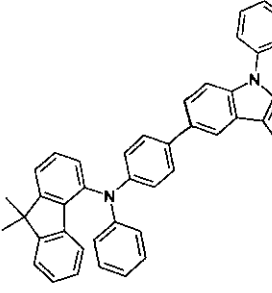
8		 1028648-25-0		65%
9		 1028647-93-9		84%
10		 1028647-93-9		78%

10

20

30

【化 2 8 - 4】

11		 308144-66-3		69%
12		 1028648-25-0		63%
13		 728039-63-2		73%
14	 1072194-21-8	 942615-32-9		76%

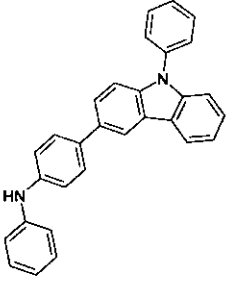
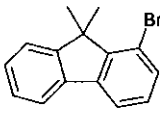
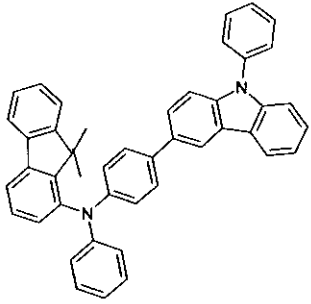
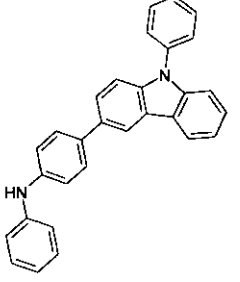
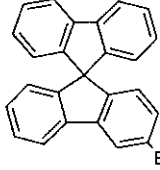
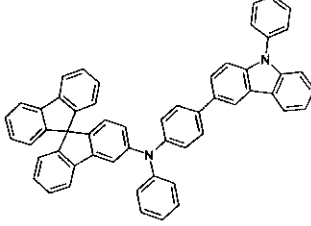
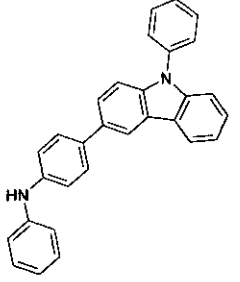
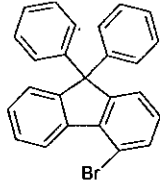
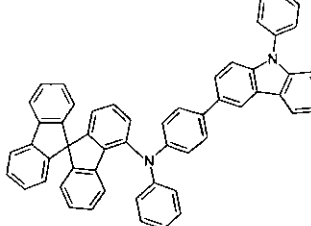
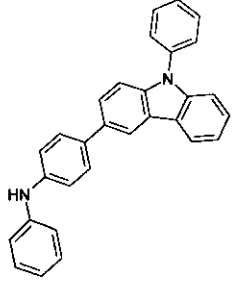
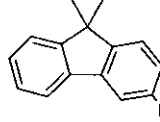
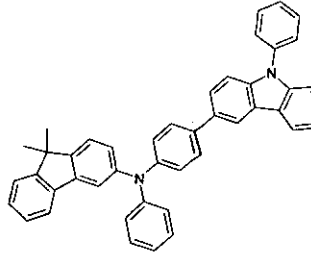
10

20

30

40

【化 2 8 - 5】

15	 1072194-21-8	 1225053-54-2	 77%	10
16	 1072194-21-8	 713125-22-5	 79%	20
17	 1072194-21-8	 713125-22-5	 73%	30
18	 1072194-21-8	 1225053-54-2	 76%	40

【0140】

素子の例：OLEDの製造

本発明によるOLEDと先行技術にしたがうOLEDが、WO 2004/058911にしたがう一般的なプロセスにより製造されるが、ここに記載される状況（層の厚さの変化、材料）に適合される。

【0141】

種々のOLEDに対するデータが、以下の例E1～E16で示される（素子データにつ

50

いて表3と5、対応する素子構造の情報について表2と4参照)。厚さ150nmの構造化されたITO(インジウム錫酸化物)で被覆されたガラス板が、改善された加工のために、20nmのPEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン)ポリ(スチレンスホネート、水からのスピコートにより適用、H. C. Starck, Goslar, 独から購入。)で被覆される。これらの被覆されたガラス板は、OLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、基本的に、次の層構造を有する: 基板/随意に正孔注入層(HIL)/正孔輸送層(HTL)/随意に中間層(IL)/電子阻止層(EBL)/発光層(EML)/随意に、正孔阻止層(HBL)/電子輸送層(ETL)/随意に、電子注入層(EIL)および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造は、表2と4に示される。OLEDの製造のために必要とされる材料は、表1に示される。

10

【0142】

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。ここで、発光層は、常に、少なくとも一つのマトリクス材料(ホスト材料)と、共蒸発により一定の体積割合でマトリクス材料または材料と前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、H1:SEB1(95%:5%)等の表現は、材料H1が95体積%の割合で層中に存在し、SEB1が5%の割合で層中に存在することを意味する。同様に、電子輸送層も二種の材料の混合物からなってもよい。

