

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6396446号
(P6396446)

(45) 発行日 平成30年9月26日 (2018.9.26)

(24) 登録日 平成30年9月7日 (2018.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

B

C O 7 D 221/18 (2006.01)

H O 5 B 33/22

B

C O 7 D 405/04 (2006.01)

H O 5 B 33/22

D

C O 7 D 401/04 (2006.01)

C O 7 D 221/18

C S P

C O 7 D 409/04 (2006.01)

C O 7 D 405/04

請求項の数 21 (全 114 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-522302 (P2016-522302)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月6日 (2014.6.6)
 (65) 公表番号 特表2016-523273 (P2016-523273A)
 (43) 公表日 平成28年8月8日 (2016.8.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/001556
 (87) 国際公開番号 W02015/000546
 (87) 国際公開日 平成27年1月8日 (2015.1.8)
 審査請求日 平成29年1月20日 (2017.1.20)
 (31) 優先権主張番号 PCT/EP2013/001926
 (32) 優先日 平成25年7月2日 (2013.7.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 13003625.4
 (32) 優先日 平成25年7月18日 (2013.7.18)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 506427679
 メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミッ
 ト、ベシュレンクテル、ハフツング
 Merck Patent GmbH
 ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フラ
 ンクフルター、シュトラッセ、250
 (74) 代理人 100091982
 弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100105153
 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

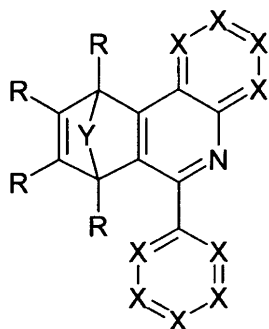
(54) 【発明の名称】 多環式化合物

(57) 【特許請求の範囲】

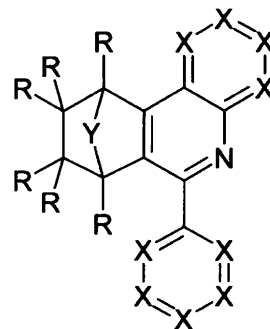
【請求項 1】

式 (I a) および / または (II a) の化合物を少なくとも1つ含んでなる電子素子。

【化 1】



式 (Ia)



式 (IIa)

(式中、使用される記号は、以下が適用される：

X は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R または N であり；

Y は、C (R)₂ またはフェニレンであり；R は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、1~10個の炭素原子を

有する、直鎖のアルキル基、または2～10個の炭素原子を有する、アルケニル基、または3～10個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状のアルキル基（これらの各々は1以上のラジカル R^1 で置換されていてもよい）（ここで、1個以上の水素原子は、DまたはFで置き換えられていてもよい）、または5～30個の芳香族環原子を有し、各場合において1以上のラジカル R^1 で置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；

同時に、2つの隣接するRがともに、またはRが R^1 とともに、単もしくは多環状、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成してもよい；

R^1 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R^2)₂、CN、NO₂、Si(R^2)₃、B(OR²)₂、C(=O) R^2 、P(=O)(R^2)₂、S(=O) R^2 、S(=O)₂ R^2 、OSO₂ R^2 、1～20個の炭素原子を有する、直鎖のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または2～20個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、または3～20個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（これらの各々は1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）（ここで、隣接しない1以上のCH₂基は R^2 C=CR²、C≡C、Si(R^2)₂、C=O、NR²、O、SまたはCONR²で置き換えられていてもよく、1個以上の水素原子はD、F、Cl、Br、I、CNまたはNO₂で置き換えられていてもよい）、または5～60個の芳香族環原子を有し、各場合において1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、アリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基、または5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、または10～40個の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、ジアリーールアミノ基、ジヘテロアリーールアミノ基もしくはアリーールヘテロアリーールアミノ基であり；

同時に、2以上の隣接するラジカル R^1 が共に、または R^1 がRとともに、単もしくは多環状、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成してもよい；

R^2 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～20個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族および/またはヘテロ芳香族ヒドロカルビルラジカル（これらは、1以上の水素原子がFで置き換えられていてもよい）であり；

同時に、2以上の置換基 R^2 が共に、単もしくは多環脂肪族環系を形成してもよい）

【請求項2】

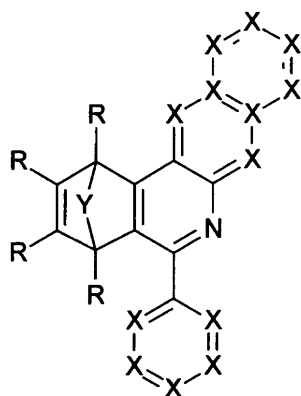
前記化合物が、式(Ia1)、(Ia2)、(IIa1)または(IIa2)の構造：

10

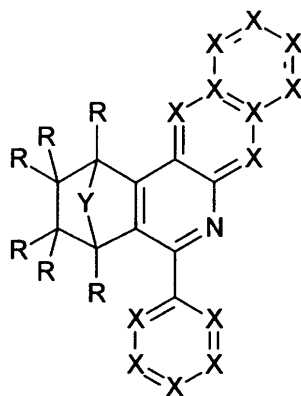
20

30

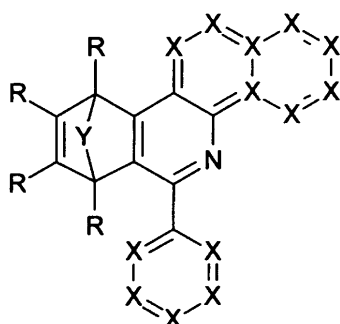
【化 2】



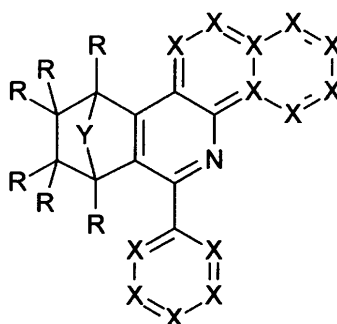
式 (Ia1)



式 (IIa1)



式 (Ia2)



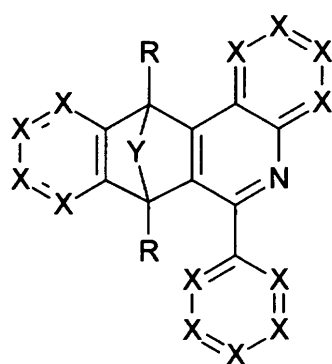
式 (IIa2)

(式中、記号は請求項 1 で示される意味を有するものである)
を含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子素子。

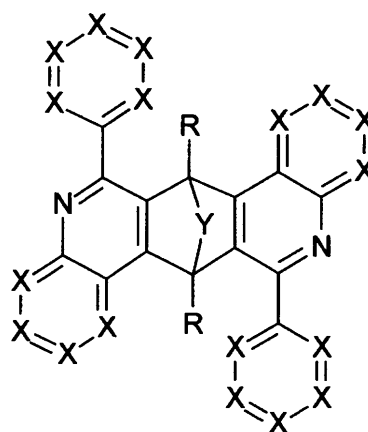
【請求項 3】

前記化合物が、式 (Ia3) または (Ia4) の構造：

【化 3】



式 (Ia3)



式 (Ia4)

(式中、記号は請求項 1 で示される意味を有するものである)
を含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子素子。

【請求項 4】

前記化合物が、式 $CyE - (CyF)_n$ の構造を含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子素子。

(式中、記号および添え字には以下が適用される：

10

20

30

40

50

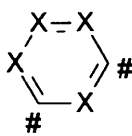
n は、2 または 3 であり、

C y E は、以下の式から選択される構造要素であり、かつ

【化 4 - 1】



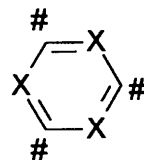
(CyE-1)



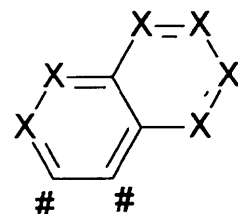
(CyE-2)



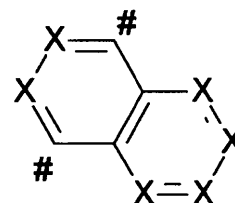
(CyE-3)



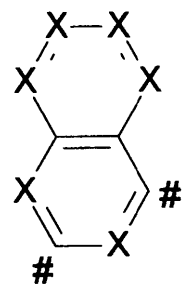
(CyE-4)



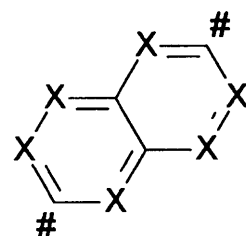
(CyE-5)



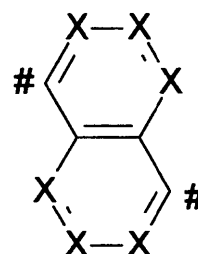
(CyE-6)



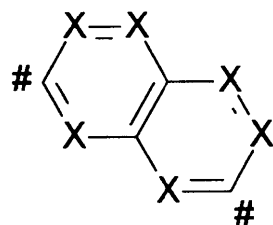
(CyE-7)



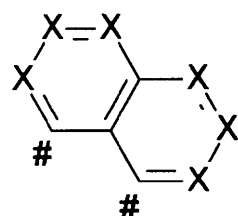
(CyE-8)



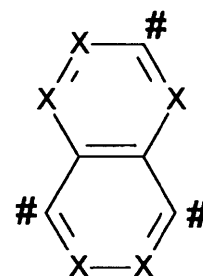
(CyE-9)



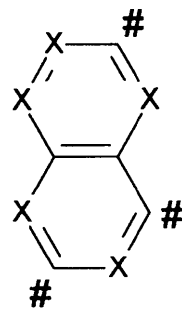
(CyE-10)



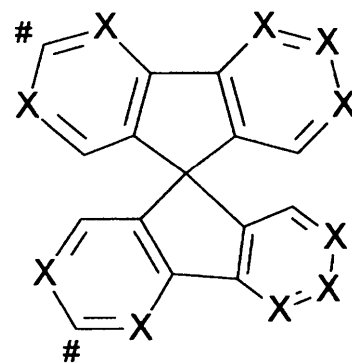
(CyE-11)



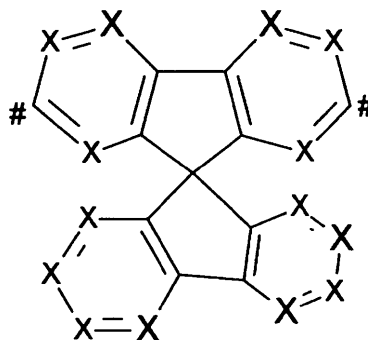
(CyE-12)



(CyE-13)



(CyE-14)



(CyE-15)

10

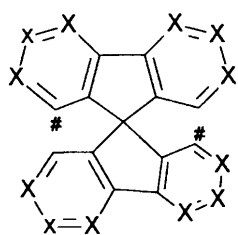
20

30

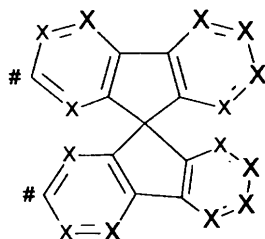
40

50

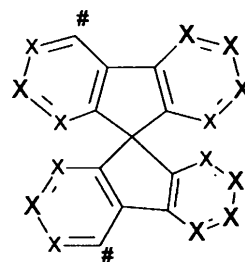
【化 4 - 2】



(CyE-16)

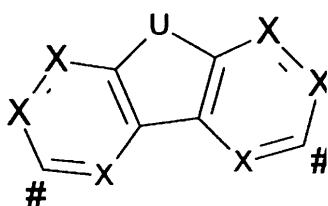


(CyE-17)

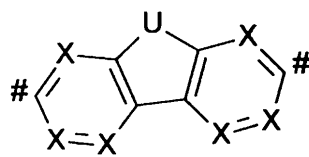


(CyE-18)

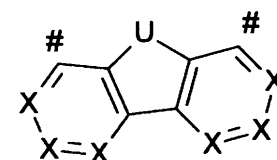
10



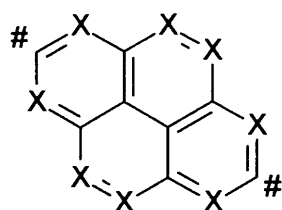
(CyE-19)



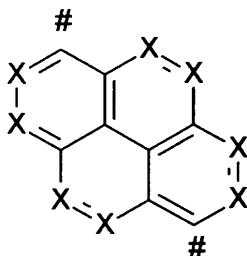
(CyE-20)



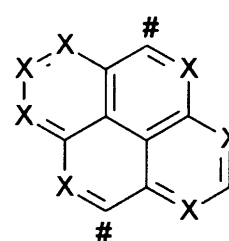
(CyE-21)



(CyE-22)

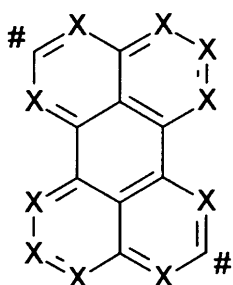


(CyE-23)

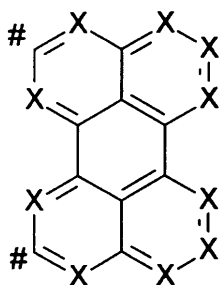


(CyE-24)

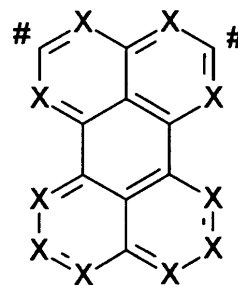
20



(CyE-25)



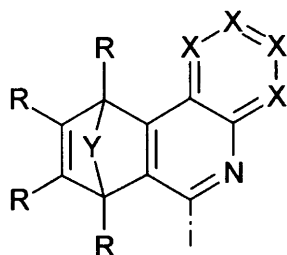
(CyE-26)



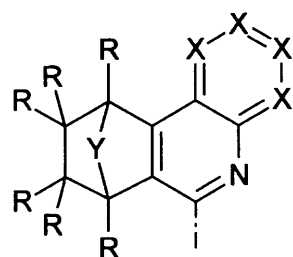
(CyE-27)

30

CyFは、少なくとも一つの、以下の式から選択される構造要素であり、
【化 5】



(CyF-3)



(CyF-4)

40

式中、記号R、YおよびXは、請求項1で示される意味を有するものであり、

Uは、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、S

50

O₂、P(R)およびP(=O)Rから選択されるものであり、

式CyF - 3およびCyF - 4中の点線は、CyE基への結合を意味するものであり、かつCyF基は、各場合において、 によって示される位置でCyEに結合している)

【請求項5】

前記化合物が、式CyG(CyH)_nの構造を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の電子素子。

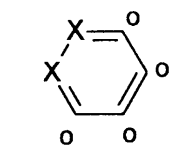
(式中、

CyGおよびCyHは、各場合において、共に環を形成し、記号および添え字は以下が適用される：

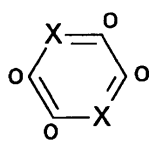
nは2または3であり、

CyGは、以下の式から選択される構造要素であり、かつ

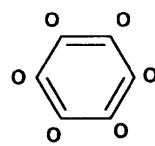
【化 6】



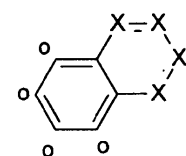
(CyG-1)



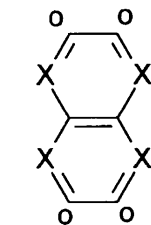
(CyG-2)



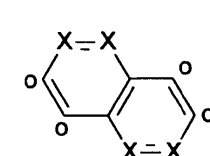
(CyG-3)



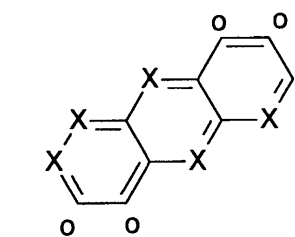
(CyG-4)



