

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7080821号

(P7080821)

(45)発行日 令和4年6月6日(2022.6.6)

(24)登録日 令和4年5月27日(2022.5.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 405/04 (2006.01)

C 0 7 D 405/04

C S P

C 0 7 D 405/14 (2006.01)

C 0 7 D 405/14

C 0 7 D 409/04 (2006.01)

C 0 7 D 409/04

C 0 7 D 409/14 (2006.01)

C 0 7 D 409/14

C 0 7 D 495/04 (2006.01)

C 0 7 D 495/04

1 0 3

請求項の数 7 (全102頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-546470(P2018-546470)

(86)(22)出願日 平成29年2月6日(2017.2.6)

(65)公表番号 特表2019-510011(P2019-510011  
A)

(43)公表日 平成31年4月11日(2019.4.11)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/000155

(87)国際公開番号 WO2017/148565

(87)国際公開日 平成29年9月8日(2017.9.8)

審査請求日 令和2年2月3日(2020.2.3)

(31)優先権主張番号 16158460.2

(32)優先日 平成28年3月3日(2016.3.3)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 16159829.7

(32)優先日 平成28年3月11日(2016.3.11)

最終頁に続く

(73)特許権者 597035528

メルク パテント ゲーエムベーハー

ドイツ国, D - 6 4 2 9 3 ダルムスタ

ッド フランクフルター ストラッセ 2

5 0

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100103034

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

鵜飼 健

最終頁に続く

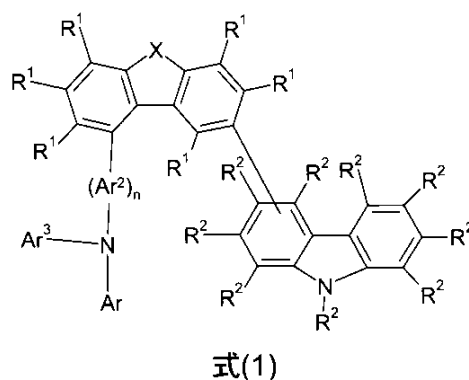
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンスデバイスのための材料

(57)【特許請求の範囲】

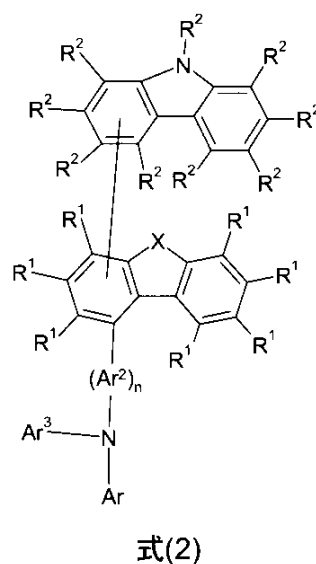
【請求項1】

式(1)または(2):

## 【化 1】



10



20

[ ここで、使用されている記号は、次の通りである：

X は O または S であり；

Ar は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されているもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>1</sup> は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R<sup>4</sup> ラジカルによって置換されているもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>2</sup> は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されているもよい、2 価の芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>3</sup> は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されているもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

R は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、C(=O)R<sup>4</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1 ～ 20 個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3 ～ 20 個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2 ～ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基（これらの各々は、1 以上の R<sup>4</sup> ラジカルによって置換されているもよく、1 以上の隣接していない CH<sub>2</sub> 基は、R<sup>4</sup>C = CR<sup>4</sup>、C = O、C = S、C = NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、S もしくは CONR<sup>4</sup> によって置きかえられていてもよく、1 個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CN もしくは NO<sub>2</sub> によって置きかえられていてもよい）、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1 以上の R<sup>4</sup> ラジカルによって置換されているもよい、芳香

30

40

50

族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、同じ炭素原子もしくは隣接する炭素原子に結合した2つのR置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

R<sup>1</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、C(=O)R<sup>4</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基（これらの各々は、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、1以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>、C=O、C=S、C=NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、SもしくはCONR<sup>4</sup>によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい）からなる群から選択され；

R<sup>2</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、C(=O)R<sup>4</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基（これらの各々は、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、1以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>、C=O、C=S、C=NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、SもしくはCONR<sup>4</sup>によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい）、6～13個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つのR<sup>2</sup>置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

R<sup>4</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>5</sup>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基（これらの各々は、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、1以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>、C=O、C=S、C=NR<sup>5</sup>、P(=O)(R<sup>5</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>5</sup>、O、SもしくはCONR<sup>5</sup>によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい）、5～40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、同じ炭素原子もしくは隣接する炭素原子に結合した2つのR<sup>4</sup>置換基が、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

R<sup>5</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～20個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビルラジカル、または、5～30個の芳香族環原子

10

20

30

40

50

を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（この環系では、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、もしくはCNによって置きかえられていてもよく、この環系は、それぞれ1～4個の炭素原子を有する1以上のアルキル基によって置換されていてもよい）からなる群から選択され；同時に、2つ以上の隣接するR<sup>5</sup>置換基と一緒に、単環もしくは多環の脂肪族環系を形成していることが可能であり；

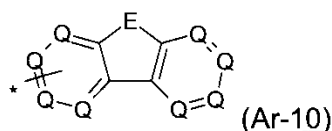
nは0または1であり；

式(1)における1つのR<sup>2</sup>、ならびに式(2)における炭素原子に結合した1つのR<sup>2</sup>および1つのR<sup>1</sup>は、単結合によって置きかえられ；

nが0である場合、Ar<sup>3</sup>またはArは、少なくとも1つのカルbazolリル基、または少なくとも1つの9,9'-スピロビフルオレン基を含み；

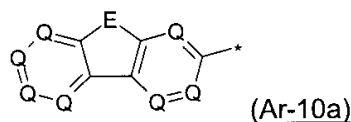
または、nが0である場合、Ar<sup>3</sup>およびArはそれぞれ、以下の式(Ar-10)の基ではなく；

【化2】



ここで、Eは、OまたはSであり、Qは随意に置換された炭素原子であり、および、nが0である場合で、Ar<sup>3</sup>および/またはArが、式(Ar-10)の基であり、かつEがC(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>の場合には、式(Ar-10)の基は、以下の式(Ar-10a)の基であり；

【化3】



または置換基R<sup>4</sup>は、互いに芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成する]の化合物。

【請求項2】

前記化合物が、式(1-1)または式(2-1)

10

20

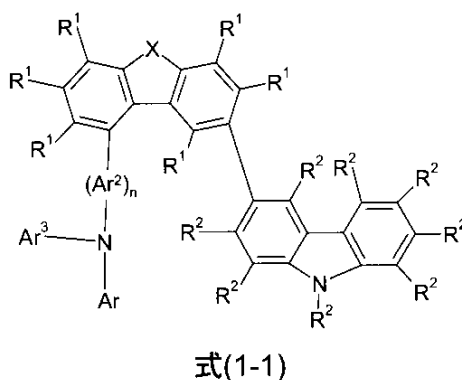
30

40

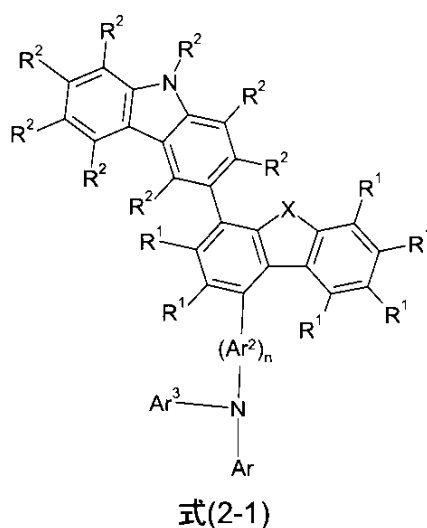
50



## 【化 4】



10



20

(ここで、添え字および記号は、請求項 1 に記載の定義を有する)  
 の化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

30

請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物と、少なくとも 1 種のさらなる化合物  
 および / または少なくとも 1 種の溶媒とを含む混合物。

## 【請求項 4】

電子デバイスにおける、請求項 1 もしくは 2 に記載の化合物または請求項 3 に記載の混合  
 物の使用。

## 【請求項 5】

請求項 1 もしくは 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物または請求項 3 に記載の混合物を含  
 む電子デバイス。

## 【請求項 6】

有機エレクトロルミネッセンスデバイスであることを特徴とする、請求項 5 に記載の電子  
 デバイス。

40

## 【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の化合物が、燐光性ドーパント、および任意に 1 以上のさらなる  
 マトリックス材料と好ましくは組み合わせて、発光層に使用されるか、または、ホール輸  
 送層に、または、電子阻止体層に使用されることを特徴とする、請求項 6 に記載の電子デ  
 バイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の概要】

## 【0001】

本発明は、特に有機エレクトロルミネッセンスデバイスにおける三重項マトリックス材料

50

としての使用のための、カルバゾールと組み合わせさせてジベンゾフランまたはジベンゾチオフェン基を有するアミンを記載する。本発明は、さらに、本発明の化合物を調製するための方法、およびこれらの化合物を含む電子デバイスに関する。

【0002】

有機半導体が機能性材料として使用される有機エレクトロルミネッセンスデバイス（OLED）の構造は、例えば、US 4 5 3 9 5 0 7、US 5 1 5 1 6 2 9、EP 0 6 7 6 4 6 1 および WO 9 8 / 2 7 1 3 6 に記載されている。使用される発光材料は、しばしば、燐光を示す有機金属錯体である。量子力学的理由で、燐光発光体として有機金属化合物を使用すると、最大4倍のエネルギー効率および電力効率が可能である。一般に、OLEDにおける、特に、燐光を示すOLEDにおいてもまた、例えば、効率、作動電圧および寿命

10

【0003】

燐光OLEDの特性は、単に、使用される三重項発光体によってだけでは決まらない。より詳細には、使用される他の材料、例えばマトリックス材料もまた、この点で、特に重要である。このため、これらの材料の向上もまた、OLEDの特性の明瞭な向上に導くことができる。

【0004】

一般に、マトリックス材料として使用されるこれらの材料の場合、特に寿命および酸化感受性に関してであるが、またデバイスの効率および作動電圧に関しても、依然として向上が求められている。

20

【0005】

特にマトリックス材料として、燐光または蛍光OLEDにおける使用に適する化合物を提供することが、本発明の目的である。より詳細には、赤色、黄色および緑色燐光OLEDに、また可能性として青色燐光OLEDにも適していて、長い寿命、良好な効率および低い作動電圧に導くマトリックス材料を提供することが、本発明の目的である。特に、マトリックス材料の特性は、また、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの寿命および効率に極めて重要な影響を及ぼす。

【0006】

驚くべきことに、下の式（1）または（2）の化合物を含むエレクトロルミネッセンスデバイスは、特に燐光性ドーパントのためのマトリックス材料として使用される時、先行技術を超える向上を有することが見出された。

30

【0007】

JP 2 0 1 2 - 0 4 9 5 1 8 は、ジフェニルアミンによって置換され、カルバゾールによってもまた置換されたジベンゾフランを開示する。

【0008】

WO 2 0 1 3 / 1 2 0 5 7 7 は、基としてジベンゾフランを有し得る少なくとも1つのアミンによって置換された9,9'-スピロピフルオレンを開示する。

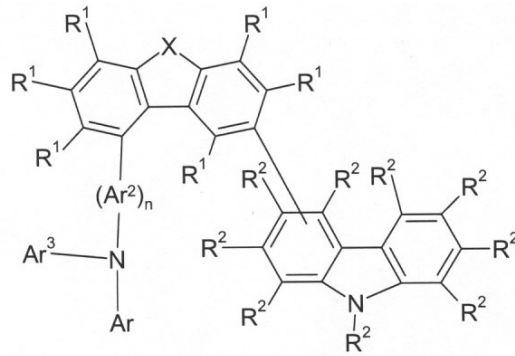
【0009】

それゆえに、本発明は、次の式（1）または（2）：

【0010】

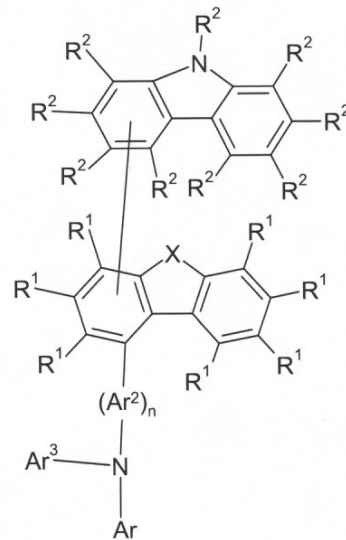
40

## 【化 1】



式(1)

10



式(2)

20

## 【 0 0 1 1 】

[ ここで、使用されている記号は、次の通りである：

X は O または S であり；

Ar は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>1</sup> は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R<sup>4</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>2</sup> は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されていてもよい、2 価の芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

Ar<sup>3</sup> は、5 ～ 40 個の芳香族環原子を有し、1 以上の R ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；

R は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>4</sup>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1 ～ 20 個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3 ～ 20 個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2 ～ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基（これらの各々は、1 以上の R<sup>4</sup> ラジカルによって置換されていてもよく、1 以上の隣接していない CH<sub>2</sub> 基は、R<sup>4</sup>C = CR<sup>4</sup>、C = O、C = S、C = NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、S もしくは CONR

40

50

4によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい)、5～40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、同じ炭素原子もしくは隣接する炭素原子に結合した2つのR置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

10

R<sup>1</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>4</sup>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基(これらの各々は、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、1以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>、C=O、C=S、C=NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、SもしくはCONR<sup>4</sup>によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい)、5～40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つのR<sup>1</sup>置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

20

R<sup>2</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>1</sup>、C(=O)R<sup>4</sup>、P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、P(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、B(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状のアルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基(これらの各々は、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、1以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>、C=O、C=S、C=NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、O、SもしくはCONR<sup>4</sup>によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>によって置きかえられていてもよい)、5～40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つのR<sup>2</sup>置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；

30

40

R<sup>4</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>5</sup>、1～20個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、3～20個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基(これらの各々は、1以上のR<sup>5</sup>ラジカルによって

50

置換されていてもよく、1以上の隣接していない $\text{CH}_2$ 基は、 $\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^5$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^5$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^5)$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NR}^5$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ もしくは $\text{CONR}^5$ によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ もしくは $\text{NO}_2$ によって置きかえられていてもよい)、5～40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上の $\text{R}^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上の $\text{R}^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、5～40個の芳香族環原子を有し、1以上の $\text{R}^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択され；同時に、同じ炭素原子もしくは隣接する炭素原子に結合した2つの $\text{R}^4$ 置換基が、1以上の $\text{R}^5$ ラジカルによ

10

って置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していることが任意に可能であり；  
 $\text{R}^5$ は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、 $\text{H}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、1～20個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビルラジカル、または、5～30個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（この環系では、1個以上の水素原子は、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、もしくは $\text{CN}$ によって置きかえられていてもよく、この環系は、それぞれ1～4個の炭素原子を有する1以上のアルキル基によって置換されていてもよい）からなる群から選択され；同時に、2つ以上の隣接する $\text{R}^5$ 置換基と一緒に、単環もしくは多環の脂肪族環系を形成していることが可能であり；

20

$n$ は0または1であり；

式(1)における1つの $\text{R}^2$ 、ならびに式(2)における炭素原子に結合した1つの $\text{R}^2$ および1つの $\text{R}^1$ は、単結合によって置換される、すなわち、式(1)における1つのラジカル $\text{R}^2$ 、ならびに、式(2)における炭素原子に結合した1つのラジカル $\text{R}^2$ および1つのラジカル $\text{R}^1$ は、存在せず、単結合によって置きかえられる]

の化合物を提供する。

#### 【0012】

本発明との関連における隣接炭素原子は、互いに直接結合した炭素原子である。

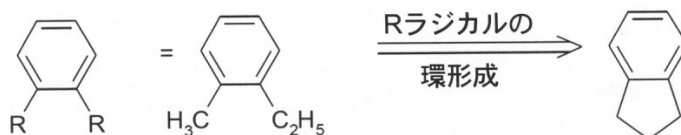
#### 【0013】

2つ以上のラジカルと一緒に環を形成し得るという表現は、本説明との関連において、とりわけ、2つのラジカルが、2個の水素原子の形式的排除により、化学結合によって互いに接続されていることを意味すると当然に理解されるだろう。これは、次のスキームによって例示される。

30

#### 【0014】

##### 【化2】



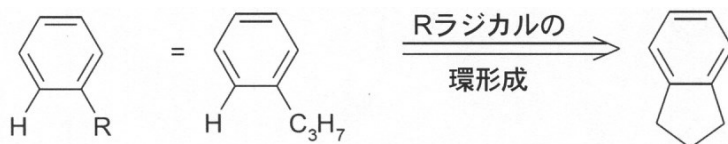
#### 【0015】

しかし、さらに、上記の表現は、また、2つのラジカル的一方が水素である場合、第2のラジカルが、水素原子が結合していた位置に結合して、環を形成することも意味すると当然に理解されるだろう。これは、次のスキームによって例示される。

40

#### 【0016】

##### 【化3】



50

## 【 0 0 1 7 】

本発明との関連における縮合アリール基は、2つ以上の芳香族基が縮合した、すなわち、例えばナフタレンにおけるように、共通の稜に沿って互いに縮環している基である。対照的に、例えば、フルオレンは、本発明との関連では、縮合アリール基ではなく、その理由は、フルオレンにおける2つの芳香族基が共通の稜を有さないためである。

## 【 0 0 1 8 】

本発明との関連におけるアリール基は、6～40個の炭素原子を含む；本発明との関連におけるヘテロアリール基は、2～40個の炭素原子および少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、炭素原子とヘテロ原子の総数が少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。アリール基またはヘテロアリール基は、ここでは、単一の芳香族環、すなわちベンゼン、もしくは単一のヘテロ芳香族環、例えば、ピリジン、ピリミジン、チオフェンなど、または、縮合アリールもしくはヘテロアリール基、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリンなど、の何れかを意味すると理解されている。

## 【 0 0 1 9 】

本発明との関連における芳香族環系は、環系に6～40個の炭素原子を含む。本発明との関連におけるヘテロ芳香族環系は、環系に、1～40個の炭素原子および少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、炭素原子とヘテロ原子の総数が少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。本発明との関連における芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基だけを含むとは限らず、2つ以上のアリールもしくはヘテロアリール基に、非芳香族単位（好ましくは、H以外の原子の10%未満）、例えば、炭素、窒素もしくは酸素原子またはカルボニル基が介在していることもまた可能である系を意味すると当然に理解される。こうして、例えば、9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベンなどの様な系、さらに、2つ以上のアリール基に、例えば、直鎖状もしくは環状の、アルキル基またはシリル基が介在する系もまた、本発明との関連における芳香族環系と当然に見なされる。加えて、2つ以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、互いに直接結合した系、例えば、ビフェニル、テルフェニル、クアテルフェニルもしくはビピリジンは、同様に、芳香族またはヘテロ芳香族環系と当然に見なされる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明との関連において、環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基は、単環、2環または多環の基を意味すると理解されている。

## 【 0 0 2 1 】

本発明との関連において、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル基（この基では、個々の水素原子もしくはCH<sub>2</sub>基は、また、上記の基によって置換されていてもよい）は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、シクロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、t-ペンチル、2-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、s-ヘキシル、t-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ネオヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、2-メチルペンチル、n-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、4-ヘプチル、シクロヘプチル、1-メチルシクロヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、シクロオクチル、1-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-(2,6-ジメチル)オクチル、3-(3,7-ジメチル)オクチル、アダマンチル、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、1,1-ジメチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘプタ-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクタ-1-イル、1,1-ジメチル-n-デカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ドデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-テトラデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘキサデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクタデカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジエ

10

20

30

40

50

チル - n - ヘプタ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - オクタ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - デカ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - ドデカ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - テトラデカ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - ヘキサデカ - 1 - イル、1, 1 - ジエチル - n - オクタデカ - 1 - イル、1 - (n - プロピル) シクロヘキサ - 1 - イル、1 - (n - ブチル) シクロヘキサ - 1 - イル、1 - (n - ヘキシル) シクロヘキサ - 1 - イル、1 - (n - オクチル) シクロヘキサ - 1 - イル、および、1 - (n - デシル) シクロヘキサ - 1 - イルラジカルを意味すると理解されている。アルキニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニルまたはシクロオクタジエニルを意味すると理解されている。アルキニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルまたはオクチニルを意味すると理解されている。C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> - アルコキシ基は、例えば、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、または、2 - メチルブトキシを意味すると理解されている。

#### 【0022】

5 ~ 40 個の芳香族環原子を有し、また、それぞれの場合に、上記のラジカルによって置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族もしくはヘテロ芳香族系に接続されていてもよい芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンゾフルオランテン、ネフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、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、シス - もしくはトランス - モノベンゾインデノフルオレン、シス - もしくはトランス - ジベンゾインデノフルオレン、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、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、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジノイミダゾール、キノキサリノイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1, 5 - ジアザアントラセン、2, 7 - ジアザピレン、2, 3 - ジアザピレン、1, 6 - ジアザピレン、1, 8 - ジアザピレン、4, 5 - ジアザピレン、4, 5, 9, 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味すると理解されている。

#### 【0023】

本発明の一態様において、n が 0 である場合、Ar と Ar<sup>3</sup> の両方がフェニルであることはない。

【 0 0 2 4 】

ArとAr<sup>3</sup>基は、窒素原子を通じて以外は、結合によって互いに接続されていない。

【 0 0 2 5 】

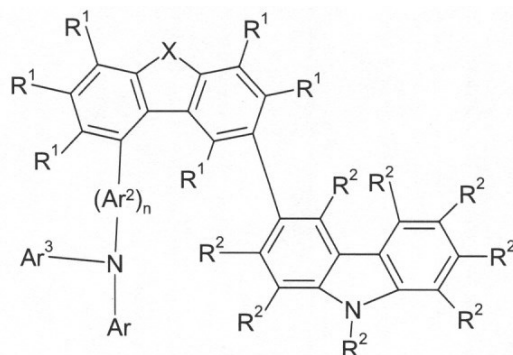
本発明の一態様において、その2つの位置を通じて、式(1)におけるカルbazolリル基は、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフエンに結合していない。

【 0 0 2 6 】

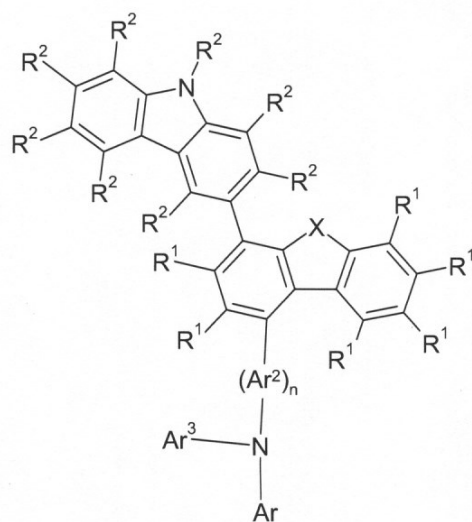
本発明の好ましい態様において、本発明の化合物は、式(1-1)または式(2-1)：

【 0 0 2 7 】

【化4】



式(1-1)



式(2-1)

【 0 0 2 8 】

(ここで、添え字および記号は、式(1)および(2)の添え字および記号に対応する)の化合物である。

【 0 0 2 9 】

本発明のさらなる好ましい態様において、Arおよび/またはAr<sup>3</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、6～24個の芳香族環原子、好ましくは6～18個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、より好ましくは、6～12個の芳香族環原子を有する芳香族環系、または、6～13個の芳香族環原子を有するヘテロ芳香族環系であり、それらの各々は、1以上のRラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である。適切なArおよびAr<sup>3</sup>基の例は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、フェニル、オルト-、メタ-もしくはパラ-ピフェニル、テルフェニル、特に分岐状テルフェニル、クアテルフェニル、特に分岐状クアテルフェニル、1-、2-、3-もしくは4-フルオレニル、ピリジル、ピリミジニル、1-、2-



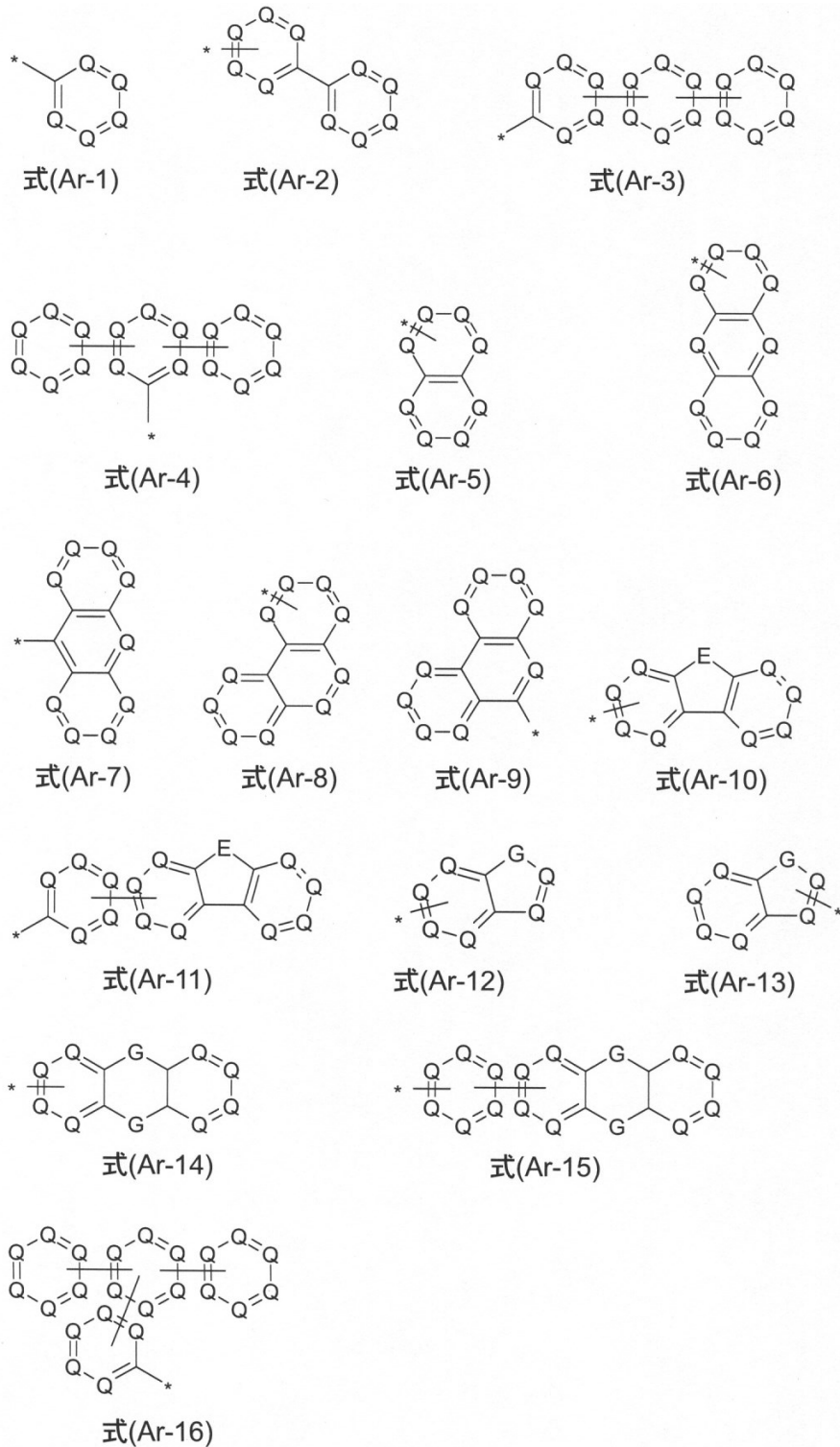
、 3 - もしくは 4 - ジベンゾフラニル、および 1 - 、 2 - 、 3 - もしくは 4 - ジベンゾチエニルからなる群から選択され、それらの各々は、1 以上の R ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である。

【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい態様において、Ar および Ar<sup>3</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、式 (Ar - 1) ~ (Ar - 16) :

【 0 0 3 1 】

【 化 5 】



【 0 0 3 2 】

の構造から選択され、

ここで、記号は、式(1)の記号に対応し、加えて、

Qは、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、C R<sup>4</sup>またはNであり、1つの環あたり3個を超えないQ記号がNであり；

Eは、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、N R<sup>4</sup>、C ( R<sup>4</sup> )<sub>2</sub>、O、SまたはC = Oであり；

Gは、それぞれの場合に、N R<sup>4</sup>、C ( R<sup>4</sup> )<sub>2</sub>、O、SまたはC = Oであり；および

\*は、窒素原子への結合を示す。

【0033】

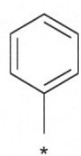
好ましくは、最大で1個のQがNである。より好ましくは、どのQもNではない。

【0034】

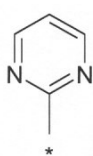
さらなる好ましい態様において、それぞれの場合のArおよびAr<sup>3</sup>基は、式(Ar-1)~(Ar-16)の構造を有する基から選択されるが、ここで、これらの一般式は、次の式(Ar-1-1)~(Ar-16-6)の特に好ましいそれぞれの態様によって置き換えられ(例えば、式(Ar-1)は、式(Ar-1-1)~(Ar-1-9)の1つによって置き換えられる)、

【0035】

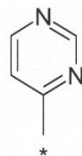
【化6-1】



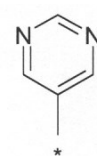
式(Ar-1-1)



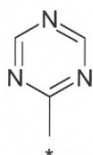
式(Ar-1-2)



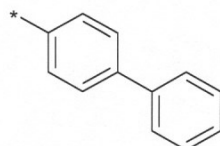
式(Ar-1-3)



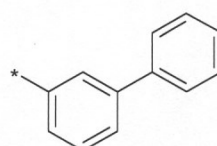
式(Ar-1-4)



式(Ar-1-5)



式(Ar-2-1)



式(Ar-2-2)

【0036】

10

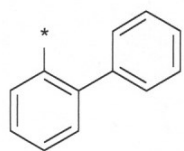
20

30

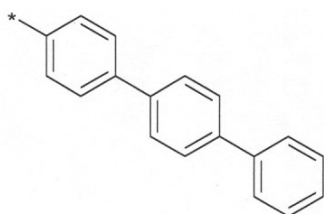
40

50

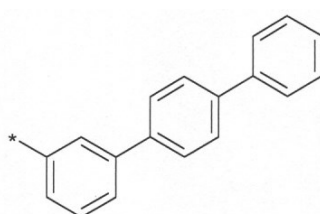
【化 6 - 2】



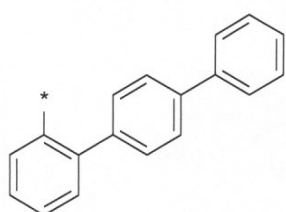
式(Ar-2-3)



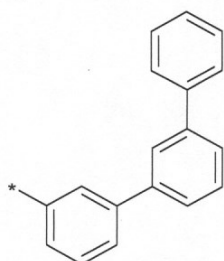
式(Ar-3-1)



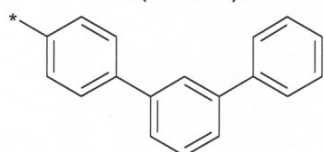
式(Ar-3-2)



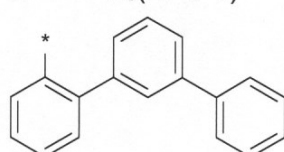
式(Ar-3-3)



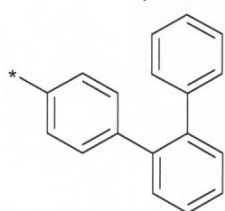
式(Ar-3-4)



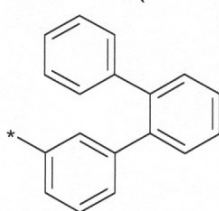
式(Ar-3-5)



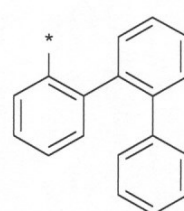
式(Ar-3-6)



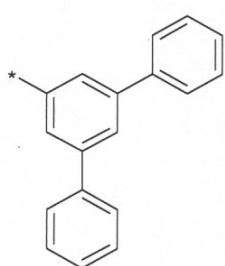
式(Ar-3-7)



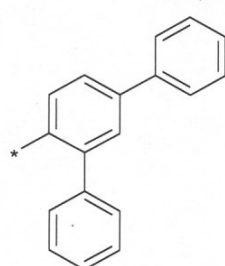
式(Ar-3-8)



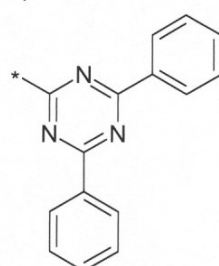
式(Ar-3-9)



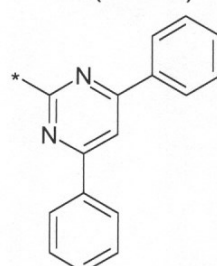
式(Ar-4-1)



式(Ar-4-2)



式(Ar-4-3)



式(Ar-4-4)

【 0 0 3 7 】

10

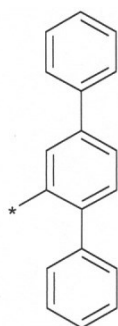
20

30

40

50

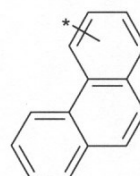
【化 6 - 3】



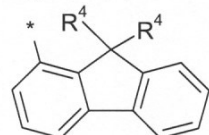
式(Ar-4-5)



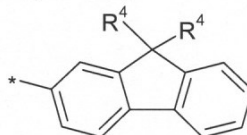
式(Ar-5-1)



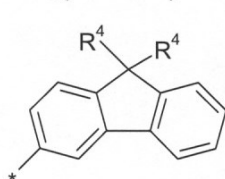
式(Ar-8-1)



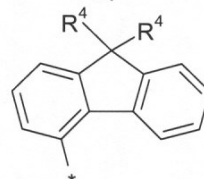
式(Ar-10-1)



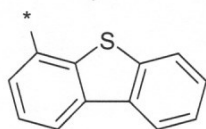
式(Ar-10-2)



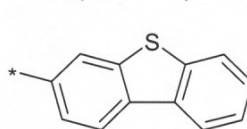
式(Ar-10-3)



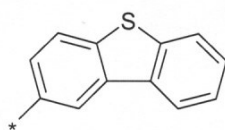
式(Ar-10-4)



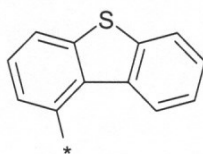
式(Ar-10-5)



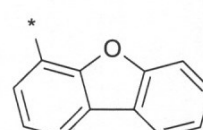
式(Ar-10-6)



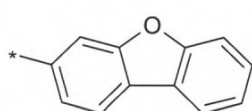
式(Ar-10-7)



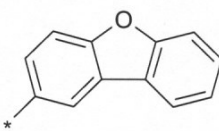
式(Ar-10-8)



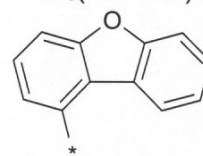
式(Ar-10-9)



式(Ar-10-10)



式(Ar-10-11)



式(Ar-10-12)

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

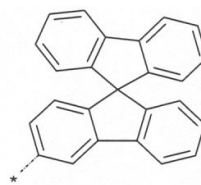
## 【化 6 - 4】



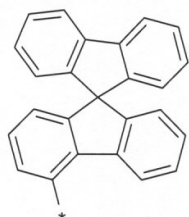
式(Ar-10-13)



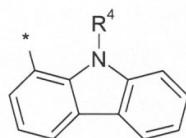
式(Ar-10-14)



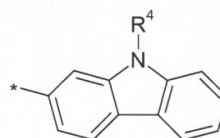
式(Ar-10-15)



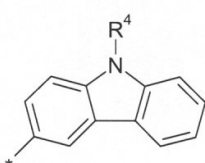
式(Ar-10-16)



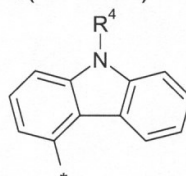
式(Ar-10-17)



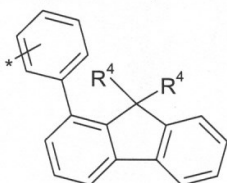
式(Ar-10-18)



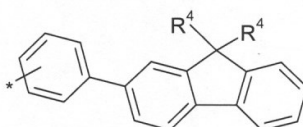
式(Ar-10-19)



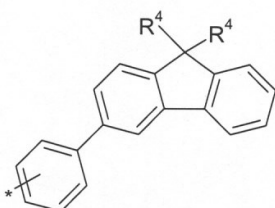
式(Ar-10-20)



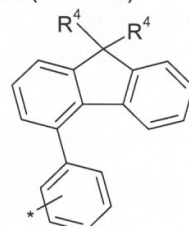
式(Ar-11-1)



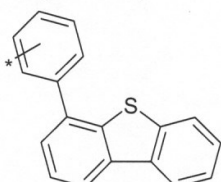
式(Ar-11-2)



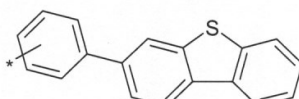
式(Ar-11-3)



式(Ar-11-4)



式(Ar-11-5)



式(Ar-11-6)