【0143】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、ランベルト発光特性を仮定して、エレクトロルミネセンススペクトル、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)ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度 $1000cd/m^2$ で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表3と5での用語 $U@1000cd/m^2$ は、輝度 $1000cd/m^2$ に対して必要とされる電圧を示す。最後に、 $EQE@1000cd/m^2$ は、駆動輝度 $1000cd/m^2$ での外部量子効率である。寿命 $LT80@6000cd/m^2$ は、輝度 $6000cd/m^2$ でOLEDが、初期輝度の80%、すなわち、 $4800cd/m^2$ に低下するまでの寿命である。種々のOLEDに対するデータが、表3と5に要約され、表2と4は、対応する素子構造を示す。

20

30

【0144】

蛍光および燐光OLEDでの電子阻止材料/正孔輸送材料としての本発明の化合物の使用

本発明の化合物は、OLEDでの正孔輸送材料(HTM)として、マトリクス材料としてまたは電子阻止材料(EBM)として、特に、適している。それらは層中での個々の材料としての使用に適しているだけでなく、正孔輸送層(HTL)、電子阻止層(EBL)または発光層(EML)中で一以上のさらなる成分との混合物での使用にも適している。

【0145】

EBMとしてNPBを含む素子(V1とV5)と比べて、本発明の化合物を含む素子(E1~E16)は、より高い効率と共に改善された寿命を示す。

40

【0146】

カルバゾール基とフルオレン基とが、アミノ基を介して互いに直接結合する先行技術にしたがう材料(V2)と比べて、本発明の化合物は、同じか、より良好な効率と顕著により良好な寿命を示す。したがって、参照素子V2の寿命は、E1とE2(青色蛍光素子)と比べて、10倍より長く、寿命は、また。緑色燐光素子(E9とE10と比べたV9)での実質的に二倍でもある。

【0147】

2-フルオレン置換と比べて3-フルオレン置換の利点は、HTMV2とHTM6との間の比較で簡潔に明らかである。より良好な効率とより良好な寿命が、青色蛍光素子(V3と

50

E 6) と、特に、緑色燐光素子 (V 7 と E 1 4) で明らかである。同じく、HTM 7 (E 1 5) と、HTM 8 (E 1 6) に対する HTMV 3 (V 8) の比較で簡潔に明らかでもある。ここでも、顕著に改善された効率と寿命が、特に、緑色燐光素子の場合に明らかである。

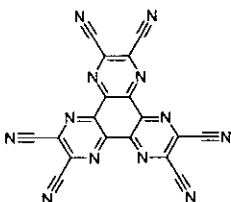
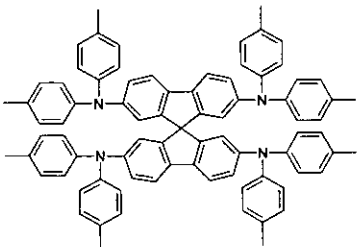
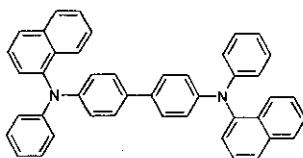
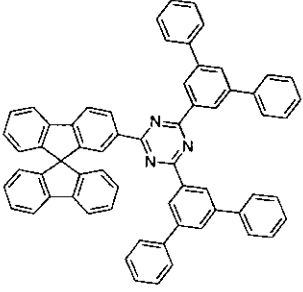
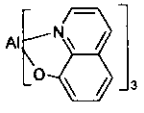
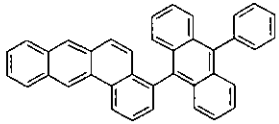
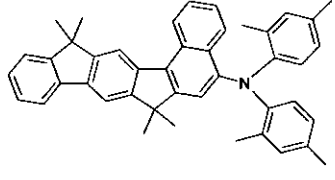
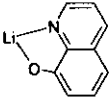
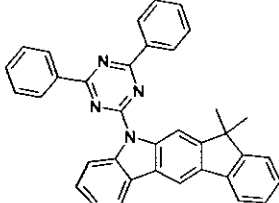
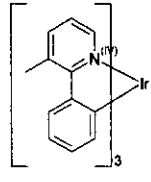
【0148】

上記で検討された素子は、例として、単に強調された。同様の効果は、素子データの表から見て取ることができるとおり、明らかには検討されていないその他の素子の場合にも観察することができる。一般的に、V 1 ~ V 8 により示される素子は、先行技術にしたがう化合物を含む比較例である。E 1 ~ E 1 6 により示される素子は、本発明にしたがう化合物を含み、したがって、本発明の例である。

