

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6495403号
(P6495403)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

| | | | |
|-----------------------------|------|-------|------|
| (51) Int.Cl. | F I | | |
| C07F 5/02 (2006.01) | C07F | 5/02 | CSPD |
| C09K 11/06 (2006.01) | C09K | 11/06 | 690 |
| H01L 51/50 (2006.01) | H05B | 33/14 | B |
| | H05B | 33/22 | B |
| | H05B | 33/22 | D |
| 請求項の数 14 外国語出願 (全 39 頁) | | | |

| | | | |
|--------------|-------------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2017-176722 (P2017-176722) | (73) 特許権者 | 597035528 |
| (22) 出願日 | 平成29年9月14日 (2017.9.14) | | メルク パテント ゲーエムベーハー |
| (62) 分割の表示 | 特願2014-547732 (P2014-547732) の分割 | | ドイツ国, D-64293 ダルムスタット ド フランクフルター ストラッセ 25 O |
| 原出願日 | 平成24年11月26日 (2012.11.26) | (74) 代理人 | 100108855 |
| (65) 公開番号 | 特開2018-35168 (P2018-35168A) | | 弁理士 蔵田 昌俊 |
| (43) 公開日 | 平成30年3月8日 (2018.3.8) | (74) 代理人 | 100103034 |
| 審査請求日 | 平成29年10月5日 (2017.10.5) | | 弁理士 野河 信久 |
| (31) 優先権主張番号 | 11010103.7 | (74) 代理人 | 100153051 |
| (32) 優先日 | 平成23年12月22日 (2011.12.22) | | 弁理士 河野 直樹 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100179062 |
| | | | 弁理士 井上 正 |
| | | (74) 代理人 | 100189913 |
| | | | 弁理士 鶴飼 健 |
| 最終頁に続く | | | |

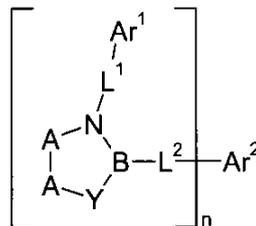
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物。

【化1】

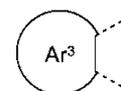


式(1)

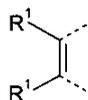
(式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される；

A - A は、出現毎に同一であるか異なり、式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)の単位であり、

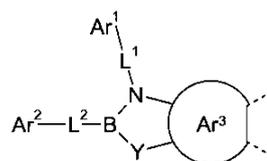
【化2】



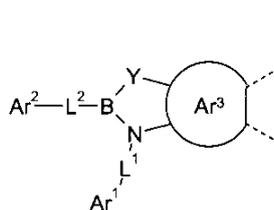
式(2)



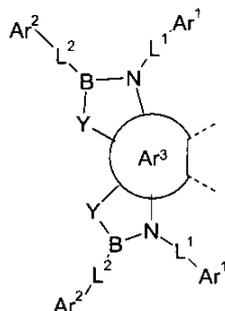
式(3)



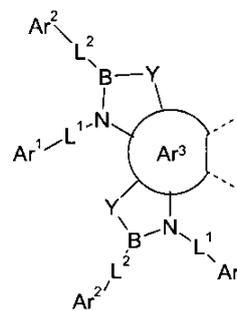
式(4)



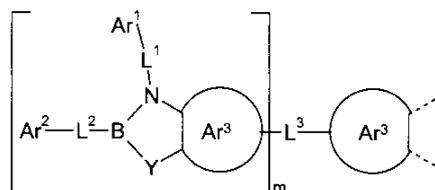
式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

式中、各場合の破線の結合は、NまたはYへの結合であり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、N-R²、OまたはSであり；

Ar¹、Ar²は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R¹により置換されてよい5～18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり；

Ar³は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R¹により置換されてよい5～14個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり；

L¹、L²は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または1以上の基R¹により置換されてよい5～24個の芳香族環原子を有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

L³は、単結合、O、S、NR²、1以上の基R³により置換されてよい1～10個のC原子を有するアルキレン基または、1以上の基R³により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R³)₂、C(=O)R³、1以上の基R³により置換されてよい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キル基、1以上の基R³により置換されてよい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キル基、1以上の基R³により置換されてよい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（上記アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、アルケニルもしくはアルキニル基の1以上の隣接しないCH₂基は、R³C=CR³、CC、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、SもしくはCONR³で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基R³により置換されてよい5～60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ロキシもしくはヘテロアリーロキシ基またはこれらの構造の組み合わせ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R¹は、1以上の基R³で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、

10

20

30

40

50

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；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^3 により置換されてよい1～40個のC原子を有する直鎖アルキル基、1以上の基 R^3 により置換されてよい3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（上記アルキル基の1以上の隣接しないCH₂基は、 $R^3C=CR^3$ 、C—CもしくはC=Oで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造またはこれらの構造の組み合わせより成る群から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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；

10

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、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で置き換えられてよく、ここで、2個以上の隣接する置換基 R^3 は、モノ-あるいはポリ環状の脂肪族、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；

nは、1、2または3であり；

mは、1であり、

1以上の基 R^1 により置換されてよい、トリアジン、ピリミジン、ピラジンおよびピリダジンより成る群から選択される電子欠損ヘテロアリール基である少なくとも一つの基 Ar^1 または少なくとも一つの基 Ar^2 が存在することを特徴とする。）

20

【請求項2】

Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に1以上の基 R^1 により置換されてよい5～10個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基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】

Ar^3 は、それぞれ1以上の基 R^1 により置換されてよいベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、フラン、チオフェン、ピロール、ナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、インドール、ベンゾフランおよびベンゾチオフェンより成る基から選ばれることを特徴とする、請求項2記載の化合物。

30

【請求項4】

Yは、出現毎に同一であるか異なり、N-R²であることを特徴とする、請求項1～3何れか1項記載の化合物。

【請求項5】

L¹、L² は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または各場合に1以上の基 R^1 により置換されてよい5～10個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であることを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の化合物。

【請求項6】

5～10個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基は、それぞれ、1以上の基 R^1 により置換されてよい1,2-、1,3-もしくは1,4-フェニレン、ピリジン、ピリミジンまたはトリアジンであることを特徴とする、請求項5記載の化合物。

40

【請求項7】

Ar^1 、 Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、それぞれ1以上の基 R^1 により置換されてよいベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン、ピロール、チオフェン、フラン、イミダゾール、インドール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンから選ばれる一以上の基から各場合に構築されることを特徴とする、請求項1～6何れか1項記載の化合物。

【請求項8】

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよ

50

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から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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ことを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の化合物。

【請求項9】

R^3 は、請求項1で定義されるとおりであり、さらに、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $N-R^2$ であり；

L^1 、 L^2 は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または各場合に1以上の基 R^1 により置換されてよい5～10個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であり；

L^3 は、単結合、O、S、 NR^2 、1以上の基 R^3 により置換されてよい1～10個のC原子を有するアルキレン基または、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar^1 、 Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、5～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよく；ここで、1以上の基 R^1 により置換されてよい、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、イミダゾール、トリアゾール、オキサジアゾールもしくはベンズイミダゾールより成る群から選択される電子欠損ヘテロアリーレン基である少なくとも一つの基 Ar^1 または少なくとも一つの基 Ar^2 が存在する；

nは、1、2または3であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $N(R^3)_2$ 、1以上の基 R^3 により置換されてよい1～20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、1以上の基 R^3 により置換されてよい3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、1以上の基 R^3 により置換されてよい2～20個のC原子を有するアルケニル基（上記アルキルもしくはアルコキシ基、アルケニル基の1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR^3$ もしくはOで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基 R^3 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基またはこれらの構造の組み合わせ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^1 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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ものであることを特徴とする、請求項1～8何れか1項記載の化合物。

【請求項10】

請求項1～9何れか1項記載の少なくとも一つの化合物と少なくとも一つのさらなる化合物とを含む混合物。

【請求項11】

請求項1～9何れか1項記載の少なくとも一つの化合物または請求項10記載の混合物と一以上の溶媒とを含む調合物。

【請求項12】

請求項1～8何れか1項記載の化合物または請求項10記載の混合物の、電子素子での使用。

【請求項13】

10

20

30

40

50

有機エレクトロルミネッセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、有機染料増感性太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、有機レーザーダイオードおよび「有機プラスモン発光素子」より成る群から選ばれる、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物または混合物を含む、電子素子。

【請求項 14】

有機エレクトロルミネッセンス素子であって、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物が、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/または電子輸送層中でおよび/または正孔ブロック層中でおよび/または電子ブロック層もしくは励起子ブロック層中でおよび/または正孔輸送層中で使用されることを特徴とする、請求項 13 記載の電子素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子素子での使用のための材料、これらの材料の製造法とこれらの材料を含む電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【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 W098/27136 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. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。量子力学的理由により、4 倍までのエネルギーとパワー効率が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。しかしながら、一般的に、OLED の場合に、特に、三重項発光を示す OLED の場合に、特に、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、比較的短い波長領域、すなわち、緑色もしくは青色で発光する OLED に、特に、あてはまる。

20

【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、正孔ブロック材料、電子輸送材料、正孔輸送材料および電子-あるいは励起子-ブロック材料等に使用されるその他の材料も、また、特に重要である。そこで、これら材料における改善は、また、OLED 特性に顕著な改善をもたらすことができる。蛍光 OLED に対するこれらの材料の場合にも改善に対する必要性が、また、未だに存在する。

30

【0004】

先行技術にしたがうと、燐光エミッターのためのマトリックス材料として、特に、ケトン (たとえば、W0 2004/093207 もしくは W0 2010/006680 にしたがう) の使用がなされる。さらに、ボロン酸誘導体 (たとえば、W02006/117052 にしたがう) またはジアザホスホール誘導体 (たとえば、W0 2010/054730 にしたがう) が、燐光エミッターのためのマトリックス材料として知られている。

【0005】

しかしながら、他のマトリックス材料の場合のように、すべてのこれらのマトリックス材料の使用の場合において、特に、素子の効率と寿命に関して、改善に対する必要性が未だ存在する。

40

【0006】

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/電子ブロック材料もしくは励起子ブロック材料としてまたは電子輸送材料もしくは正孔ブロック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ある。特に、青色-および緑色-燐光 OLED にも適する可能性のあるマトリックス材料を提供することが本発明の目的である。

【0007】

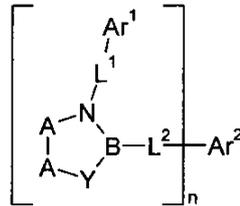
50

驚くべきことに、以下でより詳細に説明される化合物が、この目的を達成し、有機エレクトロルミネッセンス素子において、特に、寿命、効率および/または駆動電圧に関して、顕著な改善をもたらすことが見出された。これは、特に、本発明の化合物のマトリックス材料としての使用の場合にあてはまる。ここで、特に、本発明の化合物は、WO2006/117052に記載されたボロン酸誘導体よりも、より良好な結果をもたらすことが見出された。したがって、本発明は、これら化合物とこの型の化合物を含む電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0008】

本発明は、以下の式(1)の化合物に関する。

【化1】



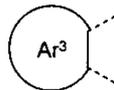
式(1)

【0009】

式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される；

A - A は、出現毎に同一であるか異なり、以下の式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)の単位であり、

