

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6009356号
(P6009356)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

| | | | |
|--------------------|------------------|-------------|-------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | | |
| C07D 471/16 | (2006.01) | C07D 471/16 | C S P |
| C07D 471/22 | (2006.01) | C07D 471/22 | |
| C07D 519/00 | (2006.01) | C07D 519/00 | 3 1 1 |
| H01L 51/50 | (2006.01) | H05B 33/14 | B |
| C09K 11/06 | (2006.01) | H05B 33/22 | B |

請求項の数 9 (全 121 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2012-539209 (P2012-539209) | (73) 特許権者 | 597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国, D-64293 ダルムスタッ ド フランクフルター ストラッセ 25 O |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年10月20日 (2010.10.20) | (74) 代理人 | 100108855 弁理士 蔵田 昌俊 |
| (65) 公表番号 | 特表2013-511476 (P2013-511476A) | (74) 代理人 | 100159651 弁理士 高倉 成男 |
| (43) 公表日 | 平成25年4月4日 (2013.4.4) | (74) 代理人 | 100088683 弁理士 中村 誠 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2010/006414 | (74) 代理人 | 100109830 弁理士 福原 淑弘 |
| (87) 國際公開番号 | WO2011/060867 | (74) 代理人 | 100075672 弁理士 峰 隆司 |
| (87) 國際公開日 | 平成23年5月26日 (2011.5.26) | | |
| 審査請求日 | 平成25年10月18日 (2013.10.18) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 102009053836.4 | | |
| (32) 優先日 | 平成21年11月18日 (2009.11.18) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |

最終頁に続く

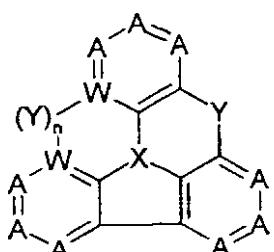
(54) 【発明の名称】OLEDのための窒素含有縮合ヘテロ環化合物

(57) 【特許請求の範囲】

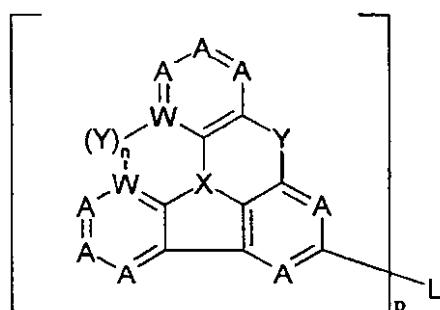
【請求項 1】

式(5)～(10)の化合物。

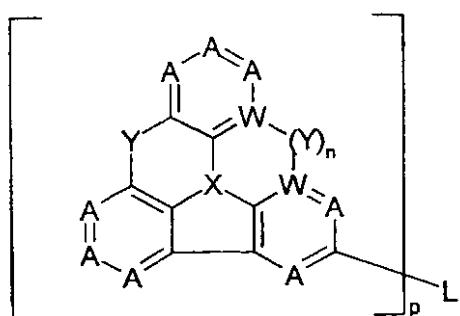
【化1】



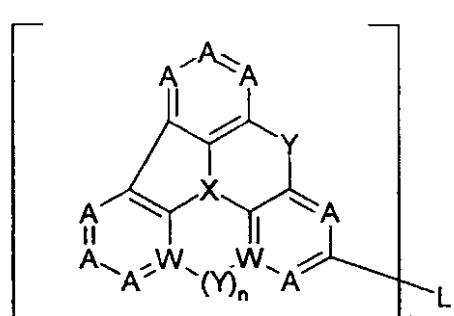
式(5)



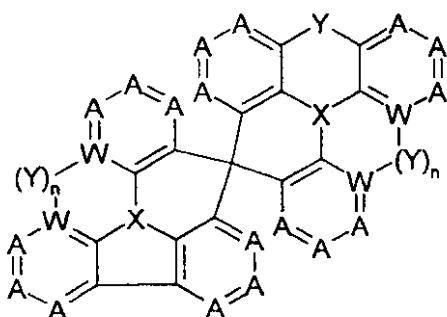
式(6)



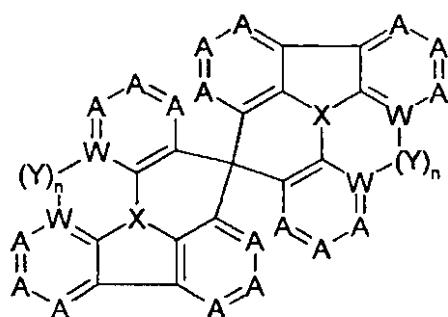
式(7)



式(8)



式(9)



式(10)

(式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される。

A は、出現毎に同一であるか異なり、C R または N であり、

W は、基 Y がこの基 W に結合するならば、C であり、基 Y がこの基 W に結合しないならば、C R であり、

ただし、n = 0 ならば、単位ごとの合計 1、2 もしくは 3 個の記号 A または W は、N であり、その他の記号 A および W は、C R であり、および n = 1 ならば、単位ごとの合計 1、2 もしくは 3 個の記号 A は、N であり、その他の記号 A は、C R であり、

X は、出現毎に、N であり、

Y は、出現毎に、C (R¹)₂ であり

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、N (Ar)₂、1 ~ 10 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 10 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2 ~ 10 個の C 原子を有するアルケニル基(夫々は、1 以上の基 R² により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH₂ 基は、O もしくは S で置き代えられてよく、ここで、1 以上の H 原子は、D もしくは F で置き代えられてよい。) または、各場合に、1 以上の基 R² により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式

10

20

30

40

50

芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基Rは、一以上の置換基R²により置換されてよいモノ-あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

R¹は、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、それぞれ1以上の基R²により置換されてよい5～20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、同じ基Yに結合する2個の置換基R¹は、互いに、環構造を形成し、それゆえスピロ構造を形成してもよく；

R²は、H、D、F、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2～10個のC原子を有するアルケニル基（1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。）または、各場合に、1以上の基R³により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造基より成る群から選ばれ；

R³は、H、D、F、CN、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であって、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、もしくはCNで置き代えられてよく、ここで、2個以上の隣接する置換基R³はモノ-あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を互いに形成してもよく；

Arは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族基R³により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であって；ここで、同じN原子もしくはP原子に結合する2個の基Arは、単結合によりまたは、N(R³)、C(R³)、OもしくはSから選ばれるブリッジにより互いに架橋されてもよく、

Lは、1～10個のC原子を有する2価もしくは多価の直鎖アルキレンもしくはアルキリデン基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキレンもしくはアルキリデン基（夫々は、各場合に1以上の基R²により置換されてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。）または、1以上の基R²により置換されてよい5～24個の芳香族環原子を有する少なくとも2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造またはLは単結合であり、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、

pは、出現毎に同一であるか異なり、2、3、4、5または6であり、ただし、pは、Lの最大価数を超えない。）

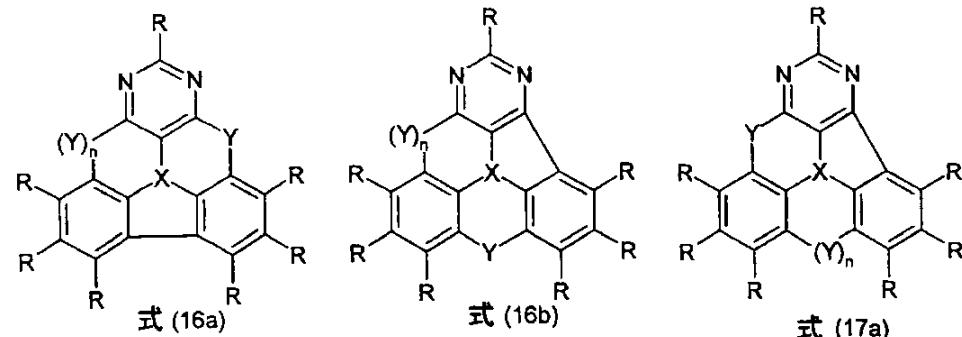
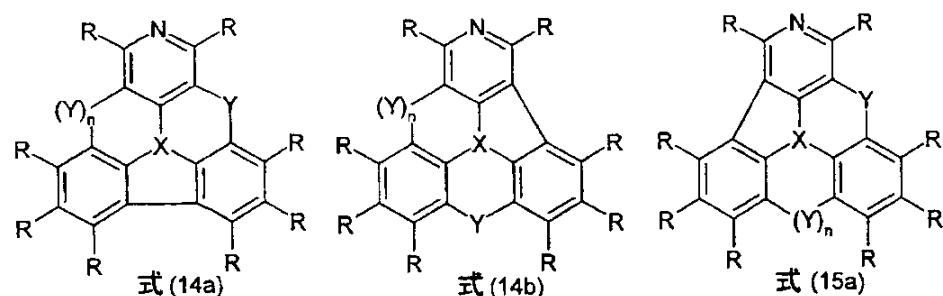
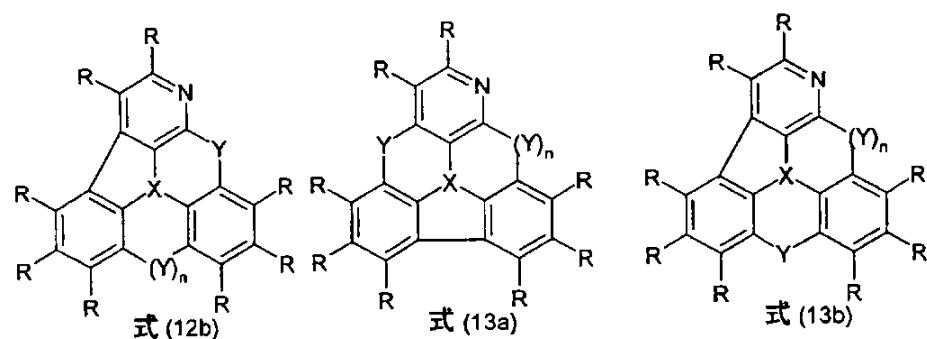
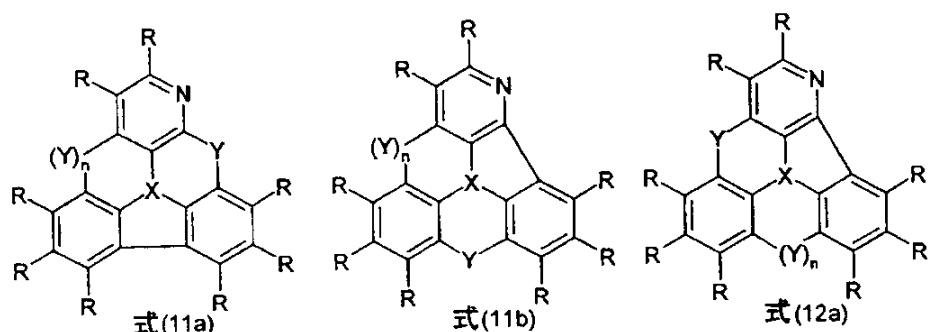
【請求項2】

少なくとも一つの記号AはNであり、記号WはCRもしくはCであることを特徴とする、請求項1記載の化合物。

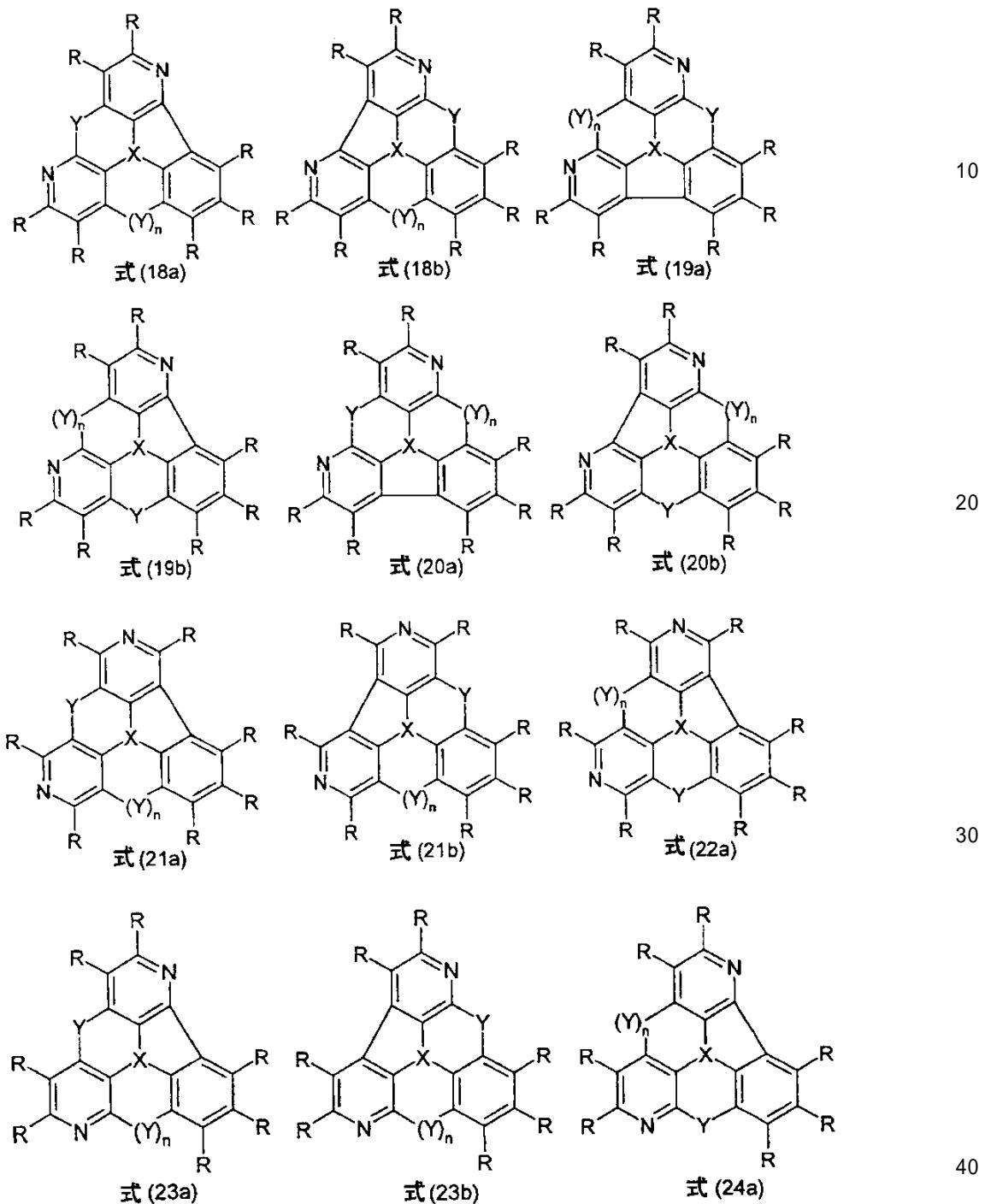
【請求項3】

式(5)～(10)の化合物が、式(11a)～(31b)の化合物から選ばれることを特徴とする、請求項1または2記載の化合物。

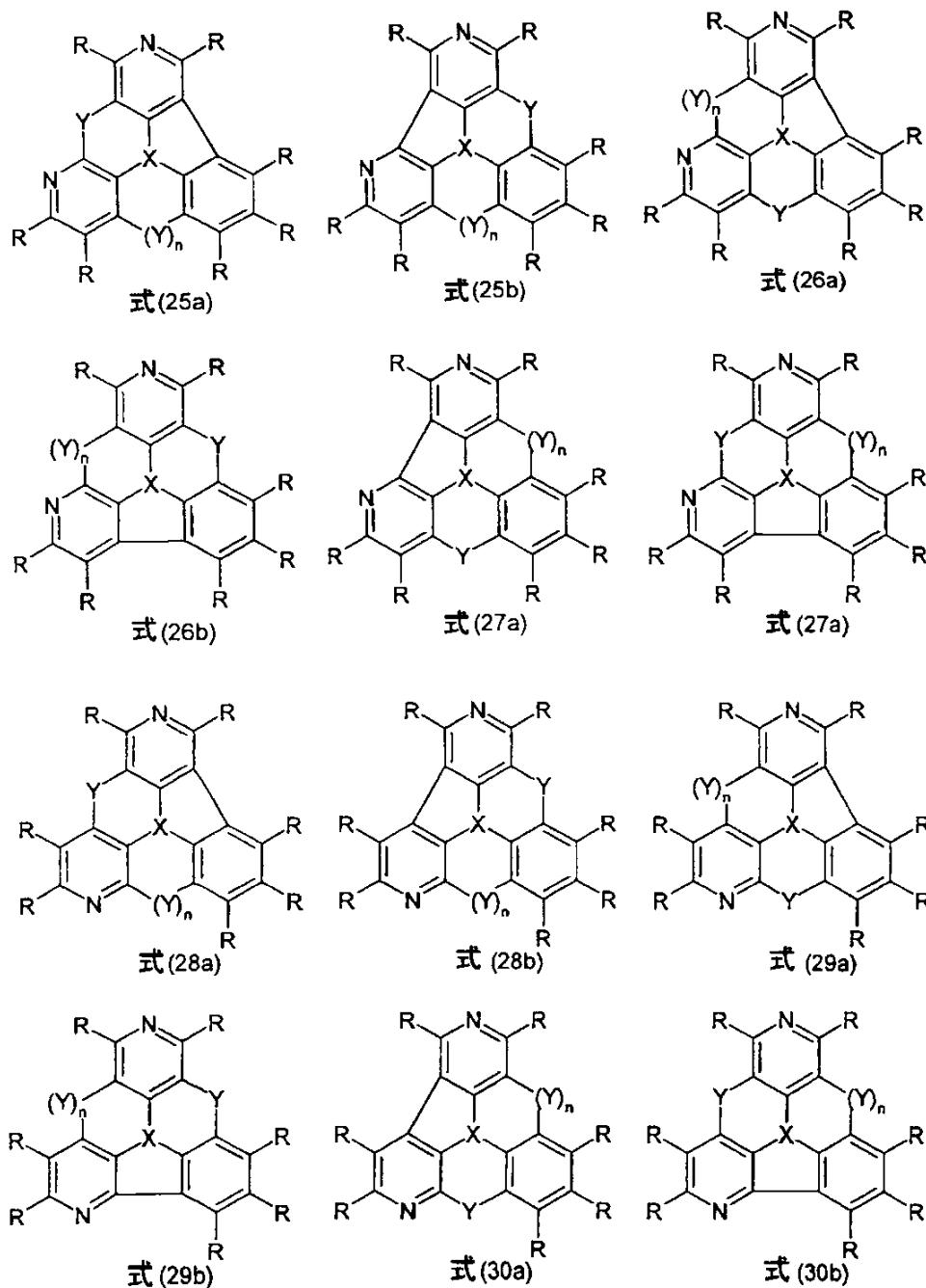
【化 2 - 1】



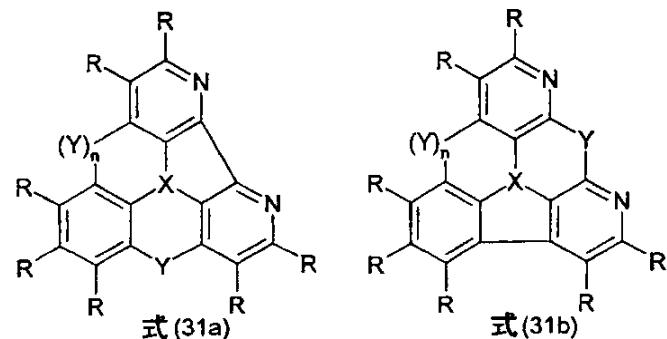
【化 2 - 2】



【化 2 - 3】



【化 2 - 4】



10

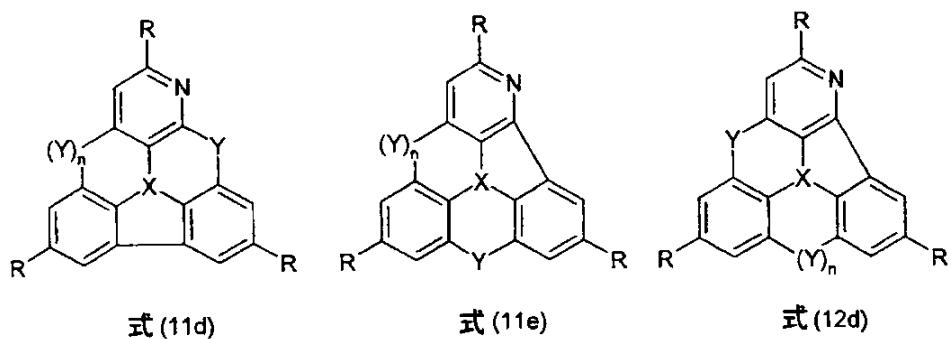
(式中、使用される記号と添え字は、請求項1の意味を有する。)

【請求項4】

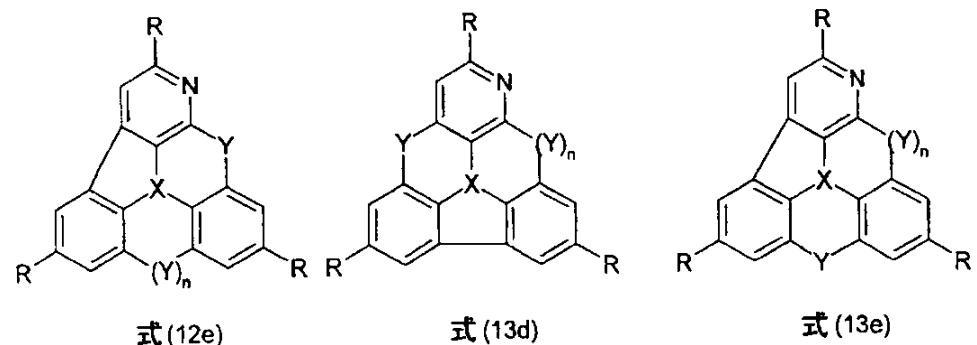
20

式(5)～(10)の化合物が、式(11d)～(31e)の化合物から選ばれることを特徴とする、請求項1～3何れか1項記載の化合物。

【化 3 - 1】

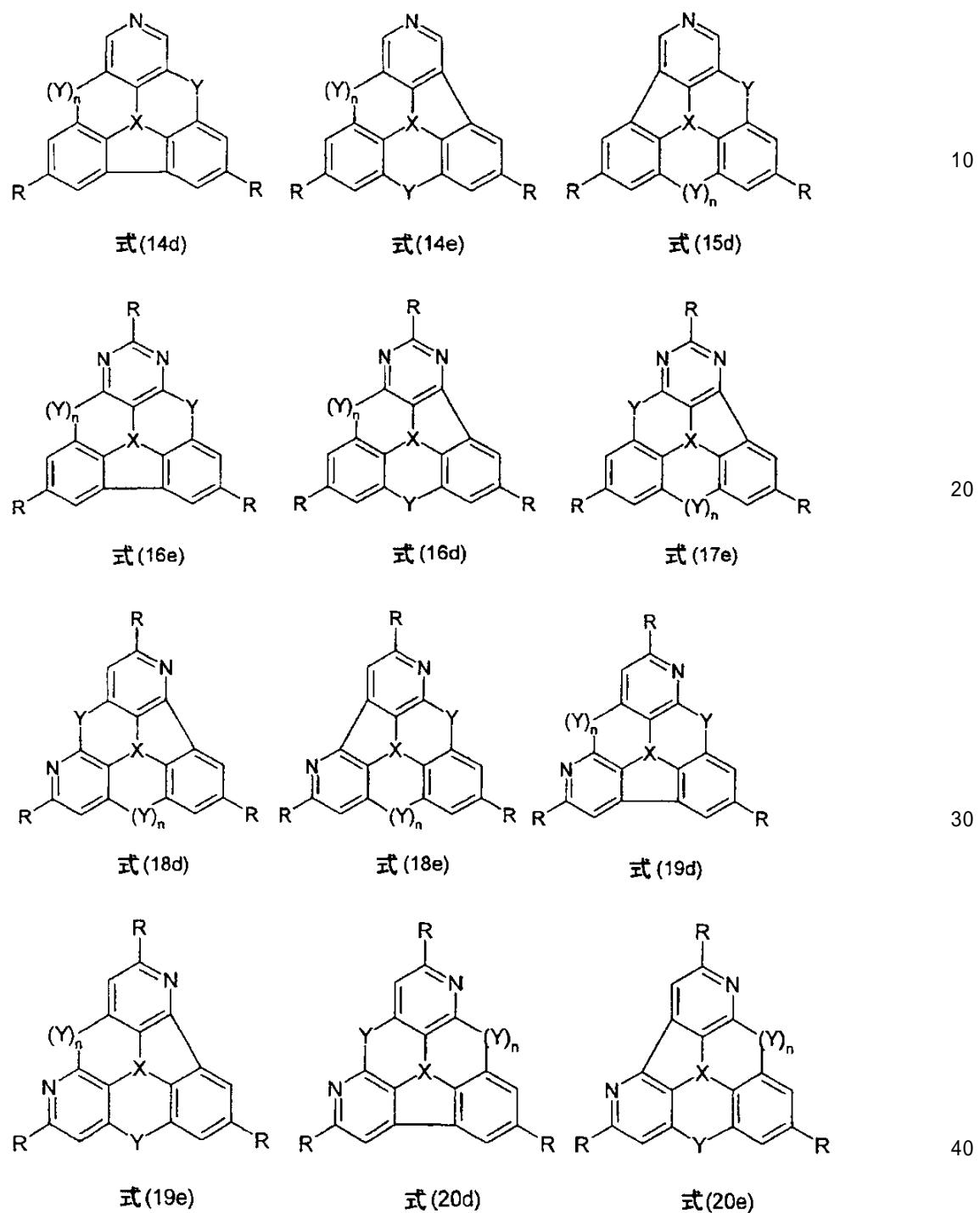


30

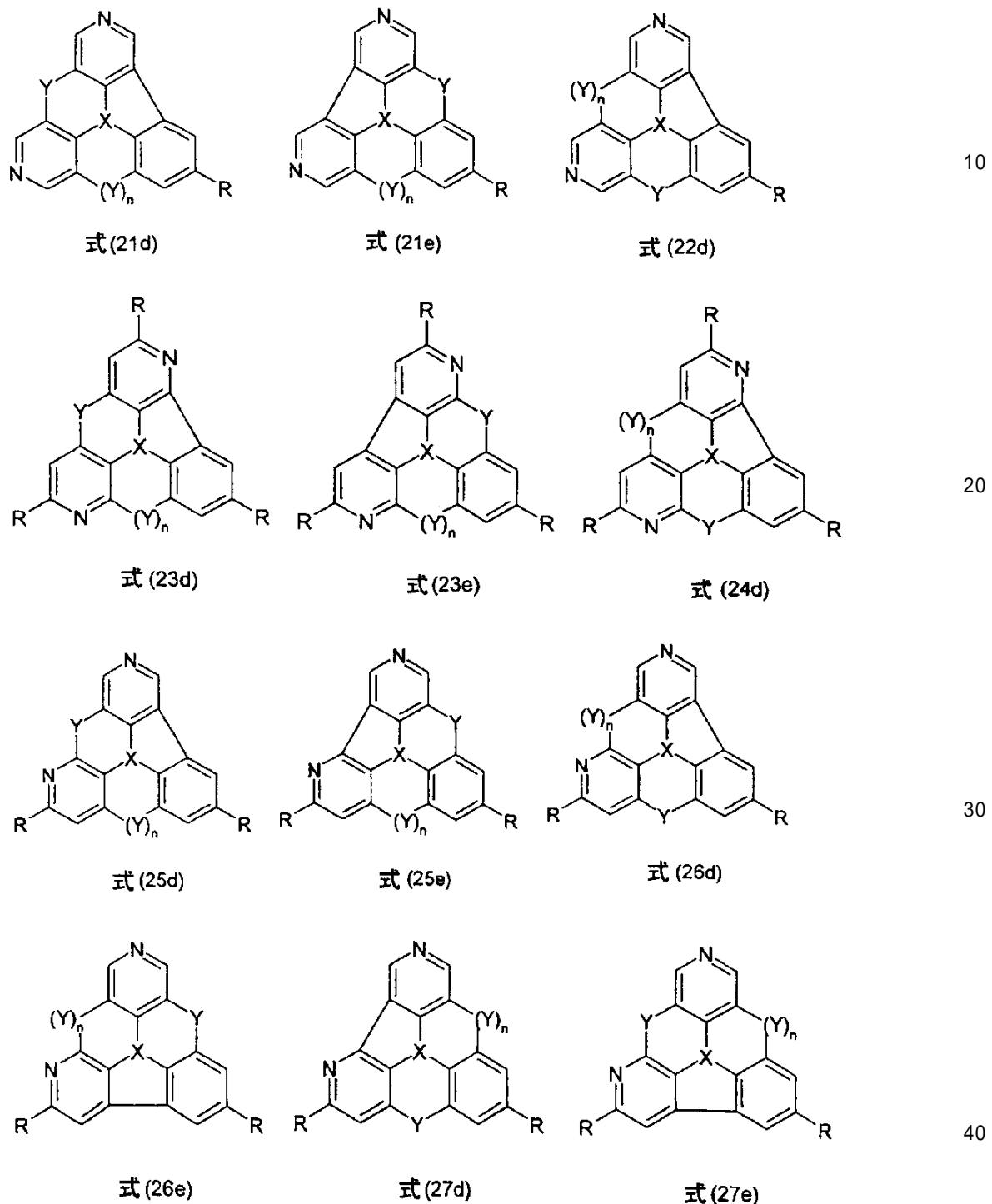


40

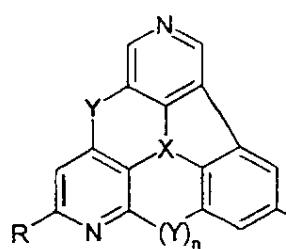
【化 3 - 2】



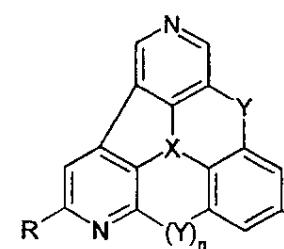
【化 3 - 3】



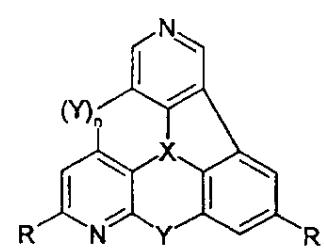
【化 3 - 4】



式 (28d)

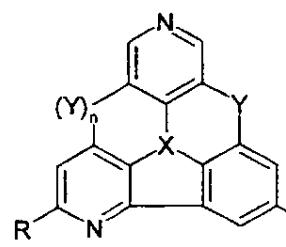


式 (28e)

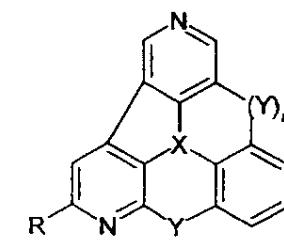


式 (29d)

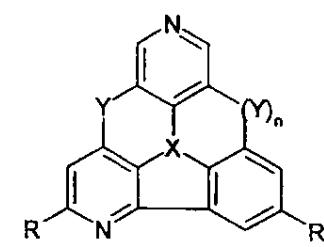
10



式 (29e)

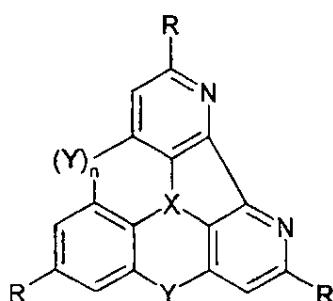


式 (30d)

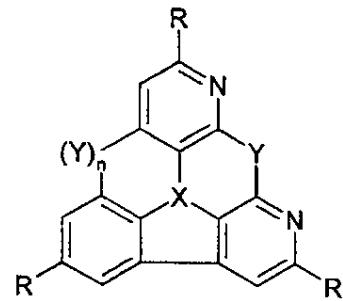


式 (30e)

20



式 (31d)



式 (31e)

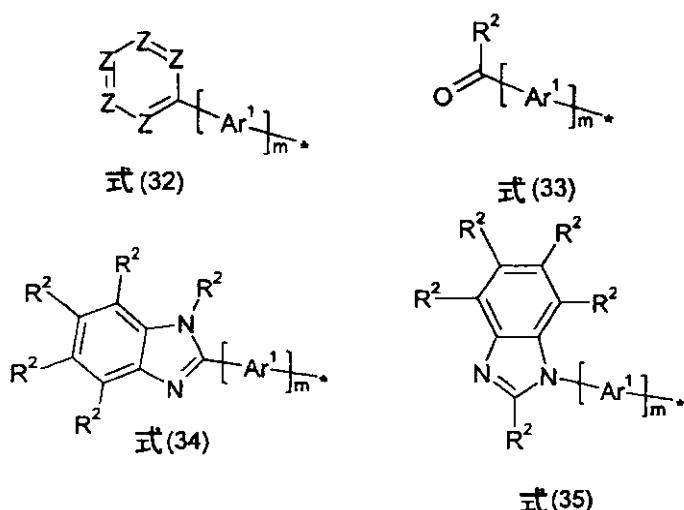
30

(式中、使用される記号と添え字は、請求項 1 の意味を有し、非置換として描かれた位置は、水素に代えて重水素を有してもよい。)

【請求項 5】

二つの置換基 R または R¹ が、以下の式 (32) ~ (35) の構造から選ばれることを特徴とするか、

【化4】

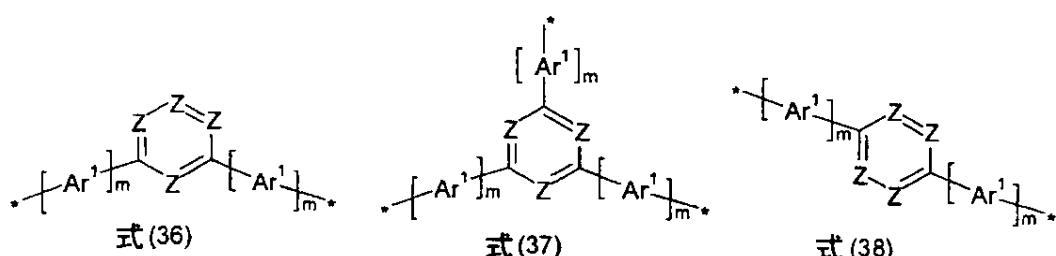


10

および/または少なくとも一つの置換基 L が、以下の式(36)～(38)の構造から
選ばれることを特徴とするか、

20

【化5】



30

(式中、 R^2 は、請求項1の意味を有し、*は、式(32)～(38)の基からの結合位置を示し、さらに；

Z は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^2 または N であり、ただし、一個の基 Z 、二個の基 Z または三個の基 Z は、 N であり、

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^2 で置換されてよい5～16個のC原子を有する二価のアリールもしくはヘテロアリール基であり、

40

m は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2または3である。)

および/または一つの置換基 R または R^1 は、夫々1以上の基 R^2 で置換されてよい-N Ar_2 、カルバゾール、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、アザカルバゾール、インドール、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェンまたはジベンゾチオフェンより成る群から選ばれ、ここで、 Ar は、請求項1の意味を有することを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の化合物。

【請求項6】

以下の反応工程を含む、請求項1～5何れか1項記載の化合物の製造方法：

a) 一個の基 Y により架橋されるだけである骨格の合成、

b) 分子内部閉環反応による第2および隨意に第3の基 Y の導入、

50

c) 隨意に基 R の導入。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物の電子素子での使用。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物を含む電子素子であって、ここで、電子素子は、有機エレクトロルミネッセンス素子 (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)、有機太陽電池 (O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (O-FQD)、発光電子化学電池 (LEC)、有機レーザーダイオード (O-laser) および有機プラスモン発光素子より成る群から選ばれる、電子素子。10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物が、発光層中で、蛍光もしくは燐光エミッターのためのマトリックス材料として、および/または正孔障壁層中で正孔障壁材料としておよび/または電子輸送層中で電子輸送材料としておよび/または電子障壁もしくは励起子障壁層中で電子もしくは励起子障壁材料としておよび/または正孔輸送もしくは注入層中で正孔輸送材料として使用されることを特徴とする、請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用のための材料に関する。

【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素子 (OLED) の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461 および WO98/27136 に記載されている。ここで使用される発光材料は、蛍光発光ではなく燐光発光を示す有機金属錯体とますますなっている (M.A.aldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。量子力学的理由により、エネルギーとパワー効率における 4 倍までの増加が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。しかしながら、一般的に、OLED、特に、三重項発光 (燐光) を示す OLED において、たとえば、効率、駆動電圧および寿命に関して改善に対する必要性が未だ存在する。これは、比較的短い波長範囲で、たとえば、緑色または青色で発光する OLED に、特に、あてはまる。30

【0003】

燐光 OLED の特性は、使用される三重項エミッターによってのみ決定されるのではない。ここで、特に、マトリックス材料、正孔障壁材料、電子輸送材料、正孔輸送材料および電子-あるいは励起子障壁材料等に使用されるその他の材料も、特に重要である。そこで、これら材料における改善は、OLED 特性に顕著な改善をもたらすかもしれない。蛍光 OLED のためのこれら材料における改善に対する必要性が、また、未だに存在する。

【0004】

40

先行技術にしたがうと、特に、ケトン (たとえば、WO 04/093207 もしくは WO 10/006680 にしたがう) またはホスフィンオキシド (たとえば、WO 05/003253 にしたがう) は、燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用される。しかしながら、他のマトリックス材料の場合のように、これらマトリックス材料の使用について、特に、素子の効率と寿命に関して、改善の必要性が未だ存在する。

【0005】

本発明の目的は、蛍光もしくは燐光 OLED、特に、燐光 OLED における、たとえば、マトリックス材料としてまたは正孔輸送/電子障壁材料としてまたは励起子障壁材料として、または電子輸送/正孔障壁材料としての使用に適している化合物を提供することで

50

ある。特に、本発明の目的は、緑色および青色燐光OLEDのためにも適するマトリックス材料を提供することである。

【0006】

驚くべきことに、以下でより詳細に説明されるある種の化合物が、この目的を達成し、特に、寿命、効率と駆動電圧について、有機エレクトロルミネッセンス素子における顕著な改善をもたらすことが見出された。これは、特に、緑色および青色燐光エレクトロルミネッセンス素子、特に、マトリックス材料としての本発明による化合物の使用についてあてはまる。したがって、本発明は、これら材料とこの型の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0007】

WO 07/031165は、本発明による化合物に類似する基本構造を有する架橋トリアリールアミン構造を開示している。しかしながら、骨格の一以上の炭素原子が、窒素により置き代えられた化合物は、そこには開示されていない。さらに、これら化合物は、エミッターとして、または正孔輸送材料としてだけではなく、燐光エミッターのためのマトリックス材料として、または電子輸送材料として説明されているだけである。

【0008】

US 2009/0136779は、燐光エミッターのためのマトリックス材料として類似する基本構造を有する化合物を開示している。しかしながら、骨格の一以上の炭素原子が、窒素により置き代えられた化合物は、そこには開示されていない。

【0009】

しかしながら、驚くべきことに、骨格の一以上の炭素原子の窒素による正確な置き代えは、電子特性の改善をもたらすことが、見出された。

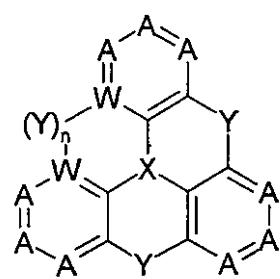
【0010】

本発明は、以下の式(1)、式(2)、式(3)または式(4)の化合物に関する。

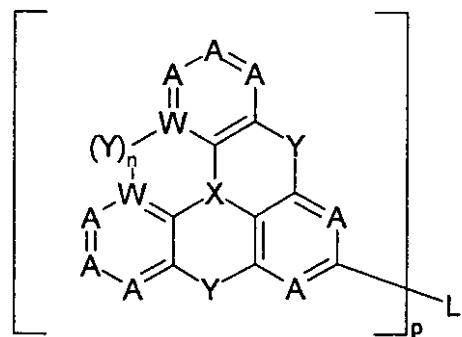
10

20

【化1】

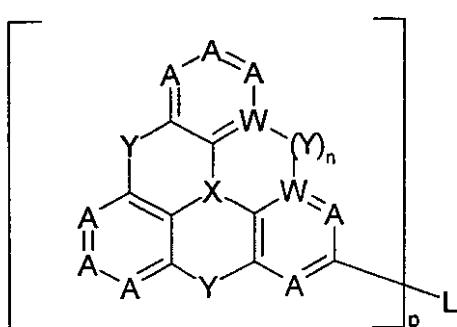


式(1)

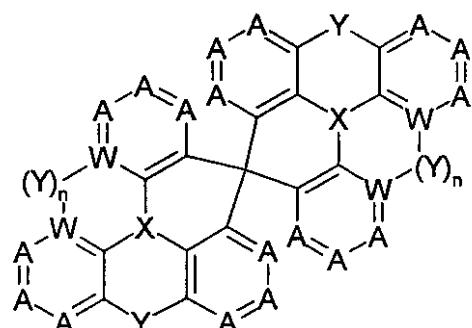


式(2)

10



式(3)



式(4)

20

【0011】

ここで、以下が、使用される記号と添え字に適用される。

【0012】

30

Aは、出現毎に同一であるか異なり、C RまたはNであり、

Wは、基Yがこの基Wに結合するならば、Cであり、基Yがこの基Wに結合しないならば、C RまたはNであり、

ただし、少なくとも一つの記号Aおよび/または少なくとも一つの記号Wは、Nであり、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、N、PまたはP=Oであり、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、C (R¹)₂、NR¹、O、S、C=O、C=S、C=N R¹、C=C (R¹)₂、Si (R¹)₂、BR¹、PR¹、As R¹、Sb R¹、Bi R¹、P (=O) R¹、As (=O) R¹、Bi (=O) R¹、SO、Se O、Te O、SO₂、Se O₂、Te O₂または同一であるか異なってもよいこれらの基の組み合わせであるか、または化学結合であり、ただし、単位中のすべての三個の基Yは、すべて同時に単結合ではなく、