10

【表 1 - 1】

表 1: 使用される材料の構造

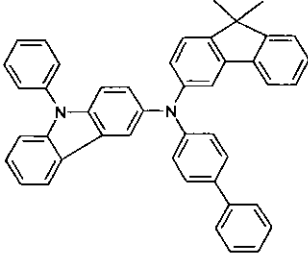
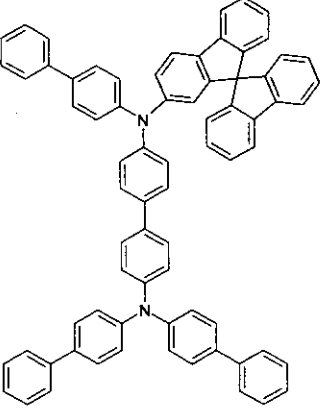
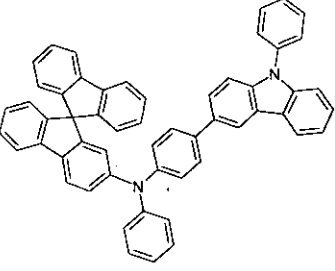
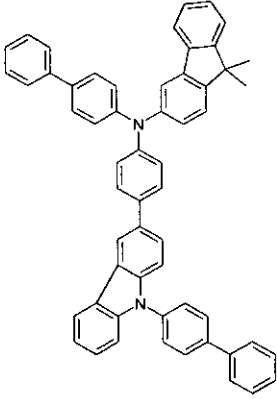
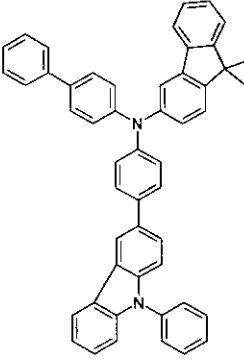
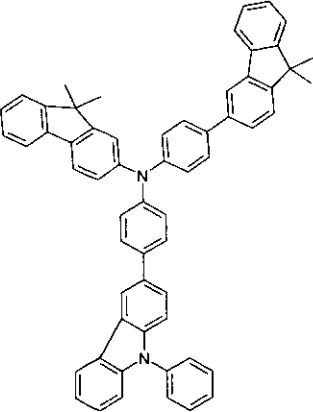
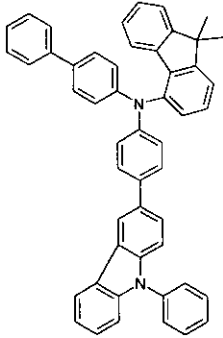
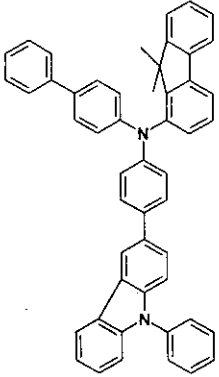
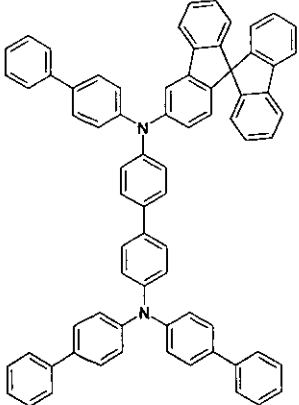
		
HIL1	HIL2	NPB
		
ETM1	Alq3	H1
		
SEB1	LiQ	H2
		
Irpy		

20

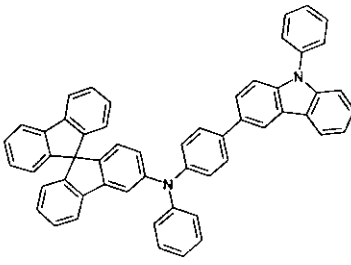
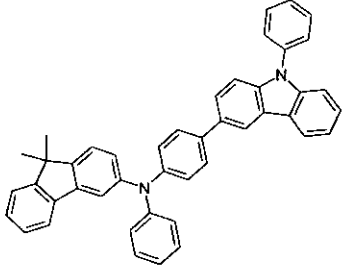
30

40

【表 1 - 2】

			10
HTMV1	HTMV2	HTMV3	
			20
HTM1 (化合物 3)	HTM2 (化合物 4)	HTM3 (化合物 7)	
			30
HTM4 (化合物 9)	HTM5 (化合物 10)	HTM6 (化合物 5)	40

【表 1 - 3】

		
HTM7 (化合物 16)	HTM8 (化合物 18)	

10

20

30

40

【表 2】

表 2: OLED の構造							
例	IL	HTL	IL	HTL2	EBL	EML	ETL
	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTMV2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V4	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTMV3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E4	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM4 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E5	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM5 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E6	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM6 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E7	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM7 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E8	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTM8 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

10

20

30

【表 3】

表 3: OLED のデータ					
例	$U @$ 1000 cd/m ²	EQE @ 1000 cd/m ²	LT80 @ 6000 cd/m ²	CIE	
				V	%
V1	4.7	4.8	70	0.14	0.17
V2	4.4	6.5	10	0.14	0.16
V3	4.6	5.9	60	0.14	0.16
V4	4.5	6.7	90	0.14	0.16
E1	4.5	6.8	105	0.14	0.16
E2	4.4	6.9	110	0.14	0.16
E3	4.5	6.8	105	0.14	0.15
E4	4.6	7.0	120	0.14	0.16
E5	4.6	6.9	110	0.14	0.16
E6	4.5	6.6	80	0.14	0.16
E7	4.5	6.8	100	0.14	0.16
E8	4.5	6.9	95	0.14	0.16