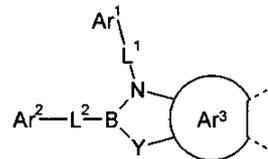
【化2】



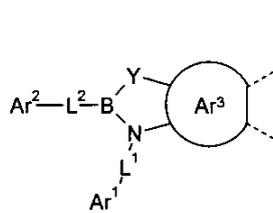
式(2)



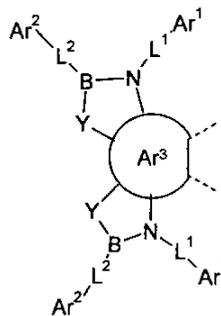
式(3)



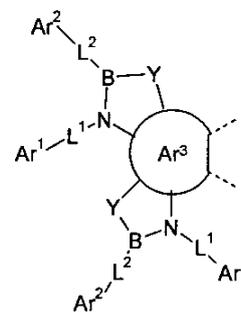
式(4)



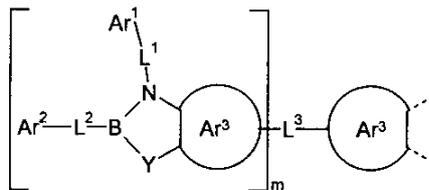
式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

【0010】

式中、各場合の破線の結合は、NまたはYへの結合であり；

Y は、出現毎に同一であるか異なり、N-R²、OまたはSであり；

Ar¹、Ar² は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R¹により置換されてよい5~18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり；

10

20

30

40

50

Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい5~14個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり；

L^1 、 L^2 は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または1以上の基 R^1 により置換されてよい5~24個の芳香族環原子を有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

L^3 は、単結合、または二価、三価もしくは四価基であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R^3)₂、C(=O) R^3 、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キル基、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キル基、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 R^2 により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、 $R^3C=CR^3$ 、C=C、Si(R^3)₂、Ge(R^3)₂、Sn(R^3)₂、C=O、C=S、C=NR³、P(=O)(R^3)、SO、SO₂、NR³、O、SもしくはCONR³で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 R^3 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 R^3 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またはこれらの構造の組み合わせ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^1 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1~40個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~40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 R^3 により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、 $R^3C=CR^3$ 、C=CもしくはC=Oで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造またはこれらの構造の組み合わせより成る群から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、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で置き換えられてよく、ここで、2個以上の隣接する置換基 R^3 は、モノ-あるいはポリ環状の脂肪族、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；

nは、1、2、3、4、5または6であり；

mは、 L^3 が、単結合もしくは二価基であるならば1であり、または、 L^3 が、三価であるならば2であり、または、 L^3 が、四価基であるならば3であり；

1以上の基 R^1 により置換されてよい5~18個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である少なくとも一つの基 Ar^1 が存在するかまたは、5~18個の芳香族環原子を有する電子欠損ヘテロアリール基である少なくとも一つの基 Ar^2 が存在することを特徴とする。

【0011】

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、たとえば、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アリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、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

10

20

30

40

50

、アリアルもしくはヘテロリアル基を指すのではなく、逆に、芳香族環構造を指す。

【0012】

本発明の意味での電子欠損ヘテロリアル基は、少なくとも二個のヘテロ原子を有する5員環ヘテロリアル基、たとえば、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール等、少なくとも一つの窒素原子を有する6員環ヘテロリアル基、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等として定義される。さらなる6員環アリアルもしくは6員環ヘテロリアルは、これら基の縮合したものであり、たとえば、ベンズイミダゾール、キノリンまたはフェナントロリンの場合である。

【0013】

本発明の意味での芳香族環構造は、6～60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、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。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリアル基もしくはヘテロリアル基のみを含む構造ではなく、その代わりに、加えて、複数のアリアル基もしくはヘテロリアル基は、たとえば、 sp^3 混成のC、NあるいはO原子のような非芳香族単位（好ましくは、H以外の原子は10%未満）により中断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-ジアリアルフルオレン、トリアリアルアミン、ジアリアルエーテル、スチルベン等のような構造も、二個以上のアリアル基が、たとえば、短いアルキル基により中断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。

【0014】

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、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 CH_2 基は、上記言及した基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、シクロペンチル、*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*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*s*-ペントキシ、2-メチルブトキシ、*n*-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、*n*-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシまたは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*-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、*n*-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブチニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオを意味するものと解される。一般的に、本発明にしたがって、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基は、直鎖、分岐あるいは環状であってよく、一以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR^3$ 、 $C=C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、

10

20

30

40

50

$C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、 O 、 S もしくは $CONR^3$ で置き換えられてよく、さらに、1以上のH原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 、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 で置き換えられてよい。

【0015】

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は、各場合に、上記言及した基 R^3 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、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、トリフェニレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、シス-もしくはトランス-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、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ヘキサアザトリフェニレン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

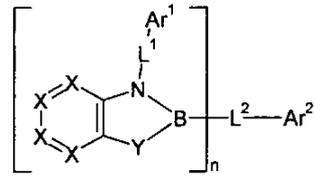
【0016】

式(1)の化合物が、一以上の式(2)もしくは(4)～(8)の単位を含むならば、 Ar^3 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、5～10個の芳香族環原子を有する、特に、好ましくは、5～6個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基である。好ましいアリアルおよびヘテロアリアル基 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、フラン、チオフエン、ピロール、ナフタレン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、インドール、ベンゾフランおよびベンゾチオフエンより成る基から選ばれる。ここで、アリアルもしくはヘテロアリアル基は、好ましくは、互いに直接縮合する6員環を含まない。特に、好ましいアリアルおよびヘテロアリアル基 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、ベンゼン、ピリジン、ピリミジンおよびピリダジンより成る基から選ばれ、特に、ベンゼンである。

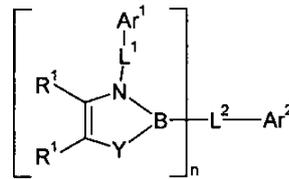
【0017】

上記言及した式(1)の化合物の好ましい態様は、式(9)～(18)の化合物である。

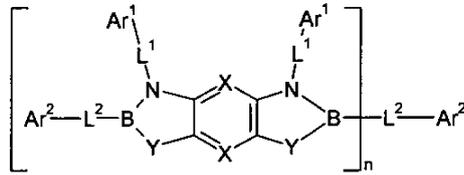
【化 3 - 1】



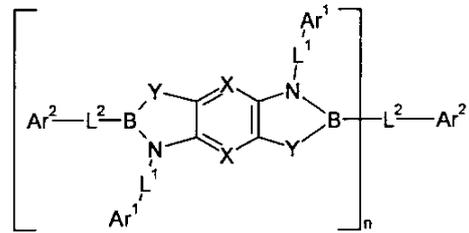
式(9)



式(10)

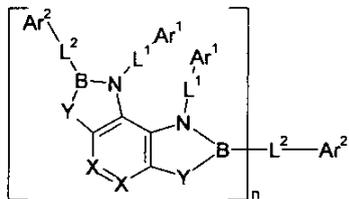


式(11)

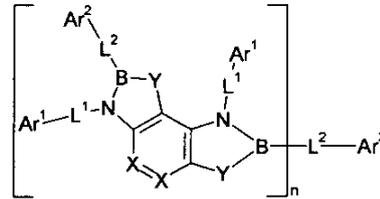


式(12)

10

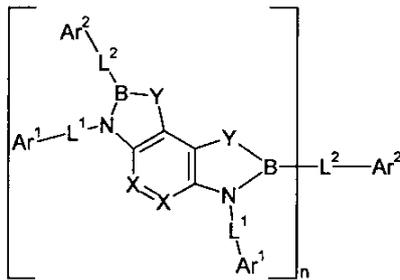


式(13)



式(14)

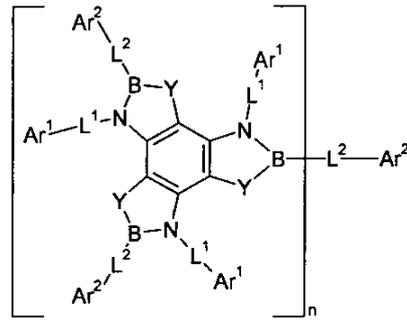
20



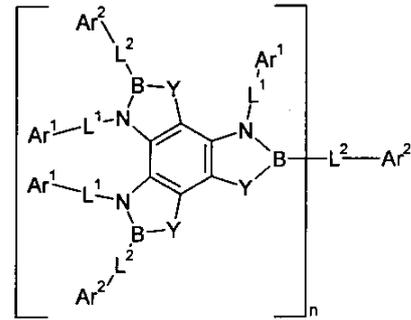
式(15)

30

【化3-2】

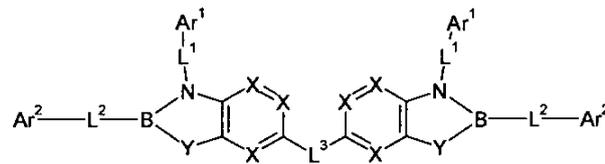


式(16)



式(17)

10



式(18)

20

【0018】

式中、Xは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹またはNであり、使用されるその他の記号と添え字は、上記所与の意味を有する。

【0019】

式(1)または式(9)~(18)の化合物の好ましい態様では、Yは、出現毎に同一であるか異なり、N-R²である。対応して、式(4)~(8)のサブユニット中のYは、また、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、N-R²である。

【0020】

本発明のさらに好ましい態様では、L¹、L²は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または各場合に1以上の基R¹により置換されてよい5~10個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基である。L¹もしくはL²は、特に、好ましくは、1以上の基R¹により置換されてよい6個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であるが、好ましくは、非置換であり、特に、1,2-、1,3-もしくは1,4-フェニレン、ピリジン、ピリミジンまたはトリアジンであり、非常に、特に、好ましくは、フェニレンまたはピリジンである。

30

【0021】

式(1)または式(18)の化合物のさらに好ましい態様では、L³は、単結合、O、S、N-R²、1以上の基R³により置換されてよい1~10個のC原子を有するアルキレン基または1以上の基R³により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

40

【0022】

本発明のさらに好ましい態様では、各環内の最大二個の記号Xは、Nであり、その他のXは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹である。特に、好ましくは、各環内の最大一個の記号Xは、Nであり、その他のXは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹である。非常に、特に、好ましくは、全ての記号Xは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹である。

【0023】

本発明のさらに好ましい態様では、Ar¹もしくはAr²は、出現毎に同一であるか異なり、5~24個の芳香族環原子を有する、好ましくは、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であって、芳香族もしくは複素環式芳香族環構

50

造は、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい。 Ar^1 もしくは Ar^2 は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい5~13個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。ここで、 Ar^1 もしくは Ar^2 は、好ましくは、互いに直接縮合する二個を超える6員環をもつアリールもしくはヘテロアリール基を含まず、および、特に、好ましくは、互いに直接縮合する6員環を絶対的に含まない。したがって、好ましい基 Ar^1 および Ar^2 は、一以上の基ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン、ピロール、チオフェン、フラン、イミダゾール、インドール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンから各場合に構築される。特に、好ましい基 Ar は、一以上の基ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジンもしくはベンゾイミダゾールから各場合に構築される。