## 【 0 0 3 9 】

10

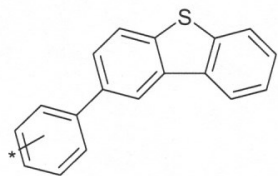
20

30

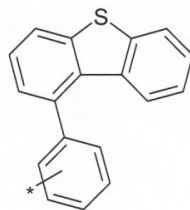
40

50

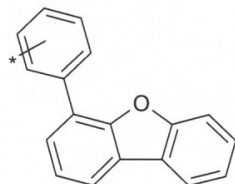
【化 6 - 5】



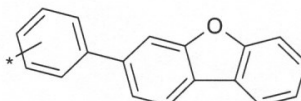
式(Ar-11-7)



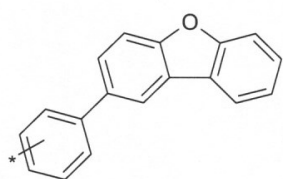
式(Ar-11-8)



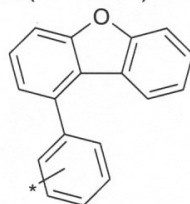
式(Ar-11-9)



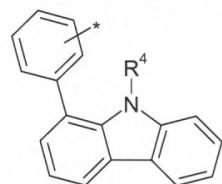
式(Ar-11-10)



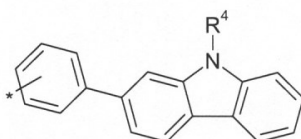
式(Ar-11-11)



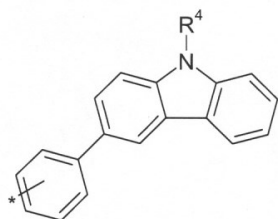
式(Ar-11-12)



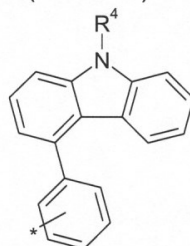
式(Ar-11-13)



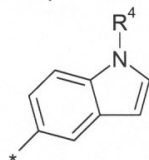
式(Ar-11-14)



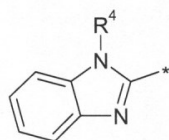
式(Ar-11-15)



式(Ar-11-16)



式(Ar-12-1)



式(Ar-13-1)

【 0 0 4 0 】

10

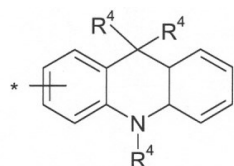
20

30

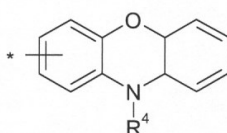
40

50

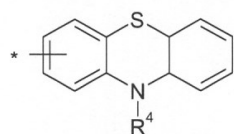
## 【化 6 - 6】



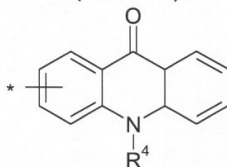
式(Ar-14-1)



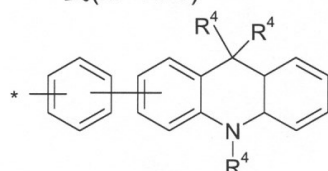
式(Ar-14-2)



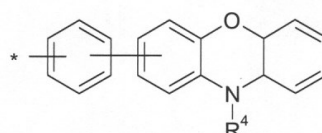
式(Ar-14-3)



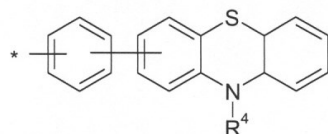
式(Ar-14-4)



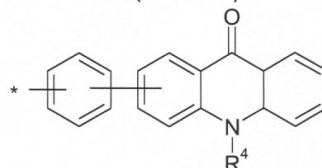
式(Ar-15-1)



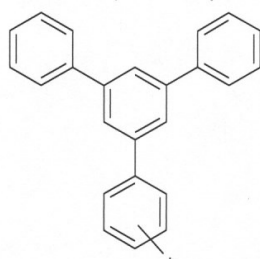
式(Ar-15-2)



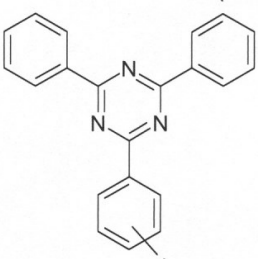
式(Ar-15-3)



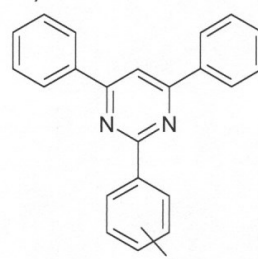
式(Ar-15-4)



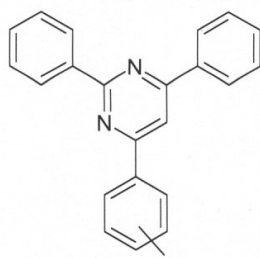
式(Ar-16-1)



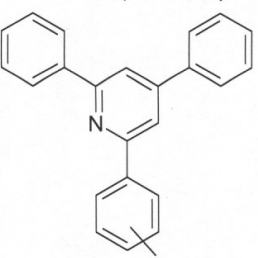
式(Ar-16-2)



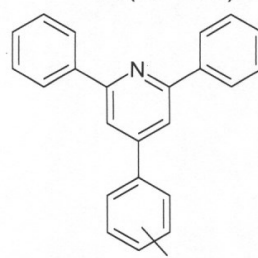
式(Ar-16-3)



式(Ar-16-4)



式(Ar-16-5)



式(Ar-16-6)

## 【 0 0 4 1】

ここで、記号は、式(Ar-1)~(Ar-16)における記号に対応する。式は、フリーの位置で、R<sup>4</sup>によって置換されていてもよい。

## 【 0 0 4 2】

本発明のさらなる好ましい態様において、Arは、式(Ar-1-1)~(Ar-11-16a)から選択される。

## 【 0 0 4 3】

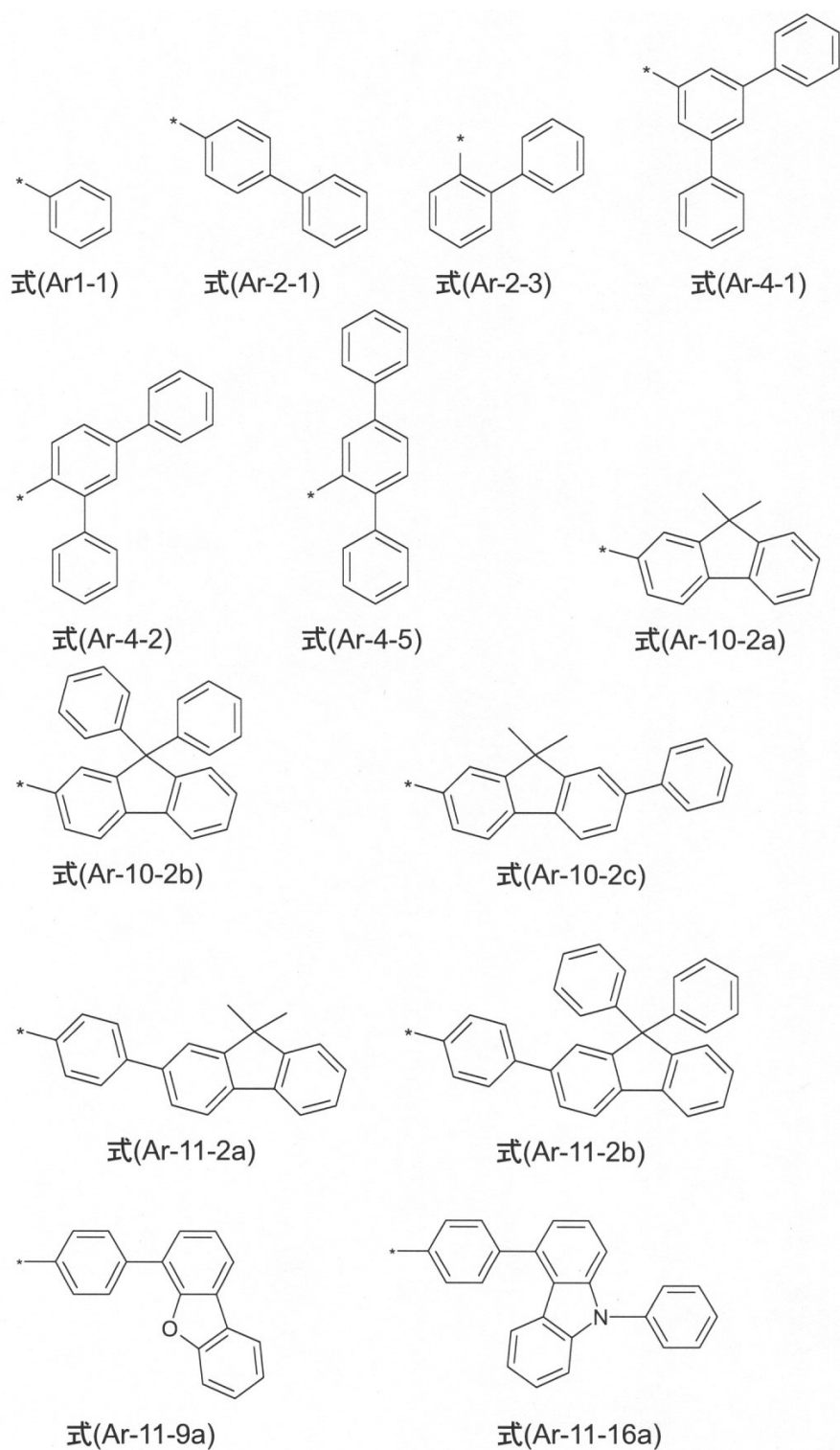
10

20

30

40

## 【化 7】



## 【 0 0 4 4 】

ここで、記号は、式(Ar-1)～(Ar-16)における記号に対応している。式は、R<sup>4</sup>によって、フリーの位置で置換されていてもよく、式は、好ましくは無置換である。

## 【 0 0 4 5 】

本発明のさらなる態様において、Ar<sup>3</sup>は、式(Ar-10-2a)～式(Ar-11-16a)：

## 【 0 0 4 6 】

10

20

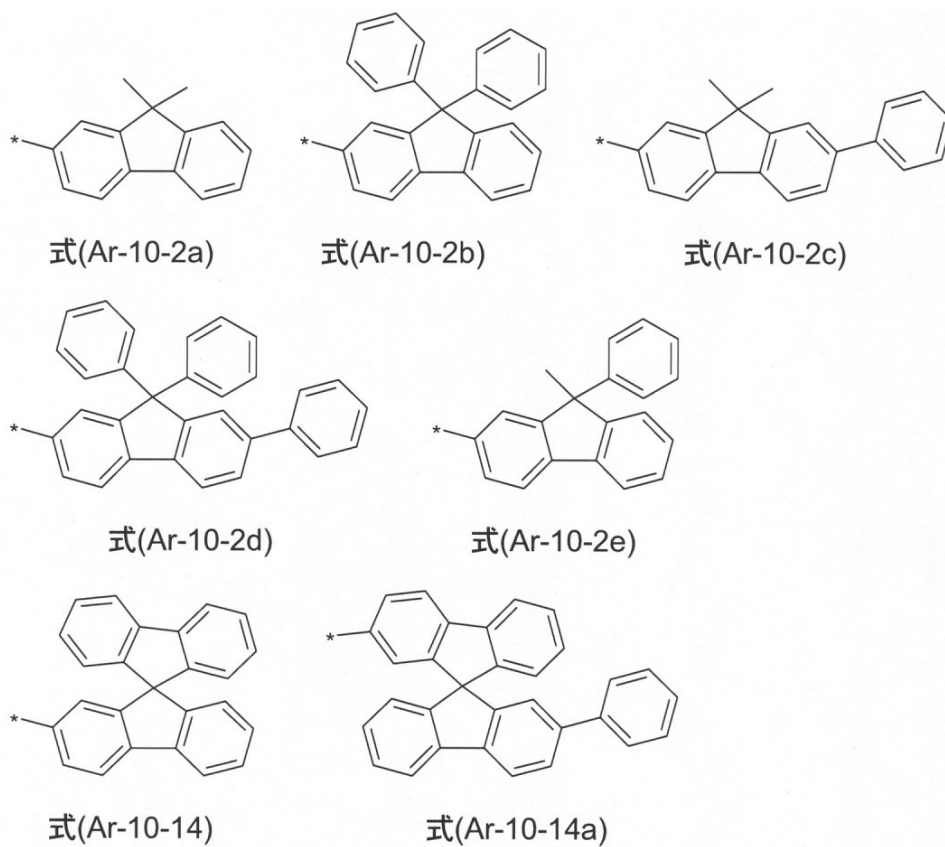
30

40

50



【化 8 - 1】



【 0 0 4 7 】

10

20

30

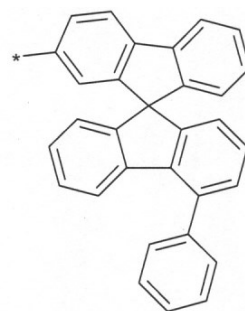
40

50

【化 8 - 2】

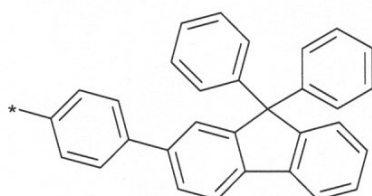


式(Ar-10-14b)

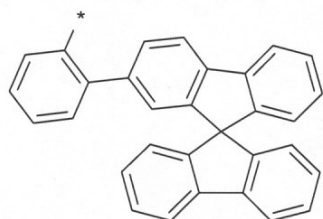


式(Ar-10-14c)

10



式(Ar-11-2b)

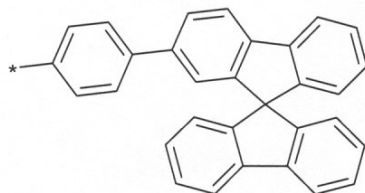


式(Ar-11-2c)



式(Ar-11-2d)

20

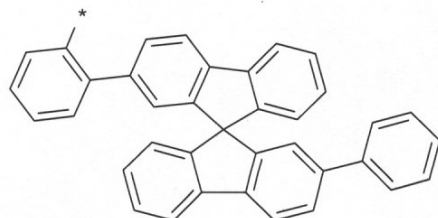


式(Ar-11-2e)

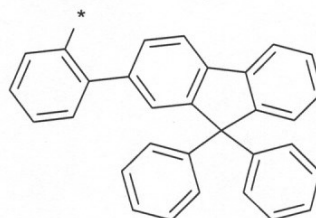


式(Ar-11-2f)

30



式(Ar-11-2g)



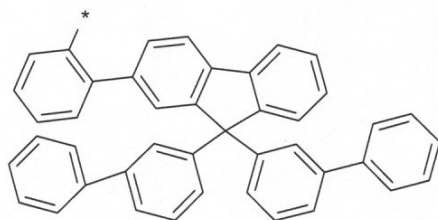
式(Ar-11-2h)

40

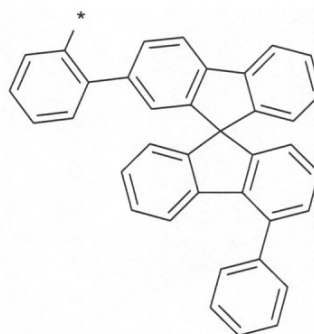
【 0 0 4 8 】

50

## 【化 8 - 3】

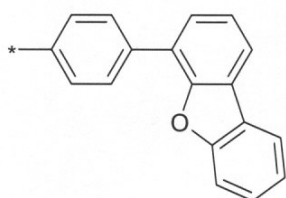


式(Ar-11-2i)

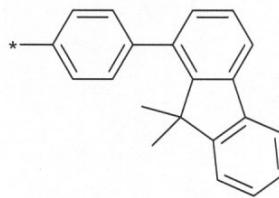


式(Ar-11-2j)

10

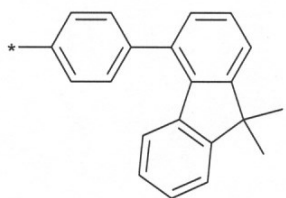


式(Ar-11-9a)

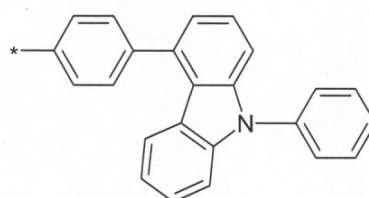


式(Ar-11-1a)

20



式(Ar-11-4a)



式(Ar-11-16a)

## 【 0 0 4 9 】

30

から選択され、

ここで、記号は、式 (Ar - 1) ~ (Ar - 16) における記号に対応している。式は、 $R^4$ によって、フリーの位置で置換されていてもよく、式は、好ましくは無置換である。

## 【 0 0 5 0 】

さらなる態様において、 $Ar^2$ は、5 ~ 40個の芳香族環原子を有し、1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、好ましくは5 ~ 30個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6 ~ 18個の芳香族環原子を有する、2価の芳香族環系である。

## 【 0 0 5 1 】

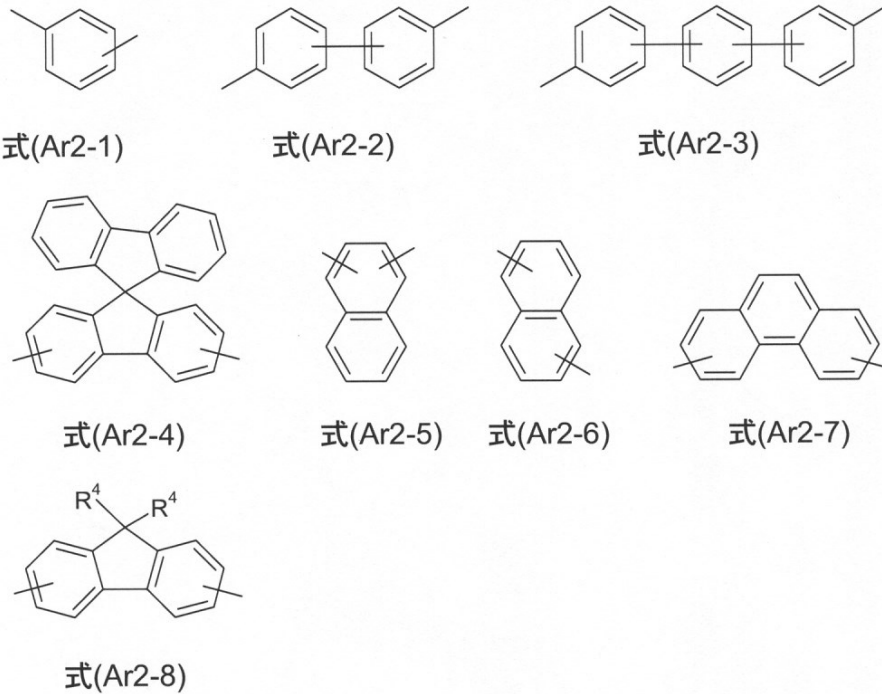
本発明のさらなる態様において、添え字  $n$  は1であり、 $Ar^2$ 基は、次の式 (Ar 2 - 1) ~ (Ar 2 - 8) :

40

## 【 0 0 5 2 】

50

## 【化 9】



10

20

## 【 0 0 5 3 】

の 1 つの基であり、

ここで、使用されている記号は、式 ( 1 ) で与えられた定義を有し、2 つの末端単結合は、隣接する基への結合である。この基は、 $R^4$  によって、フリーの位置で置換されているもよい。この基は、好ましくは無置換である。

## 【 0 0 5 4 】

好ましくは、それぞれの場合に、 $Ar^2$  は、式 (  $Ar^2 - 1$  ) および (  $Ar^2 - 2$  ) の構造から選択される。

## 【 0 0 5 5 】

式の好ましい態様は、次の式 (  $Ar^2 - 1 a$  ) ~ (  $Ar^2 - 8 b$  ) :

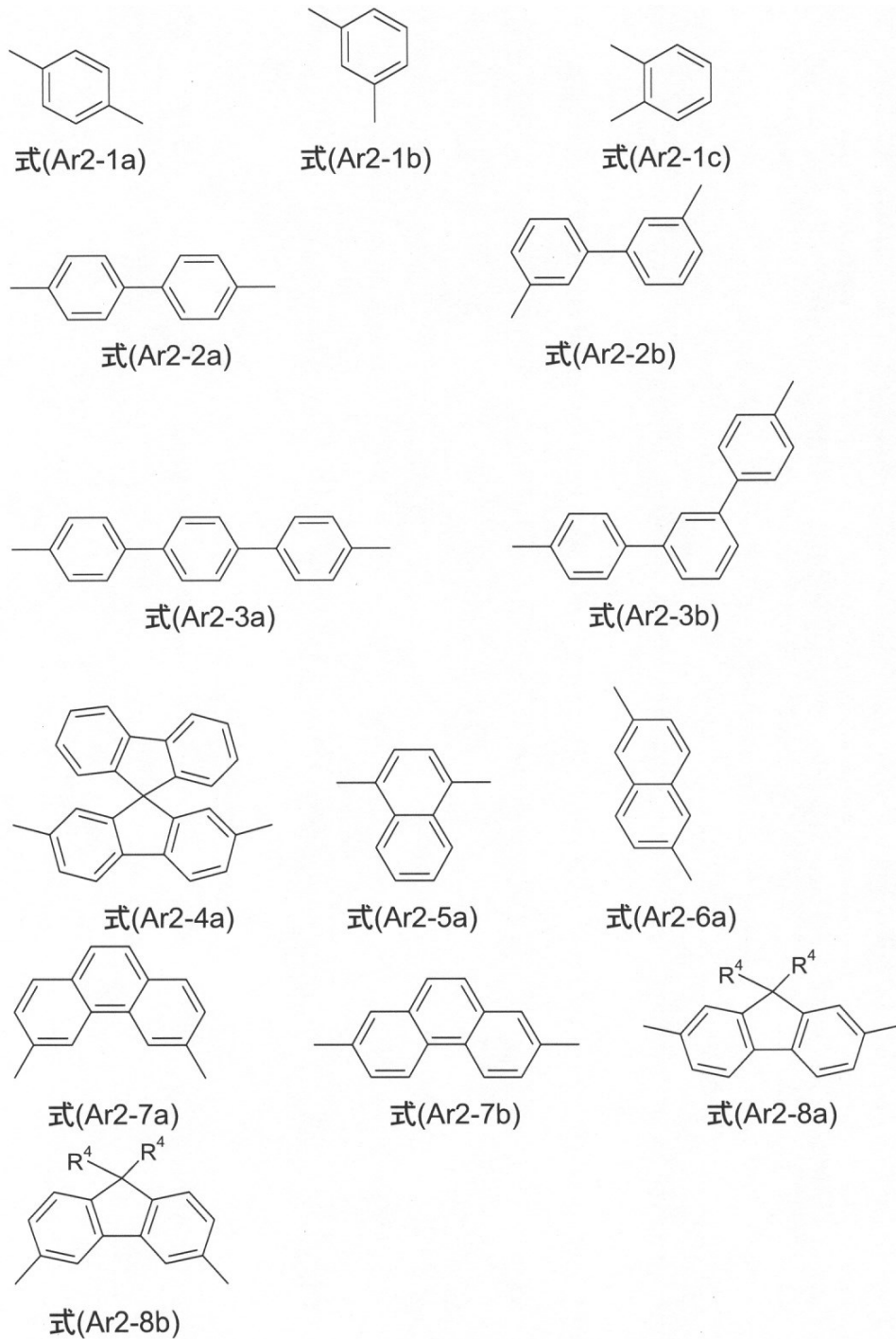
30

## 【 0 0 5 6 】

40

50

## 【化 1 0】



## 【0057】

によって示され、

ここで、使用されている記号は、与えられた定義を有し、2つの末端単結合は、隣接する基への結合である。この基は、R<sup>4</sup>によって、フリーの位置で置換されていてもよい。この基は、好ましくは無置換である。

## 【0058】

本発明の一態様において、ArまたはAr<sup>3</sup>は、好ましくはn=0の場合、式(Ar-10-13)、(Ar-10-14)、(Ar-10-15)、(Ar-10-16)の1つの基である；特に、ArまたはAr<sup>3</sup>は、9,9'-スピロピフルオレン基を含む。

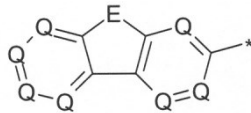
## 【0059】

一態様において、Ar<sup>3</sup>が、EがC(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>である式(Ar-10)の基である場合、室

素原子への結合は、式 (Ar - 10a) による。

【0060】

【化11】



式(Ar-10a)

【0061】

本発明のさらなる態様において、式 (Ar - 10) の基の場合の Ar および Ar<sup>3</sup>では、窒素原子への結合は、それぞれの場合に、式 (Ar - 10a) による。

【0062】

本発明のさらなる態様において、Ar<sup>3</sup>が、式 (Ar - 10) または (Ar - 11) の基である場合、Ar<sup>3</sup>は、式 (Ar - 10 - 2)、(Ar - 10 - 14) および (Ar - 11 - 2) の1つの基である。

【0063】

本発明のさらなる態様において、Ar<sup>3</sup>および Ar が、式 (Ar - 10) または (Ar - 11) の基である場合、Ar<sup>3</sup>および Ar は、式 (Ar - 10 - 2)、(Ar - 10 - 14) および (Ar - 11 - 2) の1つの基である。

【0064】

本発明のさらなる態様において、n が0である場合、Ar<sup>3</sup>および Ar はそれぞれ、E が O または S である式 (Ar - 10) の基ではない。

【0065】

本発明のさらなる態様において、n が0である場合、Ar<sup>3</sup>および Ar はそれぞれ、E が、O、S である式 (Ar - 10) の化合物ではなく、E が C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> の場合には、2つの R<sup>4</sup>が芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成していない式 (Ar - 10a) の基であり、さもなければ、C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>の場合、式 (Ar - 10) の基である。

【0066】

本発明のさらなる態様において、n が0である場合、Ar<sup>3</sup>または Ar は、少なくとも1つのカルbazol基、または少なくとも1つの9, 9'-スピロビフルオレン基を、好ましくは少なくとも1つの9, 9'-スピロビフルオレン基を含む。

【0067】

本発明のさらなる態様において、R<sup>1</sup>および R<sup>2</sup>は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、芳香族またはヘテロ芳香族環系の場合、式 (Ar - 1) ~ (Ar - 16) の1つから選択され、ここで、記号の定義は、Ar を定義した記号に対応し、\* は、カルbazol またはジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンへの結合である。

【0068】

好ましくは、Ar、Ar<sup>2</sup>および Ar<sup>3</sup>に結合した R 置換基は、H、D、F、CN、N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1 ~ 8 個の炭素原子を有し、好ましくは1、2、3もしくは4個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、または、3 ~ 8 個の炭素原子を有し、好ましくは3、4、5もしくは6個の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状アルキル基、または、2 ~ 8 個の炭素原子を有し、好ましくは2、3もしくは4個の炭素原子を有するアルケニル基（これらは、それぞれの場合に、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）、または、6 ~ 24 個の芳香族環原子を有し、好ましくは6 ~ 18 個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6 ~ 13 個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらの各々は、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つのR置換基が、1以上のR<sup>4</sup>ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である、単環もしくは多環の脂肪族環系を形成していることが任意に可

10

20

30

40

50

能である。

【 0 0 6 9 】

好ましくは、 $R^1$ 置換基は、H、D、F、CN、1～8個の炭素原子を有し、好ましくは1、2、3もしくは4個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、または、3～8個の炭素原子を有し、好ましくは3、4、5もしくは6個の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状アルキル基、または、2～8個の炭素原子を有し、好ましくは2、3もしくは4個の炭素原子を有するアルケニル基（これらは、それぞれの場合に、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）、または、6～24個の芳香族環原子を有し、好ましくは6～18個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6～13個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらの各々は、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つの $R^1$ 置換基が、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である、単環もしくは多環の脂肪族環系を形成していることが任意に可能である。

10

【 0 0 7 0 】

好ましくは、 $R^2$ 置換基は、H、D、F、CN、1～8個の炭素原子を有し、好ましくは1、2、3もしくは4個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、または、3～8個の炭素原子を有し、好ましくは3、4、5もしくは6個の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状アルキル基、または、2～8個の炭素原子を有し、好ましくは2、3もしくは4個の炭素原子を有するアルケニル基（これらは、それぞれの場合に、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）、または、6～24個の芳香族環原子を有し、好ましくは6～18個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6～13個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらの各々は、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）からなる群から選択され；同時に、隣接する炭素原子に結合した2つの $R^2$ 置換基が、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である、単環もしくは多環の脂肪族環系を形成していることが任意に可能である。

20

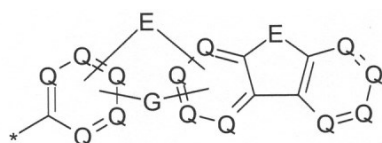
【 0 0 7 1 】

本発明のさらなる態様において、 $R$ 、 $R^1$ または $R^2$ は、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、芳香族またはヘテロ芳香族環系の場合、式(Ar-1)～(Ar-16)、またはそれらの好ましい態様、ならびに式(Ar-17)および(Ar-18)：

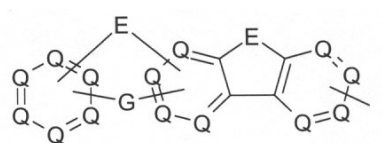
30

【 0 0 7 2 】

【 化 1 2 】



式(Ar-17)



式(Ar-18)

【 0 0 7 3 】

の構造から選択され、

ここで、記号は、式(1)の記号に対応するが、さらに、式(Ar-17)および(Ar-18)では、

40

Qは、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、 $CR^4$ またはNであり、1つの環あたり3個を超えないQ記号がNであり；

Eは、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、 $NR^4$ 、 $C(R^4)_2$ 、O、Sまたは $C=O$ であり；

Gは、それぞれの場合に、 $NR^4$ 、 $C(R^4)_2$ 、O、Sまたは $C=O$ であり；および

\*は、芳香族環系への結合を示す。

【 0 0 7 4 】

50

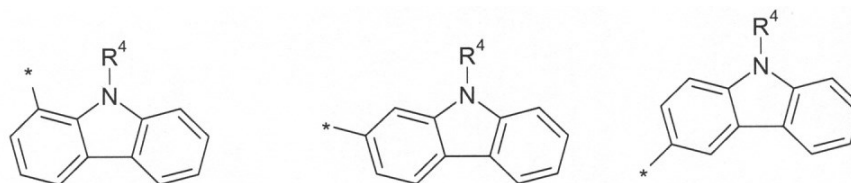
好ましくは、どのQもNではない。

【0075】

さらなる好ましい態様において、それぞれの場合のR、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>基は、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系の場合に、式(Ar-1)~(Ar-18)の構造を有する基から選択され、ここで、これらの一般式は、次の式(Ar-1-1)~(Ar-16-6)の特に好ましいそれぞれの態様によって置き換えられ(例えば、式(Ar-1)は、式(Ar-1-1)~(Ar-1-9)の1つによって置き換えられる)、さらに、次の式：

【0076】

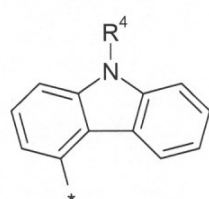
【化13】



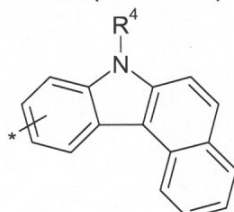
式(Ar-10-17)

式(Ar-10-18)

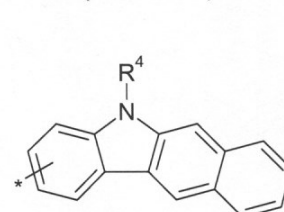
式(Ar-10-19)



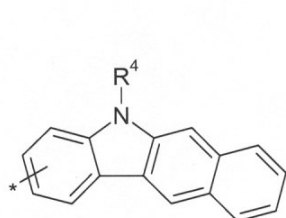
式(Ar-10-20)



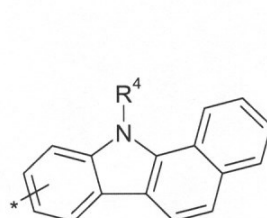
式(Ar-10-21)



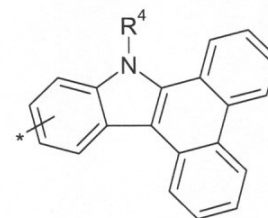
式(Ar-10-22)



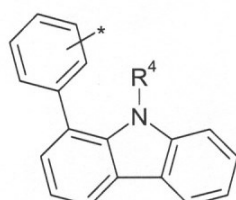
式(Ar-10-23)



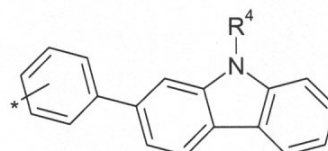
式(Ar-10-24)



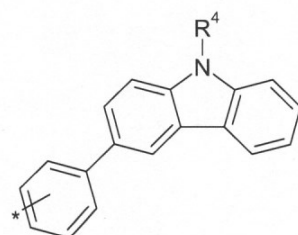
式(Ar-10-25)



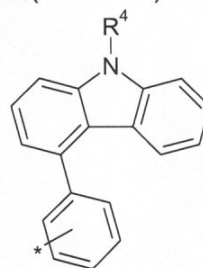
式(Ar-11-13)



式(Ar-11-14)



式(Ar-11-15)



式(Ar-11-16)

【0077】

が好ましく、



ここで、記号は、式 ( 1 ) の記号に対応する。

【 0 0 7 8 】

好ましくは、 $R^4$ 置換基は、H、D、F、CN、1～8個の炭素原子を有し、好ましくは1、2、3もしくは4個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、または、3～8個の炭素原子を有し、好ましくは3、4、5もしくは6個の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状アルキル基、または、2～8個の炭素原子を有し、好ましくは2、3もしくは4個の炭素原子を有するアルケニル基（これらは、それぞれの場合に、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）、または、6～24個の芳香族環原子を有し、好ましくは6～18個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6～13個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらの各々は、1以上の非芳香族 $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である）からなる群から選択され；同時に、同じ炭素原子もしくは隣接する炭素原子に結合した2つの $R^4$ 置換基が、1以上の $R^4$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である、単環もしくは多環の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成していることが任意に可能である。

10

【 0 0 7 9 】

EまたはGが $NR^4$ である場合、この窒素原子に結合している $R^4$ ラジカルが、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、また、5～24個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合に、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、より好ましくは、6～18個の芳香族環原子を有し、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である場合が好ましい。適切な $R^4$ 置換基の例は、フェニル、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、テルフェニル、特に分岐状テルフェニル、クアテルフェニル、特に分岐状クアテルフェニル、1-、2-、3-もしくは4-フルオレニル、1-、2-、3-もしくは4-スピロピフルオレニル、ピリジル、ピリミジニル、1,3,5-トリアジニル、4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジニル、1-、2-、3-もしくは4-ジベンゾフラニル、1-、2-、3-もしくは4-ジベンゾチエニル、および、1-、2-、3-もしくは4-カルバゾリルからなる群から選択され、ここで、カルバゾリル基は、窒素原子で、HまたはD以外の $R^5$ ラジカルによって置換されている。これらの基は、それぞれ、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよいが、好ましくは無置換である。

20

30

【 0 0 8 0 】

Eが $C(R^4)_2$ である場合、この炭素原子に結合している $R^4$ ラジカルが、それぞれの場合に、同じであるかまたは異なり、1～8個の炭素原子を有し、好ましくは1、2、3もしくは4個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、または、3～8個の炭素原子を有し、好ましくは3、4、5もしくは6個の炭素原子を有する分岐状もしくは環状アルキル基、または、2～8個の炭素原子を有し、好ましくは2、3もしくは4個の炭素原子を有するアルケニル基（これらは、それぞれの場合に、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよく、ここで、1以上の隣接していない $CH_2$ 基は、Oによって置きかえられていてもよく、1以上の水素原子が、DまたはFによって置きかえられていてもよい）、または、6～24個の芳香族環原子を有し、好ましくは6～18個の芳香族環原子を有し、より好ましくは6～13個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらの各々は、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよい）である場合が好ましく；同時に、2つの $R^4$ 置換基は、1以上の $R^5$ ラジカルによって置換されていてもよい、単環もしくは多環の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成していることが任意に可能である。2つの $R^4$ 置換基の間の環形成は、スピロ系を形成する。

40

【 0 0 8 1 】

本発明のさらなる態様において、化合物は、中心の窒素原子を除いて、架橋されていないさらなる如何なるアミンも含まない。これは、例えば、どのラジカルも $N(R^4)_2$ でないことを意味する。

【 0 0 8 2 】

50

本発明のさらなる態様において、化合物において、どのラジカルも、 $N(R^4)_2$ または $N(R^5)_2$ ではない。したがって、化合物は、式(1)または(2)に基づいて、窒素原子を通じて結合している如何なるさらなる架橋されていないまたは架橋されたアミンを含まない。