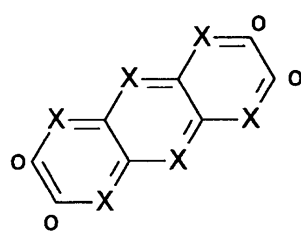
(CyG-5)



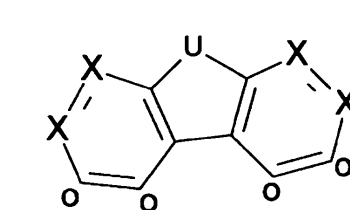
(CyG-6)



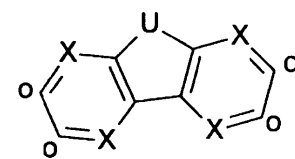
(CyG-7)



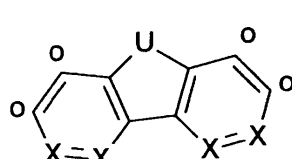
(CyG-8)



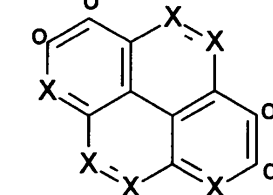
(CyG-9)



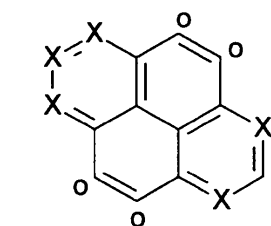
(CyG-10)



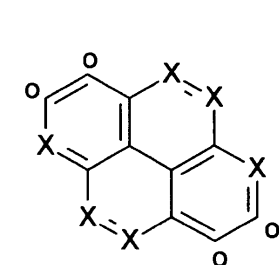
(CyG-11)



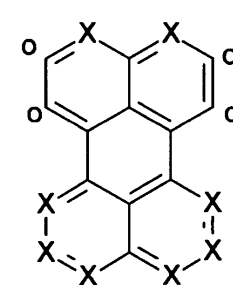
(CyG-12)



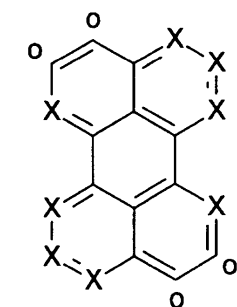
(CyG-13)



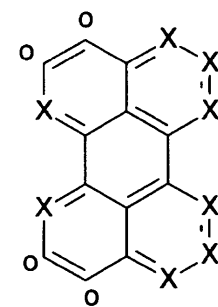
(CyG-14)



(CyG-15)



(CyG-16)



(CyG-17)

C y Hは、少なくとも一つの、以下の式から選択される構造要素であり、

10

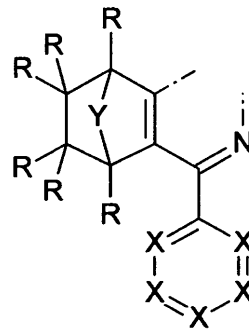
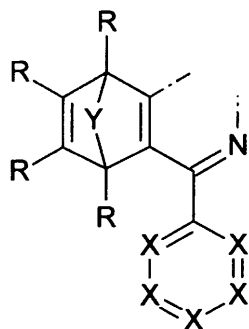
20

30

40

50

【化 7】



10

(CyH-1)

(CyH-2)、

式中、

記号 R、Y および X は、請求項 1 に示される意味を有するものであり、

U は、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、S
O₂、P(R) および P(=O)R から選択されるものであり、

式 CyH-1 および CyH-2 中の点線は、CyG との結合を意味し、

CyH は、各場合において、o によって示される位置で、CyG に結合し、環を形成する)

【請求項 6】

20

前記化合物における臭素原子の含有量が 18 重量% 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電子素子。

【請求項 7】

前記化合物が、エナンチオマー混合物の形態であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電子素子。

【請求項 8】

式 (Ia)、(IIa)、(Ia1)、(IIa1)、(Ia2)、(IIa2)、(Ia3) および (Ia4) の構造、ならびに式 CyE - (CyF)_n および CyG (CyH)_n の構造において、記号 X が、N に対する CR の割合が 3 以上であるように選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電子素子。

30

【請求項 9】

前記化合物のガラス転移温度が 110 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電子素子。

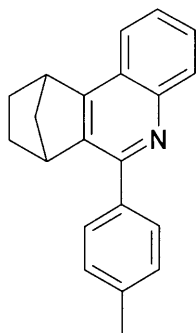
【請求項 10】

前記化合物の分子量が、5000 g/mol を超えないものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電子素子。

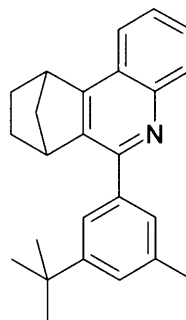
【請求項 11】

前記化合物が、以下から選択される化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電子素子。

【化 8 - 1】

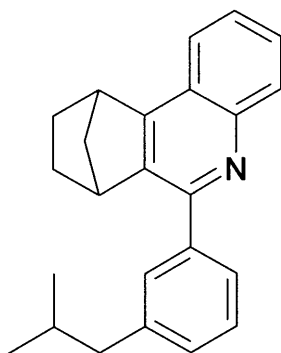


1

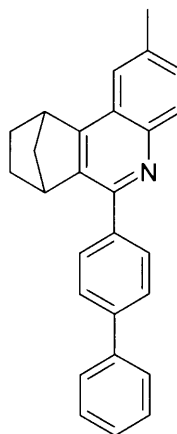


2

10

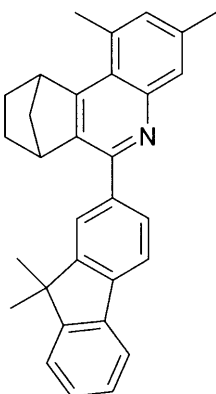


3

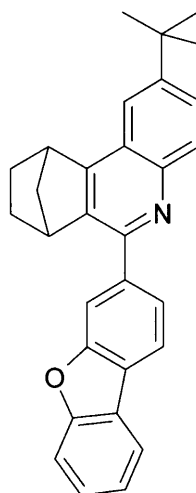


4

20



5

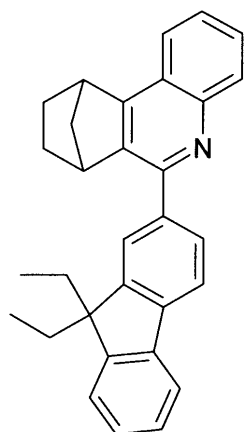


6

30

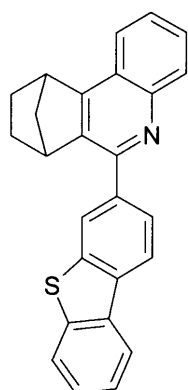
40

10



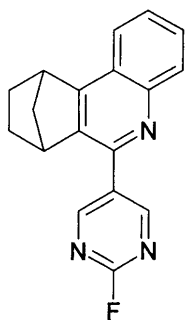
20

30

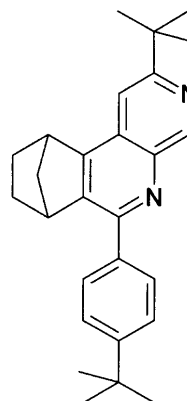
C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2N2C3C4C5C6C7C8C9C10C11C12C13C14C15C16C17C18C19C20C21C22C23C24C25C26C27C28C29C30C31C32C33C34C35C36C37C38C39C40C41C42C43C44C45C46C47C48C49C50C51C52C53C54C55C56C57C58C59C60C61C62C63C64C65C66C67C68C69C70C71C72C73C74C75C76C77C78C79C80C81C82C83C84C85C86C87C88C89C90C91C92C93C94C95C96C97C98C99C100C101C102C103C104C105C106C107C108C109C110C111C112C113C114C115C116C117C118C119C120C121C122C123C124C125C126C127C128C129C130C131C132C133C134C135C136C137C138C139C140C141C142C143C144C145C146C147C148C149C150C151C152C153C154C155C156C157C158C159C160C161C162C163C164C165C166C167C168C169C170C171C172C173C174C175C176C177C178C179C180C181C182C183C184C185C186C187C188C189C190C191C192C193C194C195C196C197C198C199C200C201C202C203C204C205C206C207C208C209C210C211C212C213C214C215C216C217C218C219C220C221C222C223C224C225C226C227C228C229C230C231C232C233C234C235C236C237C238C239C240C241C242C243C244C245C246C247C248C249C250C251C252C253C254C255C256C257C258C259C260C261C262C263C264C265C266C267C268C269C270C271C272C273C274C275C276C277C278C279C280C281C282C283C284C285C286C287C288C289C290C291C292C293C294C295C296C297C298C299C300C301C302C303C304C305C306C307C308C309C310C311C312C313C314C315C316C317C318C319C320C321C322C323C324C325C326C327C328C329C330C331C332C333C334C335C336C337C338C339C340C341C342C343C344C345C346C347C348C349C350C351C352C353C354C355C356C357C358C359C360C361C362C363C364C365C366C367C368C369C370C371C372C373C374C375C376C377C378C379C380C381C382C383C384C385C386C387C388C389C390C391C392C393C394C395C396C397C398C399C400C401C402C403C404C405C406C407C408C409C410C411C412C413C414C415C416C417C418C419C420C421C422C423C424C425C426C427C428C429C430C431C432C433C434C435C436C437C438C439C440C441C442C443C444C445C446C447C448C449C450C451C452C453C454C455C456C457C458C459C460C461C462C463C464C465C466C467C468C469C470C471C472C473C474C475C476C477C478C479C480C481C482C483C484C485C486C487C488C489C490C491C492C493C494C495C496C497C498C499C500C501C502C503C504C505C506C507C508C509C510C511C512C513C514C515C516C517C518C519C520C521C522C523C524C525C526C527C528C529C530C531C532C533C534C535C536C537C538C539C540C541C542C543C544C545C546C547C548C549C550C551C552C553C554C555C556C557C558C559C560C561C562C563C564C565C566C567C568C569C570C571C572C573C574C575C576C577C578C579C580C581C582C583C584C585C586C587C588C589C590C591C592C593C594C595C596C597C598C599C600C601C602C603C604C605C606C607C608C609C610C611C612C613C614C615C616C617C618C619C620C621C622C623C624C625C626C627C628C629C630C631C632C633C634C635C636C637C638C639C640C641C642C643C644C645C646C647C648C649C650C651C652C653C654C655C656C657C658C659C660C661C662C663C664C665C666C667C668C669C670C671C672C673C674C675C676C677C678C679C680C681C682C683C684C685C686C687C688C689C690C691C692C693C694C695C696C697C698C699C700C701C702C703C704C705C706C707C708C709C710C711C712C713C714C715C716C717C718C719C720C721C722C723C724C725C726C727C728C729C730C731C732C733C734C735C736C737C738C739C740C741C742C743C744C745C746C747C748C749C750C751C752C753C754C755C756C757C758C759C760C761C762C763C764C765C766C767C768C769C770C771C772C773C774C775C776C777C778C779C780C781C782C783C784C785C786C787C788C789C790C791C792C793C794C795C796C797C798C799C800C801C802C803C804C805C806C807C808C809C810C811C812C813C814C815C816C817C818C819C820C821C822C823C824C825C826C827C828C829C830C831C832C833C834C835C836C837C838C839C840C841C842C843C844C845C846C847C848C849C850C851C852C853C854C855C856C857C858C859C860C861C862C863C864C865C866C867C868C869C870C871C872C873C874C875C876C877C878C879C880C881C882C883C884C885C886C887C888C889C890C891C892C893C894C895C896C897C898C899C900C901C902C903C904C905C906C907C908C909C910C911C912C913C914C915C916C917C918C919C920C921C922C923C924C925C926C927C928C929C930C931C932C933C934C935C936C937C938C939C940C941C942C943C944C945C946C947C948C949C950C951C952C953C954C955C956C957C958C959C960C961C962C963C964C965C966C967C968C969C970C971C972C973C974C975C976C977C978C979C980C981C982C983C984C985C986C987C988C989C990C991C992C993C994C995C996C997C998C999