R、R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N (Ar)₂、N (R²)₂、C (=O) Ar、C (=O) R¹、P (=O) (Ar)₂、1~40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3~40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R² C=C R²、C C、Si (R²)₂、Ge (R²)₂、Sn (R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=N R²、P (=O) (R²)、SO、SO₂、NR²、O、SもしくはCON R²で置き代

40

50

えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、C1、Br、I、CNもしくはNO₂で置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい5~80個、好ましくは、5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基R²で置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、1以上の基R²で置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る群から選ばれ；ここで、同じ基Yに結合する2個以上の隣接する置換基Rもしくは2個の置換基R¹は、互いに、一以上の置換基R²により置換されてよいモノ-あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C1、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R³)₂、C(=O)Ar、C(=O)R³、P(=O)(Ar)₂、1~40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3~40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々は、1以上の基R³により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R³C=CR³、C=C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=N R³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、SもしくはCONR³で置き代えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、C1、Br、I、CNもしくはNO₂で置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R³により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基R³で置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、5~60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る群から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基R²は、一以上の置換基R³により置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

R³は、H、D、F、CN、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であって、ここで、1以上のH原子は、D、F、C1、Br、I、もしくはCNで置き代えられてよく、ここで、2個以上の隣接する置換基R³はモノ-あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を互いに形成してもよく；

Arは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族基R³により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であって；ここで、同じN原子もしくはP原子に結合する2個の基Arは、単結合により、または、N(R³)、C(R³)、OもしくはSから選ばれるブリッジにより互いに架橋されてもよく、

Lは、1~40個のC原子を有する2、3、4、5もしくは6価の直鎖アルキレン、アルキリデン、アルキレンオキシもしくはチオアルキレンオキシ基、3~40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキレン、アルキリデン、アルキレンオキシもしくはチオアルキレンオキシ基、2~40個のC原子を有するアルケニレンもしくはアルキニレン基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、-R²C=CR²-、-C=C-、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=N R²、P(=O)R²、S=O、SO₂、-O-、-S-もしくはCONR²で置き代えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、C1、Br、I、CNもしくはNO₂で置き代えられてよい。)または、1以上の基R²により置換されてよい5~80個、好ましくは、5~40個の芳香族環原子を有する2、3、4、5もしくは6価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造またはP(R²)_{3-p}、P(=O)(R²)_{3-p}、C(R²)_{4-p}、Si(R²)_{4-p}、N(Ar)_{3-p}または2、3、4もしくは5個のこれら構造の組み合わせであるか、または、Lは化学結合であり、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、

pは、出現毎に同一であるか異なり、2、3、4、5または6であり、ただし、pは、

10

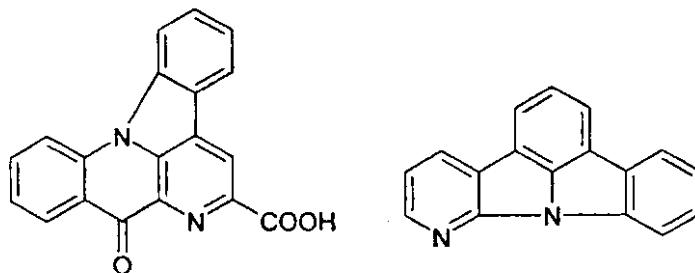
20

30

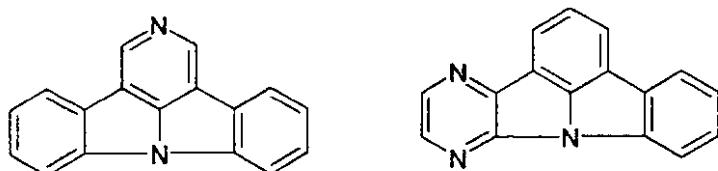
40

50

L の最大価数を超えず、
次の化合物は除外される。
【化2】



10



〔 0 0 1 3 〕

20

本発明の好ましい具体例では、式(1)～(3)の化合物は、各単位中に基Yとして単結合と1または2個のブリッジYを含み、それぞれ1個のブリッジ原子を有するか、または1または2個のブリッジYは、それぞれ2個のブリッジ原子を有する。式(1)～(3)の化合物は、特に、好ましくは、各単位中に基Yとして単結合と1または2個のブリッジYを含み、それぞれ1個のブリッジ原子を有する。本発明のさらに好ましい具体例では、式(4)の化合物は、各単位中に基Yとして単結合を含む。

【 0 0 1 4 】

30

本発明の意味でのアリール基は、6～60個のC原子を含む；本発明の意味でのヘテロアリール基は、2～60個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。ここで、アリール基もしくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環、すなわちベンゼン、または、単純な複素環式芳香族環、例えば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または、縮合アリールもしくはヘテロリール基、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、イソキノリン等の何れかを意味するものと解される。たとえば、ビフェニル等の単結合により互いに結合した芳香族環は、アリールもしくはヘテロリール基を指すのではなく、逆に、芳香族環構造を指す。

【 0 0 1 5 】

40

本発明の意味での芳香族環構造は、6～80個のC原子を環構造中に含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、2～60個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を環構造中に含むが、但し、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリール基もしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、その代わりに、加えて、複数のアリール基もしくはヘテロアリール基は、例えば、sp³-混成C、NあるいはO原子のような非芳香族単位（H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により連結されていてもよい構造を意味するものと解される。したがって、たとえば、フルオレン、9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等のような構造も、二個以上のアリール基が、たとえば、短いアルキル基により連結される構造であることから、本発明の意味での芳香族環構造を意味するものと解される。さらに、単結合により互いに結合される芳香族環、たとえば、ビフェニルは、発明の意味での芳香族環構造として参照

される。

【0016】

本発明の目的のために、脂肪族炭化水素基またはアルキル基またはアルケニル基またはアルキニル基は、典型的には、1～40個または1～20個のC原子を含んでもよく、ここで、加えて、個々のH原子もしくはCH₂基は、上記した言及した基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、ネオ-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルおよびオクチニルを意味するものと解される。1～40個のC原子を有するアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-ブロポキシ、i-ブロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシおよび2,2,2-トリフルオロエトキシを意味するものと解される。1～40個のC原子を有するチオアルキル基は、特に、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチチオル、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニチオル、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオあるいはオクチニルチオを意味するものと解される。一般的に、本発明にしたがうアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシあるいはチオアルキル基は、直鎖、分岐あるいは環状であって、一以上の隣接しないCH₂基は、上記した言及した基により置き代えられてよく、さらに、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂、好ましくは、F、ClもしくはCNで、さらに、好ましくは、FもしくはCNで、特に、好ましくは、CNで置き代えられてよい。

【0017】

5～80個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記基R²または炭化水素基で置換されてよく、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造上で任意の所望の位置を介して連結してもよく、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、シス-もしくはトランス-インデノカルバゾール、シス-もしくはトランス-インドロカルバゾール、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾー

10

20

30

40

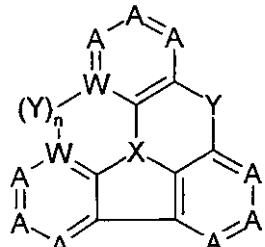
50

ル、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ヘキサアザトリフェニレン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザベリレン、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またはこれら構造の組み合わせから誘導される基を意味するものと解される。

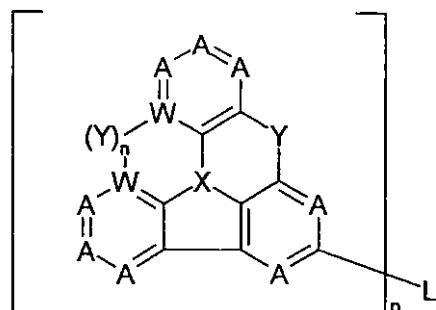
【 0 0 1 8 】

本発明の好ましい具体例では、少なくとも一つのYは、各単位中で単結合である。したがって、好ましい化合物は、式(5)～(10)の化合物である。

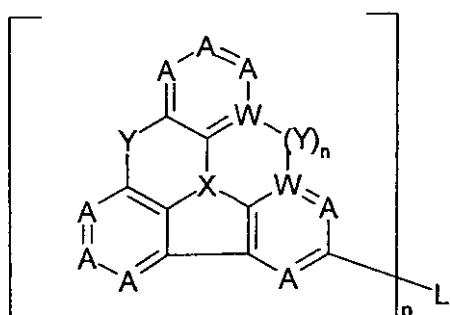
【化3】



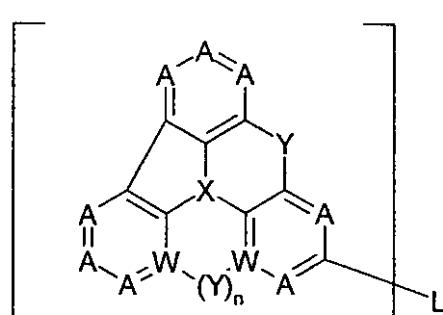
式(5)



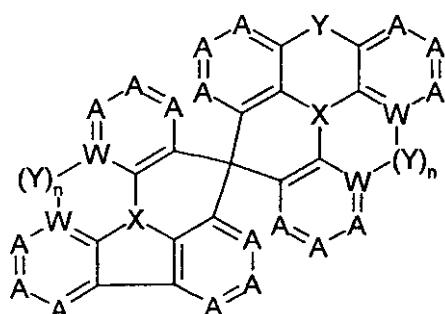
式(6)



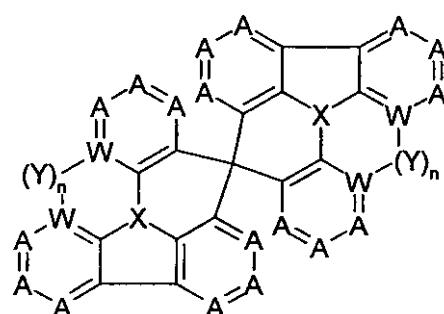
式(7)



式(8)



式(9)



式(10)

【0019】

式中、使用される記号と添え字は上記意味を有する。

【0020】

本発明の好ましい具体例では、単位ごとの合計1、2もしくは3個の記号AまたはWは、Nであり、他のAおよびWは、CRもしくはCである。特に、好ましくは、単位ごとの1もしくは2個の記号AまたはWは、Nであり、非常に、特に、好ましくは、正確に1個の記号AまたはWは、Nであり、他のAおよびWは、CRもしくはCである。

【0021】

ここで、「単位」は、式(1)の構造または式(2)および式(3)においては、各場合に、Lに結合する夫々の基を、または式(4)においては、各場合に、スピロ炭素原子に結合する夫々の基を意味するものと解される。対応する意味は、式(5)～(10)にあてはまる。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明のさらに好ましい具体例では、基YがWに結合するか否か、すなわち、添え字Nが0または1であるかにかかわらず、少なくとも一つの記号AはNであり、記号WはC RもしくはCである。

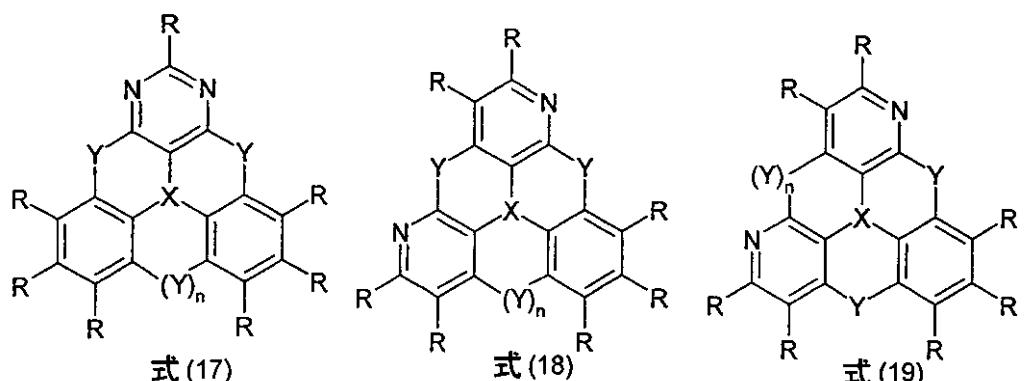
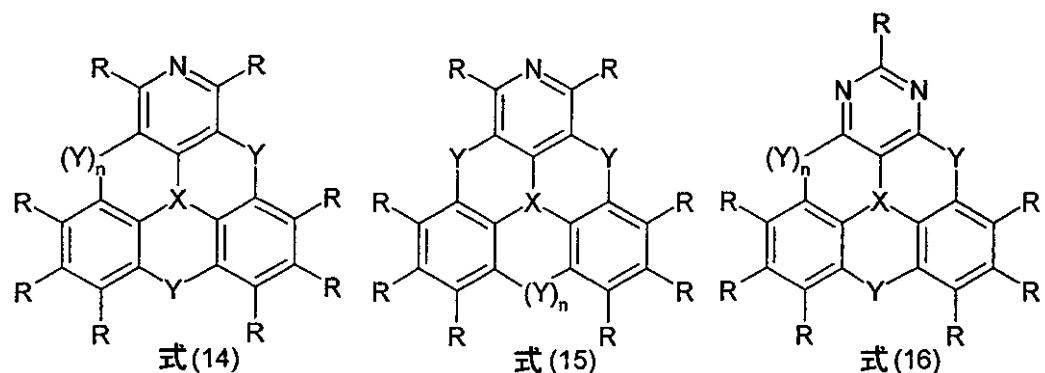
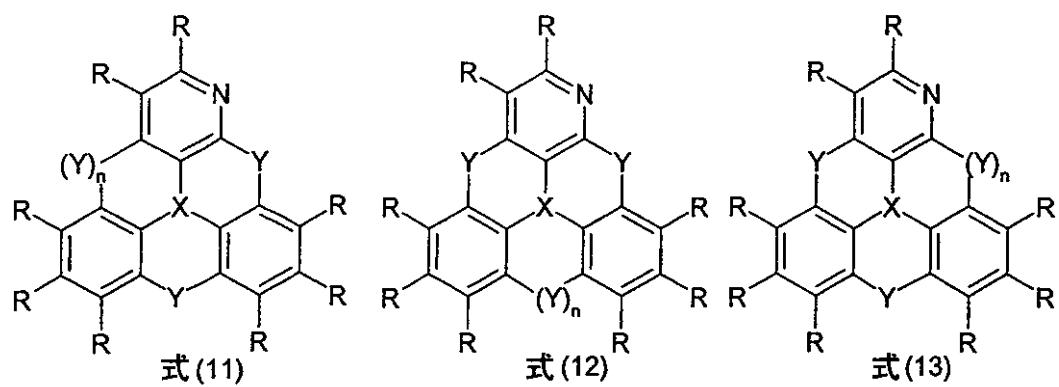
【0023】

記号Wは、基YがWに結合するか否かにかかわらず、特に、好ましくは、C HもしくはCである。

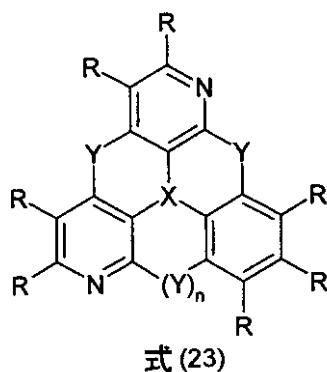
【0024】

したがって、式(1)の好ましい具体例は、以下の式(11)～(31)の化合物である。

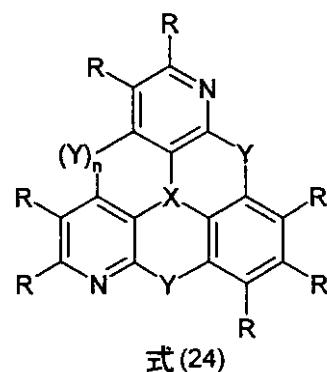
【化4-1】



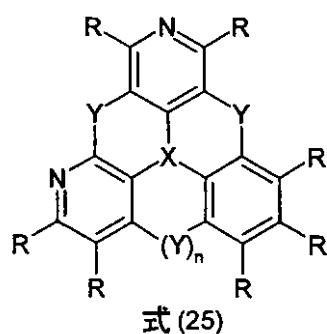
【化 4 - 2】



式(23)

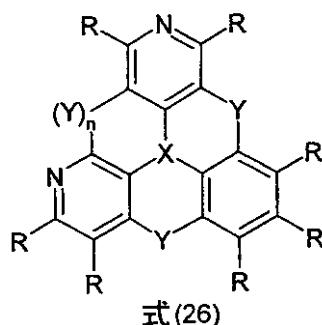


式(24)

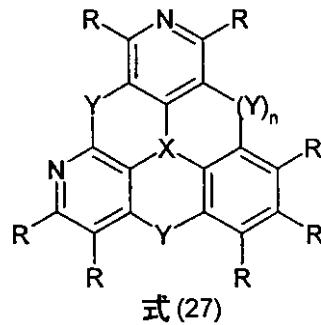


式(25)

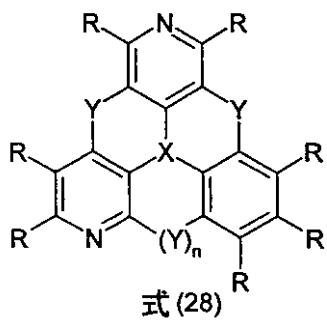
10



式(26)

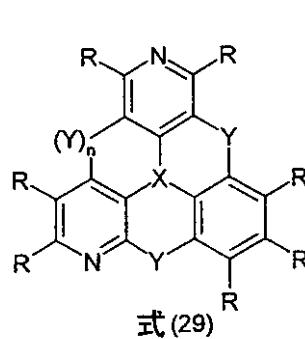


式(27)

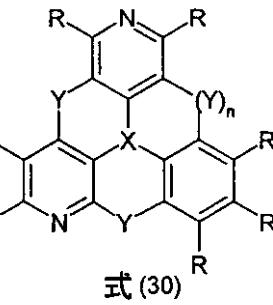


式(28)

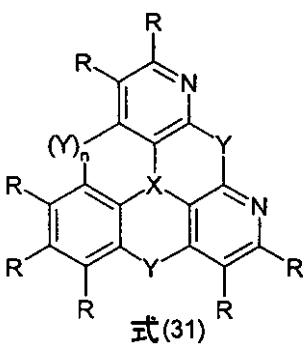
20



式(29)



式(30)



式(31)

30

【 0 0 2 5 】

ここで、使用される記号と添え字は、上記の意味を有する。

【 0 0 2 6 】

式(2)および(3)の好ましい具体例は、対応して、各場合に、同一であるか異なるてもよい二個以上のこれらの単位が、各場合に置換基Rに代わりXにパラ位で結合する二価あるいは多価基Lにより互いに架橋する上記式(11)～(31)の化合物である。

40

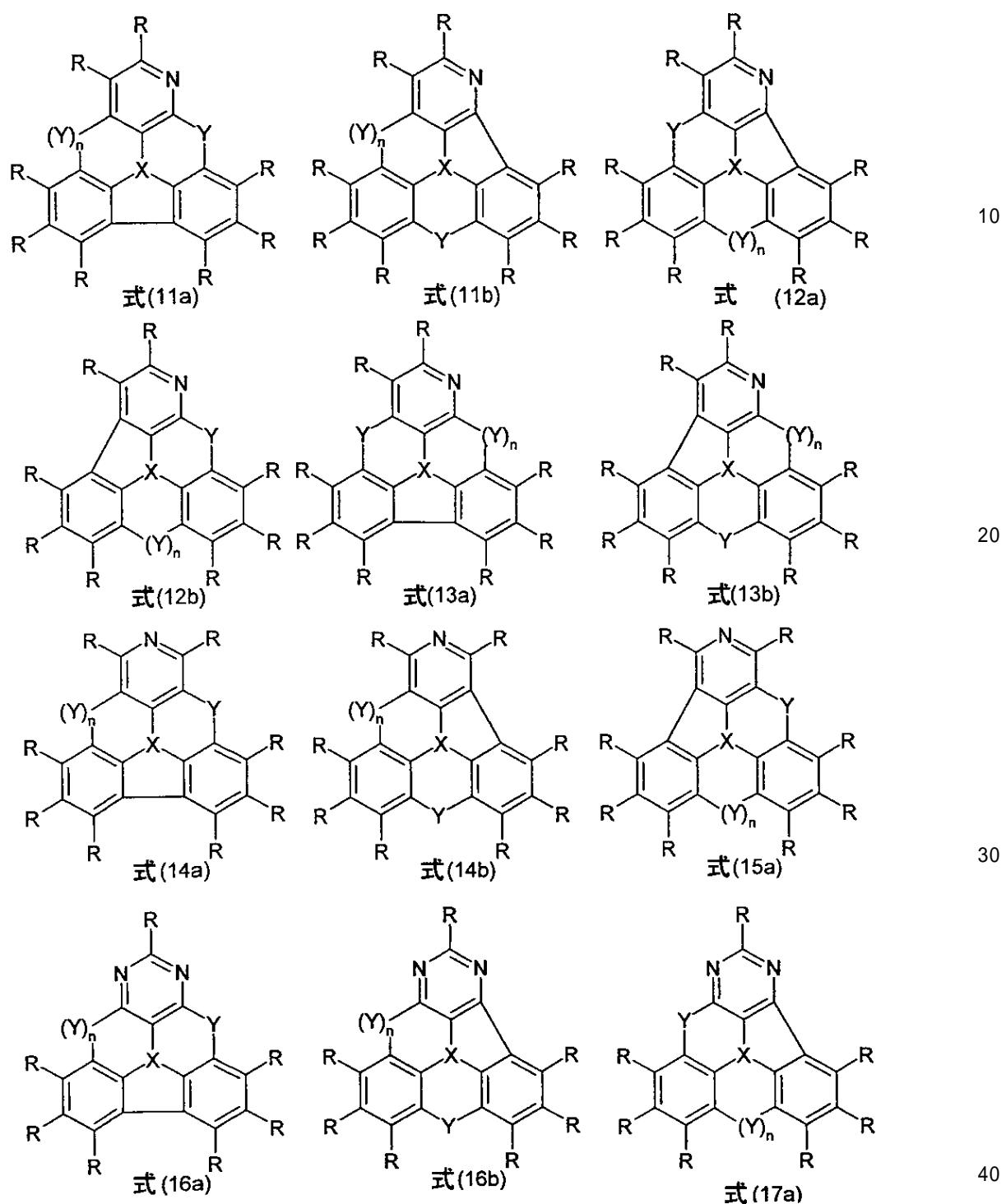
【 0 0 2 7 】

式(4)の好ましい具体例は、対応して、各場合に、同一であるか異なってもよい二個のこれらの単位が、基Yに代わり存在するスピロ炭素原子により互いに架橋する上記式(11)～(31)の化合物である。

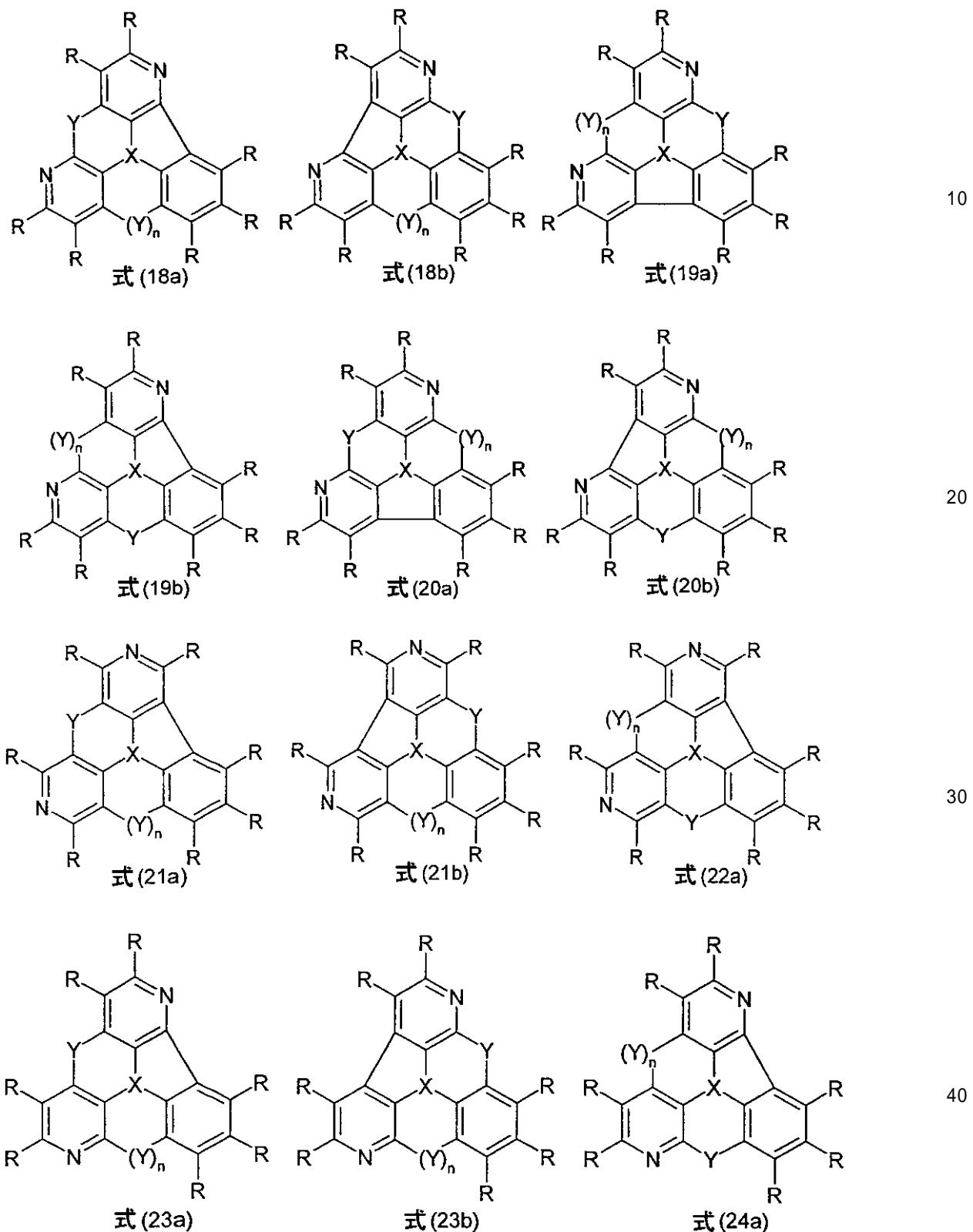
【 0 0 2 8 】

式(11)～(31)の化合物において、少なくとも一つの基Yは、特に、好ましくは、単結合である。したがって、特に好ましいものは、以下の式(11a)～(31b)の化合物である。

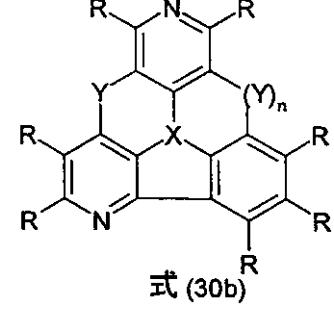
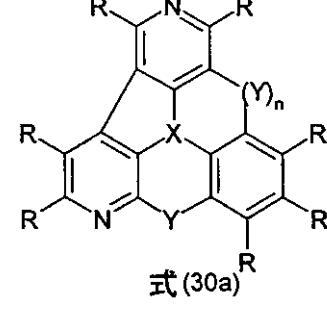
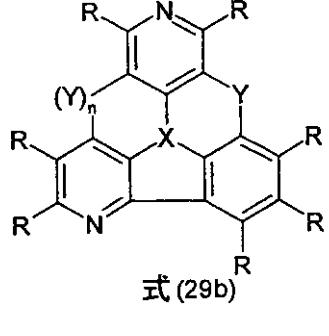
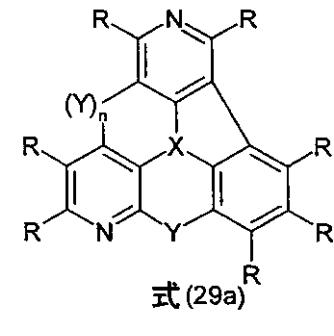
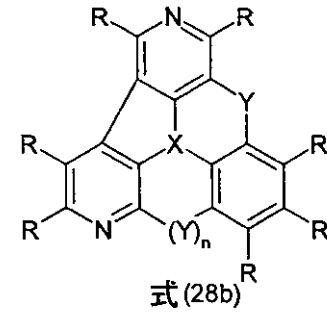
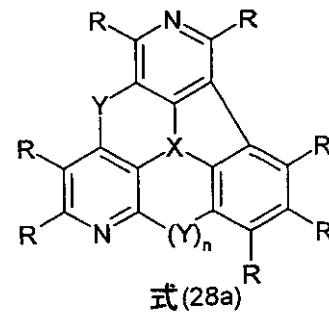
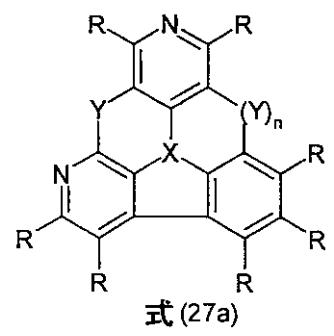
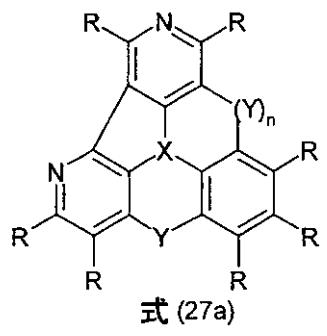
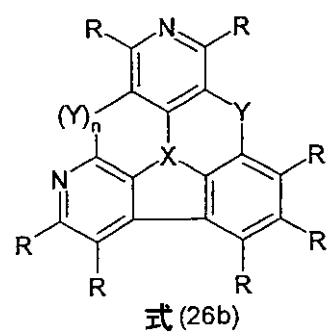
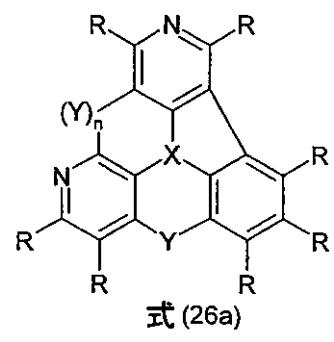
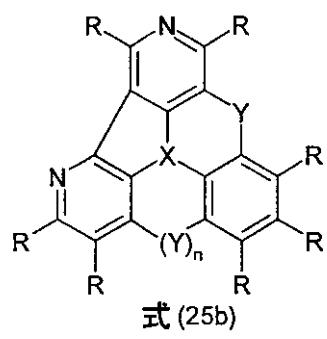
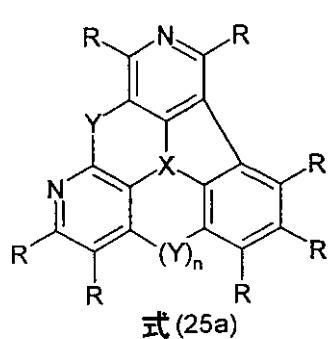
【化 5 - 1】



【化 5 - 2】



【化 5 - 3】



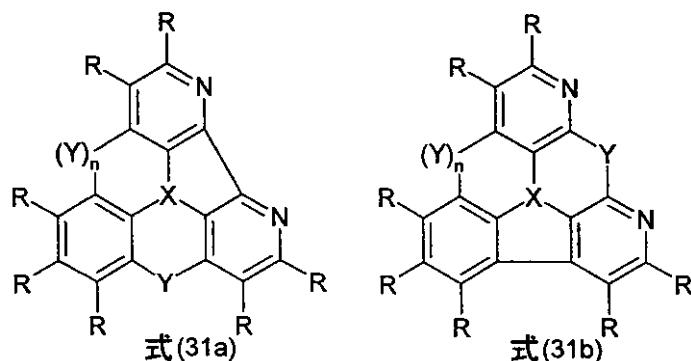
10

20

30

40

【化 5 - 4】



10

【 0 0 2 9 】

ここで、使用される記号と添え字は、上記に示される意味を有する。

〔 0 0 3 0 〕

式(2)および(3)の特に好ましい具体例は、対応して、各場合に、同一であるか異なるてもよい二個以上のこれらの単位が、各場合に置換基Rに代わりXにパラ位で結合する二価あるいは多価基Lにより互いに架橋する上記式(11a)～(31b)の化合物である。

20

[0 0 3 1]

式(4)の特に好ましい具体例は、対応して、各場合に、同一であるか異なってもよい二個のこれらの単位が、基Yに代わり存在するスピロ炭素原子により互いに架橋する上記式(11a)～(31b)の化合物である。

[0 0 3 2]

式(1)～(31)の化合物の好ましい具体例において、Xは、出現毎に同一であるか異なり、NまたはP、特に、好ましくは、Nである。

[0 0 3 3]

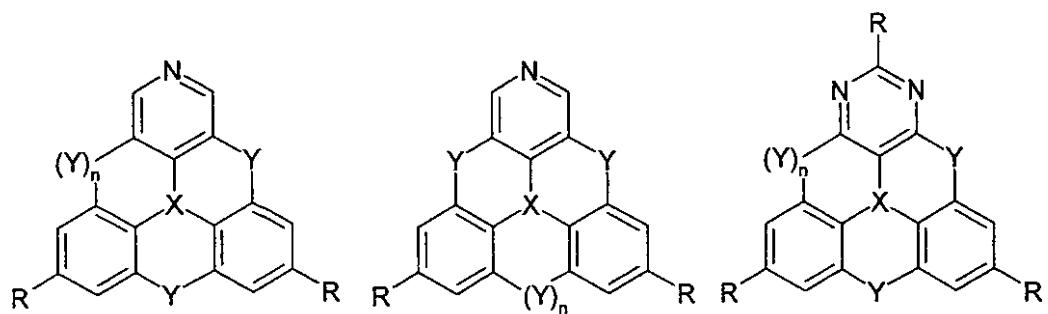
式(1)～(31)および(11a)～(31b)の化合物のさらに好ましい具体例において、Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合である。式(1)、(2)、(3)および(4)の化合物において、一方の基Yは、好ましくは、化学結合であり、その他の基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合である。式(5)～(10)の化合物において、基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合である。式(1)、(2)および(3)の化合物において、単位中のすべての三個の基Yは、同時に化学結合ではなく、式(5)～(8)の化合物において両方の基Yは、同時に化学結合ではない。化学結合ではない基Yは、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはS、非常に、特に、好ましくは、 $C(R^1)_2$ または NR^1 、特に、 $C(R^1)_2$ である。

30

(0 0 3 4)

式(11)～(31)の化合物が、水素または重水素以外の基Rで置換されているならば、これらの基Rは、そのときは、好ましくは、各場合に、パラ位で基Xに結合している。したがって、以下の式(11c)～(31c)の化合物が、好ましい。

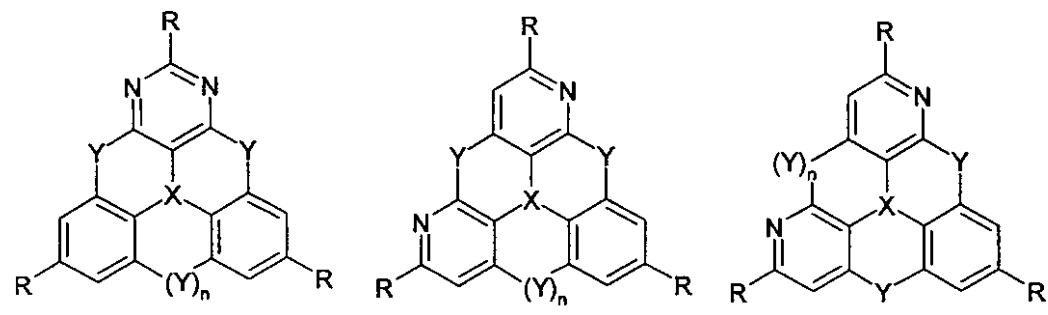
【化 6 - 1】



式 (14c)

式 (15c)

式 (16c)



式 (17c)

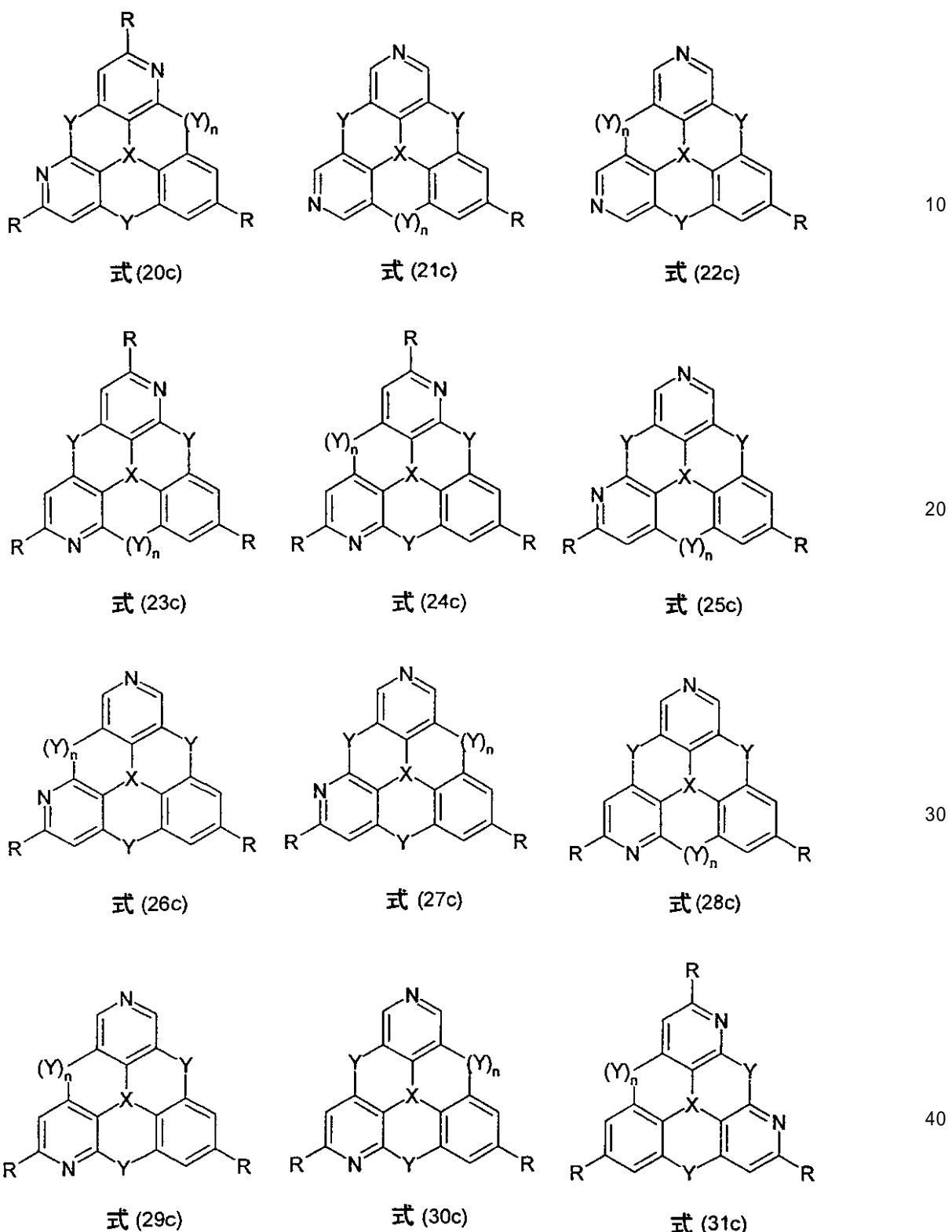
式 (18c)

式 (19c)

10

20

【化 6 - 2】



【0035】

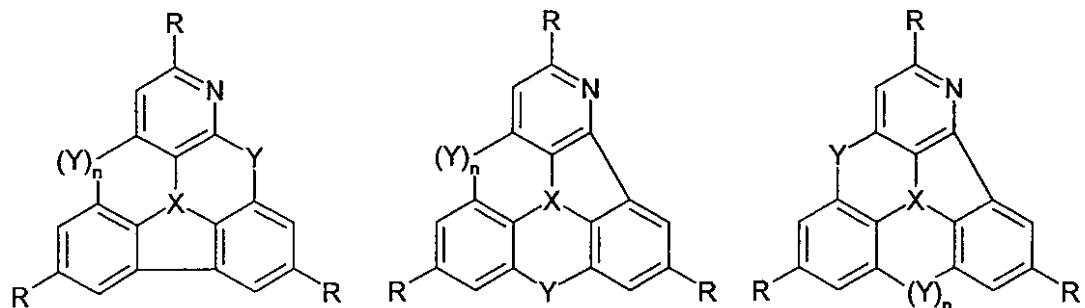
ここで、使用される記号と添え字は、上記の意味を有する。

【0036】

式 (11a) ~ (31b) の化合物が、水素または重水素以外の基 R で置換されている

ならば、これらの基Rは、そのときは、好ましくは、各場合に、パラ位で基Xに結合している。したがって、以下の式(11d)～(31e)の化合物が、特に、好ましい。

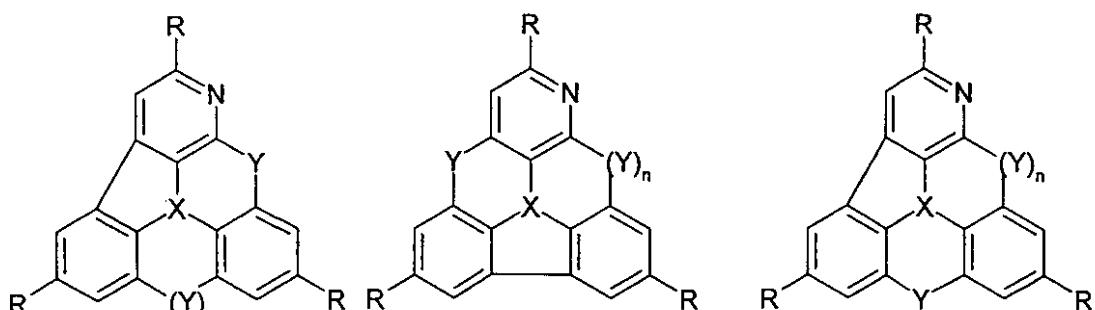
【化7-1】



式(11d)