10

【0024】

上記したとおり、本発明の式(1)の化合物は、少なくとも一つの基 Ar^1 が、ヘテロアリール基であるか、少なくとも一つの基 Ar^2 が、電子欠損ヘテロアリール基であることを特徴とする。好ましい態様では、 Ar^1 は、この基がヘテロアリール基であるならば、また、電子欠損ヘテロアリール基である。

【0025】

好ましい電子欠損ヘテロアリール基 Ar^1 および Ar^2 は、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、イミダゾール、トリアゾール、オキサジアゾールもしくはベンズイミダゾールより成る群から選択され、任意の所望の位置を介してそれぞれに L^1 および L^2 に結合し、1以上の基 R^1 により置換されてよい。特に、好ましい電子欠損ヘテロアリール基 Ar^1 および Ar^2 は、ピリジン、ピリミジン、トリアジンもしくはベンズイミダゾールでより成る群から選択され、任意の所望の位置を介してそれぞれ L^1 および L^2 に結合し、1以上の基 R^1 により置換されてよい。

20

【0026】

本発明の好ましい態様では、単位A-Aは、式(2)または(3)、特に、式(2)の構造から選ばれる。

【0027】

本発明のさらに好ましい態様では、添え字 $n = 1, 2, 3$ または4、特に、好ましくは、1, 2または3、非常に、特に、好ましくは、1または2である。

30

【0028】

本発明のさらに好ましい態様では、基 R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $N(R^3)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、2~20個のC原子を有するアルケニル基(夫々は、1以上の基 R^3 により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR^3$ もしくはO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 R^3 により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基 R^3 で置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシまたはこれらの構造の組み合わせ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^1 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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。基 R^1 は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、CN、F、1~10個のC原子を有する、特に、好ましくは1~4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、特に、好ましくは3~6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、特に、好ましくは2~4個のC原子を有するアルケニル基、(夫々は、1以上の基 R^3 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 R^3 により置換されてよい5~12個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳

40

50

香族環構造またはこれらの構造の組み合わせ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^1 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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。

【0029】

本発明のさらに好ましい態様では、基 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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。本発明の、特に、好ましい態様では、 R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいフェニル、ナフチル、ピフェニル、テルフェニルまたはクアテルフェニルであり、特に、フェニルもしくはピフェニルであり、それぞれは、1以上の基 R^3 で置換されてよいが、好ましくは、非置換である。

10

【0030】

特に、好ましいのは、上記所与の選好が、同時にあてはまる式(1)または式(8)～(18)の化合物である。したがって、特に、好ましいのは、 R^3 は、以下で定義されるとおりであり、さらに、

Y は、出現毎に同一であるか異なり、 $N-R^2$ であり；

L^1 、 L^2 は、出現毎に同一であるか異なり、単結合または各場合に1以上の基 R^1 により置換されてよい二価の5～10個の芳香族環原子を有するアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であり；

20

L^3 は、単結合、 O 、 S 、 NR^2 、1以上の基 R^3 により置換されてよい1～10個のC原子を有するアルキレン基または1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

X は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 または N であり；ここで、各環内の最大2個の記号 X は、 N であり、その他の X は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 であり；

Ar^1 、 Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、5～24個の芳香族環原子を有する、特に、好ましくは、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であり、ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよく；ここで、少なくとも一つの Ar^1 は、ヘテロアリール基であり、または少なくとも一つの Ar^2 は、電子欠損ヘテロアリール基であり、1以上の基 R^1 により置換されてよく；

30

n は、1、2、3または4、好ましくは、1、2または3であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 CN 、 $N(R^3)_2$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、2～20個のC原子を有するアルケニル基(夫々は、1以上の基 R^2 により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR$ もしくは ON 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 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基 R^3 で置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基またはこれらの構造の組み合わせ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^1 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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；

40

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^3 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る群から選ばれ；ここで、1,2-位で互いに隣接する R^1 および R^2 は、1以上の基 R^3 で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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ものである。

【0031】

非常に、特に、好ましいのは、式(1)または式(8)～(18)の化合物であり、 R

50

³ は、以下で定義されるとおりであり、さらに、

Y は、出現毎に同一であるか異なり、N-R² であり；

L¹、L² は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R¹により置換されてよい6個の芳香族環原子を有する二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であるが、好ましくは、非置換であり、特に、1,2-、1,3-もしくは1,4-フェニレン、ピリジン、ピリミジンまたはトリアジンであり；

L³ は、単結合、O、S、NR²、1以上の基R³により置換されてよい1~10個のC原子を有するアルキレン基または、1以上の基R³により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

X は、出現毎に同一であるか異なり、CR¹またはNであり；ここで、各環内の最大一個の記号Xは、Nであり、好ましくは、各環内のすべてのXは、Nでなく、その他のXは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹であり；

Ar¹、Ar² は、出現毎に同一であるか異なり、5~13個の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基であり、各場合に、1以上の基R¹により置換されてよくおよび互いに直接縮合する二個を超える6員環をもつアリールもしくはヘテロアリール基を含まず、特に、各場合に1以上の基ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン、ピロール、チオフェン、フラン、イミダゾール、インドール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンより成る群から選択され、ここで、少なくとも一つの基Ar¹もしくはAr²は、1以上の基R¹により置換されてよい電子欠損ヘテロアリール基であり、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、イミダゾール、トリアゾール、オキサジアゾールもしくはベンゾイミダゾールより成る基から選ばれ、任意の所望の位置を介してL¹もしくはL²に結合してよく、1以上の基R¹により置換されてよく；

n は、1または2であり；

R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、CN、F、1~10個のC原子を有する、特に、好ましくは、1~4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、特に、好ましくは、3~6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R³により置換されてよく、1以上のH原子は、Dで置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基R³により置換されてよい5~12個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、またはこれらの構造の組み合わせ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R¹は、1以上の基R³で置換されてよいモノ環状あるいはポリ環状の脂肪族、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、フェニル、ナフチル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る群から選ばれ、それぞれ、1以上の基R³により置換されてよく、特に、フェニルもしくはピフェニルであり、1以上の基R³で置換されてよいが、好ましくは、非置換である。

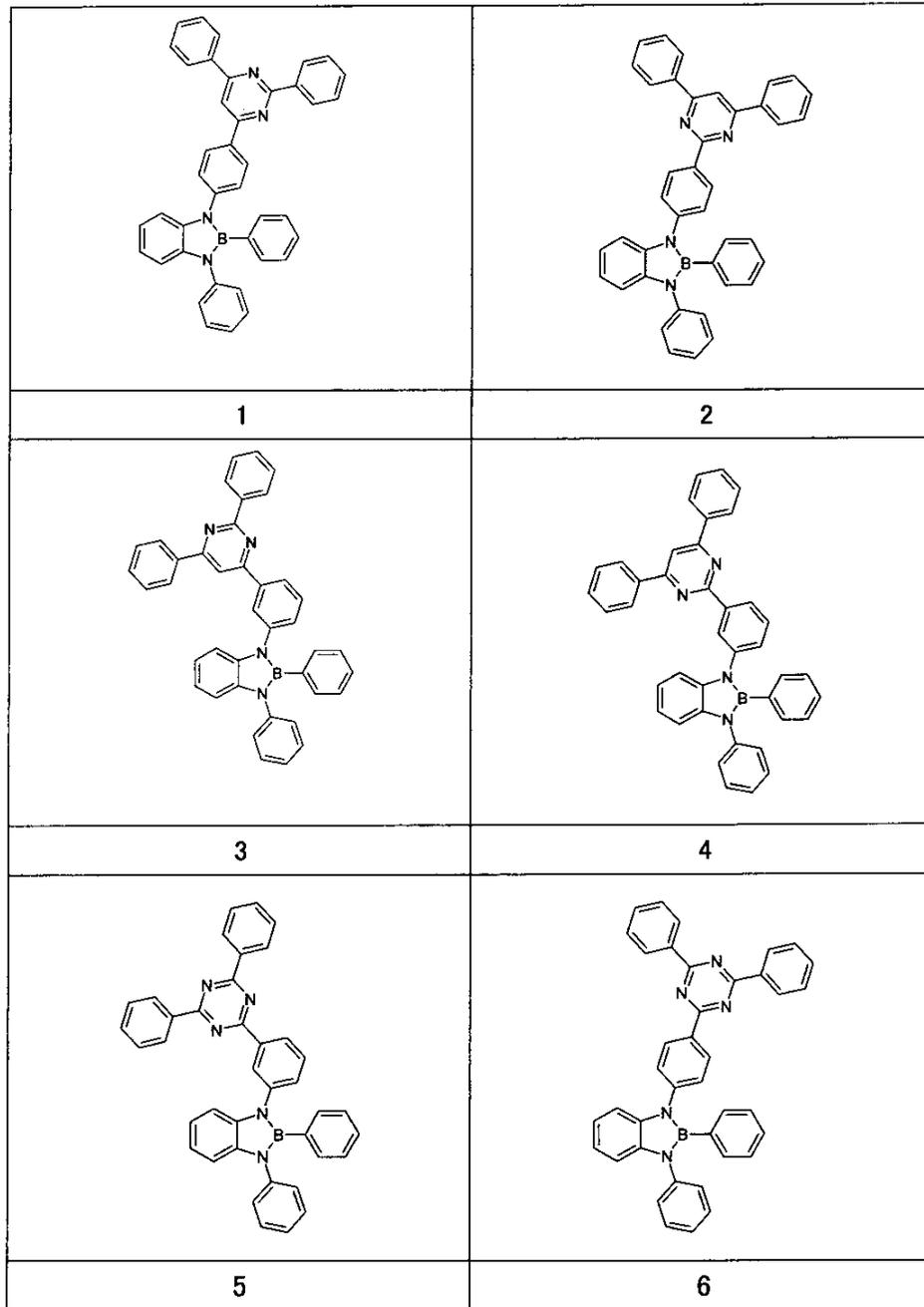
【0032】

溶液から加工される化合物に対しては、適切な置換基は、また、特に、たとえば、5~10のC原子を有する長鎖アルキル基または置換もしくは非置換オリゴアリーレン基である。適切なオリゴアリーレン基は、たとえば、テルフェニル、特に、メタ-テルフェニルもしくは分岐テルフェニル、メタ-クアテルテルフェニルもしくは分岐クアテルテルフェニルである。