40

【化 8 - 3】

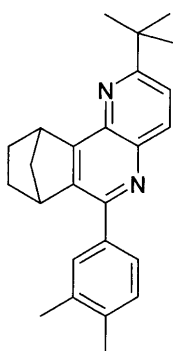


13



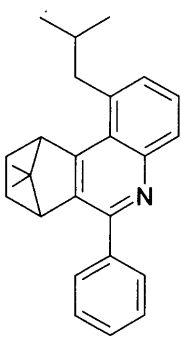
14a

10

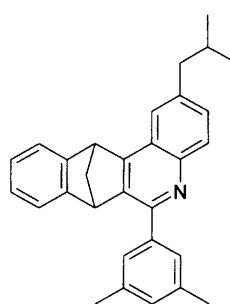


14b

20

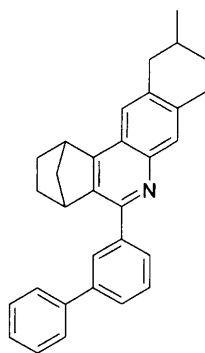


16



17

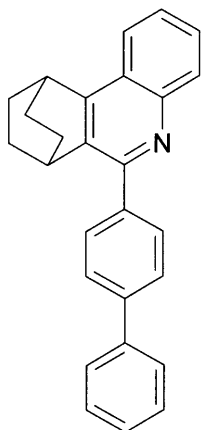
30



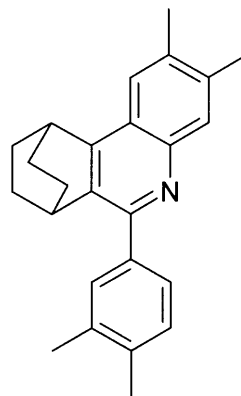
20

40

【化 8 - 4】

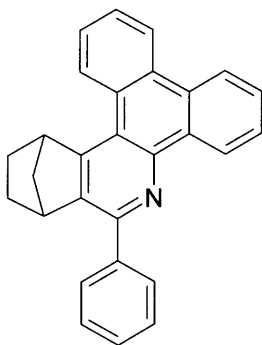


26

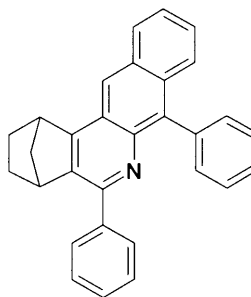


27

10

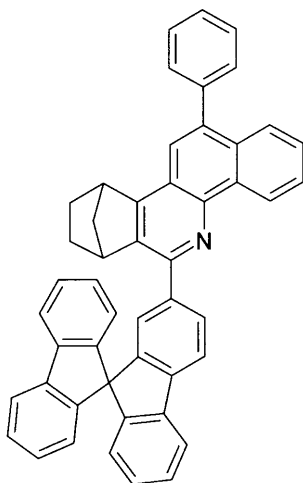


28

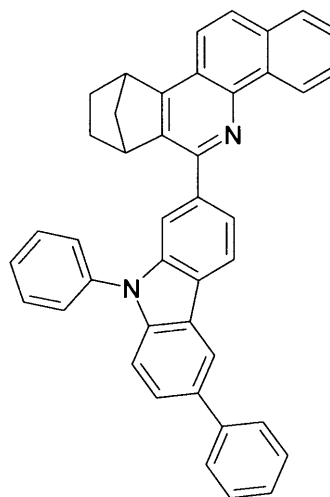


29

20



30

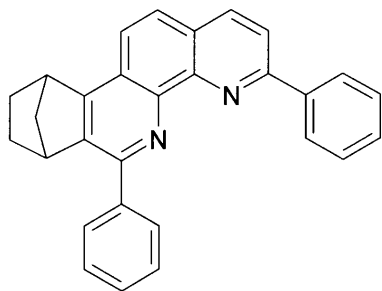


31

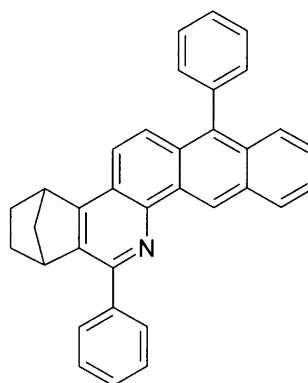
30

40

【化 8 - 5】

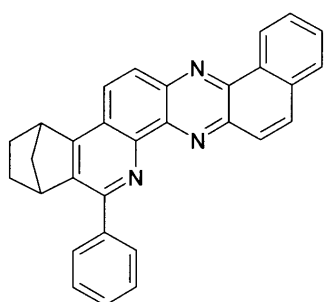


32

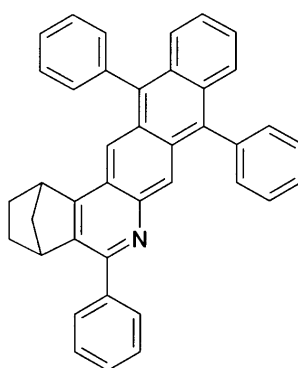


33

10

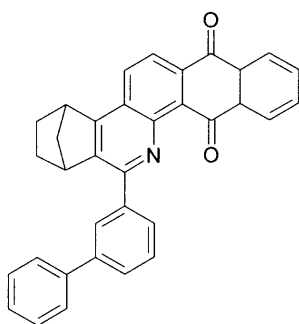


34



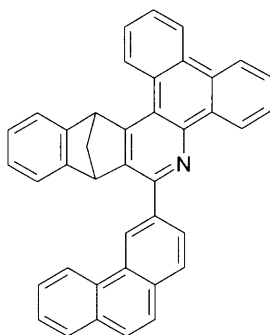
35

20

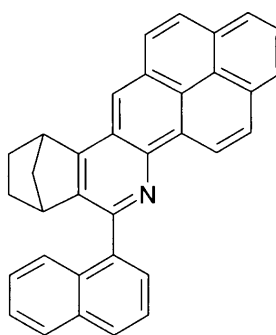


36

30



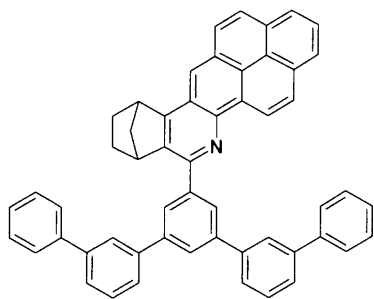
38



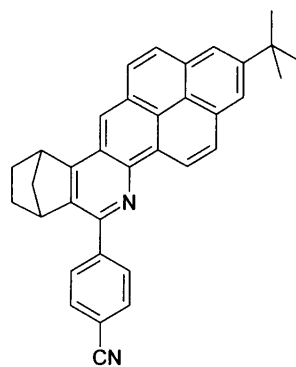
39

40

【化 8 - 6】

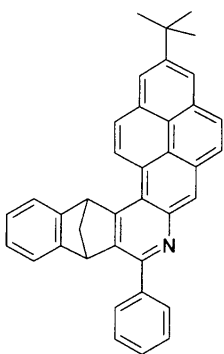


40



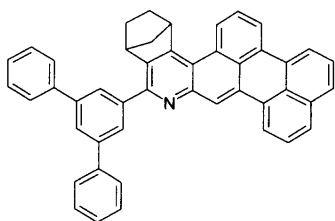
41

10

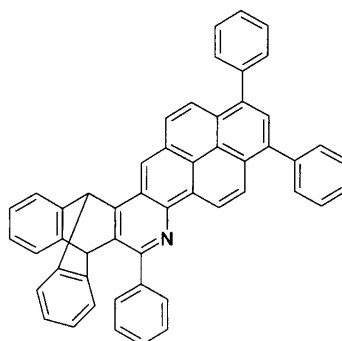


42

20

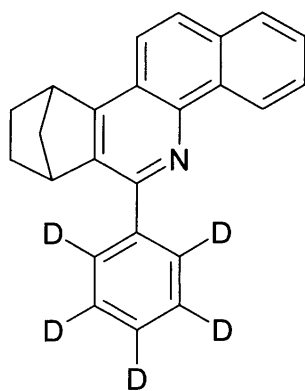


44



45

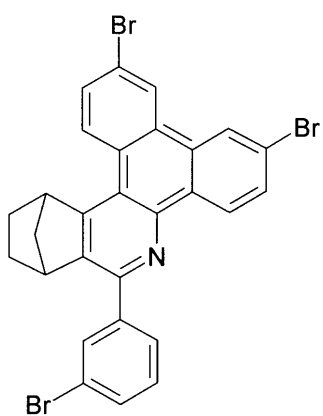
30



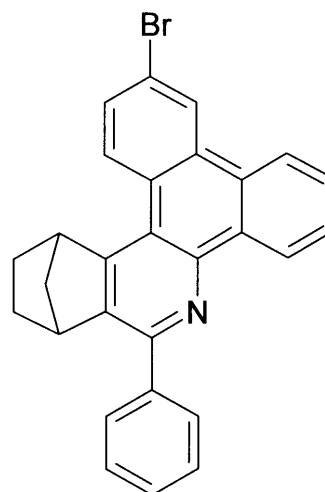
46

40

【化 8 - 7】

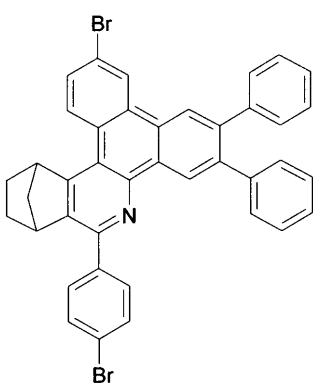


48

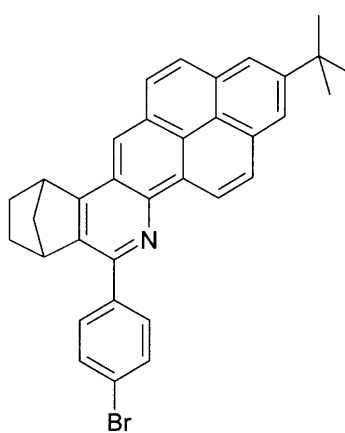


49

10



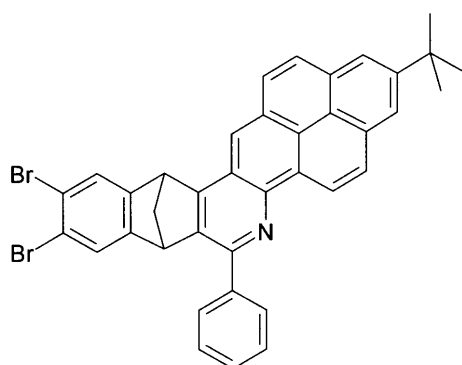
50



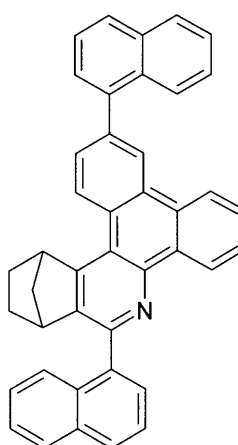
51

20

30



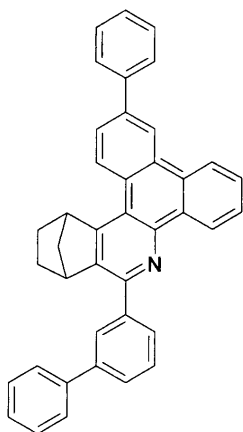
52



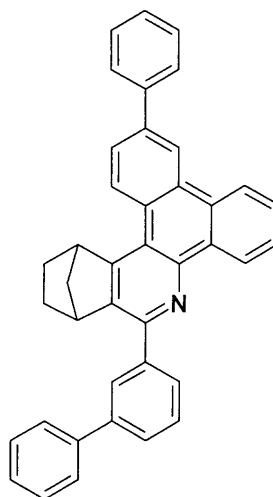
53

40

【化 8 - 8】

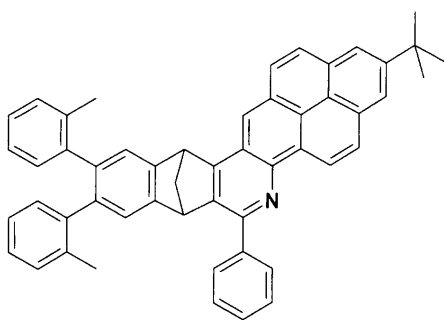


54

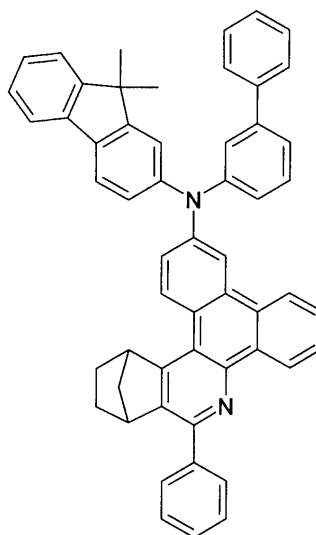


55

10

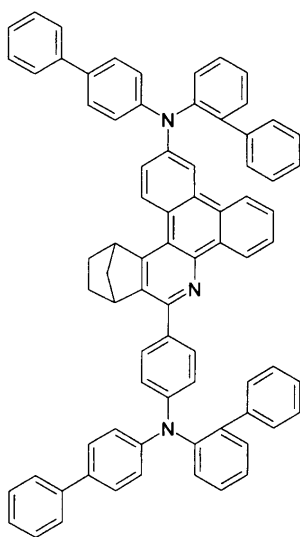


56

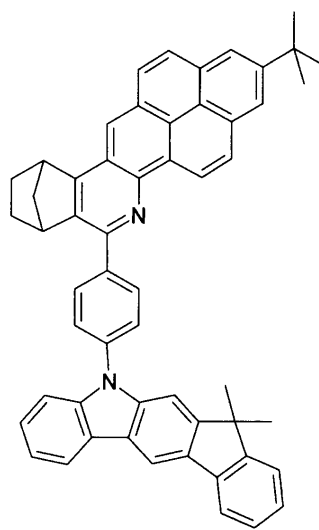


57

20



58

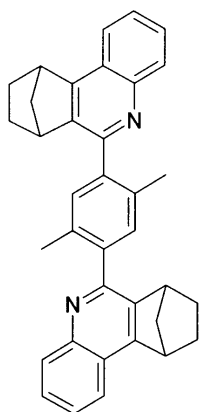


59

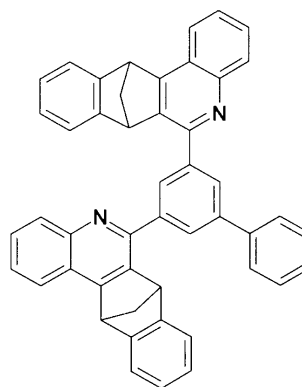
30

40

【化 8 - 9】

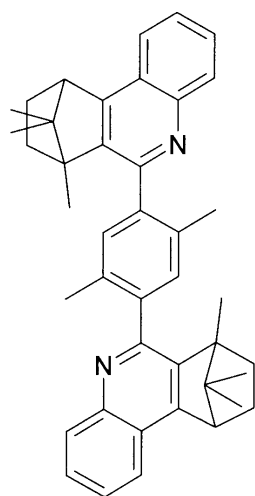


60

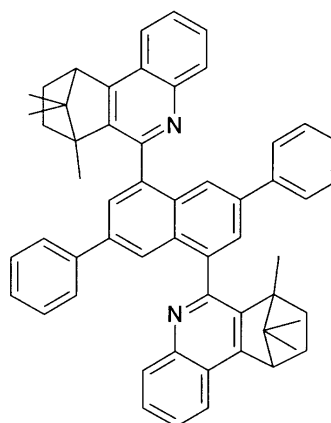


61

10

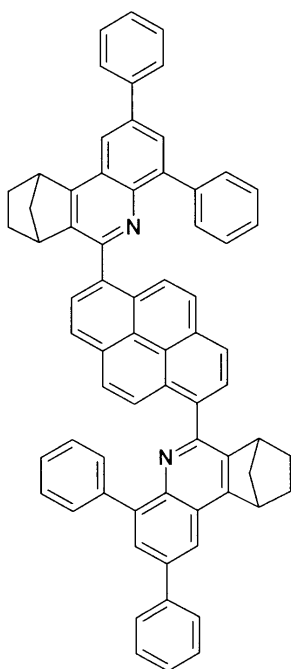


62

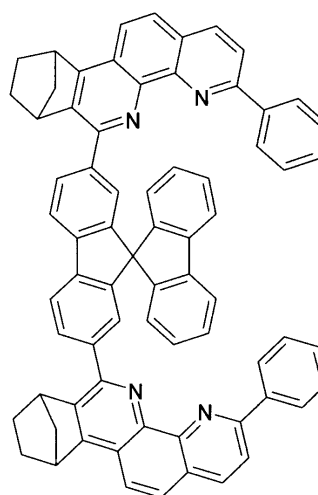


63

20



64

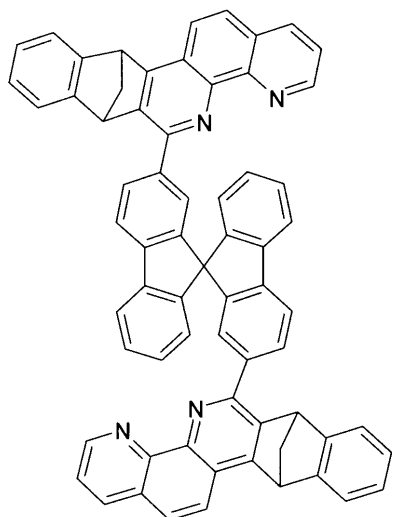


65

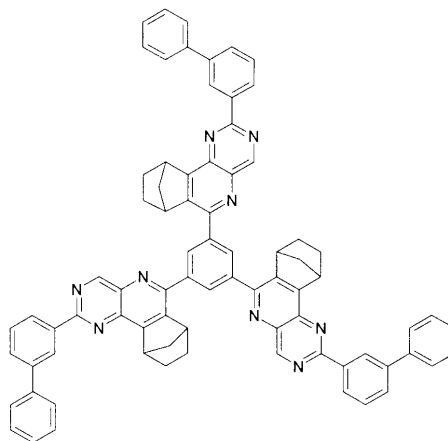
30

40

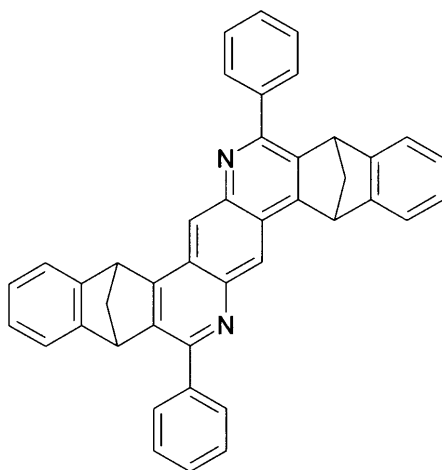
【化 8 - 10】



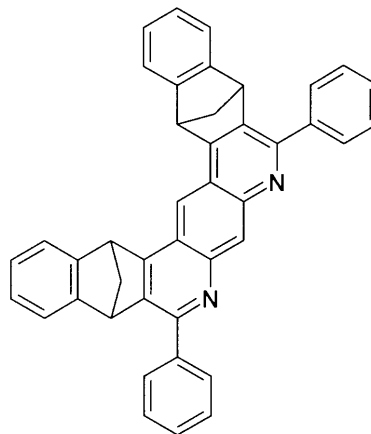
66