【0083】

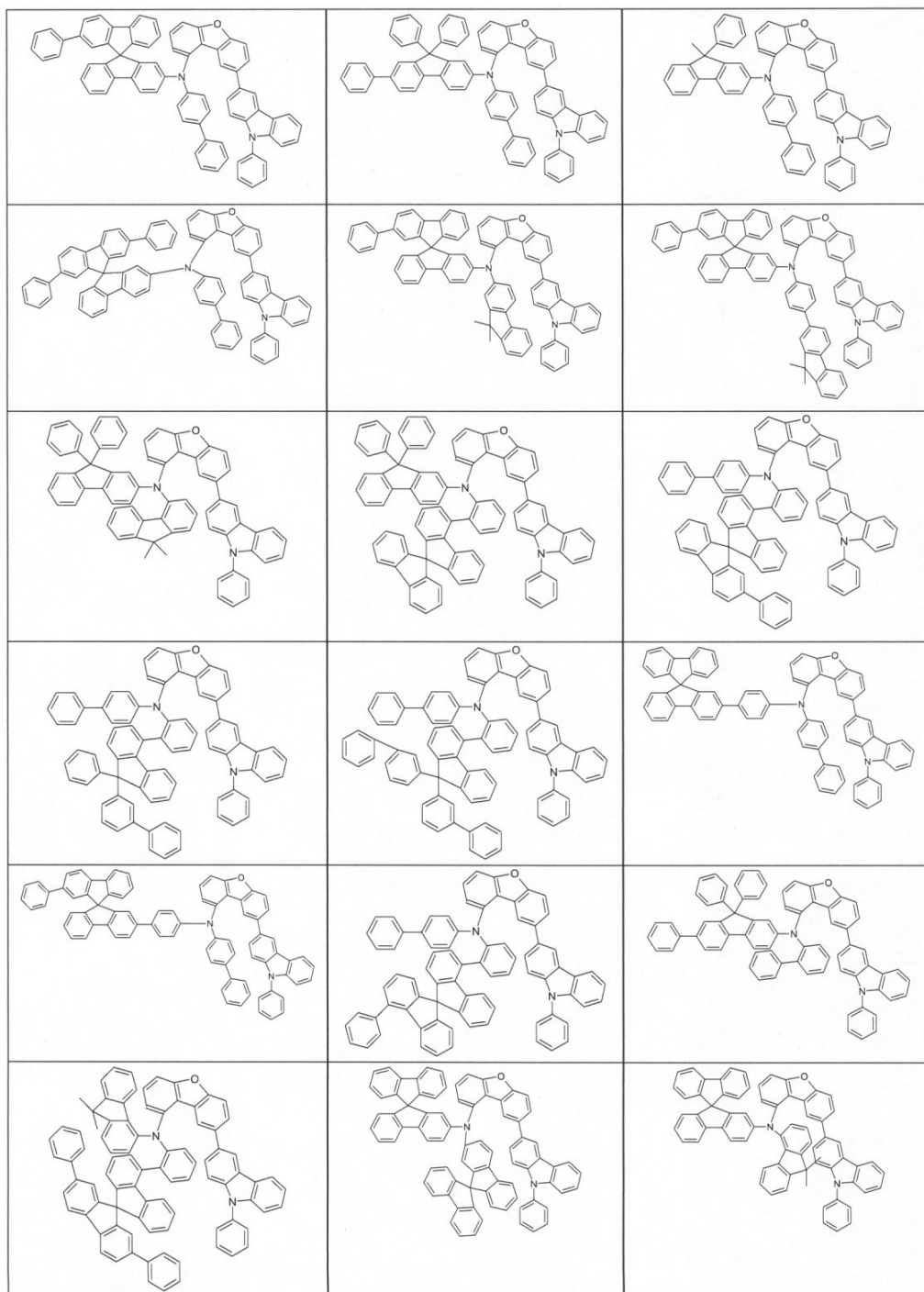
上記の選好は、個々に、または一緒に発現できる。上記の選好が一緒に発現される場合が、好ましい。

【0084】

本発明の適切な化合物の例は、下に示される構造である。

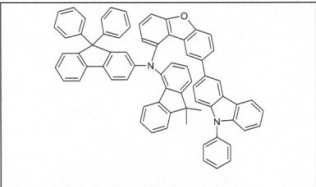
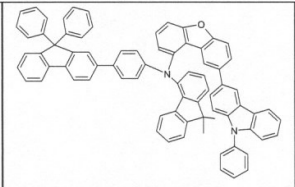
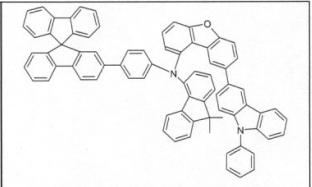
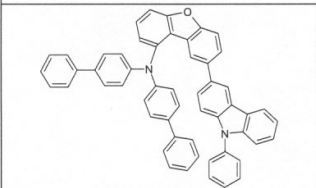
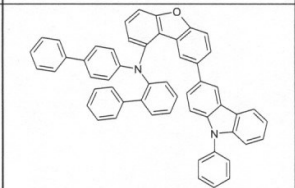
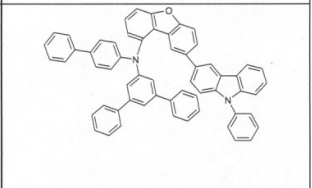
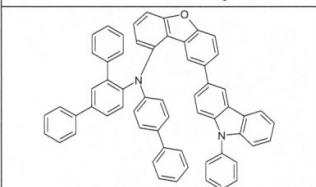
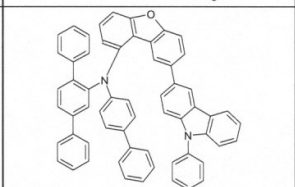
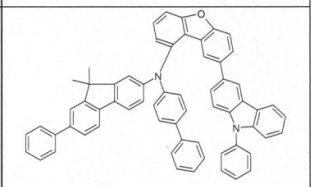
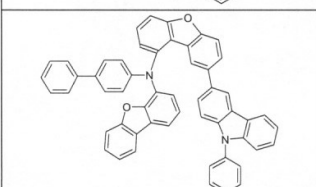
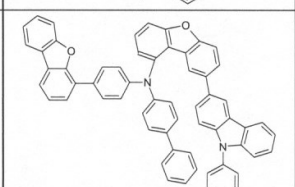
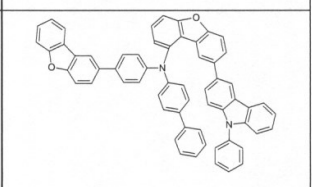
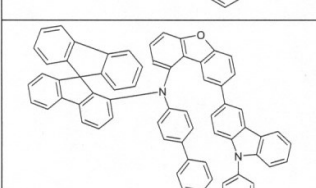
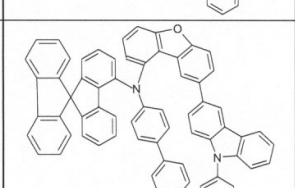
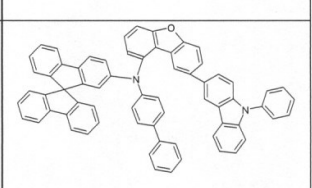
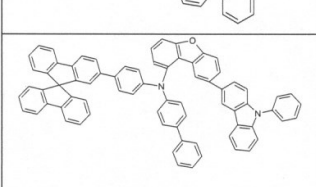
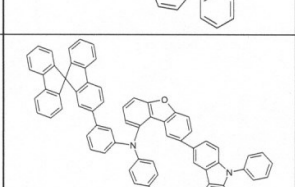
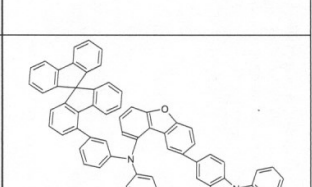
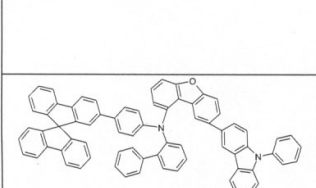
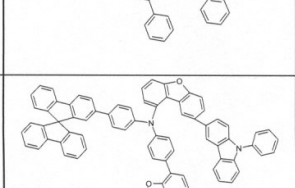
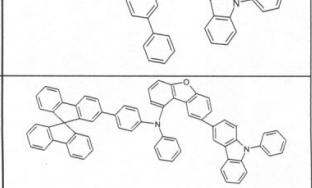
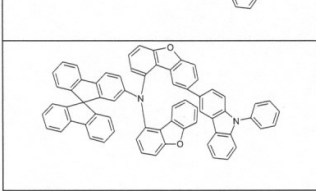
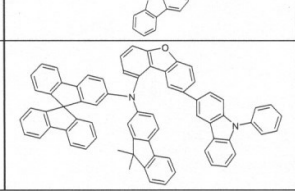
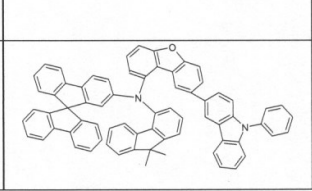
【0085】

【表1-1】



【0086】

【表 1 - 2】

10

20

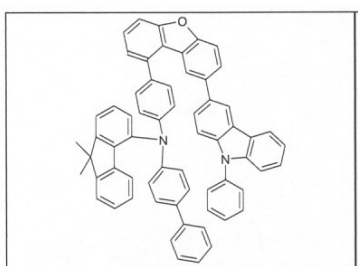
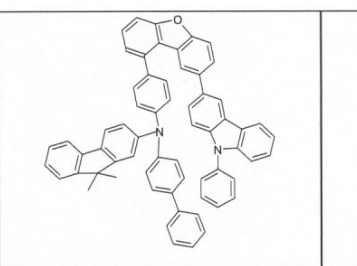
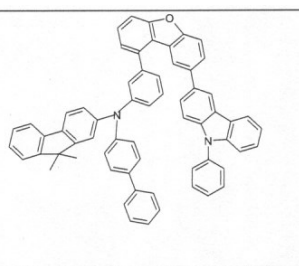
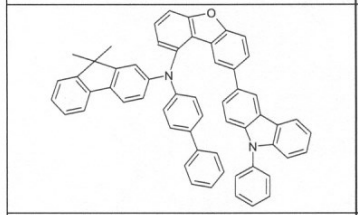
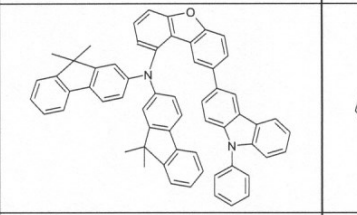
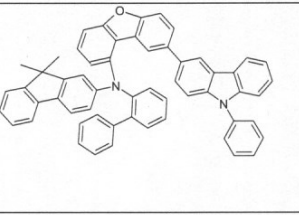
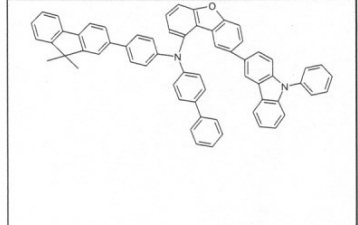
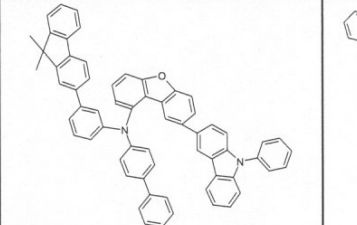
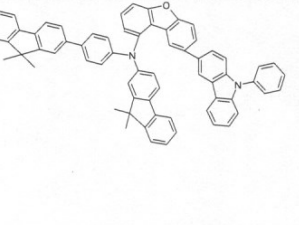
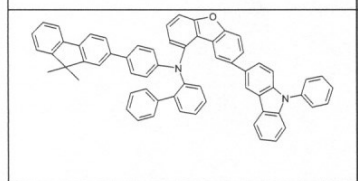
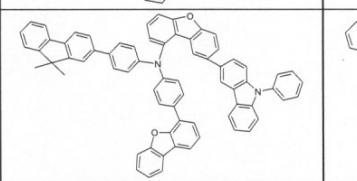
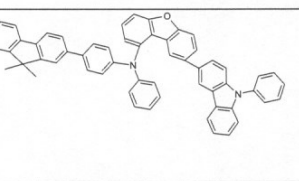
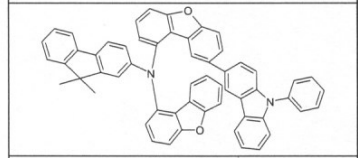
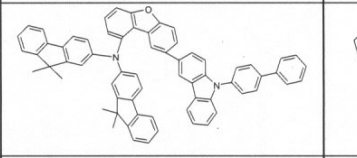
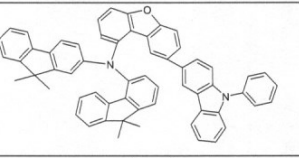
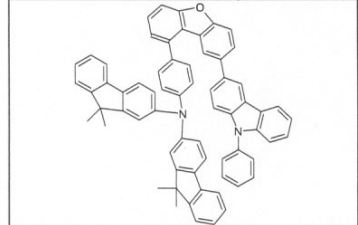
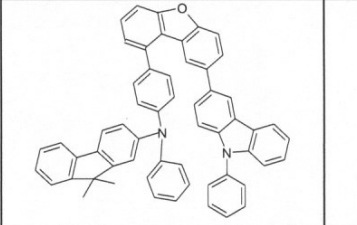
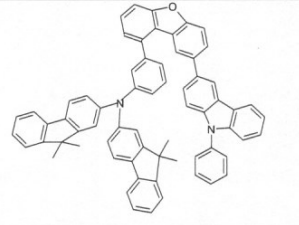
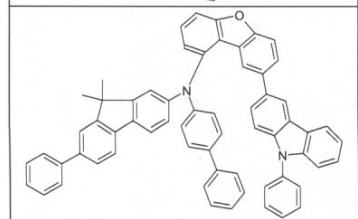
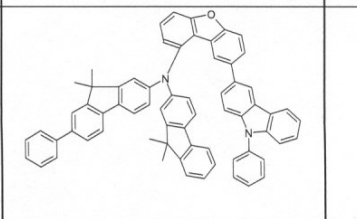
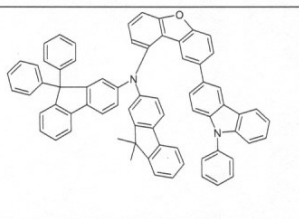
30

40

【 0 0 8 7 】

50

【表 1 - 3】

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

50

【表 1 - 4】


10

20

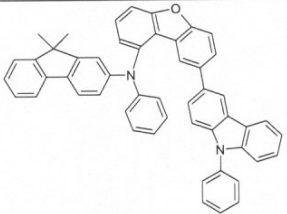
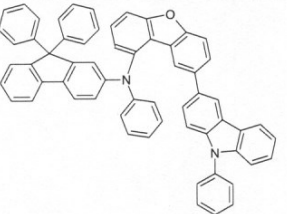
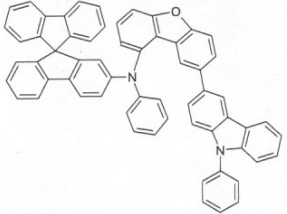
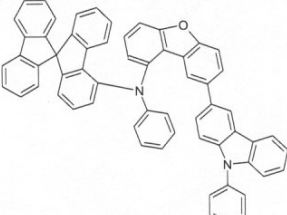
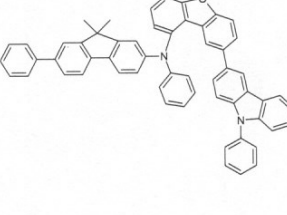
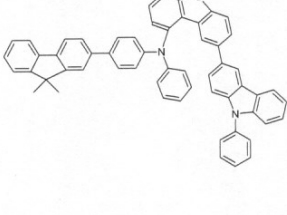
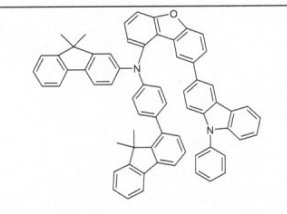
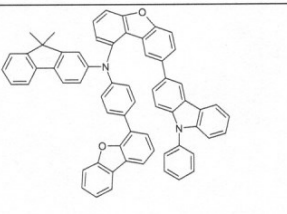
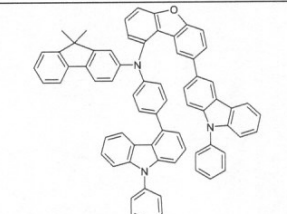
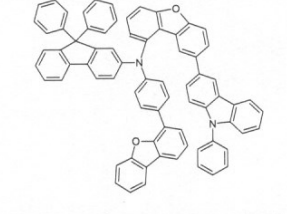
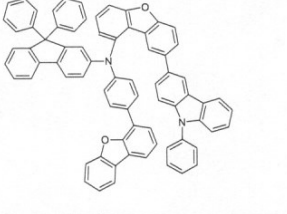
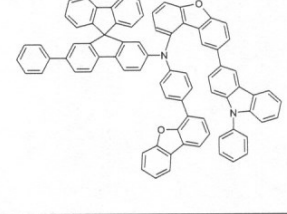
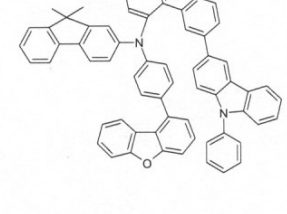
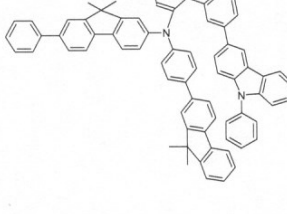

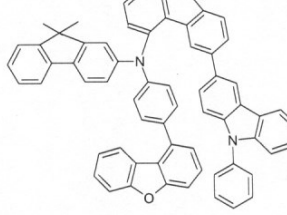
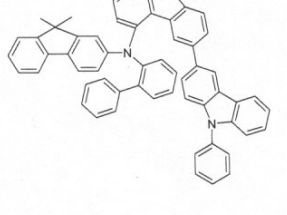
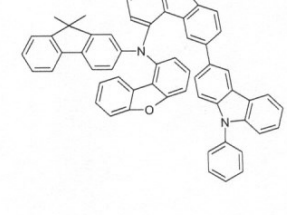
30

40

【 0 0 8 9 】

50

【表 1 - 5】

10

20

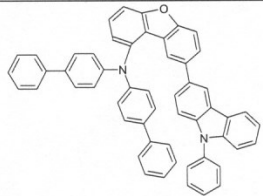
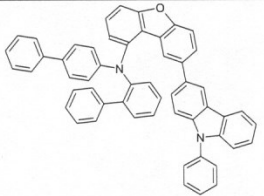
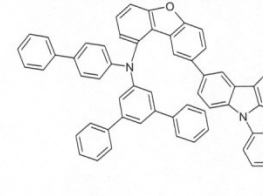
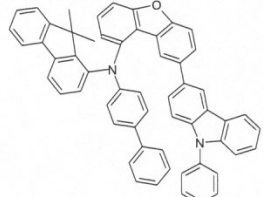
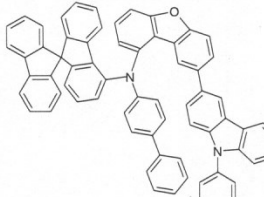
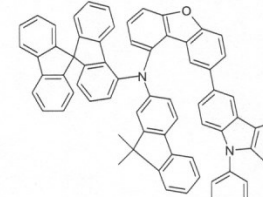
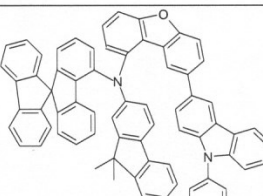
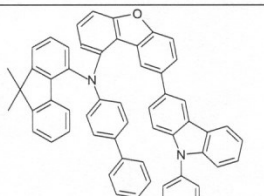
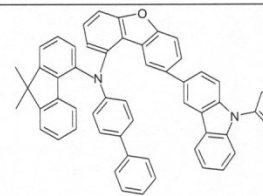
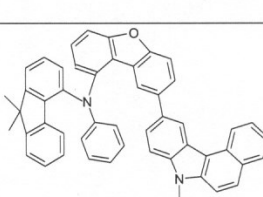
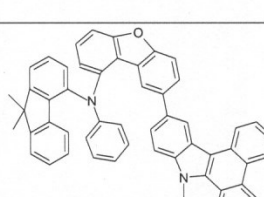
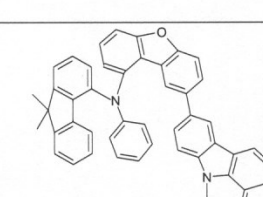
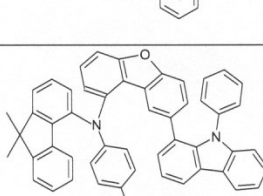
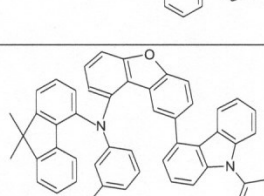
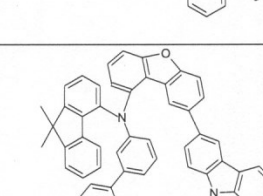
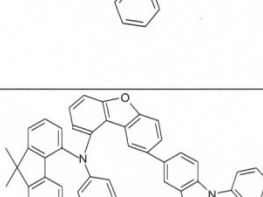
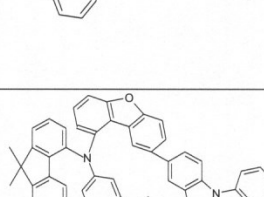
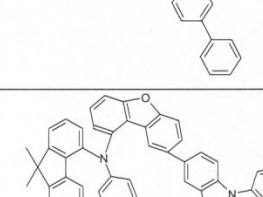
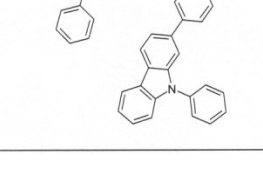
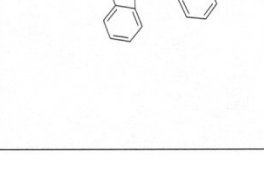
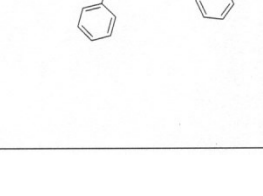
30

40

【 0 0 9 0 】

50

【表 1 - 6】

10

20

30

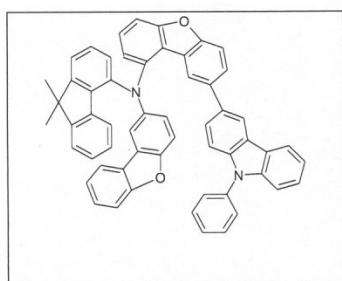
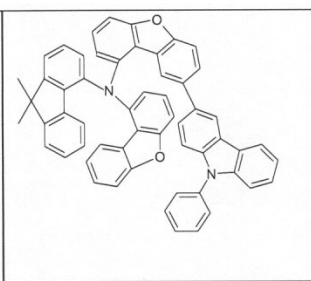
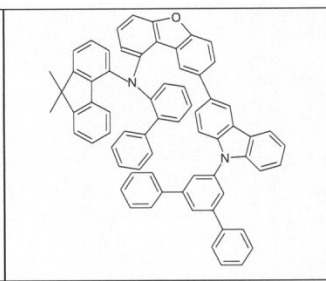
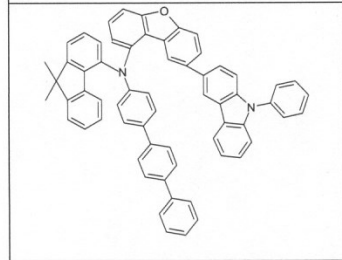
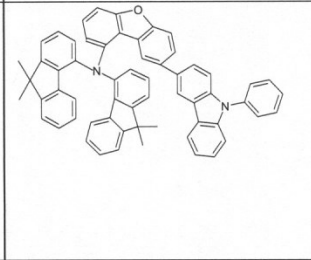
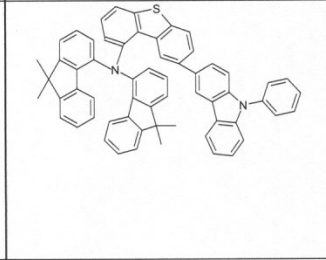
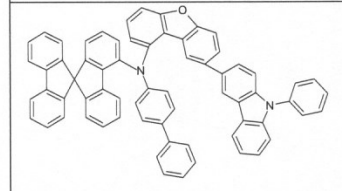
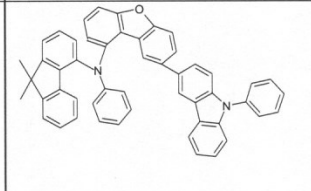
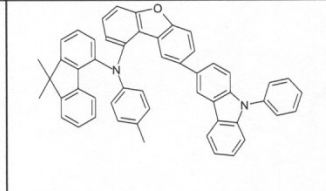
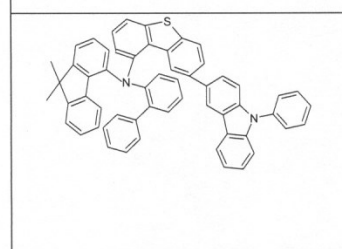
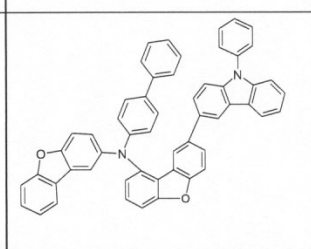
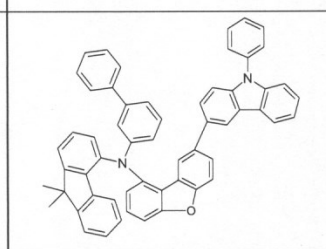
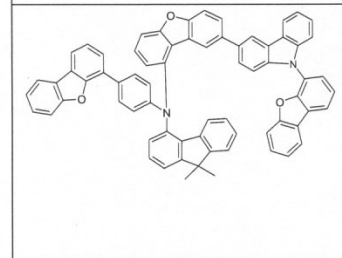
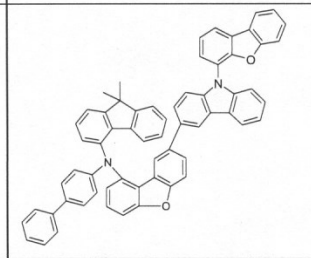
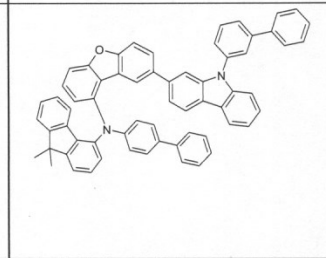
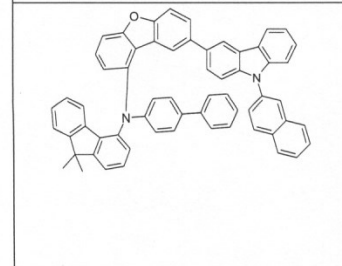
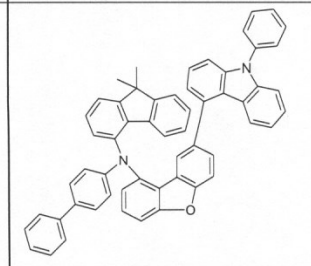
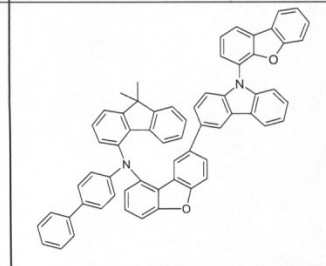
40

【 0 0 9 1 】

50



【表 1 - 7】

10

20

30

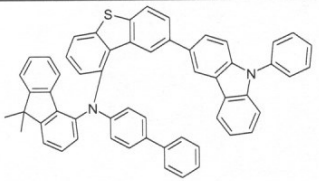
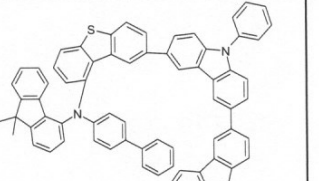
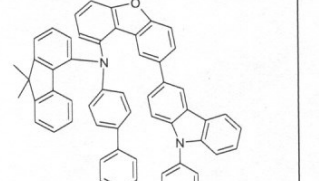
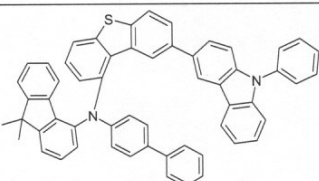
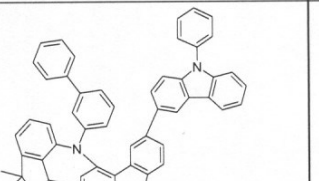
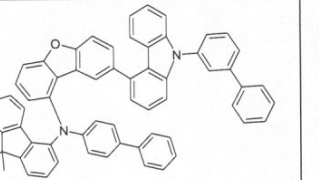
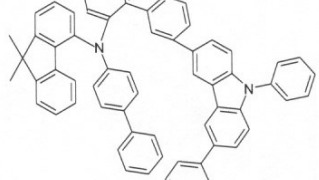
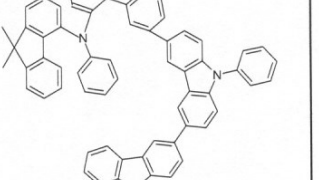
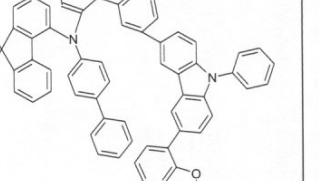
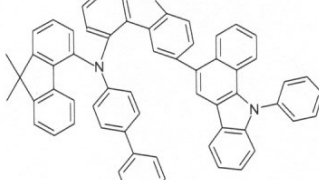
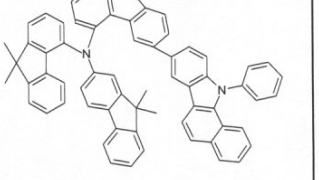
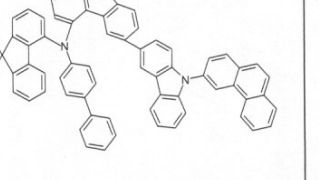
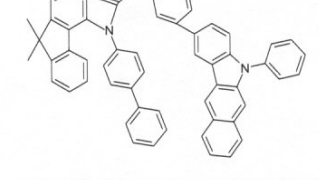
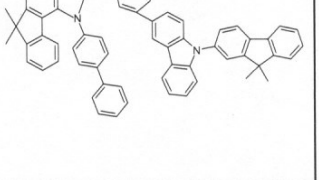
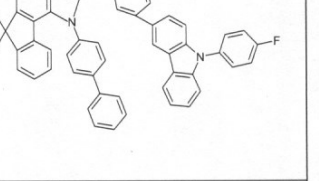
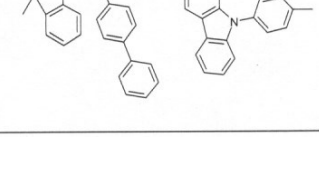
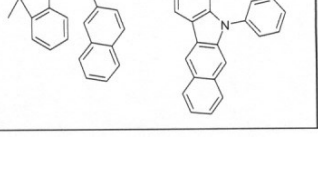
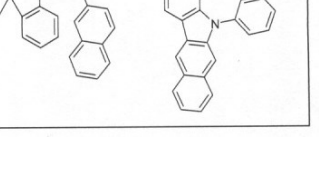
40

【 0 0 9 2 】

50



【表 1 - 8】

10

20

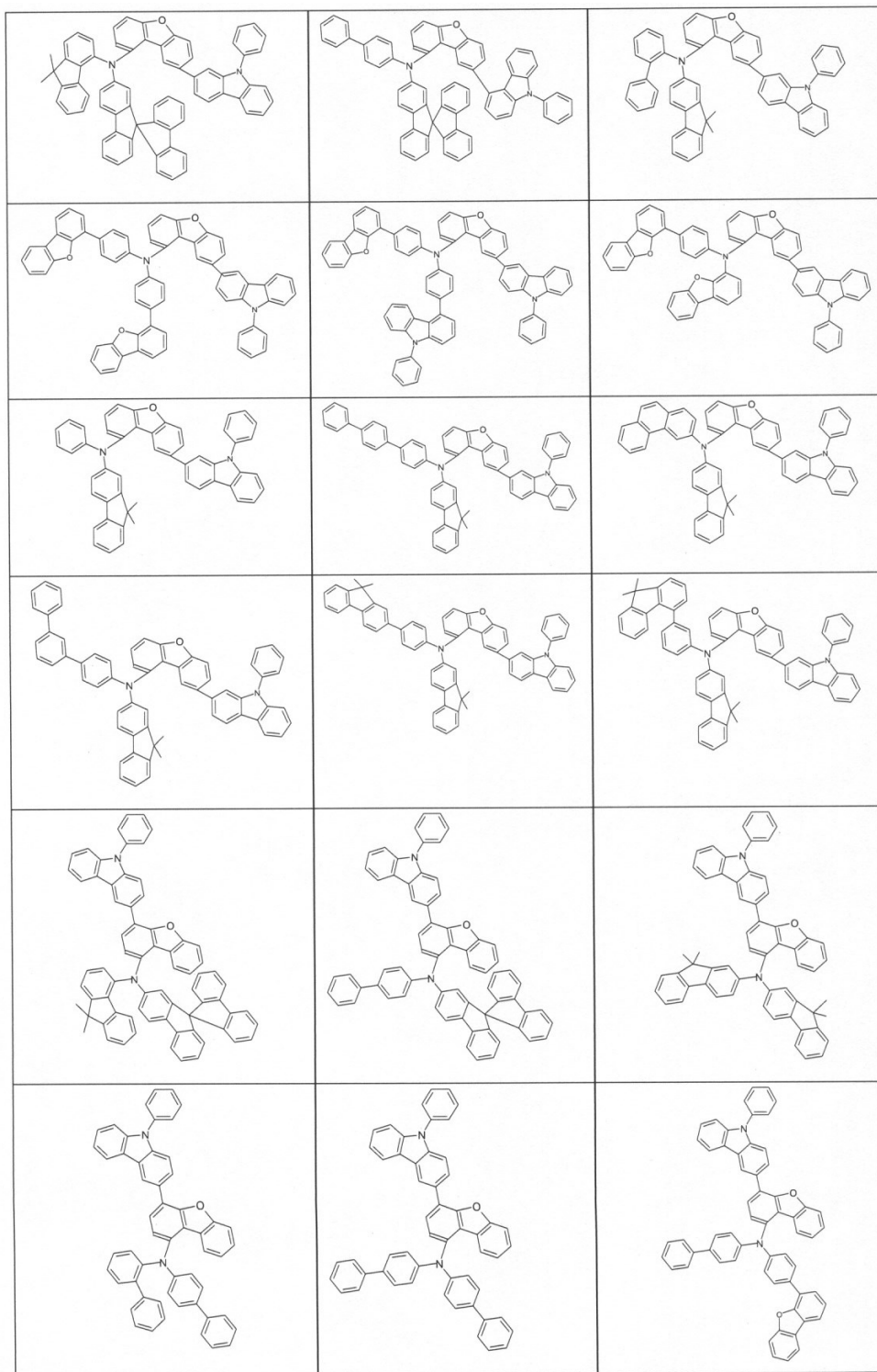
30

40

【 0 0 9 3 】

50

【表 1 - 9】



10

20

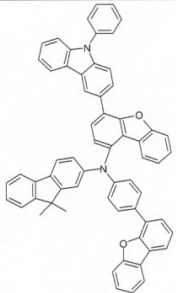
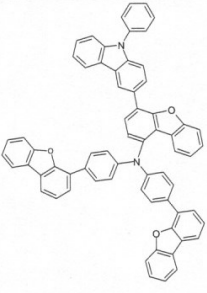
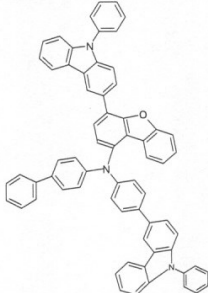
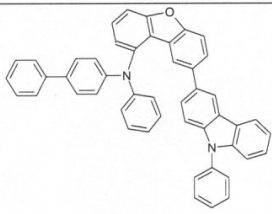
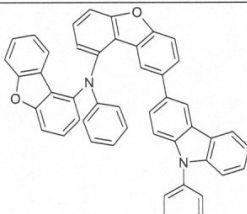
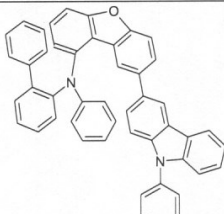
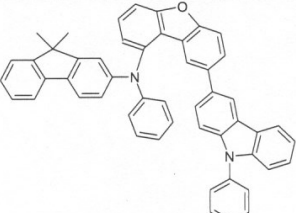
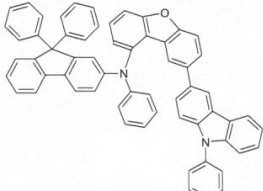
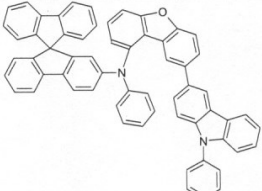
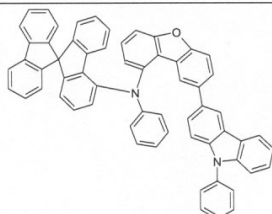
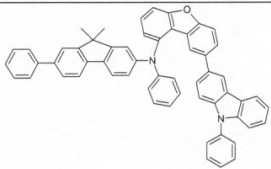
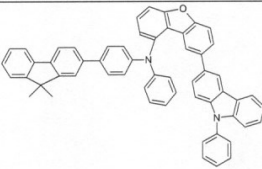
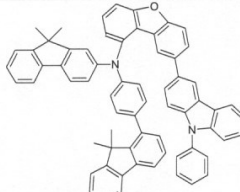
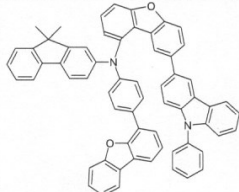
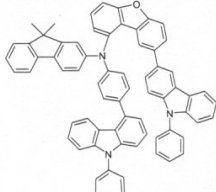
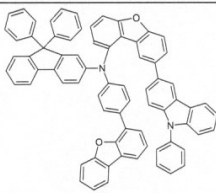
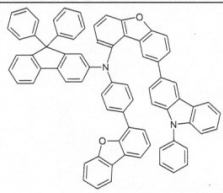
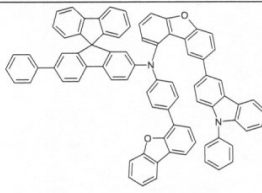
30