【0033】

上記言及した態様にしたがう好ましい化合物または有機電子素子で好ましく使用することのできる化合物の例は、以下の構造(1)~(50)の化合物である。

【化 4 - 1】

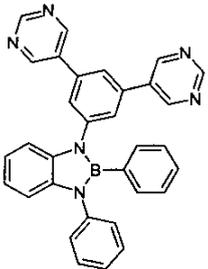
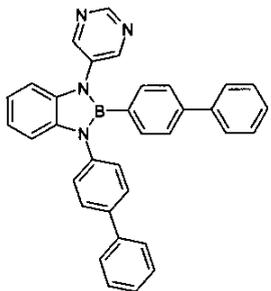
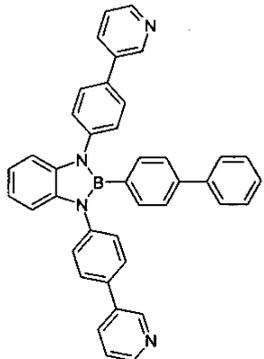
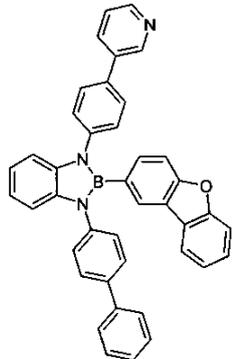
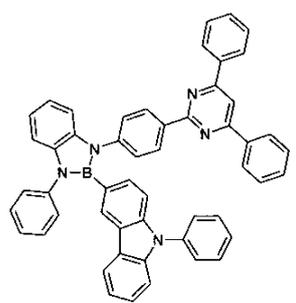
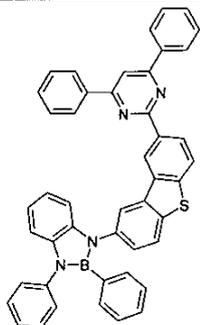
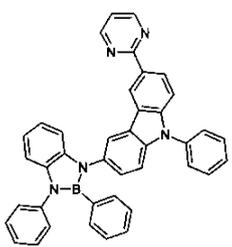
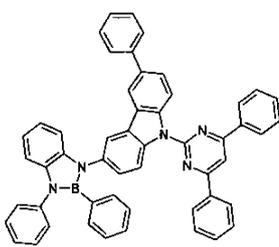


10

20

30

【化 4 - 2】

| | |
|---|--|
|  |  |
| 7 | 8 |
|  |  |
| 9 | 10 |
|  |  |
| 11 | 12 |
|  |  |
| 11 | 12 |

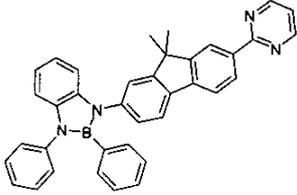
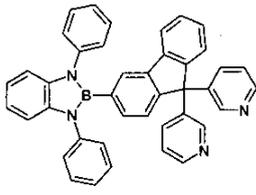
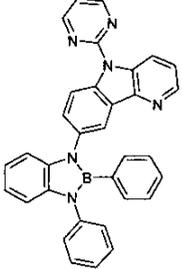
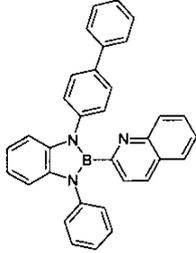
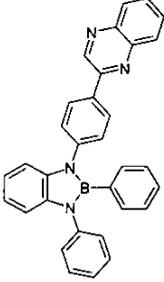
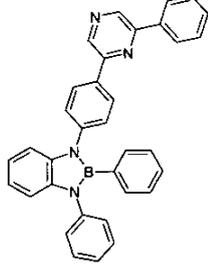
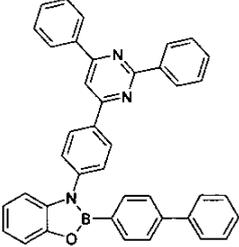
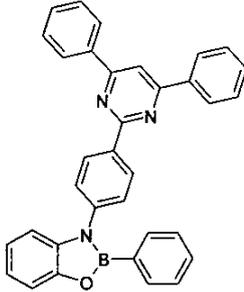
10

20

30

40

【化 4 - 3】

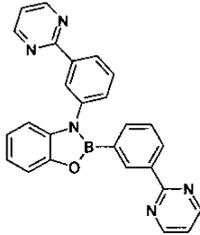
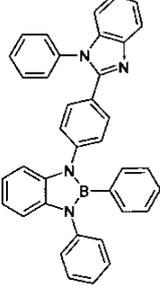
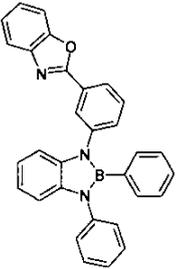
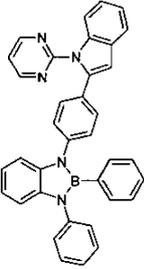
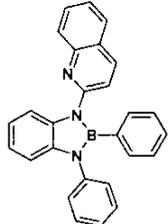
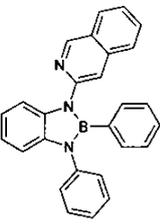
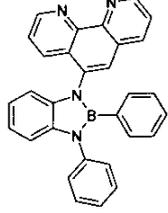
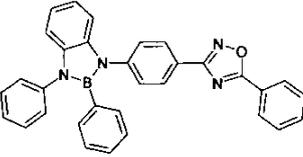
| | |
|---|--|
|  |  |
| 13 | 14 |
|  |  |
| 15 | 16 |
|  |  |
| 17 | 18 |
|  |  |
| 19 | 20 |

10

20

30

【化 4 - 4】

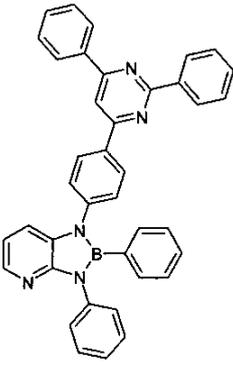
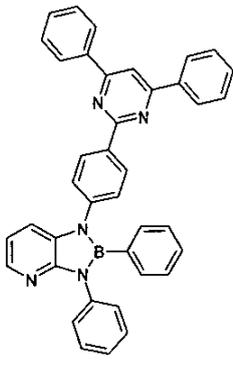
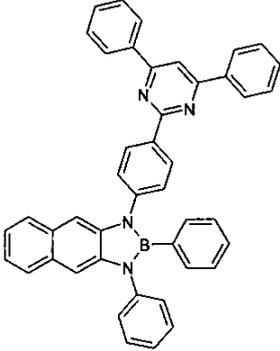
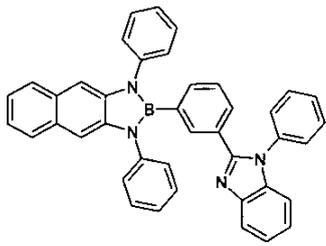
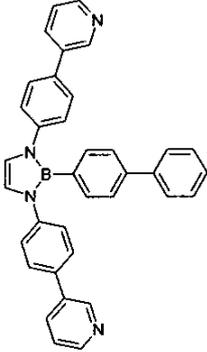
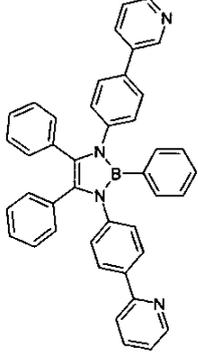
| | |
|---|--|
|  |  |
| 21 | 22 |
|  |  |
| 23 | 24 |
|  |  |
| 25 | 26 |
|  |  |
| 27 | 28 |

10

20

30

【化 4 - 5】

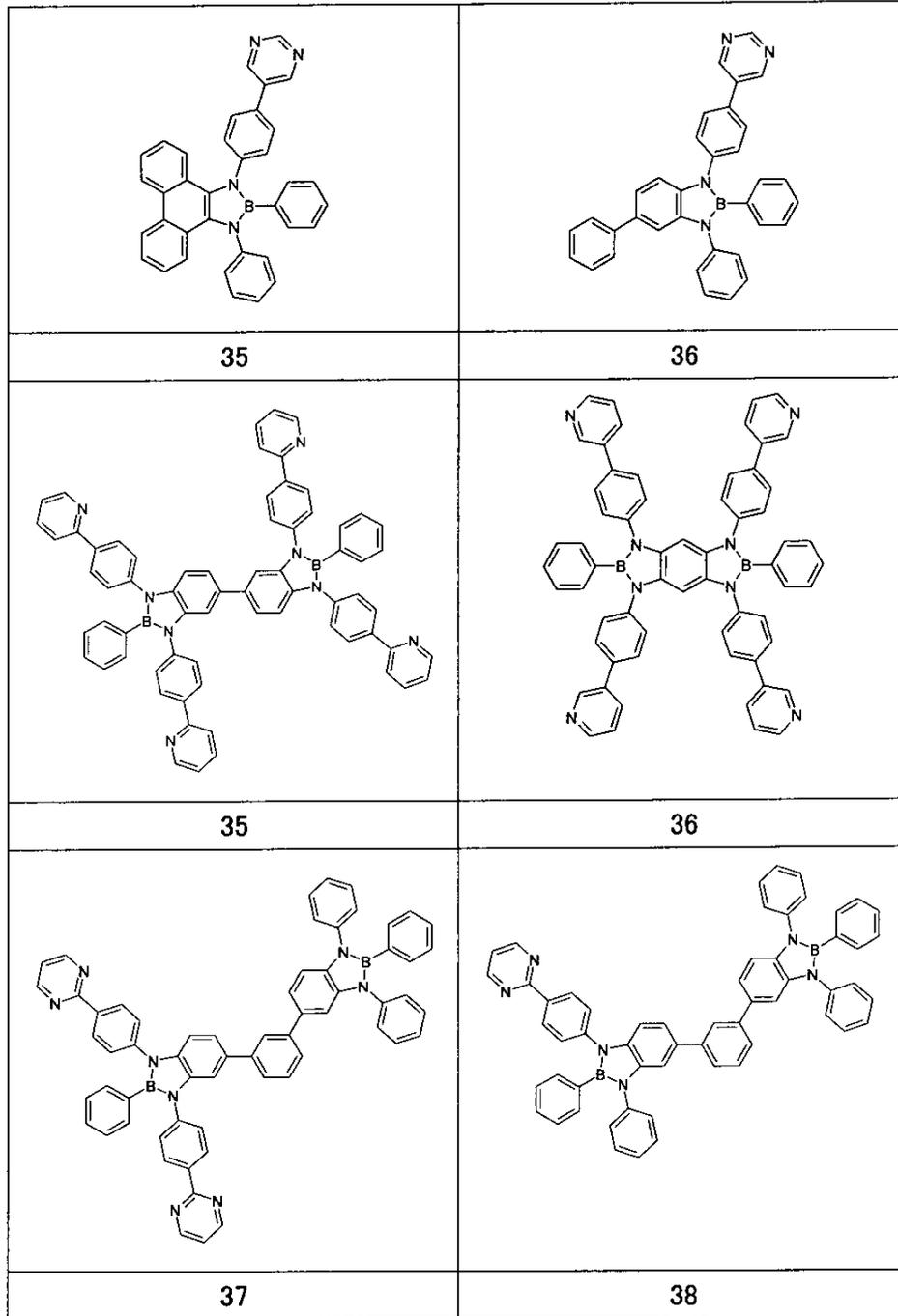
| | |
|---|--|
|  <p>29</p> |  <p>30</p> |
|  <p>31</p> |  <p>32</p> |
|  <p>33</p> |  <p>34</p> |