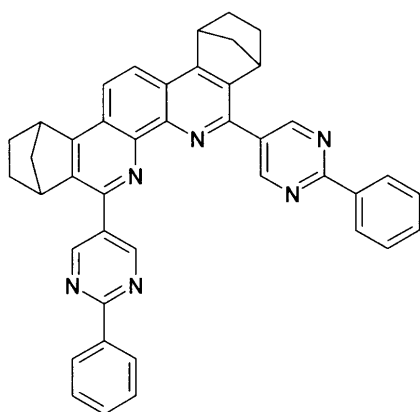
67



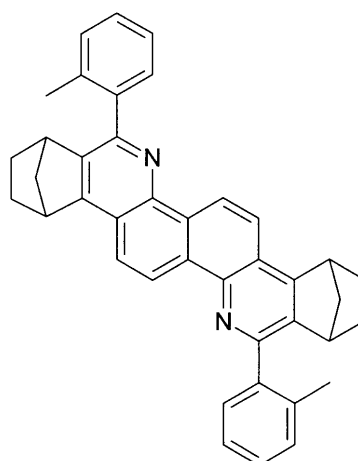
68



69



70



71

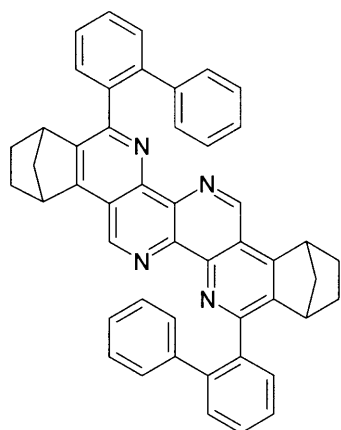
10

20

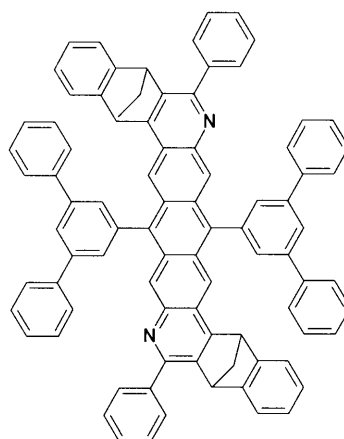
30

40

【化 8 - 1 1】

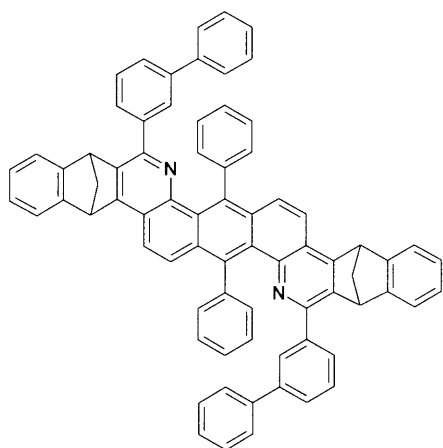


72

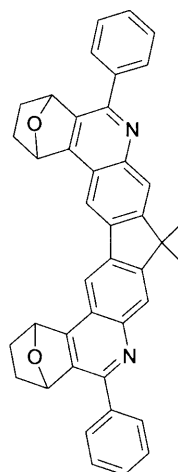


73

10



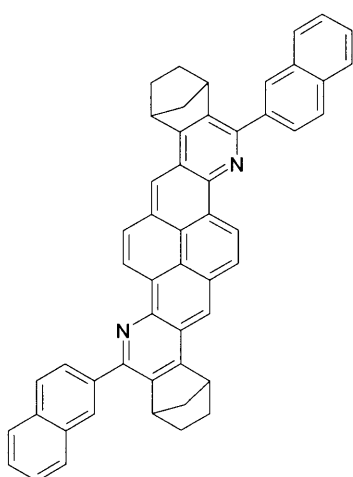
74



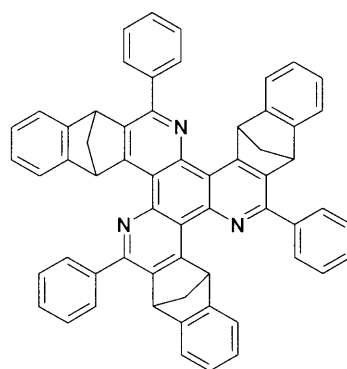
75

20

30



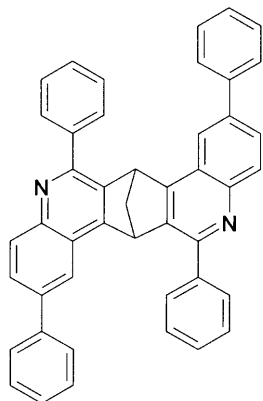
76



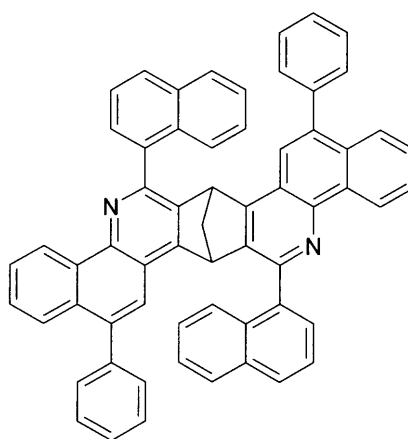
77

40

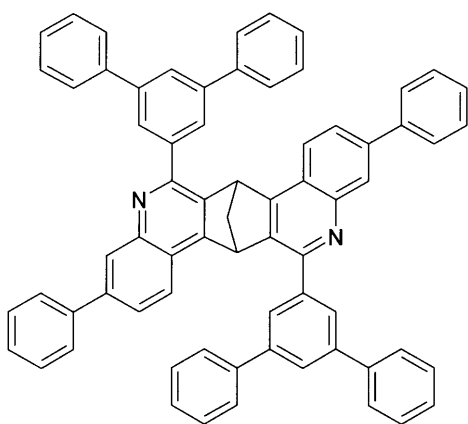
【化 8 - 1 2】



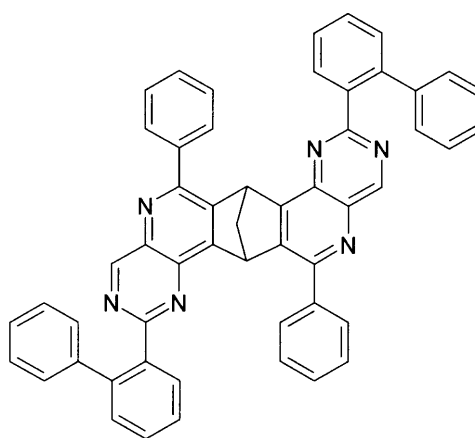
78



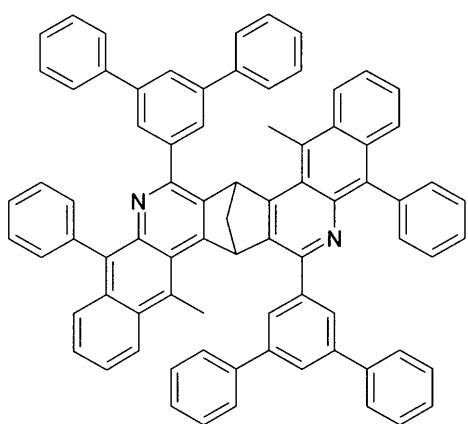
79



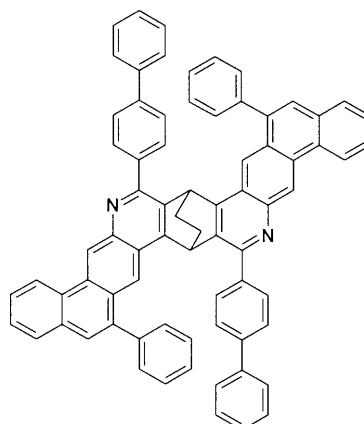
80



81



82



83

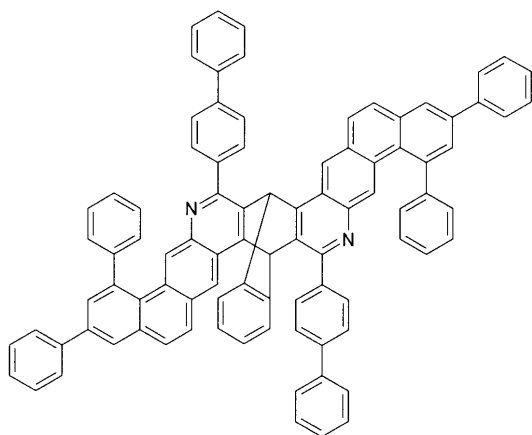
10

20

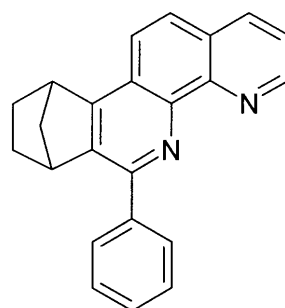
30

40

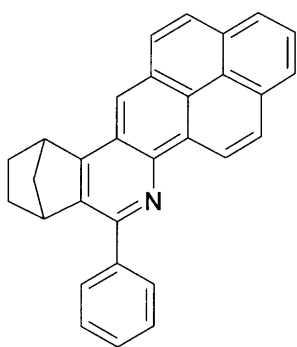
【化 8 - 1 3】



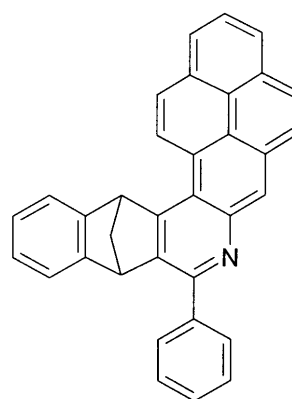
84



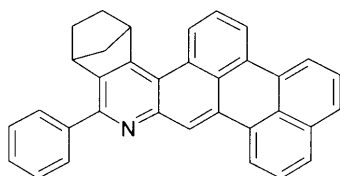
A32



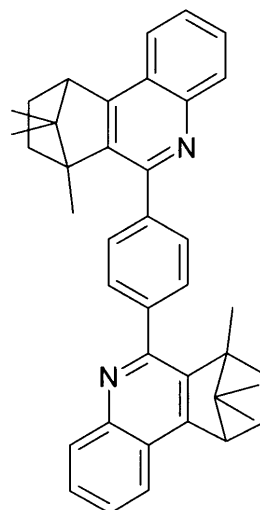
A39



A42



A44



B3

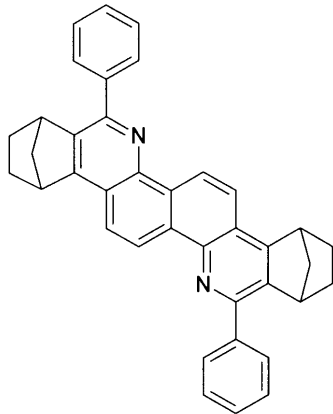
10

20

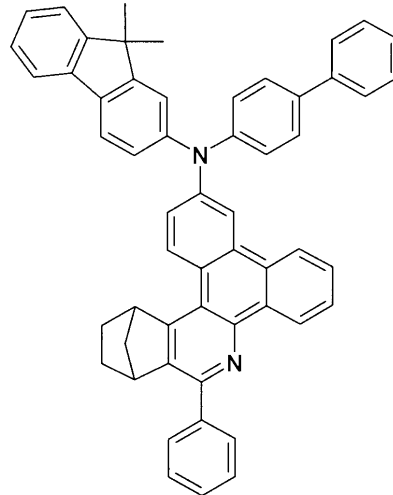
30

40

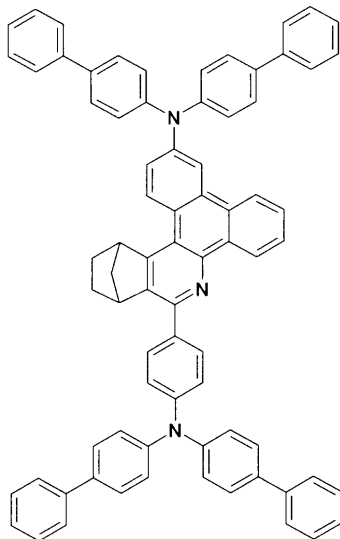
【化 8 - 1 4】



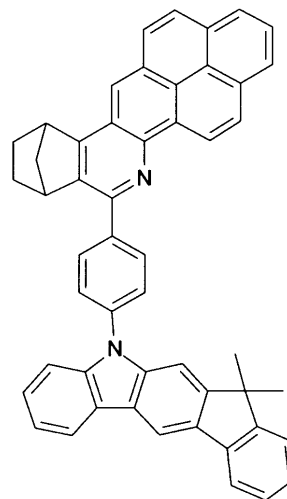
D4



A57



A58



A59.

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の化合物と、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、正孔注入材料、電子ブロック材料および電子ブロック材料からなる群から選択される、少なくとも 1 つのさらなる有機機能材料と、を含んでなる組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の化合物、または請求項 1 2 に記載の組成物の少なくとも一つ、および溶剤の少なくとも一つを含んでなる調合物を用いる電子素子の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の電子素子であって、前記化合物が正孔注入材、正孔輸送材料、正孔ブロック材料、電子注入材料、電子ブロック材料および / またはエミッター材料として使用される、電子素子。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 1 または 1 4 のいずれか一項に記載の電子素子であって、電子素子が、有機エレクトロルミネッセンス素子からなる群から選択される、電子素子。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の電子素子であって、前記有機エレクトロルミネッセンス素子が、有

10

20

30

40

50

機レーザーダイオード、有機発光トランジスタ、有機発光ダイオード（OLED）および／または有機発光電気化学セル（OLEC）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、有機太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器および／または有機電場消光素子からなる群から選択されるものである、電子素子。

【請求項 17】

前記化合物が、1以上の発光層中の発光化合物としてまたはマトリックス材料として、使用される、請求項15に記載の電子素子。

【請求項 18】

前記化合物が、さらなるマトリックス材料またはさらなる発光化合物と組み合わせて、またはさらなるマトリックス材料およびさらなる発光化合物と組み合わせて、使用される、請求項17に記載の電子素子。