式(11e)

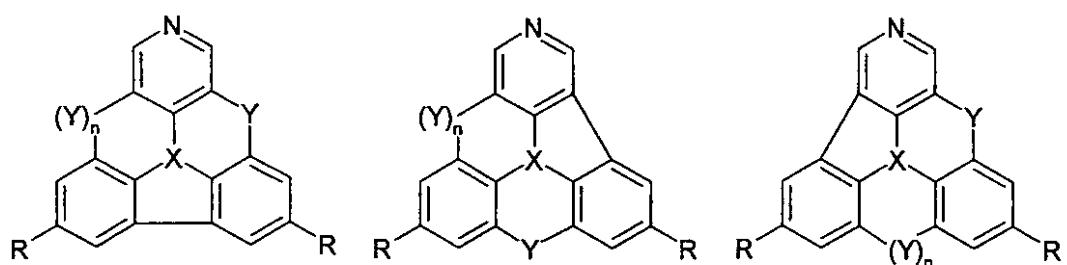
式(12d)



式(12e)

式(13d)

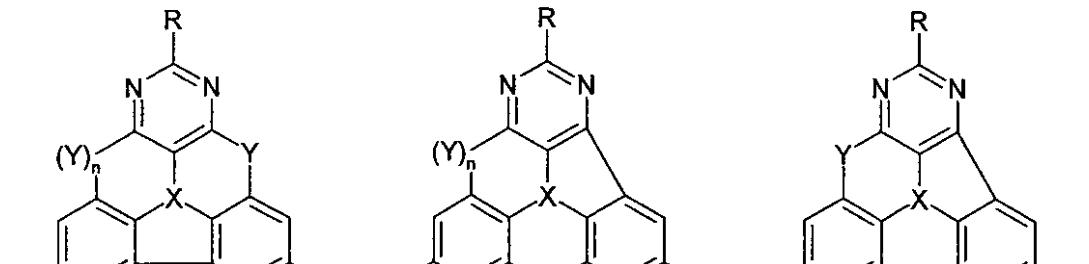
式(13e)



式(14d)

式(14e)

式(15d)



式(16e)

式(16d)

式(17e)

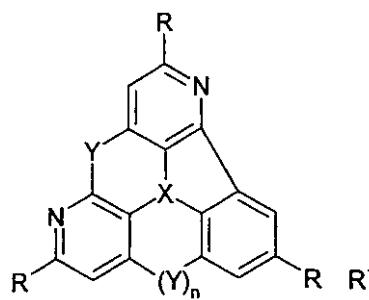
10

20

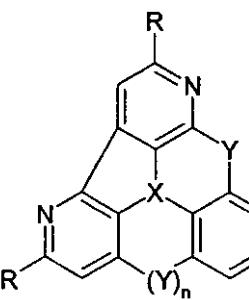
30

40

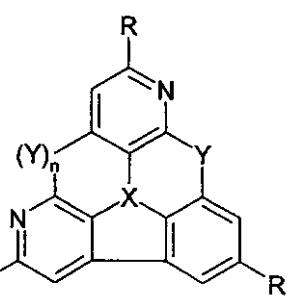
【化 7 - 2】



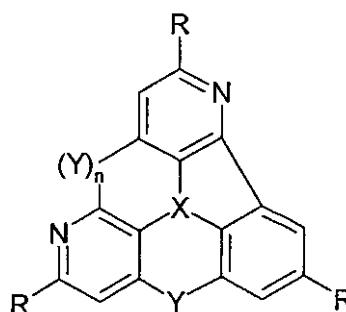
式 (18d)



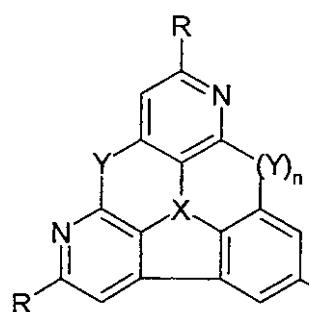
式 (18e)



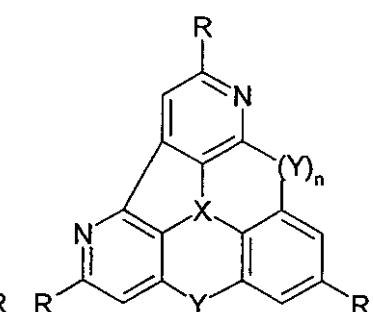
式 (19d)



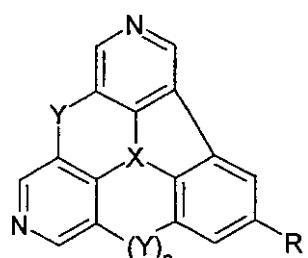
式 (19e)



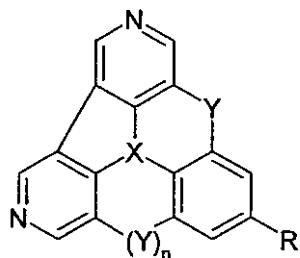
式 (20d)



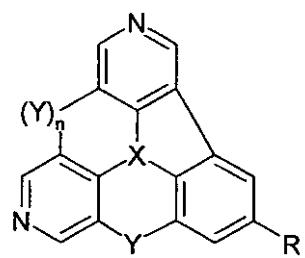
式 (20e)



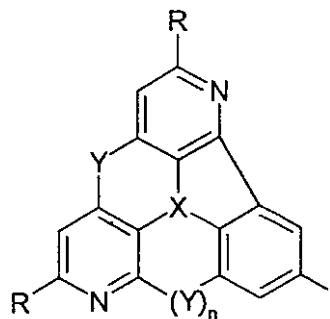
式 (21d)



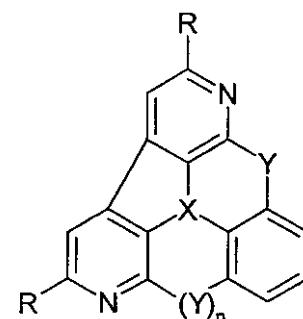
式 (21e)



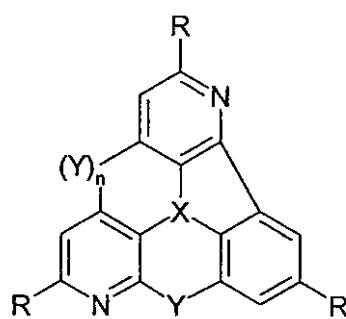
式 (22d)



式 (23d)



式 (23e)



式 (24d)

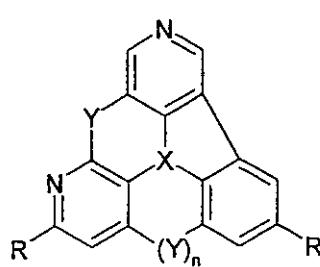
10

20

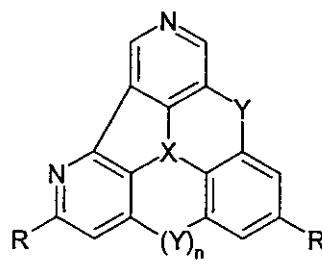
30

40

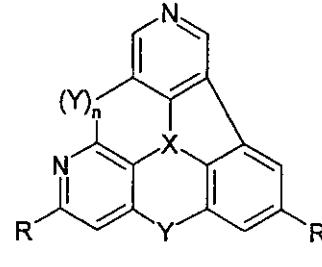
【化 7 - 3】



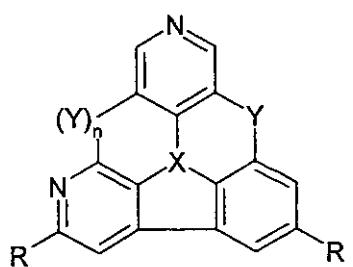
式 (25d)



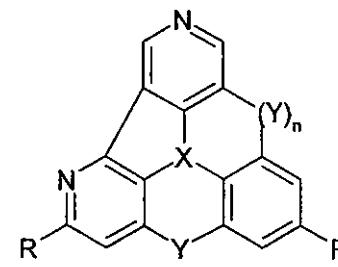
式 (25e)



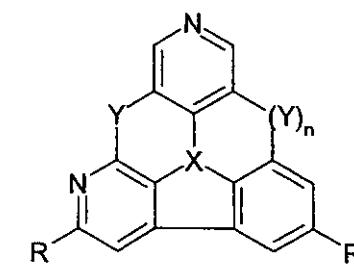
式 (26d)



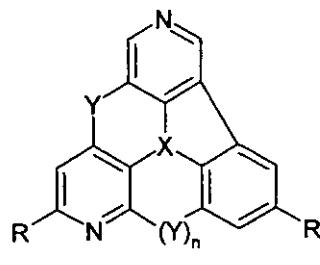
式 (26e)



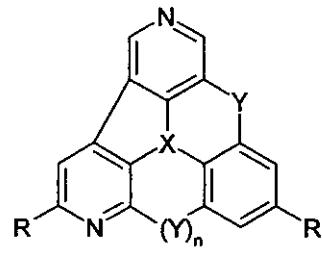
式 (27d)



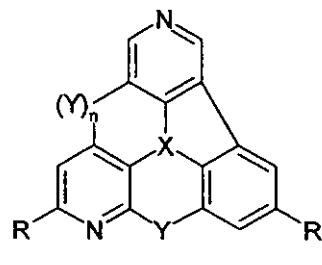
式 (27e)



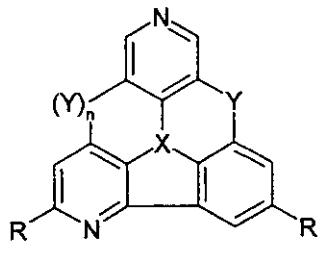
式 (28d)



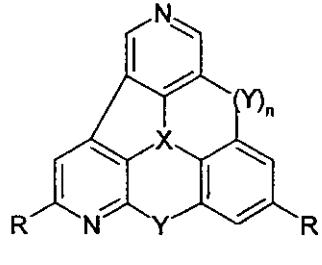
式 (28e)



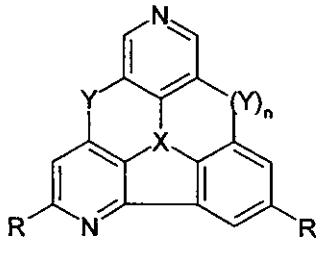
式 (29d)



式 (29e)



式 (30d)



式 (30e)

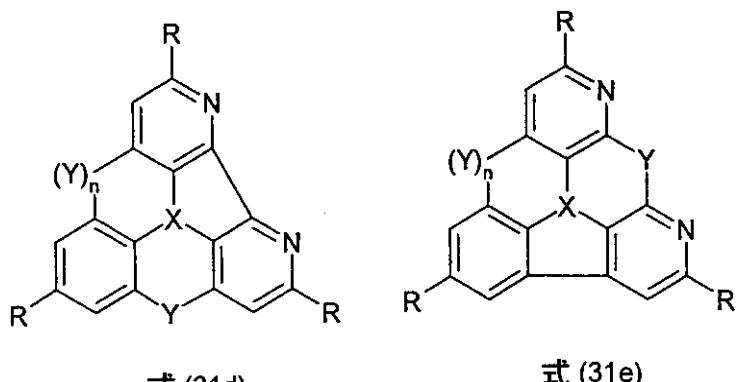
10

20

30

40

【化 7 - 4】



10

〔 0 0 3 7 〕

ここで、使用される記号と添え字は、上記の意味を有する。

(0 0 3 8)

式 (11c) ~ (31c) および (11d) ~ (31e) の構造において、非置換として描かれた位置は、水素に代えて重水素を有してもよい。

20

〔 0 0 3 9 〕

式(2)および(3)の特に好ましい具体例は、対応して、各場合に、二個以上のこれらの単位が、各場合に置換基Rの代わりに結合する二価あるいは多価基Lにより互いに架橋する上記式(11c)～(31c)および(11d)～(31e)の化合物である。

【 0 0 4 0 】

式(4)の特に好ましい具体例は、対応して、各場合に、同一であるか異なってもよい二個のこれらの単位が、基Yに代わり存在するスピロ炭素原子により互いに架橋する上記式(11c)～(31c)および(11d)～(31e)の化合物である。

[0 0 4 1]

本発明の化合物中の可能な置換基 R は、化合物の使用に応じて、種々の基である。式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物の好ましい具体例において、R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2～10個のC原子を有するアルケニル基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、OもしくはSで置き代えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基Rは、互いに、一以上の置換基R²により置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよい。式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物の特に好ましい具体例において、R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、N(Ar)₂、1～4個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～4個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(夫々は、1以上の基R¹により置換されてよく、1以上のH原子は、Dで置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい6～18個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれる。

30

〔 0 0 4 2 〕

Y 中で結合する置換基 R¹ は、好ましくは、1 ~ 10 個の C 原子を有するアルキル基または各場合に 1 以上の基 R² により置換されてよい 5 ~ 20 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる。ここで、同じ基 Y に結合する二個の基

50

R^1 は、互いに環構造を形成し、それゆえスピロ構造を形成してもよい。

【0043】

真空蒸発により加工される化合物に対して、基 R または R^1 中のアルキル基は、好ましくは、4個を超えないC原子、特に、好ましくは、1個を超えないC原子を有する。溶液から加工される化合物に対しては、特に、適切な化合物は、10個までのC原子を有するアルキル基により置換されるか、オリゴアリーレン基、たとえば、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐ターフェニル基あるいはクオーターフェニル基、または、オルト-、メタ-、パラ-ビフェニル基により置換された化合物である。

【0044】

式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物の好ましい具体例において、置換基 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2～10個のC原子を有するアルケニル基(ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれる。式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物の特に好ましい具体例において、 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1～4個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～4個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または6～18個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれる。

【0045】

本発明のさらに好ましい具体例では、Lは、1～10個のC原子を有する2価もしくは多価の直鎖アルキレンもしくはアルキリデン基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキレンもしくはアルキリデン基(夫々は、各場合に1以上の基 R^2 により置換されてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～24個の芳香族環原子を有する少なくとも2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造または、Lは化学結合である。

【0046】

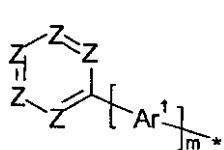
本発明の化合物が、熒光エミッターのためのマトリックス材料として、電子輸送材料として、または正孔障壁材料として使用されるならば、少なくとも一つの置換基 R 、 R^1 および/または R^2 、好ましくは、Rは、好ましくは、特に、以下の式(32)～(35)の構造から選ばれる電子欠損基であるか：

10

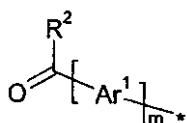
20

30

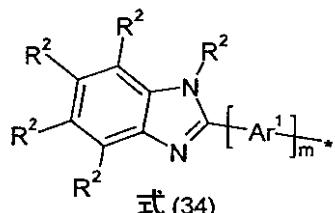
【化8】



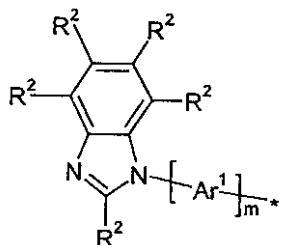
式(32)



式(33)



式(34)



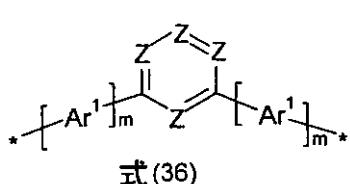
式(35)

10

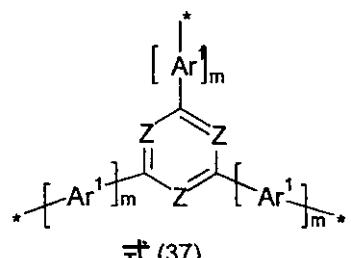
【0047】

および/または少なくとも一つの基Lが、好ましくは、以下の式(36)～(38)の構造から選ばれる。

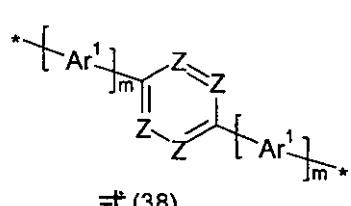
【化9】



式(36)



式(37)



式(38)

30

【0048】

式中、R²は、上記意味を有し、*は、(32)～(38)の基からの結合位置を示し、さらに；

Zは、出現毎に同一であるか異なり、CR²またはNであり、ただし、一個の基Z、二個の基Zまたは三個の基Zは、Nであり、

Ar¹は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R²で置換されてよい5～16個のC原子を有する2価のアリールもしくはヘテロアリール基であり、

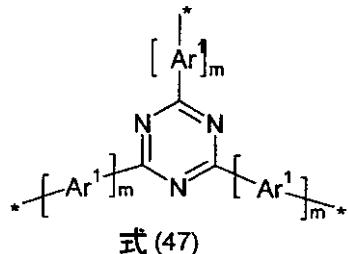
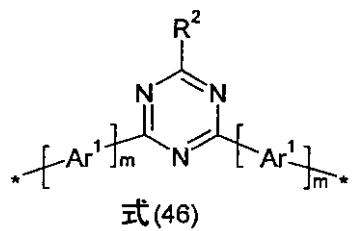
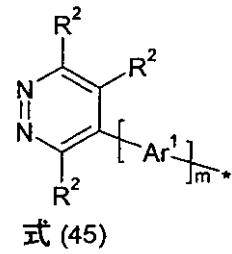
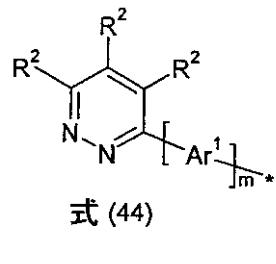
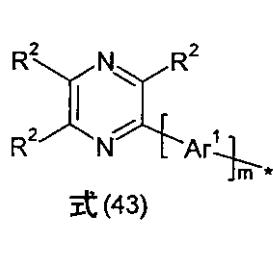
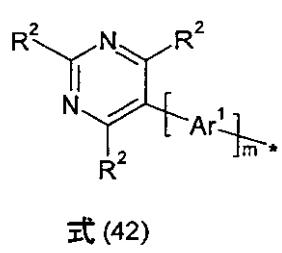
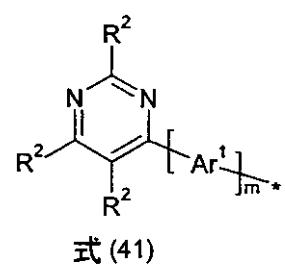
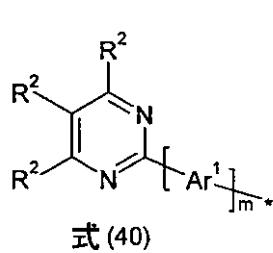
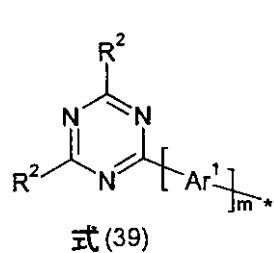
mは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2または3である。

【0049】

本発明の特に、好ましい具体例では、少なくとも一つの置換基Rは、上記式(32)の基であり、および/または少なくとも一つの基Lは、上記式(36)～(38)の基であり、各場合に、二個または三個の記号Zは、Nであり、その他の記号Zは、CR²である。したがって、特に、好ましい基Rは、以下の式(39)～(45)の基であり、特に、好ましい基Lは、以下の式(46)～(53)の基である。

40

【化 1 0 - 1】

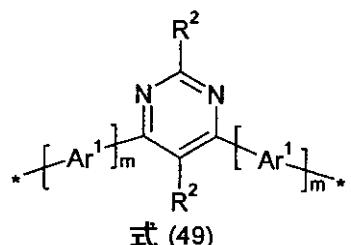
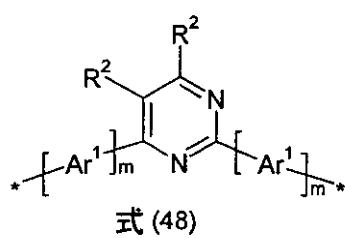


10

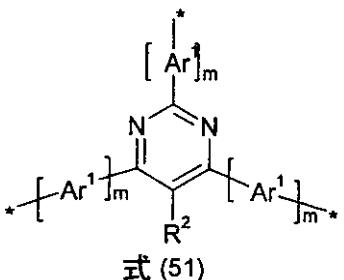
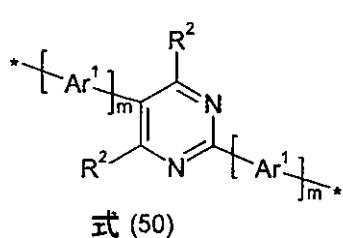
20

30

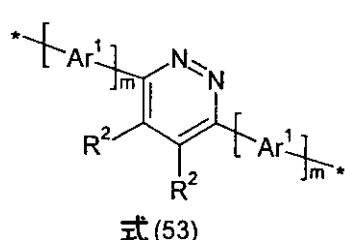
【化 1 0 - 2 】



10



20



【 0 0 5 0 】

ここで、使用される記号と添え字は、上記の意味を有する。

30

【 0 0 5 1 】

R が、式 (39) の基であるならば、そこで、この基中の R² は、好ましくは、1 以上の基 R³ により置換されてよい 5 ~ 24 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、特に、フェニル、オルト-、メタ-あるいはパラ-ビフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐ターフェニル基またはオルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐クオーターフェニル基である。

【 0 0 5 2 】

R が、式 (40) ~ (53) の基であるならば、そこで、これらの基中の R² は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D または 1 以上の基 R³ により置換されてよい 5 ~ 24 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、特に、フェニル、オルト-、メタ-あるいはパラ-ビフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐ターフェニル基またはオルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐クオーターフェニル基である。

40

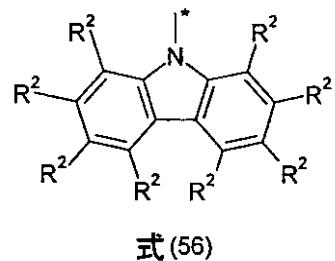
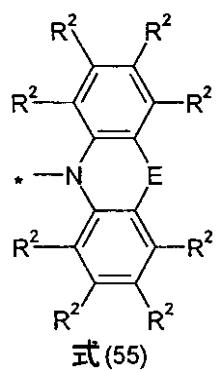
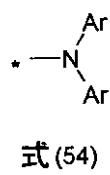
【 0 0 5 3 】

本発明の化合物が、発光エミッターのためのマトリックス材料として、正孔電子輸送材料としてまたは電子もしくは励起子障壁材料として使用されるならば、少なくとも一つの置換基 R または R¹、好ましくは、R は、夫々 1 以上の基 R² で置換されてよい NAr₂、カルバゾール誘導体、インデノカルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、インドール誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体またはジベンゾチオフェン誘導体より成る群から選ばれる。これらの基は、好ましくは、以下の式 (54) ~ (67)

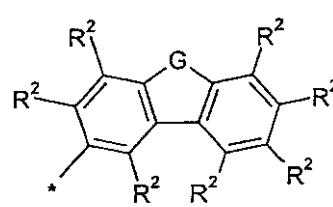
50

) の基から選ばれる。

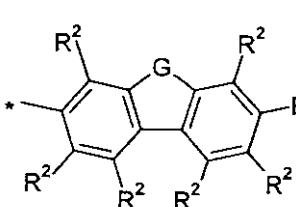
【化 1 1 - 1】



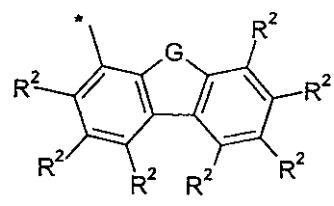
【化 1 1 - 2】



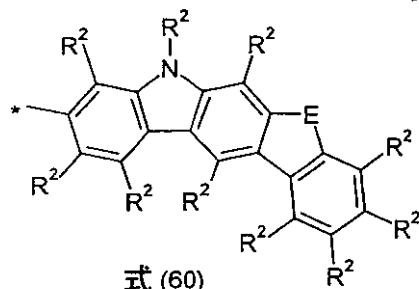
式 (57)



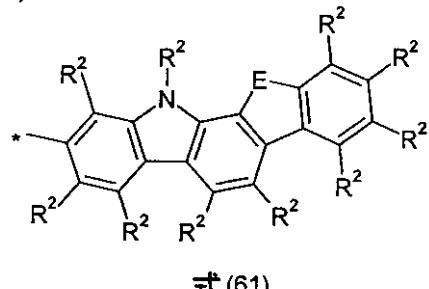
式 (58)



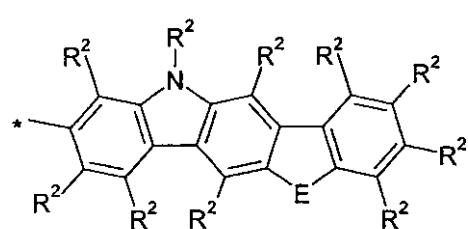
式 (59)



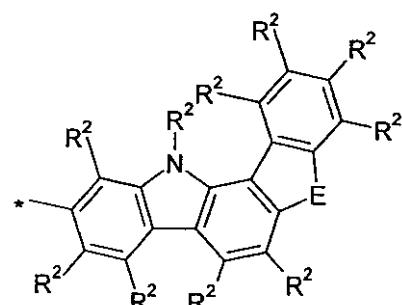
式 (60)



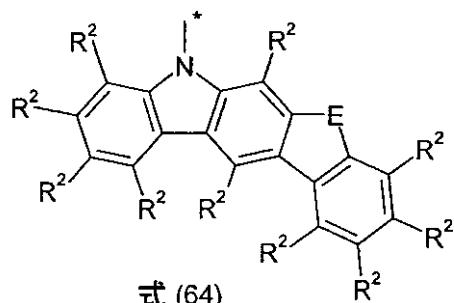
式 (61)



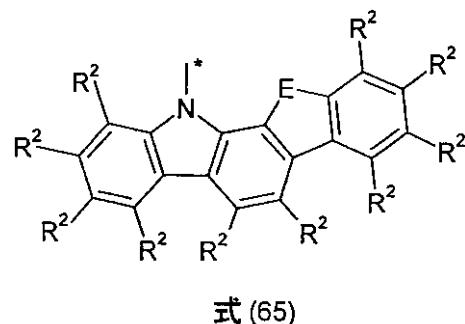
式 (62)



式 (63)



式 (64)



式 (65)

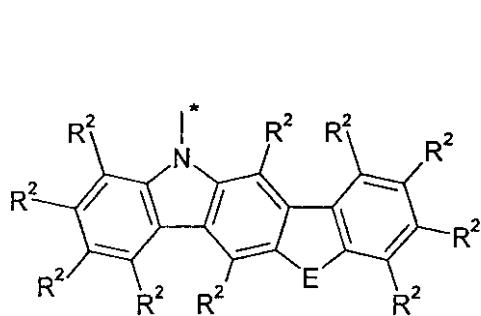
10

20

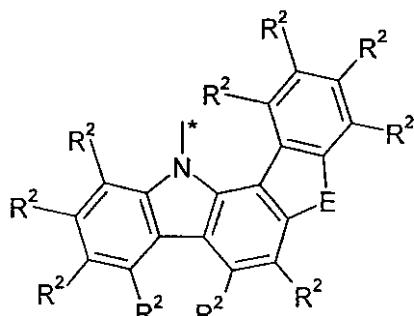
30

40

【化 1 1 - 3】



式(66)



三 (67)

10

(0054)

ここで、使用される記号は、上記の意味を有し、さらに、
 E は、 $C(R^2)_2$ 、 NR^2 、 O または S より成る群から選ばれ、
 G は、 NR^2 、 O または S より成る群から選ばれる。

[0 0 5 5]

20

本発明のさらに好ましい具体例では、上記言及した式(32)～(67)の基ではない本発明の化合物中の基Rは、HまたはDである。

[0 0 5 6]

さらに好ましい本発明の化合物は、上記言及した式(32)～(53)から選ばれる電子輸送置換基RもしくはR¹と上記言及した式(54)～(67)から選ばれる正孔輸送置換基RもしくはR¹の両者を同時に有するものである。

〔 0 0 5 7 〕

さらに好みい具体例では、添え字 n は 0 であり、 W は、出現毎に同一であるか異なり、 C_R 、特に、 C_H である。

[0 0 5 8]

30

本発明のさらに好ましい具体例では、添え字 $p = 2$ または 3 、特に、好ましくは、 2 である。

〔 0 0 5 9 〕

本発明のさらに好ましい具体例では、1または2個の基RまたはR¹、好ましくは、Rは、上記言及した式(32)～(67)の基、特に、好ましくは、正確に1個のRであり、その他の基Rは、HまたはDである。

[0 0 6 0]

本発明の、特に、好ましい具体例では、上記示された選好は、同時に生じる。したがって、特に、好ましい具体例は、上記示された選好が同時に生じる、式(1)～(31)および式(11a)～(31e)の化合物であり、ここで、

X は、出現毎に同一であるか異なり、N または P であり、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合であり、式(1)、(2)、(3)および(4)の化合物中で、一個の基Yは、好ましくは、化学結合であり、その他の基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合であり、式(5)～(10)の化合物中で、基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、C=Oまたは化学結合であり；化学結合ではない基Yは、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはSである。

【 0 0 6 1 】

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、N (Ar)₂、C(=O)A

50

r、P(=O)(Ar)₂、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2～10個のC原子を有するアルケニル基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、OもしくはSで置き代えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基Rは、互いに、一以上の置換基R²により置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

R¹は、夫々は、1～10個のC原子を有するアルキル基または5～20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ、夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、ここで、さらに、同じ基Yに結合する2個の基R¹は、互いに、環構造を形成し、それゆえにスピロ構造を形成してもよく；

Lは、1～10個のC原子を有する2価もしくは多価の直鎖アルキレンもしくはアルキリデン基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキレンもしくはアルキリデン基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、1以上の基R²により置換されてよい5～24個の芳香族環原子を有する少なくとも2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造または、Lは化学結合であるか、または、Lは上記言及した式(36)～(38)もしくは(46)～(53)の一つの基であり、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、

pは、出現毎に同一であるか異なり、2または3である。

【0062】

使用される他の記号と添え字は、上記意味を有する。

【0063】

本発明の非常に、特に、好ましい具体例では、式(1)～(31)および式(11a)～(31e)の化合物に、以下が適用される：

Xは、出現毎に、Nであり、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、C(R¹)₂、NR¹または化学結合であり、式(1)、(2)、(3)および(4)の化合物中で、一個の基Yは、好ましくは、化学結合であり、その他の基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、C(R¹)₂、NR¹または化学結合であり、式(5)～(10)の化合物中で、基Yは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、C(R¹)₂、NR¹または化学結合であり、

Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、N(Ar)₂、1～4個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～4個のC原子を有する分岐アルキル基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、ここで、1以上のH原子は、Dで置き代えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R²により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、少なくとも一つの基Rは、特に、好ましくは、式(32)～(67)の基から選ばれ；

R¹は、夫々は、1～5個のC原子を有するアルキル基、5～18個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ、夫々、1以上の基R²により置換されてよく、ここで、さらに、同じ基Yに結合する2個の基R¹は、互いに、環構造を形成し、それゆえにスピロ構造を形成してもよく；

Lは、1～4個のC原子を有する2価もしくは多価の直鎖アルキレンもしくはアルキリデン基、3～4個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキレンもしくはアルキリデン基(夫々は、1以上の基R²により置換されてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き代えられてよい。)または、1以上の基R²により置換されてよい5～18個の芳香族環原子を有する少なくとも2価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造またはLは化学結合であるか、またはLは上記言及した式(36)～(38)もしくは(46)～(53)のひとつの基であり、

10

20

30

40

50

n は、0 であり、
p は、2 である。

【0064】

使用される他の記号と添え字は、上記意味を有する。

【0065】

式(2)および(3)の、非常に、特に、好ましい具体例は、対応して、各場合に二個以上のこれら単位は、各場合に、置換基Rに代わってXにパラ位で結合する二価基Lにより互いに架橋される上記言及した式(11a)～(31e)の化合物であり、ここで、さらに上記言及した選好は、X、Y、R、R¹、L、nおよびpに適用される。

【0066】

式(4)の非常に、特に、好ましい具体例は、対応して、各場合に二個のこれら単位は、基Yに代わって存在するスピロ炭素原子により互いに架橋される上記言及した式(11a)～(31e)の化合物であり、ここで、さらに上記言及した選好は、X、Y、R、R¹およびnに適用される。

【0067】

さらに好ましいものは、二個の基Yが単結合である式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物である。