40

【 0 0 9 4 】

50

【表 1 - 10】

10

20

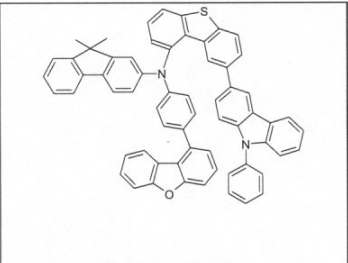
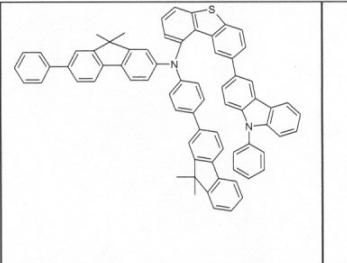
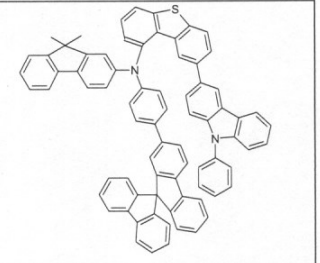
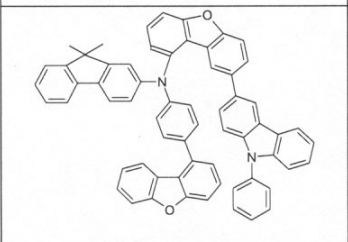
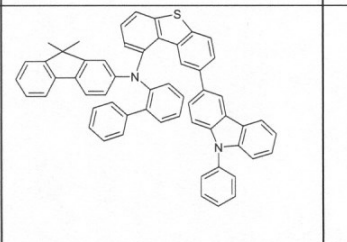
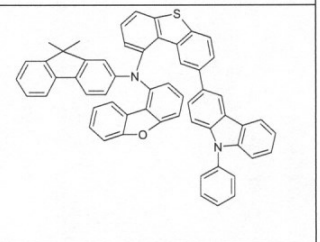
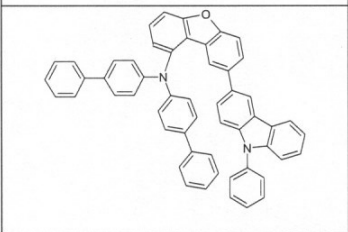
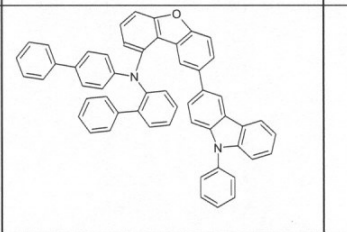
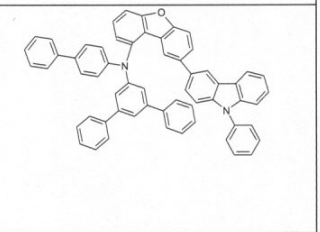
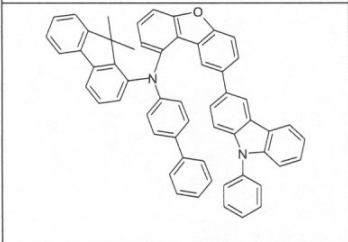
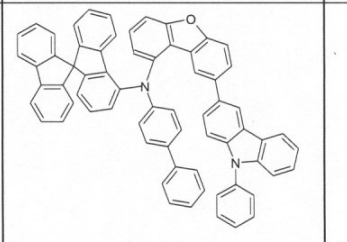
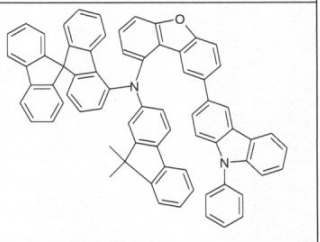
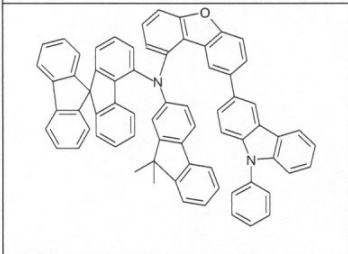
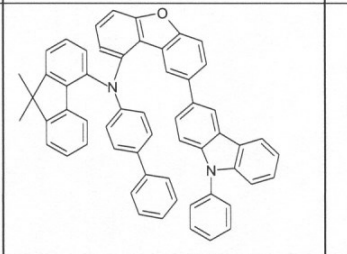
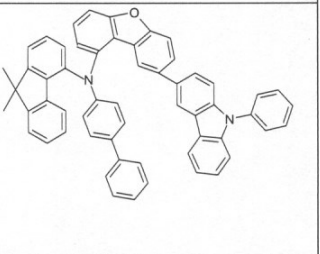
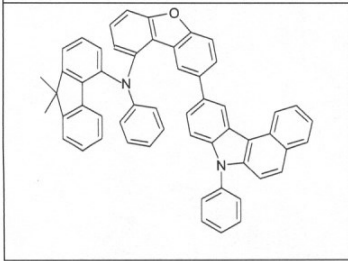
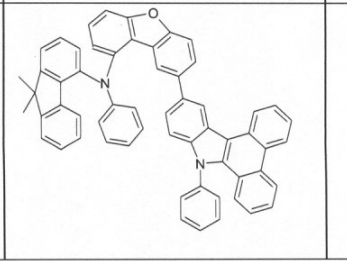
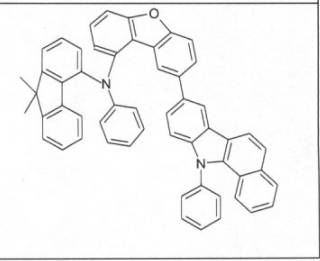
30

40

【 0 0 9 5 】

50

【表 1 - 1 1】

10

20

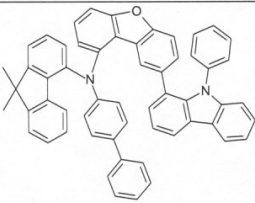
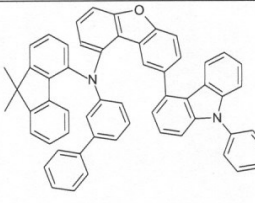
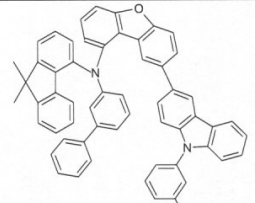
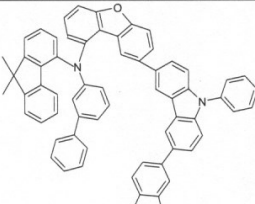
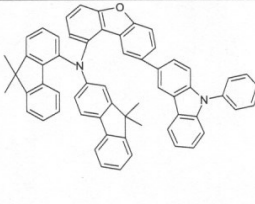
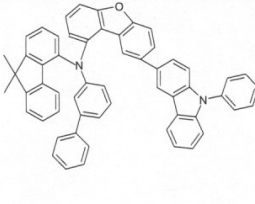
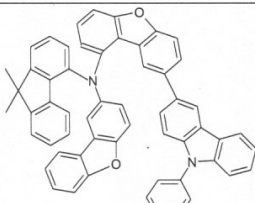
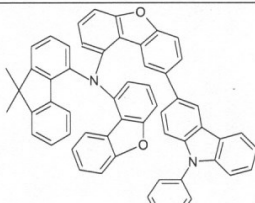
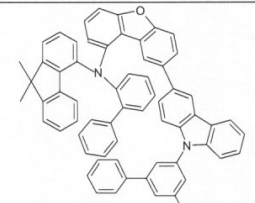
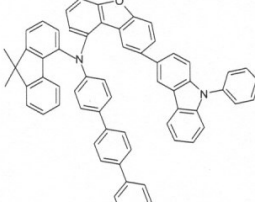
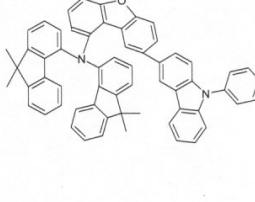
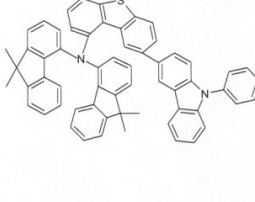
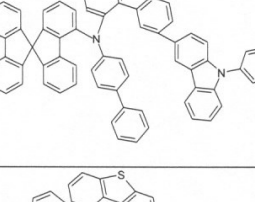
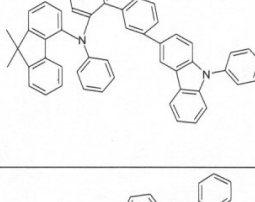
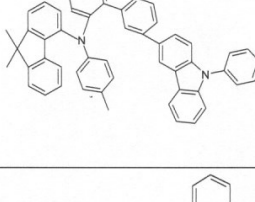
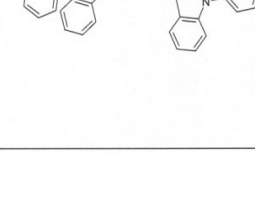
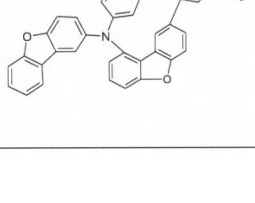
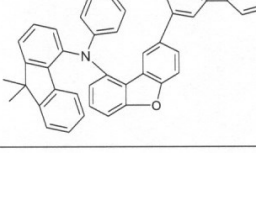
30

40

【 0 0 9 6 】

50

【表 1 - 1 2】

10

20

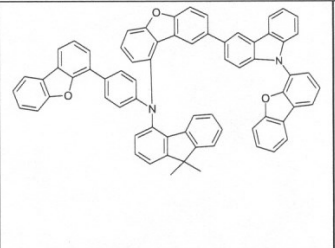
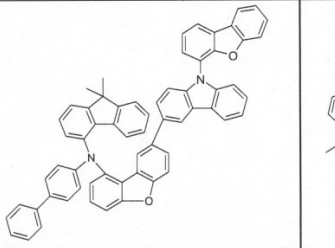
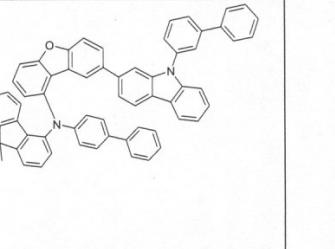
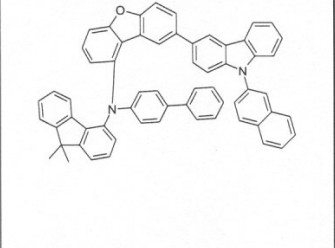
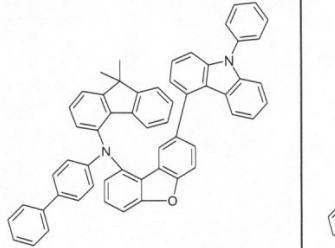
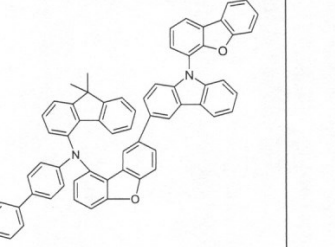
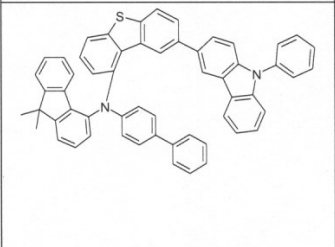
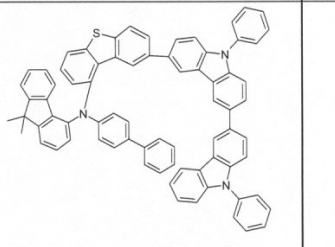
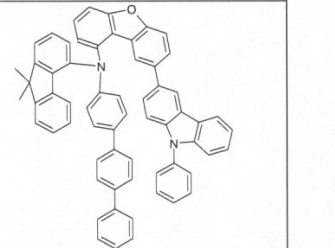
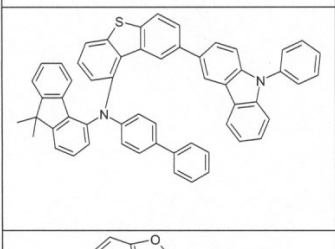
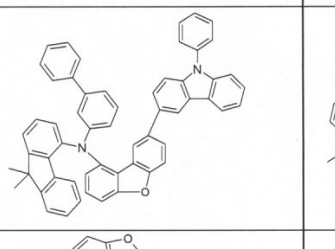
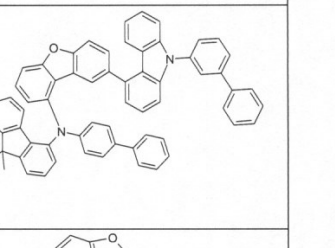
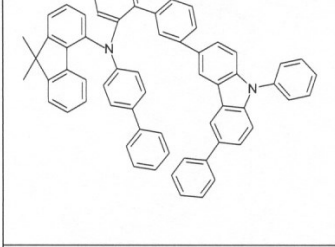
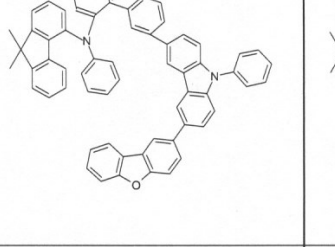
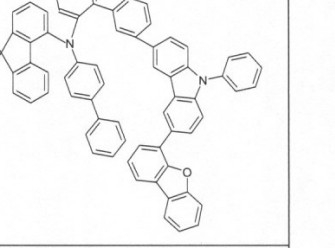
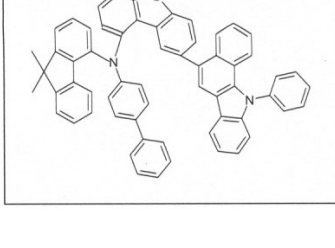
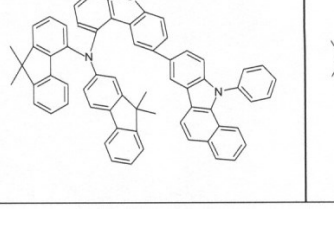
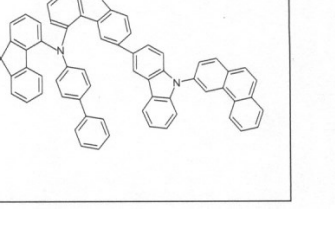
30

40

【 0 0 9 7 】

50

【表 1 - 1 3】

10

20

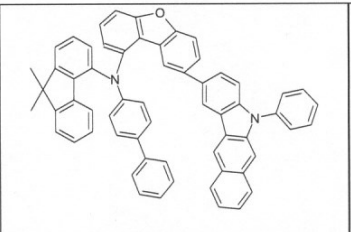
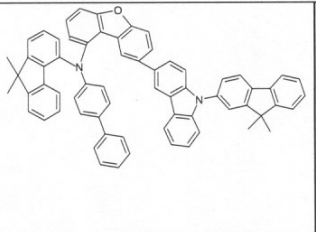
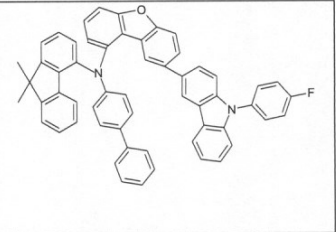
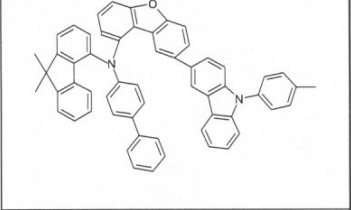
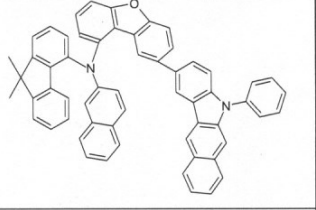
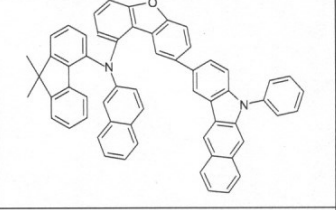
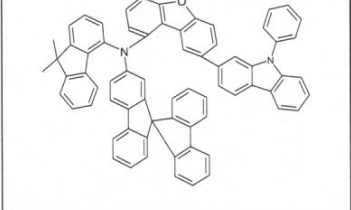
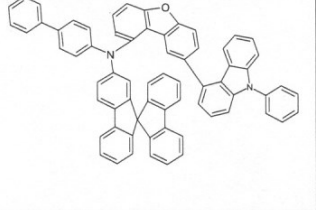
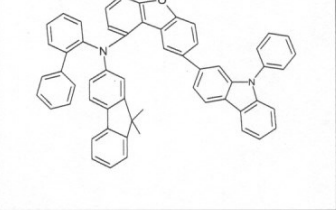
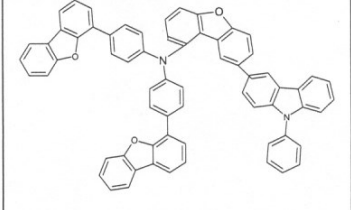
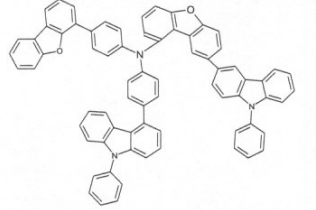
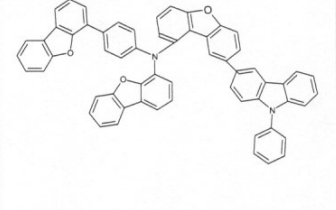
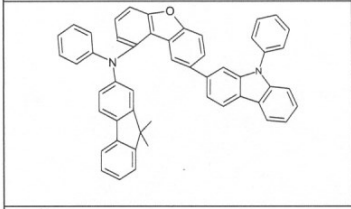
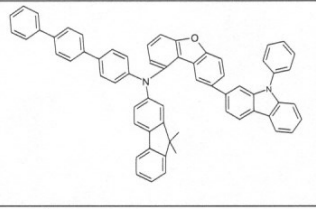
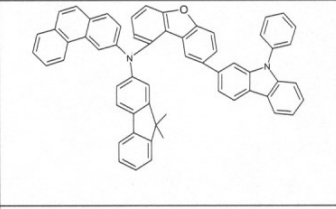
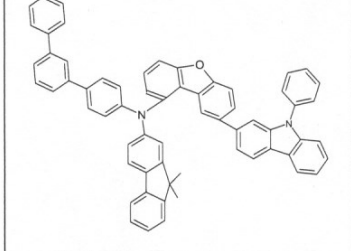
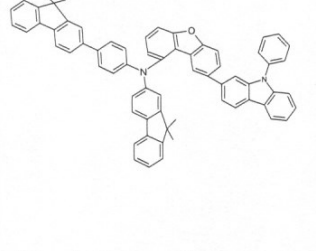
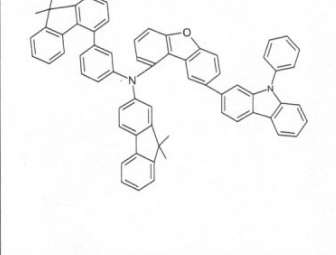
30

40

【 0 0 9 8 】

50

【表 1 - 1 4】

【 0 0 9 9 】

10

20


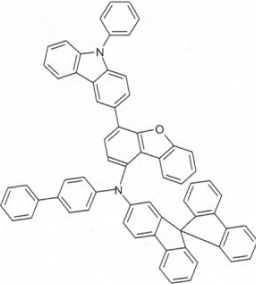
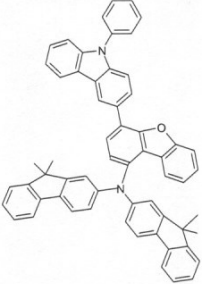
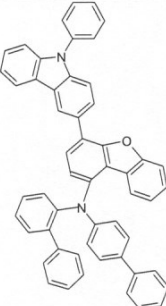
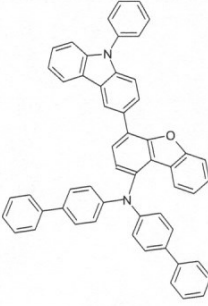
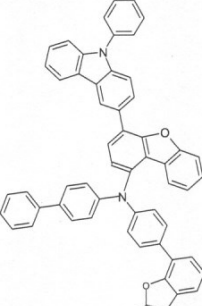
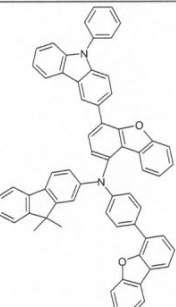
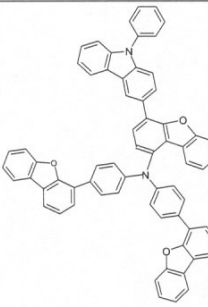
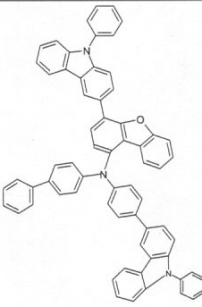
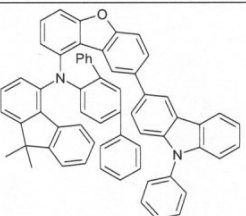
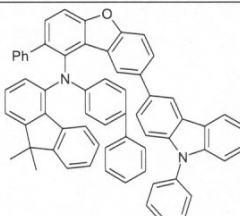
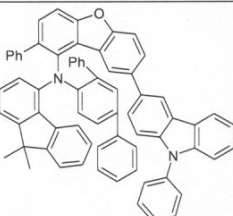
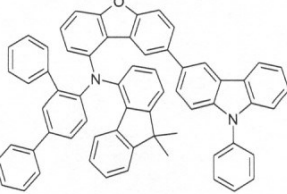
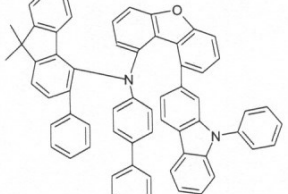
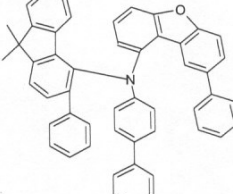
30

40

50



【表 1 - 1 5】

【 0 1 0 0】

10

20

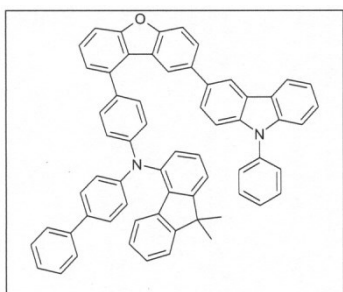
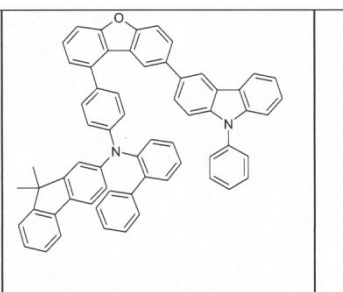
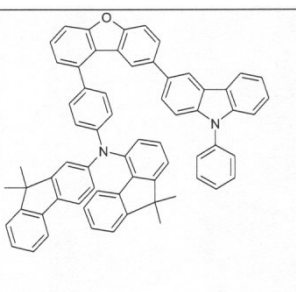
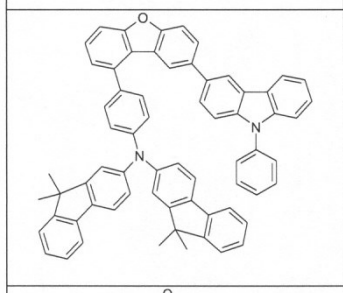
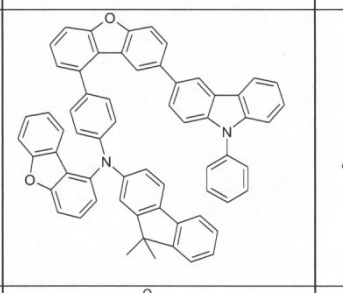
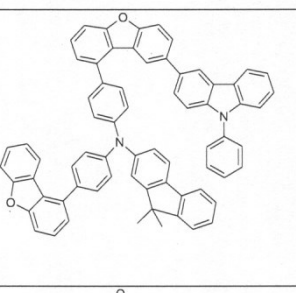
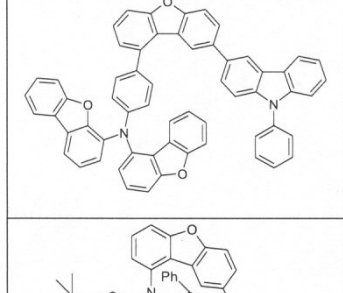
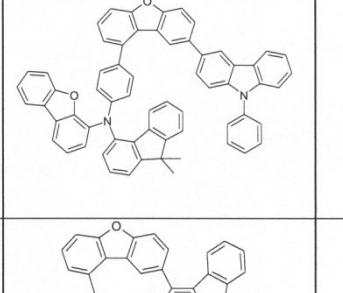
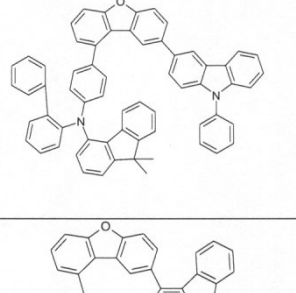
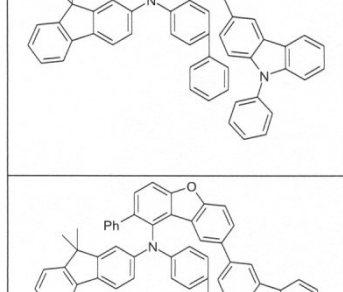
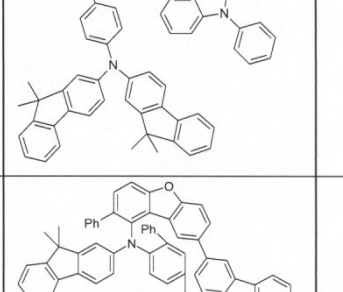
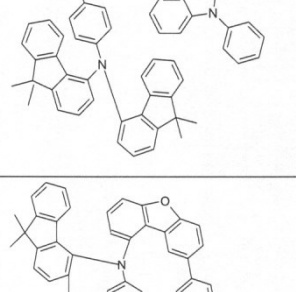
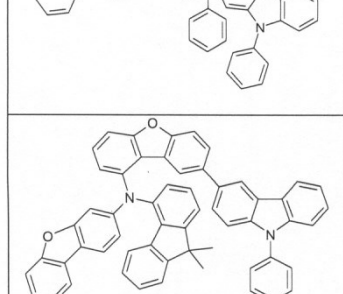
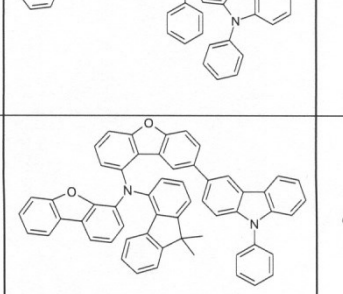
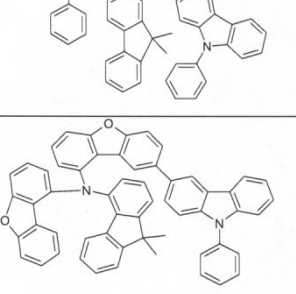



30

40

50



【表 1 - 1 6】

10

20

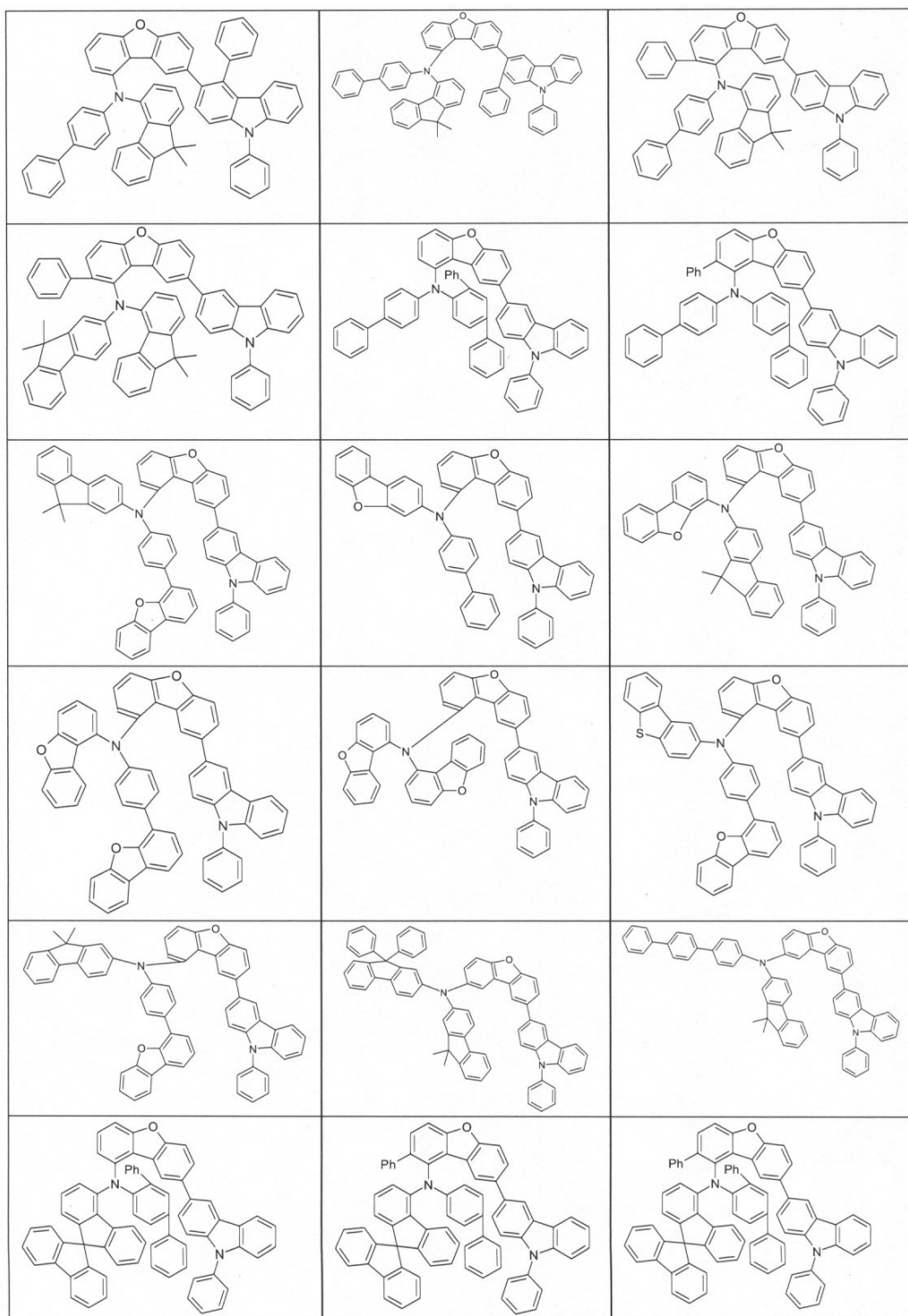
30

40

【 0 1 0 1 】

50

【表 1 - 17】



10

20

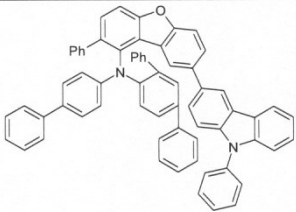
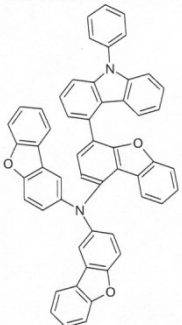
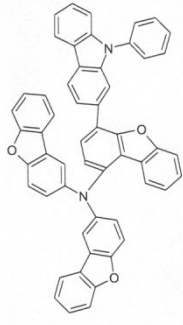
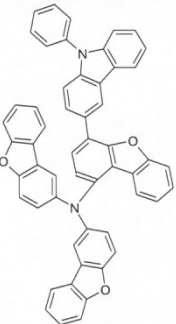
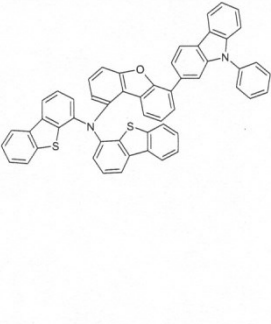
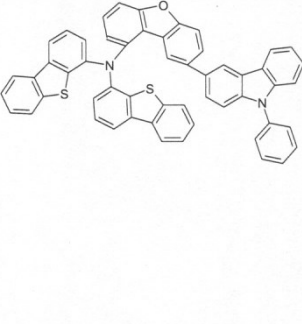
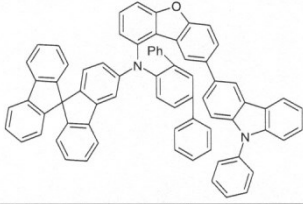
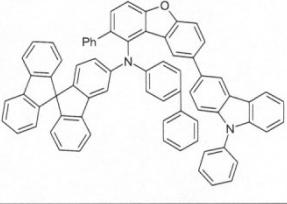
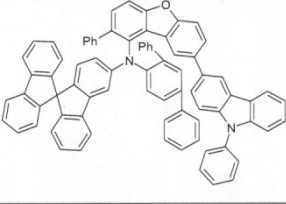
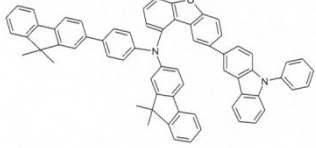
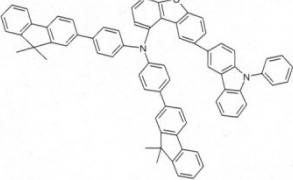
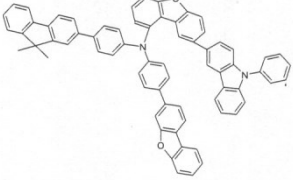
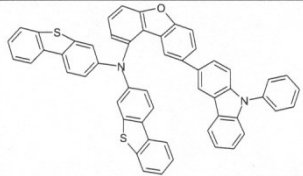
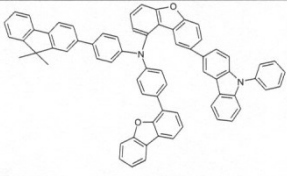
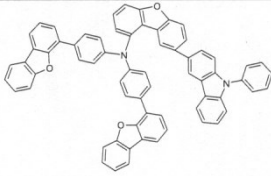
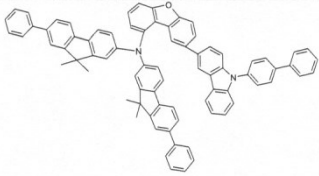
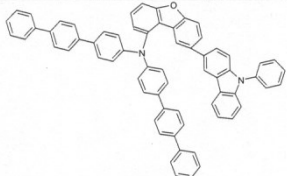
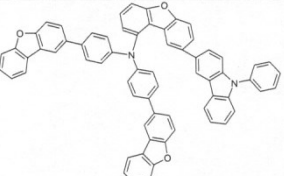
30