10

20

【表 4】

表 4: OLED の構造						
例	HTL	IL	HTL2	EBL	EML	ETL
	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm
V5	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		NPB 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V6	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTMV1 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V7	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTMV2 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V8	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTMV3 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E9	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM1 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E10	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM2 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E11	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM3 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E12	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM4 80 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E13	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM5 80 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E14	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM6 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E15	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM7 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E16	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTM8 90 nm	H2(88%):Irp(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm

10

20

30

【表 5】

表 5: OLED のデータ					
例	<i>U</i> @	<i>Efficiency</i> @	<i>LT80</i> @	<i>CIE</i>	
	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	8000 cd/m ²	<i>x</i>	<i>y</i>
	<i>V</i>	%	[h]		
V5	3.6	14.4	85	0.32	0.63
V6	3.4	16.8	70	0.33	0.64
V7	3.4	15.6	120	0.33	0.64
V8	3.5	16.7	135	0.33	0.63
E9	3.3	17.6	155	0.34	0.62
E10	3.3	17.8	160	0.33	0.63
E11	3.4	17.0	145	0.33	0.64
E12	3.5	17.5	155	0.34	0.63
E13	3.5	17.8	160	0.34	0.63
E14	3.4	16.4	145	0.33	0.63
E15	3.5	17.6	155	0.33	0.64
E16	3.4	17.8	150	0.33	0.63

10

20

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月7日(2017.3.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

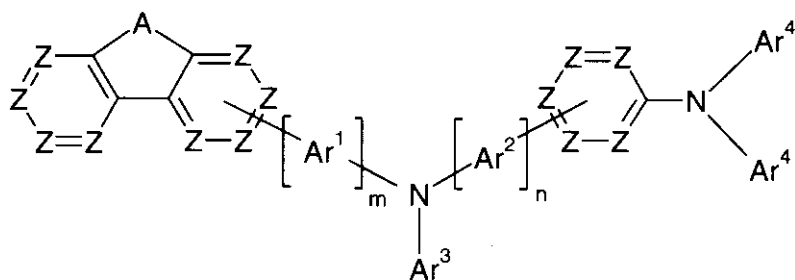
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

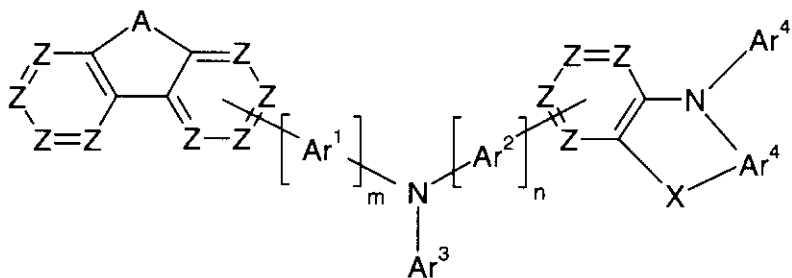
【請求項 1】

式 (I)、(I I) または (I I I) の化合物であって、

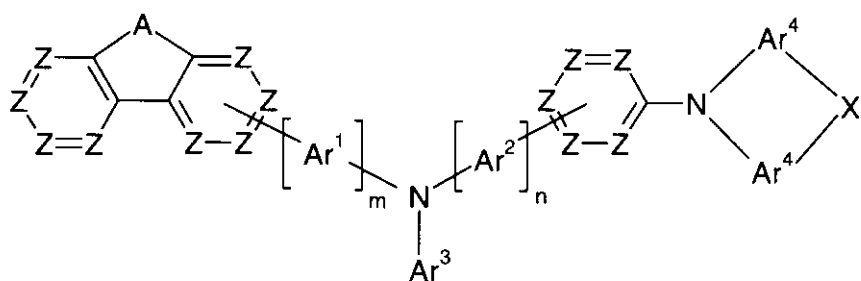
【化1】



式(I)



式(II)

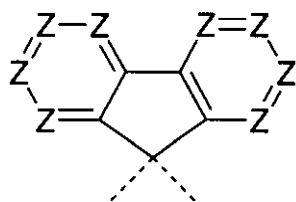


式(III)

以下が、出現する記号と添え字に適用される化合物：

A は、 $C(R^1)_2$ 、または

【化2】



であり、式中、破線は、基 A から出る結合であり；

Z は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 または N であるか；基が関連する位置で結合するならば C であり；

Ar^1 、 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは 5 ~ 14 個の芳香族環原子を有するヘテロアリーレン基であり；

Ar^4 は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 14 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり、基 Ar^4 上の基 R^1 は、環を形成することはできず；