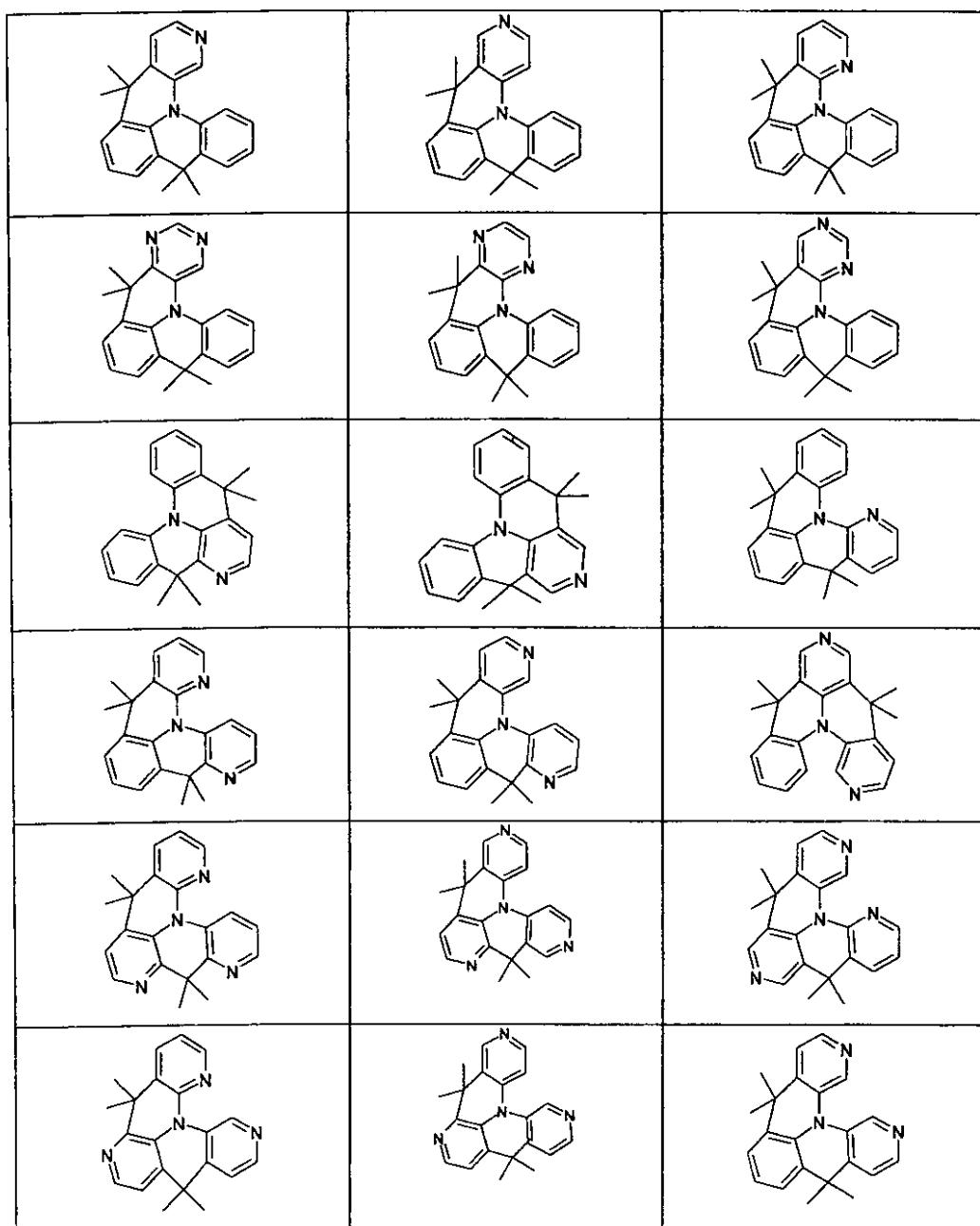
【0068】

上記に示された具体例にしたがう好ましい化合物または有機電子素子に、好ましくは、使用することのできる化合物は、以下の構造の化合物である。

10

20

【化 12-1】

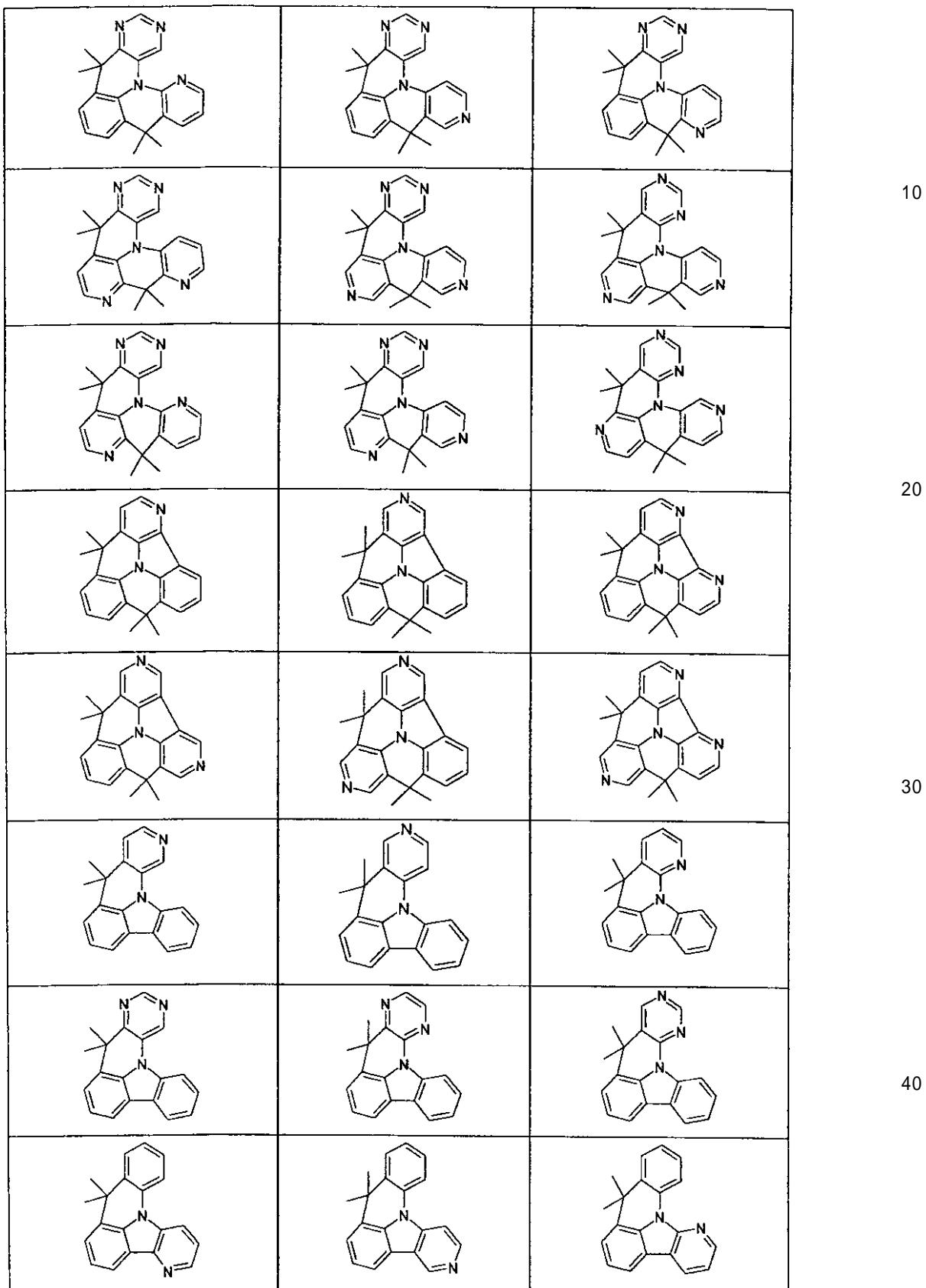


10

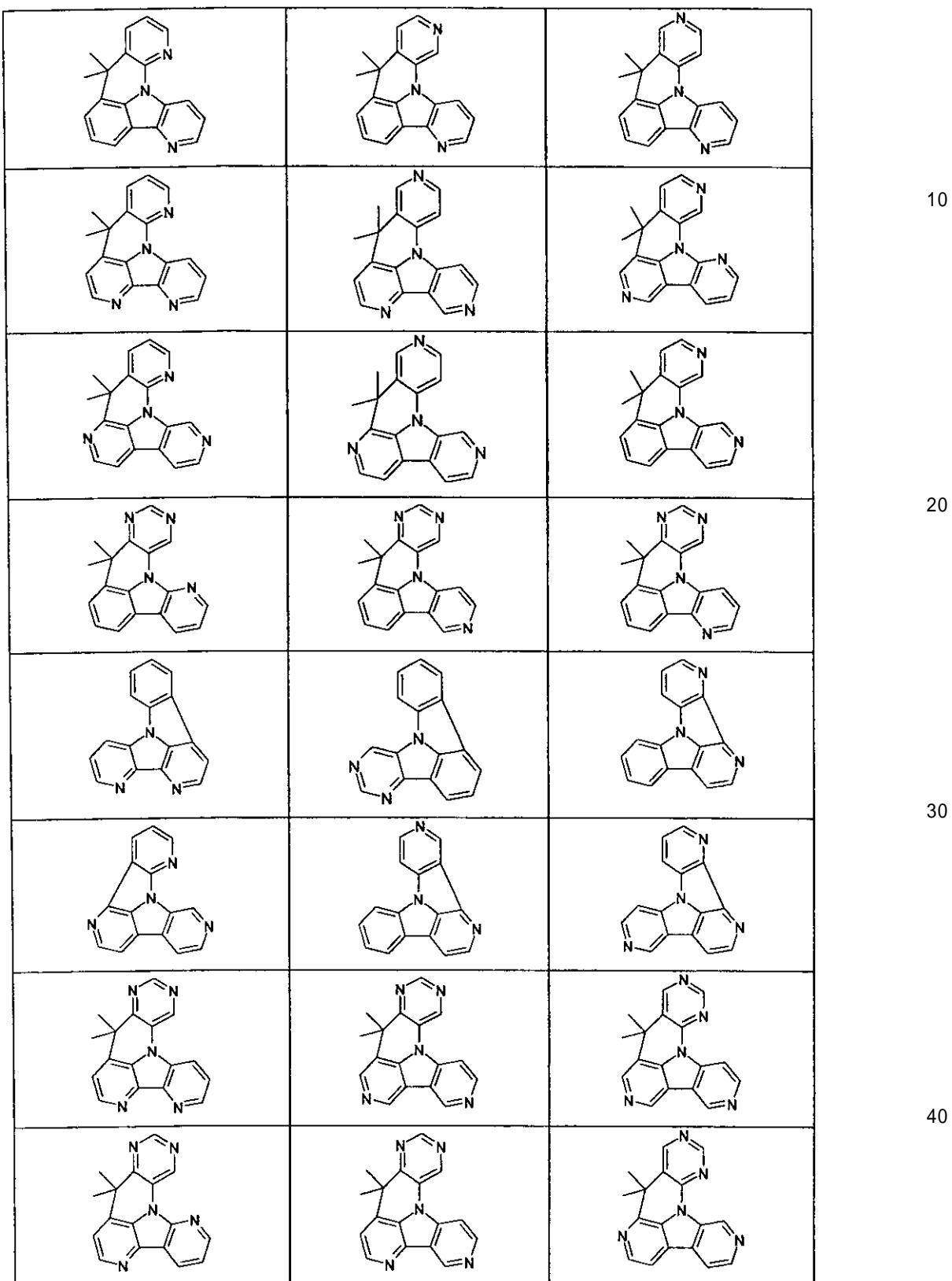
20

30

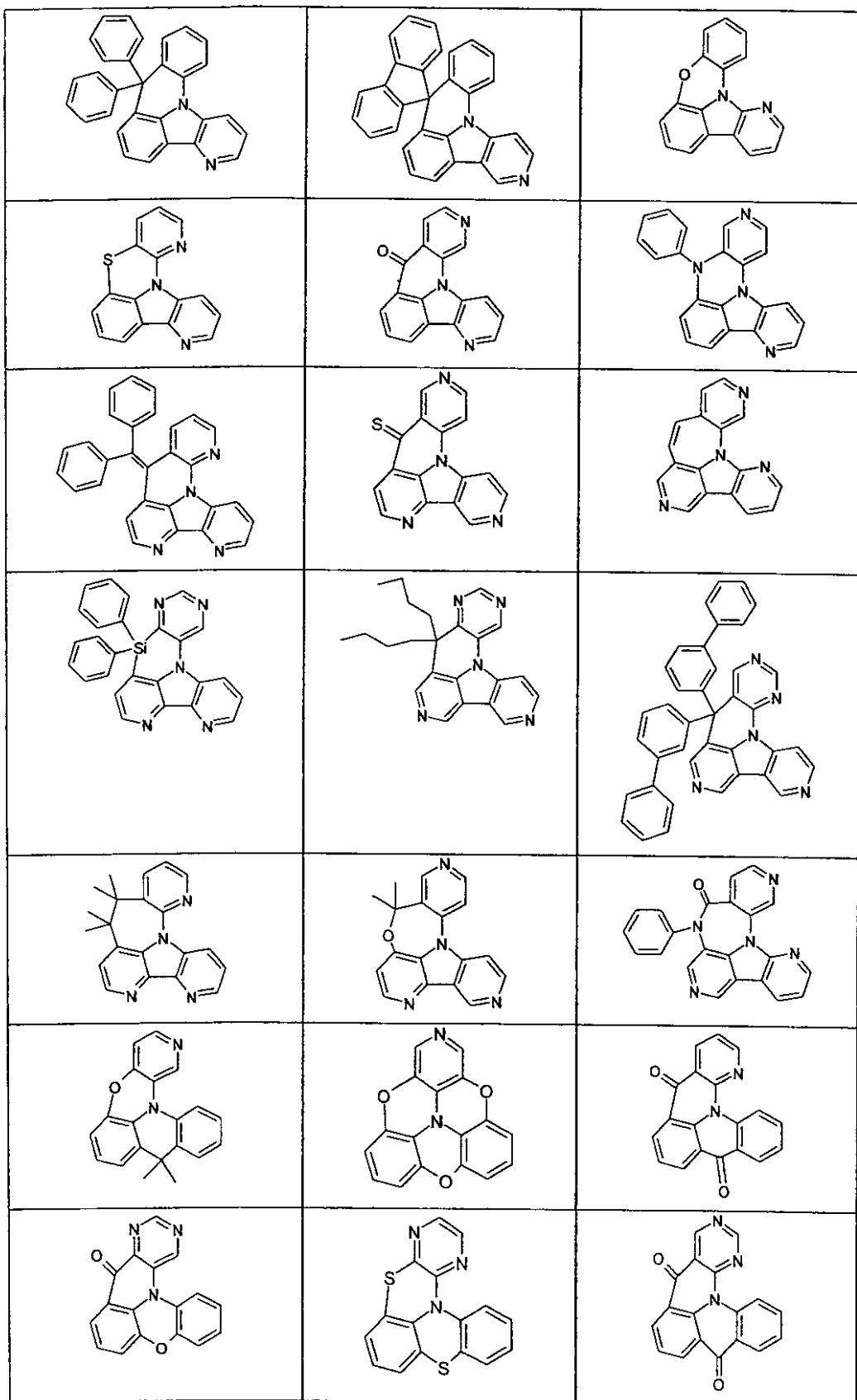
【化 12-2】



【化 12-3】



【化 1 2 - 4】



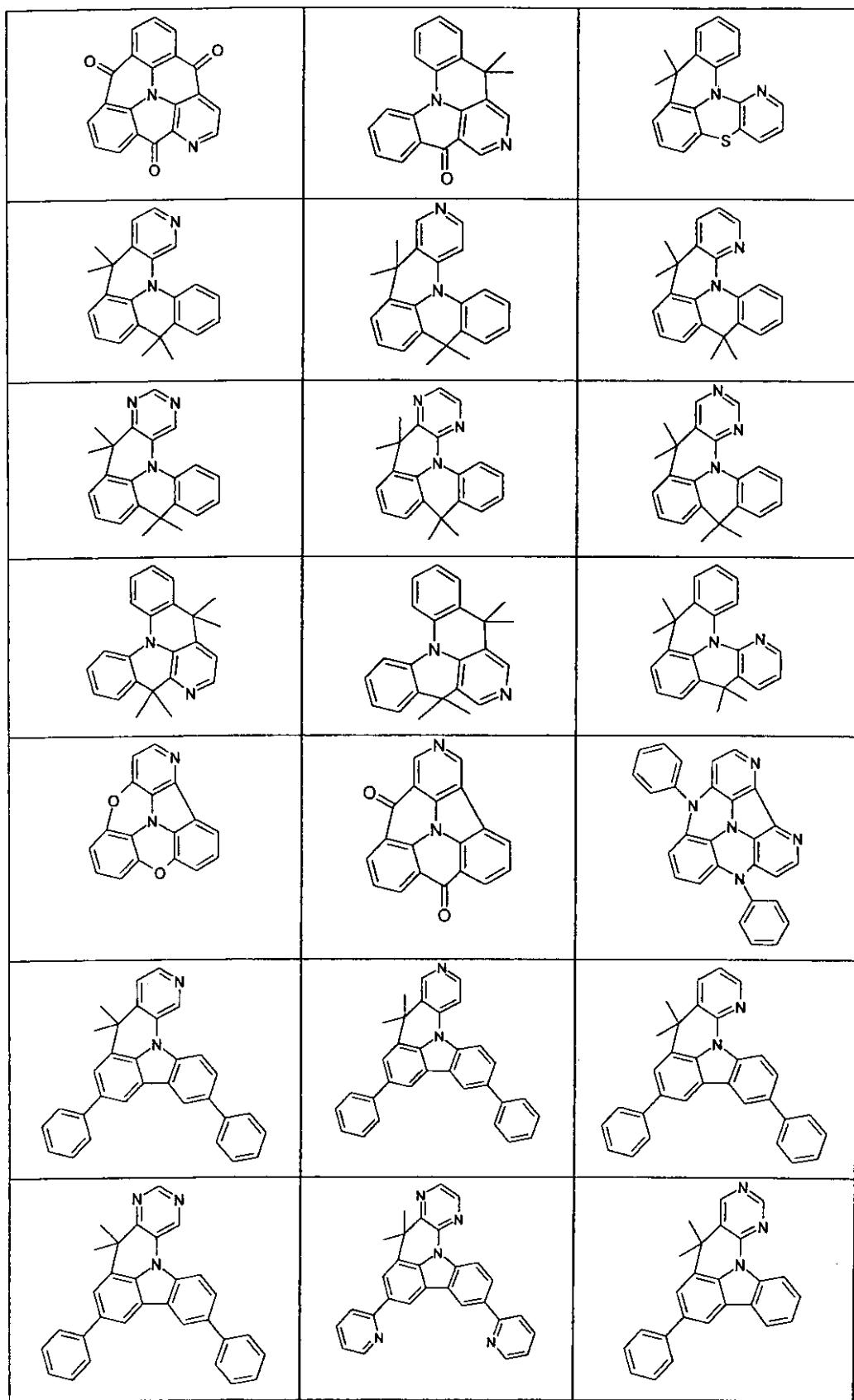
10

20

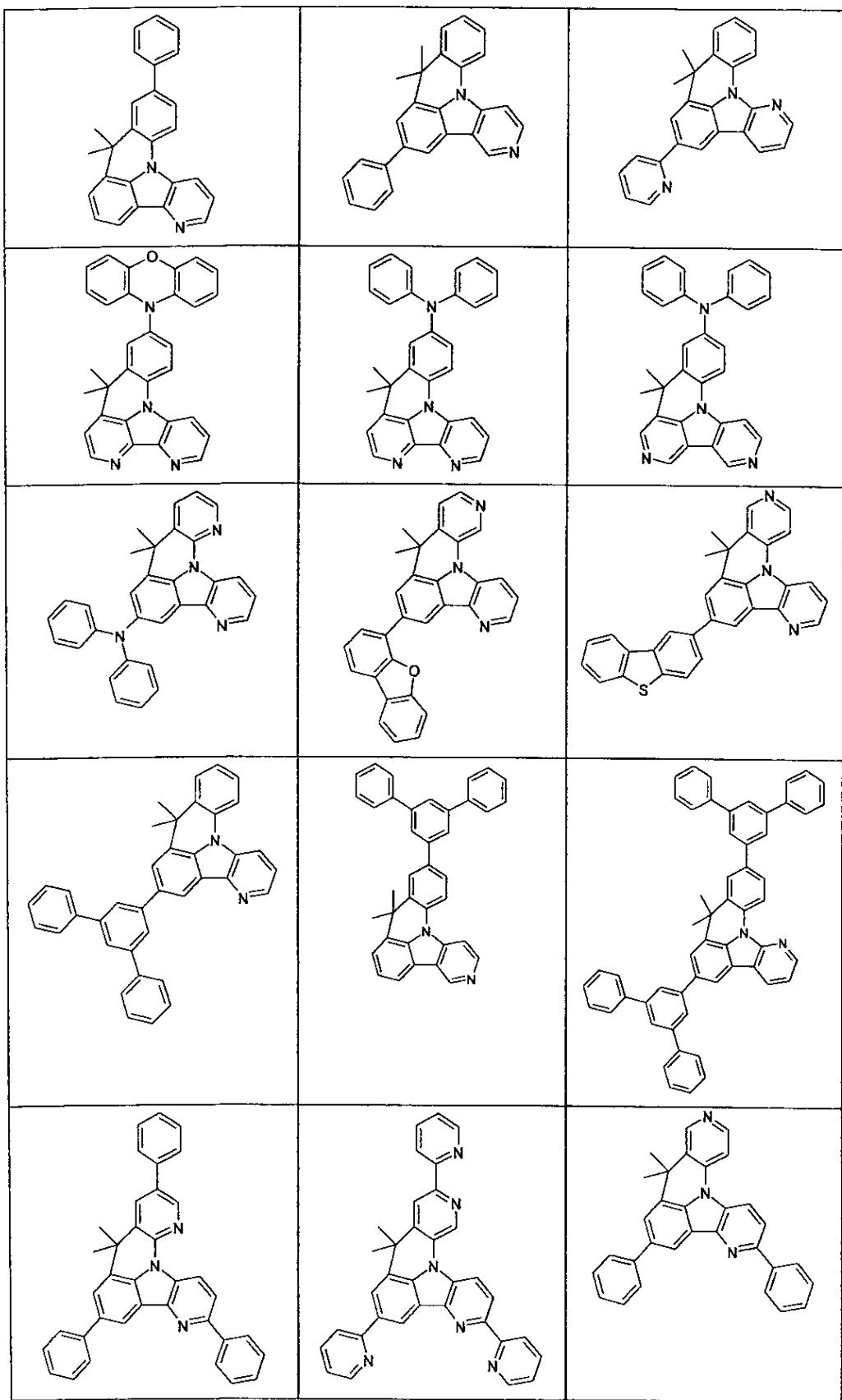
30

40

【化 1 2 - 5 】



【化 1 2 - 6 】



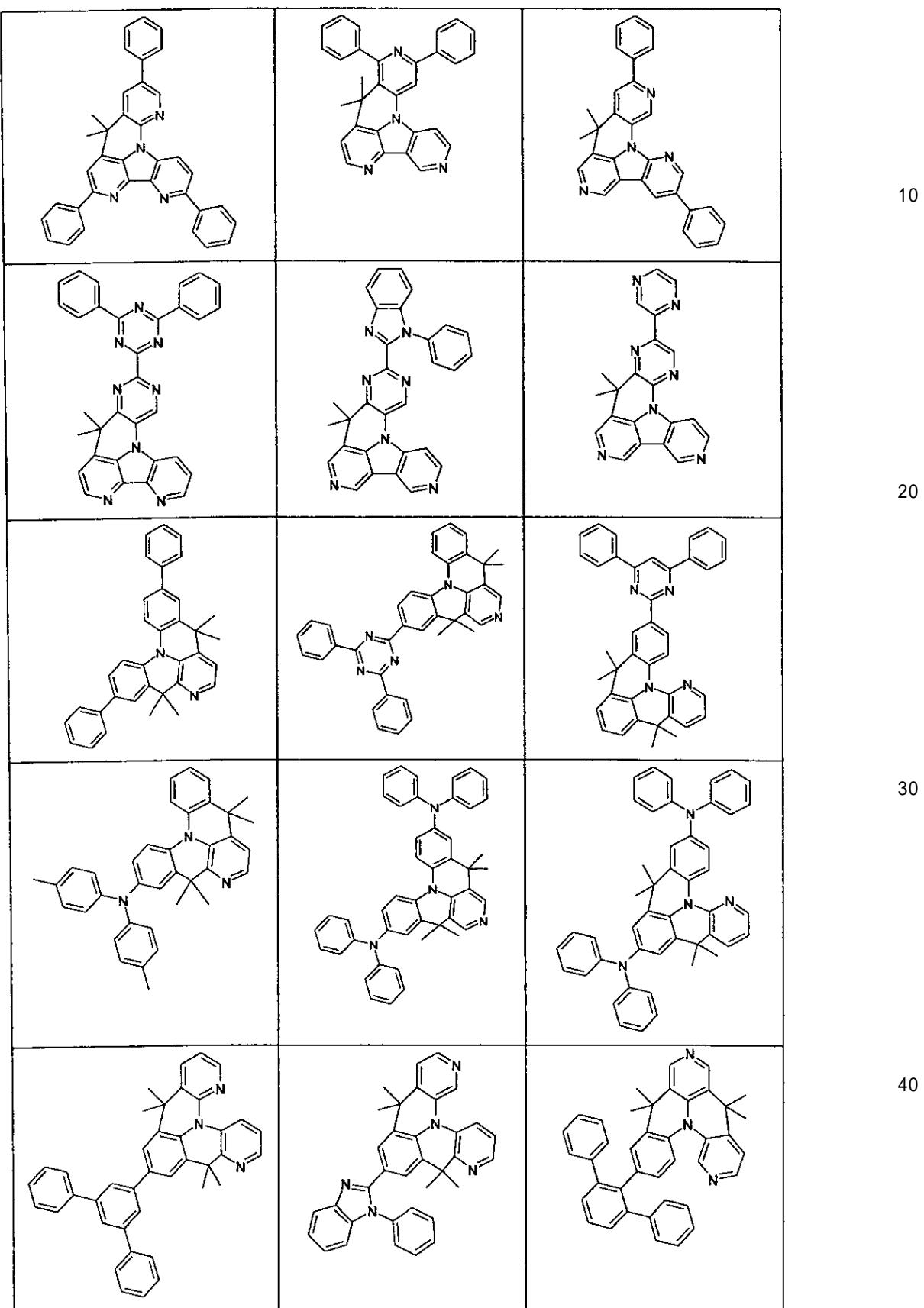
10

20

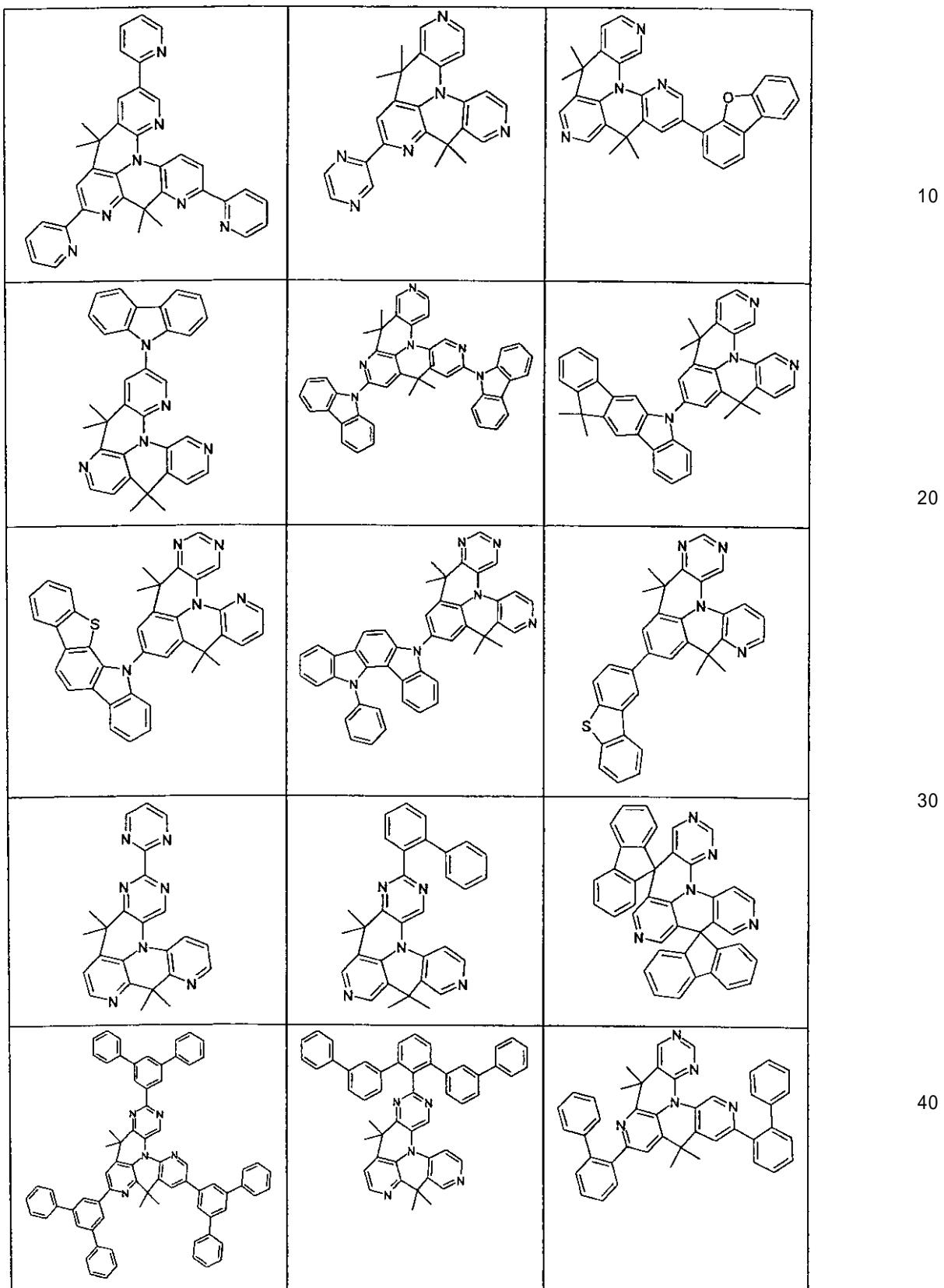
30

40

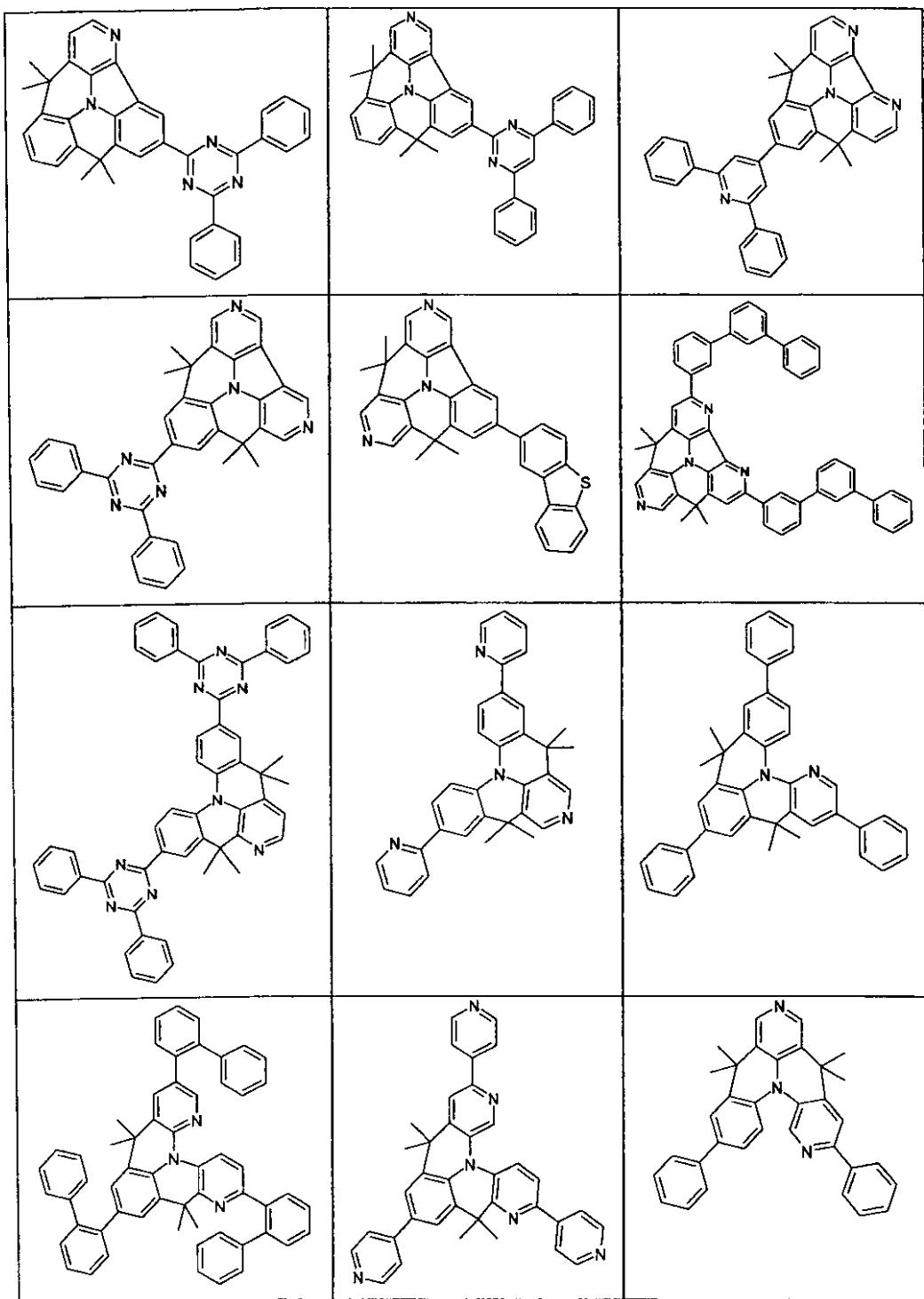
【化 12 - 7】



【化 12 - 8】



【化 12 - 9】



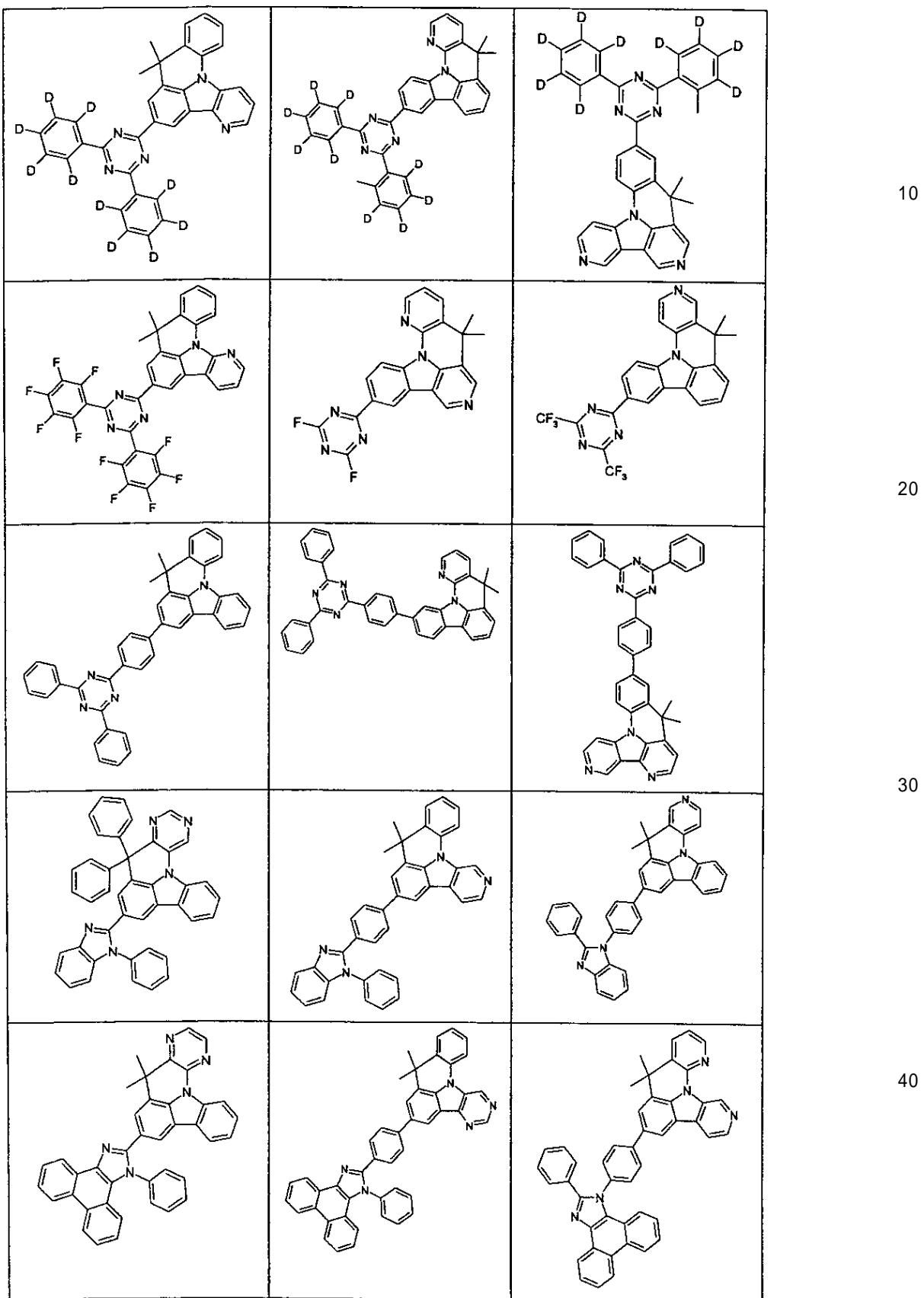
10

20

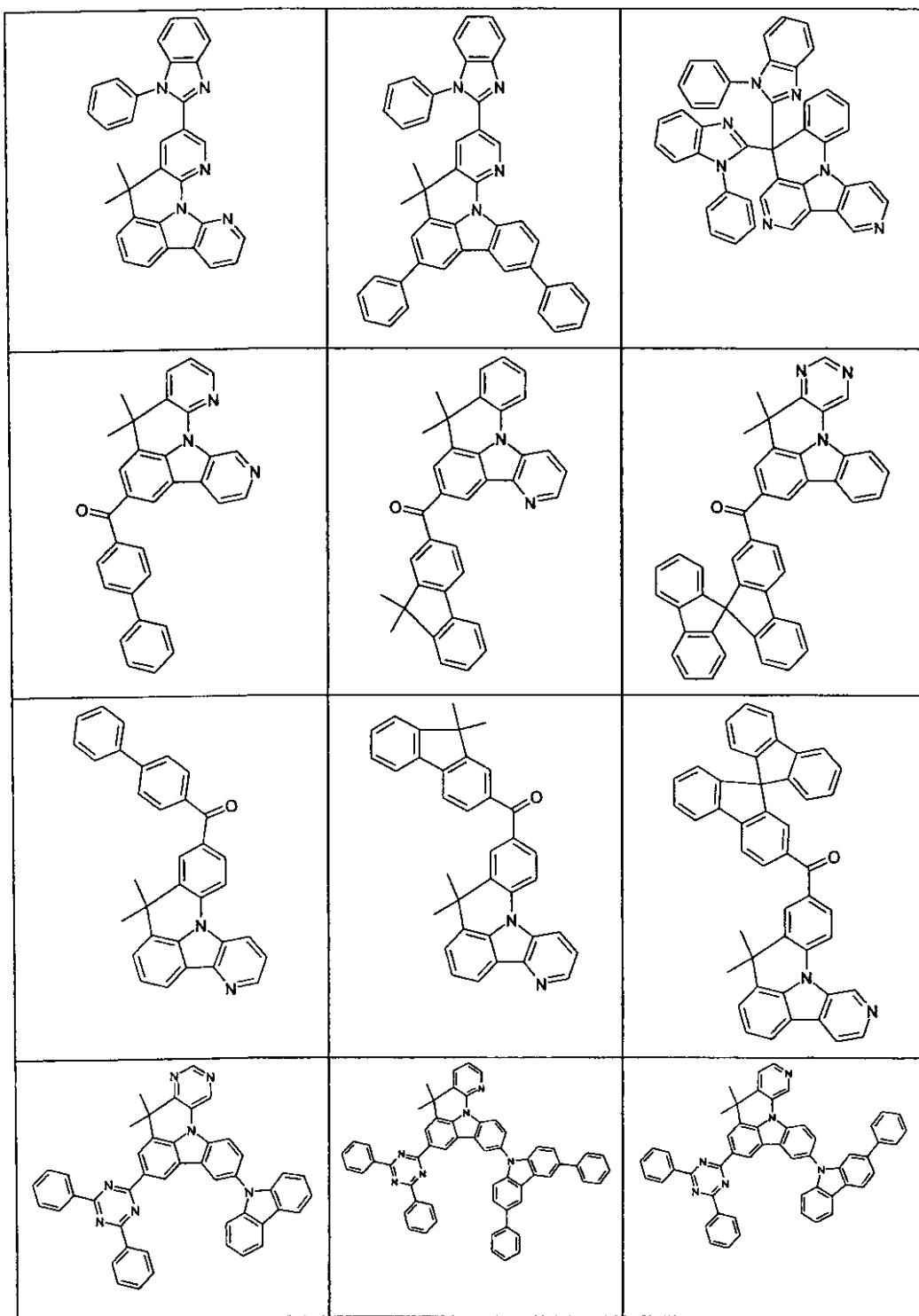
30

40

【化 12 - 10】



【化 12 - 11】



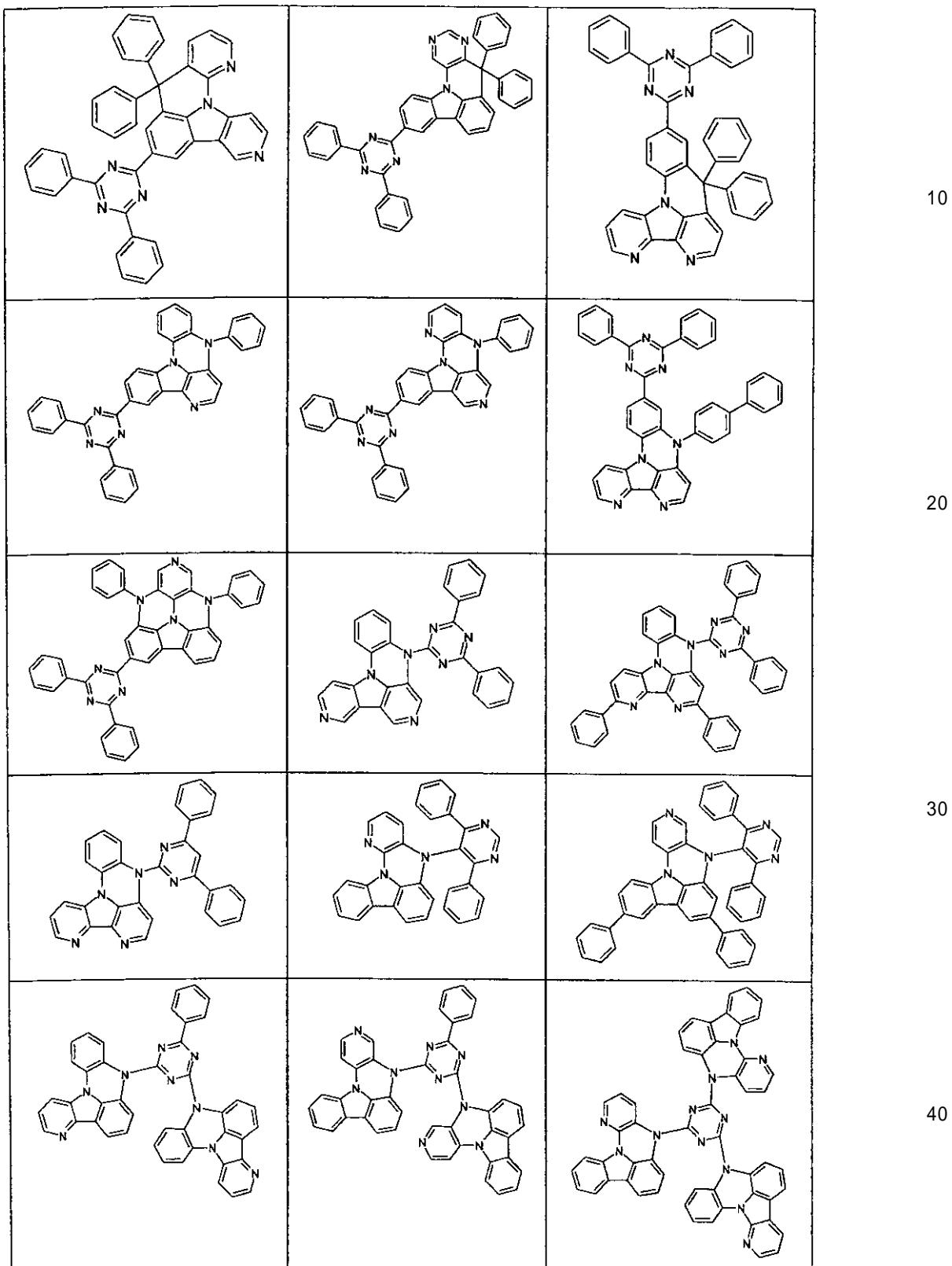
10

20

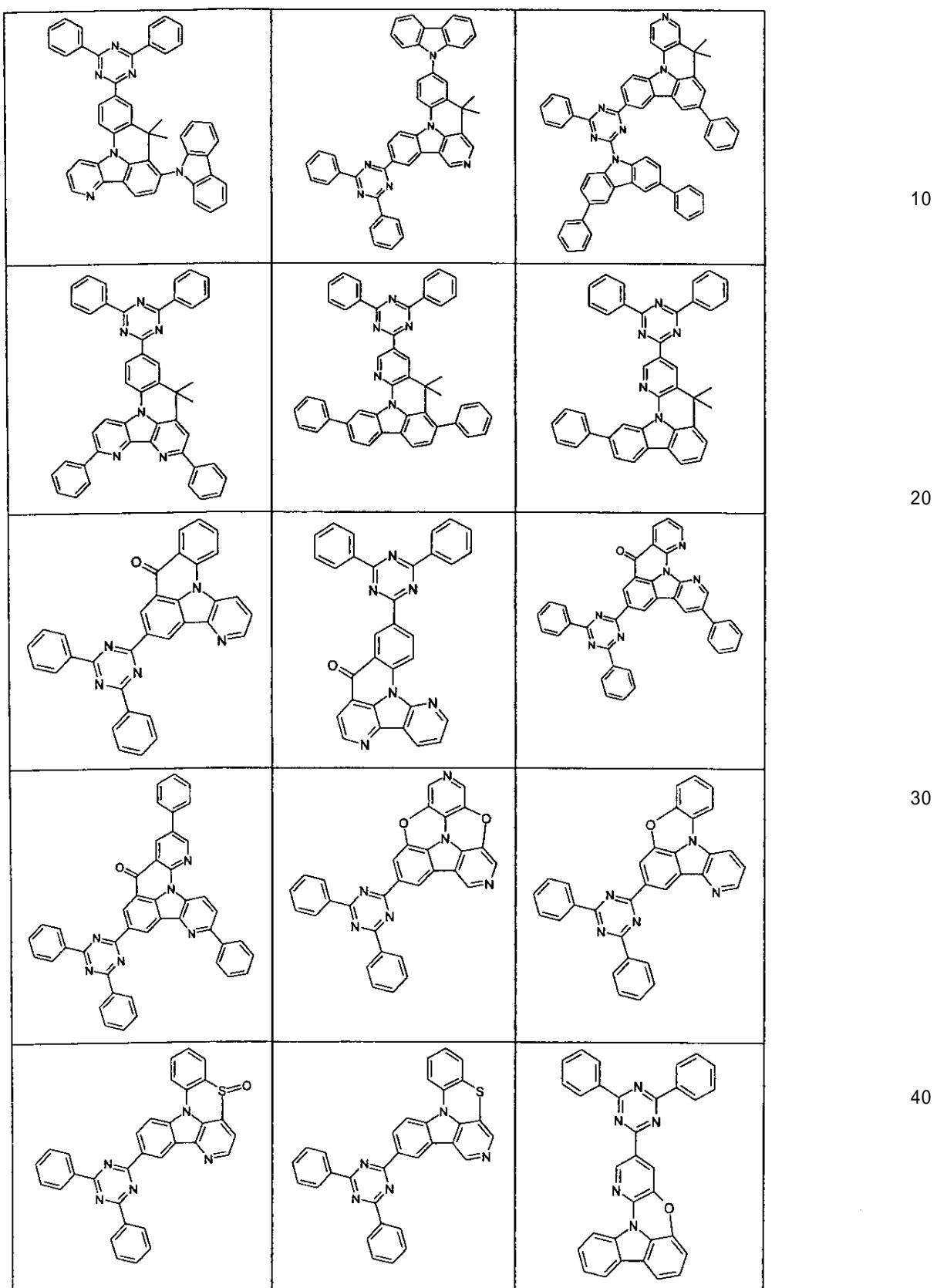
30

40

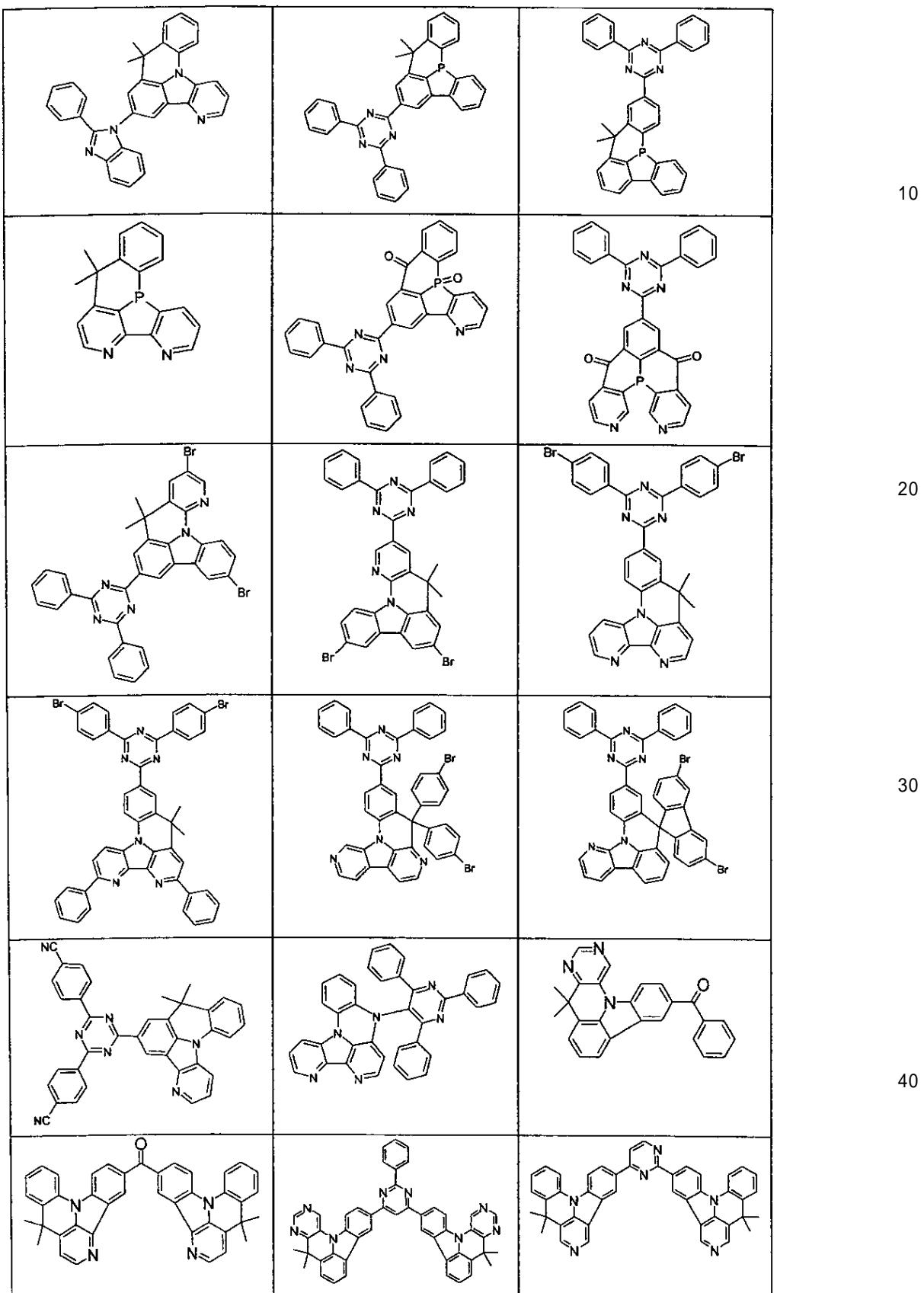
【化 12 - 12】



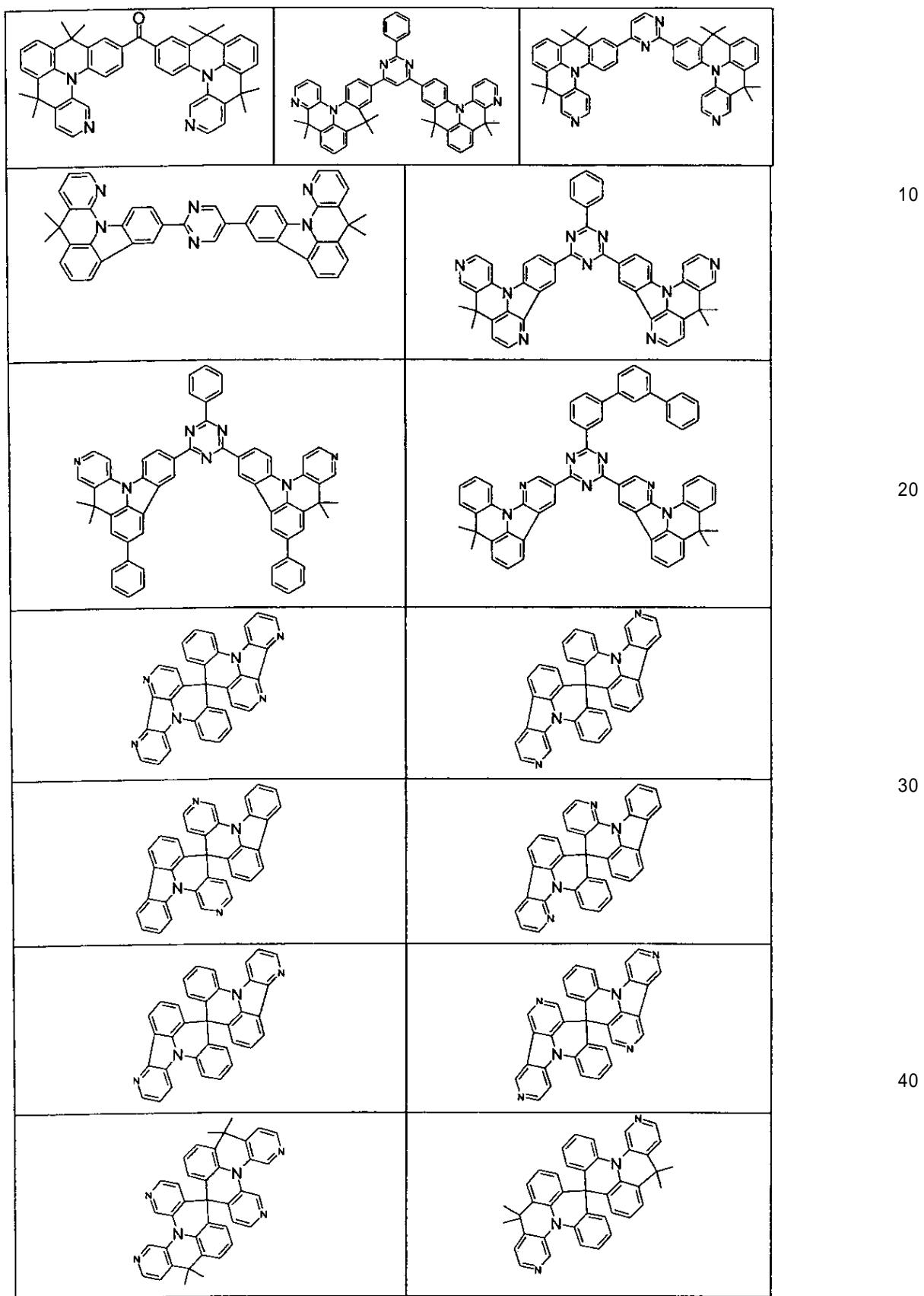
【化 12 - 13】



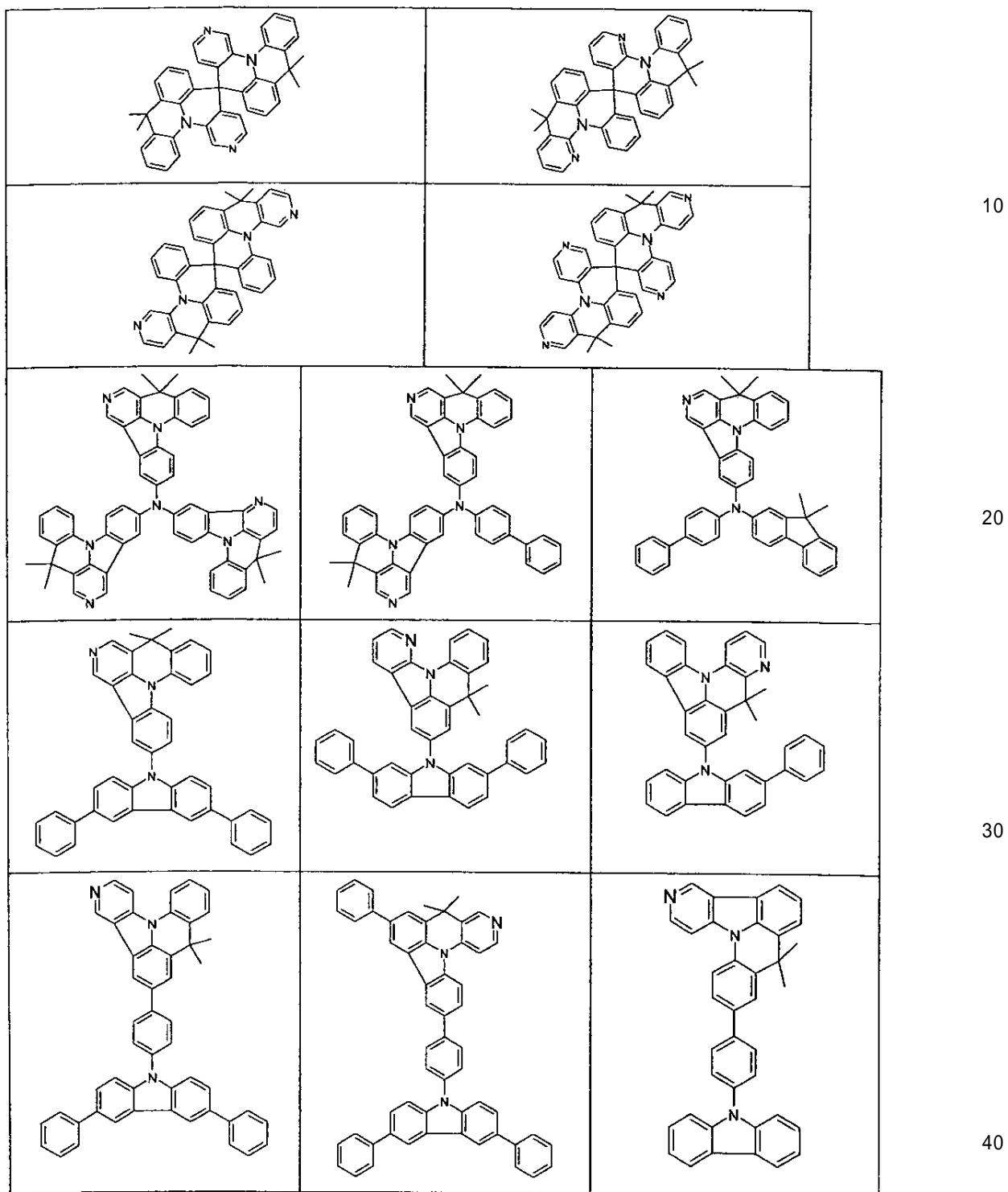
【化 12 - 14】



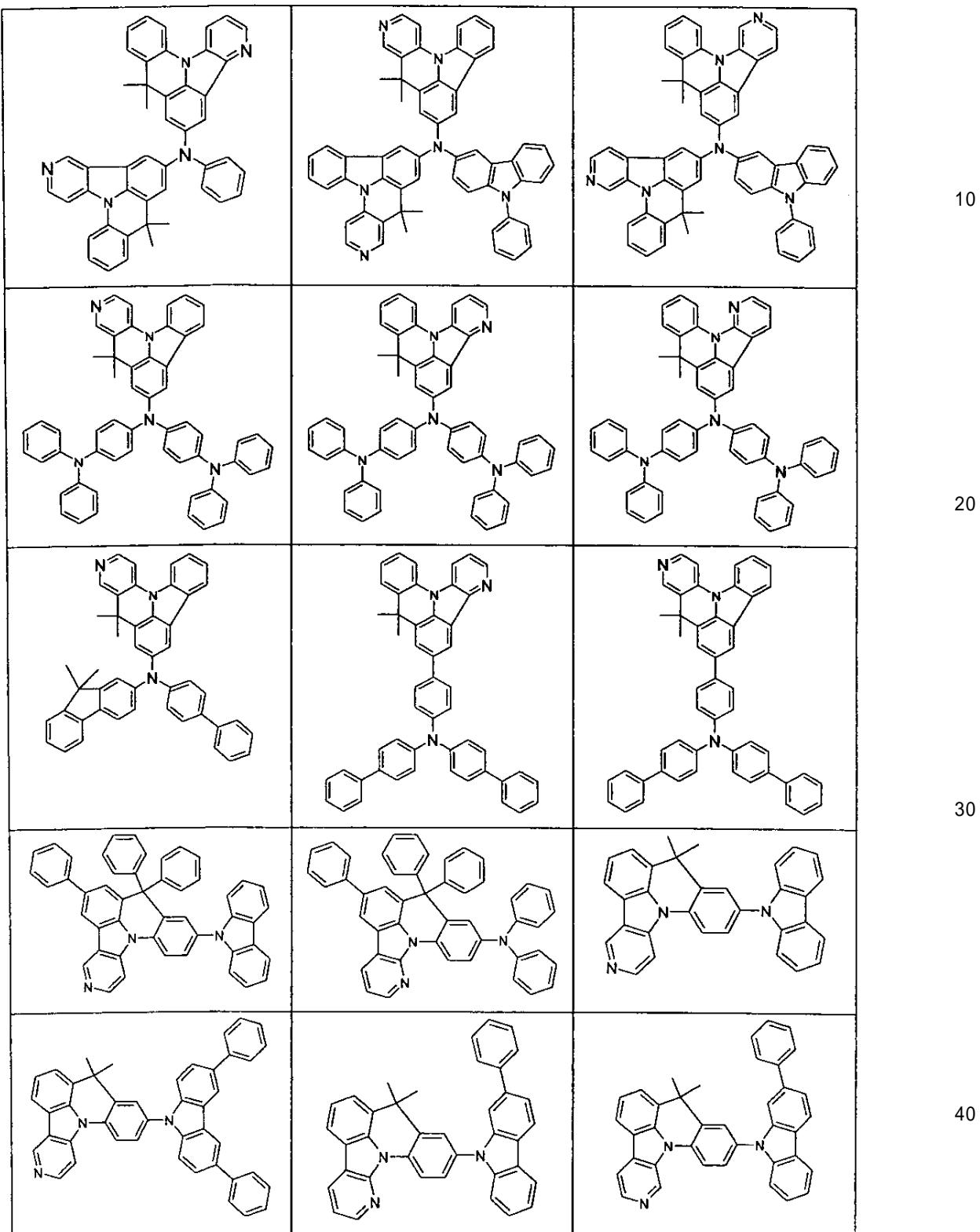
【化 12 - 15】



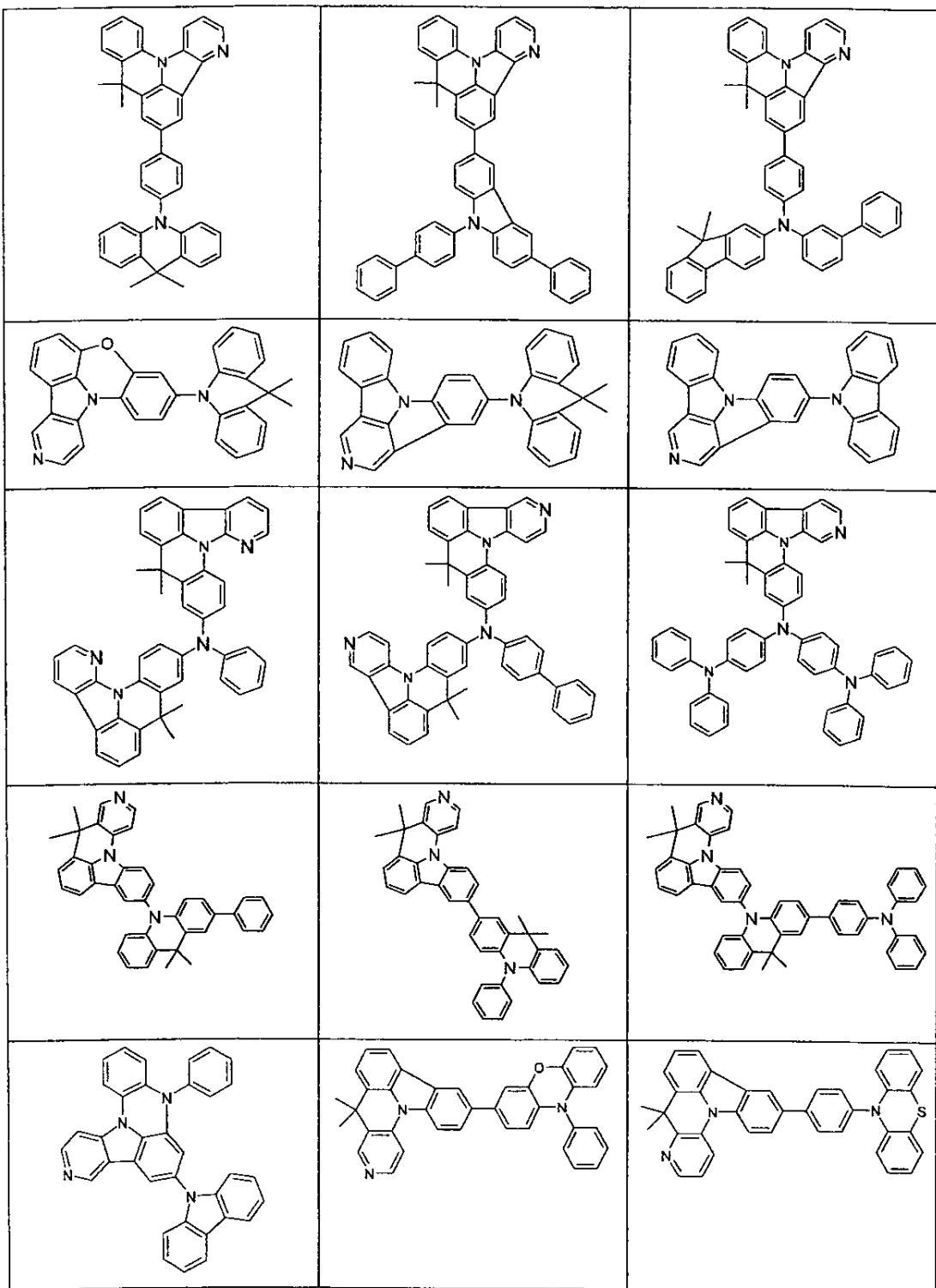
【化 12 - 16】



【化 12 - 17】