10

【請求項 19】

前記化合物が、1以上の電子伝導層において電子伝導化合物として使用される、請求項15に記載の電子素子。

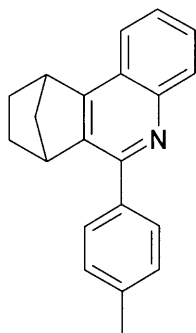
【請求項 20】

前記化合物が、1以上の正孔伝導層において正孔伝導化合物として使用される、請求項15に記載の電子素子。

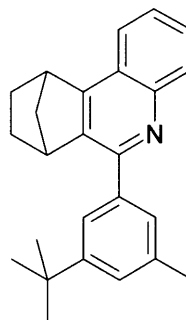
【請求項 21】

以下から選択される化合物。

【化 9 - 1】

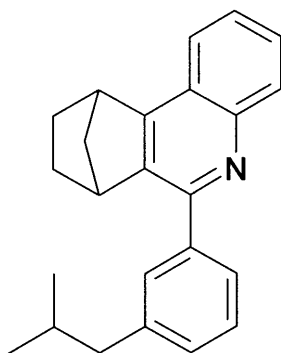


1

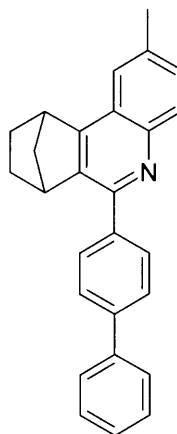


2

10

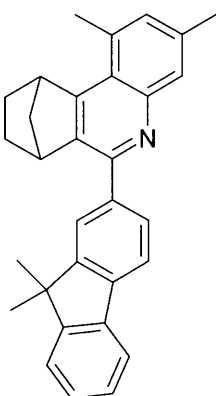


3

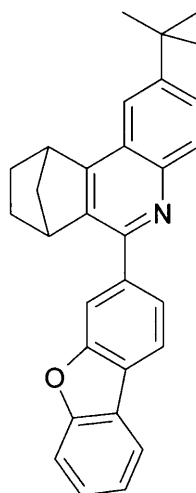


4

20



5

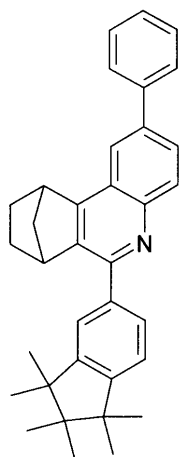


6

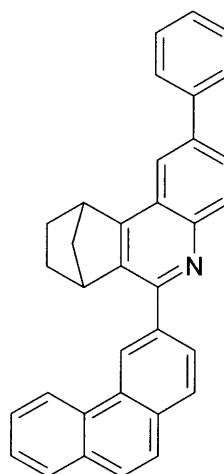
30

40

【化 9 - 2】

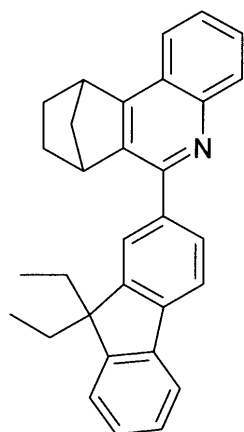


7

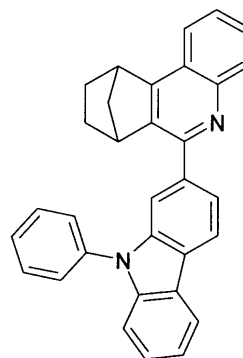


8

10



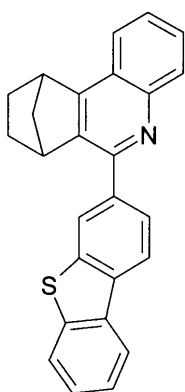
9



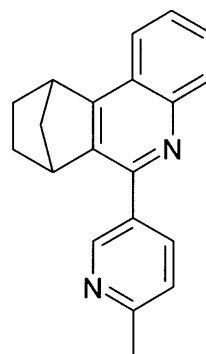
10

20

30



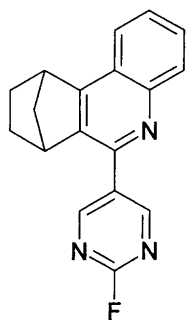
11



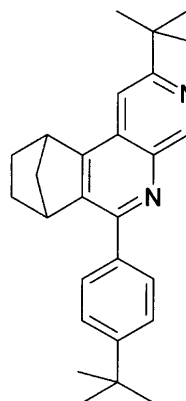
12

40

【化 9 - 3】

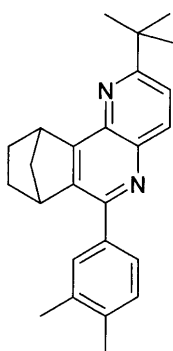


13



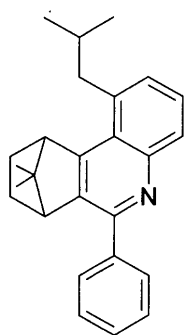
14a

10

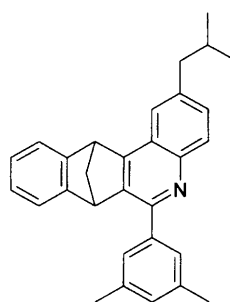


14b

20

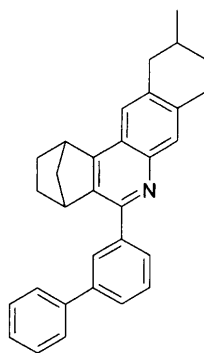


16



17

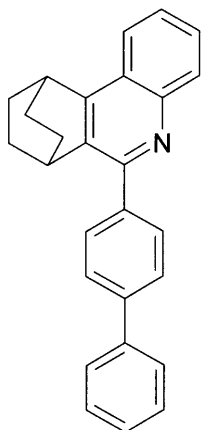
30



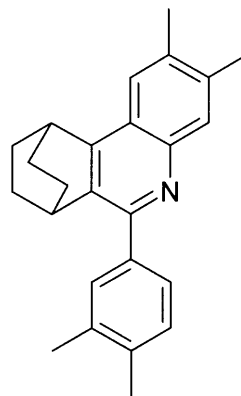
20

40

【化 9 - 4】

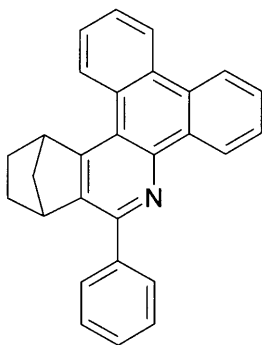


26

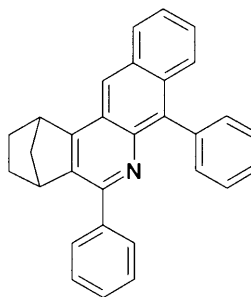


27

10

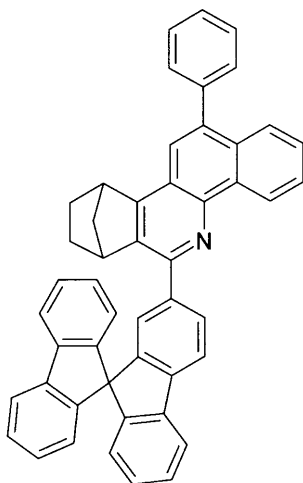


28

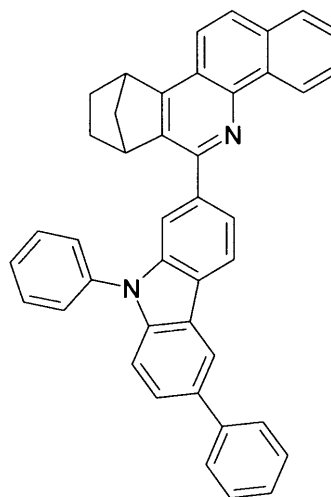


29

20



30

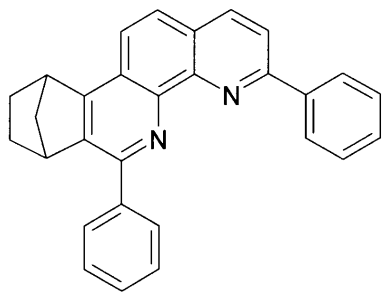


31

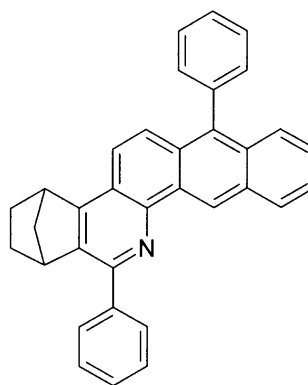
30

40

【化 9 - 5】

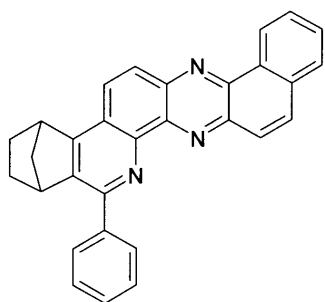


32

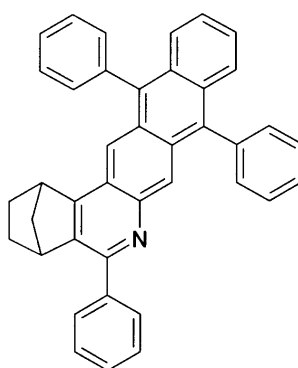


33

10

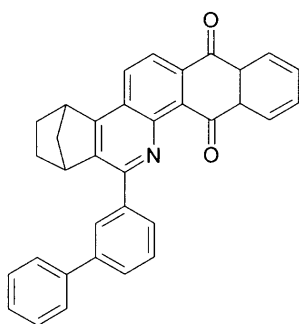


34



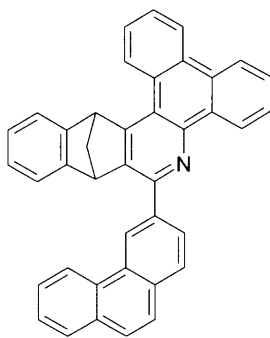
35

20

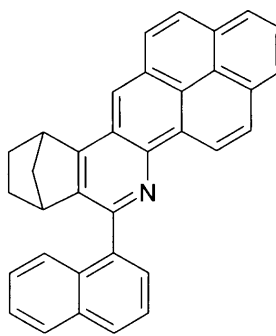


36

30



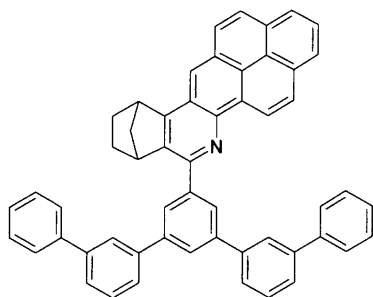
38



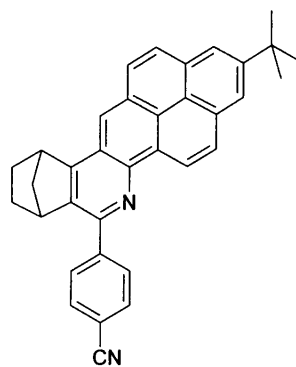
39

40

【化 9 - 6】

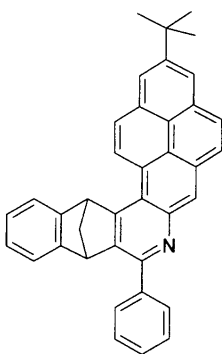


40



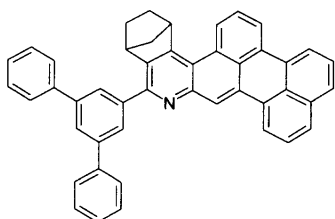
41

10

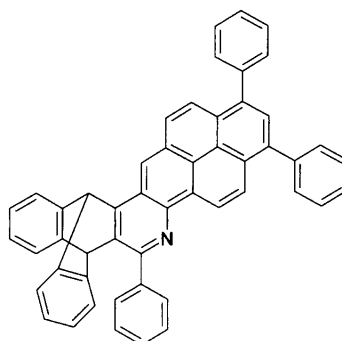


42

20

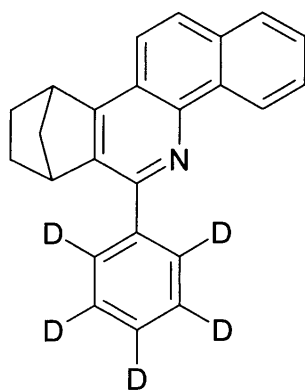


44



45

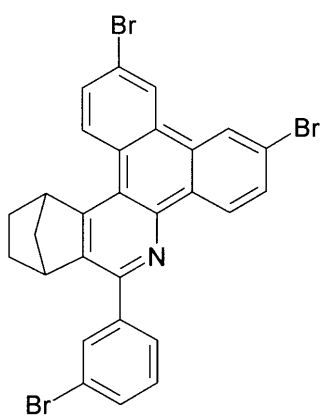
30



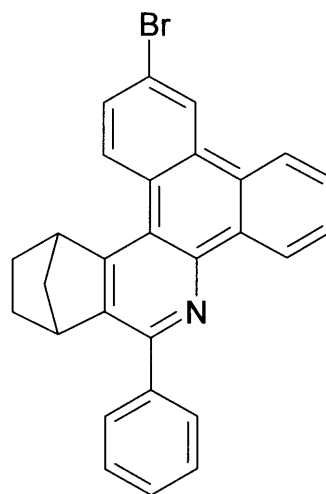
46

40

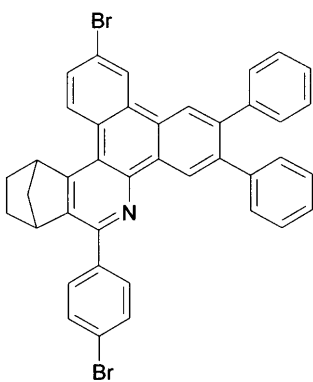
【化 9 - 7】



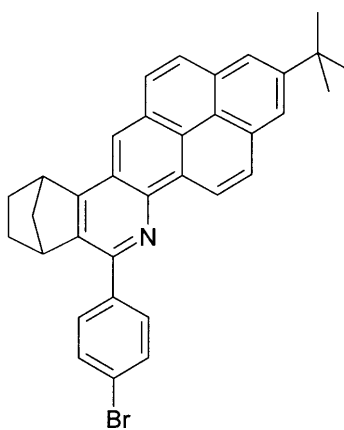
48



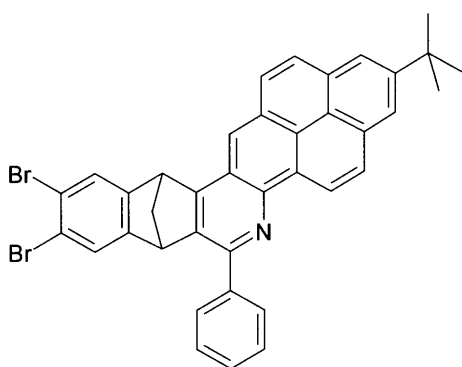
49



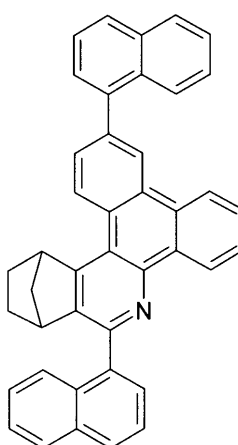
50



51



52



53

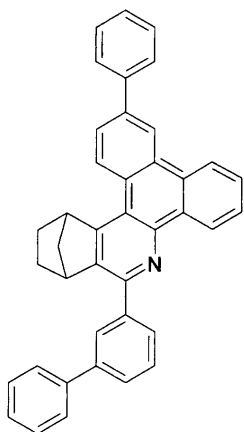
10

20

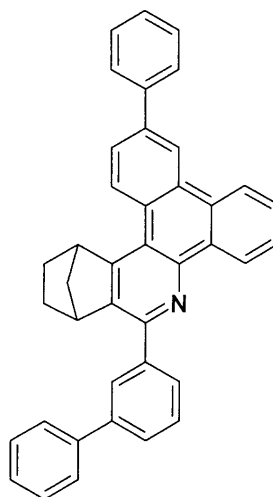
30

40

【化 9 - 8】

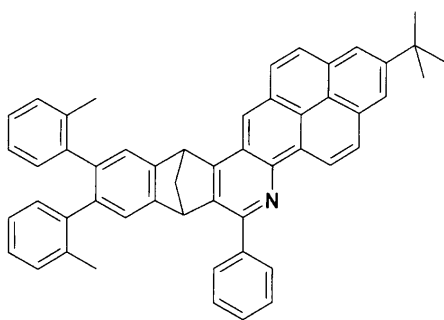


54

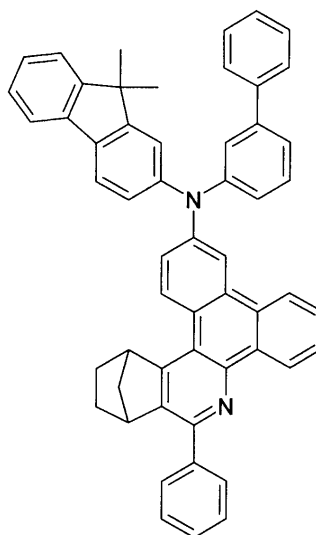


55

10

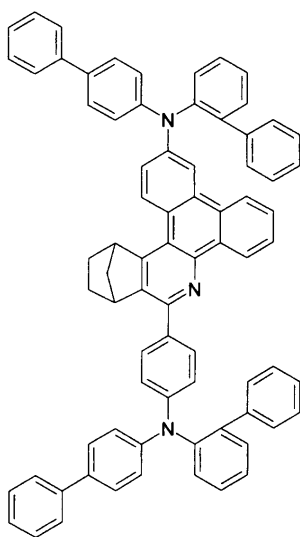


56

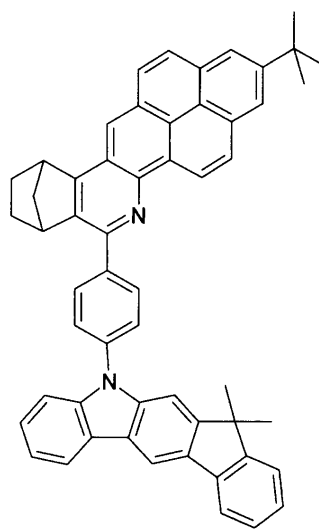


57

20



58

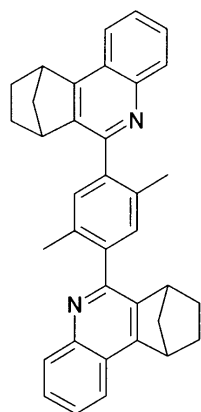


59

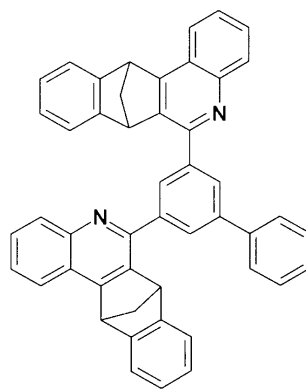
30

40

【化 9 - 9】

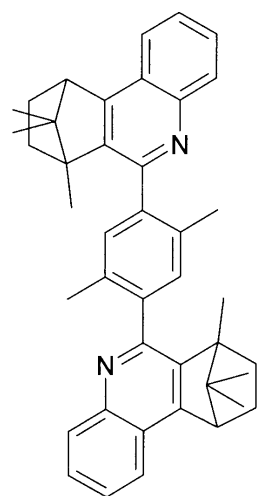


60

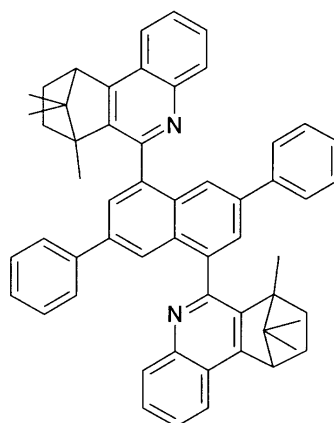


61

10

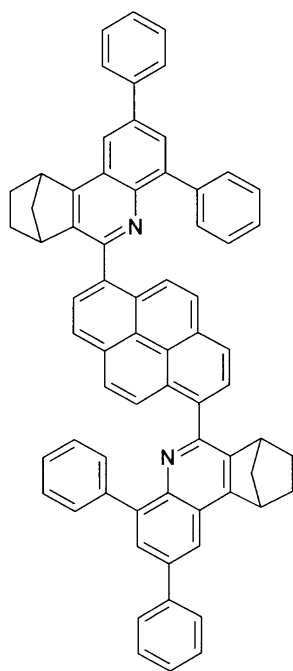


62

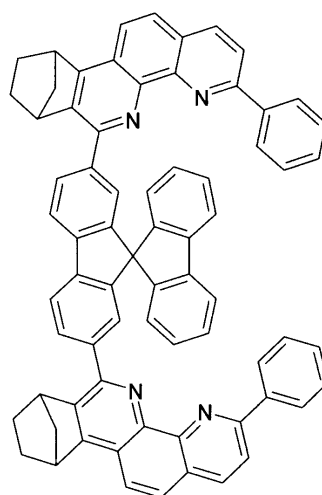


63

20



64

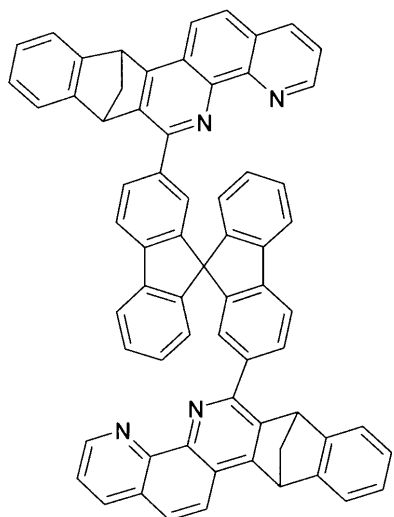


65

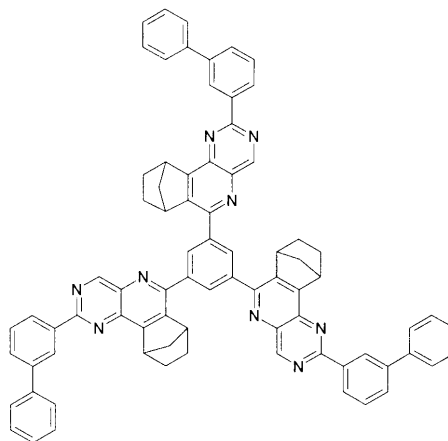
30

40

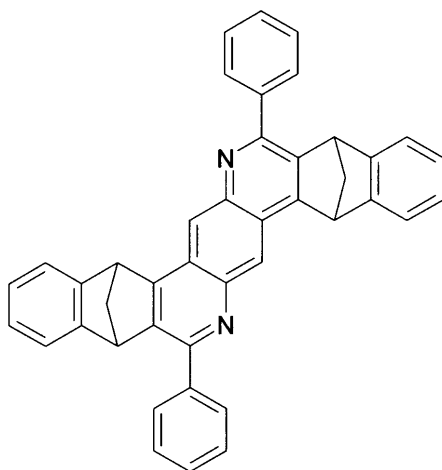
【化 9 - 1 0】



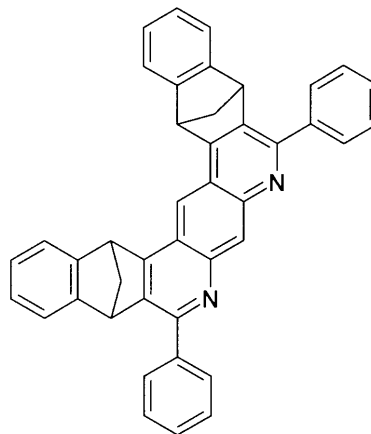
66



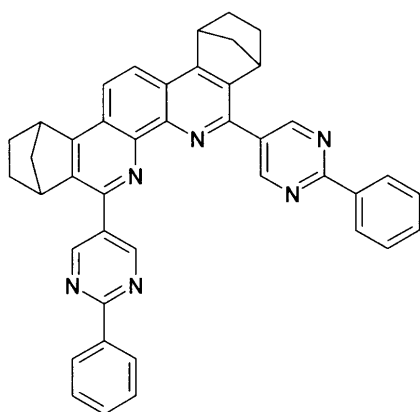
67



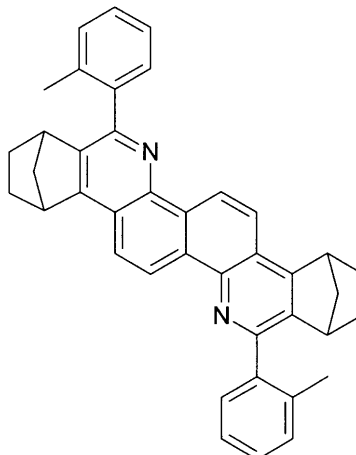
68



69



70



71

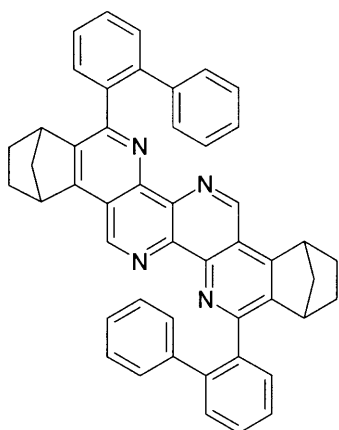
10

20

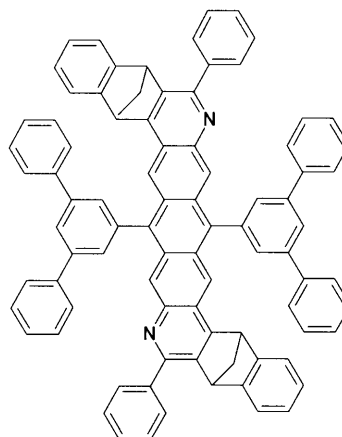
30

40

【化 9 - 1 1】

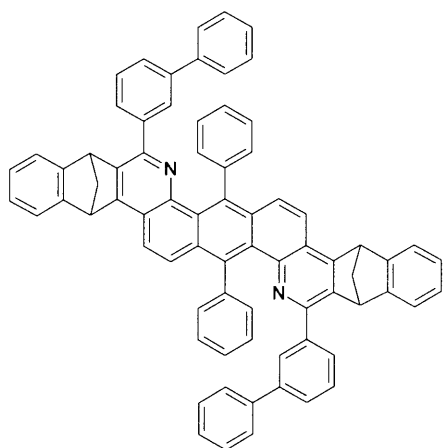


72

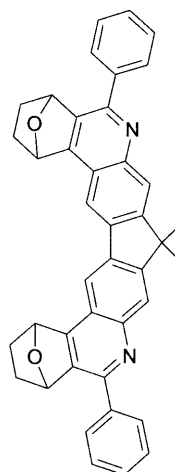


73

10



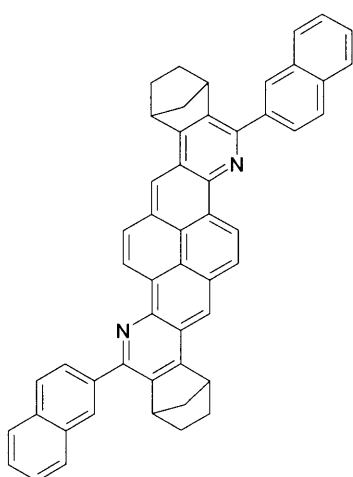
74



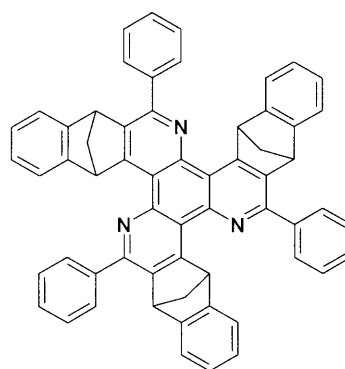
75

20

30



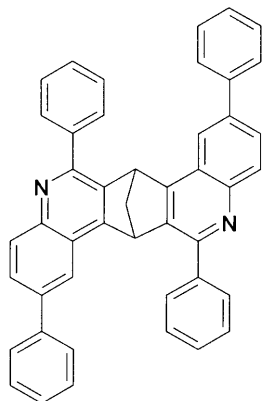
76



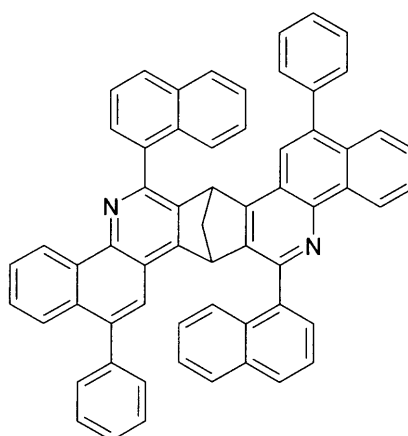
77

40

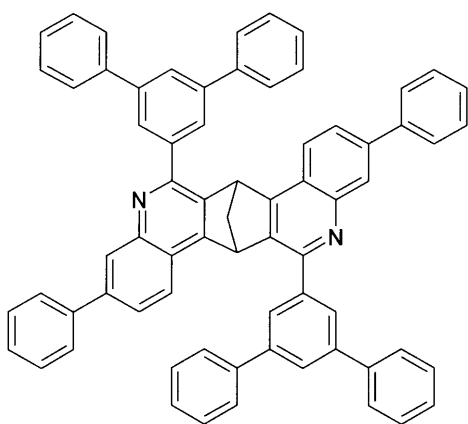
【化 9 - 1 2】



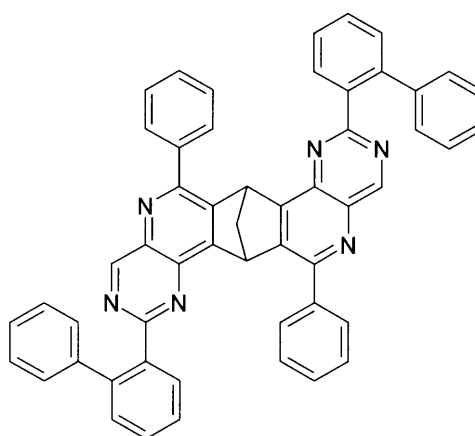
78



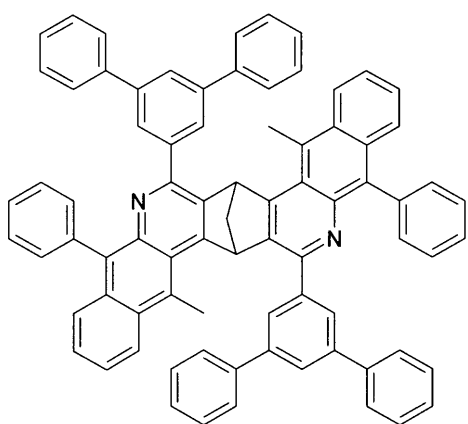
79



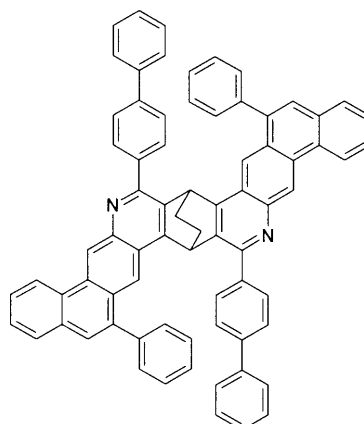
80



81



82



83

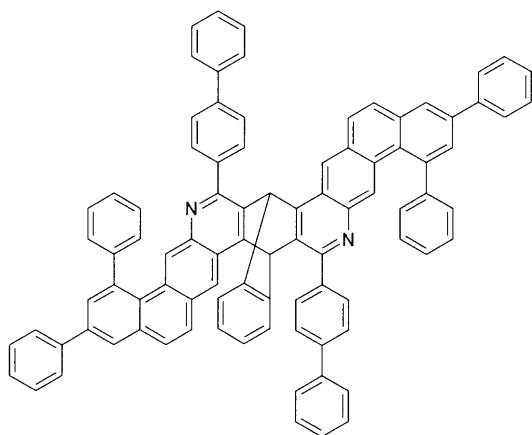
10

20

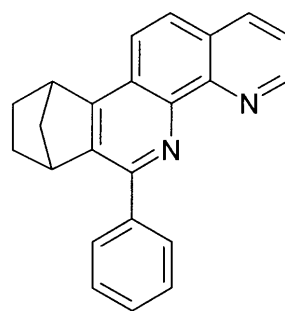
30

40

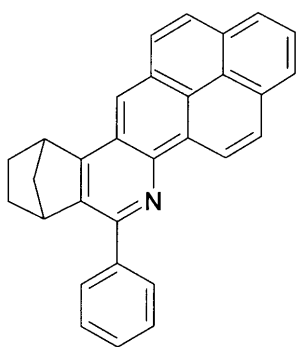
【化 9 - 1 3】



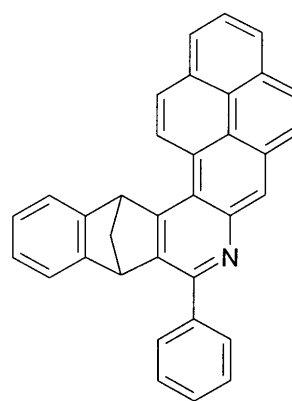
84



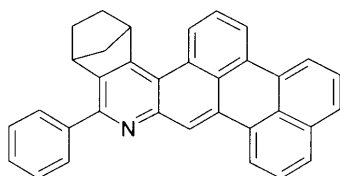
A32



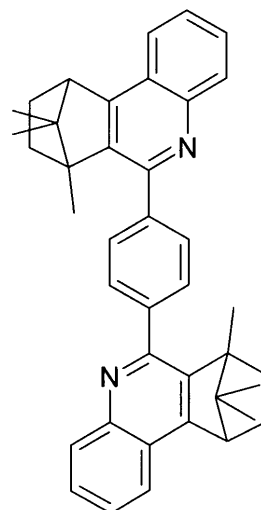
A39



A42



A44



B3