40

【 0 1 0 2 】

50

【表 1 - 18】

10

20

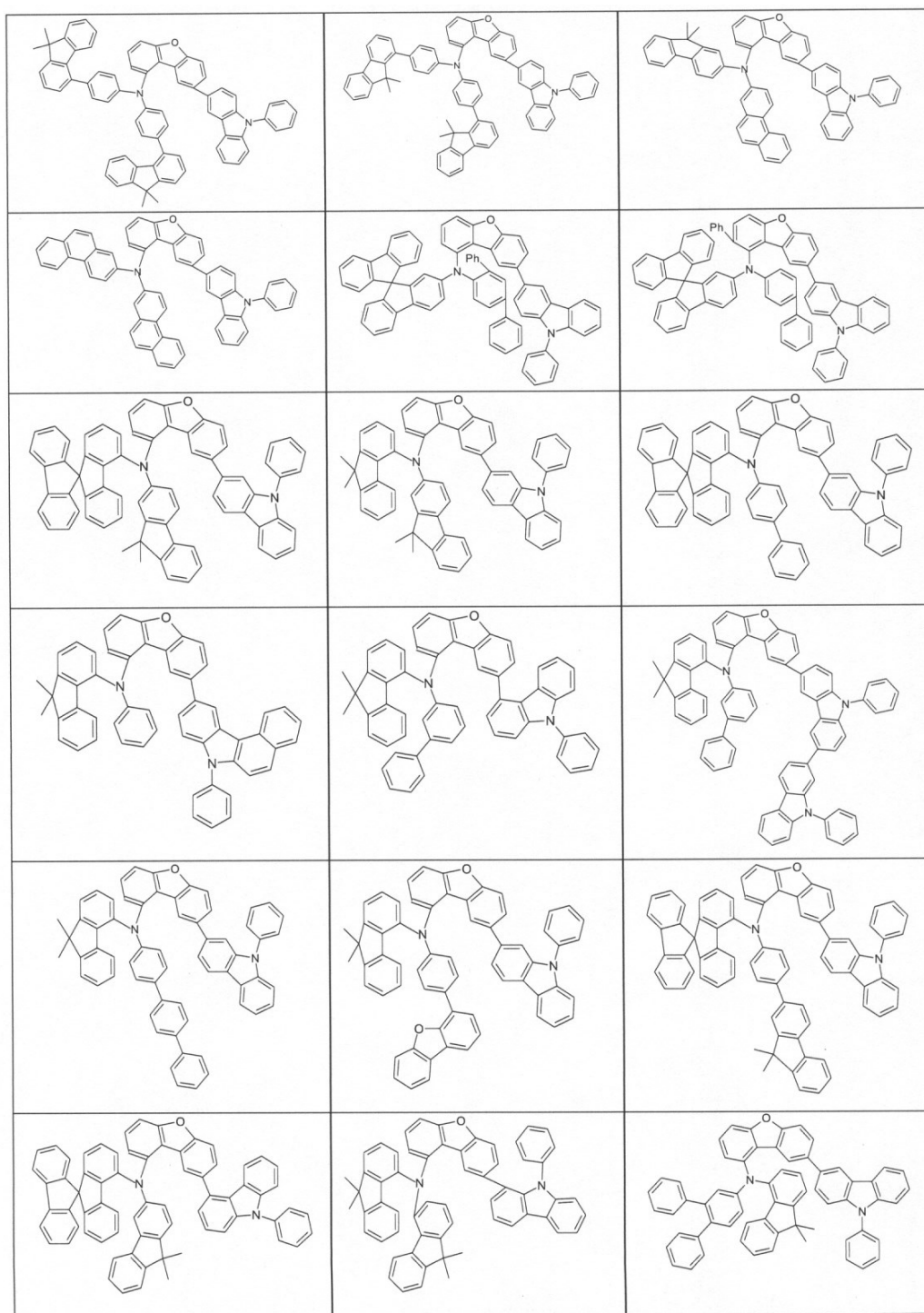
30

40

【 0 1 0 3 】

50

【表 1 - 19】



10

20

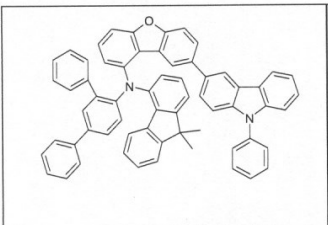
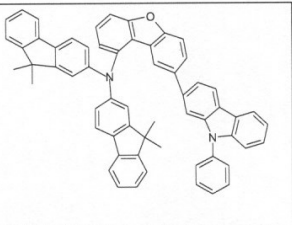
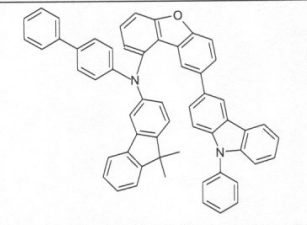
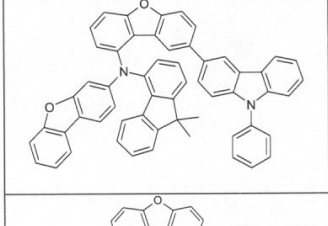
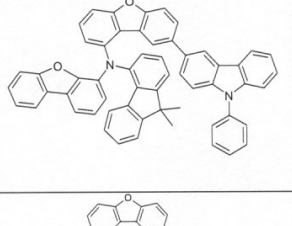
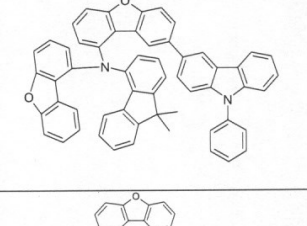
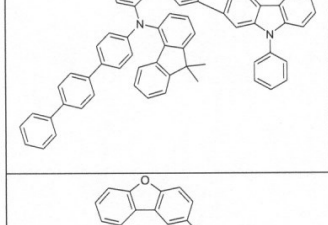
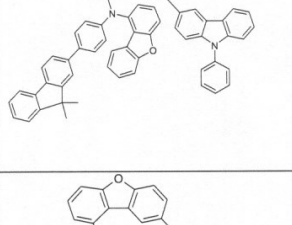
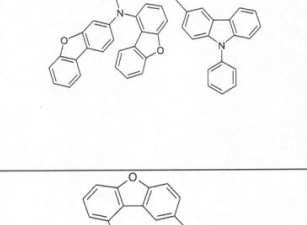
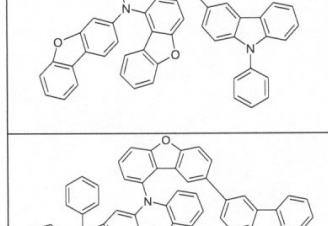
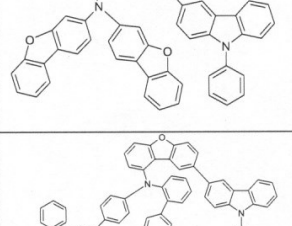
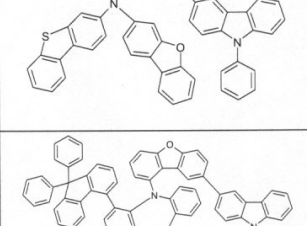
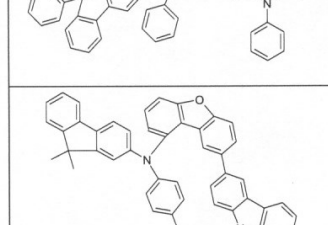
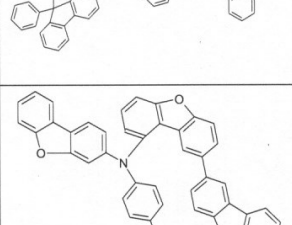
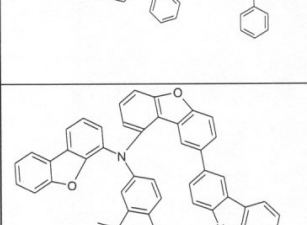
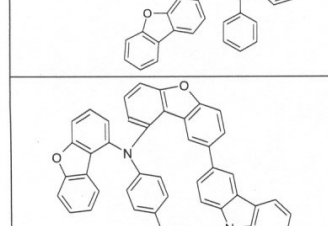
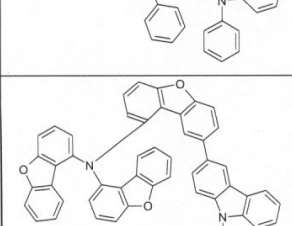
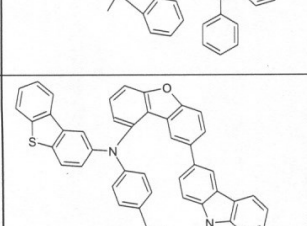
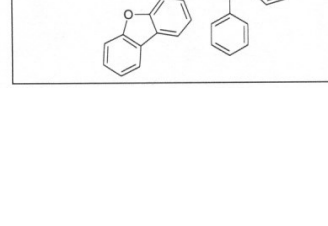
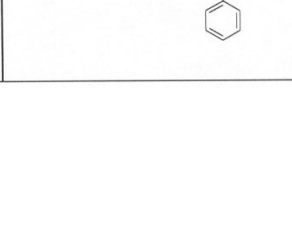
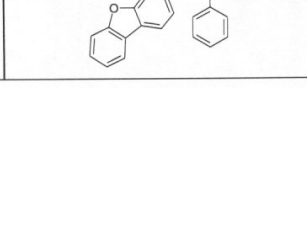
30

【 0 1 0 4 】

40

50

【表 1 - 20】

10

20

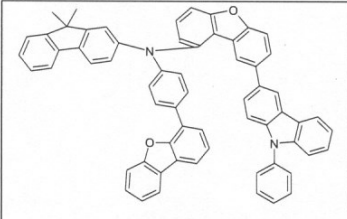
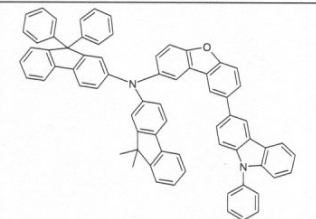
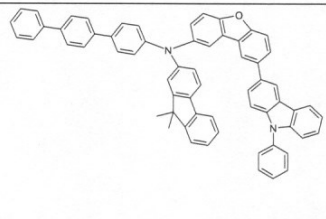
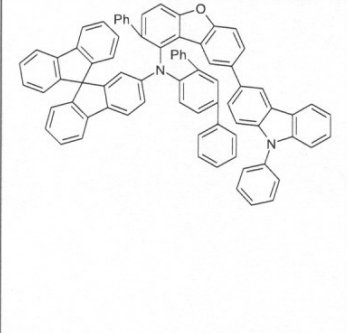
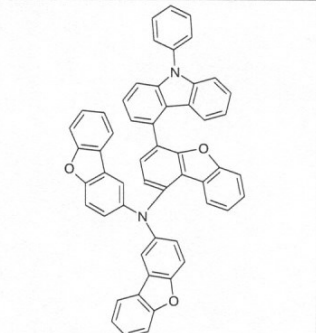
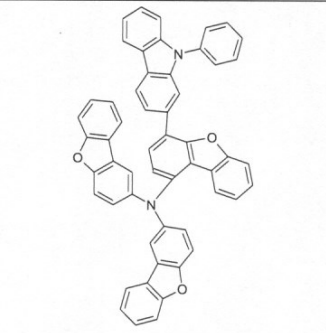
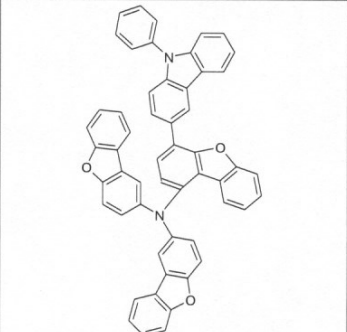
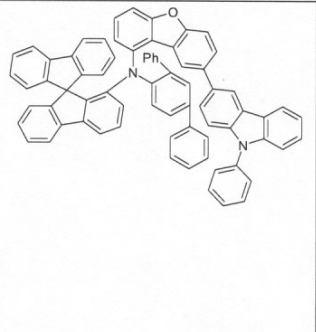
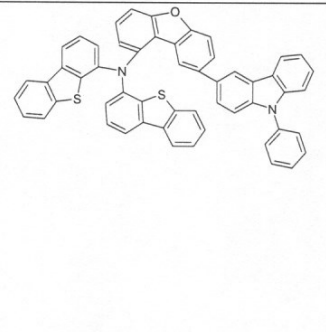
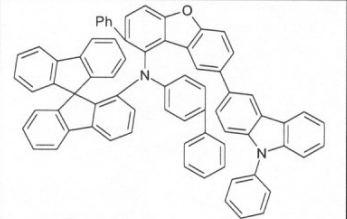
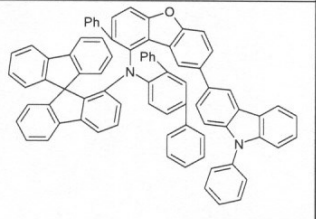
30

40

【 0 1 0 5 】

50

【表 1 - 2 1】

10

20

30

## 【 0 1 0 6 】

本発明の化合物は、当業者に知られている合成工程、例えば、臭素化、鈴木カップリング、ウルマンカップリング、ハートウィッグ - バックワルドカップリングなどによって調製できる。適切な合成方法が、下のスキーム 1 およびスキーム 2 に、一般的に示されている。

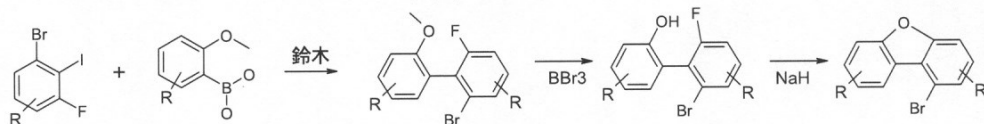
## 【 0 1 0 7 】

40

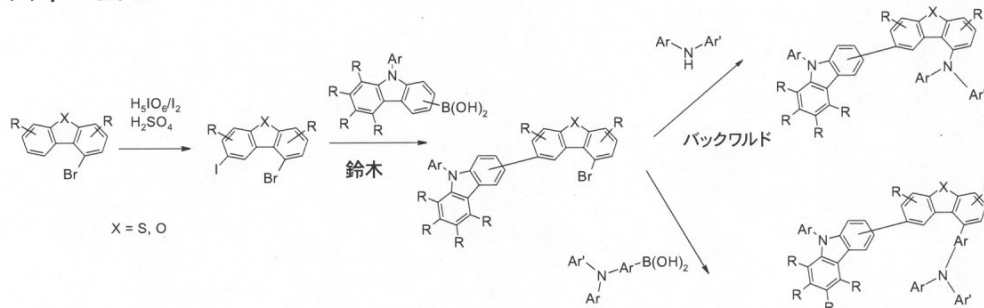
50

## 【化 1 4】

スキーム 1



スキーム 2



## 【0108】

これらのスキームにおいて、Rは、式(1)または(2)に従って、R、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>であり、Ar、Ar<sup>1</sup>は、ArまたはAr<sup>3</sup>である。

## 【0109】

例えば、スピンコーティングによる、または印刷法による、液相からの本発明の化合物の処理のために、本発明の化合物の配合物が必要である。これらの配合物は、例えば、溶液、分散体またはエマルジョンであり得る。この目的のためには、2種以上の溶媒の混合物を使用することが好ましいことがあり得る。適切で好ましい溶媒は、例えば、トルエン、アニソール、o-、m-もしくはp-キシレン、安息香酸メチル、メシチレン、テトラリン、ペラトロール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、-テルピネオール、ベンゾチアゾール、安息香酸ブチル、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、安息香酸エチル、インダン、安息香酸メチル、NMP、p-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、ヘキサメチルインダン、またはこれらの溶媒の混合物である。

## 【0110】

それゆえに、本発明は、さらに、本発明の化合物および少なくとも1種のさらなる化合物を含む配合物を提供する。さらなる化合物は、例えば、溶媒、特に上記の溶媒の1つまたはこれらの溶媒の混合物であり得る。あるいは、さらなる化合物は、同様に電子デバイスに使用される、少なくとも1種のさらなる有機もしくは無機化合物、例えば、発光性化合物、特に燐光性ドーパント、および/またはさらなるマトリックス材料であり得る。適切な発光性化合物およびさらなるマトリックス材料は、有機エレクトロルミネッセンスデバ

10

20

30

40

50



イスに関連して、終わりの部分に列挙されている。このさらなる化合物は、また、ポリマーであってもよい。

【0111】

本発明の化合物および混合物は、電子デバイスにおける使用に適している。電子デバイスは、少なくとも1種の有機化合物を含む、少なくとも1つの層を含むデバイスを意味すると理解されている。このコンポーネントは、また、無機材料も、さもないければ、全てが無機材料で形作られた層も含み得る。

【0112】

したがって、本発明は、さらに、電子デバイスにおける、特に有機エレクトロルミネッセンスデバイスにおける、本発明の化合物または混合物の使用を提供する。

10

【0113】

本発明は、さらに、上で詳述された、少なくとも1種の本発明の化合物または混合物を含む電子デバイスを提供する。この場合、化合物について上で詳述された選好は、また、電子デバイスにも当てはまる。

【0114】

電子デバイスは、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンスデバイス(OLED、PLED)、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)、有機ソーラーセル(O-SC)、有機色素増感ソーラーセル、有機光学検出器、有機光受容器、有機電場消光デバイス(O-FQD)、発光電気化学セル(LEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)、および、有機プラズモン発光デバイス、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンスデバイス(OLED、PLED)、特に、燐光OLEDからなる群から選択される。

20

【0115】

有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、カソード、アノードおよび少なくとも1つの発光層を含む。これらの層の他に、それは、また、さらなる層、例えば、それぞれの場合に、1以上のホール注入層、ホール輸送層、ホール阻止体層、電子輸送層、電子注入層、励起子阻止体層、電子阻止体層、および/または、電荷発生層を含み得る。同様に、励起子阻止機能を有する中間層が、例えば、2つの発光層の間に導入されることも可能である。しかし、これらの層のどれもが存在することは、必ずしも必要でないことが指摘されるべきである。この場合、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、1つの発光層を含むこと、または、それが複数の発光層を含むことが可能である。複数の発光層が存在する場合、これらは、好ましくは、380nm~750nmの範囲に、いくつかの発光極大を有し、その結果、全体としての結果は、白色発光である、別の言い方をすると、蛍光または燐光を発生し得る様々な発光性化合物が、発光層に使用される。特に好ましいのは、3つの発光層を有する系であり、ここで、3つの層は、青色、緑色およびオレンジ色または赤色発光を示す。やはり適切であるのは、タンデムOLEDである。これらは、蛍光または燐光発光の複数層、さもないければ、蛍光および燐光発光層が互いに組み合わせられたハイブリッド系であり得る。白色発光エレクトロルミネッセンスデバイスは、例えば、照明用途に使用できるが、また、カラーフィルターと組み合わせて、フルカラーディスプレイにも使用できる。

30

40

【0116】

上で詳述された態様による本発明の化合物は、正確な構造に応じて、様々な層に使用され得る。式(1)もしくは式(2)または好ましい態様として示された化合物を、正確な置換に応じて、蛍光もしくは燐光発光体のための、またはTADF(熱活性化遅延蛍光)を示す発光体のための、特に燐光発光体のための、ならびに/あるいは、電子輸送層および/または電子阻止層もしくは励起子阻止層および/またはホール輸送層および/またはホール注入層における、マトリックス材料として含む有機エレクトロルミネッセンスデバイスが好ましい。これに関連して、上で詳述された好ましい態様は、また、有機電子デバイスにおける材料の使用にも当てはまる。

50



## 【 0 1 1 7 】

本発明の好ましい態様において、式（１）もしくは式（２）または好ましい態様による化合物は、発光層における蛍光性または燐光性化合物のための、特に燐光性化合物のための、マトリックス材料として使用される。この場合、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、１つの発光層を含み得る、または、それは、複数の発光層を含んでいてもよく、この場合、少なくとも１つの発光層が、マトリックス材料として、本発明の少なくとも１種の化合物を含む。

## 【 0 1 1 8 】

式（１）もしくは式（２）または好ましい態様による化合物が、発光層における発光性化合物のためのマトリックス材料として使用される場合、それは、好ましくは、１以上の燐光性材料（三重項発光体）と組み合わせて使用される。本発明との関連における燐光は、スピン多重度 > 1 を有する励起状態からの、特に励起 3 重項状態からの、ルミネッセンスを意味すると理解されている。本出願との関連において、ルミネッセンスを示す遷移金属錯体およびルミネッセンスを示すランタニド錯体の全て、特に、イリジウム、白金および銅の全ての錯体は、燐光性化合物と当然に見なされる。

10

## 【 0 1 1 9 】

式（１）もしくは式（２）または好ましい態様による化合物と発光性化合物との混合物は、発光体とマトリックス材料の混合物全体に対して、99体積％～1体積％、好ましくは98体積％～10体積％、より好ましくは97体積％～60体積％、特に95体積％～80体積％の、式（１）もしくは式（２）または好ましい態様による化合物を含む。これに対応して、混合物は、発光体とマトリックス材料の混合物全体に対して、1体積％～99体積％、好ましくは2体積％～90体積％、より好ましくは3体積％～40体積％、特に5体積％～20体積％の発光体を含む。化合物が溶液により処理される場合、上で指定された体積％による量よりもむしろ重量％による対応する量を使用することが好ましい。

20

## 【 0 1 2 0 】

適切な燐光性化合物（＝三重項発光体）は、特に、適切に励起された時、好ましくは可視領域で、発光し、また、20を超え、好ましくは38を超え84未満で、より好ましくは56を超え80未満の原子番号の少なくとも1個の原子を、特に、この原子番号を有する金属を含む化合物である。使用される好ましい燐光発光体は、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウムまたは白金を含む化合物である。本発明との関連において、上記金属を含む全てのルミネッセンス性化合物は、燐光性化合物と見なされる。

30

## 【 0 1 2 1 】

上記発光体の例は、出願WO 00 / 7 0 6 5 5、WO 2 0 0 1 / 4 1 5 1 2、WO 2 0 0 2 / 0 2 7 1 4、WO 2 0 0 2 / 1 5 6 4 5、EP 1 1 9 1 6 1 3、EP 1 1 9 1 6 1 2、EP 1 1 9 1 6 1 4、WO 0 5 / 0 3 3 2 4 4、WO 0 5 / 0 1 9 3 7 3、US 2 0 0 5 / 0 2 5 8 7 4 2、WO 2 0 0 9 / 1 4 6 7 7 0、WO 2 0 1 0 / 0 1 5 3 0 7、WO 2 0 1 0 / 0 3 1 4 8 5、WO 2 0 1 0 / 0 5 4 7 3 1、WO 2 0 1 0 / 0 5 4 7 2 8、WO 2 0 1 0 / 0 8 6 0 8 9、WO 2 0 1 0 / 0 9 9 8 5 2、WO 2 0 1 0 / 1 0 2 7 0 9、WO 2 0 1 1 / 0 3 2 6 2 6、WO 2 0 1 1 / 0 6 6 8 9 8、WO 2 0 1 1 / 1 5 7 3 3 9、WO 2 0 1 2 / 0 0 7 0 8 6、WO 2 0 1 4 / 0 0 8 9 8 2、WO 2 0 1 4 / 0 2 3 3 7 7、WO 2 0 1 4 / 0 9 4 9 6 1、WO 2 0 1 4 / 0 9 4 9 6 0、WO 2 0 1 5 / 0 3 6 0 7 4、WO 2 0 1 5 / 1 0 4 0 4 5、WO 2 0 1 5 / 1 1 7 7 1 8、WO 2 0 1 6 / 0 1 5 8 1 5、および、WO 2 0 1 6 / 1 2 4 3 0 4に見出すことができる。一般に、先行技術による燐光LEDに使用され、有機エレクトロルミネッセンスの分野の当業者に知られた、全ての燐光性錯体は適切であり、当業者は、発明に相当する技量を発揮することなく、さらなる燐光性錯体を使用できると予想される。

40

## 【 0 1 2 2 】

本発明のさらなる好ましい態様は、さらなるマトリックス材料との組合せにおける、燐光

50

発光体のためのマトリックス材料としての、式(1)もしくは式(2)または好ましい態様による化合物の使用である。本発明の好ましい態様において、さらなるマトリックス材料は、ホール輸送性化合物である。本発明のさらなる好ましい態様において、さらなるマトリックス材料は、電子輸送性化合物である。さらなる好ましい態様において、さらなるマトリックス材料は、層におけるホールおよび電子の輸送に、関与するにしても著しい程度ではない、大きなバンドギャップを有する化合物である。

#### 【0123】

式(1)もしくは式(2)または好ましい態様による化合物と組み合わせて使用できる適切なマトリックス材料は、例えば、WO2004/013080、WO2004/093207、WO2006/005627もしくは2010/006680による、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドまたは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、例えばWO2014/015935による、トリアリールアミン、特にモノアミン、カルバゾール誘導体、例えばCBP(N,N-ビスカルバゾリルビフェニル)、または、WO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527もしくはWO2008/086851に開示されているカルバゾール誘導体、例えば、WO2007/063754もしくはWO2008/056746による、インドロカルバゾール誘導体、例えば、WO2010/136109およびWO2011/000455による、インデノカルバゾール誘導体、例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160による、アザカルバゾール誘導体、例えばWO2007/137725による、バイポーラマトリックス材料、例えばWO2005/111172による、シラン、例えばWO2006/117052による、アザボロール(azaborole)もしくはボロン酸エステル、例えば、WO2010/015306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746による、トリアジン誘導体、例えば、EP652273もしくはWO2009/062578による、亜鉛錯体、例えばWO2010/054729による、ジアザシロール(diazasilole)もしくはテトラアザシロール誘導体、例えばWO2010/054730による、ジアザホスホール誘導体、例えば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107、WO2011/088877もしくはWO2012/143080による、橋かけカルバゾール誘導体、例えばWO2012/048781による、トリフェニレン誘導体、例えば、WO2011/116865、WO2011/137951もしくはWO2013/064206による、ラクタム、あるいは、例えば、WO2014/094963もしくはWO2015/192939による、4-スピロカルバゾール誘導体である。加えて、実際の発光体より短い波長で発光する、さらなる燐光発光体が、混合物にコ-ホストとして存在することも可能である。

#### 【0124】

好ましいコ-ホスト材料は、トリアリールアミン誘導体、特にモノアミン、インデノカルバゾール誘導体、4-スピロカルバゾール誘導体、ラクタムおよびカルバゾール誘導体である。

#### 【0125】

本発明のさらなる態様において、本発明の有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、独立した如何なるホール注入層および/またはホール輸送層および/またはホール阻止体層および/または電子輸送層を含まないが、これは、例えばWO2005/053051に記載されているように、発光層が、ホール注入層もしくはアノードに直に接している、および/または、発光層が、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直に接していることを意味する。さらに、例えばWO2009/030981に記載されているように、発光層における金属錯体と同じもしくは類似の金属錯体を、発光層に直に接しているホール輸送もしくはホール注入材料として使用することが可能である。

#### 【0126】

さらに、本発明の化合物を、ホール輸送または電子阻止体層に使用することが可能である。

#### 【0127】

10

20

30

40

50

本発明の有機エレクトロルミネッセンスデバイスのさらなる層において、先行技術により通常使用される如何なる材料も使用することが可能である。それゆえに、当業者は、発明に相当する技量を発揮することなく、有機エレクトロルミネッセンスデバイスで知られた如何なる材料も、式(1)もしくは式(2)または好ましい態様による本発明の化合物と組み合わせて、使用できる。

【0128】

加えて好ましいのは、1以上の層が、昇華法によってコートされることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイスである。この場合、材料は、真空昇華装置において、 $10^{-5}$  mbar未満、好ましくは $10^{-6}$  mbar未満の初期圧力で、蒸着によって付けられる。初期圧力が、一層低いまたは高いことも、例えば $10^{-7}$  mbar未満であることも、また可能である。

10

【0129】

同様に、1以上の層が、OVPD(有機蒸気相蒸着)法によって、またはキャリアガス昇華の助けて、コートされることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイスも好ましい。この場合、材料は、 $10^{-5}$  mbar ~ 1 barの圧力で付けられる。この方法の特別な場合は、OVJP(有機蒸気ジェット印刷)法であり、この方法では、材料は、ノズルによって直接付けられるので、構造が与えられる。

【0130】

加えて、1以上の層が、例えば、スピンコーティングによって、または何らかの印刷法、例えば、インクジェット印刷、LEIT(光誘起熱画像形成、熱転写印刷)、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル印刷によって、溶液から製造されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイスが好ましい。この目的のためには、可溶性化合物が必要とされ、それは、例えば、適切な置換を通じて得られる。

20

【0131】

本発明の化合物は、ことに通常使用されるジアミンに比べて、特に溶液において、向上した酸化安定性を有する。これは、特に印刷法では、重要である。本発明の化合物は、また、高い熱安定性を特徴とし、そのため、それらは、高真空の下で分解せずに蒸着できる。熱安定性は、また、化合物の稼働寿命も長くする。

【0132】

さらに、ハイブリッド法が可能であり、この方法では、例えば、1以上の層が、溶液から付けられ、1以上のさらなる層が、蒸着によって付けられる。例えば、溶液から発光層を付け、蒸着によって電子輸送層を付けることが可能である。

30

【0133】

これらの方法は、当業者に一般的に知られており、当業者は、発明に相当する技量を発揮することなく、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンスデバイスに適用できる。

【0134】

本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンスデバイスに使用された時、一般に、非常に良好な特性を有する。特に、有機エレクトロルミネッセンスデバイスに本発明の化合物を使用した場合、寿命が、先行技術による類似の化合物に比べて、著しく良好である。同時に、有機エレクトロルミネッセンスデバイスのさらなる特性、特に効率および電圧が、同様に、より良好である、または少なくとも同等である。

40

【0135】

本発明が、以下の実施例によって、それらによって本発明を限定する如何なる意図もなく、これから、詳細に例示される。

【0136】

[実施例]

以下の合成は、特に断らなければ、保護ガス雰囲気下、無水溶媒中で行われる。溶媒および試薬は、例えば、Sigma-ALDRICHまたはABC Rから購入できる。文献により既知の化合物に対しては、対応するCAS番号もまた、それぞれの場合に報告され

50

ている。

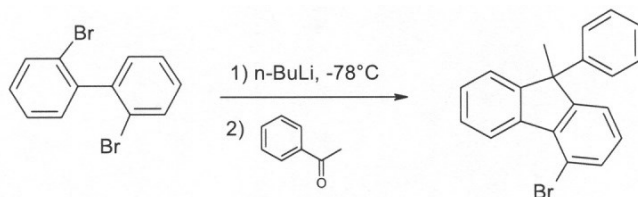
【 0 1 3 7 】

合成例

a) 4 - ブロモ - 9 - メチル - 9 - フェニル - 9 H - フルオレン

【 0 1 3 8 】

【 化 1 5 】



10

【 0 1 3 9 】

30 g (94 mmol) の 2, 2' - ジブロモビフェニルを、ベークアウトしたフラスコ中、200 ml の無水 THF に溶かす。反応混合物を - 78 に冷却する。この温度で、n - ブチルリチウム (94 mmol) 2.5 M ヘキサン溶液 (37.7 ml) を、ゆっくりと滴下して加える (約 1 時間かけて)。混合物を、- 70 で、さらに 1 時間攪拌する。次に、11.1 ml のアセトフェノン (94 mmol) を、100 ml の THF に溶かし、- 70 で、滴下して加える。添加が終了した後、反応混合物を、徐々に室温まで温め、NH<sub>4</sub>Cl でクエンチし、次いで、ロータリエバポレータで濃縮する。濃縮溶液に、300 ml の酢酸を注意して加え、次いで、50 ml の発煙 HCl を加える。混合物を、75 に 6 時間加熱する。この間に、白色固体が析出する。混合物を、室温まで冷却し、析出した固体を吸引濾別し、メタノールで洗う。残留物を、40 で、減圧下に脱水する。収量：25.3 g (75 mmol) (理論値の 80%)。

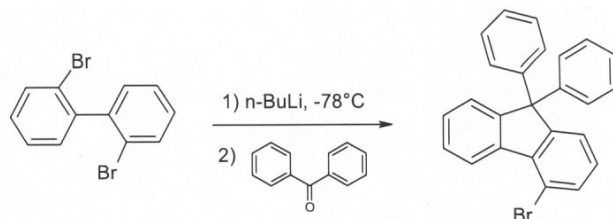
20

【 0 1 4 0 】

b) 4 - ブロモ - 9, 9 - ジフェニル - 9 H - フルオレン

【 0 1 4 1 】

【 化 1 6 】



30

【 0 1 4 2 】

37 g (152 mmol) の 2, 2' - ジブロモビフェニルを、ベークアウトしたフラスコ中、300 ml の無水 THF に溶かす。反応混合物を - 78 に冷却する。この温度で、n - ブチルリチウム (119 mmol) 15% ヘキサン溶液 (75 ml) を、ゆっくりと滴下して加える (約 1 時間かけて)。混合物を、- 70 で、さらに 1 時間攪拌する。次に、21.8 g のベンゾフェノン (119 mmol) を、100 ml の THF に溶かし、- 70 で、滴下して加える。添加が終了した後、反応混合物を、徐々に室温まで温め、NH<sub>4</sub>Cl でクエンチし、次いで、ロータリエバポレータで濃縮する。濃縮溶液に、510 ml の酢酸を注意して加え、次いで、100 ml の発煙 HCl を加える。混合物を、75 に 4 時間加熱する。この間に、白色固体が析出する。混合物を、室温まで冷却し、析出した固体を吸引濾別し、メタノールで洗う。残留物を、40 で、減圧下に脱水する。収量：33.2 g (83 mmol) (理論値の 70%)。

40

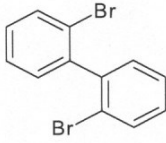
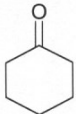
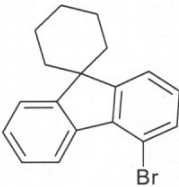
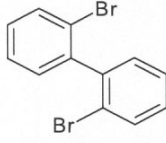

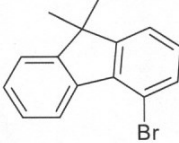
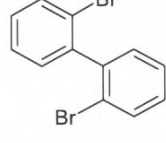
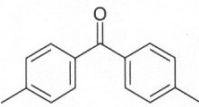
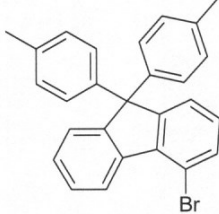
【 0 1 4 3 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【 0 1 4 4 】

50

【表 2】

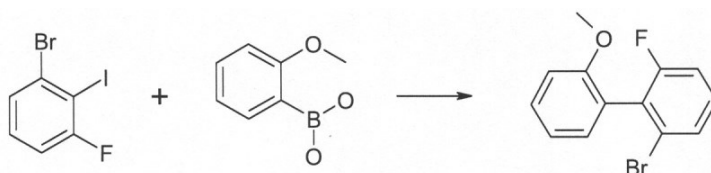
	反応物1	反応物2	生成物	収率
b1				78%
b2				70%
b3				82%

【 0 1 4 5 】

c) 6 - プロモ - 2 - フルオロ - 2' - メトキシビフェニル

【 0 1 4 6 】

【 化 1 7 】



【 0 1 4 7 】

200 g (664 mmol) の 1 - プロモ - 3 - フルオロ - 2 - ヨードベンゼン、101 g (664 mmol) の 2 - メトキシフェニルボロン酸、および 137.5 g (997 mmol) の四ホウ酸ナトリウムを、1000 ml の THF および 600 ml の水に溶かし、脱気し、9.3 g (13.3 mmol) のビス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム(II)クロリドおよび 1 g (20 mmol) の水酸化ヒドラジニウムを加える。次いで、反応混合物を保護ガス雰囲気下に、70 で 48 時間攪拌する。冷却した溶液に、トルエンを補充し、水で繰り返し洗い、乾燥し、濃縮する。生成物を、トルエン/ヘプタン(1:2)によるシリカゲルでのカラムクロマトグラフィーにより精製する。収量: 155 g (553 mmol)、理論値の 83%。

【 0 1 4 8 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【 0 1 4 9 】

10

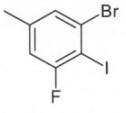
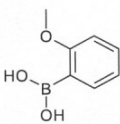
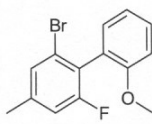
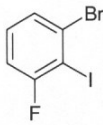
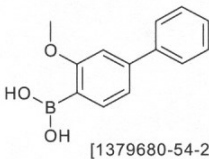
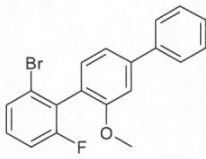
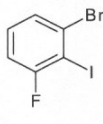
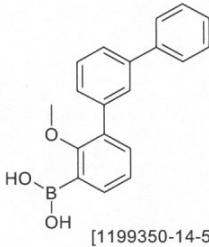
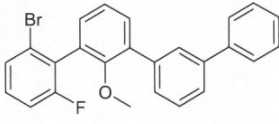
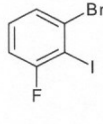
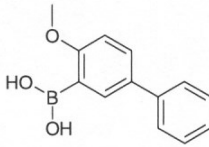
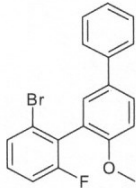
20

30

40

50

【表 3】

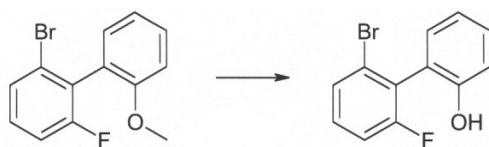
	反応物1	反応物2	生成物	収率
c1	 [1000576-09-9]			77%
c2		 [1379680-54-2]		74%
c3		 [1199350-14-5]		76%
c4		 [1114496-44-4]		71%

【 0 1 5 0 】

d) 6'-プロモ-2'-フルオロビフェニル-2-オール

【 0 1 5 1 】

【化 1 8】



【 0 1 5 2 】

112 g (418 mmol) の 6'-プロモ-2'-フルオロ-2'-メトキシビフェニルを、2 L のジクロロメタンに溶かし、5℃ に冷却する。この溶液に、41.01 ml (431 mmol) の三臭化ホウ素を、90 分以内で、滴下して加え、混合物の攪拌を、一夜続ける。次に、混合物を、水と徐々に混合し、有機相を、水で 3 回洗い、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で脱水し、ロータリエバポレータによって濃縮し、クロマトグラフィーによって精製する。収量：104 g (397 mmol)、理論値の 98%。

【 0 1 5 3 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

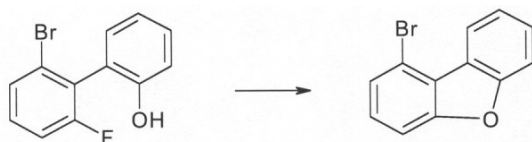
	反応物1	生成物	収率
d1			92%
d2			90%
d3			93%
d4			94%

【 0 1 5 5 】

e) 1 - プロモジベンゾフラン

【 0 1 5 6 】

【化 1 9】



【 0 1 5 7 】

111 g (416 mmol) の 6'-プロモ-2'-フルオロビフェニル-2-オールを、2 L の DMF (max. H<sub>2</sub>O 0.003%) Seccosolv (登録商標) に溶かし、5 に冷却する。この溶液に、20 g (449 ml) の水素化ナトリウム (パラフィン中 60% 懸濁液) を分けて加え、一旦添加が終了したら、混合物を 20 分間攪拌し、次いで、混合物を 100 に 45 分間加熱する。冷却後、混合物に、500 ml のエタノールを徐々に加え、ロータリエバポレータによって濃縮し、クロマトグラフィーによって精製する。収量: 90 g (367 mmol)、理論値の 88.5%。

【 0 1 5 8 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

50

【表 5】

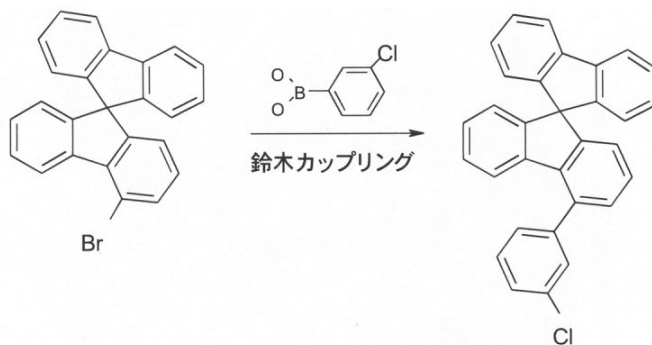
	反応物1	生成物	収率
e1			81%
e2			78%
e3			73%
e4			79%