【化 12 - 18】



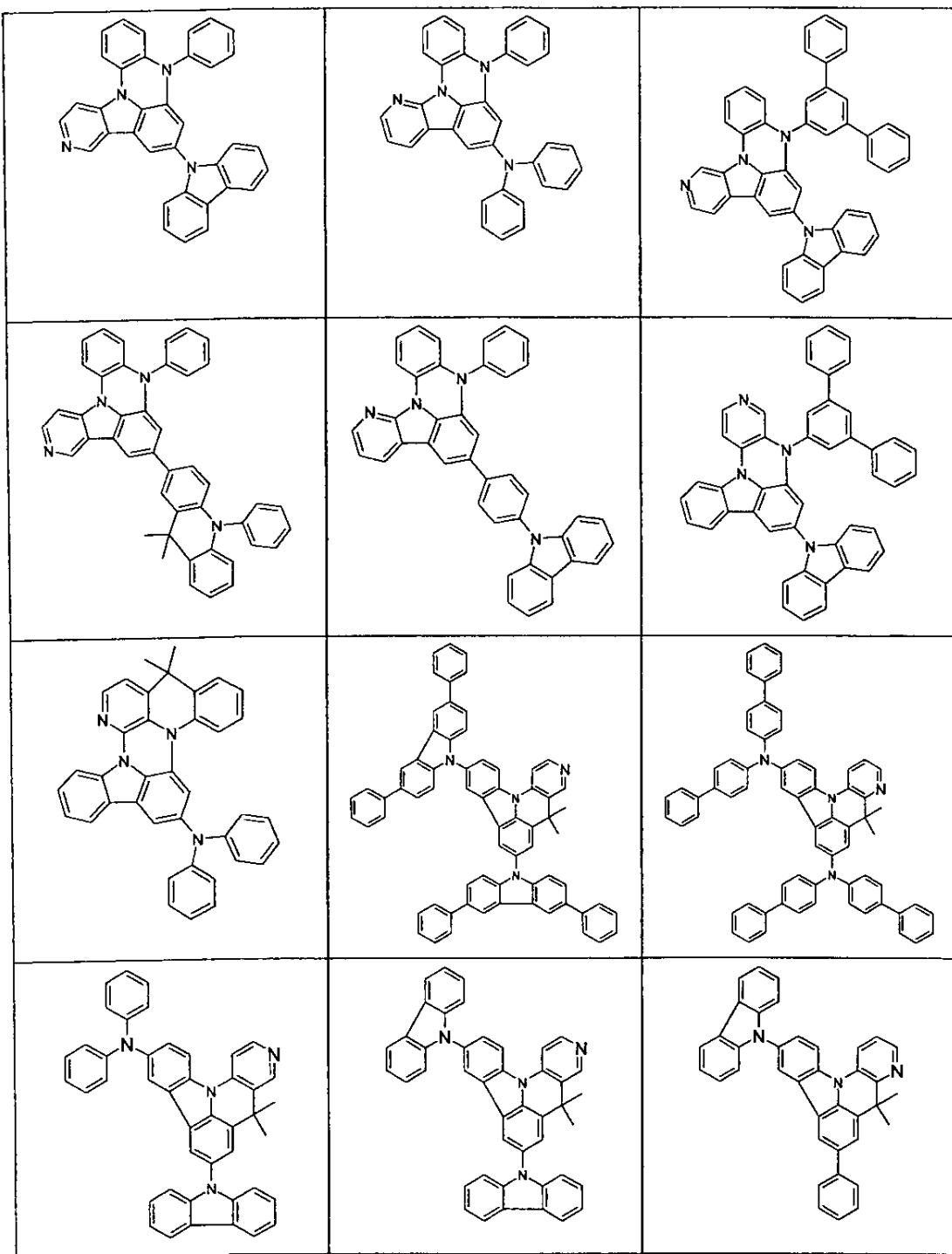
10

20

30

40

【化 12 - 19】



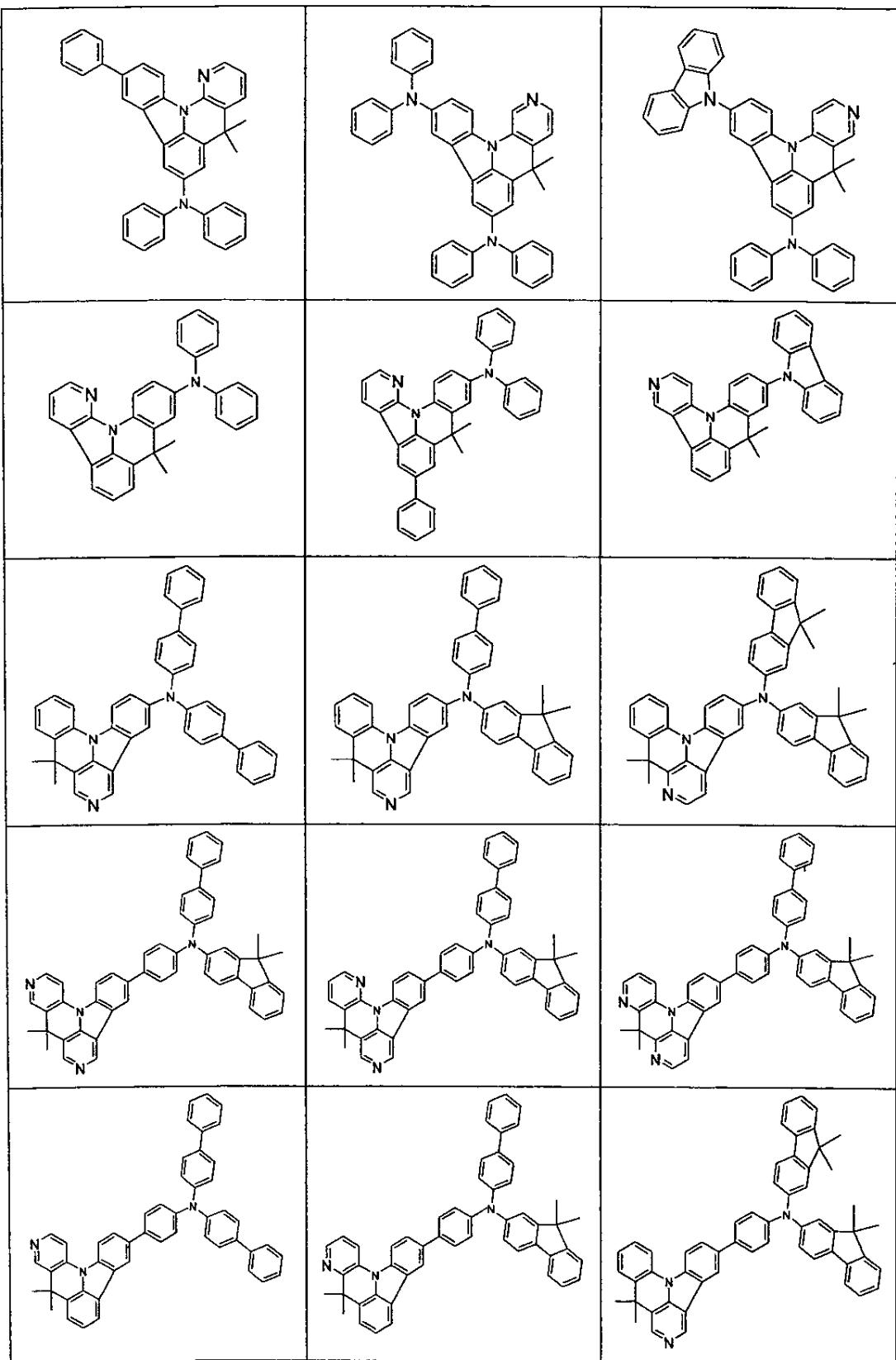
10

20

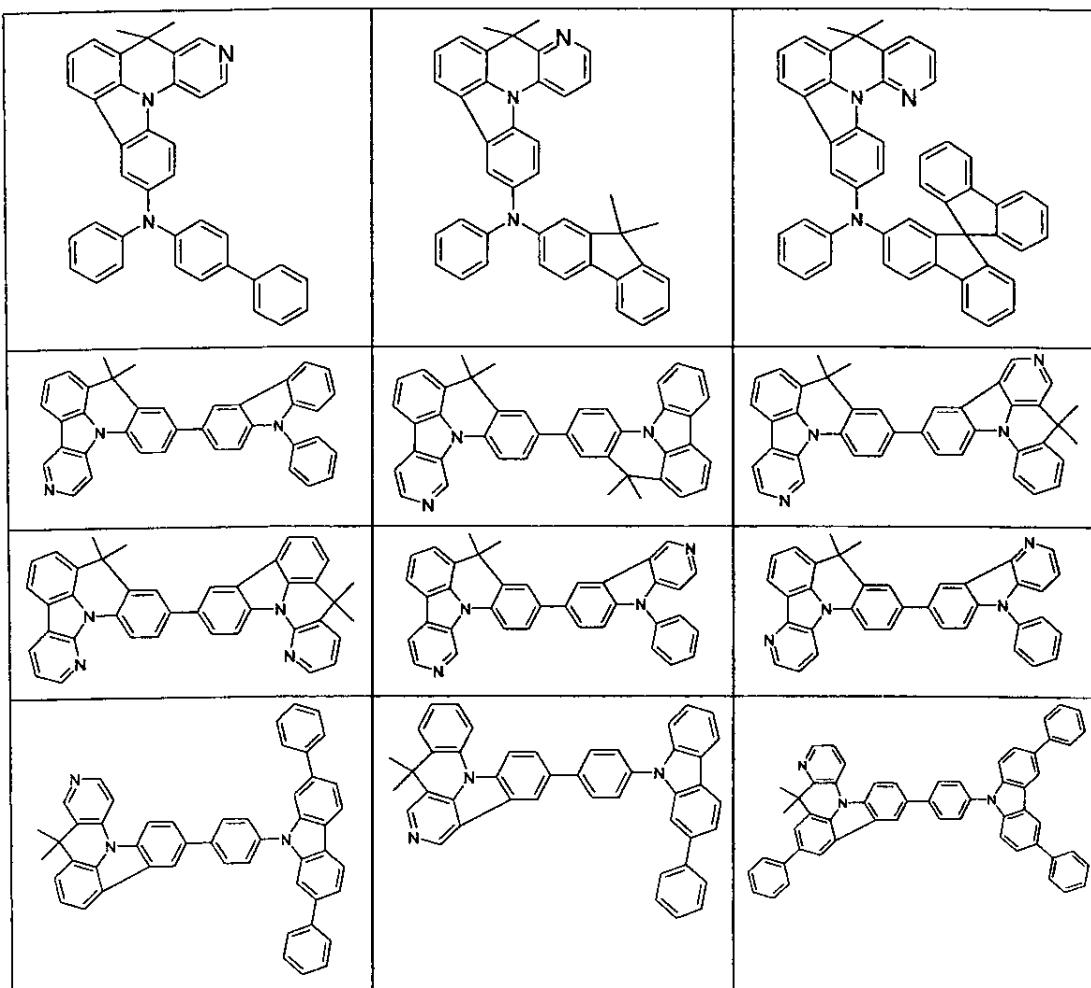
30

40

【化 1 2 - 2 0 】



【化 1 2 - 2 1】



10

20

30

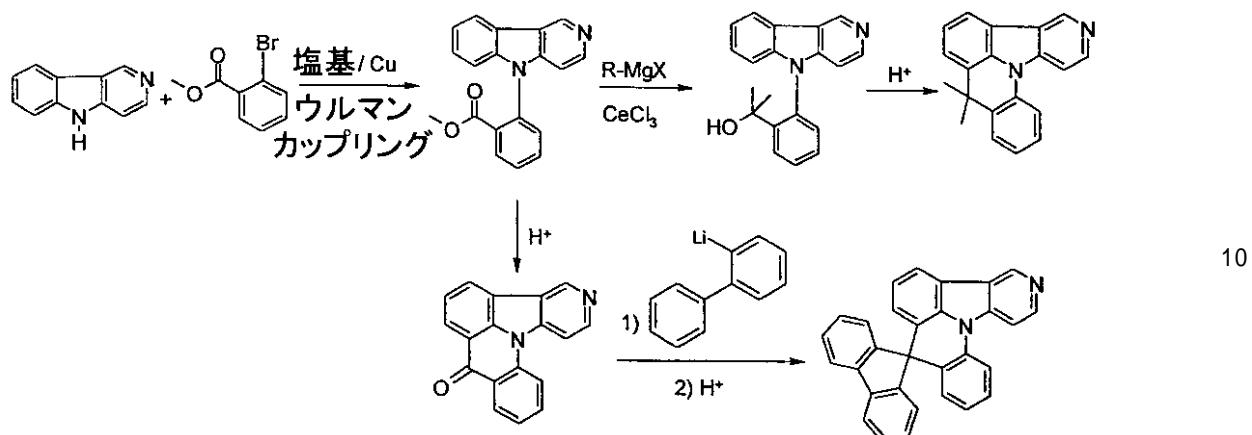
【0069】

本発明による化合物への二個の経路が、H-3、12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリルの物質種を参照して、スキーム1に示される。こうして得られた本発明の化合物は、臭素化等の通常の反応シーケンスと引き続くC-CまたはC-Nカップリング反応(スキーム2)により官能化することができる。ピリジンN原子に関する異性体である化合物は、まったく同様に調製することができる。

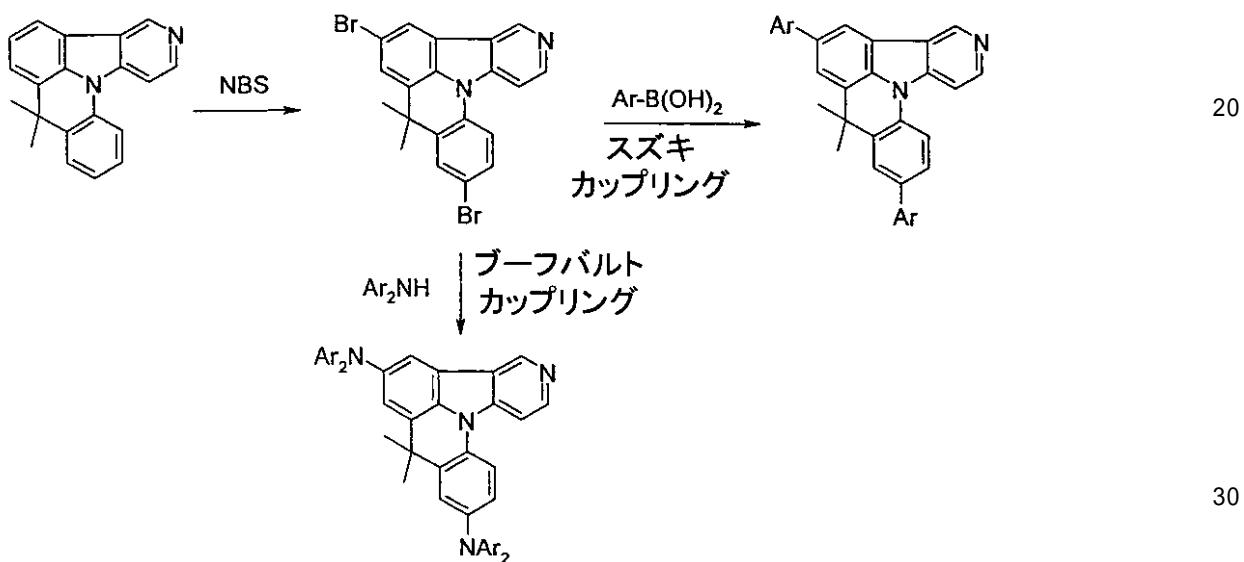
【0070】

スキーム1

【化13】



スキーム2:



【0071】

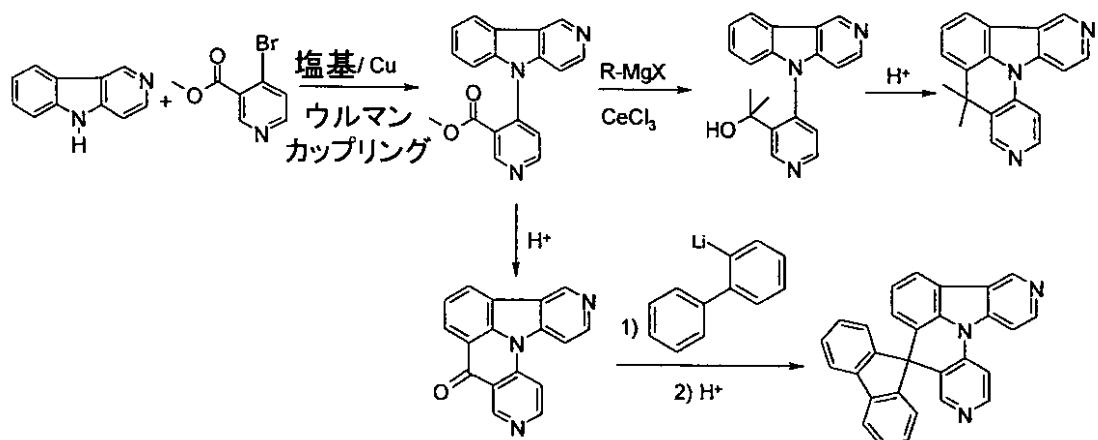
二個のピリジンN原子を含む本発明による化合物は、スキーム3にしたがって得ることができ、ピリジンN原子に関する異性体である化合物は、この経路により調製し、上記に示されるとおりにさらに官能化することができる。

【0072】

スキーム3

40

【化14】



10

【0073】

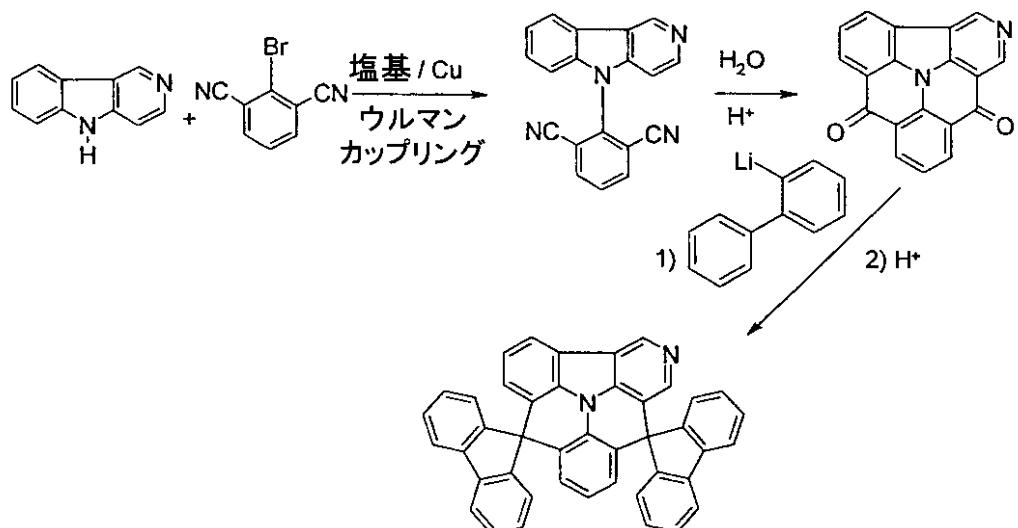
三個のブリッジYを含む本発明による化合物は、スキーム4にしたがって入手することができ、ピリジンN原子に関する異性体である化合物は、この経路により調製し、上記に示されるとおりにさらに官能化することができる。

20

【0074】

スキーム4

【化15】



30

40

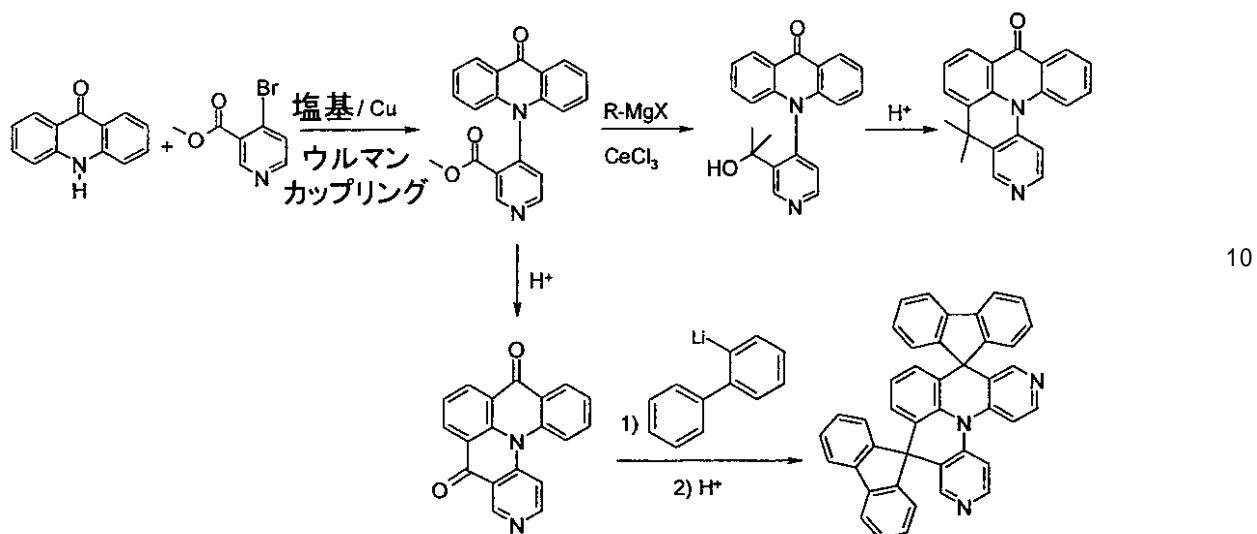
【0075】

本発明による化合物は、同様にアクリドンから出発して得ることができ、上記に記載されたとおりに官能化することができる。（C-CまたはC-Nカップリングに続かれる臭素化）（スキーム5）に入手することができ、ピリジンN原子に関する異性体である化合物は、この経路によっても調製することができる。