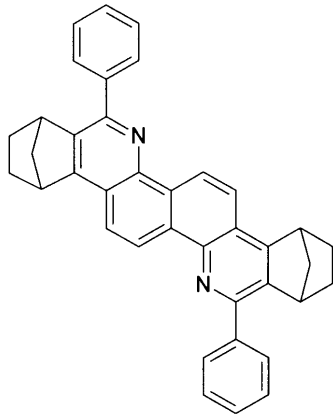
10

20

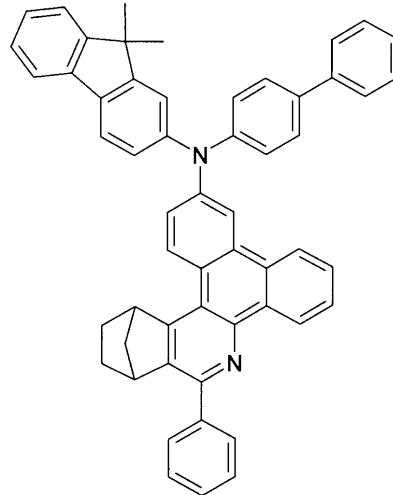
30

40

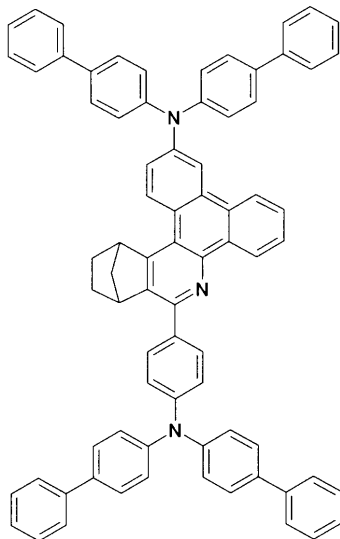
【化 9 - 1 4】



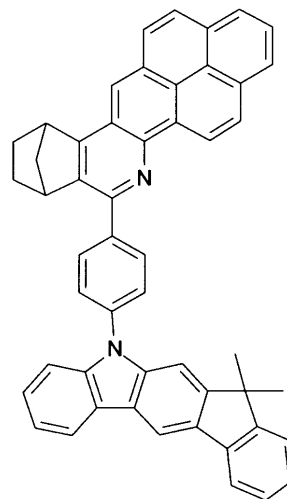
D4



A57



A58



A59.

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、電子素子の使用に適する化合物に関するものである。本発明は、さらに、それらの調製プロセスおよび電子素子に関するものでもある。

【0002】

有機、有機金属および／または高分子半導体を備える電子素子は、ますます重要性を増しており、コストや性能の理由から多くの商品に使用されている。ここで、例として、コピー機、における有機電荷輸送材料（例えば、トリアリールアミンにもとづく正孔輸送体）、読みとりおよびディスプレイ装置における有機またはポリマー発光ダイオード（OLEDまたはPLED）、コピー機における光検出器が上げられる。有機太陽電池（O-SC）、有機電界効果トランジスタ（O-FETs）、有機薄膜トランジスタ（O-TFTs）、有機集積回路（O-IC）、有機光増幅器および有機レーザーダイオード（O-laser）は、開発の進行した段階であり、将来極めて重要になるかもしれない。

【0003】

これらの電子デバイスの多くは、それぞれの最終用途に関わらず、以下の一般的な基板構造を有し、特定のアプリケーションに応じて調整されうる。

（１）基板、

10

20

30

40

50

- (2) 電極、しばしば金属または無機であるが、有機または高分子導電性材料でもよい、
- (3) 電荷注入層または中間層、例えば電極中の不均一を補うため(「平坦化層」)、しばしば導電性のドーパされたポリマーからなる、
- (4) 有機半導体、
- (5) 場合によりさらなる電荷輸送、電荷注入または電荷遮断層、
- (6) 対向電極、材料は(2)に記載、
- (7) 封止材

【 0 0 0 4 】

上述の配置は、有機電子素子の一般的構造であり、様々な層を組み合わせることができ、最も単純な場合には、2つの電極とその間に有機層が存在する配置である。この場合、有機層はOLEDの場合における発光を含む全ての機能を満たす。この種の系、例えばポリ(p-フェニレン)に基づくものはWO90/13148A1に開示されている。

【 0 0 0 5 】

知られている電子素子は、有用な特性を有している。しかしながら、これらの素子の特性は、継続的に改善する必要がある。

【 0 0 0 6 】

これらの特性の例として、特に、電子素子の寿命が挙げられる。さらなる具体的な問題は、電子素子が特定の目的を達成するために必要なエネルギー効率である。有機発光ダイオード(これは、低分子量化合物またはポリマー材料のどちらかを基礎としてよい)のケースにおいて、特に光収率が、特定の光束を達成するために最小の電飾が適用されるように十分に高くあるべきである。さらに、規定の輝度を達成するために、最小の電圧が必要とされるべきである。

【 0 0 0 7 】

それゆえ、本発明の目的は、改良された特性を有する電子素子となる新規な化合物を提供するものである。特に、効率、作動電圧、寿命、カラーコーディネート、および/または色純度(つまり発光バンドの幅)に関連する改良された特性を有する、正孔注入材料、正孔輸送材料、正孔ブロッカー材料、電子注入材料、電子ブロッカー材料および/または発光材料を目的とする。さらに、本化合物は非常に簡易な方法で処理されるべきであり、特に良好な溶解性と膜形成を示す。

【 0 0 0 8 】

さらなる目的は、優れた特性を有する電子素子を非常に安価で一定の品質で提供することができると考えられる。

【 0 0 0 9 】

さらに、この電子素子を多くの目的に使用または適用することも可能である。とりわけ、電子素子の特性は幅広い温度範囲で保たれるべきである。

【 0 0 1 0 】

驚くべきことに、これらの目的および明示的に特定されないがここで前置きとして議論される関連事項から直接的に推定または識別されうるその他のものは、請求項1の特徴を全て有する化合物によって達成される。本発明による化合物の適切な変形は、請求項1に戻って参照する従属項において保護される。

【 0 0 1 1 】

本発明は、従って、少なくとも1つの、以下の式(I)および/または(II)の構造を含んでなる化合物を提供するものである。

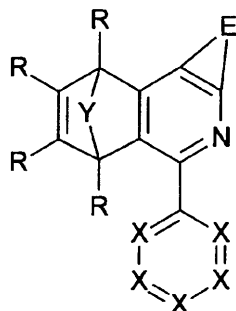
10

20

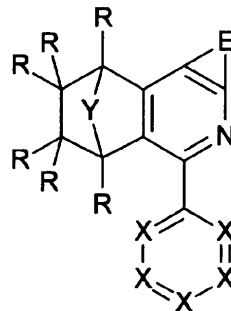
30

40

【化 1】



式 (I)



式 (II)

式中、使用される記号は、以下が適用される：

X は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R または N であり；

E は、二価の架橋基であり、ここで E 基は、E 基に結合している炭素原子と共に、5 または 6 員環を形成する；

Y は、O、S、C(R)₂、C(R)=C(R)、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、C=NR、C=C(R)₂、S=O、SO₂、C(R)₂-C(R)₂、P(R) および P(=O)R からなる群から選択される二価の架橋基であり；

R は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、NO₂、OH、COOH、C(=O)N(R¹)₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹、1～20 個の炭素原子を有する、直鎖のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または 2～20 個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、または 3～20 個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（これらの各々は 1 以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい）（ここで、隣接しない 1 以上の CH₂ 基は、R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S または CONR¹ で置き換えられていてもよく、1 個以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I または CN で置き換えられていてもよい）、または 5～60 個の芳香族環原子を有し、各場合において 1 以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または 5～40 個の芳香族環原子を有し、1 以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、5～40 個の芳香族環原子を有し、1 以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、または 10～40 個の芳香族環原子を有し、1 以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリーロアミノ基もしくはアリーロヘテロアリーロアミノ基であり；

同時に、2 つの隣接する R がともに、単もしくは多環状、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成してもよい；

R¹ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)R²、P(=O)(R²)₂、S(=O)R²、S(=O)₂R²、OSO₂R²、1～20 個の炭素原子を有する、直鎖のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または 2～20 個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、または 3～20 個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状のアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（これらの各々は 1 以上のラジカル R² で置換されていてもよい）（ここで、隣接しない 1 以上の CH₂ 基は R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S または CONR² で置き換えられていてもよく、1 個以上の水素原子は D、F、Cl、Br、I、CN または NO₂ で置き換えられていてもよい）、または 5～60 個の芳香族環原子を有し、各場合において 1 以上のラジカル R² で置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または 5～40 個の芳香族環原子を有し、1 以上のラジカル R² で置換されてい

10

20

30

40

50

てもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または5～40個の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、または10～40個の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基であり；

同時に、2以上の隣接するラジカル R^1 が共に、または R^1 が R とともに、単もしくは多環状、脂肪族、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成してもよい；

R^2 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～20個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族および/またはヘテロ芳香族ヒドロカルビルラジカル（これらは、1以上の水素原子がFで置き換えられていてもよい）であり；

同時に、2以上の置換基 R^2 が共に、単もしくは多環脂肪族環系を形成してもよい。

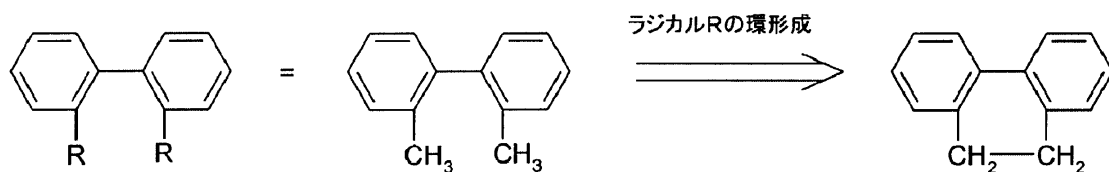
【0012】

本発明において、「隣接する炭素原子」または隣接する「 CH_2 基」は、互いに直接結合されている炭素原子を意味する。

【0013】

本発明において、2以上のラジカルが共に環を形成してもよいという用語は、とりわけ、2つのラジカルが化学結合によって互いに結合されていることを意味するであろう。このことは、以下の機構に示される。

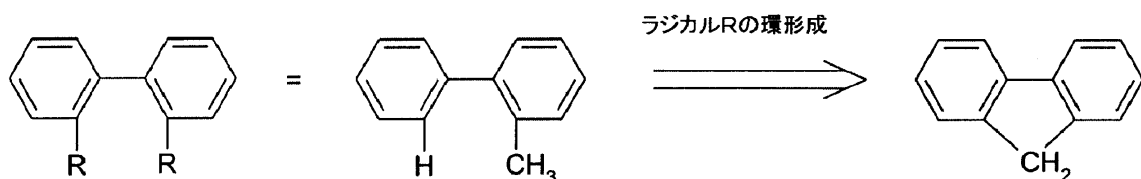
【化2】



【0014】

しかしながら、さらに、上述の用語は、2つのラジカルの中の1つが水素原子の場合に、2つめのラジカルが水素原子が結合されていた位置に結合して環を形成する。このことは、以下の機構に示される。

【化3】



【0015】

本発明の意味でのアリール基は、6～40個の炭素原子を含み、本発明の意味でのヘテロアリール基は、2～40個の炭素原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含む（ただし、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である）。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび/またはSから選択される。アリール基またはヘテロアリール基は、ここでは、単一の芳香族環、すなわちベンゼン、または単一のヘテロ芳香族環（例えば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等）、または融合アリールもしくはヘテロアリール基（例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等）であると解される。

【0016】

本発明の意味での芳香族環系は、環系内に6～60個の炭素原子を含む。本発明の意味でのヘテロ芳香族環系は、環系内に1～60個の炭素原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含む（ただし、炭素原子およびヘテロ原子の合計は少なくとも5個である）。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび/またはSから選択される。本発明の意味での芳香族

10

20

30

40

50

もしくはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基のみを含む系ではなく、この系の中で2以上のアリールまたはヘテロアリール基が非芳香族単位（好ましくはH以外の原子が10%より少ない）、例えば炭素、窒素もしくは酸素原子またはカルボニル基、によって結合されていることも可能である。例えば、9, 9'-スピロピフルオレン、9, 9'-ジアリールフルオレン、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、スチルベン等の系、および2以上のアリール基が、例えば、直鎖もしくは環状アルキル基またはシリル基によって連結されている同様の系は、本発明の意味で、芳香族環系としてみなされるべきである。さらに、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が互いに直接結合されている系（例えばビフェニルまたはテルフェニル）も同様に芳香族またはヘテロ芳香族環系をみなされるべきである。

10

【0017】

本発明の意味での、環状アルキル、アルコキシまたはチオアルコキシ基は、単環、二環、または多環基であると理解される。

【0018】

本発明の意味において、 $C_1 - \sim C_{40}$ -アルキル基（これらの個々の水素原子または CH_2 基は、上記した基によって置換されていてよい）は、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、シクロプロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、シクロブチル、2-メチルブチル、 n -ペンチル、 s -ペンチル、 t -ペンチル、2-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、 n -ヘキシル、 s -ヘキシル、 t -ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ネオヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、2-メチルペンチル、 n -ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、4-ヘプチル、シクロヘプチル、1-メチルシクロヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、シクロオクチル、1-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-(2, 6-ジメチル)オクチル、3-(3, 7-ジメチル)オクチル、アダマンチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1-ジメチル- n -ヘキサ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -ヘプタ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -オクタ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -デカ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -ドデカ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -テトラデカ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -ヘキサデカ-1-イル、1, 1-ジメチル- n -オクタデカ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -ヘキサ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -ヘプタ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -オクタ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -デカ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -ドデカ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -テトラデカ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -ヘキサデカ-1-イル、1, 1-ジエチル- n -オクタデカ-1-イル、1-(n -プロピル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n -ブチル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n -ヘキシル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n -オクチル)シクロヘキサ-1-イル-および1-(n -デシル)シクロヘキサ-1-イルラジカルを意味するものと解される。アルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニルまたはシクロオクタジエニルを意味するものと解される。アルキニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニルを意味するものと解される。 $C_1 - \sim C_{40}$ -アルコキシ基は、例えば、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、 i -プロポキシ、 n -ブトキシ、 i -ブトキシ、 s -ブトキシ、 t -ブトキシまたは2-メチルブトキシを意味するものと解される。