【 0 1 6 0 】

f) 4 - ( 3 - クロロフェニル ) - 9 , 9 - スピロピフルオレン

【 0 1 6 1 】

【 化 2 0 】



【 0 1 6 2 】

21.7 g (139 mmol) の 4 - クロロベンゼンボロン酸、50 g (126 mmol) の 4 - ブロモ - 9 , 9 - スピロピフルオレン、および 208 ml の 2 M  $K_2CO_3$  水溶液 (416 mmol) を、300 ml のテトラヒドロフランに懸濁させる。この懸濁液に、1.45 g (1.26 mmol) のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を加える。反応混合物を 16 時間加熱還流する。冷却後、有機層を取り出し、シリカゲルを通して濾過し、300 ml の水で 3 回洗い、次いで、濃縮乾固する。粗生成物を、ヘプタン / 酢酸エチル (20 : 1) によりシリカゲルを通して濾過した後、48 g (89%) の 4 - ( 3 - クロロフェニル ) - 9 , 9 - スピロピフルオレンを得る。

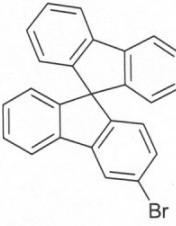
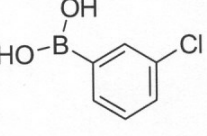
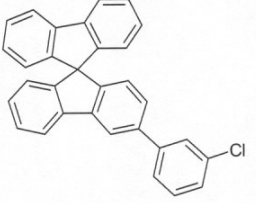
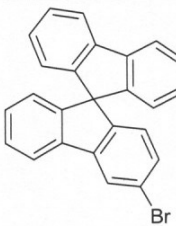
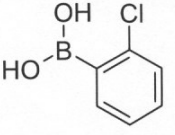
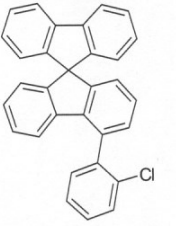
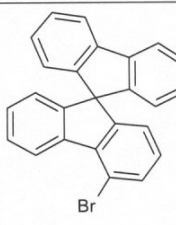
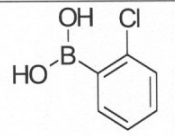
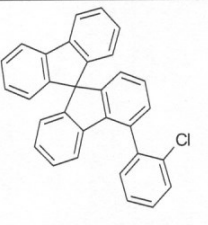


【 0 1 6 3 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【 0 1 6 4 】

【 表 6 】

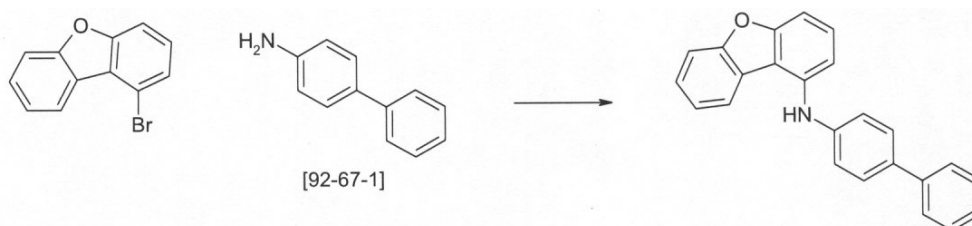
	反応物1	反応物2	生成物	収率
f3				88%
f2				85%
f3				89%

【 0 1 6 5 】

g) ビフェニル - 4 - イルジベンゾフラン - 1 - イルアミン

【 0 1 6 6 】

【 化 2 1 】



【 0 1 6 7 】

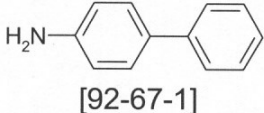
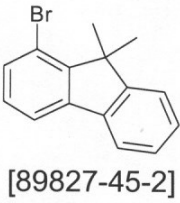
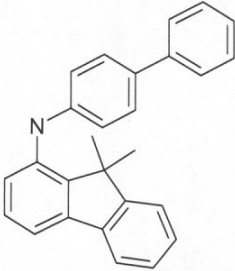
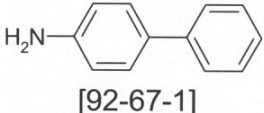
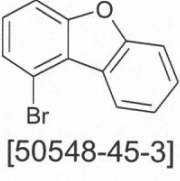
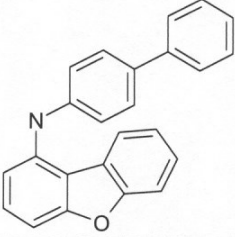
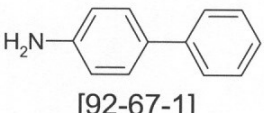
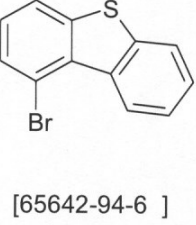
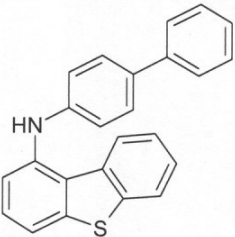
30.0 g (177 mmol、1.0 eq) の 4 - アミノビフェニルを、43.7 g (177 mmol、1.0 eq) の 1 - ブロモジベンゾフランおよび 23.4 g (212 mmol、1.20 eq) のナトリウム *tert* - ペントキシド [14593-46-5] と一緒に、600 ml の無水トルエンに、最初に投入し、30 分間脱気する。次に、398 mg (1.77 mmol、0.01 eq) の酢酸パラジウム (II) [3375-31-3] および 1.46 g (3.56 mmol、0.02 eq) の 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル (SPHOS) [657408-07-6] を加え、混合物を一夜加熱還流する。反応終了後、混合物を室温に冷まし、500 ml の水で抽出する。次に、水性相を、トルエンで 3 回洗い、合わせた有機層を、硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒をロータリエバポレータで除去する。茶色の残留物を、約 200 ml のトルエンに溶解し、シリカゲルを通して濾過する。さらなる精製のために、トルエン/ヘプタンからの再結晶を行う。収量：44 g (133 mmol)、理論値の 76%。

【 0 1 6 8 】

次の化合物が、同じ様に調製される。

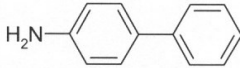
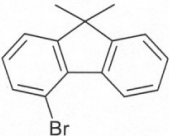
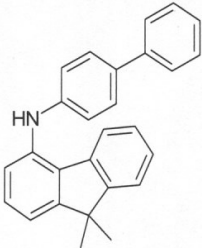
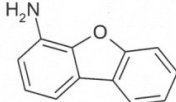
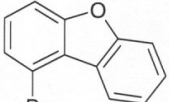
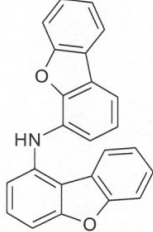
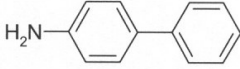
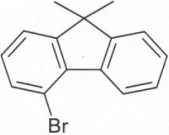
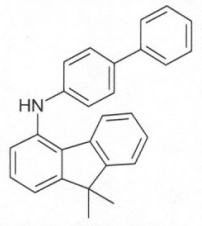
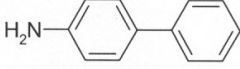
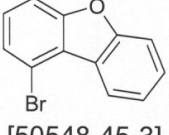
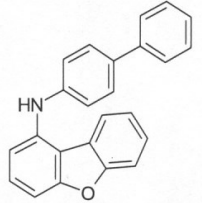
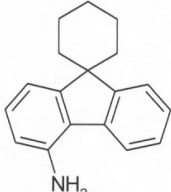
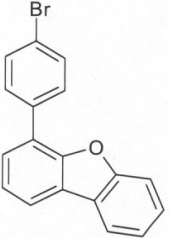
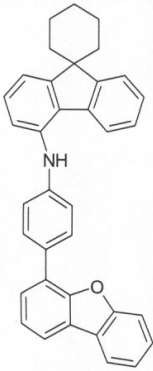
【 0 1 6 9 】

【 表 7 - 1 】

	反応物1	反応物2	生成物3	収率 [%]
g1	 [92-67-1]	 [89827-45-2]		45
g2	 [92-67-1]	 [50548-45-3]		61
g3	 [92-67-1]	 [65642-94-6 ]		68

【 0 1 7 0 】

【表 7 - 2】

g4	 [92-67-1]	 [942615-32-9]	 34
g5	 [50548-43-1]	 [50548-45-3]	 73
g6	 [92-67-1]	 [942615-32-9]	 51
g7	 [92-67-1]	 [50548-45-3]	 65
g8	 [18998-24-8]	 [1225053-54-2]	 62

【 0 1 7 1 】

10

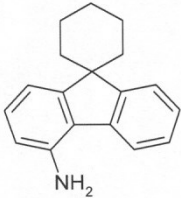
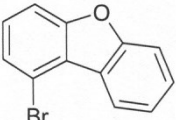
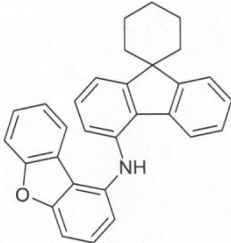
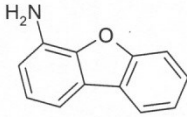
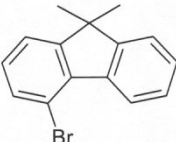
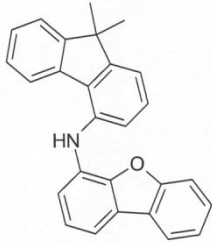
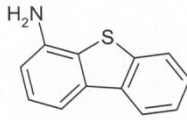
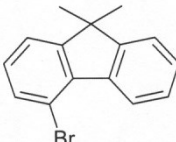
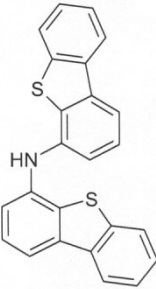
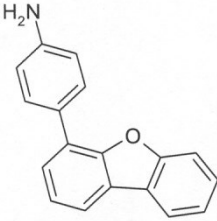
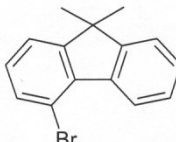
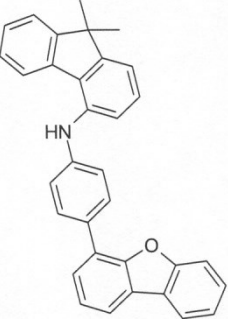
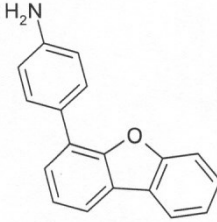
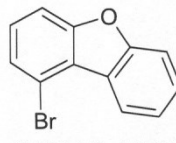
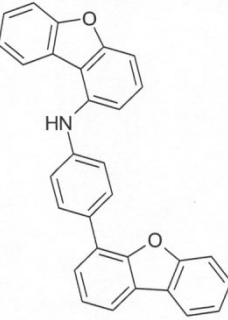
20

30

40

50

【表 7 - 3】

g9	 [18998-24-8]	 [50548-45-3]	 43
g10	 [50548-43-1]	 [942615-32-9]	 34
g11	 [72433-66-0]	 [942615-32-9]	 55
g12	 [578027-21-1]	 [942615-32-9]	 62
g13	 [578027-21-1]	 [50548-45-3]	 70

【 0 1 7 2 】

10

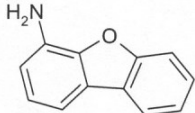
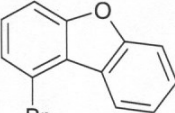
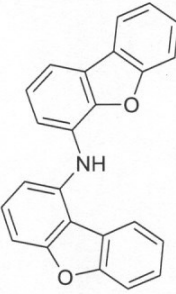
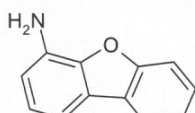
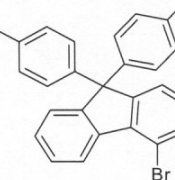
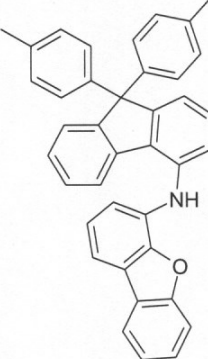
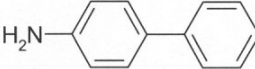
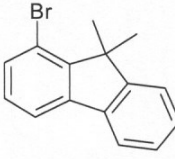
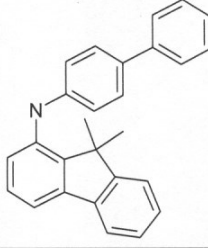
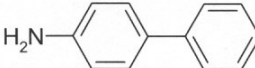
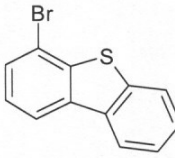
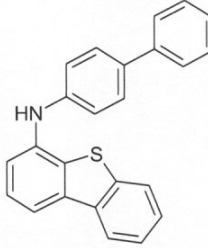
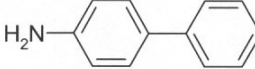
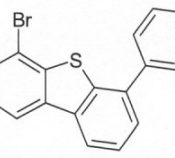
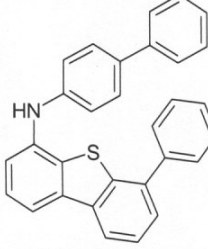
20

30

40

50

【表 7 - 4】

g14	 [50548-43-1]	 [50548-45-3]		77
g15	 [50548-43-1]			75
g16	 [92-67-1]	 [89827-45-2]		45
g17	 [92-67-1]	 [97511-05-2]		68
g18	 [92-67-1]	 [1415844-67-5]		34

【 0 1 7 3 】

10

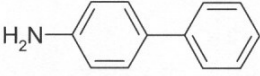
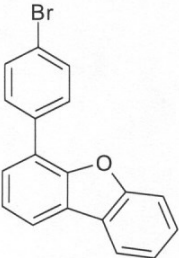
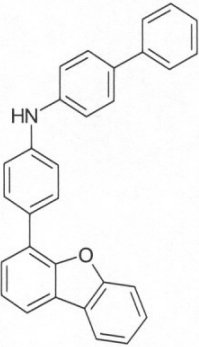
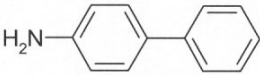
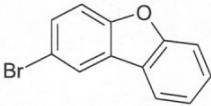
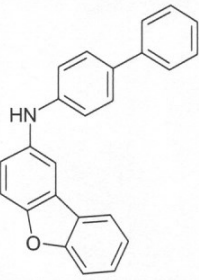
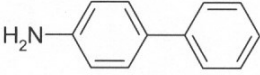
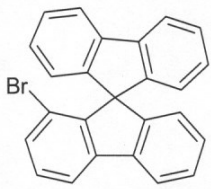
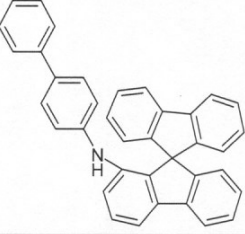
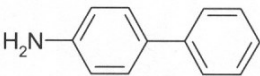
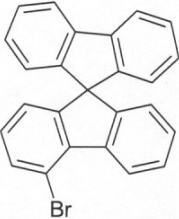
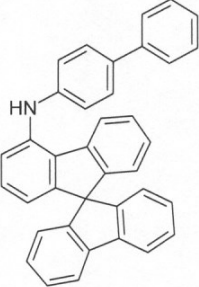
20

30

40

50

【表 7 - 5】

g19	 [92-67-1]	 [1225053-54-2]		78
g20	 [92-67-1]	 [86-76-0]		51
g21	 [92-67-1]	 [1450933-18-2]		23
g22	 [92-67-1]	 [1161009-88-6]		55

【 0 1 7 4 】

10

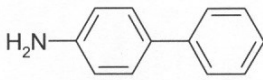
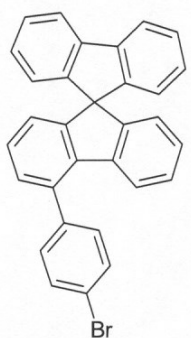
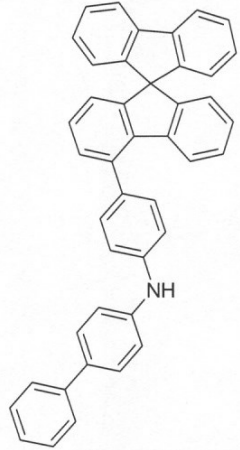
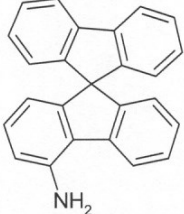
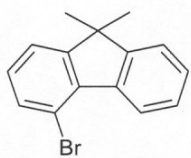
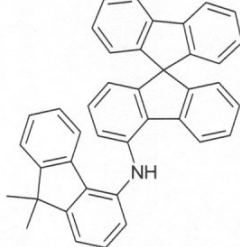
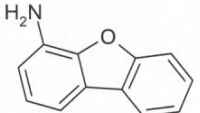
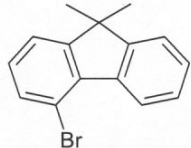
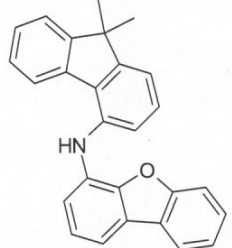
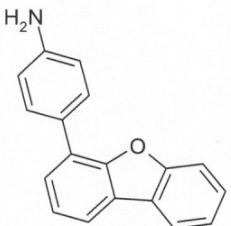
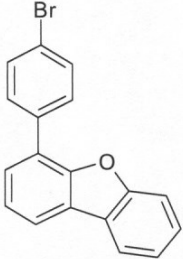
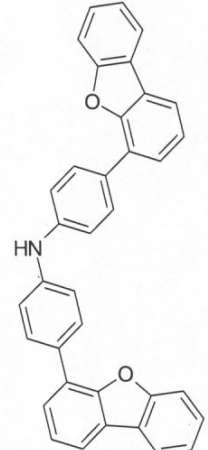
20

30

40

50

【表 7 - 6】

g23	 [92-67-1]	 [1421789-08-3]		68
g24	 [1579281-06-3]	 [942615-32-9]		29
g25	 [50548-43-1]	 [942615-32-9]		34
g26	 [578027-21-1]	 [1225053-54-2]		72

【 0 1 7 5 】

10

20

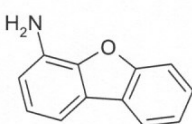
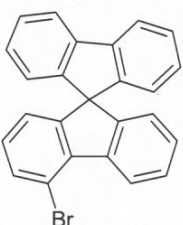
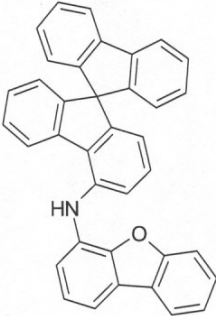
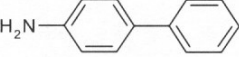
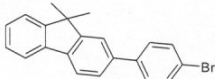
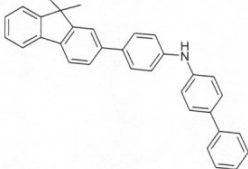
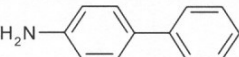
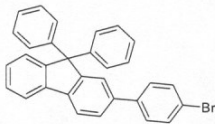
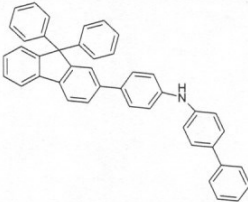
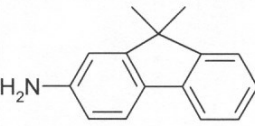
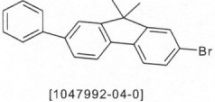
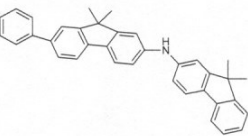
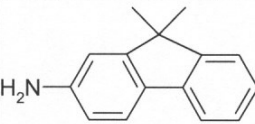
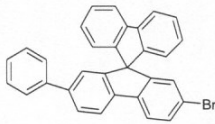
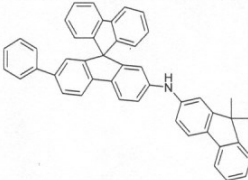
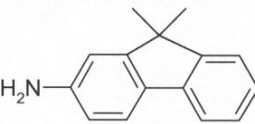
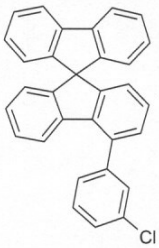
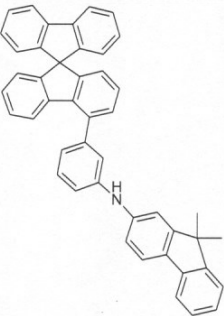
30

40

50



【表 7 - 7】

g27	 [50548-43-1]	 [1161009-88-6]		45
g28		 [574750-94-0 ]		56
g29		 [736928-23-7 ]		63
g30	 [108714-73-4]	 [1047992-04-0]		60
g31	 [108714-73-4]	 [1361305-36-3 ]		69
g32	 [108714-73-4]			66

【 0 1 7 6 】

10

20

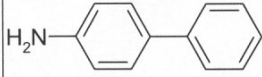

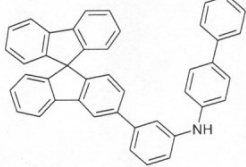
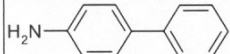
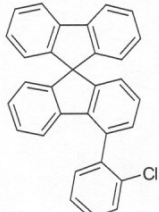
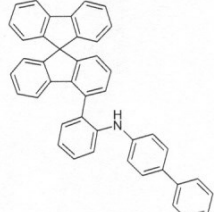
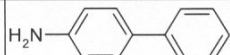
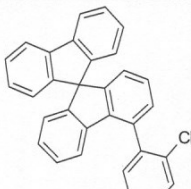
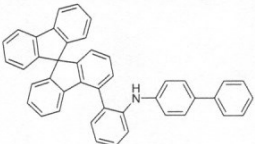
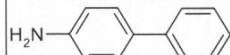
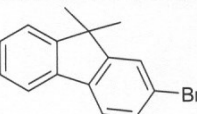
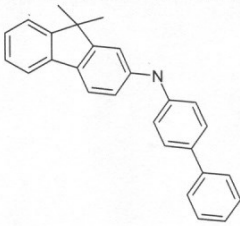
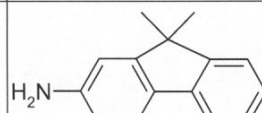
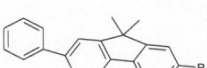
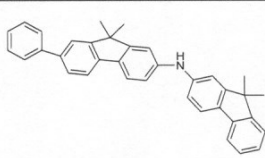
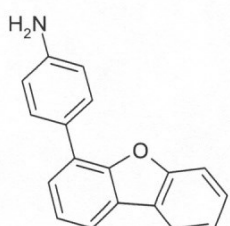
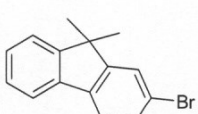
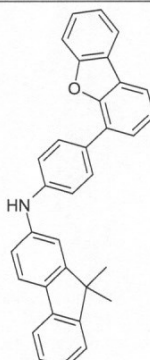
30

40

50



【表 7 - 8】

g33				68
g34				71
g35				72
g36				77%
g37	 [108714-73-4]	 [1047992-04-0]		61
g26	 [578027-21-1]			74

【 0 1 7 7 】

10

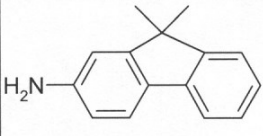
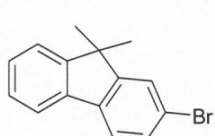
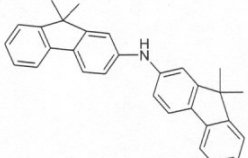
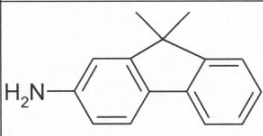
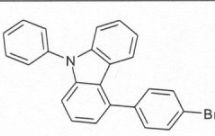
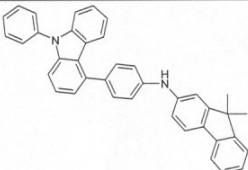
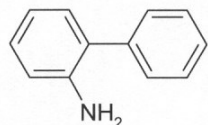
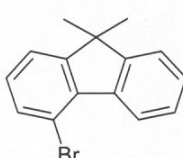
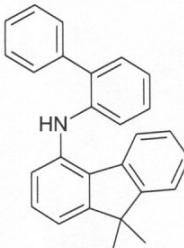
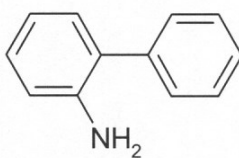
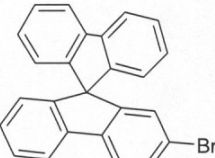
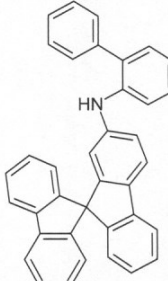
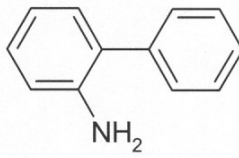
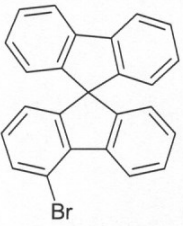
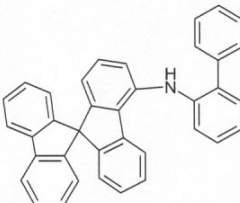
20

30

40

50

【表 7 - 9】

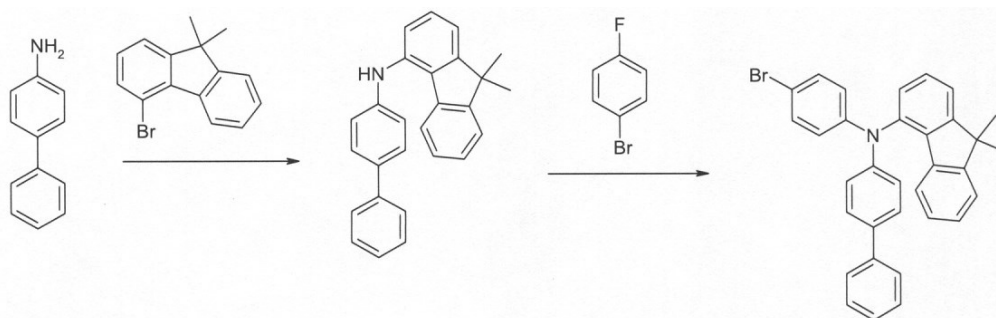
g27	 [108714-73-4]			66
g28	 [108714-73-4]	 [1505512-86-6]		60
g29	 [90-41-5]	 [942615-32-9]		64
g30	 [90-41-5]	 [171408-76-7]		60
g31	 [90-41-5]	 [1161009-88-6]		66

【 0 1 7 8 】

h) ビフェニル - 4 - イル ( 4 - ブロモフェニル ) ( 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 4 - イル ) アミン

【 0 1 7 9 】

【 化 2 2 】



【 0 1 8 0 】

最初に、1 L の四つ口フラスコに、51.3 g ( 1 4 2 m m o l 、 1 . 0 0 e q ) のピフ

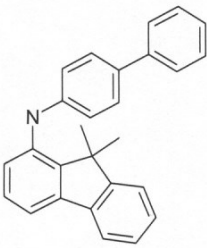
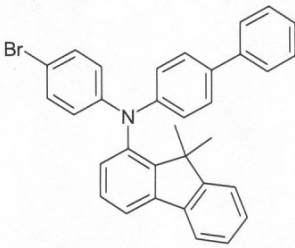
エニルアミン、さらに 75.6 g (426 mmol、3.00 eq) の 1 - ブロモ - 4 - フルオロベンゼン [460-00-4] および 92.5 g (284 mmol、2.00 eq) の炭酸セシウム [534-17-8]、ならびに 500 ml のジメチルアセトアミドを投入する。反応混合物を 150 で 3 日間攪拌する。反応終了後、混合物を室温に冷まし、セライト (Celite) を通して固体を濾別する。母液を濃縮し、析出した固体を、濾過し、次いで、高温のメタノールを用い攪拌によって抽出する。乾燥後、43.5 g (135 mmol、95%) の無色の生成物を得る。

【0181】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【0182】

【表 8 - 1】

	反応物3	生成物5	収率 [%]
h1			78

【0183】

10

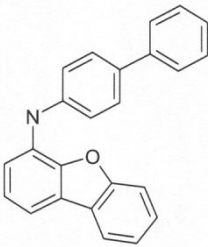
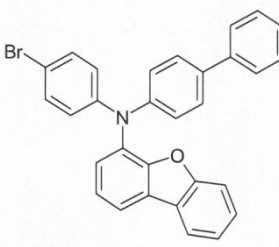
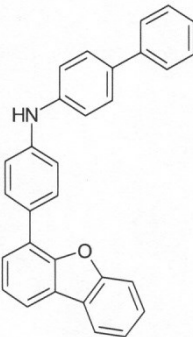
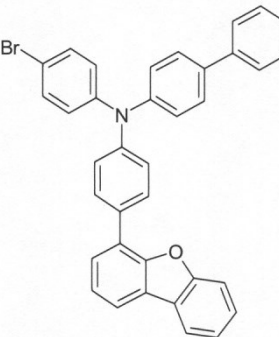
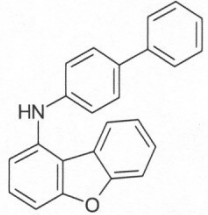
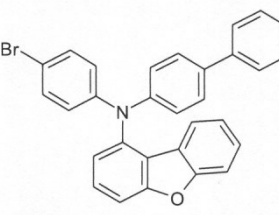
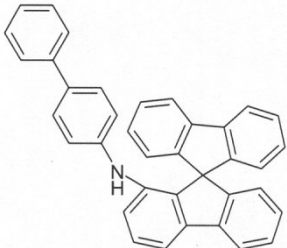
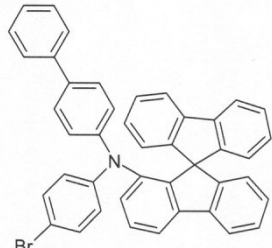
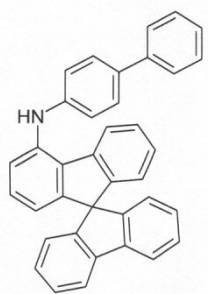
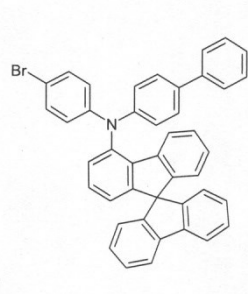
20

30

40

50

【表 8 - 2】

h2			81
h3			71
h4			65
h5			26
h6			84

【 0 1 8 4 】

10

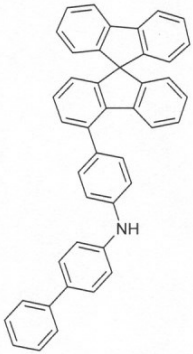
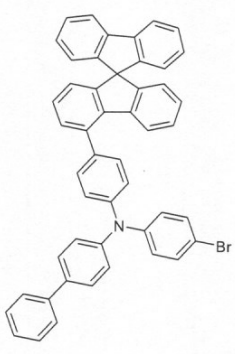
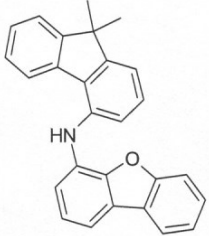
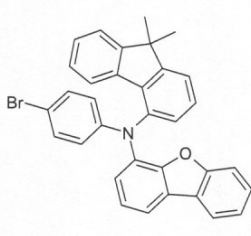
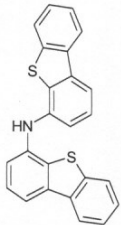
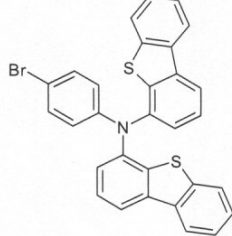
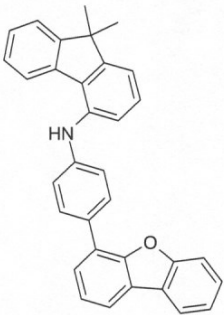
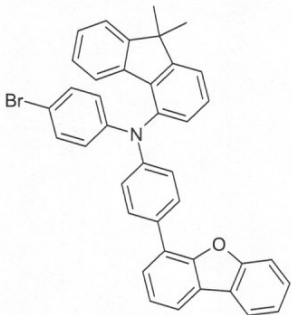
20

30

40

50

【表 8 - 3】

h7			68
h8			67
h9			56
h10			44

【 0 1 8 5 】

10

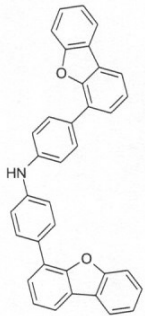
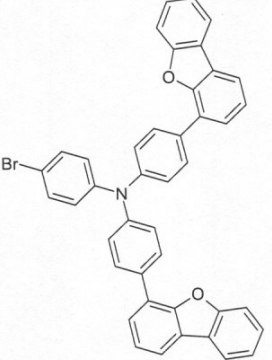
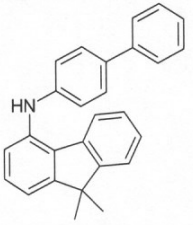
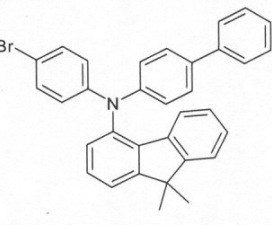
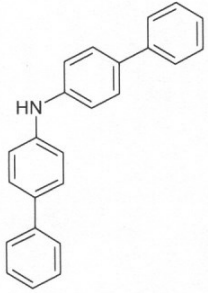
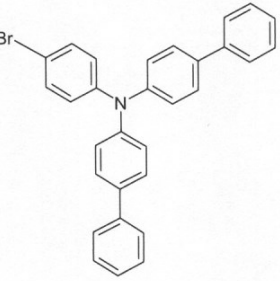
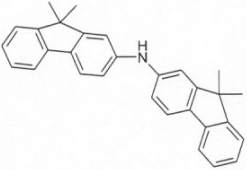
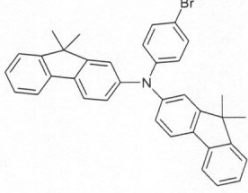
20

30

40

50

【表 8 - 4】

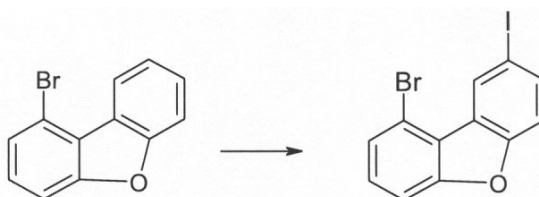
h11			25
h12			59
h13	 [102113-98-4]		74
h14			70

【 0 1 8 6 】

j ) 1 - ブロモ - 8 - ヨードジベンゾフラン

【 0 1 8 7 】

【 化 2 3 】



【 0 1 8 8 】

20 g ( 80 mmol ) のジベンゾフラン - 1 - ボロン酸、2.06 g ( 40.1 mmol ) のヨウ素、3.13 g ( 17.8 mmol ) のヨウ素酸、80 ml の酢酸、5 ml の硫酸、5 ml の水、および 2 ml のクロロホルムを、65 で 3 時間攪拌する。冷却後、混合物を水と混合し、析出した固体を吸引濾別し、水で 3 回洗う。残留物を、トルエンか

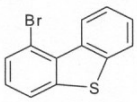
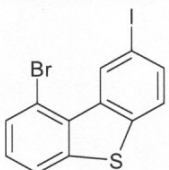
ら、またジクロロメタン／ヘプタンから再結晶する。収量は 25.6 g (68 mmol) で、理論値の 85 % に相当する。

【0189】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【0190】

【表 9】

	反応物1	生成物	収率
j1	 [65642-94-6]		81%

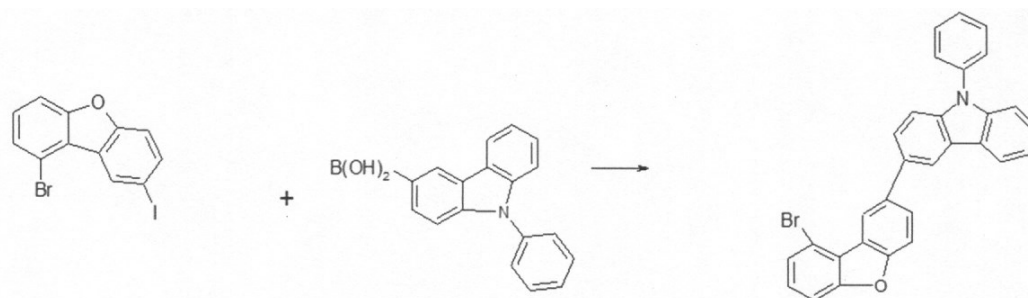
10

【0191】

i) 3 - (9 - ブロモジベンゾフラン - 2 - イル) - 9 - フェニル - 9H - カルバゾール

【0192】

【化 24】



20

【0193】

58 g (156 mmol) の 1 - ブロモ - 8 - ヨードジベンゾフラン、50 g (172 mmol) の N - フェニルカルバゾール - 3 - ボロン酸および 36 g (340 mmol) の炭酸ナトリウムを、1000 ml のエチレングリコールジメチルエーテルおよび 280 ml の水に懸濁させる。この懸濁液に、1.8 g (1.5 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加え、反応混合物を、16 時間加熱還流する。冷却後、有機層を取り出し、シリカゲルを通して濾過し、200 ml の水で 3 回洗い、次いで、濃縮乾固する。収量は 48 g (89 mmol) で、理論値の 64 % に相当する。

30

【0194】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【0195】

【表 10 - 1】

	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]