【0076】

スキーム5

【化16】



【0077】

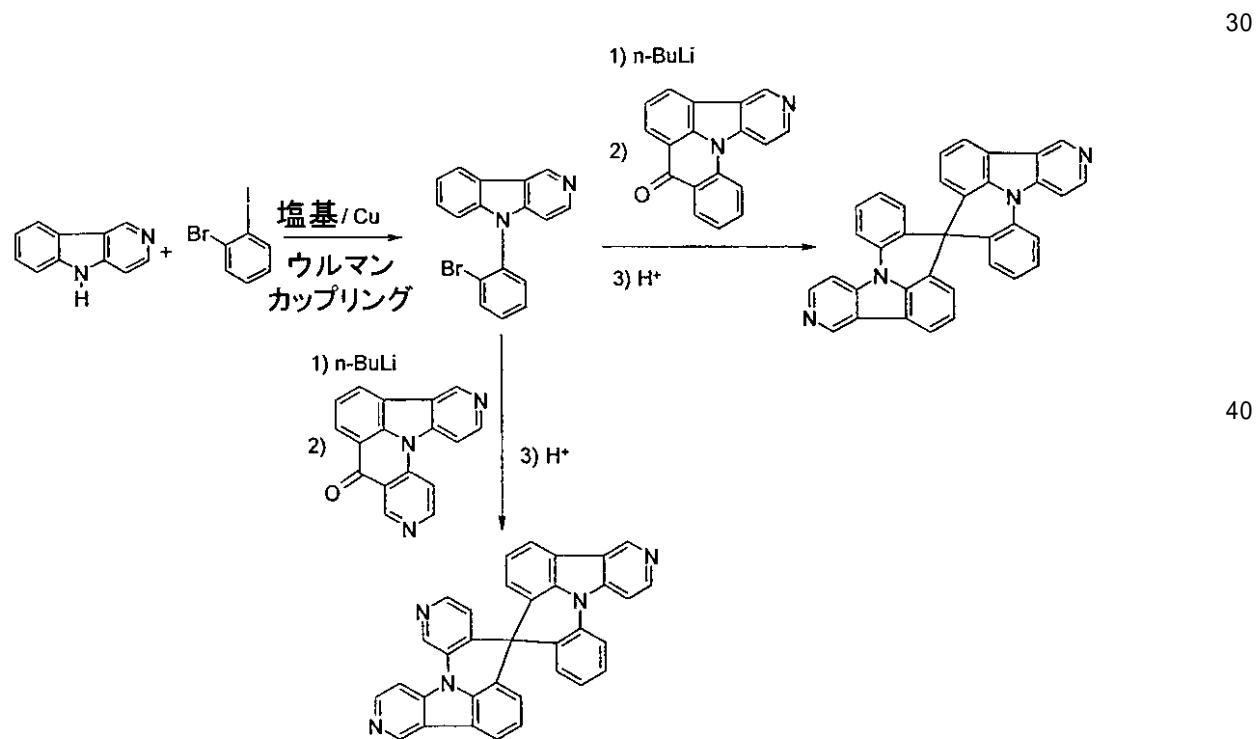
20

スピロC原子を介して結合する本発明による二個の副単位を有する化合物は、スキーム6で示されるシークエンスにより入手することができる。こうして得られた化合物は、同様に、C-CまたはC-Nカップリングに続かれる臭素化によりさらに官能化することができる。ピリジンN原子に関する異性体である化合物は、この経路によっても調製することができる。

【0078】

スキーム6

【化17】



50

【0079】

したがって、本発明は、さらに、以下の反応工程を含む、式(1)、(2)、(3)または(4)の化合物の製造方法に関する。

【0080】

- a) 一個の基Yにより架橋されるだけである骨格の合成、
- b) たとえば、分子内部閉環反応による第2および隨意に第3の基Yの導入、
- c) 隨意に基Rの導入。

【0081】

分子間閉環反応は、特に、分子間フリーデル-クラフツアルキル化である、基Rは、好みしくは、金属触媒カップリング反応により導入される。

10

【0082】

上記記載の本発明による化合物、特に、臭素、沃素、塩素、ボロン酸あるいはボロン酸エステル等の反応性脱離基により、または、オレフィンもしくはオキセタン等の反応性重合可能基により置換された化合物は、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーの調製のためのモノマーとして使用することもできる。ここで、オリゴマー化またはポリマー化は、好みしくは、ハロゲン官能基を介してまたはボロン酸官能基を介してまたは重合可能基を介して実行することができる。さらに、この型の基を介してポリマーを架橋結合することもさらに可能である。本発明による化合物とオリゴマー、ポリマーおよびオリゴマーは、架橋層または非架橋層として使用することができる。

【0083】

20

したがって、本発明は、さらに、一以上の上記言及した本発明による化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたはデンドリマーに関し、一以上の基R、R¹および/またはR²に代わって一以上の結合は、本発明による化合物からポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーへと存在する。したがって、本発明による化合物の結合に応じて、これは、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖を生成するか、または主鎖に結合する。ポリマー、オリゴマーまたはデンドリマーは、共役、部分共役もしくは非共役であってよい。オリゴマーまたはポリマーは、直鎖、分岐鎖もしくは樹状であってよい。上記記載したとおりの同じ選好が、オリゴマー、デンドリマーおよびポリマー中の本発明による化合物の繰り返し単位にあてはまる。

【0084】

30

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明によるモノマーは、さらなるモノマーとホモ重合するか共重合する。好みしいホモポリマーまたはコポリマーは、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の単位が、0.01～99.9モル%、好みしくは、5～90モル%、特に、好みしくは、20～80モル%の割合で存在する。ポリマー骨格を形成する適切で好みしいコモノマーは、フルオレン(たとえば、EP842208もしくはW000/22026にしたがう)、スピロビフルオレン(たとえば、EP707020、EP894107もしくはW006/061181にしたがう)、パラ-フェニレン(たとえば、W092/18552にしたがう)、カルバゾール(たとえば、W004/070772もしくはW004/113468にしたがう)、チオフェン(たとえば、EP1028136にしたがう)、ジヒドロフェナントレン(たとえば、W0 05/014689にしたがう)、シス-およびトランス-インデノフルオレン(たとえば、W04/041901もしくはW0 04/113412にしたがう)、ケトン(たとえば、W005/040302にしたがう)、フェナントレン(たとえば、W005/104264もしくはW007/017066にしたがう)、または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、さらなる単位、たとえば、正孔輸送単位、特に、トリアリールアミン系のもの、および/または電子輸送単位をも含んでもよい。さらに、ポリマーは、共重合された、またはブレンドとして混合されたいずれかの燐光エミッターを含んでもよい。式(1)～(31)および(11a)～(31e)の単位と燐光エミッターの組み合わせは、的確に特に良好な結果を生じる。

40

【0085】

さらに、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、さらに官能化され、そのため拡張された構造に変換されてもよい。ここで、言及されてもよい反応は、

50

アリールボロン酸とのスズキ反応、または一級あるいは二級アミンとのハートウイッグ-ブーフバルト反応である。したがって、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、燐光金属錯体に直接、または他の金属錯体にも結合することもできる。

【0086】

本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物または対応するオリゴマー、ポリマーまたはデンドリマーと少なくとも一つのさらなる化合物を含む混合物に関する。さらなる化合物は、本発明の化合物が、マトリックス材料として使用されるならば、特に、蛍光もしくは燐光ドーパントであることができる。適切な蛍光もしくは燐光ドーパントは、有機エレクトロルミネッセンス素子に関連して、以下に言及され、本発明の混合物のためにも好ましい。さらなる化合物は、本発明の化合物が、正孔輸送または電子輸送化合物であるならば、ドーパントでもあり得る。適切なドーパントは、有機エレクトロルミネッセンス素子に関連して、以下に言及される。

【0087】

溶液からのまたは液相からの加工のために、たとえば、スピンドーティングによるまたは印刷プロセスによる加工のために、本発明の化合物の溶液または調合物が必要である。二以上の溶媒が使用されることが好ましいかもしれない。適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、o-、m-あるいはp-キシレン、メチルベンゾエート、ジメチルアニソール、メシチレン、テトラリン、ペラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサンまたはこれら溶媒の混合物である。

【0088】

したがって、本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物と一以上の溶媒、特に、有機溶媒を含む調合物、特に、溶液、懸濁液またはミニエマルジョンに関する。この型の溶液を調製することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、W002/072714、W003/019694およびそこに引用された文献に記載されている。

【0089】

本発明の化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーは、電子素子での使用に適している。ここで、電子素子は、少なくとも一つの有機化合物を含む少なくとも一つの層を含む素子を意味するものと解される。しかしながら、素子は、無機材料または無機材料から完全に構築された層をも含んでもよい。

【0090】

したがって、本発明は、さらになお、少なくとも一つの上記言及した本発明の化合物、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーを含む電子素子に関する。

【0091】

したがって、本発明は、さらになお、少なくとも一つの上記言及した本発明の化合物、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーを含む電子素子に関する。上述した選好は、同様に、電子素子にあてはまる。

【0092】

電子素子は、好ましくは、有機エレクトロルミネセンス素子(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)、有機太陽電池(O-SC)、有機光学検査素子、有機光受容器、有機電場消光素子(O-FQD)、発光電子化学電池(LEC)および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素子」(D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4)より成る群から選ばれるが、好ましくは、有機エレクトロルミネセンス素子(OLED、PLED)、特に、好ましくは、燐光OLEDである。

【0093】

有機エレクトロルミネセンス素子は、カソード、アノードおよび少なくとも一つの発光層を含む。これらの層とは別に、さらなる層、たとえば、各場合に、一以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔障壁層、電子輸送層、電子注入層、励起子障壁層、電子障壁層および/または電荷生成層を含む。たとえば、励起子障壁機能を有する中間層も、同様に二個の

10

20

30

40

50

発光層の間に導入することもできる。しかしながら、これらの層の夫々は、必ずしも存在する必要がないことに留意する必要がある。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層または複数の発光層を含んでもよい。複数の発光層が存在するならば、これらは、好ましくは、380 nm ~ 750 nm間に全体で複数の最大発光を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光若しくは燐光を発することができる種々の発光化合物が、発光層に使用される。特に、好ましいのは、3個の発光層を有する構造であり、ここで、その3層は青色、緑色及びオレンジ色もしくは赤色発光を呈する（基本構造については、例えば、WO 05/011013参照。）。これらは、蛍光および燐光発光が互いに組み合わせられる蛍光および燐光発光層またはハイブリッドシステムでもよい。

【0094】

10

上記示される具体例にしたがう本発明による化合物は、その正確な構造に応じて、種々の層に使用することができる。好ましいものは、式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物を、その正確な置換に応じて、蛍光もしくは燐光エミッター、特に、燐光エミッターのためのマトリックス材料として、および/または正孔障壁層中および/または電子輸送層中に、および/または電子障壁層もしくは励起子障壁層中に、および/または正孔輸送層中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。上記に示される好ましい具体例は、有機電子素子中の材料の使用にもあてはまる。

【0095】

本発明の好ましい具体例では、式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物は、発光層中で、蛍光もしくは燐光化合物、特に、燐光化合物のためのマトリックス材料として使用される。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層もしくは複数の発光層を含み、ここで、少なくとも一つの発光層は、少なくとも一つの本発明による化合物をマトリックス材料として含む。

20

【0096】

式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物が、発光層中で、発光化合物のためのマトリックス材料として使用されるならば、好ましくは、一以上の燐光材料（三重項エミッター）と組み合わせて使用される。本発明の意味での燐光発光は、比較的高いスピノ多重度、すなわち、スピノ状態 > 1 の励起状態から、特に、励起三重項状態からのルミネッセンスを意味するものと解される。本発明の目的のために、すべてのルミネッセンス遷移金属錯体およびすべてのルミネッセンスランタノイド錯体、特に、すべてのイリジウム、白金および銅錯体が燐光化合物とみなされるべきである。

30

【0097】

式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物と発光化合物の混合物は、エミッターとマトリックス材料を含む全混合物を基礎として、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物を99～1 vol%、好ましくは、98～10 vol%、特に、好ましくは、97～60 vol%、特に、95～80 vol%を含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリックス材料を含む全混合物を基礎として、エミッターを1～99 vol%、好ましくは、2～90 vol%、特に、好ましくは、3～40 vol%、特に、5～20 vol%を含む。

【0098】

40

本発明のさらに好ましい具体例は、式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物の、さらなるマトリックス材料と組み合わせての燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用である。式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物と組み合わせて使用することのできる、特に、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627もしくはWO 10/006680にしたがう芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドまたは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP (N,N-ビスカルバゾリルビフェニル) または、WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 08/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、未公開出願DE 102009023155.2もしくはDE 102

50

009031021.5にしたがうインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/137725にしたがうバイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 05/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 06/117052にしたがうアザカルバゾールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 10/015306、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 09/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 10/054729にしたがうジアザシロールもしくはテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO 10/054730にしたがうジアザホスホール誘導体またはたとえば、US 2009/0136779もしくは未公開出願DE 102009048791.3にしたがう架橋カルバゾール誘導体である。通常のエミッターより、より短い波長で発光するさらなる燐光エミッターが、同様に、コホストとして混合物中に存在してもよい。

【0099】

適切な燐光発光化合物（三重項エミッター）、特に、好ましくは、可視域で適切な励起により発光する化合物は、加えて、20より大きい原子番号、好ましくは、38～84の原子番号、特に、好ましくは、56～80の原子番号を有する少なくとも一つの原子、特に、この原子番号を有する金属を含む。使用される燐光発光エミッターは、好ましくは、銅、モリブデン、タンゲステン、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。

【0100】

上記のエミッターの例は、WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US2005/0258742、WO 09/146770、WO 10/015307、WO 10/031485、WO 10/054731、WO 10/054728およびWO 10/086089により明らかにされている。また適切なものは未公開出願DE 102009011223.5およびDE 102009013041.1にしたがう錯体である。一般的には、燐光発光OLEDのために先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が適切であり、当業者は進歩性を必要とすることなく、更なる燐光発光化合物を使用することができよう。

【0101】

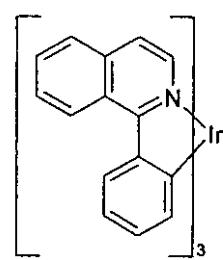
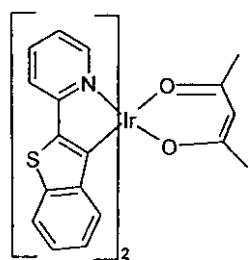
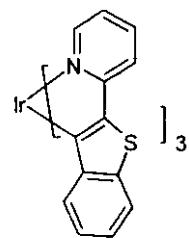
適切な燐光化合物の例は、以下の表に挙げられる。

10

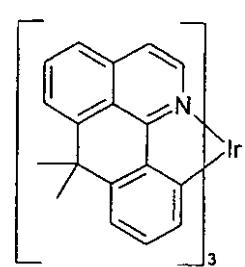
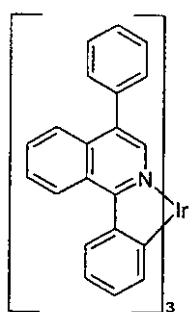
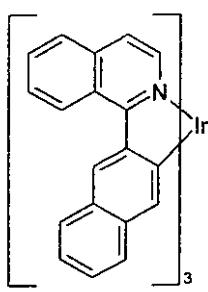
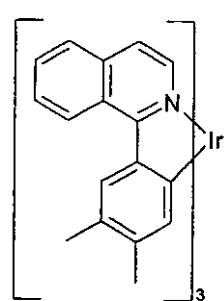
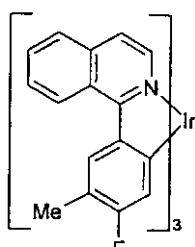
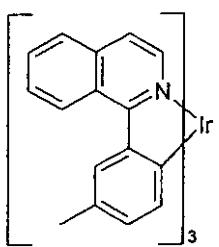
20

30

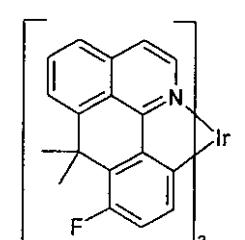
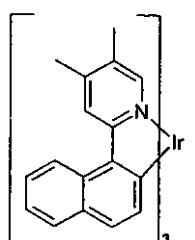
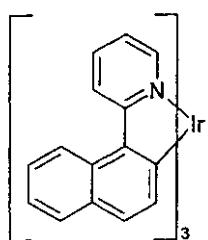
【化 1 8 - 1】



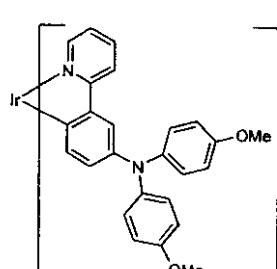
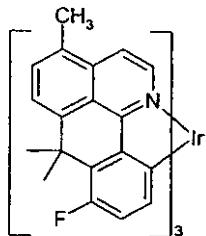
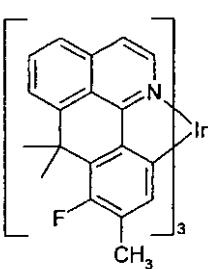
10



20

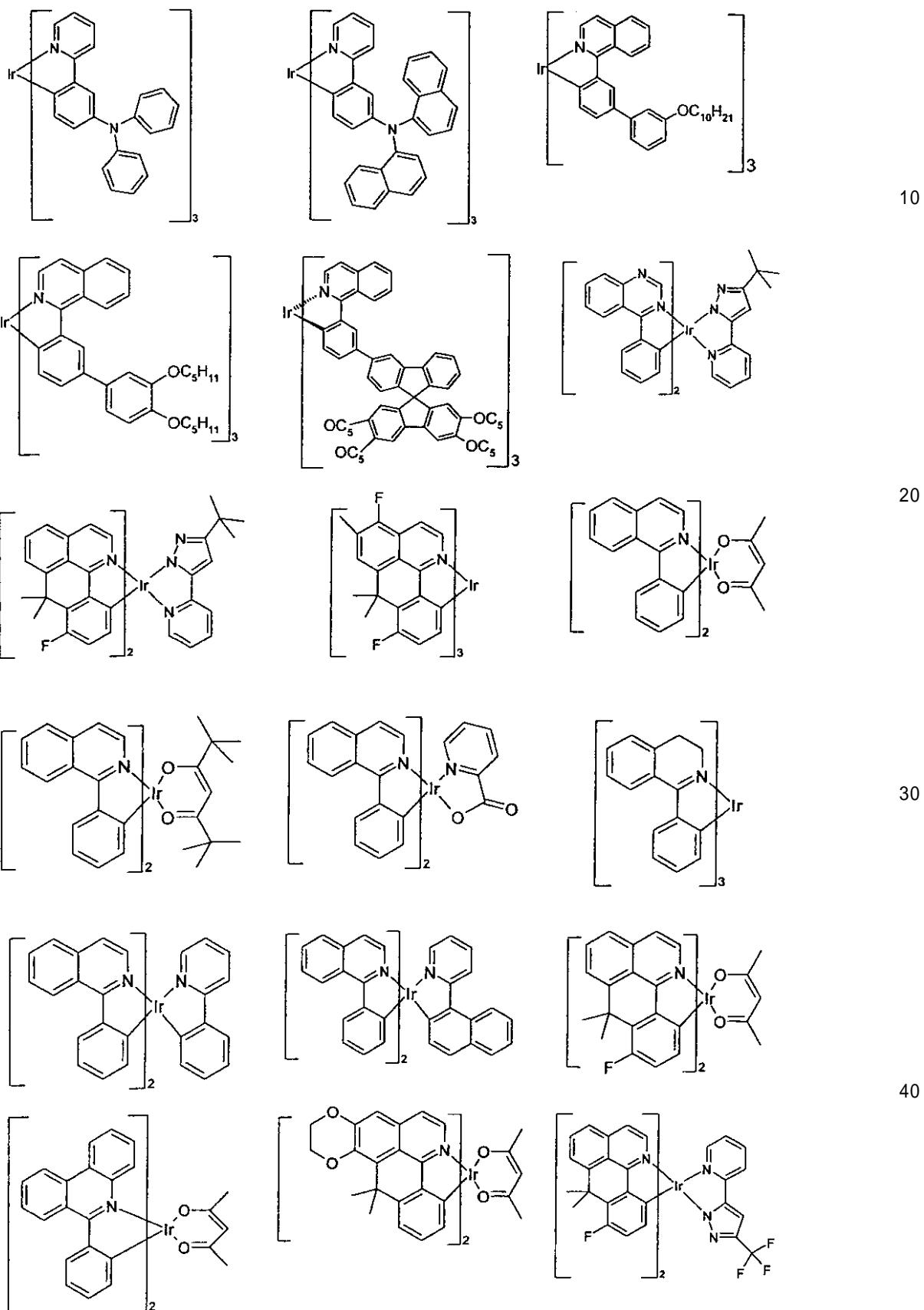


30

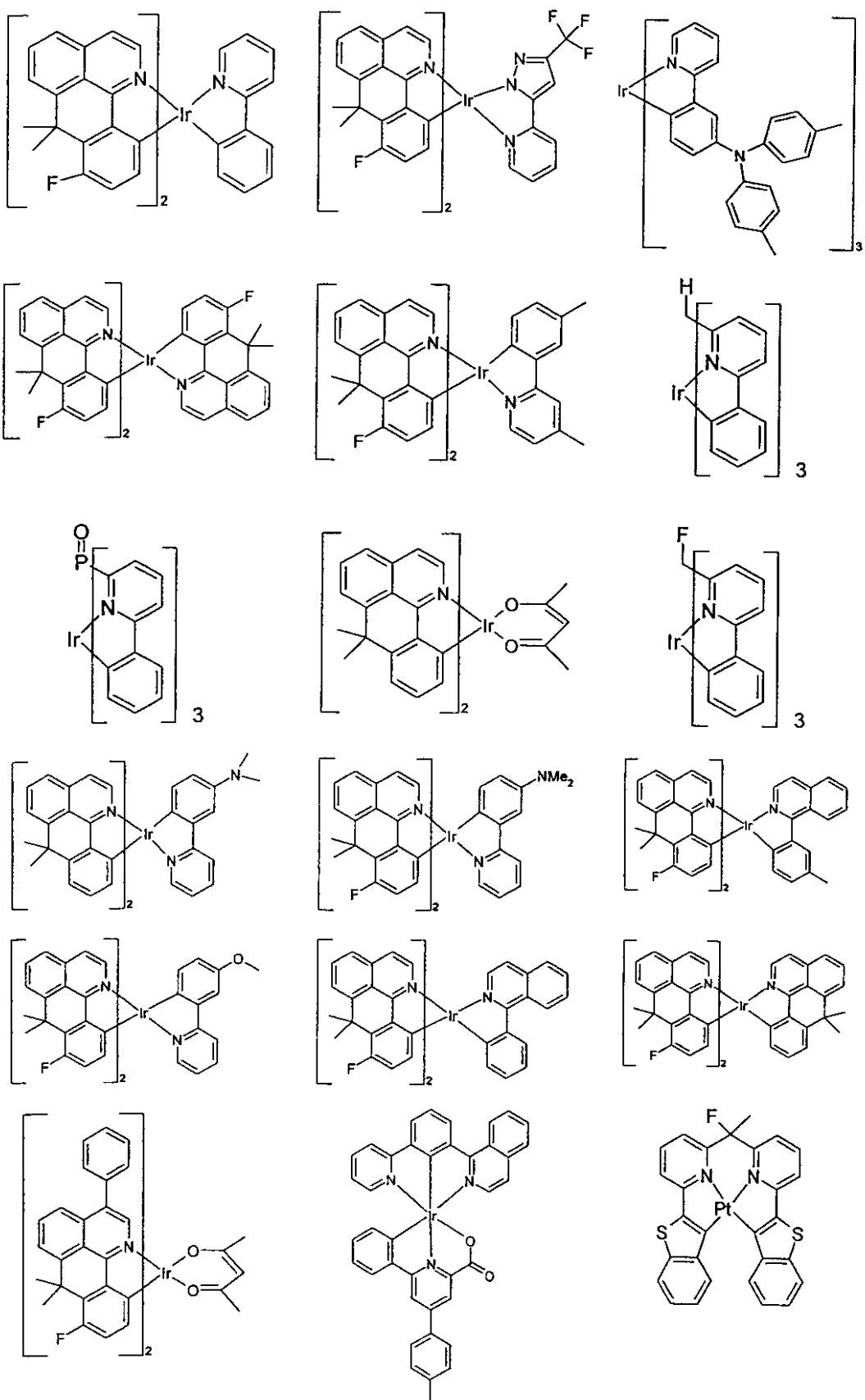


40

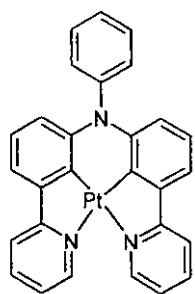
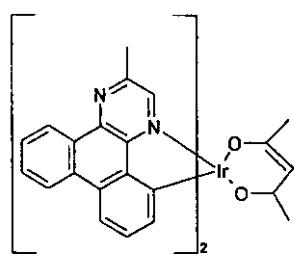
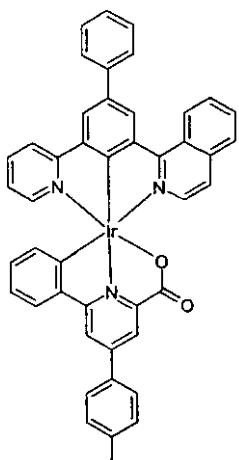
【化 1 8 - 2 】



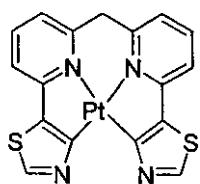
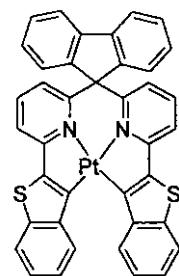
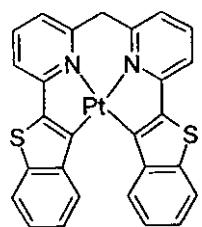
【化 1 8 - 3 】



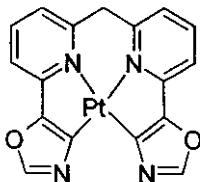
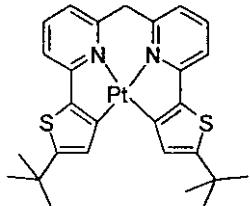
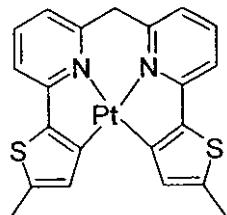
【化 1 8 - 4 】



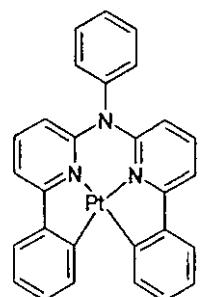
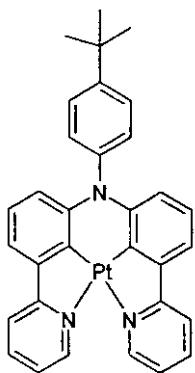
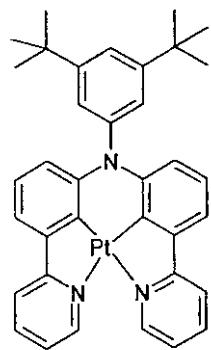
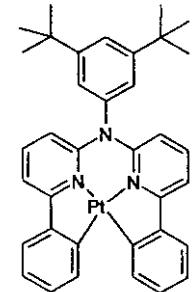
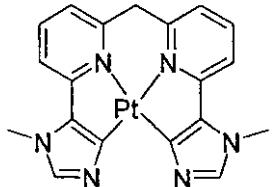
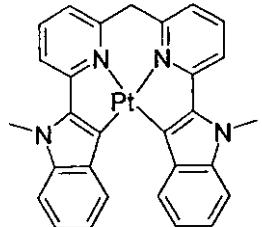
10



20

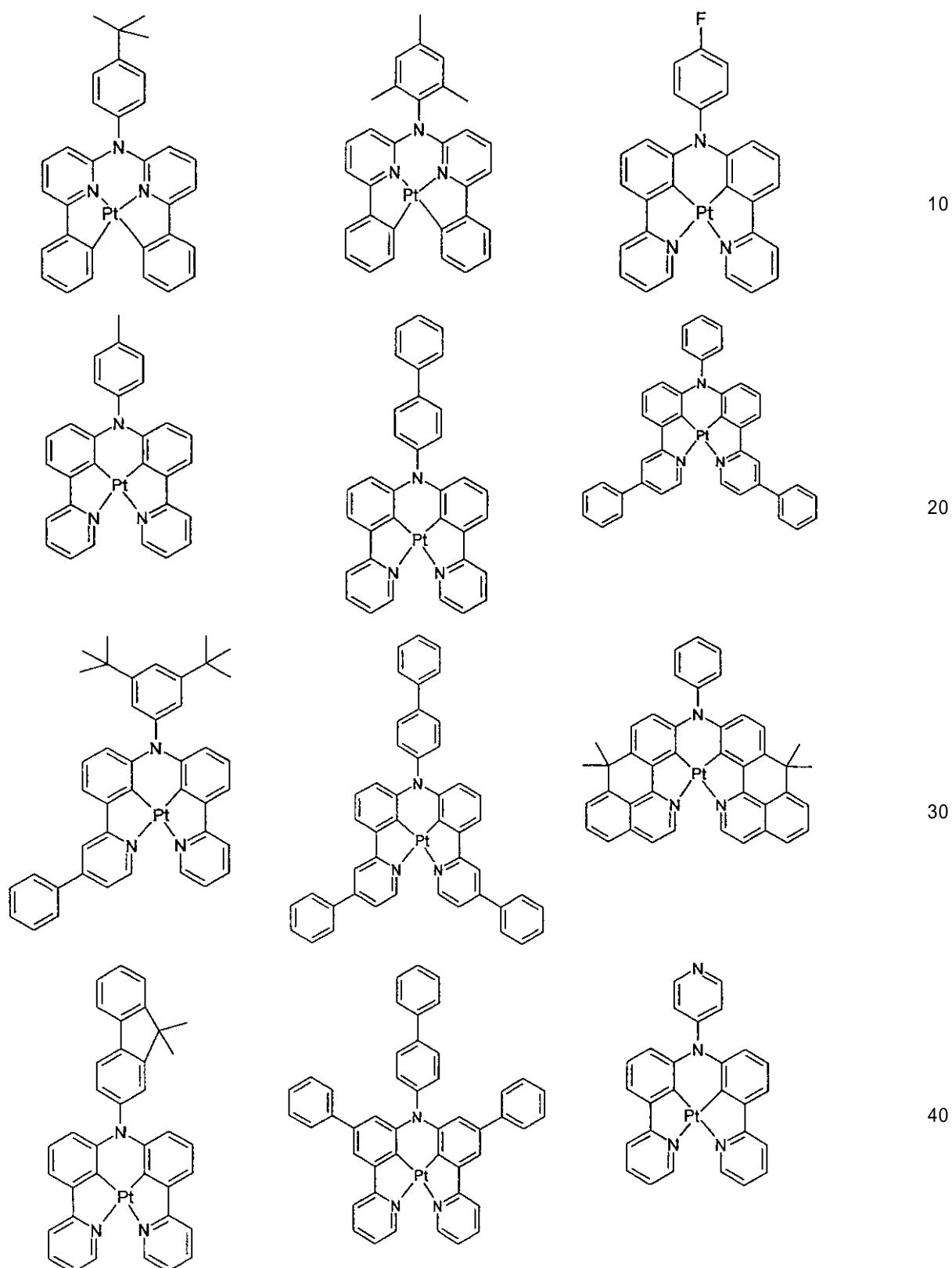


30

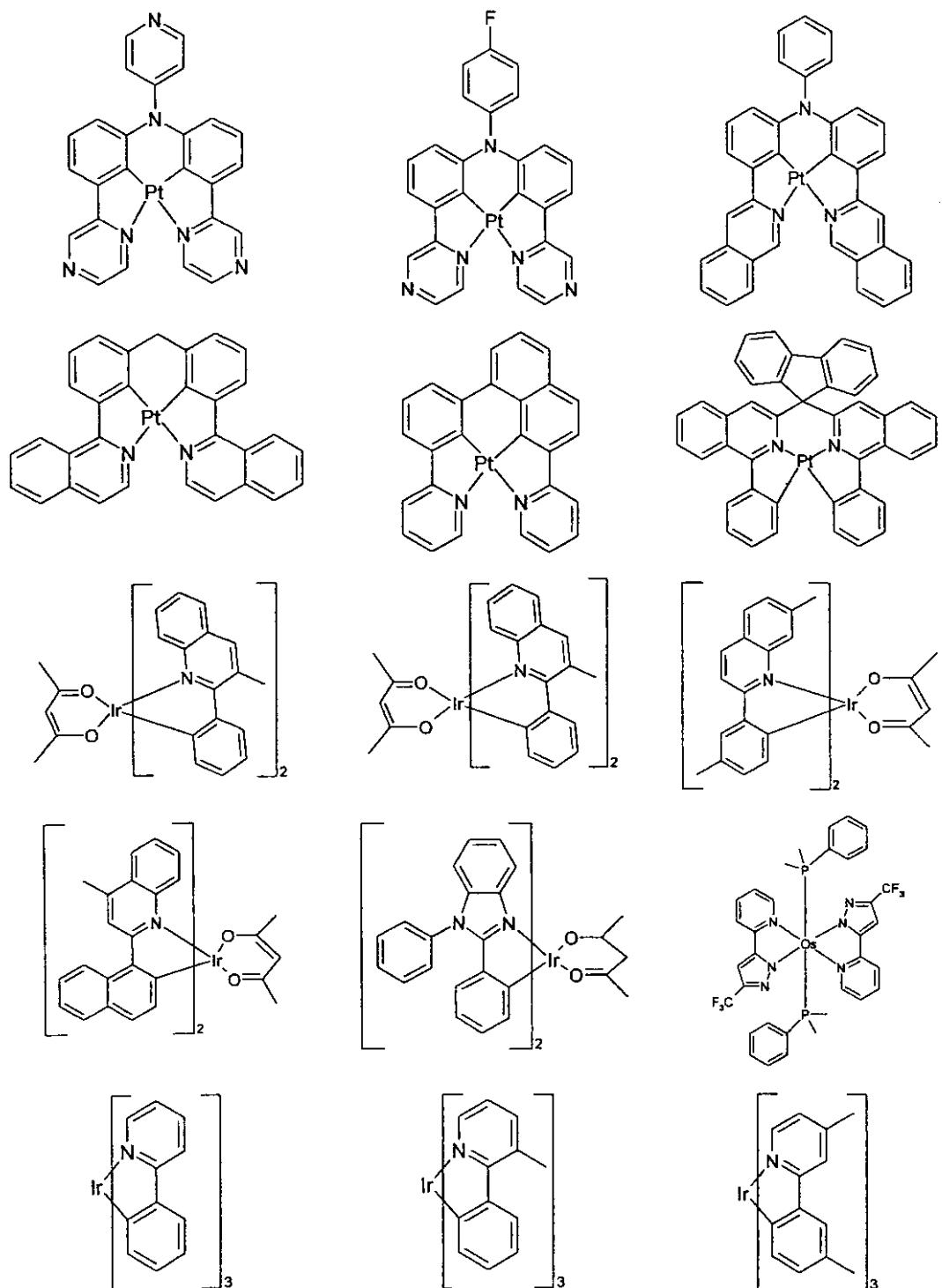


40

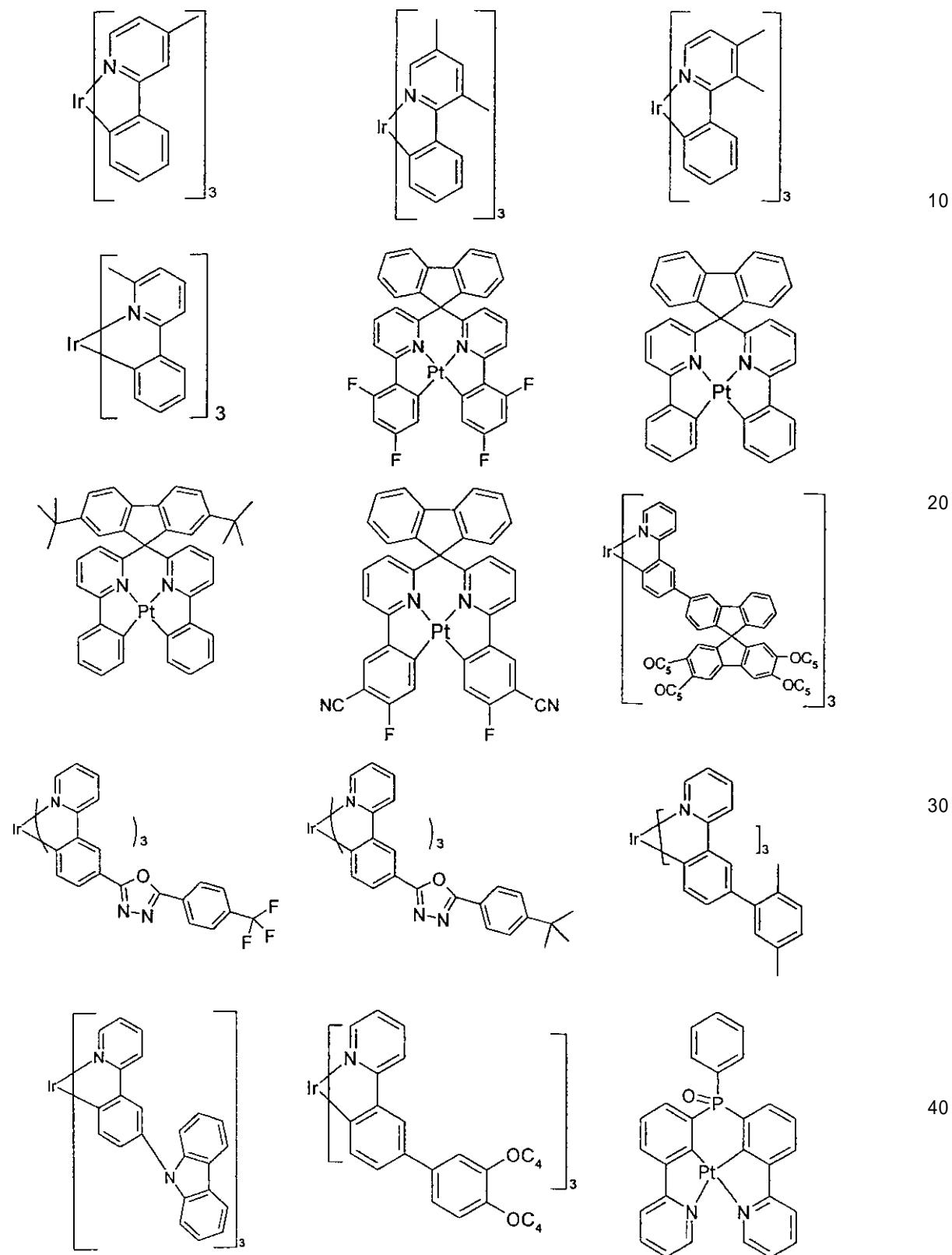
【化 18 - 5】



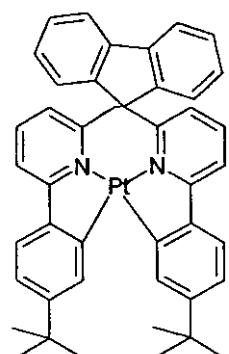
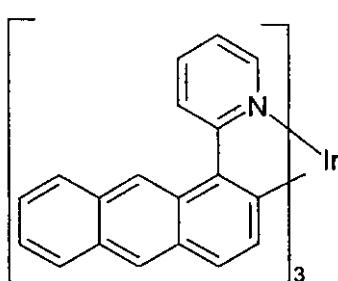
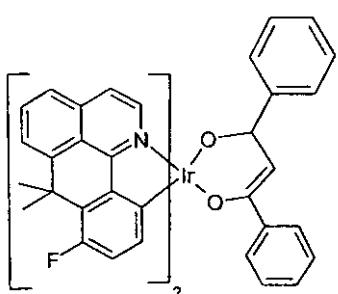
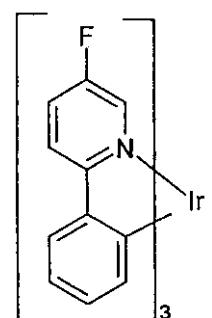
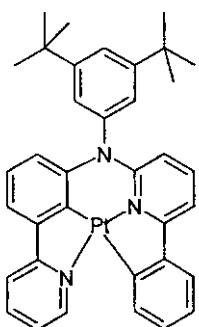
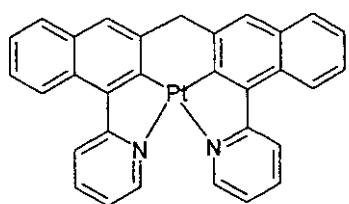
【化 18 - 6】



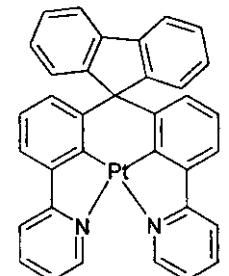
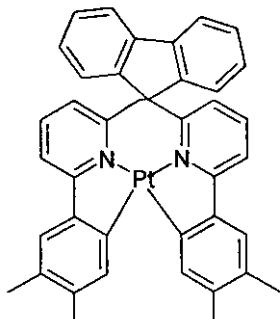
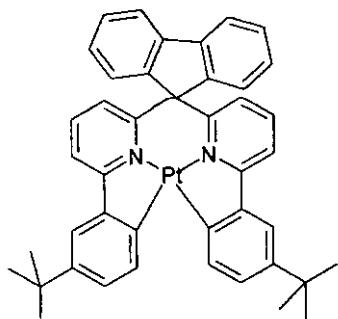
【化 1 8 - 7】



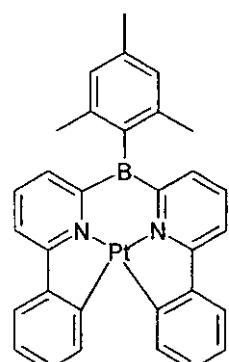
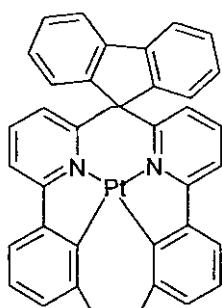
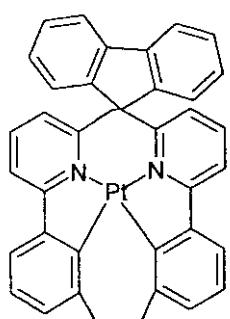
【化 18 - 8】