X は、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、 $S=O$ および

S (=O)₂ から選ばれ；

R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、B(OR²)₂、CHO、C(=O)R²、CR²=C(R²)₂、CN、C(=O)OR²、C(=O)N(R²)₂、Si(R²)₃、N(R²)₂、NO₂、P(=O)(R²)₂、OSO₂R²、OR²、S(=O)R²、S(=O)₂R²、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(上記言及した基は、夫々1以上の基R²により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R²C=CR²-、-C-C-、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するもしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基²で置換されてよい5～30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であり；ここで、2個以上の基R¹は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、B(OR³)₂、CHO、C(=O)R³、CR³=C(R³)₂、CN、C(=O)OR³、C(=O)N(R³)₂、Si(R³)₃、N(R³)₂、NO₂、P(=O)(R³)₂、OSO₂R³、OR³、S(=O)R³、S(=O)₂R³、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(上記言及した基は、夫々1以上の基R³により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R³C=CR³-、-C-C-、Si(R³)₂、C=O、C=S、C=NR³、-C(=O)O-、-C(=O)NR³-、NR³、P(=O)(R³)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基R³により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基R³で置換されてよい5～30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であり；ここで、2個以上の基R²は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R³ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基R³は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

mは、0、1、2または3であり、ここで、m=0は、関連する基が存在しないことを意味し；

nは、0、1、2または3であり、ここで、n=0は、関連する基が存在しないことを意味し；

ここで、基Ar¹または窒素原子は、フルオレン環構造に、1-位、3-位または4-位で結合し；

ここで、基Xが単結合であるならば、式(II)中のnは、1であらねばならず；

ここで、化合物は、14個を超える芳香族環原子を含むヘテロアリーロキシ基を含むことはできない。

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月11日(2017.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

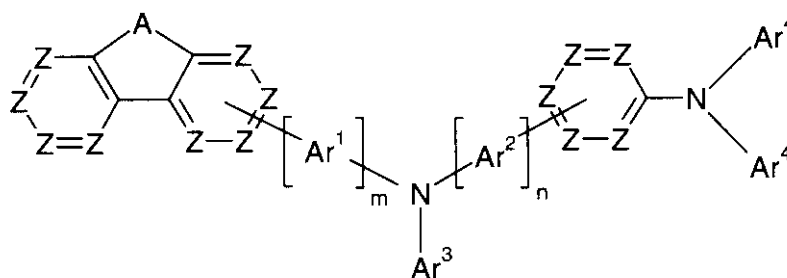
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物であって、

【化 1】



式 (I),

以下が、出現する記号と添え字に適用される化合物：

A は、 $C(R^1)_2$ であり；

Z は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 または N であるか；基が関連する位置で結合するならば C であり；

Ar¹、Ar³ は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R¹ により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar² は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R¹ により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリーレン基もしくは 5 ~ 14 個の芳香族環原子を有するヘテロアリーレン基であり；

Ar⁴ は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R¹ により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリアル基もしくは 5 ~ 14 個の芳香族環原子を有するヘテロアリアル基であり、基 Ar⁴ 上の基 R¹ は、環を形成することはできず；

R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、B(OR²)₂、CHO、C(=O)R²、CR²=C(R²)₂、CN、C(=O)OR²、C(=O)N(R²)₂、Si(R²)₃、N(R²)₂、NO₂、P(=O)(R²)₂、OSO₂R²、OR²、S(=O)R²、S(=O)₂R²、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2 ~ 20 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々 1 以上の基 R² により置換されてよく、上記言及した基中の 1 以上の CH₂ 基は、-R²C=CR²-、-C-C-、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SO もしくは SO₂ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の 1 以上の H 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、各場合に、1 以上の基 R² により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1 以上の基 R² で置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリアルオキシもしくはヘテロアリアルオキシ基であり；ここで、2 個以上の基 R¹ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、B(OR³)₂、CHO、C(=O)R³、CR³=C(R³)₂、CN、C(=O)OR³、C(=O)N(R³)₂、Si(R³)₃、N(R³)₂、NO₂、P(=O)(R³)₂、OSO₂R³、OR³、S(=O)R³、S(=O)₂R³、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2 ~ 20 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々 1 以上の基 R³ により置換されてよく

、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^3-$ 、 NR^3 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH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、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 R^3 で置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1~20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基 R^3 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

mは、0、1、2または3であり、ここで、 $m=0$ は、関連する基が存在しないことを意味し；

nは、0、1、2または3であり、ここで、 $n=0$ は、関連する基が存在しないことを意味し；

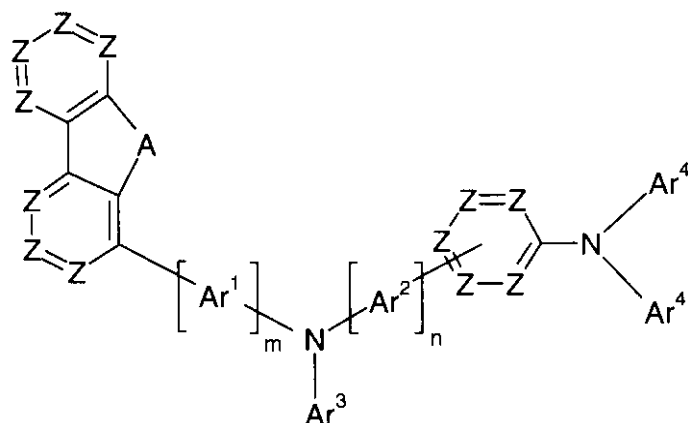
ここで、基 Ar^1 または窒素原子は、フルオレン環構造に、1-位、3-位または4-位で結合し；