10

20

30

【化 4 - 6】

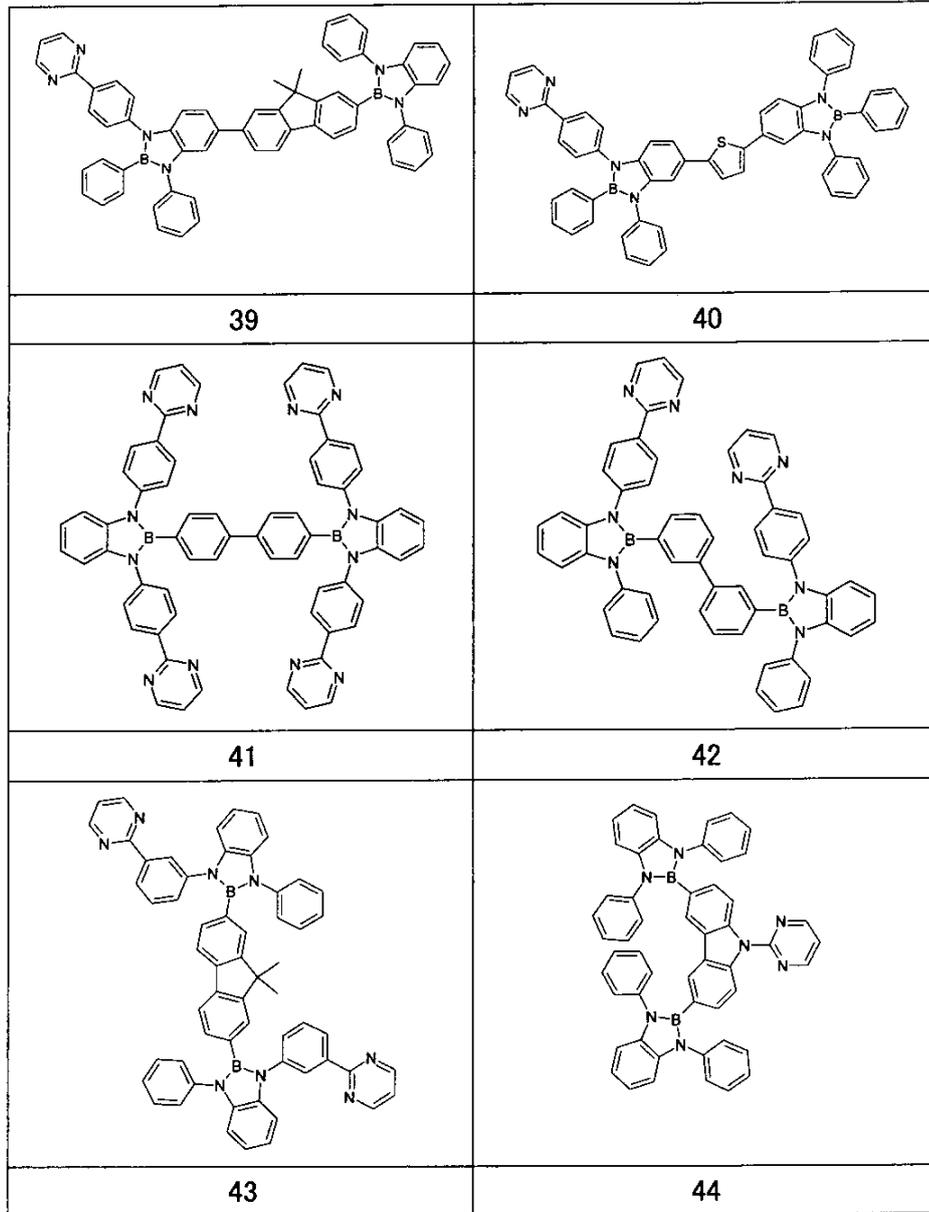


10

20

30

【化 4 - 7】

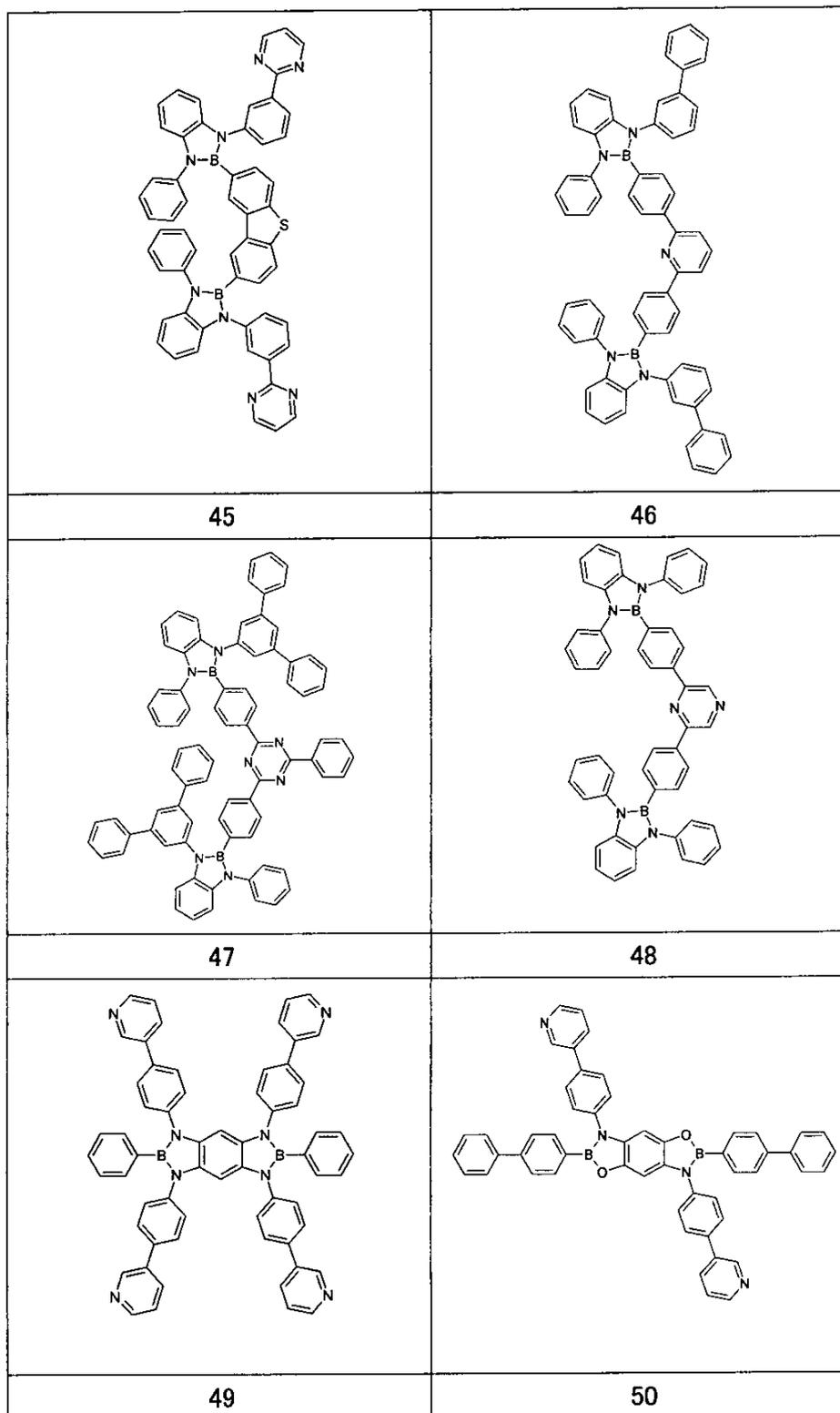


10

20

30

【化 4 - 8】



【0034】

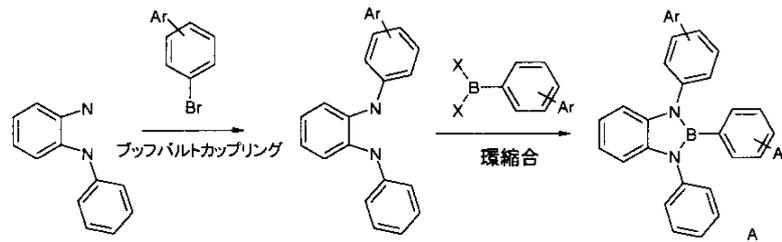
以下に説明されるプロセスは、式(1)の化合物もしくは本発明の化合物の調製のために、特に、適していることが判明した。本発明の化合物は、公知の有機化学合成プロセスにより調製することができる。これらは、たとえば、ハートウィッグ-ブッフバルトカップリング、スズキカップリングおよび有機ホウ素化合物との環縮合を含む。

【0035】

以下のスキーム1は、本発明の化合物Aの合成を示す。

【化5】

スキーム1



【0036】

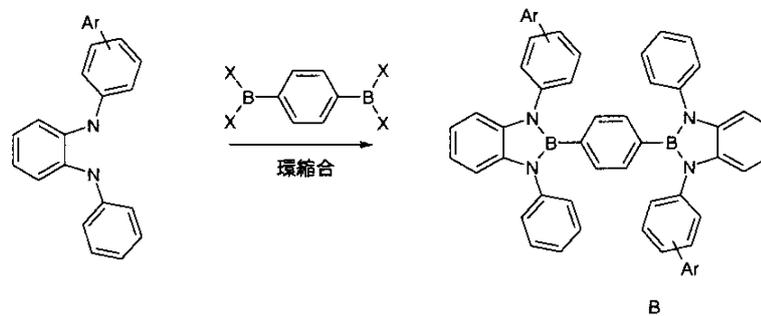
基本構造Aの合成のために、プロモアールが、まず、ブッフバルト反応で、N-フェニルベンゼン-1,2-ジアミンにカップルし、得られた化合物とホウ素化合物、たとえば、ボロジブロムベンゼンとの反応により、対応するジアザボロリン化合物を得る。

【0037】

スキーム2は基本構造Bの合成を示す。ボロンジブロミド化合物に代えて、1,4-ビス(ジブロモボロベンゼン)が、二個のジアミン均等物との環縮合に使用されるという事実により、スキーム1で示される合成と単に相違する。

【化6】

スキーム2

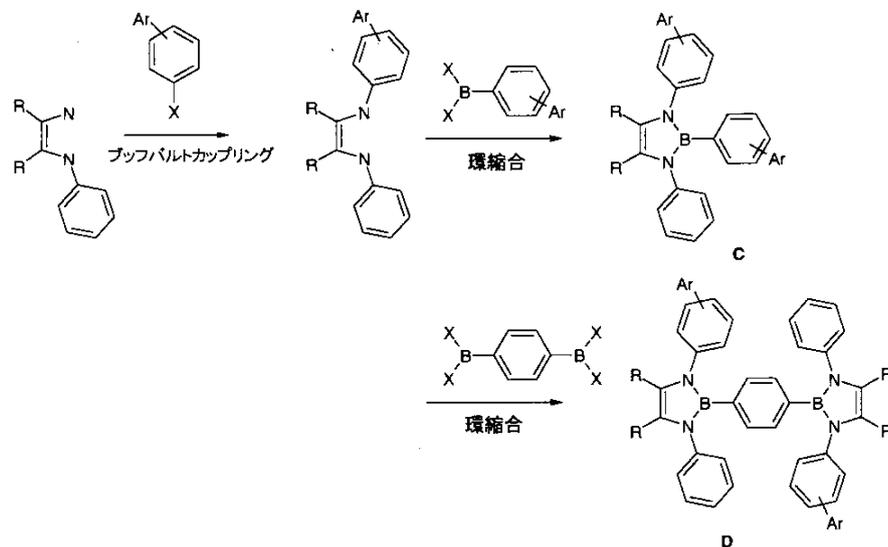


【0038】

基本構造C、DおよびEの合成のために、スキーム3と4に示されるとおり、類似のプロセスを伴うことができる。

【化7】

スキーム3:



10

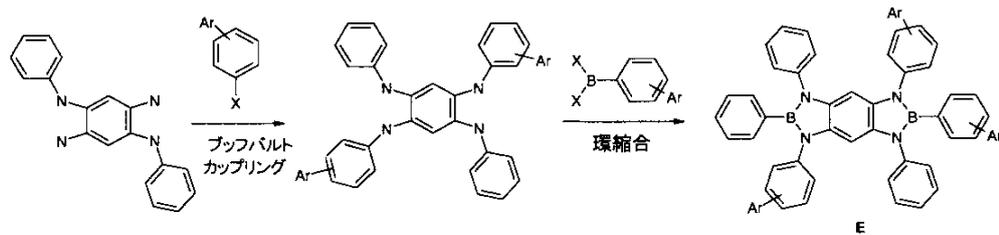
20

30

40

【化8】

スキーム4:



【0039】

上記説明された合成経路は、単に、例として役立つことを意図している。当業者は、所与の環境下で有利に見えるのであれば、本発明の化合物の合成のための代替の合成プロセスに戻ることができるであろう。さらに、当業者は、本発明の化合物を調製するために、有機合成化学の分野の一般的専門知識を利用して示された合成を拡張および/または変形することができるであろう。

【0040】

本発明は、さらに、芳香族オルト-ジアミノ化合物の、ホウ素原子が二個の反応性脱離基、特に、塩素または臭素により置換されるアリール-もしくはヘテロアリールボロン化合物との反応による本発明の化合物の製造方法に関する。

【0041】

本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物と少なくとも一つのさらなる化合物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、特に、燐光ドーパントとして使用されるならば、たとえば、蛍光もしくは燐光ドーパントであり得る。適切なドーパントは、有機エレクトロルミッセンス素子と関連して以下に言及され、また、本発明の混合物のために好ましい。

【0042】

液相からの、たとえば、スピンコーティングによるまたは印刷プロセスによる加工のためには、本発明の化合物または混合物の溶液もしくは調合物を必要とする。二以上の溶媒の混合物を使用す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-もしくは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。

【0043】

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または混合物と少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物、特に、溶液、懸濁液もしくはミニエマルジョンに関する。この型の溶液を調製することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、WO 2002/072714、WO 2003/019694とそこに引用された文献に記載されている。

【0044】

本発明の化合物と混合物は、電子素子での使用のために適している。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、ここで、素子は、また、無機材料または無機材料から全体的に構成される層を含んでもよい。

【0045】

したがって、本発明は、さらに、本発明の化合物と混合物の電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関する。

【0046】

本発明は、再度さらに、上記言及した少なくとも一つの本発明の化合物と混合物を含む電子素子に関する。化合物に対して述べた上記選好は、また、電子素子にあてはまる。

【0047】

10

20

30

40

50

電子素子は、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（O L E D、P L E D）有機集積回路（O-I C）、有機電界効果トランジスタ（O-F E T）、有機薄膜トランジスタ（O-T F T）、有機発光トランジスタ（O-L E T）、有機太陽電池（O-S C）、有機染料感受性太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子（O-F Q D）、発光電子化学電池（L E C）、有機レーザーダイオード（O-l a s e r）および「有機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ッセンス素子（O L E D）、特に、燐光O L E Dから選ばれる。

【0048】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードと少なくとも一つの発光層を含む。これらの層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらなる層、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電子ブロック層および/または電荷生成層を含んでもよい。たとえば、励起子ブロック機能を有する中間層を二つの発光層の間に導入することも同様に可能である。しかしながら、これらの層の夫々は、必ずしも存在する必要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、380nm～750nm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 2005/011013参照。）。これらは、蛍光もしくは燐光発光層またはハイブリッド構造であり得、蛍光および燐光発光層は互いに組み合わせられる。

【0049】

上記示された態様にしたがう本発明の化合物は、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）の化合物または上記好ましい態様を、その正確な置換に応じて、蛍光もしくは燐光エミッター、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/または電子輸送層中においておよび/または電子ブロックもしくは励起子ブロック層中においておよび/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。上記示される好ましい態様は、また、有機電子素子での材料の使用にあてはまる。

【0050】

本発明の好ましい態様では、式（1）の化合物または上記好ましい態様は、発光層中で、蛍光もしくは燐光化合物のための、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の化合物をマトリックス材料として含む。

【0051】

式（1）の化合物または上記好ましい態様が、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、スピン状態>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と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。

【0052】

式（1）の化合物または上記好ましい態様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）の化合物または上記好ましい態様を、99～1vol%、好ましくは、98～10vol%、特に、好ましくは、97～60vol%、特に、95～80vol%含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリッ

10

20

30

40

50

クス材料を含む全混合物を基礎として、エミッターを1~99vol%、好ましくは、2~90vol%、特に、好ましくは、3~40vol%、特に、5~20vol%含む。

【0053】

本発明のさらに好ましい態様は、式(1)の化合物または上記好ましい態様の、さらなるマトリックス材料と組み合わせたの燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用である。式(1)の化合物または上記好ましい態様と組み合わせることのできる、特に、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680に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-ビスカルバゾリルピフェニル)または、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 2008/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、WO2010/136109およびWO2011/000455にしたがうインデノカルバゾール誘導体、たとえば、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 2007/137725にしたがうバイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 2006/117052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 2010/015306、WO 2007/063754、WO 2008/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 2010/054729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 2010/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、US2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、2011/088877もしくは未公開出願EP11003232.3にしたがう架橋カルバゾール誘導体、たとえば、未公開出願DE 102010048608.6にしたがうトリフェニレン誘導体、または、たとえば、未公開出願DE 102010012738.8もしくはDE 102010019306.2にしたがうラクタムである。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。

【0054】

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、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウムまたは白金を含む化合物である。本発明の目的のために、上記金属を含むすべてのルミネセント化合物が、燐光発光化合物とみなされる。

【0055】

上記説明したエミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO2010/086089、WO2010/099852、WO 2010/102709、WO2011/032626、WO 2011/066898により明らかにされている。さらに適切なものは、未公開出願EP10006208.2およびDE 102010027317.1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、さらなる燐光発光化合物を使用することができよう。

【0056】

本発明のさらなる態様では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、別々の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔ブロック層および/または電子輸送層を含まず、たとえば、WO 2005/053501に記載されるとおり、発光層は、正孔注入層もしくはアノードに直接隣接し、および/または発光層は、電子輸送層もしくは電子注入層も

10

20

30

40

50

しくはカソードに直接隣接する。さらに、たとえば、WO 2009/030981に記載されるとおり、発光層中の金属錯体と同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接して、正孔輸送もしくは正孔注入材料として使用することも可能である。

【0057】

本発明の化合物を、さらに、電子輸送層中でおよび/または正孔ブロック層中で使用することが可能である。

【0058】

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、式(1)の化合物または上記好ましい態様と組み合わせて、有機エ

10

【0059】

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。

【0060】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、OVPD(有機気相堆積)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、OVPJ(有機気相ジェット印刷)プロセスであり、材料はノズルにより直接適用され、そ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)。

20

【0061】

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、スピンコーティングにより、もしくは、たとえば、インクジェット印刷、LEIT(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、また、特に、オリゴマー、 dendリマーおよびポリマーのためにも適している。

30

【0062】

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。このように、たとえば、溶液から発光層を適用し、気相堆積により電子輸送層を適用することも可能である

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。

【0063】

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一以上の以下の驚くべき優位性により特徴付けられる。

【0064】

1. 本発明による化合物は、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使用され、非常に高い効率および/または長い寿命をもたらす。これは、特に、化合物が燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用されるときに、あてはまる。ここで、顕著により良好な効率、特に、パワー効率と寿命が、マトリックス材料として構造的に類似するボロン酸誘導体を使用してよりも得られる。

40

【0065】

2. 本発明の化合物は、緑色-および赤色-燐光化合物のみならず、その構造に応じて、青色-燐光化合物のために適している。

【0066】

3. 本発明による化合物は、高い熱安定性を有する。

50

【 0 0 6 7 】

4. 本発明による化合物は、有機エレクトロルミッセンス素子で使用されると、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。

【 0 0 6 8 】

これらの上記言及した優位性は、その他の電子特性を損なうことはない。

【 0 0 6 9 】

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。

10

【 0 0 7 0 】

例

以下の合成は、他に断らない限り、保護ガス雰囲気下無水溶媒中で行われる。溶媒と試薬は、アルドリッチ (ALDRICH) または A B C R から購入することができる。各場合に角括弧内の番号は、文献から知られた出発物質の C A S 番号である。

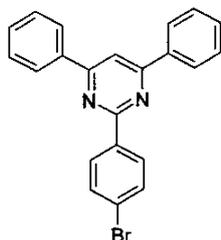
【 0 0 7 1 】

例 1 : 1-[4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-2,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザボロール

a) 2-(4-ブロモフェニル)-4,6-ジフェニルピミリジン

【 化 9 】

20



【 0 0 7 2 】

10.0 g (53.8ミリモル)の4-ブロモベンゾニトリルと11.5 g (200ミリモル)のヒドロキシランモニウムクロライドが、室温で400mlのメタノール中に攪拌されながら溶解される。14.9 g (17.8ミリモル)の硫酸水素ナトリウムと60mlのDI水が、引き続き添加される。反応混合物は、還流下3時間沸騰加熱される。黄色の反応溶液は、減圧下濃縮される。残る残留物はメタノールから再結晶化される。収率は11.0 gの4-ブロモ-N-ヒドロキシベンズアミジン(理論値の76%)である。

30

【 0 0 7 3 】

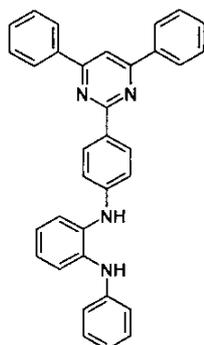
53.2 g (0.3モル)の4-ブロモ-N-ヒドロキシベンズアミジン、42.7 g (0.2モル)のベンジリデンアセトフェノンと0.6ml(10.0ミリモル)の氷酢酸が、懸濁され、室温で30分間攪拌される。バッチは、引き続き150 で24時間攪拌される。生成した残留物は、トルエンで洗浄され、予備的シリカゲルクロマトグラフにより精製される。収率: 35.0 g (理論値の42.4%)。

40

【 0 0 7 4 】

b) (4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-N'-フェニル-1,2-ジアミノベンゼン

【化10】



10

【0075】

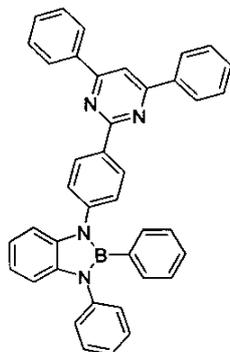
20.0 g (108.5ミリモル)のN-フェニル-1,2-ジアミノベンゼン、44.0 g (0.11モル)の2-(4-ブロモフェニル)-4,6-ジフェニルピリミジン、4.4 g (5.4ミリモル)のジクロロメタンとの1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロライド錯体と32.2 g (325ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドが、300 mlのトルエン中で保護ガス雰囲気下5時間沸騰加熱される。混合物は、引き続きトルエンと水との間で分画され、有機相は水で三度洗浄され、 Na_2SO_4 で乾燥され、回転蒸発器中で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/トルエンから再結晶化される。収率は、25.0 g (理論値の42%)である。

【0076】

20

c) 4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-2,3ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザポロール

【化11】



30

【0077】

9.3 g (61ミリモル)のトリメチルフェニルシランが、250 mlのトルエン中に室温で攪拌しながら溶解される。11.4 ml (118ミリモル)の三臭化ホウ素が、引き続きゆっくりと滴下され、茶色の溶液は2時間還流下加熱される。反応が終わると、150 mlの無水トルエンが添加され、約300 mlのトルエンが、水分離機により蒸留され、過剰量の BBr_3 が除去される。バッチは、次いで約60 mlのトルエンまで濃縮され、保護ガス下貯蔵される。

40

【0078】

27.0 g (55.0ミリモル)の(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-N'-フェニル-1,2-ジアミノベンゼンが、500 mlのトルエン中に溶解され、31.0 ml (220.1ミリモル)のトリエチルアミンが添加され、混合物は、引き続き、0℃まで冷却される。トルエン中の61 ml (61ミリモル)のジプロモ(フェニル)ボランの1 M溶液が、0℃で攪拌されながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は室温まで30分間かけて暖められる。反応混合物の冷却後、600 mlの EtOH が滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶化され、引き続き、28.4 g (理論値の89.6%、純度>99.9%)に昇華される。

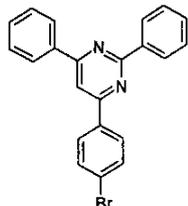
【0079】

50

例 2 : 3-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]-1,2-ジフェニル-1,3,2-ベンゾジアザボロール

a) 4-(4-プロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジン

【化 1 2】



10

【 0 0 8 0】

107.7 g (0.5 モル) の 4-プロモアセトフェノンと 50.0 ml (0.5 モル) のベンズアルデヒドが、まず、導入され、815 ml の水酸化ナトリウム溶液 (2 モル/l、1.6 モル) と 850 ml の DI 水が、添加される。反応混合物は、40 で 24 時間攪拌される。沈殿した固形物は、吸引ろ過され、DI 水ですすぐられる。こうして得られた粗生成物は、エタノールから再結晶化される。収率は 113 g (理論値の 80%)。

【 0 0 8 1】

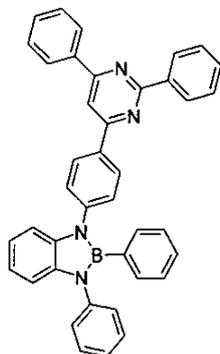
21.8 g (0.4 モル) の KOH ペレットが、500 ml の EtOH 中に溶解される。各場合に 250 ml のエタノール中に溶解された 38.0 g (0.2 モル) のベンズアミジンヒドロクロライドと 115.0 g (0.4 モル) の (E)-1-(4-プロモフェニル)-3-フェニルプロプ-2-エン-1-オンが、引き続き添加され、混合物は、還流下 3 時間加熱される。室温まで冷却後、沈殿した固形物は、吸引ろ過され、エタノールで何度も洗浄され、乾燥される。収率: 76.0 g (理論値の 481%)。

20

【 0 0 8 2】

b) 3-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]-1,2-ジフェニル-1,3,2-ベンゾジアザボロール

【化 1 3】



30

【 0 0 8 3】

14.3 g の N-フェニル-1,2-ジアミノベンゼン (77.5 ミリモル)、30.0 g (77.5 モル) の 4-(4-プロモフェニル)-4,6-ジフェニルピリミジン、3.2 g (3.9 ミリモル) のジクロロメタンとの 1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム (II) ジクロライド錯体と 23 g のナトリウム tert-ブトキシド (232 ミリモル) が、300 ml のトルエン中で保護ガス雰囲気下 5 時間沸騰加熱される。混合物は、引き続きトルエンと水との間で分画され、有機相は水で三度洗浄され、Na₂SO₄ で乾燥され、回転蒸発器中で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/トルエンから再結晶化される。収率は、27.0 g (理論値の 71%) である。

40

【 0 0 8 4】

23.6 g (48.0 ミリモル) のジアミノベンゼン誘導体が、500 ml のトルエン中に溶解され、27.1 ml (192 ミリモル) のトリエチルアミンが添加され、混合物は、引き続き、0 まで冷却される。トルエン中の 50 ml のジプロモ(フェニル)ボラ

50

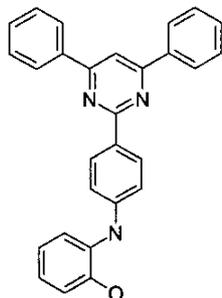
ン(50ミリモル)の1M溶液が、0 で攪拌されながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は室温まで30分間かけて暖められる。反応混合物の冷却後、600mlのエタノールが滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶化され、引き続き、昇華される。収率：20.2g(理論値の73%、純度>99.9%)。

【0085】

例3：2-ピフェニル-4-イル-3-[4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-2,3-ジヒドロベンゾ-1,3,2-オキサザポロール

a)2-[4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニルアミノ]フェノール

【化14】



10

【0086】

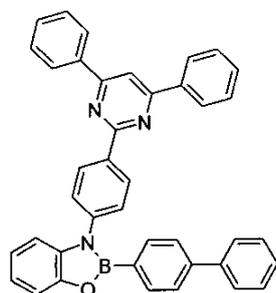
10.0gの2-アミノフェノール(137ミリモル)、53g(137ミリモル)の2-(4-プロモフェニル)-4,6-ジフェニルピリミジン、5.3g(27.4ミリモル)のCuIと89g(274ミリモル)のCs₂CO₃が、300mlのDMF中で保護ガス雰囲気下5時間沸騰加熱される。混合物は、引き続き酢酸エチルと水との間で分画され、有機相は水で三度洗浄され、Na₂SO₄で乾燥され、回転蒸発器中で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/トルエンから再結晶化される。収率は、39.9g(理論値の70%)である。

20

【0087】

b)2-ピフェニル-4-イル-3-[4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-2,3-ジヒドロベンゾ-1,3,2-オキサザポロール

【化15】



30

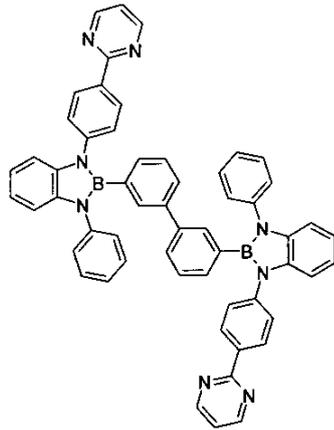
【0088】

25.6g(62.0ミリモル)のアミノベンゼン誘導体が、500mlのトルエン中に溶解され、26ml(185ミリモル)のトリエチルアミンが添加され、混合物は、引き続き、0 まで冷却される。トルエン中の62mlのジプロモ-(4-ピフェニル)ボラン(62ミリモル)の1M溶液が、0 で攪拌されながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は、室温まで30分間かけて暖められる。反応混合物の冷却後、600mlのエタノールが滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶化され、引き続き、昇華される。収率：17.8g(理論値の50%、純度>99.9%)

40

例4：3,3'-ビス(1-フェニル-3-(4-ピリミジン-2-イルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザポロール-2-イル)ピフェニル

【化16】



10

【0089】

40.0 g (217ミリモル)のN-フェニル-1,2-ジアミノベンゼン、51 g (217ミリモル)の2-(4-ブロモフェニル)ピリミジン、8.8 g (10.9ミリモル)のジクロロメタンとの1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロライド錯体と64.5 gのナトリウムtert-ブトキシド(651ミリモル)が、600 mlのトルエン中で保護ガス雰囲気下8時間沸騰加熱される。混合物は、引き続きトルエンと水との間で分画され、有機相は水で三度洗浄され、 Na_2SO_4 で乾燥され、回転蒸発器中

20

で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/トルエンから再結晶化される。収率は、44.1 g (理論値の60%)である。

【0090】

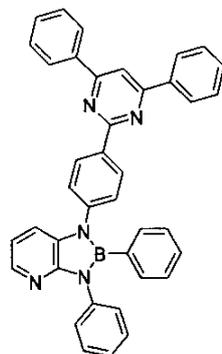
30 g (89.0ミリモル)の(2-ピリミジニル)フェニル]-N'-フェニル-1,2-ジアミノベンゼンが、600 mlのトルエン中に溶解され、62 ml (443ミリモル)のトリエチルアミンが添加され、混合物は、引き続き、0℃まで冷却される。トルエン中の45 mlのビス(ジプロモ-(3,3'-ジフェニル)ボラン)(45ミリモル)の1 M溶液が、0℃で攪拌されながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は室温まで30分間かけて暖められる。反応混合物の冷却後、600 mlのエタノールが滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶化され、引き続き、昇華される。収率：37 g (理論値の70%、純度 > 99.9%)。

30

【0091】

例5：1-[4-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)フェニル]-2,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-1,3,2-ジアザボロロ[4,5-b]ピリジン

【化17】



40

【0092】

15.0 g (81ミリモル)のN-フェニルピリジン-2,3-ジアミン、31.5 g (81ミリモル)の2-(4-ブロモフェニル)ピリミジン、3.3 g (4ミリモル)のジクロロメタンとの1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロライド錯体と23.3 gのナトリウムtert-ブトキシド(243ミリモル)が、400 mlのトルエ

50

ン中で保護ガス雰囲気下 8 時間沸騰加熱される。混合物は、引き続きトルエンと水との間で分画され、有機相は水で三度洗浄され、 Na_2SO_4 で乾燥され、回転蒸発器中で蒸発される。残る残留物は、ヘプタン/トルエンから再結晶化される。収率は、17 g (理論値の 45%) である。

【0093】

17 g (34.6 ミリモル) のジアミノピリミジン誘導体が、200 ml のトルエン中に溶解され、19.5 ml (138 ミリモル) のトリエチルアミンが添加され、混合物は、引き続き、0 まで冷却される。トルエン中の 38 ml のジプロモ(フェニル)ボラン(38 ミリモル)の 1 M 溶液が、0 で攪拌されながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は室温まで 30 分間かけて暖められる。反応混合物の冷却後、200 ml のエタノールが滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶化され、引き続き、昇華される。収率: 12 g (理論値の 60%、純度 > 99.9%)。

10

【0094】

例 6 : 2-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]-1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザボロール

a) 2-プロモ-1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザボロール

【化 18】



20

【0095】

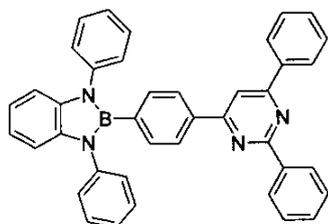
20.0 g (77 ミリモル) の N,N'-ジフェニルベンゼン-1,2-ジアミンが、300 ml のトルエン中に溶解される。42 ml (307 ミリモル) のトリエチルアミンが添加され、混合物は、0 まで冷却される。20 ml のトルエン中の 8.14 ml (85 ミリモル) の三臭化ホウ素が、0 で攪拌されながら、混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は室温まで 30 分間かけて暖められる。反応が終わると、200 ml の無水トルエンが添加され、約 400 ml のトルエンが、水分離機により蒸留され、過剰量の BBr_3 が除去される。バッチは、次いで約 100 ml まで濃縮され、保護ガス下貯蔵される。

30

【0096】

b) 2-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]-1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザボロール

【化 19】



40

【0097】

11.9 g (34 ミリモル) の 4-(4-プロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジンが、300 ml の THF 中に溶解され、引き続き、-100 まで冷却される。ヘキサン中の 22 ml (38 ミリモル) の 1.6 M の n-ブチルリチウム溶液が、攪拌しながら、反応混合物にゆっくりと滴下される。反応混合物は、30 分間攪拌される。トルエン中の 200 ml (34 ミリモル) の 2-プロモ-1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ-1,3,2-ジアザボロール溶液が、引き続き、滴下される。反応混合物は 0 まで 4 時間かけて暖められ、次いで、600 ml のエタノールが滴下される。沈殿した固形物は、トルエンから再結晶

50

化され、引き続き、昇華される。収率：11g（理論値の60%、純度>99.9%）

例7：OLEDの製造

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

【0098】

種々のOLEDのデータが、以下の例V1、E1～E12で示される（表1と2参照）。厚さ50nmの構造化されたITO（インジウム錫酸化物）で被覆されたガラス板が、改善された加工のために、20nmのPEDOT：PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスホネート）で水性溶液からのスピコートにより適用、Heraeus Precious Metals GmbH 独からCLEVIOS（登録商標）PVP Al 4083として購入。）で被覆される。これらの被覆されたガラス板はOLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、基本的に、次の層構造を有する：基板/正孔輸送層（HTL）/中間層（IL）/電子ブロック層（EBL）/発光層（EML）/随意に、正孔ブロック層（HBL）/電子輸送層（ETL）/随意に、電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造は、表1に示される。OLEDの製造のために必要とされる材料は、表3に示される。

【0099】

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。ここで、DAB1：VCbz1：TEG1（65%：30%：5%）等の表現は、材料DAB1が65体積%の割合で層中に存在し、VCbz1が30体積%の割合で層中に存在し、TEG1が5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。

【0100】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流/電圧/輝度特性線（IUL特性線）から計算した、輝度の関数としての電流効率（cd/Aで測定）、パワー効率（Im/Wで測定）、外部量子効率（EQE、パーセントで測定）ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000cd/m²で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表2での表現U1000は、輝度1000cd/m²に対して必要とされる電圧を示す。CE1000とPE1000は、それぞれ、1000cd/m²で達成される電流とパワー効率を示す。最後に、EQE1000は、駆動輝度1000cd/m²での外部量子効率である。

【0101】

種々のOLEDのデータが、表2に要約される。本発明の化合物の優位性を証明するために、いくつかの例が、以下に詳細に説明される。しかしながら、これは、表2に示されるデータの選択を単に示すだけであることが指摘されねばならない。

【0102】

本発明の化合物の燐光OLEDでのマトリックス材料としての使用

本発明の材料が、燐光緑色ドーパントのためのマトリックス材料として使用されると、非常に良好な効率が得られる。たとえば、化合物DAB1に関して、18.3%の外部量子効率と52Im/Wのパワー効率が達成される（例E1）。架橋カルバゾールダイマーVCbz1と混合されると、19.2%と59Im/Wさえも、達成される（例E3）。さらに、良好な寿命が、本発明の化合物により達成される。たとえば、例E1からのOLEDが、20mA/cm²という電流密度で駆動されると、輝度は、120時間以内に初期輝度の70%に低下する。

【0103】

ジアザポロールDAB7は、複素環式芳香族基により置換されていないが、使用される

と、本発明の同等の化合物 D A B 1 と D A B 2 と比べて、より高い駆動電圧とより低い効率を得られる（例 V 1 ）

【表 1】

表1: OLEDの構造

| 例 | HTL 厚さ | IL 厚さ | EBL 厚さ | EML 厚さ | HBL 厚さ | ETL 厚さ | EIL 厚さ |
|-----|--------------|--------------|---------------|--------------------------------------|-------------|---------------------------|------------|
| V1 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB7:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E1 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB1:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E2 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB1:TEG1 (90%:10%) 30nm | --- | ST1:LiQ (50%:50%) 40nm | --- |
| E3 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB1:VCbz1:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E4 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB2:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E5 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB2:TEG1 (90%:10%) 30nm | --- | ST1:LiQ (50%:50%) 40nm | --- |
| E6 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB2:VCbz1:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E7 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB3:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E8 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB4:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E9 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB5:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E10 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB6:TEG1 (90%:10%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E11 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | DAB6:VCbz1:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm | IC1 10nm | ST1:LiQ (50%:50%) 30nm | --- |
| E12 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm | --- | DAB1 40nm | LiQ 3nm |

10

20

30

40

【表 2】

表2: OLEDのデータ

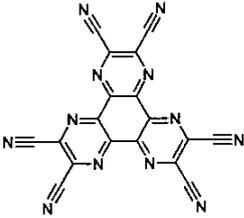
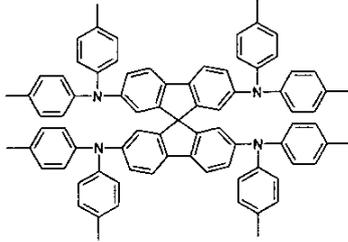
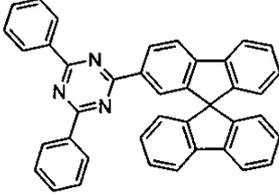
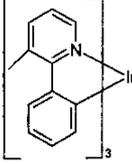
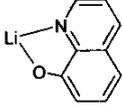
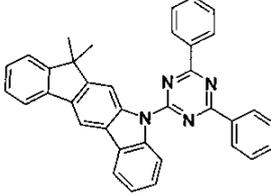
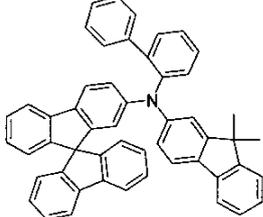
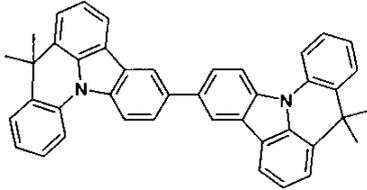
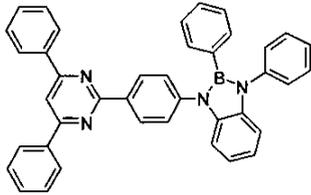
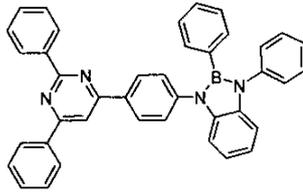
| 例 | U1000 (V) | CE1000 (cd/A) | PE1000 (lm/W) | EQE 1000 | CIE x/y at 1000 cd/m ² |
|-----|--------------|------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|
| V1 | 4.9 | 37 | 24 | 9.8% | 0.34/0.64 |
| E1 | 3.9 | 66 | 52 | 18.3% | 0.33/0.63 |
| E2 | 3.6 | 58 | 51 | 16.5% | 0.33/0.63 |
| E3 | 3.7 | 70 | 59 | 19.2% | 0.32/0.63 |
| E4 | 4.3 | 62 | 45 | 17.1% | 0.33/0.63 |
| E5 | 4.1 | 59 | 45 | 16.4% | 0.33/0.63 |
| E6 | 3.8 | 64 | 52 | 17.6% | 0.32/0.63 |
| E7 | 3.5 | 61 | 55 | 17.0% | 0.33/0.63 |
| E8 | 4.2 | 60 | 44 | 16.6% | 0.33/0.63 |
| E9 | 3.8 | 63 | 52 | 17.4% | 0.33/0.63 |
| E10 | 4.1 | 60 | 46 | 16.8% | 0.33/0.63 |
| E11 | 3.9 | 64 | 52 | 17.9% | 0.32/0.63 |
| E12 | 4.0 | 59 | 46 | 16.3% | 0.33/0.63 |

10

20

【表 3 - 1】

表3: OLEDのための材料の構造式

| | |
|---|--|
|  |  |
| HATCN | SpA1 |
|  |  |
| ST1 | TEG1 |
|  |  |
| LiQ | IC1 |
|  |  |
| SpMA1 | VCbz1 |
|  |  |
| DAB1 | DAB2 |

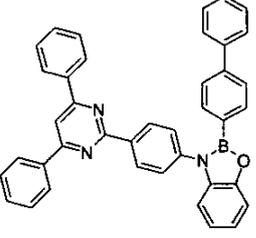
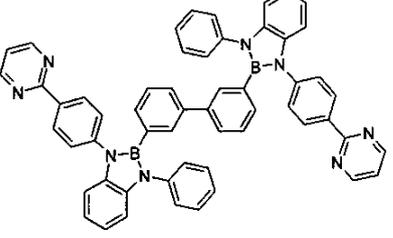
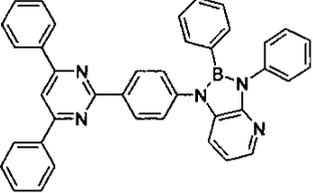
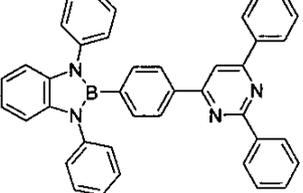
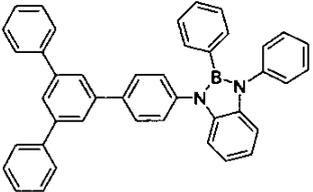
10

20

30

40

【表 3 - 2】

| | | |
|--|--|----|
|  |  | 10 |
| DAB3 | DAB4 | |
|  |  | 20 |
| DAB5 | DAB6 | |
|  | | |
| DAB7 (先行技術) | | |

フロントページの続き

- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 テレサ・ムジカ - フェルナウド
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 9 ダルムシュタット、グーテンベルクシュトラッセ 4 1
- (72)発明者 アミア・ホサイン・パルハム
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、フランツ - ヘンレ - シュトラッセ 4
- (72)発明者 フィリップ・ストエッセル
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーーンシュトラッセ 3 0
- (72)発明者 クリストフ・プフルム
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンベーク 1 3 1
- (72)発明者 アルネ・ブエシング
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、グラスミュッケンベーク 2 6
- (72)発明者 トマス・エベルレ
ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダオ、ピリー - ブラント - シュトラッセ 6

審査官 岡谷 祐哉

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 0 / 1 0 8 5 7 9 (W O , A 1)
LOTHAR WEBER , SYNTHETIC, STRUCTURAL, PHOTOPHYSICAL AND COMPUTATIONAL STUDIES 以下省略
, EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY , 2 0 1 0 年 1 2 月 1 日 , V2010 N34 , P5416-54
25
LOTHAR WEBER , SYNTHETIC, STRUCTURAL, PHOTOPHYSICAL AND COMPUTATIONAL STUDIES 以下省略
, DALTON TRANSACTIONS , 2 0 0 9 年 1 月 1 日 , N8 , P1339-1351
L.WEBER, et al. , Syntheses, structure, electrochemistry, and optical properties of 1,3
-diethyl-2,3-dihydro-1-H-1,3,2- , Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie ,
Vol.634, No.10 , p.1729-1734 (2008).
L.WEBER, et al. , N-Aryl- and N-thienylcarbazoles with dimesitylboryl and 1,3,2-benzodi
azaboroly functions , European Journal of Inorganic Chemistry , No.20 , p.3091-3101 (201
1).
L.WEBER et al. , 1,3,2-Diazaboroly-functionalized thiophenes and dithiophenes: synthe
sis, structure, electrochemistr , Dalton Transactions , No.31 , p.3777-3784 (2006).

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 F 5 / 0 2
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)