20

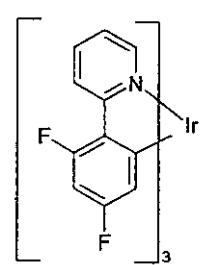
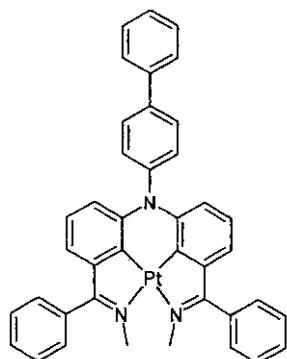
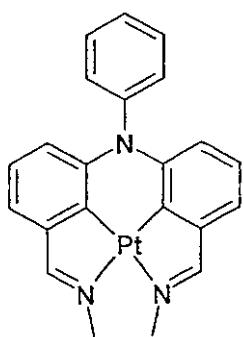


30

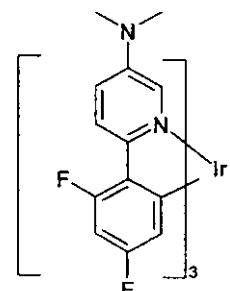
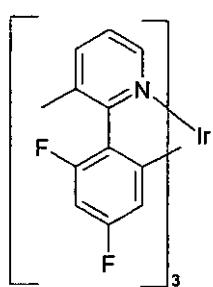
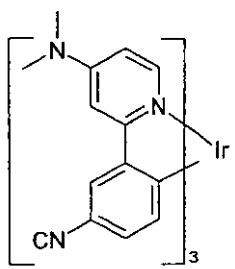


40

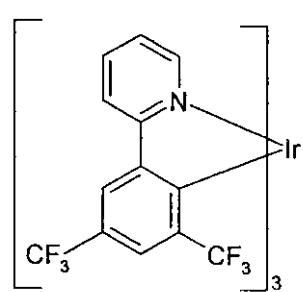
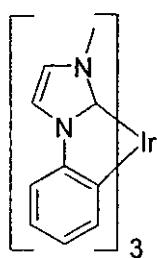
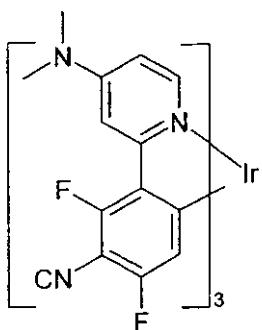
【化 1 8 - 9 】



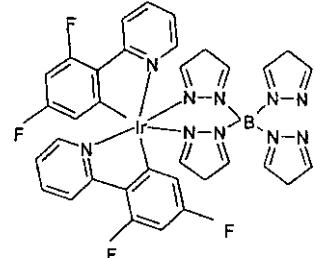
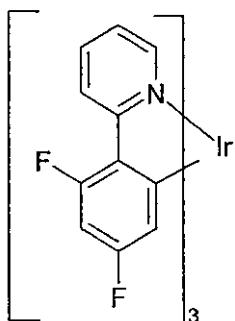
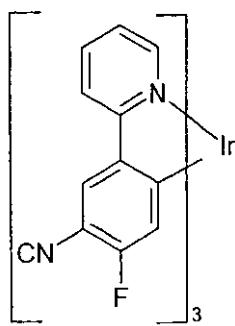
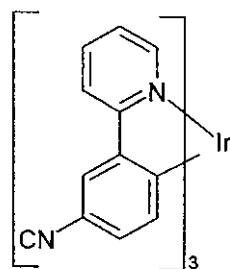
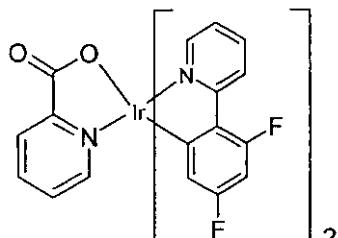
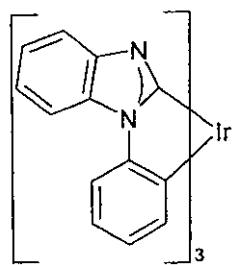
10



20

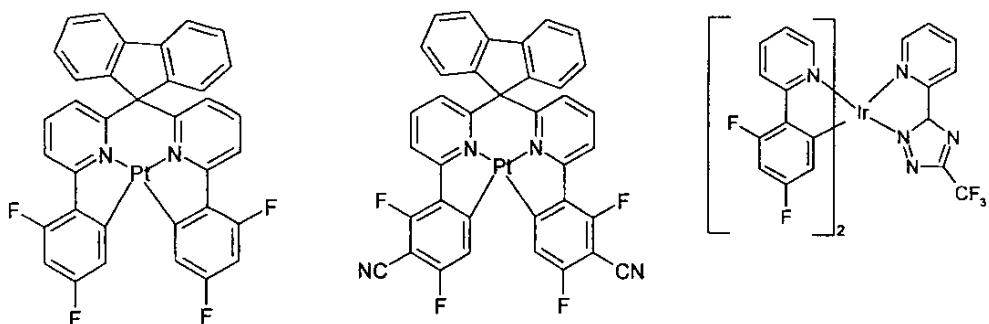


30

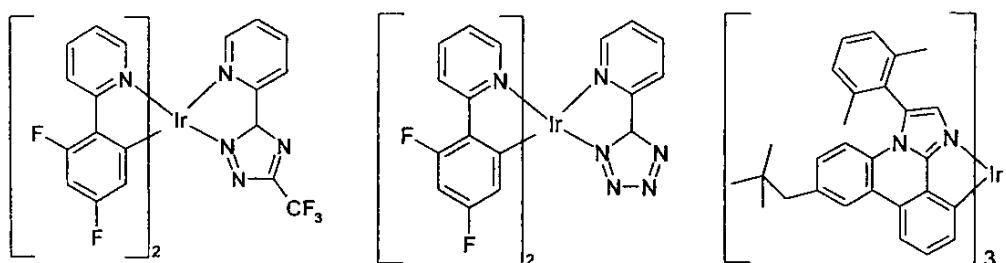


40

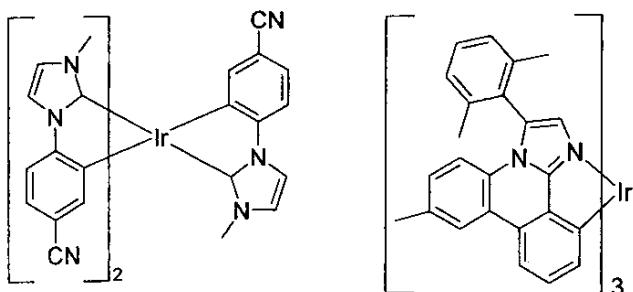
【化 1 8 - 1 0 】



10



20



30

【 0 1 0 2 】

本発明のさらなる具体例では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、別の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔障壁層および/または電子輸送層を含まず、たとえば、WO 05/053501に記載されるとおり、発光層は、正孔注入層もしくはアンードに直接隣接し、および/または発光層は、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直接隣接する。さらに、たとえば、WO 09/030981に記載されるとおり、発光層中の金属錯体に同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接して、正孔輸送もしくは正孔注入材料として使用することも可能である。

【 0 1 0 3 】

本発明のさらなる好ましい具体例では、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、電子輸送もしくは電子注入層中で電子輸送材料として使用される。ここで、少なくとも一つの置換基RもしくはR¹、特に、Rは、好ましくは、上記言及した式(32)～(53)の構造から、好ましくは、選ばれる。ここで、発光層は、蛍光もしくは燐光であってよい。化合物が電子輸送材料として使用されるならば、たとえば、Liq(リチウムヒドロキシキノリナート)等のアルカリ金属錯体でドープされることが好ましいかもしれない。

【 0 1 0 4 】

本発明のなおさらによい具体例では、式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、正孔障壁層中で使用される。ここで、少なくとも一つの置換基RもしくはR¹、特に、Rは、好ましくは、上記言及した式(32)～(53)の構造から、好

40

50

ましくは、選ばれる。正孔障壁層は、カソード側で発光層に直接隣接する層を意味するものと解される。

【0105】

式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、さらに、正孔障壁層中もしくは電子輸送層中の双方で、また発光層中のマトリックスとして使用することもできる。ここで、使用される材料は、同一でも異なってもよい。ここで、少なくとも一つの置換基RもしくはR¹、特に、Rは、好ましくは、上記言及した式(32)～(53)の構造から、好ましくは、選ばれる。

【0106】

本発明のなおさらなる具体例では、式(1)～(31)または(11a)～(31e)の化合物は、正孔輸送層中もしくは正孔注入層中もしくは電子障壁層あるいは励起子障壁層中で使用される。ここで、少なくとも一つの置換基RもしくはR¹、特に、Rは、好ましくは、上記言及した式(54)～(67)の構造から、好ましくは、選ばれる。

10

【0107】

式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、さらに、正孔輸送層中もしくは正孔注入層中の双方で、電子障壁層あるいは励起子障壁層中でまた発光層中のマトリックスとして使用することもできる。ここで、使用される材料は、同一でも異なってもよい。

【0108】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる層では、先行技術にしたがって通常使用されるすべての材料を使用することができる。したがって、当業者は、発明性を要することなく、本発明による式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物と組み合わせて、有機エレクトロルミネッセンス素子のために知られたすべての材料を使用することができる。

20

【0109】

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

【0110】

30

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

【0111】

更に、好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンドローティングにより、もしくは、たとえば、インクジェット印刷、LITI(光誘起熱画像化、熱転写印刷)、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。たとえば、適切な置換により得られた可溶性の化合物が、この目的のために必要である。これらのプロセスは、オリゴマー、デンドリマーおよびポリマーのために、特に、適切である。

40

【0112】

たとえば、一以上の層が溶液から適用され、一以上のさらなる層が気相堆積により適用されるハイブリッドプロセスも可能である。したがって、たとえば、溶液から発光層を適用し、気相堆積により電子輸送を適用することができる。

【0113】

これらのプロセスは、当業者に一般的に知られており、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を、発明性を要することなく適用することができる。

50

【0114】

本発明による化合物と本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、先行技術を凌駕する以下の驚くべき優位性により特徴付けられる。

【0115】

1. 本発明による化合物または式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、蛍光もしくは発光エミッターのためのマトリックス材料として使用され、非常に高い効率と長い寿命をもたらす。これは、特に、化合物が発光エミッターのためのマトリックス材料として使用されるときに、あてはまる。

【0116】

2. 本発明による化合物または式(1)～(31)および(11a)～(31e)の化合物は、赤色および緑色発光化合物のためのマトリックスのみならず、特に、青色発光化合物のためのマトリックスとして適している。

【0117】

3. 升華で部分的もしくは完全な熱分解を受ける先行技術にしたがう多くの化合物に対して、本発明による化合物は、高い熱安定性を有する。

【0118】

4. 本発明による化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子に使用され、高い効率と低い使用電圧での急峻な電流/電圧曲線をもたらす。

【0119】

5. 本発明による化合物は、電子輸送材料または正孔輸送材料としての使用において、有機エレクトロルミネッセンス素子の効率、寿命と駆動電圧に関して非常に良好な特性をもたらす。

【0120】

これらの上記優位性は、その他の電子特性を損なうことはない。

【0121】

本発明は、次の例により詳細に説明されるが、それにより限定することを望むものではない。当業者は、発明性を要することなく、開示された範囲全体を実行し、本発明による化合物をさらに調製し、それらを電子素子で使用し、本発明によるプロセスを使用するために説明を使用することができるだろう。

【0122】

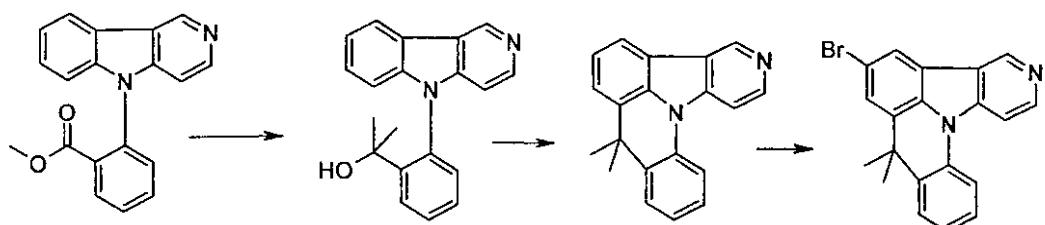
[例]

以下の合成は、他に断らない限り、保護ガス雰囲気下で行われる。出発物質は、アルドリッヂ(ALDRICH)またはABC Rから購入することができ、文献の手順にしたがって、得ることができる。各場合に化合物に対する番号は、CAS番号を示す。

【0123】

例1：6-ブロモ-8,8-ジメチル-8H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン

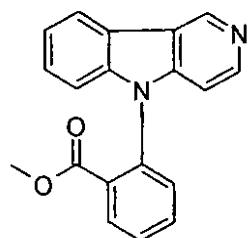
【化19】



【0124】

1a) メチル2-ピリド[4,3-b]インドール-5-イルベンゾエート

【化20】



10

【0125】

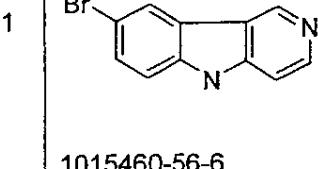
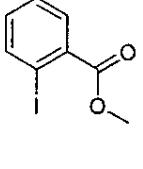
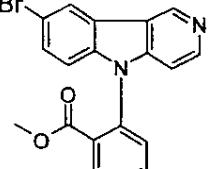
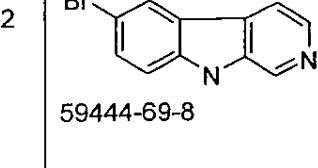
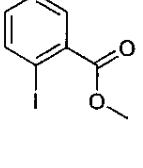
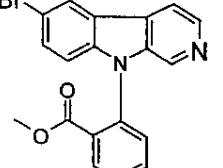
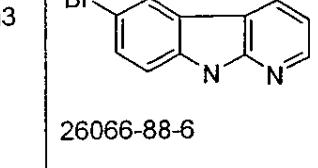
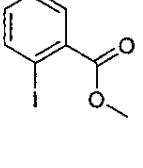
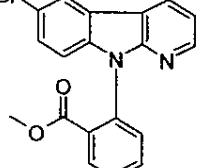
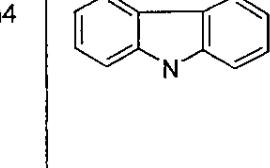
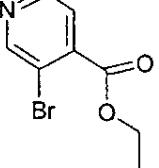
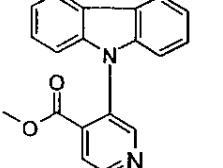
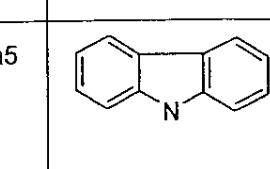
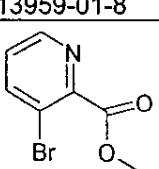
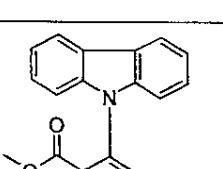
300 ml の DHF 中の 16.8 g (100 ミリモル) の 5H-ピリド [4,3-b] インドール [244-69-9]、28.8 g (110 ミリモル) の メチル2-ヨードベンゾエート [610-97-9]、34.6 g (250 ミリモル) の 炭酸カリウム、6.4 g (100 ミリモル) の 銅粉末と 100 g の ガラスビーズ (直径 3 mm) の 混合物が、130°で 24 時間 搅拌される。冷却後、混合物は、短セライトベッドでろ過され、ベッドは DMF ですすぐれ、DMF は 真空除去される。残留物は、500 ml の ジクロロメタン 中に 溶解され、溶液は、200 ml の 0.5 N 水酸化ナトリウムで その度毎に 三度 洗浄され、硫酸マグネシウムで 乾燥される。ジクロロメタンの 真空除去後、残留物は 酢酸エチル から 一度 再結晶化され、真空 乾燥される (p = 0.1 mbar、T = 60°)。収率：19.3 g (64 ミリモル)、64%、純度 97% (1H-NMR)。

20

【0126】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化 2 1 - 1】

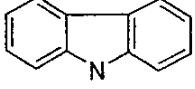
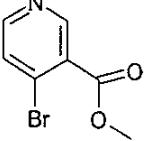
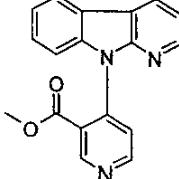
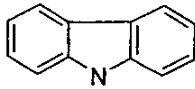
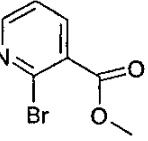
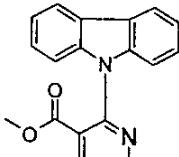
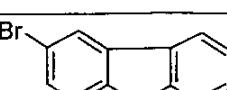
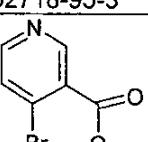
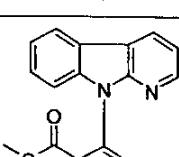
| 例 | 出発物質1 | 出発物質2 | 生成物 | 収率 |
|-----|---|---|--|-----|
| 1a1 |  1015460-56-6 |  |  | 60% |
| 1a2 |  59444-69-8 |  |  | 58% |
| 1a3 |  26066-88-6 |  |  | 52% |
| 1a4 |  |  13959-01-8 |  | 78% |
| 1a5 |  |  53636-56-9 |  | 39% |

10

20

30

【化21-2】

| | | | | |
|-----|---|---|--|-----|
| 1a6 |  |  |  | 66% |
| 1a7 |  |  |  | 53% |
| 1a8 |  |  |  | 69% |

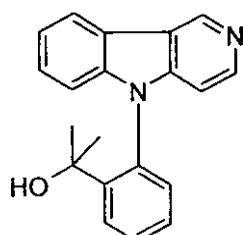
10

20

【0127】

1b) 2-(2-ピリド[4,3-b]インドール-5-イルフェニル)プロパン-2-オル

【化22】



30

【0128】

500m1のTHFが、氷冷された14.8g(60ミリモル)の無水塩化セリウム(III)に添加される。この混合物は、室温で5時間攪拌され、100m1のTHF中の15.1g(50ミリモル)のメチル2-ピリド[4,3-b]インドール-5-イルベンゾエート溶液が、ついで滴下される。反応混合物は-5まで冷却され、THF中の150m1(150ミリモル)の臭化メチルマグネシウムの1N溶液が滴下され、混合物はさらに30分間攪拌され、ついで、攪拌により室温まで暖められる。反応混合物は、引き続き-5まで再冷却され、過剰のグリニヤ-ル試薬は、100m1のメタノールの滴下によりクエンチされる。THF/メタノール混合物は、真空除去され、残留物はジクロロメタンで50m1にされ、200m1の飽和炭酸水素ナトリウム溶液が添加され、混合物はさらに30分間攪拌され、有機相が分離され、100m1の飽和塩化ナトリウム溶液で一度洗浄される。ジクロロメタンの除去後、残留物は真空乾燥される($p = 0.1\text{ mbar}$ 、 $T = 30$)。収率: 10.9g(36ミリモル)、72%、純度97%($^1\text{H-NMR}$)。

40

【0129】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化23】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|-----|------|-----|-----|
| 1b1 | | | 73% |
| 1b2 | | | 70% |
| 1b3 | | | 65% |

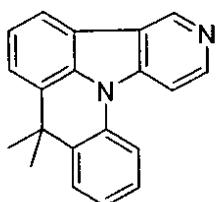
10

20

【0130】

1c) 8,8-ジメチル-*H*-3,12b-ジアザベンゾ[*a*]アセアントリレン

【化24】



30

【0131】

15 ml のメタンスルホン酸と 15 g のポリ磷酸の混合物が、攪拌（室温で 24 時間）によりホモジナイズされる。この混合物は、300 ml のジクロロメタン中の 9.1 g (30 ミリモル) の 2-(2-ピリド[4,3-b]インドール-5-イルフェニル)-プロパン-2-オルの -20 に冷却された激しく攪拌された溶液に、30 分間にわたり滴下される。混合物は、引き続き -20 で 1 時間攪拌され、冷却バッヂは除去され、反応混合物はゆっくりと室温まで暖められ、室温でさらに 1 時間攪拌され、ついで、500 g の氷上に注がれる。混合物は、2 N 水酸化ナトリウム溶液の添加により pH = 9 に調整され、有機相が分離され、硫酸マグネシウムで乾燥される。溶媒の真空除去後、残留物はトルエン：エタノールから再結晶化される。収率：6.8 g (24 ミリモル)、80%、純度 99% (¹H-NMR)。

40

【0132】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化25】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|-----|------|-----|-----|
| 1c1 | | | 59% |
| 1c2 | | | 72% |
| 1c3 | | | 78% |

10

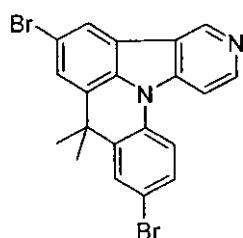
20

【0133】

例2: 8,8-ジメチル-6,10-ビス[1,1';3'1'']-ターフェニル-5'-イル-8H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン

2a) 6,10-ジブロモ-8,8-ジメチル-H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン

【化26】



30

【0134】

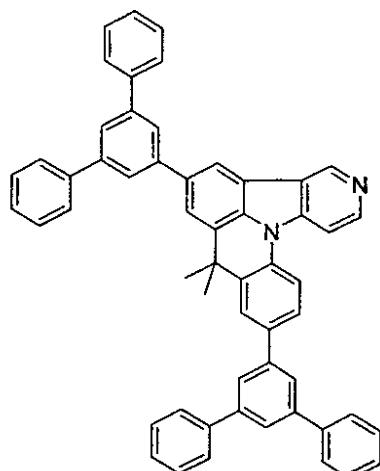
200m1のDMF中の28.4g(100ミリモル)の8,8-ジメチル-H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン、36.5g(205ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドの混合物が、80で16時間攪拌される。冷却後、100m1のエタノールが添加され、沈殿した固体物は吸引ろ過され、50m1の0エタノールで三度洗浄され、真空乾燥される(p=0.1mbar、T=60)。収率: 16.3g(64ミリモル)、77%、純度98%(¹H-NMR)。

40

【0135】

2b) 8,8-ジメチル-6,10-ビス[1,1';3'1'']-ターフェニル-5'-イル-8H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン

【化27】



10

【0136】

13.3 g (30ミリモル) の6,10-ジブロモ-8,8-ジメチル-H-3,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン、24.7 g (90ミリモル) の[1,1';3'1'']ターフェニル]-5'-イル-ボロン酸 [128388-54-5]、34.8 g (180ミリモル) の磷酸三カリウム、67mg (0.3ミリモル) の酢酸パラジウム (II)、548mg (1.8ミリモル) のトリ-o-トリルホスフィン、100ml のトルエン、30ml のジオキサンと50ml の水の混合物が、激しく攪拌されながら、還流下24時間加熱される。冷却後、反応混合物は、400ml のトルエンで希釈され、水性相は、分離され、有機相は300ml の水で一度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。溶媒の真空除去後、残留物はDMFから五度再結晶化され、引き続き真空昇華される (p = 10⁻⁵ mbar, T = 365)。収率: 12.8 g (17ミリモル)、57%、純度99.9% (HPLC)。

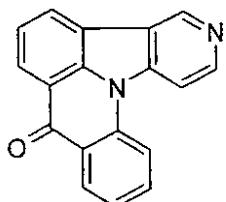
20

【0137】

例3: スピロ [フルオレニル-9,8'H-3,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン]

3a) 3,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン-8-オン

【化28】



30

【0138】

15.1 g (50ミリモル) の2-ピリド [4,3-b] インドール-5-イルベンゾエートが、200ml の冰酢酸と5ml の濃硫酸の混合物中に懸濁される。懸濁液は、還流下5時間加熱され、ついで、酢酸が真空除去され、残留物はジクロロメタンで500ml にされ、1Nの水酸化ナトリウム溶液を使用して中和される。有機相が分離され、硫酸マグネシウムで乾燥され、真空蒸発される。残留物は酢酸エチルで30ml にされ、100ml のエタノールが高温でゆっくりと添加される。冷却後、沈殿した固体物は吸引ろ過され、50ml のエタノールで三度洗浄され、真空乾燥される (p = 0.1 mbar, T = 60)。収率: 50

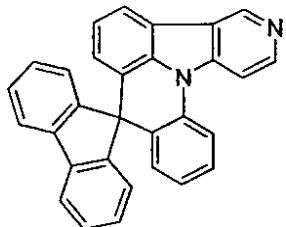
40

50

率：10.5 g (39ミリモル)、78%、純度97% (¹H-NMR)。

【0139】

3b)スピロ[フルオレニル-9,8'-H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン]
【化29】



10

【0140】

50m1のTHF、30m1のトルエンと1m1の1,2-ジクロロメタンの混合物中の9.3 g (40ミリモル)の2-ブロモビフェニルが、1.3 g (57ミリモル)のマグネシウムと反応して、対応するグリニヤール試薬を得る。100m1のTHF中の9.5 g (30ミリモル)の3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン-8-オン溶液が、約30で、このグリニヤール試薬に滴下され、ついで、混合物が、還流下5時間攪拌される。冷却後、THFは、真空除去され、氷酢酸で200m1にされ、5m1の濃硫酸が添加され、混合物は還流下3時間加熱される。冷却後、沈殿した固体は吸引ろ過され、300m1のジクロロメタン中に懸濁され、100m1の1Nの水酸化ナトリウム溶液が添加され、混合物は固体が溶解するまで攪拌され、ついで、有機層が分離され、100m1の1Nの水酸化ナトリウム溶液で洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。溶媒の真空除去後、残留物はDMFから五度再結晶化され、引き続き昇華される (p = 10⁻⁵ mbar、T = 300)。収率：5.3 g (13ミリモル)、43%、純度99.9% (HPLC)。

20

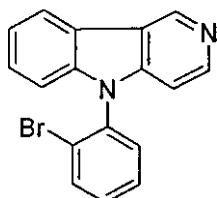
【0141】

例4：8,8'-[スピロ-H-3,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン]

4a)5-(2-ブロモフェニル)-5H-ピリド[4,3-b]インドール

30

【化30】



40

【0142】

800m1のDHF中の84.1 g (500ミリモル)の5H-ピリド[4,3-b]インドール[244-69-9]、147.1 g (520ミリモル)の2-ブロモヨードベンゼン[583-55-1]、103.7 g (750ミリモル)の炭酸カリウム、31.8 g (500ミリモル)の銅粉末と300 g のガラスビーズ(直径3mm)の混合物が、130で24時間攪拌される。冷却後、混合物は、短セライトベッドでろ過され、ベッドはDMFですすぐれ、DMFは真空除去される。残留物は1500m1のジクロロメタン中に溶解され、溶液は、500m1の濃アンモニア溶液でその度毎に三度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。ジクロロメタンの真空除去後、油状の残留物は、短路蒸発機で蒸留される (p = 5 × 10⁻³ mbar、T = 120)。収率：56.1 g (173ミリモル)、35%、純度98

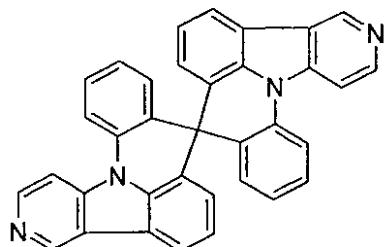
50

% (1 H - N M R) 。

【 0 1 4 3 】

4 b) 8,8' - [スピロ - H - 3,12b - ジアザベンゾ [a] アセアントリレン]

【 化 3 1 】



10

【 0 1 4 4 】

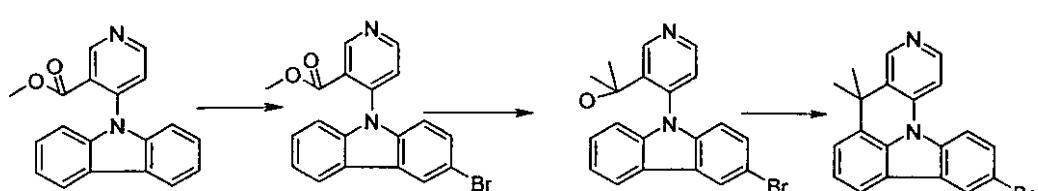
1. 6 M のヘキサン中の 62.5 ml (100 ミリモル) の n - ブチルリチウムが、 500 ml の T H F 中の 32.3 g (100 ミリモル) の 5 - (2 - ブロモフェニル) - 5H - ピリド [4,3 - b] インドールの -78 $^{\circ}$ に冷却された溶液に滴下され、混合物は、 -78 $^{\circ}$ でさらに 30 分間攪拌され、 300 ml の T H F 中の 27.0 g (100 ミリモル) の 3,12b - ジアザベンゾ [a] アセアントリレン -8 - オン溶液が、ついで滴下される、反応混合物が、室温に暖められた後、 20 ml のメタノールの添加でクエンチされ、溶媒は、真空除去される。残留物は、冰酢酸で 500 ml にされ、 14 ml の濃硫酸が添加され、混合物は還流下 3 時間加熱される。冷却後、沈殿した固体物は吸引ろ過され、 1000 ml のジクロロメタン中に懸濁され、 500 ml の 1 N の水酸化ナトリウム溶液が添加され、混合物は、固体物が溶解するまで攪拌され、有機相は、ついで、分離され、 100 ml の 1 N の水酸化ナトリウム溶液で洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。溶媒の真空除去後、残留物は D M F から五度再結晶化され、引き続き真空昇華される ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ $^{\circ}$) 。収率 : 22.8 g (46 ミリモル) 、 46 % 、純度 99.9 % (H P L C) 。

20

【 0 1 4 5 】

例 5 : 3 - ブロモ - 8,8 - ジメチル - 8H - 10,12b - ジアザベンゾ [a] アセアントリレン
【 化 3 2 】

30



40

【 0 1 4 6 】

5 a) メチル4 - (3 - ブロモカルバゾール -9 - イル) ニコチネート

2000 ml の D M F 中の 62.5 g (207 ミリモル) のメチル4 - カルバゾール -9 - イルニコチネートが、 -10 $^{\circ}$ に冷却され、 37.3 g (207 ミリモル) の N - ブロモスクシンイミドが、分けて添加され、混合物は室温で 6 時間攪拌される。冷却後、 100 ml のエタノールが添加され、沈殿した固体物は吸引ろ過され、 500 ml の水が、引き続き混合物に添加され、ついで、 C H ₂ C l ₂ で抽出される。有機相は M g S O ₄ で乾燥され、溶媒は真空除去される。生成物は熱トルエンで攪拌洗浄され、吸引ろ過される。収率 : 71 g (186 ミリモル) 、理論値の 90 % 、 1 H - N M R による純度 98 % 。

50

【0147】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化33】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|-----|------|-----|-----|
| 5a1 | | | 77% |
| 5a2 | | | 79% |
| 5a3 | | | 81% |
| 5a4 | | | 78% |
| 5a5 | | | 86% |

【0148】

5b) 2-[4-(3プロモカルバゾール-9-イル)ピリジン-3-イル]プロパン-2-オル
81.2g (213ミリモル)の4-(3-プロモカルバゾール-9-イル)ニコチネート

が、1500mlの無水THF中に溶解され、脱気される。混合物は、-78まで冷却され、569ml (854ミリモル)のメチルリチウムが、40分間にわたって、添加される。混合物は、1時間にわたって、-40まで暖められ、反応は、TLCでモニターされる。反応が終わると、混合物はMeOHを使用して-30で注意深くクエンチされる。反応溶液は1/3まで蒸発され、11のCH₂Cl₂が添加され、混合物は、洗浄され、有機相はMgSO₄で乾燥され、蒸発される。収率：70g (183ミリモル)、理論値の88%、¹H-NMRによる純度94%。

【0149】

以下の化合物が、同様にして得られる。

10

20

30

40

【化34-1】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|-----|------|-----|-----|
| 5b1 | | | 73% |

10

【化34-2】

| | | | |
|-----|--|--|-----|
| 5b2 | | | 70% |
| 5b3 | | | 69% |
| 5b4 | | | 73% |
| 5b6 | | | 68% |

20

30

40

【0150】

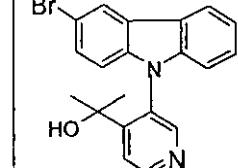
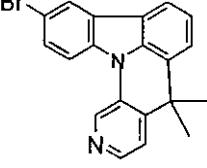
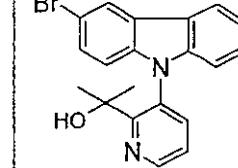
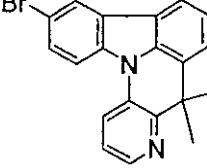
5c) 3-ブロモ-8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[*a*]アセアントリレン 16.7 g (44ミリモル) の2-[2-(3ブロモカルバゾール-9-イル)フェニル]プロパン-2-オルが、1200 ml の脱気されたトルエン中に溶解され、40 g のポリ磷酸と28 ml のメタンスルホン酸が添加され、混合物は、60°で1時間加熱される。バッヂは冷却され、水が添加される。固体物が沈殿し、CH₂Cl₂/THF (1:1) 中に溶解される。溶液は、20% NaOH を使用して、注意深くアルカリ還元され、相は分離され、MgSO₄ で乾燥される。得られた固体物は、ヘプタンで搅拌洗浄される。収率：13.6 g (37ミリモル)、理論値の85%、¹H-NMR による純度95%。

50

【0151】

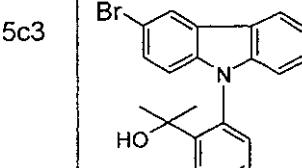
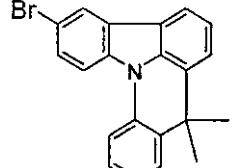
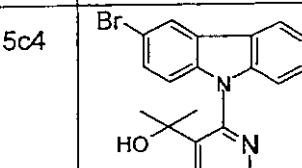
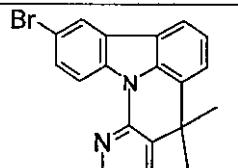
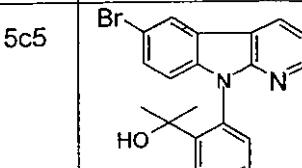
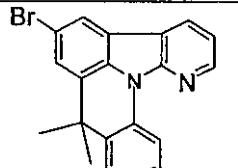
以下の化合物が、同様にして得られる。

【化35-1】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|-----|---|---|-----|
| 5c1 |  |  | 73% |
| 5c2 |  |  | 70% |

10

【化35-2】

| | | | |
|-----|---|---|-----|
| 5c3 |  |  | 69% |
| 5c4 |  |  | 73% |
| 5c5 |  |  | 68% |

30

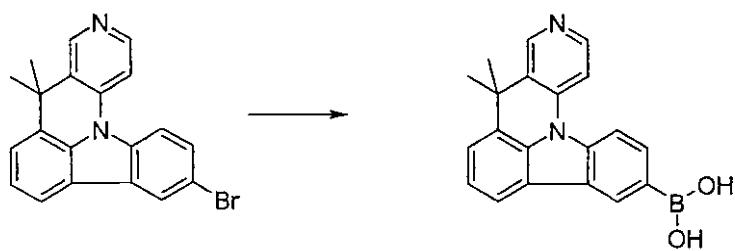
40

【0152】

例6：

6a) 8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン-3-ボロン酸

【化36】



10

【0153】

9.4 g (25.9ミリモル)の3-ブロモ-8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレンが、150.0 mlの無水THF中に溶解され、シクロヘキサン中の13.5 ml (33.7ミリモル)の2.5 Mのn-ブチルリチウム溶液が-70°で滴下され、1時間後、37 mlのトリメチルボレート (33.6ミリモル)が滴下され、混合物は、1時間にわたり、室温まで暖められ、溶媒が除去され、残留物は、残留物は、¹H-NMRで均質であり、さらなる精製をすることなく、引き続く反応に使用される。収率：5.9 g (18.1ミリモル)、理論値の70%、¹H-NMRによる純度約96%。

【0154】

以下の化合物が、同様にして得られる。

20

【化37】

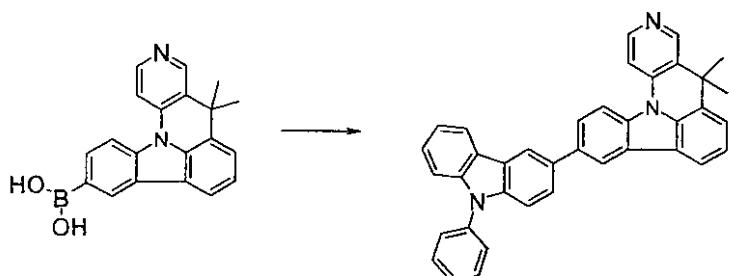
| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|----|------|-----|-----|
| 6b | | | 49% |
| 6c | | | 51% |
| 6d | | | 48% |
| 6e | | | 55% |
| 6f | | | 49% |
| 6g | | | 50% |

【0155】

例7:

7a) 8,8-ジメチル-3-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン

【化 3 8】



10

【 0 1 5 6 】

36 g (110ミリモル)の8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン-3-ボロン酸、35 g (110ミリモル)の3-プロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールと9.7 g (92ミリモル)の炭酸ナトリウムが、350 mlのトルエン、350 mlのジオキサンと500 mlの水中に懸濁される。913 mg (3.0ミリモル)のトリ-o-トリルホスフィンと112 mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)が、この懸濁液に滴下され、反応混合物は、還流下16時間加熱される。冷却後、有機相は分離され、シリカゲルでろ過され、200 mlの水でその度毎に三度洗浄され、引き続き蒸発幹固される。残留物は、トルエンからとCH₂Cl₂/イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。収率：50 g (99ミリモル)、理論値の89%、HPLCによる純度99.9%。

20

【 0 1 5 7 】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化39-1】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|----|------|-----|-----|
| 7b | | | 81% |
| 7c | | | 51% |
| 7d | | | 48% |
| 7e | | | 55% |

10

20

30

【化39-2】

| | | | |
|----|--|--|-----|
| 7f | | | 49% |
| 7g | | | 50% |

10

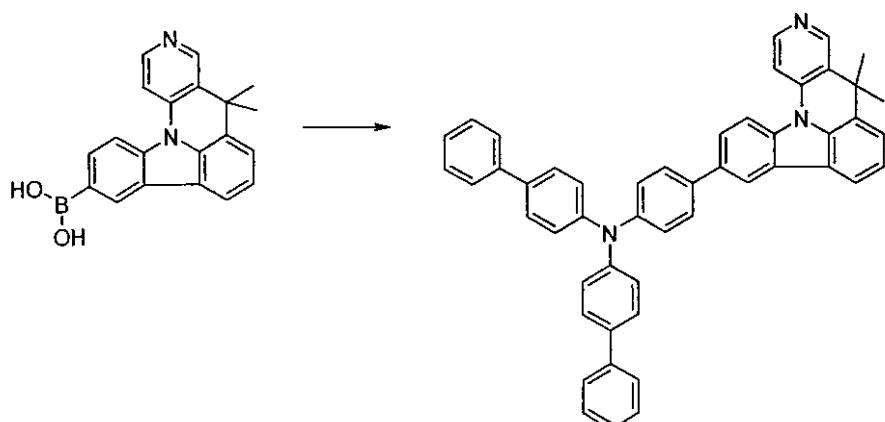
【0158】

20

例8：

8a) [4-(8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン-3-イル)-フェニル]ジフェニルアミン

【化40】



30

【0159】

40

化合物は、36 g (110ミリモル) の8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン-3-ボロン酸と52 g (110ミリモル) のビス-ビフェニル-4-イル(4-プロモフェニル)アミンとの反応により、例7と同じ手順で合成される。残留物は、トルエンからとCH₂Cl₂/イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。収率：65 g (95ミリモル)、理論値の88%、HPLCによる純度99.9%。

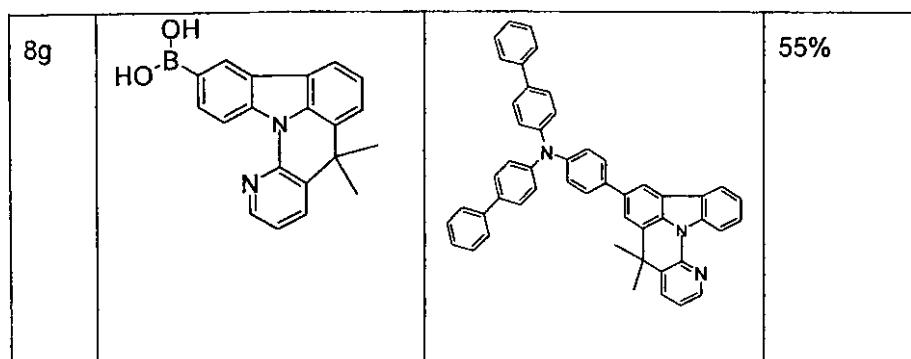
【0160】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化41-1】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|----|------|-----|-----|
| 8b | | | 85% |
| 8c | | | 66% |
| 8d | | | 69% |
| 8e | | | 65% |
| 8f | | | 59% |

【化41-2】



10

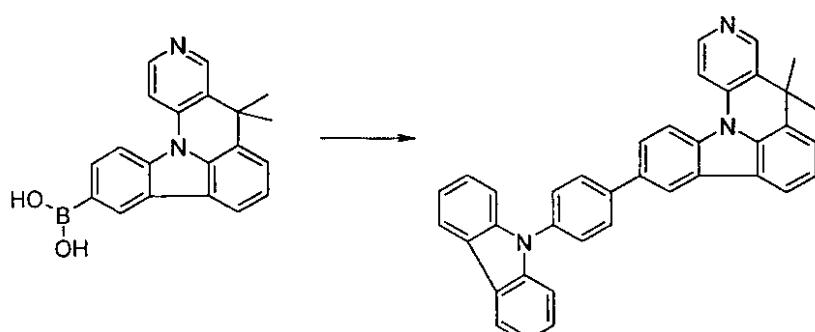
【0161】

例9：

9 a) 3- (4-カルバゾール-9-イルフェニル) -8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ
[a] アセアントリレン