ここで、化合物は、14個を超える芳香族環原子を含むヘテロアリール基を含むことはできない。

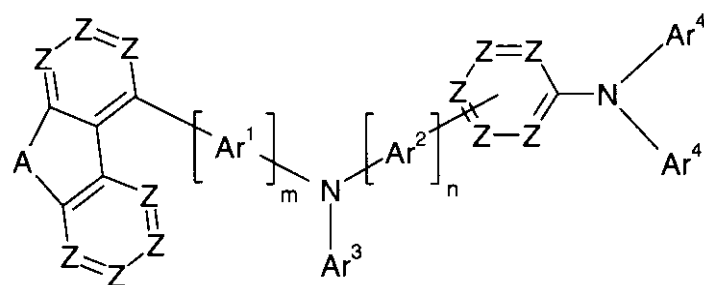
【請求項2】

式(I-A)または式(I-C)の化合物であることを特徴とする、請求項1記載の化合物。

【化2】



式 (I-A)

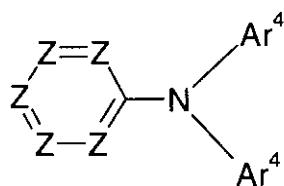


式 (I-C)

【請求項3】

基 Ar^2 または基 $N(Ar^3)$ が、以下に示す化合物部分に窒素にパラ位で結合することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の化合物。

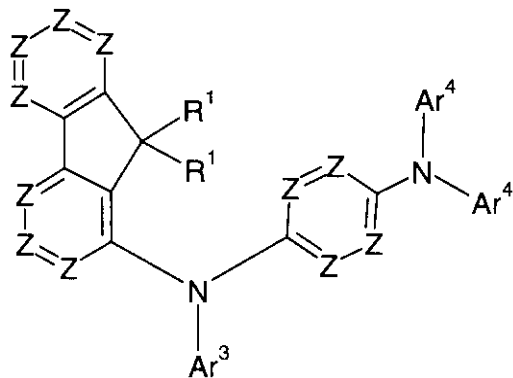
【化 3】



【請求項 4】

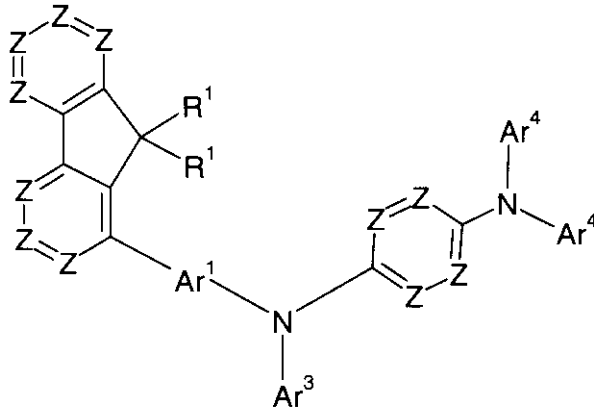
以下の式の一つであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の化合物。

【化 4 - 1】

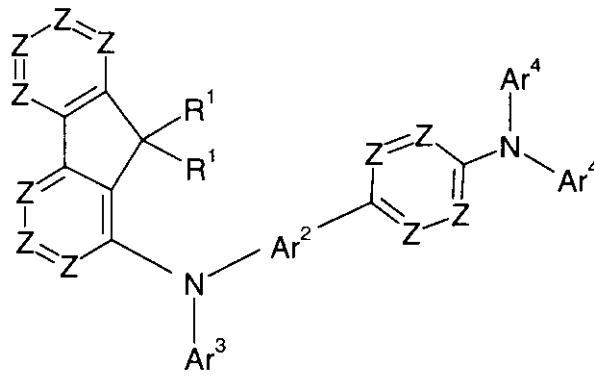


式 (I-1)

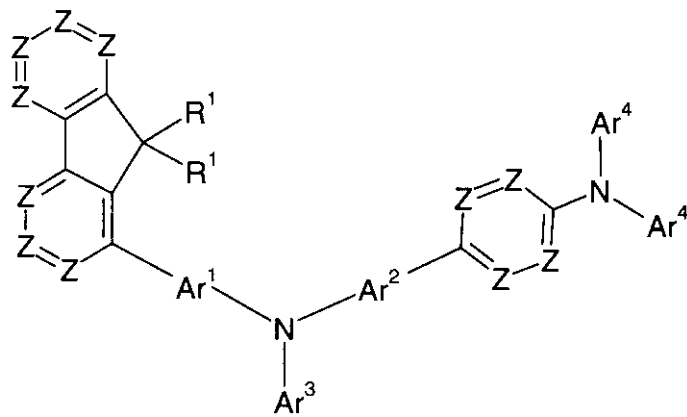
【化 4 - 2】



式 (I-2)