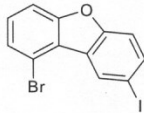
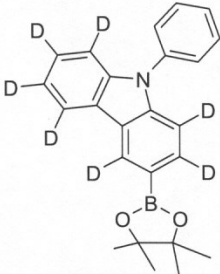
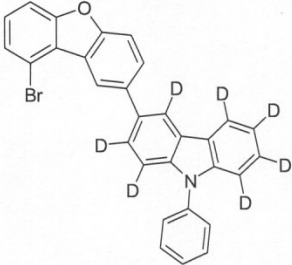
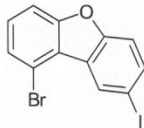
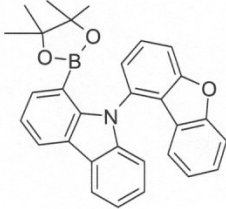
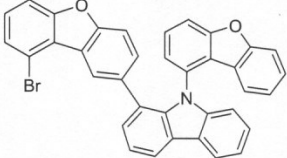
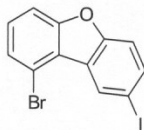
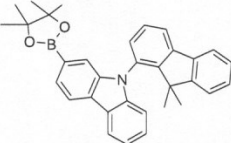
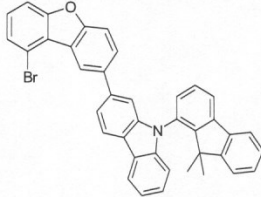
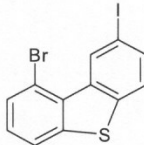
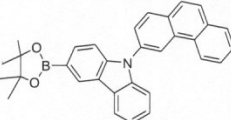
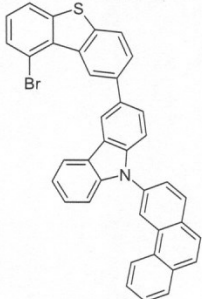
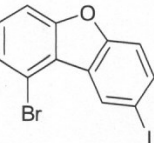
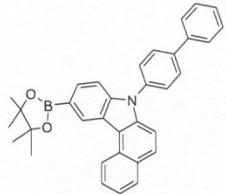
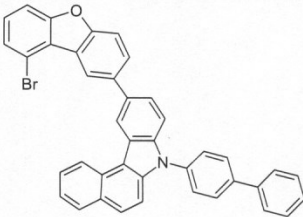
40

【0196】

50



【表 1 0 - 2】

i1		 [1807978-29-5 ]		67
i2		 [1807910-31-1 ]		65
i3		 [1807910-29-7 ]		60
i4		 [1801609-54-0 ]		63
i5		 1493716-02-1 ]		61

【 0 1 9 7 】

10

20

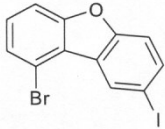
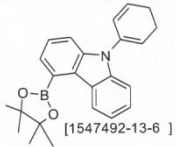
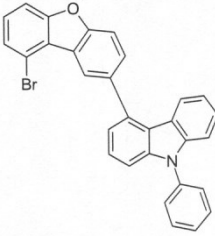
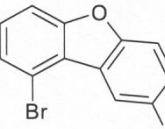
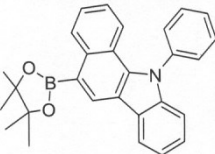
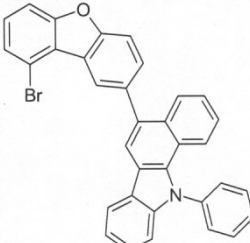
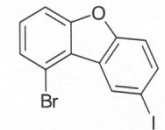
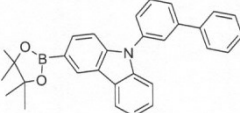
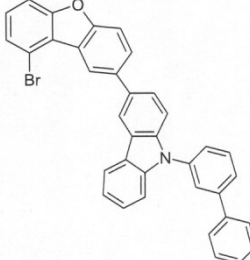
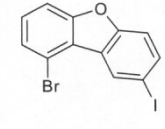
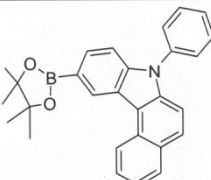
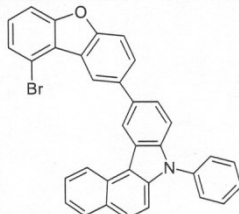
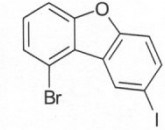
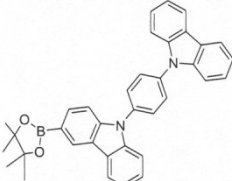
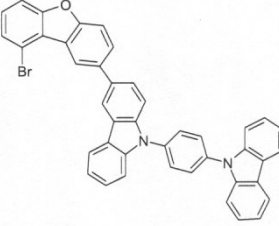
30

40

50



【表 10 - 3】

i6		 [1547492-13-6]		60
i7		 [1493715-37-9]		56
i8		 [1416814-68-0]		68
i9		 [1246562-39-9]		67
i10		 [1240963-83-0]		66

【 0 1 9 8 】

10

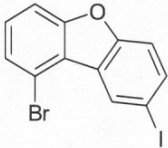
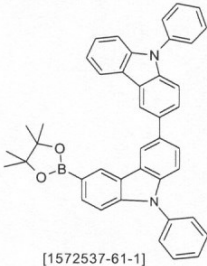
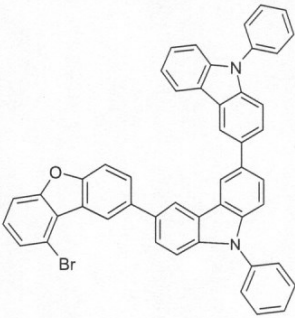
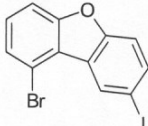
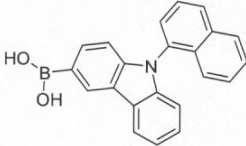
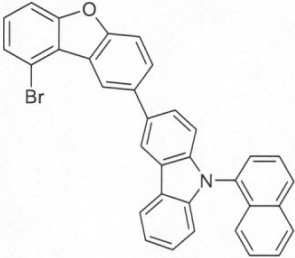
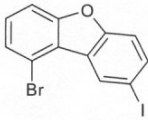
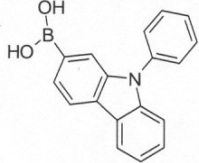
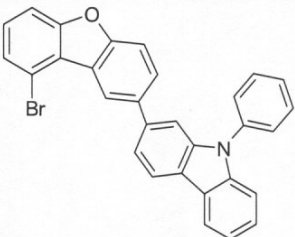
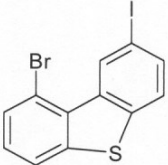
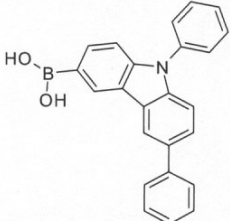
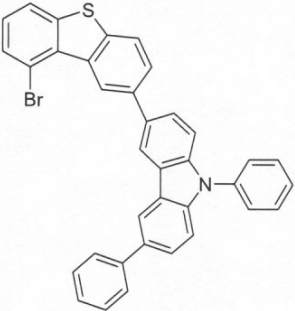
20

30

40

50

【表 1 0 - 4】

i11		 [1572537-61-1]		60
i12		 [1133057-97-2 ]		63
i13		 [1001911-63-2 ]		62
i14		 [1133058-06-6 ]		59

【 0 1 9 9 】

10

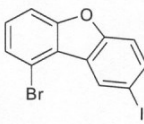
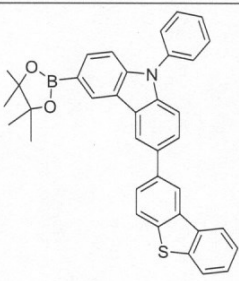
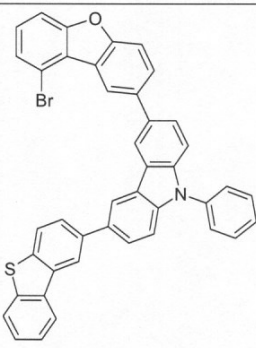
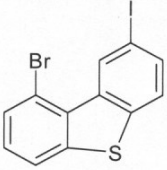
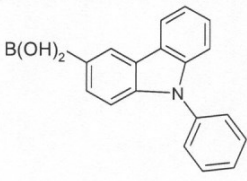
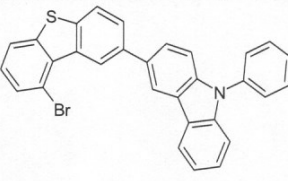
20

30

40

50

【表 10 - 5】

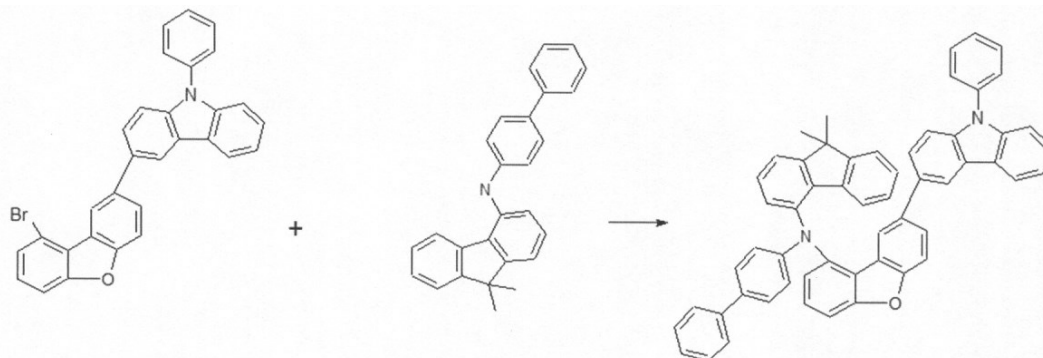
i15		 [1582801-74-8]		65
i16		 854952-58-2		57

【0200】

k) ビフェニル - 4 - イル - ( 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 4 - イル ) - [ 8 - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) ジベンゾフラン - 1 - イル ] アミン

【0201】

【化25】



【0202】

9.3 g (26 mmol) のビフェニル - 4 - イル - ( 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 4 - イル ) アミン、12 g (26 mmol) の 3 - ( 9 - プロモジベンゾフラン - 2 - イル ) - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール、7.7 g (80 mmol) のナトリウム *tert* - ブトキシド、2.6 ml (78 mmol) のトリ - *tert* - ブチルホスフィン (1 M、トルエン)、224 mg (2.6 mmol) の酢酸パラジウム (II)、および、300 ml のメシチレンの混合物を、24 時間加熱還流する。冷却後、200 ml の水を加え、混合物を、さらに30 分間攪拌し、有機相を取り出し、有機相を、短いセライト床を通して濾過し、次いで、溶媒を、減圧下に除去する。残留物を、DMF から5 回再結晶し、最後に、2 回分別昇華する ( *p* は約  $10^{-6}$  mbar、*T* = 340 ~ 350 )。収量：13 g (17 mmol)、理論値の68% : HPLC によれば99.9%。

【0203】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【0204】

10

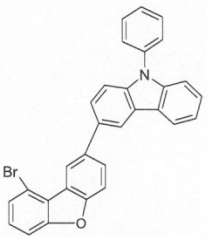
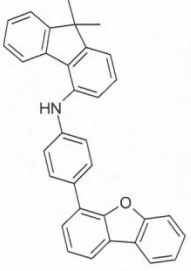
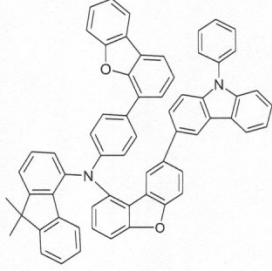
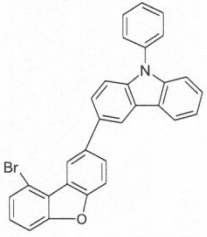
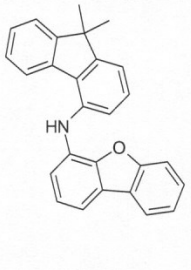
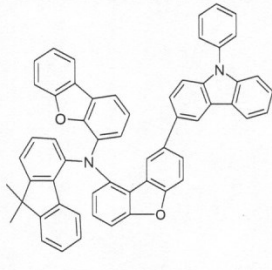
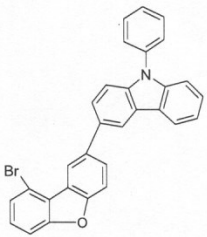
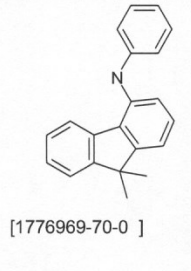
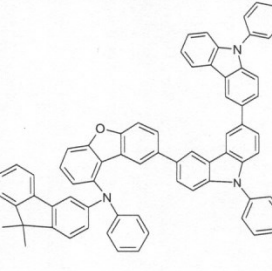
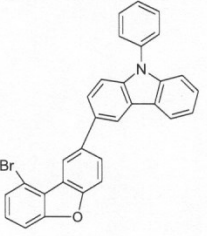
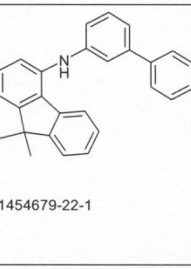
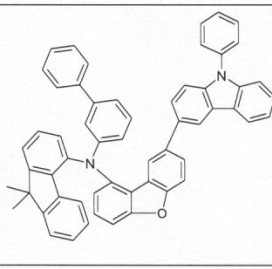
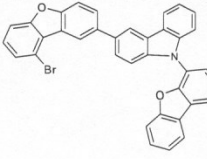
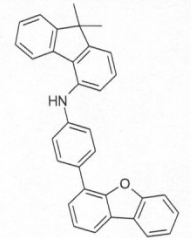
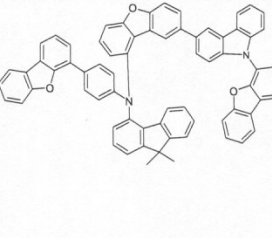
20

30

40

50

【表 1 1 - 1】

	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
k1				61
k2				65
k3		 [1776969-70-0]		57
k4		 1454679-22-1		72
k5				63

【 0 2 0 5 】

10

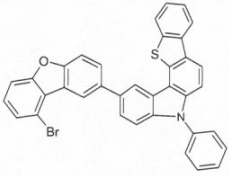
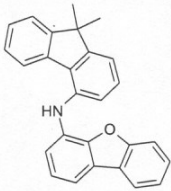
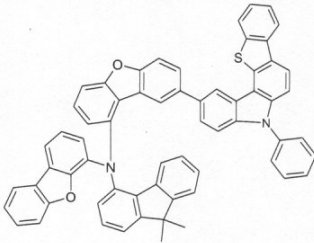
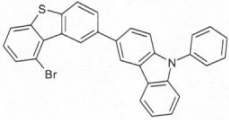
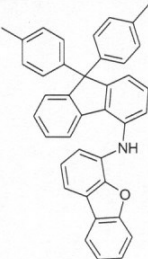
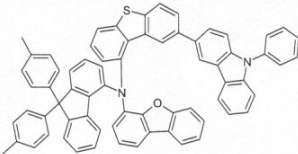
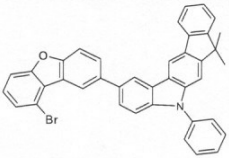
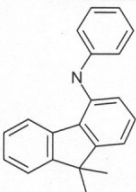
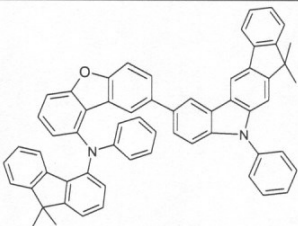
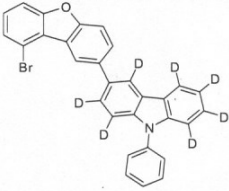
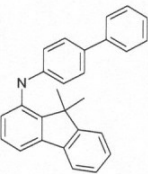
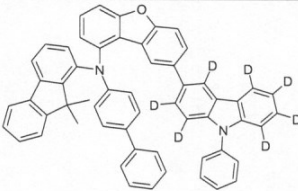
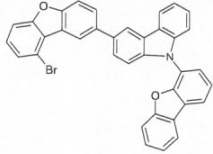
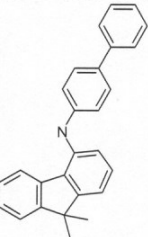
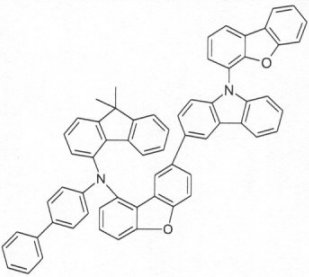
20

30

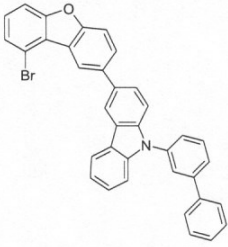
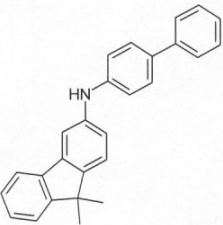
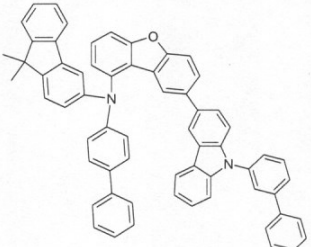
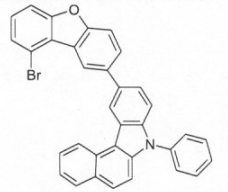
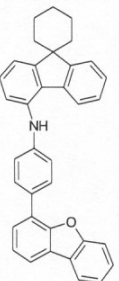
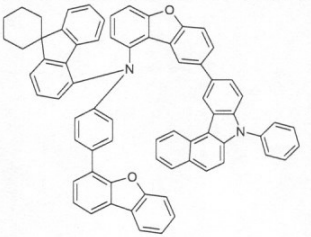
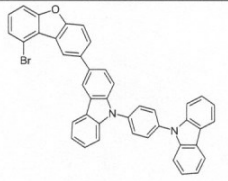
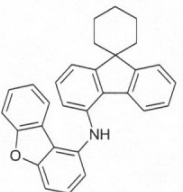
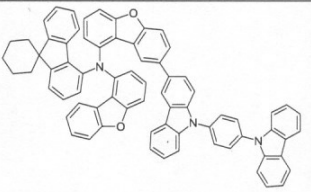
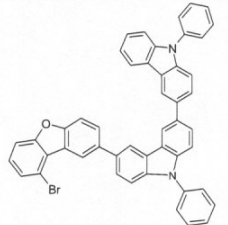
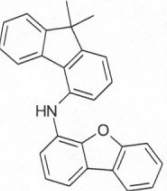
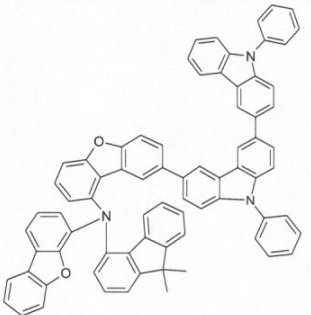
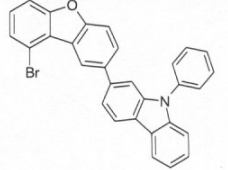
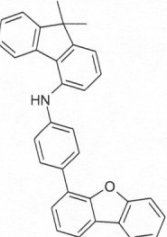
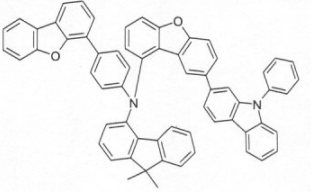
40

50

【表 1 1 - 2】

k6				62
k7				54
k8		 [1776969-70-0 ]		51
k9				53
k10				56

【表 1 1 - 3】

k11				66
k12				57
k13				61
k14				52
k15				54

【 0 2 0 7 】

10

20

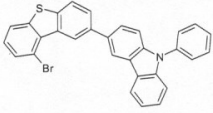
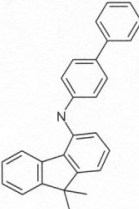
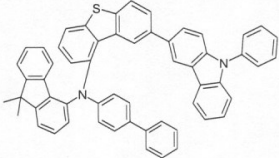
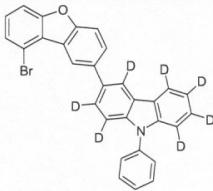
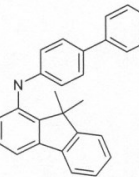
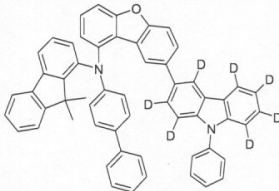
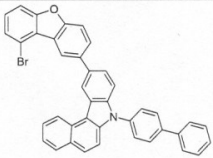
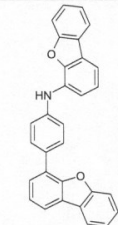
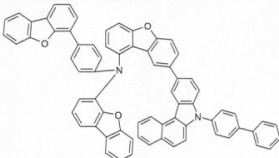
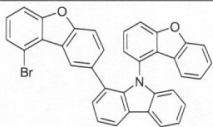
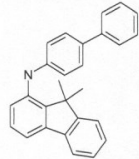
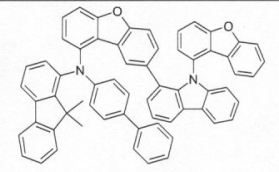
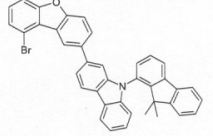
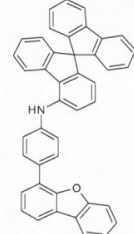
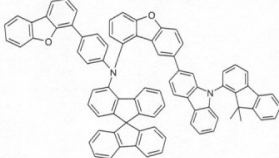
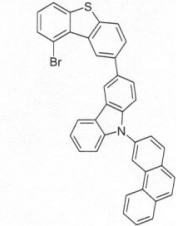
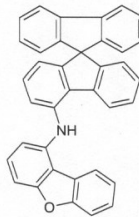
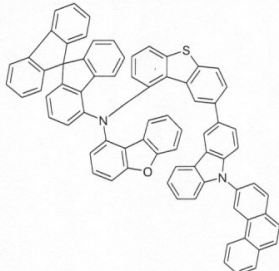
30

40

50



【表 1 1 - 4】

k16				57
k17				61
k18				60
k19				54
k20				59
k21		 [1579281-06-3 ]		62

【 0 2 0 8 】

10

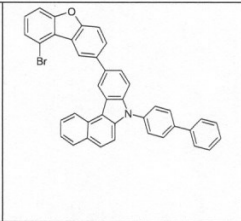
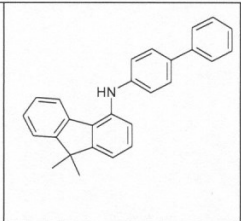
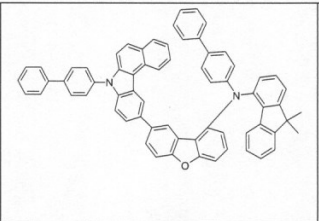
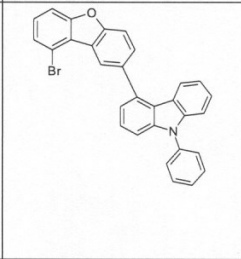
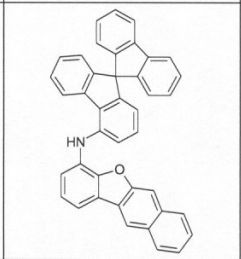
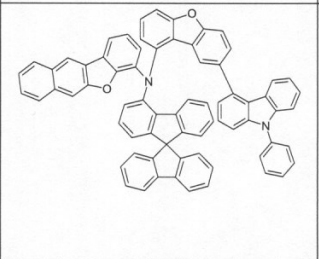
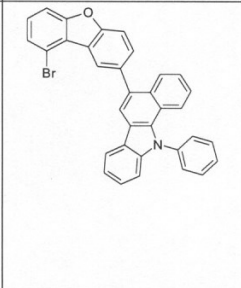
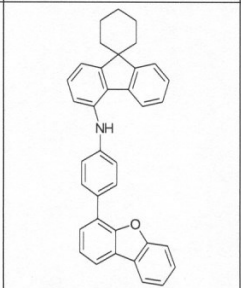
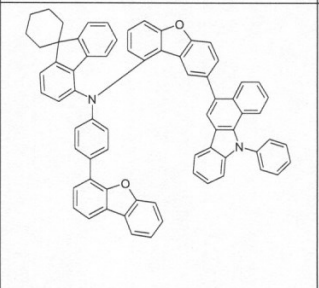
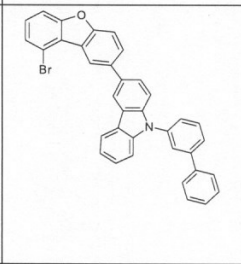
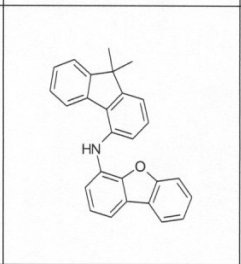
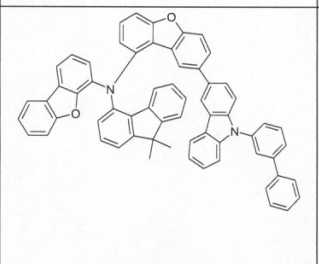
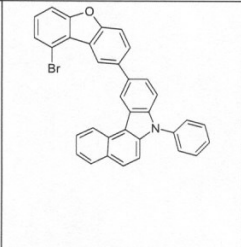
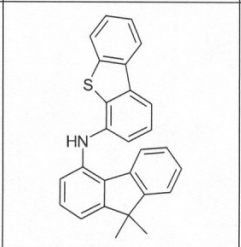
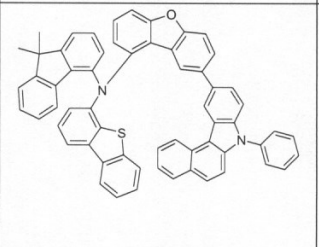
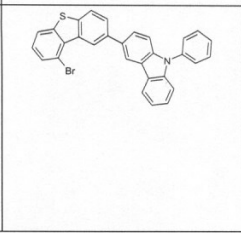
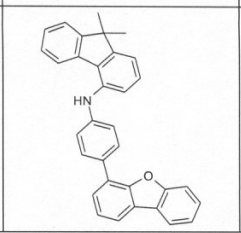
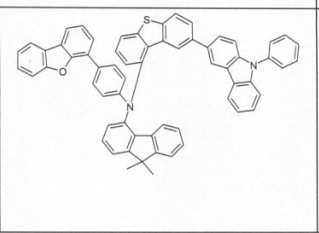
20

30

40

50

【表 1 1 - 5】

k22				61
k23				53
k24				50
k25				61
k26				65
k27				67

【 0 2 0 9 】

10

20

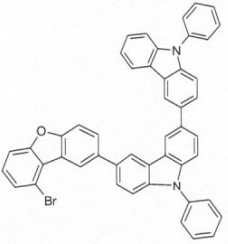
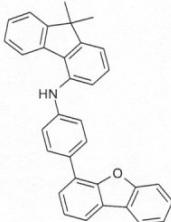
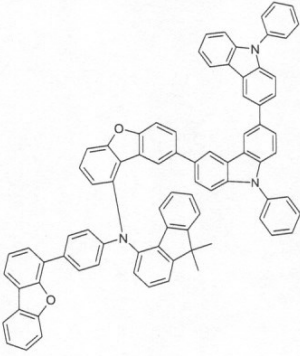
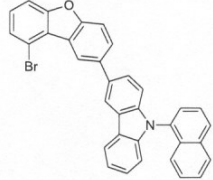
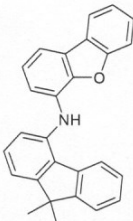
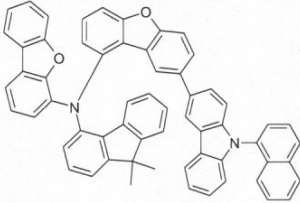
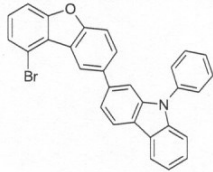
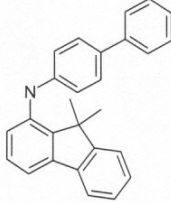
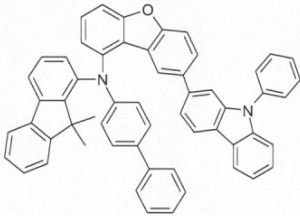
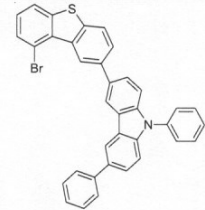
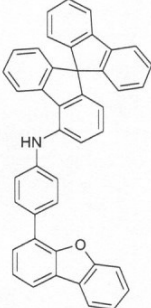
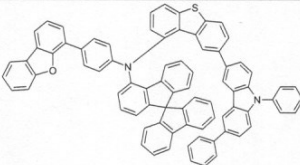
30

40

50



【表 1 1 - 6】

k28				52
k29				68
k30				71
k31				65

【 0 2 1 0 】

10

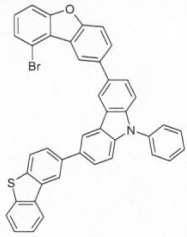
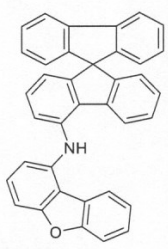
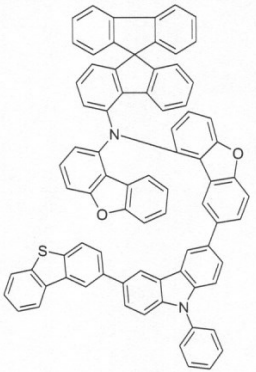
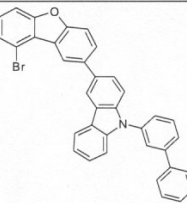
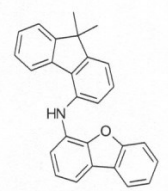
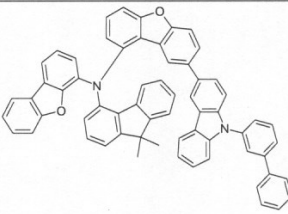
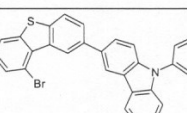
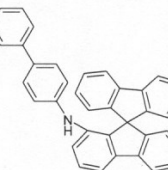
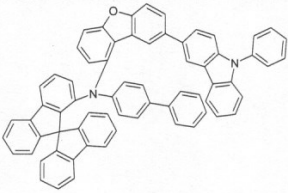
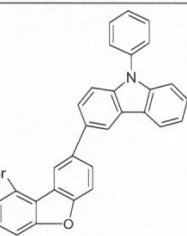
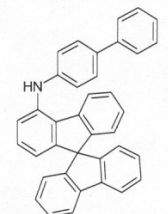
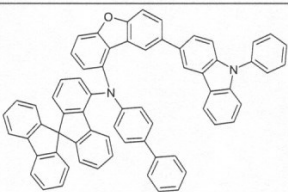
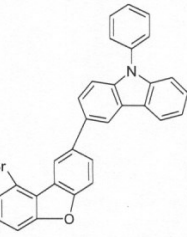
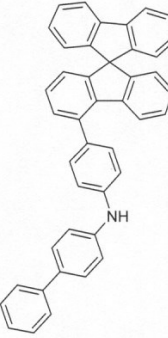
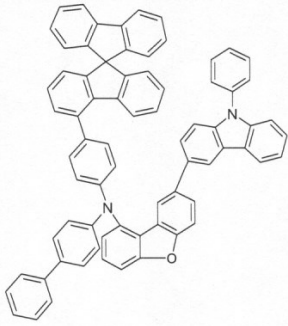
20

30

40

50

【表 1 1 - 7】

k32		 [1579281-06-3 ]		64
k33				61
k34				63
k35				71
k36				73

【 0 2 1 1 】

10

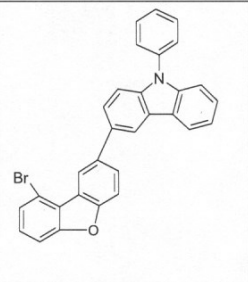
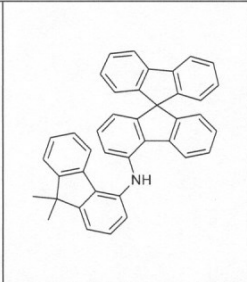
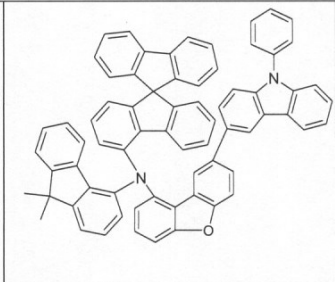
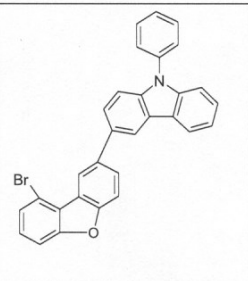
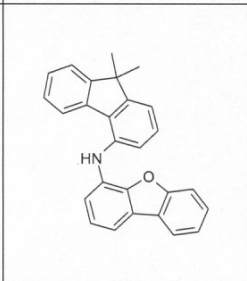
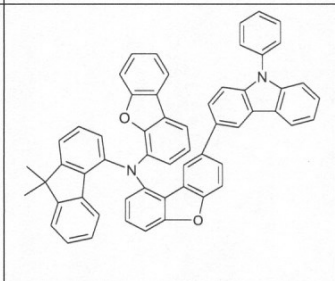
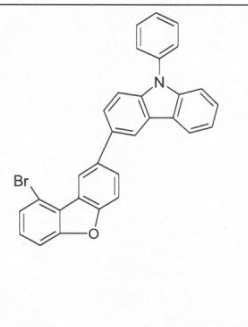
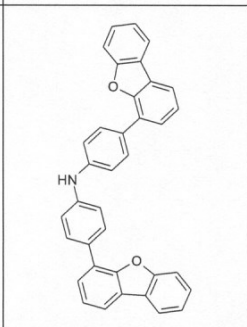
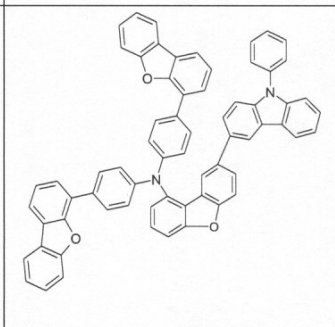
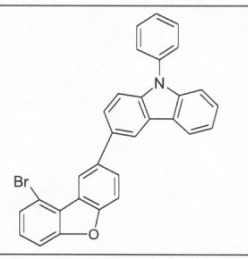
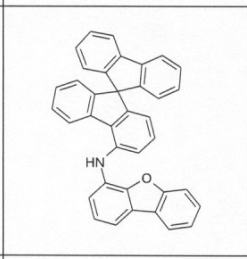
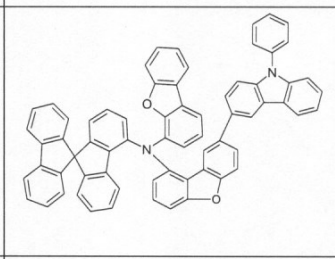
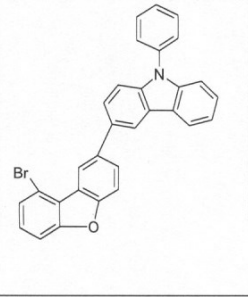
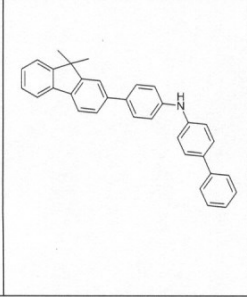
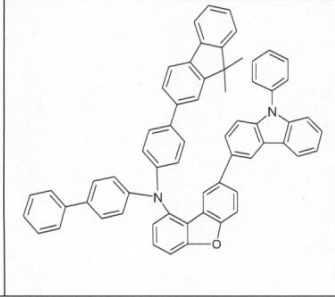
20

30

40

50

【表 1 1 - 8】

k37				66
k38				65
k39				69
k40				58
k41				78

【 0 2 1 2 】

10

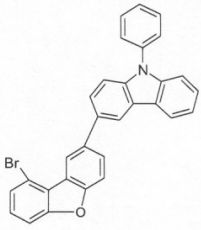
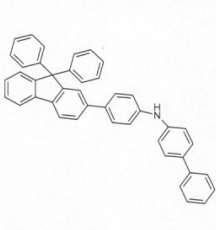
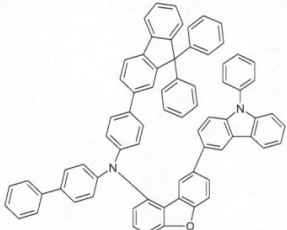
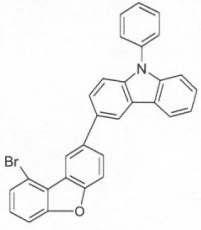
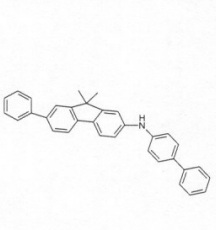
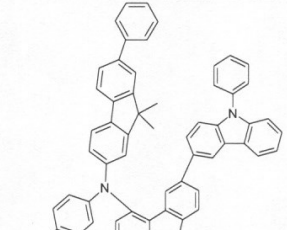
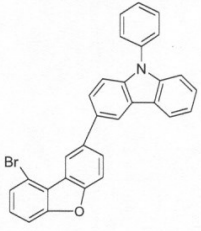
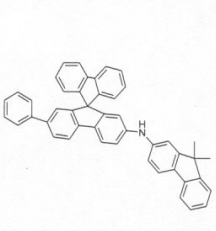
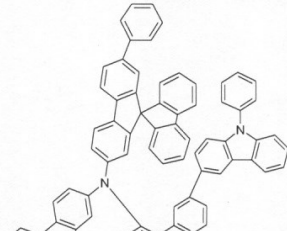
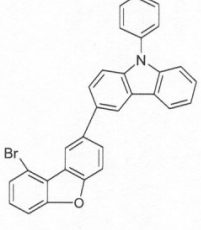
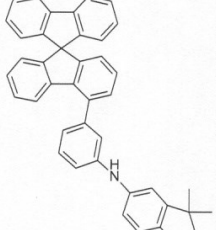
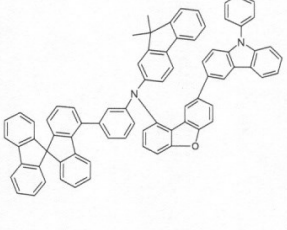
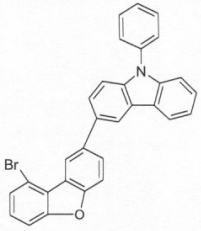
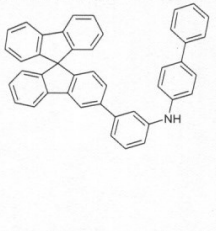
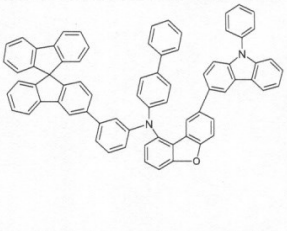
20