【化42】

20



30

【0162】

化合物は、36 g (110ミリモル) の8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン-3-ボロン酸と35.4 g (110ミリモル) の9- (4-プロモフェニル) -9H-カルバゾールとの反応により、例7と同じ手順で合成される。残留物は、トルエンからとC₆H₆C₂H₅ / イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。収率：47 g (99ミリモル)、理論値の82%、HPLCによる純度99.9%。

【0163】

以下の化合物が、同様にして得られる。

40

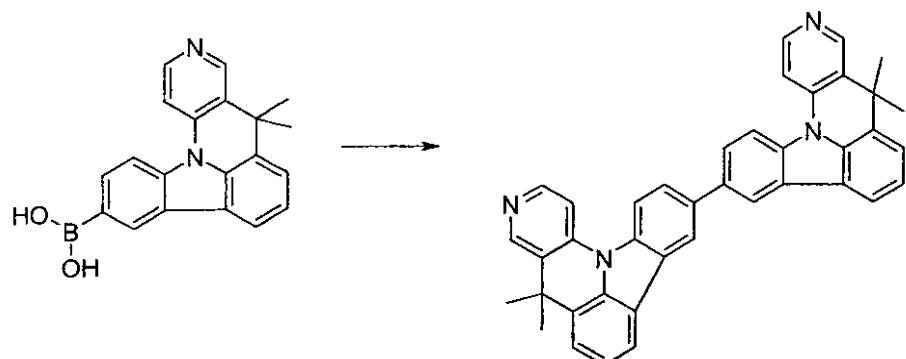
【化 4 3】

| 例 | 出発物質 | 生成物 | 収率 |
|----|------|-----|-----|
| 9b | | | 82% |
| 9c | | | 67% |
| 9d | | | 72% |
| 9e | | | 69% |
| 9f | | | 54% |
| 9g | | | 59% |

【 0 1 6 4 】

例 1 0 :

10 a) 8,8,8,8' -テトラメチル-8H,8' H- [3,3'] ビ [10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレニル]
 【化 4 4】



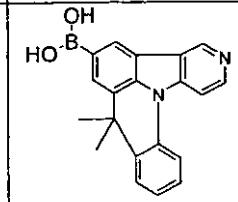
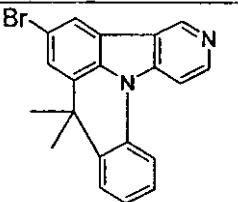
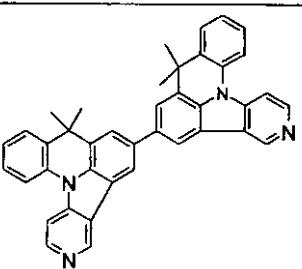
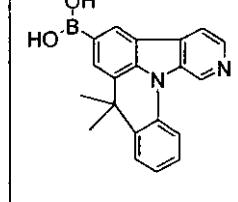
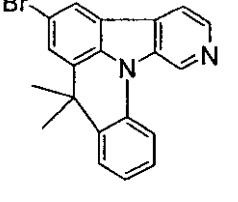
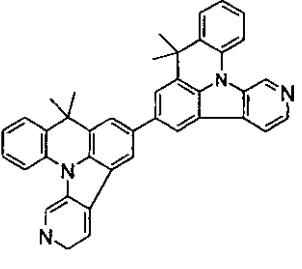
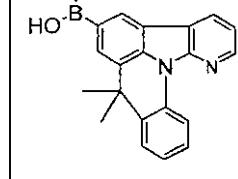
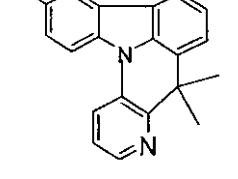
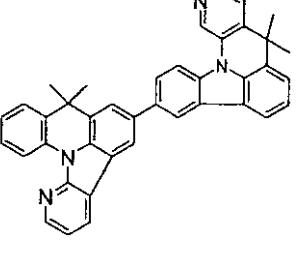
【0165】

化合物は、36 g (110ミリモル) の8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレン-3-ボロン酸と(110ミリモル) の3-ブロモ-8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ [a] アセアントリレンとの反応により、例7と同じ手順で合成される。残留物は、トルエンからとCH₂Cl₂/イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。収率：50 g (88ミリモル)、理論値の80%、HPLCによる純度99.9%。

【0166】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化45-1】

| 例 | 出発物質1 | 出発物質2 | 生成物 | 収率 |
|-----|--|--|---|-----|
| 10b |  |  |  | 80% |
| 10c |  |  |  | 65% |
| 10d |  |  |  | 66% |

10

20

30

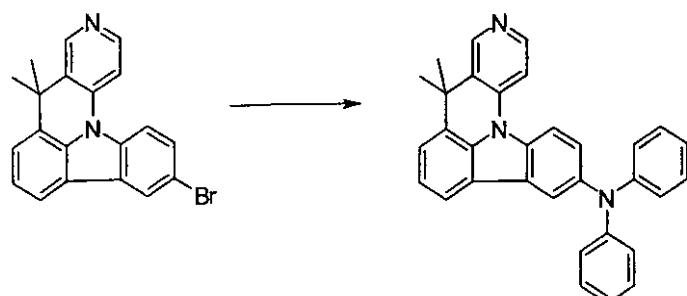
【化45-2】

| | | | | | |
|-----|--|--|--|-----|----|
| 10e | | | | 79% | 10 |
| 10f | | | | 56% | 20 |
| 10g | | | | 54% | 30 |
| 10h | | | | 68% | 40 |
| 10i | | | | 59% | |

【0167】

例11：

11a) 8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン-3-イル)ジフェニルアミン
【化46】



10

【0168】

1000mlのジオキサン中の31.4g(86.6ミリモル)の3-ブロモ-8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレンと16g(95.9ミリモル)のジフェニルアミンの脱気された溶液が、1時間、N₂で飽和される。ついで、まず、0.9ml(4.3ミリモル)のP(tBu)₃、ついで、0.48g(2.1ミリモル)の酢酸パラジウム(II)が、添加され、固体状態の12.6g(131ミリモル)のNaOtBuが、引き続き添加される。反応混合物は、還流下18時間加熱される。室温まで冷却後、1000mlの水が、注意深く添加される。有機相は4×50mlの水で洗浄されMgSO₄で乾燥され、溶媒は、真空除去される。純粋な生成物が再結晶化と最後の昇華により得られる。収率：35g(77ミリモル)、理論値の90%、HPLCによる純度99.9%。

20

【0169】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化47】

| 例 | 出発物質1 | 出発物質2 | 生成物 | 収率 |
|-----|-------|-------|-----|-----|
| 11b | | | | 83% |
| 11c | | | | 78% |

10

20

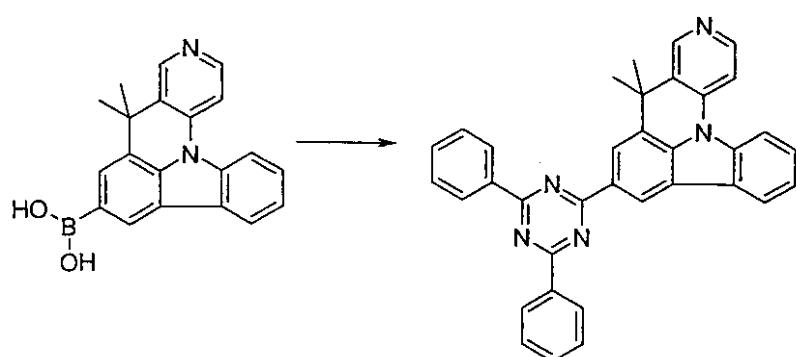
【0170】

例12：

12a) 6-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン)-8,8-ジメチル-8H-インドロ-[3,2,1-de]-アクリジン

【化48】

30



40

【0171】

36 g (110.0ミリモル)の8,8-ジメチル-8H-10,12b-ジアザベンゾ[a]アセアントリレン-3-ボロン酸、29.5 g (110.0ミリモル)の2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンルと44.6 g (210.0ミリモル)の燐酸三カリウムが、500 mlのトルエン、500 mlのジオキサンと500 mlの水中に懸濁される。913 mg (3.0ミリモル)のトリ-o-トリルホスフィンと、ついで112 mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)が、この懸濁液に滴下され、反応混合物は、還流下16時間加熱される。冷却後、有機相は分離され、シリカゲルでろ過され、200 mlの水でその度毎

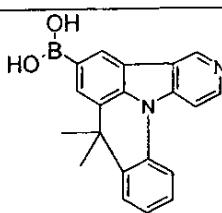
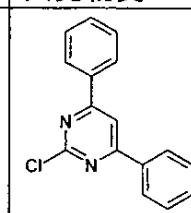
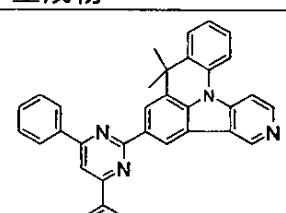
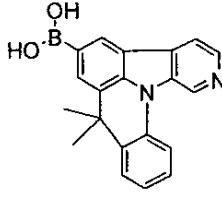
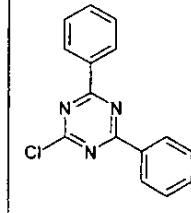
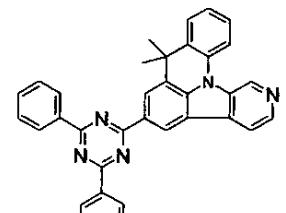
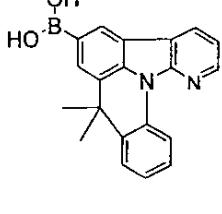
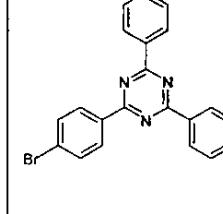
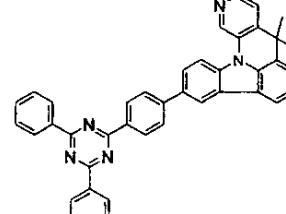
50

に三度洗浄され、引き続き蒸発幹固される。残留物は、トルエンからと CH_2Cl_2 / イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中で昇華される。純度 99.9%。収率は、46 g (89ミリモル) で、理論値の 83% に相当する。

【0172】

以下の化合物が、同様にして得られる。

【化49-1】

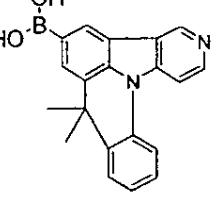
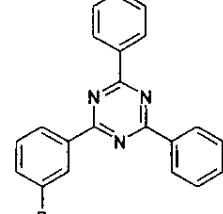
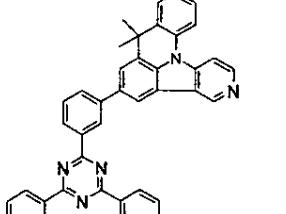
| 例 | 出発物質1 | 出発物質2 | 生成物 | 収率 |
|-----|---|---|--|-----|
| 12b |  |  |  | 83% |
| 12c |  |  |  | 78% |
| 12d |  |  |  | 69% |

10

20

30

【化49-2】

| | | | | |
|-----|---|---|--|-----|
| 12e |  |  |  | 72% |
|-----|---|---|--|-----|

40

【0173】

例13：OLEDの製造

本発明によるOLEDと先行技術によるOLEDが、WO 04/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、これは、特別な状況（層の厚さの変化、使用材料）に適合される。

【0174】

50

種々のOLEDに対する結果が、以下の例14～25で示される（表1と2参照）。厚さ150nmの構造化されたITO（インジウム錫酸化物）で被覆された硝子板が、改善された加工のために、20nmのPEDOT（H.C.Stack, Goslar独から購入。ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン)）で水からのスピンドルコートで被覆される。これらの被覆されたガラス板は基板を形成し、OLEDが適用される。OLEDは、基本的に、次の層配列から成る：基板／正孔注入層（HIM1を含むHIL、20nm）／正孔子輸送層（HTM1を含むHTL、20nm）／電子障壁層（EBM1を含むEBL、20nm）／発光層（EML、40nm）／電子輸送層（ETM1を含むETL、20nm）／、電子注入層（EIL、LiF、1nm）および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。EMLの構造とこれらのOLEDを使用して得られた結果は、緑色発光OLEDに対しては表1に、青色発光OLEDに対しては表2に示される。OLEDの製造のために使用された材料は、表3に示される。

【0175】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、常に、少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料または材料と前混合される発光ドーパント（エミッター）とから成る。

【0176】

未最適化OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、電流効率（cd/Aで測定）および駆動電圧が測定される。表に示された効率と電圧は駆動輝度1000cd/m²での対応する値に関する。

【0177】

表1：緑色発光OLEDに対する結果

【表1】

| 例 | EML | 効率 [cd/A] | 電圧 [V] | CIE, x/y |
|----|---------------|-----------|--------|-----------|
| 14 | M1:TEG1 (15%) | 46.0 | 4.5 | 0.33/0.62 |
| 15 | M2:TEG1 (15%) | 39.8 | 4.5 | 0.33/0.62 |
| 16 | M3:TEG1 (15%) | 49.0 | 4.3 | 0.33/0.61 |
| 17 | M1:TEG2 (15%) | 53.9 | 4.4 | 0.32/0.61 |
| 18 | M3:TEG2 (15%) | 46.3 | 4.3 | 0.32/0.61 |
| 19 | M3:TEG2 (15%) | 51.2 | 4.3 | 0.32/0.61 |

【0178】

表2：青色発光OLEDに対する結果

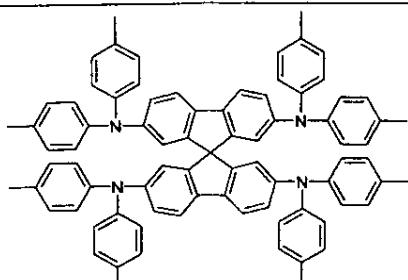
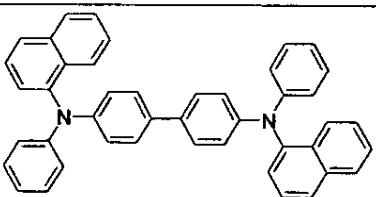
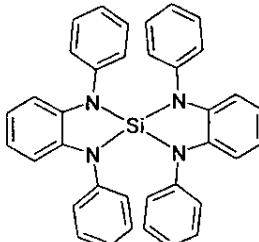
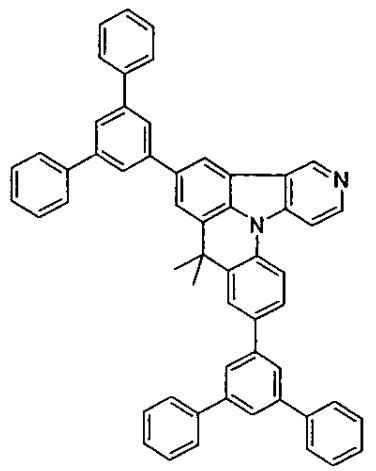
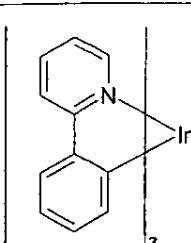
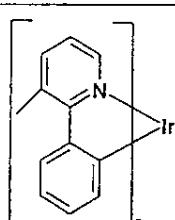
【表2】

| 例 | EML | 効率 [cd/A] | 電圧 [V] | CIE, x/y |
|----|---------------|-----------|--------|-----------|
| 20 | M2:TEB1 (15%) | 21.3 | 7.2 | 0.16/0.26 |
| 21 | M3:TEB1 (15%) | 22.1 | 6.9 | 0.16/0.27 |
| 22 | M2:TEB2 (15%) | 24.3 | 4.7 | 0.16/0.24 |
| 23 | M3:TEB2 (15%) | 26.1 | 4.7 | 0.15/0.25 |
| 24 | M2:TEB3 (10%) | 23.3 | 4.5 | 0.16/0.41 |
| 25 | M3:TEB3 (10%) | 28.5 | 4.7 | 0.16/0.41 |

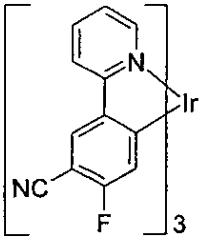
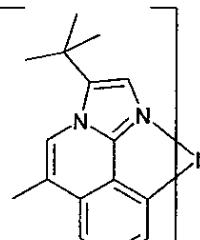
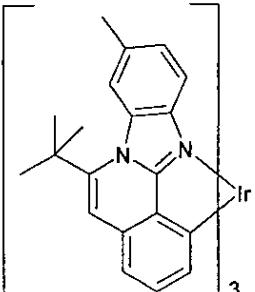
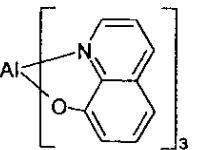
【0179】

表3：使用される材料の構造式（括弧内の番号は、材料のCAS番号である。）

【表 3 - 1】

| | | |
|--|---|----|
|  <p>[515834-67-0]</p> |  <p>[123847-85-8]</p> | 10 |
| <p>HIM1</p> | <p>HTM1 (NPB)</p> | |
|  <p>DE 102008056688.8</p> |  | 20 |
| <p>EBM1</p> | <p>M1</p> | 30 |
| | | |
| <p>M2</p> | <p>M3</p> | 40 |
|  <p>[94928-86-6]</p> |  <p>[359014-71-4]</p> | |
| <p>TEG1</p> | <p>TEG2</p> | |

【表3-2】

| | |
|--|---|
|  <p>[613682-85-2]</p> |  <p>DE 102009007038.9</p> |
| <p>TEB1</p>  <p>DE 102009007038.9</p> | <p>TEB2</p>  <p>[2085-33-8]</p> |
| <p>TEB3</p> | <p>ETM1 (Alq_3)</p> |

【0180】

上記例から明らかに見て取ることができるように、本発明の材料は、発光エミッターのためのマトリックス材料としての使用のために、特に、適しており、高い効率と低い駆動電圧をもたらす。

【0181】

例26：さらなるOLEDの製造

本発明によるOLEDと先行技術によるOLEDが、WO 04/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、これは、特別な状況（層の厚さの変化、使用材料）に適合される。

【0182】

種々のOLEDに対する結果が、以下の例C1～144で示される（表4と5参照）。厚さ150nmの構造化されたITO（インジウム錫酸化物）で被覆された硝子板が、改善された加工のために、20nmのPEDOT（H.C.Stack, Goslar独から購入。ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン)）で水からのスピンコートで被覆される。これらの被覆されたガラス板は基板を形成し、OLEDが適用される。OLEDは、OLEDは、基本的に、次の層配列から成る：基板／随意に正孔注入層（HIL）／正孔輸送層（HTL）／随意に、中間層（IL）／電子障壁層（EBL）／発光層（EML）／随意に、正孔障壁層（HBL）／電子輸送層（ETL）／随意に、電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な層構造は、表4に示される。OLEDの製造のために必要とされる材料は、表6に示される。

【0183】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、

10

20

30

40

50

常に、少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料または材料と前混合される発光ドーパント（エミッター）とから成る。ここで、S T 1 : C B P : T E R 1 (5 5 % : 3 5 % : 1 0 %) 等の情報は、材料 S T 1 が 5 5 体積% の割合で層中に存在し、C B P が 3 5 体積% の割合で層中に存在し、T E R 1 が 1 0 体積% の割合で層中に存在することを意味する。同様に、電子輸送層も、二種の材料の混合物から成ってもよい。

【 0 1 8 4 】

O L E D は、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、電流/電圧/輝度特性線（I U L 特性線）から計算した、輝度の関数としての電流効率（c d / A で測定）、パワー効率（I m / W で測定）、外部量子効率ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度 $1 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ で測定され、C I E 1 9 3 1 x および y 色座標はそこから計算される。表 5 の用語 U 1 0 0 0 は、輝度 $1 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ に対して必要とされる電圧を示す。C E 1 0 0 0 と P E 1 0 0 0 は、 $1 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ で達成された電流およびパワー効率を示す。E Q E 1 0 0 0 は、駆動輝度 $1 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ で達成された外部量子効率を示す。寿命 L T は、一定電流駆動時に、輝度が初期輝度 L 0 からある割合 L 1 で低下した時間として定義される。表 5 での $L 0 = 4 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ と $L 1 = 8 0 \%$ の情報は、欄 L T で示される寿命が、対応する O L E D の初期輝度が、 $4 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2 \sim 3 2 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ に低下した時間に対応することを意味する。寿命に対する値は、当業者に知られた変換式により、他の初期輝度に変換することができる。ここで、初期輝度 $1 0 0 0 \text{ c d } / \text{m}^2$ に対する寿命が、通常の情報である。

【 0 1 8 5 】

種々の O L E D に対するデータが表 5 に要約される。例 C 1 ~ C 9 は、先行技術にしたがう比較例であり、例 1 1 ~ 1 4 4 は、本発明の化合物を含む O L E D のデータを示す。本発明の材料に対して表 5 で使用される番号は、上記に記載された合成例の番号に対応する。

【 0 1 8 6 】

いくつかの例が、本発明による化合物の優位性を示すために、以下に詳細に説明される。しかしながら、これらは、表 5 に示されるデータの選択であるだけであることが指摘されねばならない。表から明らかに見て取ることができるように、先行技術を超える改善が、より詳細には言及されない本発明による化合物の使用でも達成され、いくつかの場合ではすべてのパラメータにおいて、いくつかの場合では、効率もしくは駆動電圧もしくは寿命における改善だけが観察される。しかしながら、前記パラメーターの唯一つの改善も、異なる用途が、異なるパラメーターに関する最適化を必要とすることから、顕著な進歩である。

【 0 1 8 7 】

燐光 O L E D におけるマトリックス材料としての本発明の化合物の使用

本発明による化合物が、燐光 O L E D の発光層におけるマトリックス材料としてのみ使用されるならば、先行技術を超える顕著な改善が得られる。たとえば、本発明の化合物 1 2 b により、たった 3 . 4 V の電圧で 1 5 . 5 %までの優秀な量子効率と 4 8 0 時間の寿命が得られる。先行技術の材料 S T 1 と比べると、これらの値は約 3 0 % (パワー効率) と 4 5 % (寿命) の顕著な改善である。改善は、K e t 1 (例 1 3 、 C 3 と C 4) と比べてさらにより明らかである。

【 0 1 8 8 】

多くの場合、燐光 O L E D の寿命は、唯一つではなくそれに代えて二個のマトリックスをエミッターで共蒸発することにより改善することができる（混合マトリックス系）。先行技術にしたがってこの目的のために適しているものは、たとえば、スピロトリアジン、ケトンまたはジアザホスホールとカルバゾールもしくは純粋な炭化水素との組み合わせである。対応する O L E D に対するデータは、例 C 7 、 C 8 および C 9 に示される。本発明による材料が使用される O L E D に対するデータは、例 1 1 5 ~ 1 3 3 に示される。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 9 】

C B P が、たとえば、本発明による材料 1 0 h により置き代えられるならば、S T 1 と組み合わせたパワー効率は、3 4 lm/W ~ 4 6 lm/W、すなわち約 3 5 % 増加し、寿命も同様に約 3 5 % 改善することができる（例 1 2 2、C 7）。ここで、パワー効率の改善は、主に、駆動電圧の減少に帰することができる。

【 0 1 9 0 】

K E T 1 または D A P 1 との組み合わせについては、C B P または F T P h と比較した性能データに同様の増加が得られる（例 1 3 2、1 3 3、C 8 と C 9。）

したがって、本発明の材料は、熒光 O L E D でのマトリックス材料の使用に関して、すべてのパラメータにおいて、特に、寿命とパワー効率に関して先行技術を超える顕著な改善を生じる。10

【 0 1 9 1 】

混合マトリックス系では、本発明の材料は、非常に広範囲の種類の種（スピロトリアジン、ケトンまたはジアザホスホール）と組み合わせて非常に良好な性能データが得られる。したがって、非常に良好な性能データは、他の種の材料との組み合わせで期待することもできる。

【 0 1 9 2 】**正孔輸送材料としての本発明の化合物の使用**

先行技術にしたがって、使用される正孔輸送材料は、特に、たとえば、N P B または B P A 1 等のジアリールアミンである。これらの材料が、アリールアミンにより置換される本発明の材料に置き代えられるならば、顕著な改善が、蛍光もしくは熒光 O L E D において得られる。対応する O L E D に対するデータは、例 1 3 4 ~ 1 4 3 に示される。20

【 0 1 9 3 】

たとえば、本発明の化合物 8 g が、緑色熒光 O L E D で正孔輸送材料として使用されるならば、0.3 V より低い電圧と 10 % 改善された量子効率と、それによる 3 8 ~ 4 4 lm/W のパワー効率の増加が、P B A 1 と比べて得られる。寿命は、約 5 5 %、4 8 0 時間に増加する（例 1 3 8、C 2）。

【 0 1 9 4 】

青色熒光 O L E D では、改善はまったく大きくはないが、さらに非常に顕著である（例 1 4 1 ~ 1 4 3 と C 1 1）。30

【 0 1 9 5 】

O L E D の正孔輸送材料側の本発明の化合物の使用は、駆動電圧、パワー効率と寿命に関して顕著な改善を生み出す。

【 0 1 9 6 】**電子輸送材料としての本発明の化合物の使用**

本発明の化合物 1 2 c が L i Q とともに電子注入材料とし使用されると、寿命はほとんど同じ今まで、10 % を超えるパワー効率の改善が、S T 1 : L i Q (50%:50%) 混合物と比べて得られる（例 C 2、1 4 4）。

【 0 1 9 7 】

表 4 : O L E D の構造

40

【表 4 - 1】

| 例 | HIL 厚さ | HTL 厚さ | IL 厚さ | EBL 厚さ | EML 厚さ | HBL 厚さ | ETL 厚さ | EIL 厚さ |
|----|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------------------------|-------------|------------------------------|-----------|
| C1 | HATCN 5nm | SpNPB 40nm | — | NPB 20nm | BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm | — | ST2:LiQ (50%:50%) 20nm | — |
| C2 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| C3 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| C4 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | Ket1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 40nm | — |

【表 4 - 2】

| | | | | | | | | |
|-----|---------------|--------------|--------------|--------------|---|--------------|------------------------------|------------|
| C5 | — | HIL1 20nm | — | NPB 20nm | ST1:TER1 (85%:15%) 30nm | — | Alq ₃ 20nm | LiF 1nm |
| C6 | — | HIL1 20nm | — | NPB 20nm | ST1:TER2 (85%:15%) 30nm | — | Alq ₃ 20nm | LiF 1nm |
| C7 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| C8 | HATCN 20nm | — | — | BPA1 20nm | Ket1:FTPh:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | Ket1 10nm | ETM2 20nm | LiF 1nm |
| C9 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | DAP1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I1 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12a:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I2 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12b:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I3 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12b:TEG2 (90%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I4 | — | HIL1 20nm | — | NPB 20nm | 12b:TER1 (85%:15%) 30nm | — | Alq ₃ 20nm | LiF 1nm |
| I5 | — | HIL1 20nm | — | NPB 20nm | 12b:TER2 (85%:15%) 30nm | — | Alq ₃ 20nm | LiF 1nm |
| I6 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12c:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I7 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12d:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I8 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 12e:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I9 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | M3:TEG2 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 50nm | — |
| I10 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 7c:TEG2 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 50nm | — |

10

20

30

40

【表 4 - 3】

| | | | | | | | | |
|-----|---|--------------|--------------|--------------|---------------------------------------|-------------|------------------------------|---|
| I11 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 9c:TEG2 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 50nm | — |
| I12 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 9d:TEG2 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 50nm | — |
| I13 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 10d:TEG2 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 50nm | — |
| I14 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | 3a:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I15 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7a:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I16 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I17 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7d:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I18 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I19 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I20 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:7g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I21 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10i:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I22 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10h:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I23 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:9b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I24 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:9e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I25 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:9f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |

10

20

30

40

【表 4 - 4】

| | | | | | | | | |
|-----|---------------|--------------|--------------|--------------|--|--------------|------------------------------|------------|
| I26 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:9g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I27 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I28 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10d:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I29 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I30 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I31 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | ST1:10g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | ST1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I32 | HATCN 20nm | — | — | BPA1 20nm | Ket1:10h:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | Ket1 10nm | ETM2 20nm | LiF 1nm |
| I33 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 90nm | DAP1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I34 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 8a 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I35 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 8d 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I36 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 8e 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I37 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 8f 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I38 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 8g 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I39 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 11a 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |
| I40 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | 11c 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | — |

10

20

30

40

【表4-5】

| | | | | | | | | |
|-----|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------------------------|---|------------------------------|------------|
| I41 | HATCN 5nm | SpNPB 40nm | — | 8b 20nm | BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm | — | ST2:LiQ (50%:50%) 20nm | — |
| I42 | HATCN 5nm | SpNPB 40nm | — | 8c 20nm | BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm | — | ST2:LiQ (50%:50%) 20nm | — |
| I43 | HATCN 5nm | SpNPB 40nm | — | 11b 20nm | BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm | — | ST2:LiQ (50%:50%) 20nm | — |
| I44 | — | HIL1 70nm | HATCN 5nm | BPA1 20nm | ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm | — | 12c 30nm | LiQ 3nm |

10

【0198】

表5：OLEDのデータ

【表5-1】

20

| 例 | U1000 (V) | CE1000 (cd/A) | PE1000 (lm/W) | EQE 1000 | CIE x/y at 1000 cd/m ² | L0 (cd/m ²) | L1 % | LT (h) |
|-----|--------------|------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|
| C1 | 4.3 | 9.8 | 7.1 | 7.6% | 0.14/0.16 | 6000 | 50 | 210 |
| C2 | 4.1 | 50 | 38 | 13.9% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 310 |
| C3 | 4.2 | 52 | 39 | 14.5% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 330 |
| C4 | 3.9 | 41 | 33 | 11.0% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 315 |
| C5 | 5.0 | 7.2 | 4.5 | 12.0% | 0.69/0.31 | 1000 | 50 | 14000 |
| C6 | 6.5 | 9.0 | 4.3 | 8.3% | 0.66/0.33 | 1000 | 50 | 18000 |
| C7 | 4.4 | 48 | 34 | 13.3% | 0.37/0.60 | 4000 | 80 | 450 |
| C8 | 4.3 | 45 | 33 | 12.6% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 420 |
| C9 | 4.6 | 47 | 32 | 13.2% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 490 |
| I1 | 3.3 | 53 | 50 | 14.7% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 450 |
| I2 | 3.4 | 55 | 51 | 15.2% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 460 |
| I3 | 3.4 | 56 | 51 | 15.5% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 480 |
| I4 | 4.7 | 8.0 | 5.4 | 13.3% | 0.69/0.31 | 1000 | 50 | 22000 |
| I5 | 5.6 | 11 | 6.2 | 10.1% | 0.66/0.33 | 1000 | 50 | 23000 |
| I6 | 3.5 | 57 | 51 | 15.7% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 430 |
| I7 | 3.7 | 47 | 39 | 12.9% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 350 |
| I8 | 3.4 | 50 | 45 | 13.8% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 460 |
| I9 | 3.8 | 54 | 45 | 14.9% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 430 |
| I10 | 3.9 | 52 | 41 | 14.4% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 480 |
| I11 | 4.0 | 48 | 38 | 13.2% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 300 |

30

40

【表 5 - 2】

| | | | | | | | | |
|-----|-----|------|-----|-------|-----------|------|----|-----|
| I12 | 3.8 | 50 | 41 | 13.7% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 370 |
| I13 | 3.8 | 53 | 44 | 14.7% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 440 |
| I14 | 3.7 | 46 | 39 | 12.8% | 0.35/0.58 | 4000 | 80 | 360 |
| I15 | 4.1 | 50 | 38 | 13.9% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 440 |
| I16 | 4.0 | 47 | 37 | 12.9% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 510 |
| I17 | 3.9 | 52 | 42 | 14.5% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 420 |
| I18 | 3.8 | 51 | 42 | 14.0% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 480 |
| I19 | 4.2 | 49 | 37 | 13.5% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 450 |
| I20 | 4.2 | 53 | 39 | 14.6% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 530 |
| I21 | 3.8 | 50 | 41 | 13.8% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 570 |
| I22 | 3.7 | 53 | 46 | 14.7% | 0.35/0.60 | 4000 | 80 | 610 |
| I23 | 4.3 | 48 | 35 | 13.2% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 490 |
| I24 | 3.9 | 52 | 42 | 14.5% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 500 |
| I25 | 3.7 | 51 | 43 | 14.1% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 390 |
| I26 | 3.9 | 47 | 37 | 13.0% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 520 |
| I27 | 4.3 | 52 | 38 | 14.4% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 470 |
| I28 | 3.8 | 54 | 44 | 14.9% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 550 |
| I29 | 3.9 | 49 | 40 | 13.7% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 510 |
| I30 | 4.1 | 48 | 37 | 13.3% | 0.35/0.60 | 4000 | 80 | 530 |
| I31 | 3.8 | 49 | 41 | 13.6% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 570 |
| I32 | 4.1 | 47 | 36 | 12.9% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 520 |
| I33 | 4.2 | 51 | 38 | 14.2% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 560 |
| I34 | 4.2 | 51 | 39 | 14.2% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 390 |
| I35 | 4.0 | 45 | 36 | 12.6% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 330 |
| I36 | 4.0 | 53 | 42 | 14.8% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 430 |
| I37 | 4.1 | 52 | 40 | 14.4% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 450 |
| I38 | 3.9 | 55 | 44 | 15.2% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 480 |
| I39 | 4.3 | 55 | 41 | 15.3% | 0.36/0.61 | 4000 | 80 | 280 |
| I40 | 3.9 | 52 | 52 | 14.3% | 0.37/0.61 | 4000 | 80 | 380 |
| I41 | 4.1 | 10.2 | 7.8 | 7.9% | 0.14/0.16 | 6000 | 50 | 280 |
| I42 | 4.0 | 8.1 | 6.3 | 6.3% | 0.14/0.16 | 6000 | 50 | 230 |
| I43 | 4.3 | 9.9 | 7.3 | 7.7% | 0.14/0.16 | 6000 | 50 | 240 |
| I44 | 3.9 | 52 | 42 | 14.3% | 0.36/0.60 | 4000 | 80 | 320 |

【0199】

表 6 : O L E D のための材料の構造式

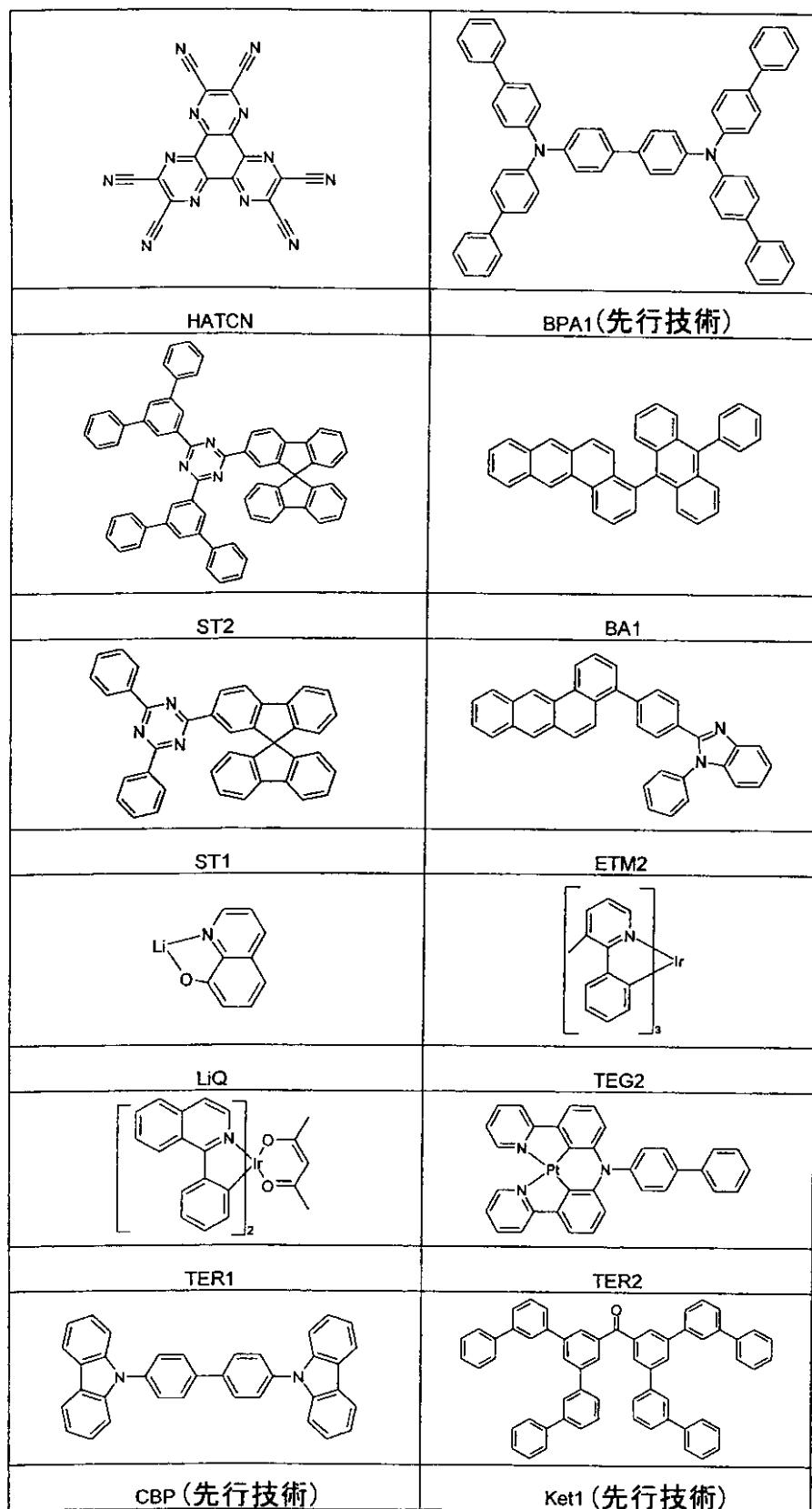
10

20

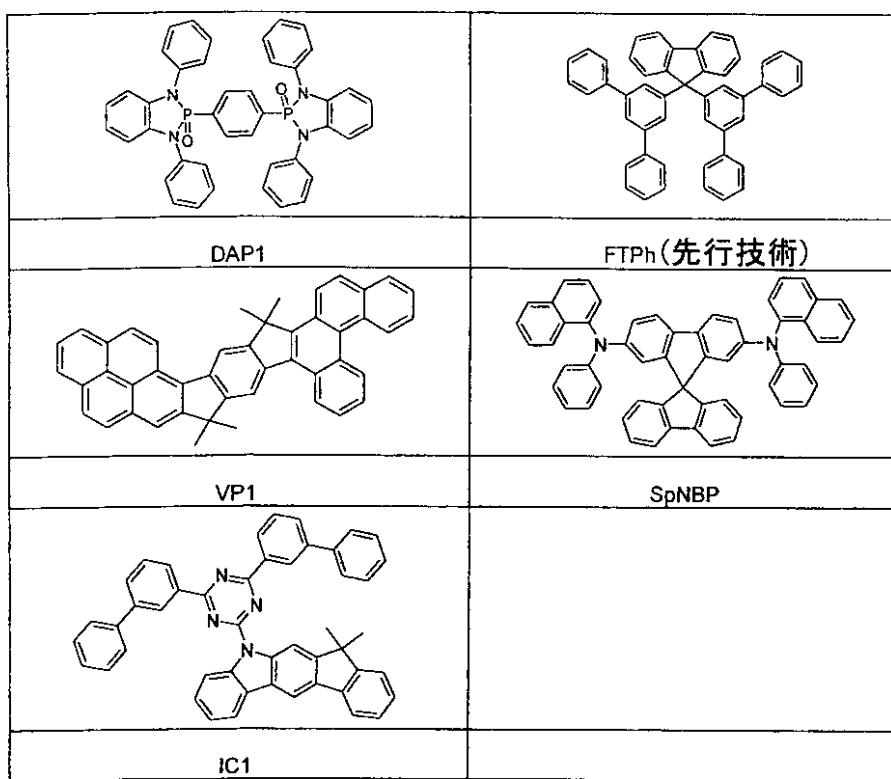
30

40

【表 6 - 1】



【表 6 - 2】



フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

| | | |
|---------|-------|-------|
| H 0 5 B | 33/22 | D |
| C 0 9 K | 11/06 | 6 9 0 |

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (72)発明者 シュトエッセル、フィリップ
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、ソフィーンシュトラーセ 3 0
- (72)発明者 プロイニング、エスター
ドイツ連邦共和国、6 4 3 7 2 オーバー・ラムシュタット、ポツダマー・シュトラーセ 6 4
- (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 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 6 フランクフルト・アム・マイン、メリアンシュトラーセ 2 3
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、フランツ・ヘンレ・シュトラーセ 4

審査官 榎本 佳予子

- (56)参考文献 特表2 0 0 9 - 5 1 2 6 2 8 (JP, A)
特開2 0 1 0 - 0 8 7 4 9 6 (JP, A)
Spectrochimica Acta Part A, 2 0 0 7 年, Vol.67, p.1139-1143
Khimiya Prirodnnykh Soedinenij, 1 9 8 2 年, No.5, p.635-638
IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII. KHIMIYA I KHMICHESKAYA TEKHOLOGIYA, 2 0 0 4 年, Vol.47, No.6, p.18-23
Mendeleev Commun., 2 0 0 2 年, Vol.12, No.3, p.120-121
JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, 1 9 6 5 年, Vol.2, No.2, p.211

(58)調査した分野(Int.CI., D B名)

C 0 7 D

C 0 9 K 1 1 / 0 6

H 0 1 L 5 1 / 5 0

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