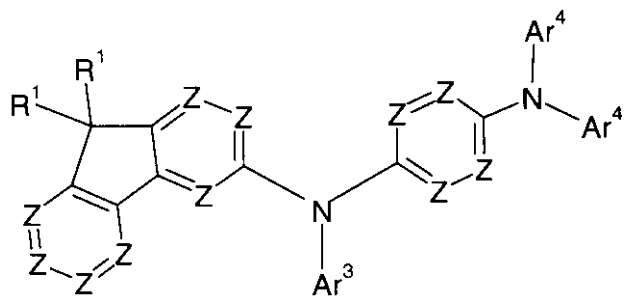


式 (I-3)

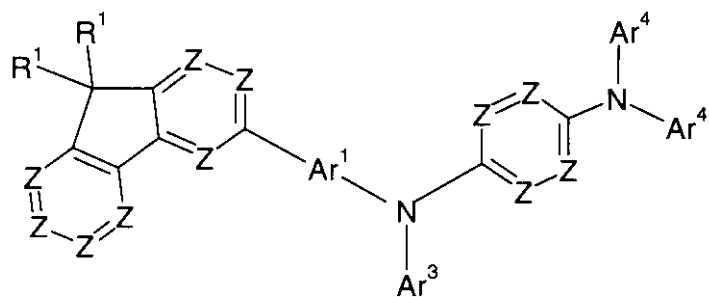


式 (I-4)

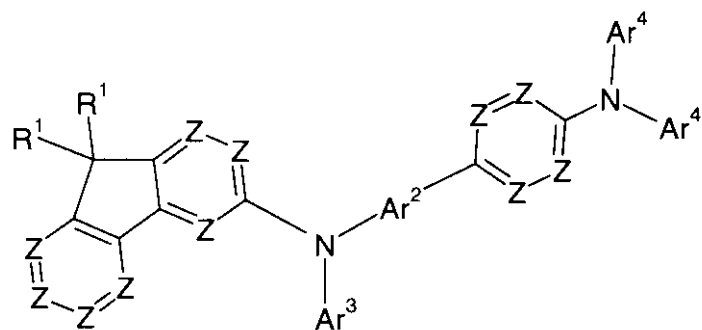
【化 4 - 3】



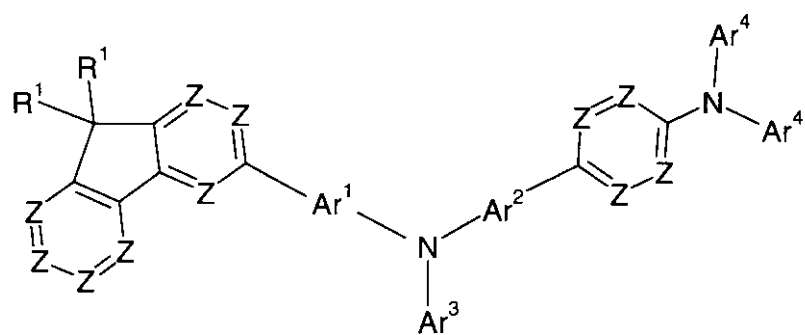
式 (I-5)



式 (I-6)

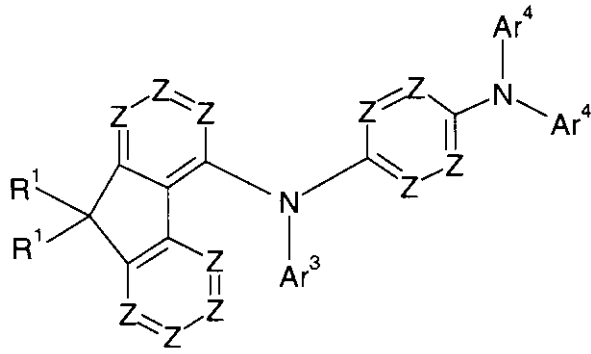


式 (I-7)

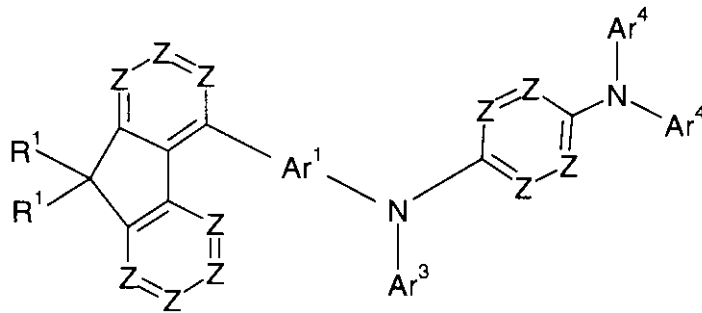


式 (I-8)