30

40

50

【表 1 1 - 9】

k42				77
k43				74
k44				70
k45				63
k46				72

【 0 2 1 3】

10

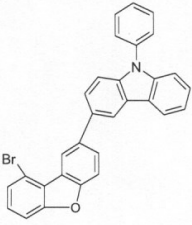
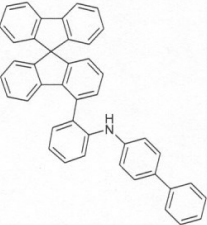
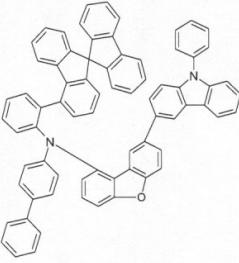
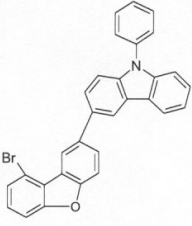
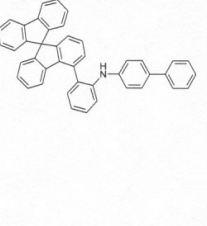
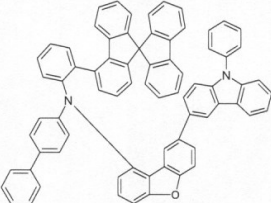
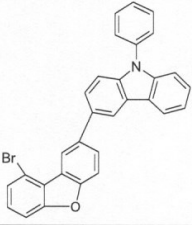
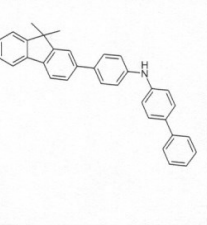
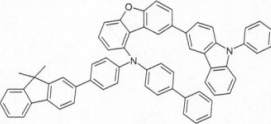
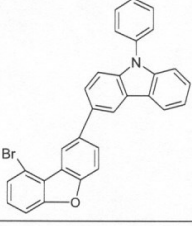
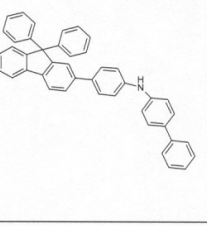
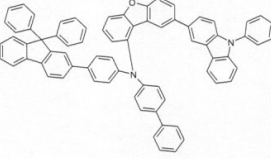
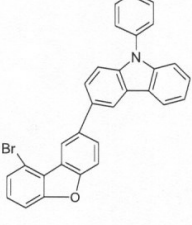
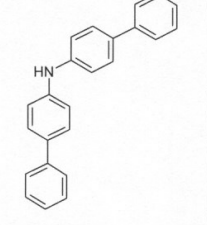
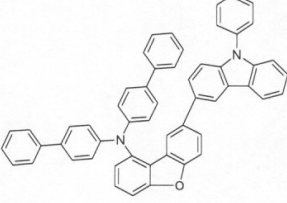
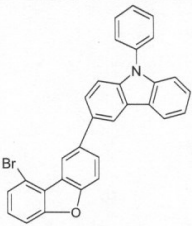
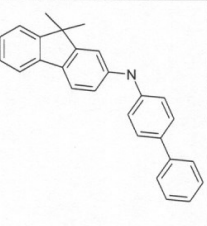
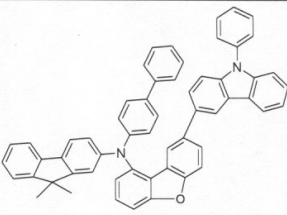
20

30

40

50

【表 1 1 - 1 0】

k47				60
k48				62
k49				81
k50				78
k51				79
k52				76

【 0 2 1 4】

10

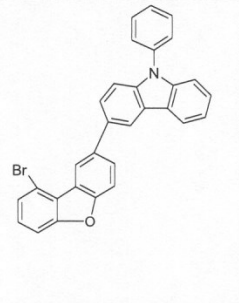
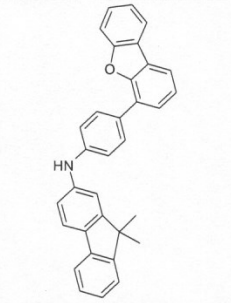
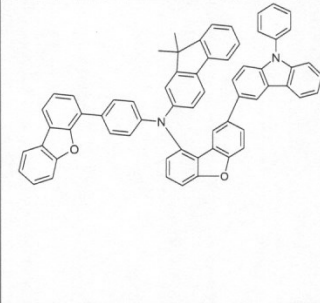
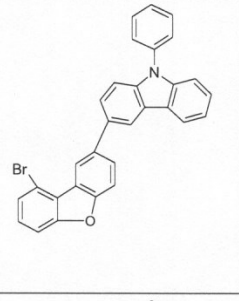
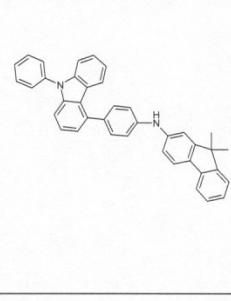
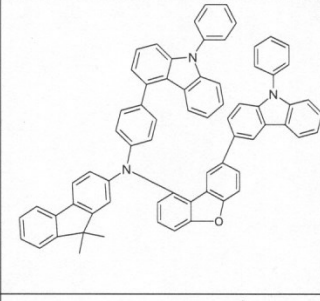
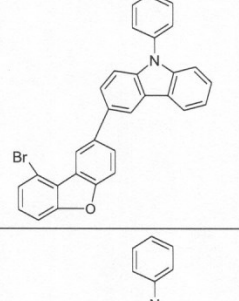
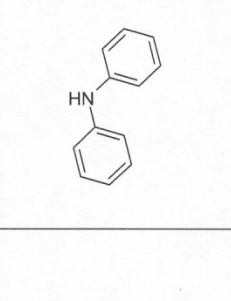
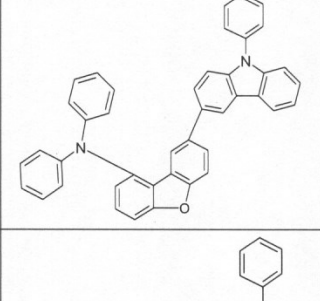
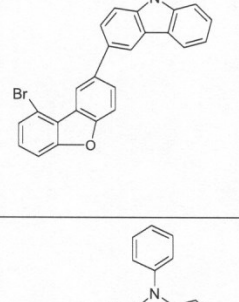
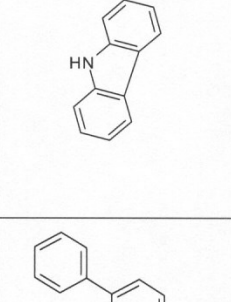
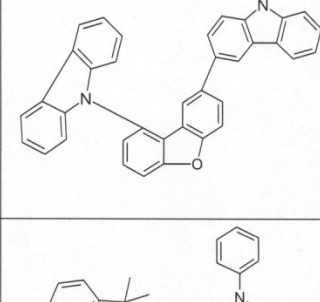
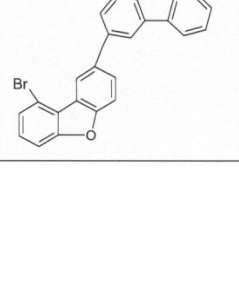
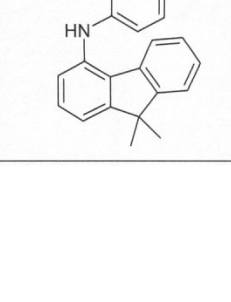
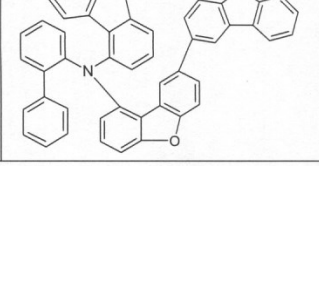
20

30

40

50

【表 1 1 - 1 1】

k53				70
k54				66
k55				68
k56				62
k57				59

【 0 2 1 5 】

10

20

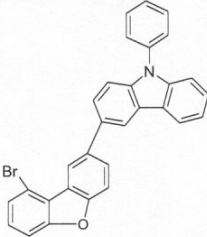
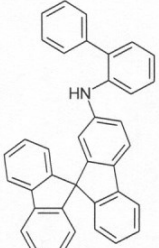
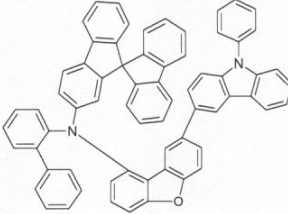
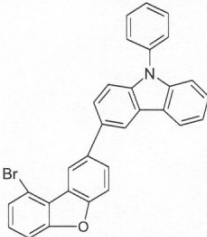
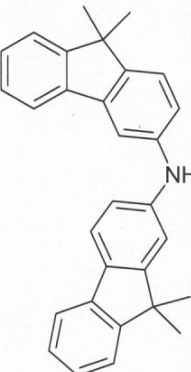
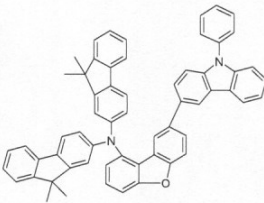
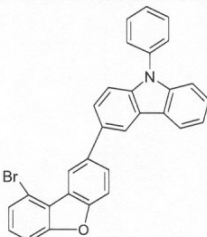
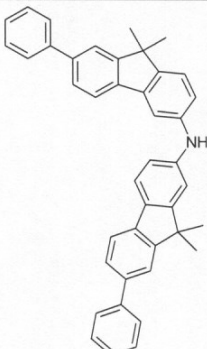
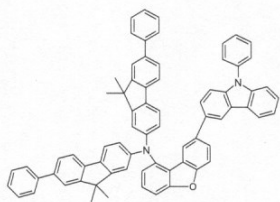
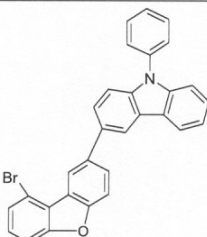
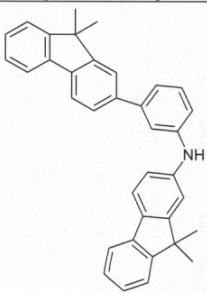
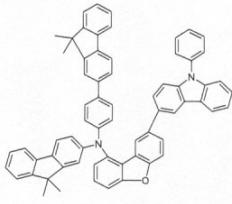
30

40

50



【表 1 1 - 1 2】

k58				57
k59		 [500717-23-7]		58%
k60		 [1245939-48-3]		60%
k61		 [1372778-80-7]		71%

【 0 2 1 6 】

1 ) 8 - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) ジベンゾフラン - 1 - ボロン酸

【 0 2 1 7 】

10

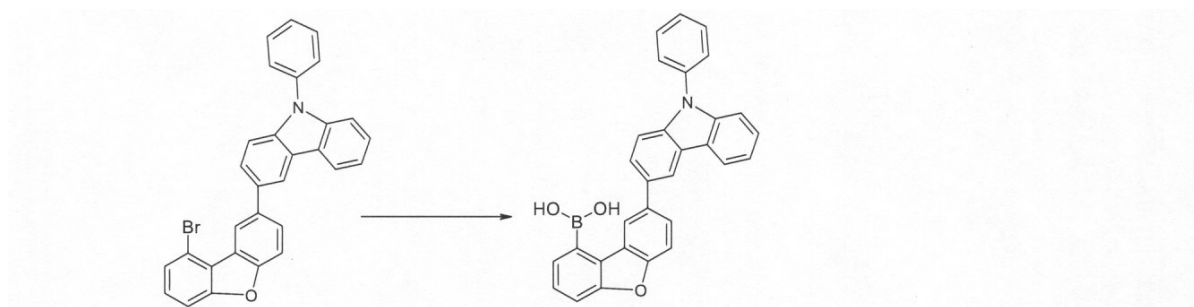
20

30

40

50

## 【化 2 6】



10

## 【0218】

20 g (182 mmol) の 3 - ( 9 - ブロモジベンゾフラン - 2 - イル ) - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾールを、400 ml の無水 THF に溶かし、-78℃ に冷却する。この温度で、77 ml (190 mmol、ヘキサン中 2.5 M) の n - ブチルリチウムを、5 分以内に加え、次いで、混合物を、-78℃ でさらに 2.5 時間撹拌する。この温度で、38 g (365 mmol) のホウ酸トリメチルを、非常に素早く加え、反応物を放置して、室温に徐々に戻す (約 18 時間)。反応溶液を水で洗い、析出した固体および有機相を、トルエンで共沸脱水する。粗生成物を、約 40℃ で、トルエン / 塩化メチレンにより撹拌抽出し、吸引濾別する。冷却後、200 ml の水を加え、混合物を、さらに 30 分間撹拌し、有機相を取り出し、有機相を、短いセライト床を通して濾過し、次いで、溶媒を減圧下に除去する。残留物を、DMF から 5 回再結晶し、最後に、2 回分別昇華する (p は約  $10^{-6}$  mbar、 $T = 380 \sim 340$ ℃)。収量：16.7 g (690 mmol)、理論値の 90%。

20

## 【0219】

次の化合物が、同じ様に調製される。

## 【0220】

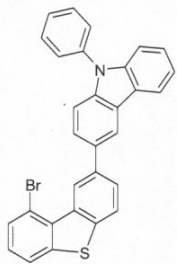
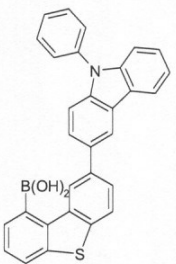
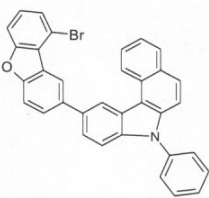
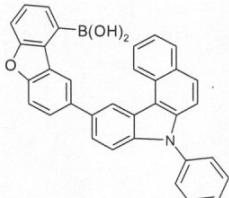
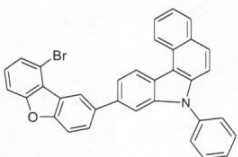
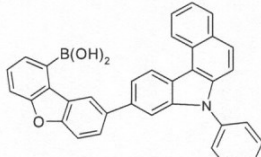
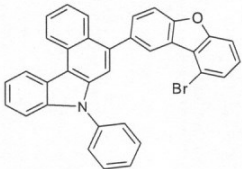
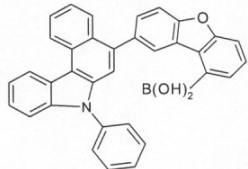
30

40

50



【表 1 2】

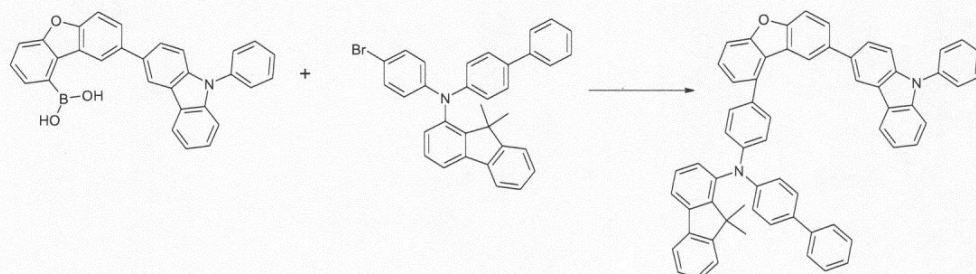
	反応物1	生成物	収率 [%]
I1			84
I2			77
I3			75
I4			70

【0221】

m) ビフェニル - 4 - イル ( 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 1 - イル ) { 4 - [ 8 - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) - ジベンゾフラン - 1 - イル ] フェニル } アミン

【0222】

【化27】



【0223】

49.8 g ( 110.0 mmol ) の 8 - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) ジベンゾフラン - 1 - ボロン酸、56 g ( 110.0 mmol ) の ビフェニル - 4 - イル ( 4 - プロモフェニル ) ( 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 1 - イル ) - アミンおよび 26 g ( 210.0 mmol ) の炭酸ナトリウムを、500 ml のエチレングリコールジメチルエーテルおよび 500 ml の水に懸濁させる。この懸濁液に、913 mg ( 3.0 mmol ) のトリ - o - トリルホスフィンを、次いで、112 mg ( 0.5 mm

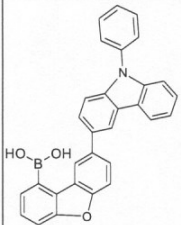
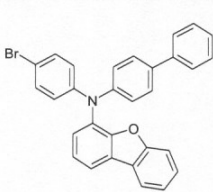
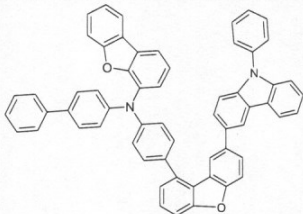
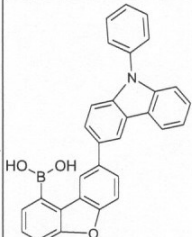
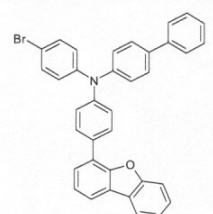
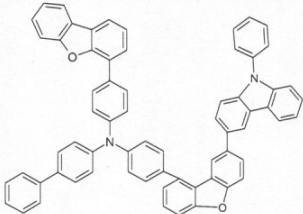
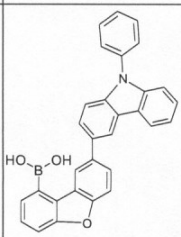
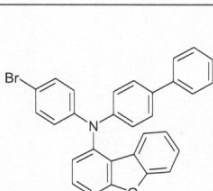
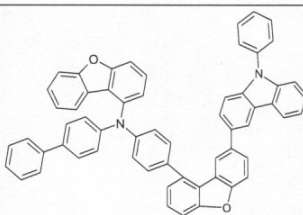
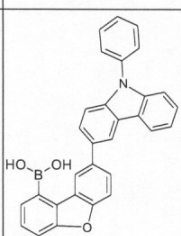
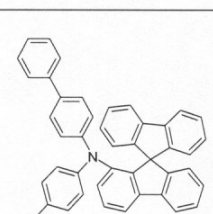
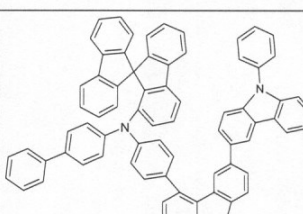
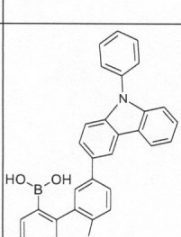
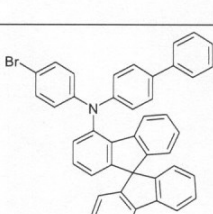
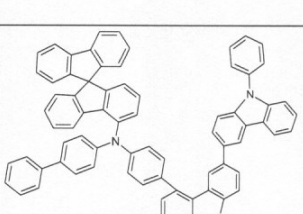
o 1) の酢酸パラジウム (II) を加え、反応混合物を、16 時間加熱還流する。冷却後、有機相を取り出し、シリカゲルを通して濾過し、200 ml の水で3 回洗い、次いで、濃縮乾固する。生成物を、トルエン/ヘプタン (1 : 2) によるシリカゲルでのカラムクロマトグラフィーにより精製し、最後に、高真空下に昇華させた ( $p = 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ) (99.9 % の純度)。収量は 87 g (86 mmol) で、理論値の 83 % に相当する。

【0224】

次の化合物が、同じ様に調製される。

【0225】

【表13 - 1】

	反応物1	反応物2	生成物	収率 [%]
m1				73
m2				75
m3				70
m4				64
m4a				67

【0226】

10

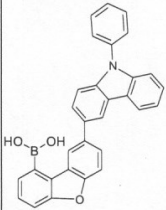
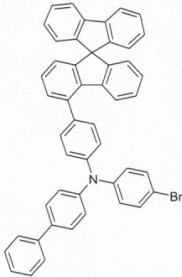
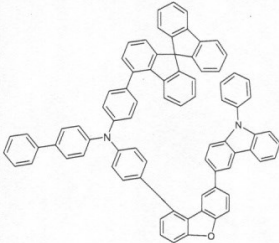
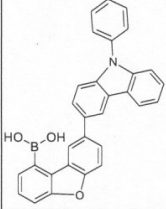
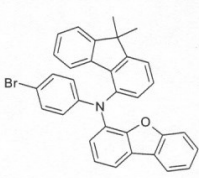
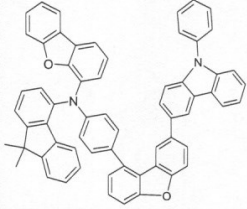
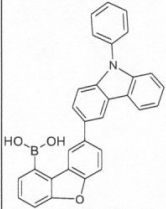
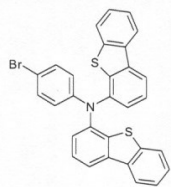
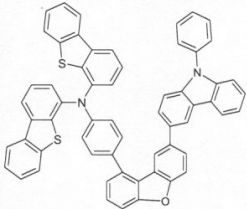
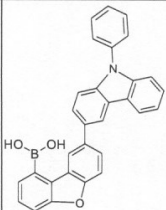
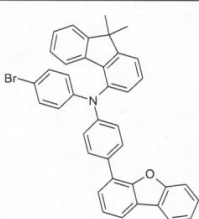
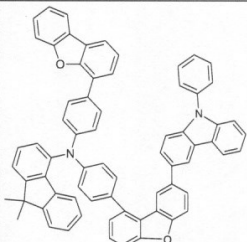
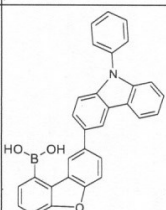
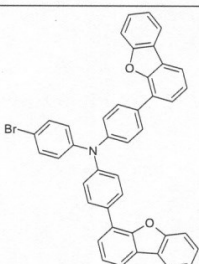
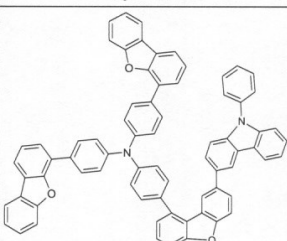
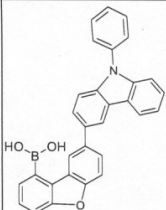
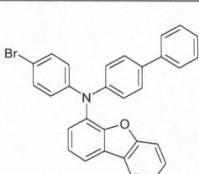
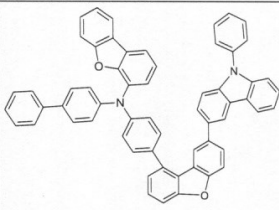
20

30

40

50

【表 1 3 - 2】

m5				68
m6				73
m7				66
m8				71
m9				70
m10				73

【 0 2 2 7 】

10

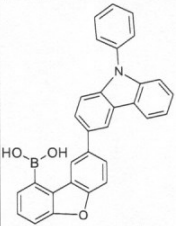
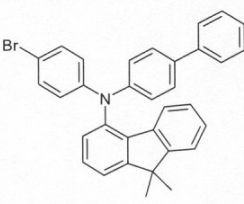
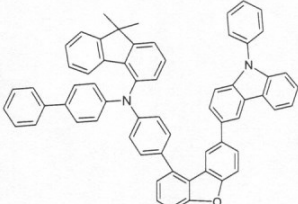
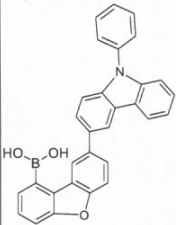
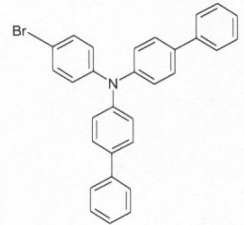
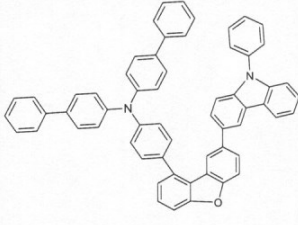
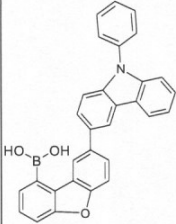
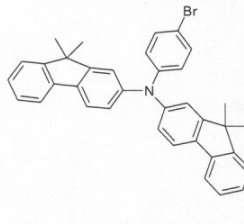
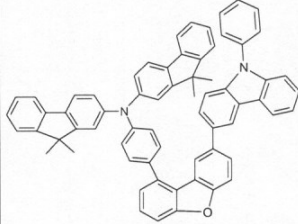
20

30

40

50

【表 1 3 - 3】

m11				76
m12				63
m13				74

## 【 0 2 2 8 】

## O L E D の製造

次の例 C 1 ~ I 1 0 ( 表 1 および 2 を参照 ) において、様々な O L E D のデータが示されている。

## 【 0 2 2 9 】

例 C 1 ~ I 1 0 での前処理：厚さ 5 0 n m の構造化 I T O ( 酸化インジウムスズ ) でコートされたガラス板を、コーティングの前に、酸素プラズマにより、次いで、アルゴンプラズマにより処理する。プラズマ処理されたこれらのガラス板が、O L E D が付けられる基板をなす。

## 【 0 2 3 0 】

O L E D は、基本的に、次の層構造を有する：基板 / ホール注入層 ( H I L ) / ホール輸送層 ( H T L ) / 電子阻止体層 ( E B L ) / 発光層 ( E M L ) / 任意のホール阻止体層 ( H B L ) / 電子輸送層 ( E T L ) / 任意の電子注入層 ( E I L ) および最後にカソード。カソードは、厚さ 1 0 0 n m のアルミニウム層によって形成される。O L E D の正確な構造は、表 1 に見出すことができる。O L E D の製造に必要な材料は、表 3 に示されている。

## 【 0 2 3 1 】

全ての材料は、真空チャンバ内で、熱蒸着によって付けられる。この場合、発光層は、常に、少なくとも 1 種のマトリックス材料 ( ホスト材料 ) と、共蒸発によって特定の体積比率でマトリックス材料 ( 複数可 ) に添加される発光性ドーパント ( 発光体 ) とからなる。I C 1 : P A : T E G 1 ( 5 5 % : 3 5 % : 1 0 % ) の様な形で記載された詳細は、ここでは、層に、材料 I C 1 が、5 5 体積 % の比率で、P A が 3 5 体積 % の比率で、および T E G 1 が 1 0 体積 % の比率で存在することを意味する。同様に、電子輸送層もまた、2 つの材料の混合物からなる。

## 【 0 2 3 2 】

O L E D は、標準的な方法で特徴づけられる。この目的のために、エレクトロルミネッセンススペクトル、電圧、および外部量子効率 ( E Q E 、パーセントとして測定される ) が、ランベルト放射特性を仮定して電流 - 電圧 - 輝度特性 ( I U L 特性 ) から計算される輝度と、寿命との関数として求められる。エレクトロルミネッセンススペクトルは、1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度で決定される。表 2 におけるパラメータ U 1 0 0 0 は、ここでは、1

000 cd/m<sup>2</sup>の輝度に必要とされる電圧を表し、またCIE 1931 xおよびy色座標は、その場合から計算される。SE1000は、1000 cd/m<sup>2</sup>で達成される電力効率を表す。最後に、EQE1000は、1000 cd/m<sup>2</sup>の作動輝度での外部量子効率を表す。

【0233】

様々なOLEDについてのデータが、表2に集められている。例C1～C4は、先行技術による比較例である；例I1～I10は、本発明のOLEDのデータを示す。

【0234】

例のいくつかは、本発明のOLEDの利点を例示するために、下で詳細に明らかにされる。

【0235】

燐光OLEDの発光層における本発明の混合物の使用

本発明の材料は、燐光OLEDにおける発光層(EML)の電子伝導性化合物(例えば、下で使用される、例における化合物IC5)と組み合わせてマトリックス材料として使用される時、特にOLEDの外部量子効率に関して、先行技術を超える顕著な向上を生じる。本発明の化合物K55およびK59の使用により、先行技術による化合物SdT1、SdT2、SdT3およびSdT4に比べて(例C1、C2およびC3と、例I1及の比較、およびC4とI2の比較)、約5～10%のEQEの向上を観察することが可能である。

【0236】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

表1: OLEDの構造

例	HILの 厚さ	HTLの 厚さ	EBLの 厚さ	EMLの 厚さ	HBLの 厚さ	ETLの 厚さ	EILの 厚さ
C1	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT1:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C2	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT2:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C3	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT3:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C4	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT4:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I1	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K55:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I2	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K59:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I3	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	K51 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I4	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K52:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I5	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K47:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I6	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	K53 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I7	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K54:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I8	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K55:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I9	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	M13 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I10	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	M12 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

【 0 2 3 7 】

10

20

30

40

50



【 表 1 5 】

表2: OLEDのデータ

例	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	EQE 1000	1000cd/m <sup>2</sup> で のCIE x/y
C1	3.4	62	16.4%	0.33/0.63
C2	3.3	59	16.1%	0.32/0.63
C3	3.5	58	15.6%	0.34/0.62
C4	3.6	59	16.0%	0.33/0.63
I1	3.3	64	17.3%	0.33/0.63
I2	3.7	63	17.2%	0.33/0.63
I3	3.3	54	14.6%	0.34/0.63
I4	3.3	63	16.8%	0.33/0.63
I5	3.5	63	16.9%	0.33/0.63
I6	3.2	56	14.9%	0.32/0.63
I7	3.4	62	16.7%	0.33/0.63
I8	3.3	64	17.5%	0.32/0.64
I9	3.1	56	15.1%	0.33/0.63
I10	3.3	56	15.2%	0.32/0.63

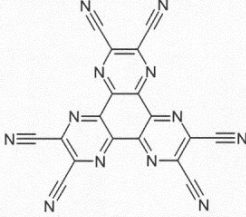
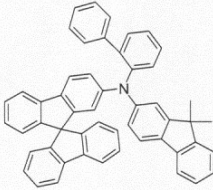
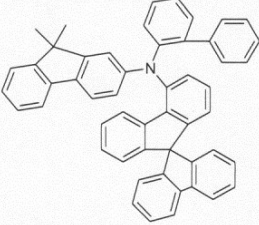
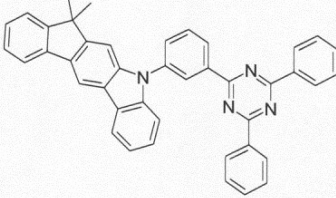
10

【 0 2 3 8 】

【 表 1 6 - 1 】

20

表 3: OLED 用材料の構造式

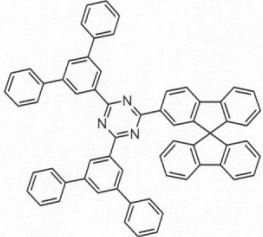
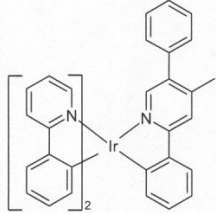
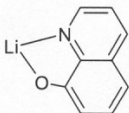
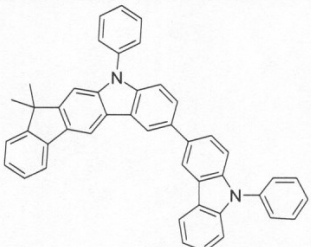
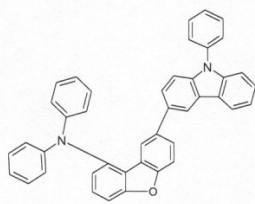
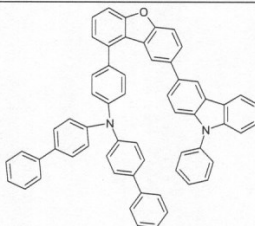
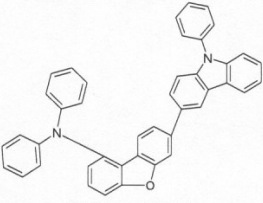
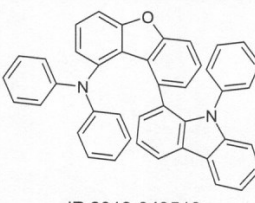
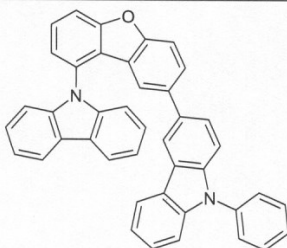
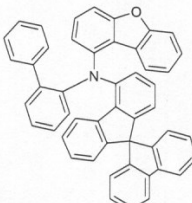
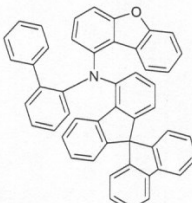
	
HATCN	SpMA1
	
SpMA3	IC5

30

【 0 2 3 9 】

40

【表 1 6 - 2】

	
ST2	TEG2
	
LiQ	IC3
	
K55	M12
	
JP 2012-049518	JP 2012-049518
	
PA1	PA2
	
JP 2012-049518	WO 2013/120577
PA3	PA4

【 0 2 4 0 】

10

20

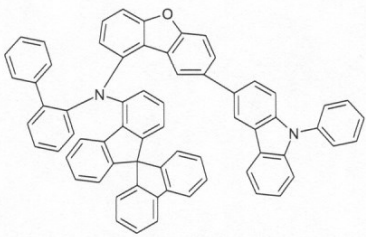
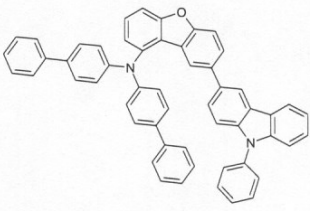
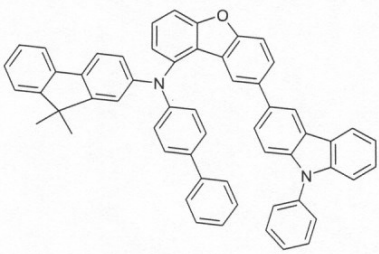
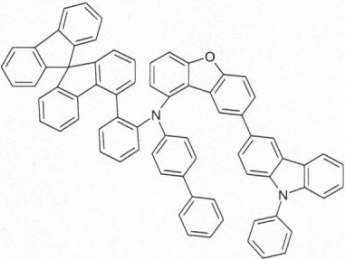
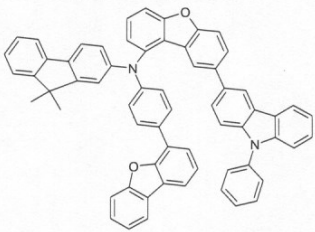
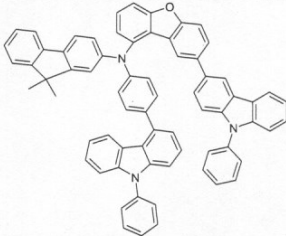
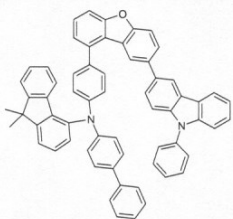
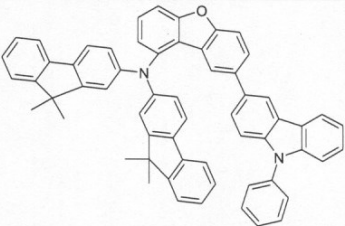
30

40

50



【表 1 6 - 3】

	
K59	K51
	
K52	K47
	
K53	K54
	
K16	M13

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 6 9 0

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/14 B

H 0 5 B 33/22 D

## (33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

## (74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

## (72)発明者 バルハム、アミア・ホサイン

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

## (72)発明者 エベルレ、トマス

ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダウ、ビリー - ブラント - シュトラーセ 6

## (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ハットシュタイナー・シュトラ  
ーセ 1 2

## (72)発明者 グロスマン、トビアス

ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 7 ダルムシュタット、ロイターアレ 7 1

## (72)発明者 クロエベル、ヨナス・バレンティン

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

## (72)発明者 モンテネグロ、エルピラ

ドイツ連邦共和国、6 9 4 6 9 バインハイム、ホラツベーク 5

## (72)発明者 ヨーステン、ドミニク

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、アム・バインガルテン 7

## (72)発明者 ベルン、カロリーネ

ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 3 ダルムシュタット、カーレルトシュトラーセ 2 8

審査官 神谷 昌克

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 9 7 6 4 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 0 / 0 9 5 6 2 1 ( W O , A 1 )

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 0 1 1 0 1 ( K R , A )

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 0 4 0 9 9 ( K R , A )

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 0 6 1 9 9 ( K R , A )

国際公開第 2 0 1 5 / 0 4 1 4 9 2 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 5 / 0 4 1 4 2 8 ( W O , A 1 )

韓国登録特許第 1 0 - 1 5 1 2 0 5 9 ( K R , B 1 )

特表 2 0 1 9 - 5 1 2 4 7 6 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 D

C 0 9 K

H 0 1 L

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