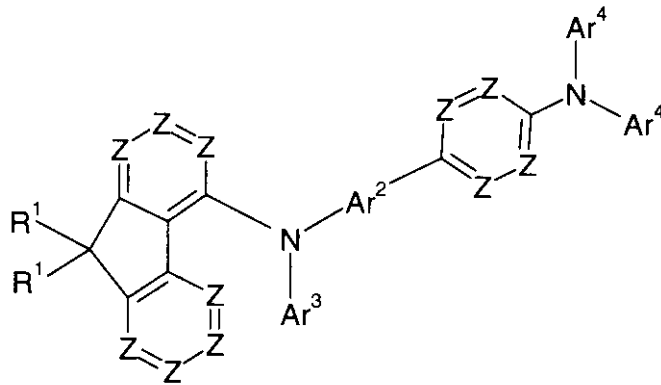
【化 4 - 4】



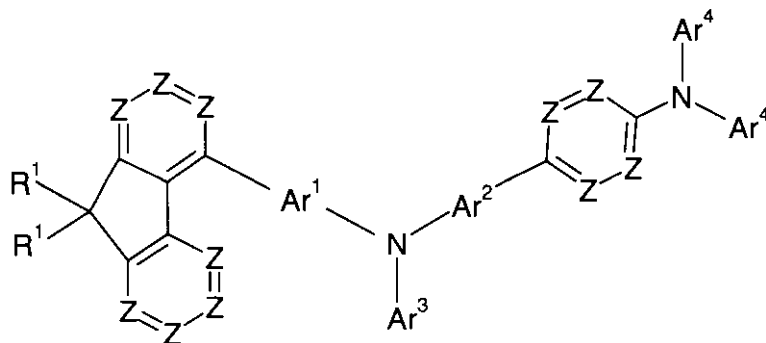
式 (I-9)



式 (I-10)



式 (I-11)



式 (I-12)

【請求項 5】

Ar¹は、1以上の基R¹により置換されてよい6～12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であることを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の化合物。

【請求項 6】

Ar²は、1以上の基R¹により置換されてよいフェニレン基である特徴とする請求項

1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 7】

m は 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 8】

Z は、基が関連する位置に結合しないならば CR^1 であり、基が関連する位置で結合するならば C であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 9】

n は、1 または 2 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 10】

14 個を超える芳香族環原子を含む縮合アリール基が、化合物中に存在しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 11】

鏡像対称構造式に表すことができないことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 12】

フルオレニルもしくはスピロピフルオレニル誘導体が、第 1 のカップリング反応でアリールアミノ化合物と反応し、得られた生成物が第 2 のカップリング反応でトリアリールアミノもしくはカルバゾール化合物と反応することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載の化合物の製造方法。

【請求項 13】

オリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer への結合が、 R^1 により置換された式 (I)、(II) または (III) 中の任意の所望の位置で局在化されてよい、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマーまたは dendrimer。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 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 13 記載の少なくとも一つのポリマー、オリゴマーもしくは dendrimer と少なくとも一つの溶媒を含む調合物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 11 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 13 記載の少なくとも一つのポリマー、dendrimer もしくはオリゴマーを含む電子素子。

【請求項 16】

有機集積回路 (O-IC)、有機電界効果トランジスタ (O-FET)、有機薄膜トランジスタ (O-TFT)、有機発光トランジスタ (O-LET)、有機太陽電池 (O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (O-FQD)、発光電子化学電池 (LEC)、有機レーザーダイオード (O-laser) および有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) から選ばれることを特徴とする、請求項 15 記載の電子素子。

【請求項 17】

有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれ、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載の化合物または請求項 13 記載のポリマー、dendrimer もしくはオリゴマーが 1 以上の以下の機能で使用されることを特徴とする、請求項 16 記載の電子素子；

正孔輸送もしくは正孔注入層中での正孔輸送材料として、

- 発光層中でのマトリックス材料として、

- 電子障壁材料として、

- 励起子電子障壁材料として、

- 中間層のための材料として。

フロントページの続き

- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 アミア・ホサイン・パルハム
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、フランツ・ヘンレ・シュトラ
セ 4
- (72)発明者 アルネ・ブエシング
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、グラスミュッケンベーク 2 6
- (72)発明者 クリストフ・ブフルム
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
- (72)発明者 テレサ・ムジカ - フェルナウド
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 9 ダルムシュタット、ゲーテンベルグシュトラセ 4 1
- (72)発明者 フィリップ・ストエッセル
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラセ 3 0
- (72)発明者 トマス・エベルレ
ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダオ、ビリー ブラント シュトラセ 6
- (72)発明者 フランク・フォゲス
ドイツ連邦共和国、6 7 0 9 8 バート・デュルクハイム、バイトブラッツ 2
- Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC21 CC22 DD53 DD59 DD60 DD68
DD72 DD78
4C056 AA02 AB01 AC03 AD04 AE03 AF06
4C204 BB05 BB10 CB25 FB08 GB01
4H006 AA01 AB92

【外国語明細書】
2017128573000001.pdf