20

30

40

【0019】

5~60個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、各場合に、上記のラジカルによって置換されていてよく、任意の所望の位置で、芳香族またはヘテロ芳香族系に連結していてもよいが、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ペンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオラセン、ベンゾフルオラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフ

50

エニル、ピフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ジ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 - またはトランス - インデノフルオレン、シス - またはトランス - モノベンゾインデノフルオレン、シス - またはトランス - ジベンゾインデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ - 5, 6 - キノリン、ベンゾ - 6, 7 - キノリン、ベンゾ - 7, 8 - キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1, 5 - ジアザアントラセン、2, 7 - ジアザピレン、2, 3 - ジアザピレン、1, 6 - ジアザピレン、1, 8 - ジアザピレン、4, 5 - ジアザピレン、4, 5, 9, 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、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 - オキサゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジオゾール、1, 3, 4 - オキサジオゾール、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ゾールから誘導される基を意味するものと解される。

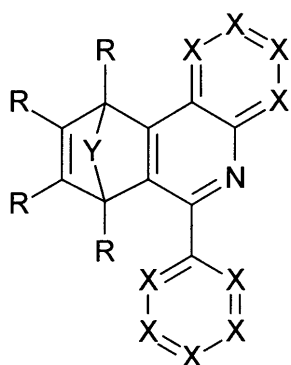
【0020】

好ましくは、式 (I) および / または (II) の構造を含んでなる化合物であって、E が式 $X = X - X = X$ 、 $X - W - X$ 、 $W - X = X$ 、 $X = X - W$ (式中、W は、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R) および P(=O)R から選択され、X および R は、出現毎に同一であるかまたは異なり、上記で定義されるものである) から選択されることを特徴とするものである。好ましくは、W は、O、S および N(R) から選択される。より好ましくは、E は炭素原子とともに結合し、5 または 6 員の、芳香族またはヘテロ芳香族環を形成する。

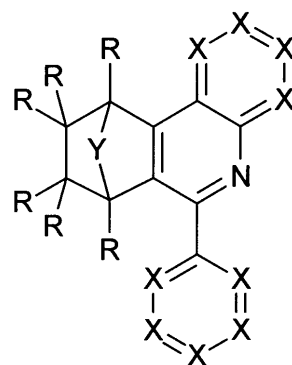
【0021】

さらに好ましくは、少なくとも 1 つの、以下の式 (Ia) および / または (IIa) の構造 (式中、記号は上記で表される意味を有するものである) を含んでなる化合物である。

【化 4】



式 (Ia)



式 (IIa)

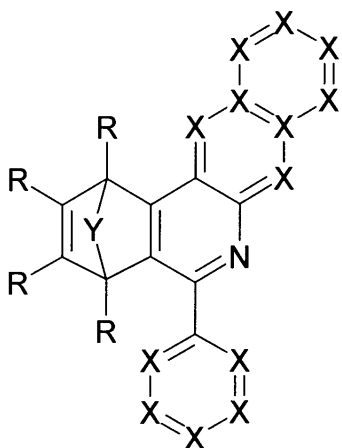
10

【 0 0 2 2 】

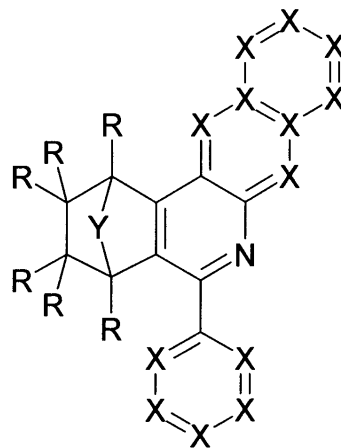
特に好ましくは、少なくとも1つの、以下の式 (I a 1)、(I a 2)、(I I a 1) および / または (I I a 2) の構造 (式中、記号は上記で表される意味を有するものである) を含んでなる化合物である。

【化 5】

20

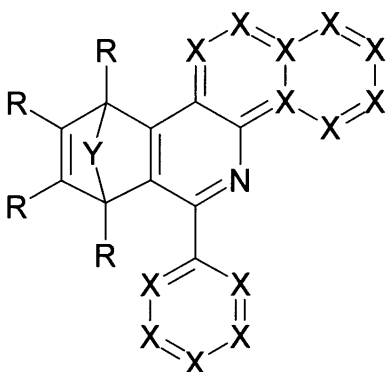


式 (Ia1)

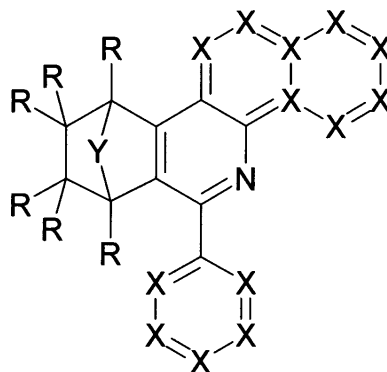


式 (IIa1)

30



式 (Ia2)



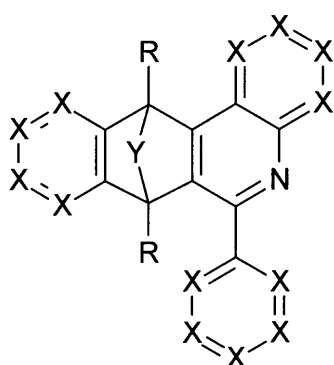
式 (IIa2)

40

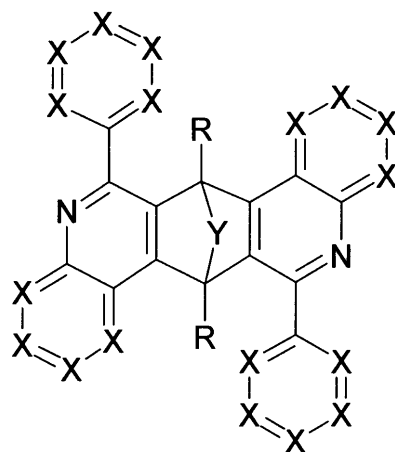
【 0 0 2 3 】

さらに好ましくは、少なくとも1つの、以下の式 (I a 3) および / または (I a 4) の構造 (式中、記号は上記で表される意味を有するものである) を有する化合物である。

【化6】



式 (Ia3)



式 (Ia4)

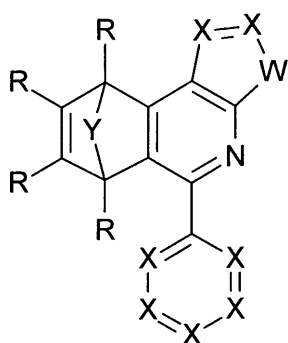
10

【0024】

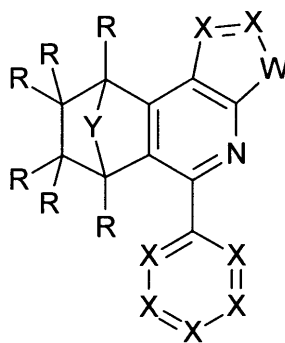
本発明のさらなる形態によれば、好ましい化合物は、少なくとも1つの、以下の式(Ib)および/または(IIb)の構造(式中、記号は上記で表される意味を有するものである)を含んでなるものである。

20

【化7】



式 (Ib)



式 (IIb)

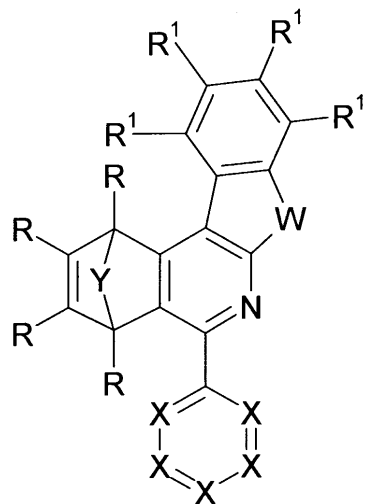
30

【0025】

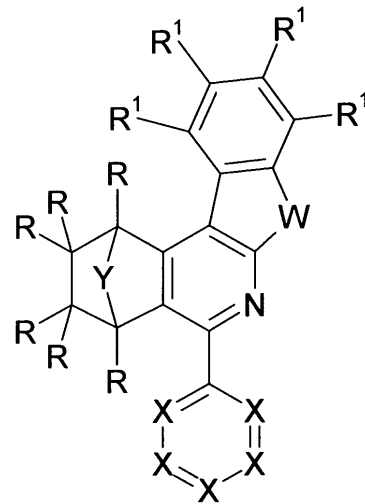
本発明のさらなる形態によれば、特に好ましい化合物は、少なくとも1つの、以下の式(Ib-1)および/または(IIb-1)の構造(式中、記号は上記で表される意味を有するものである)を含んでなるものである。

40

【化 8】



式 (Ib-1)



式 (IIb-1)

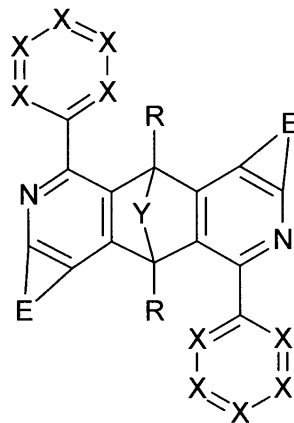
10

【 0 0 2 6 】

さらに好ましい化合物は、式 (Ic) の構造 (式中、記号は上記で表される意味を有するものであり、E は出現毎に同一であるかまたは異なってもよい) を含んでなるものである。

20

【化 9】



式 (Ic)

30

【 0 0 2 7 】

さらに、Y 基 (Y は、出現毎に同一であっても、異なってもよく、上記に定義されるとおりである) を含んでなる構造要素から形成される少なくとも 1 つの二環式基を有する化合物であってもよい。

40

【 0 0 2 8 】

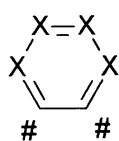
好ましくは、化合物は、以下の式 $CyE - (CyF)_n$ の構造を有する。

式中、記号および添え字には以下が適用される：

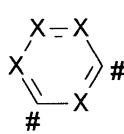
n は、2 または 3 であり、

CyE は、以下の式から選択される構造要素であり、かつ

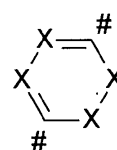
【化 1 0 - 1】



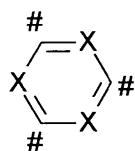
(CyE-1)



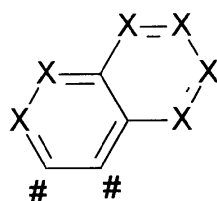
(CyE-2)



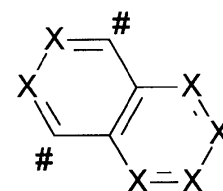
(CyE-3)



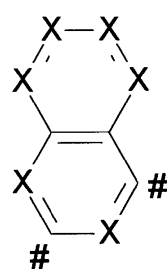
(CyE-4)



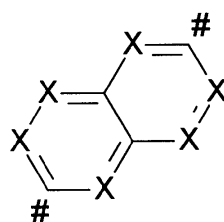
(CyE-5)



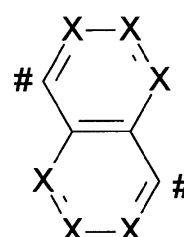
(CyE-6)



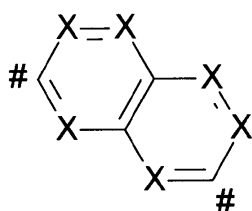
(CyE-7)



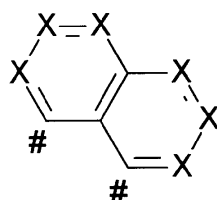
(CyE-8)



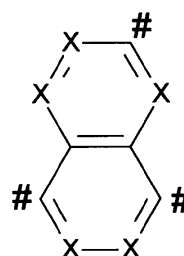
(CyE-9)



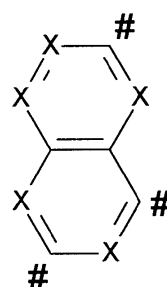
(CyE-10)



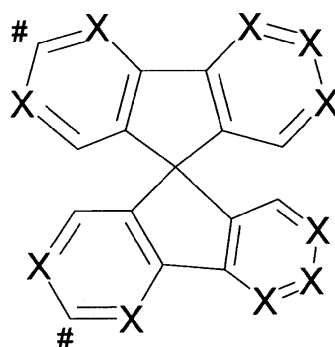
(CyE-11)



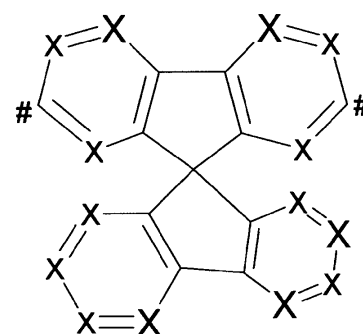
(CyE-12)



(CyE-13)



(CyE-14)



(CyE-15)

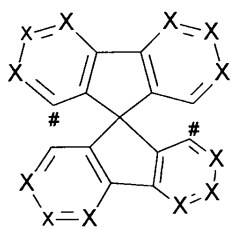
10

20

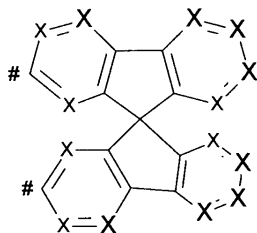
30

40

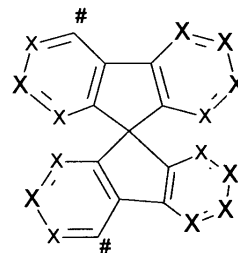
【化 10 - 2】



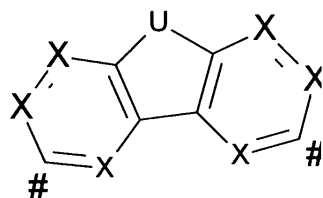
(CyE-16)



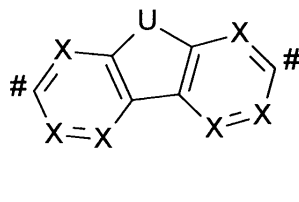
(CyE-17)



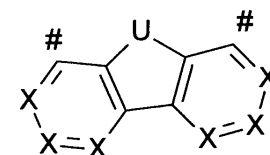
(CyE-18)



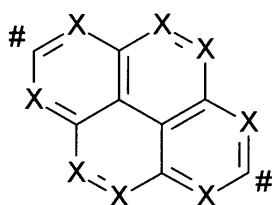
(CyE-19)



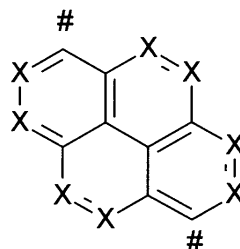
(CyE-20)



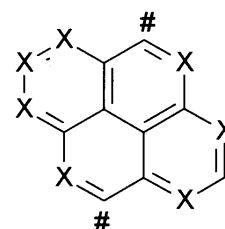
(CyE-21)



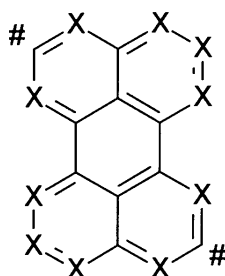
(CyE-22)



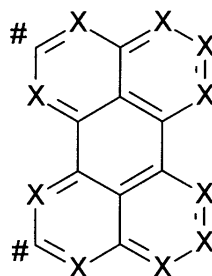
(CyE-23)



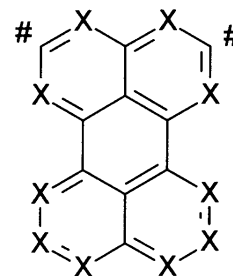
(CyE-24)



(CyE-25)

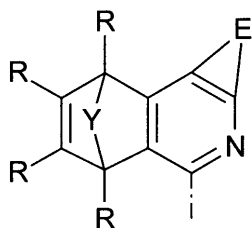


(CyE-26)

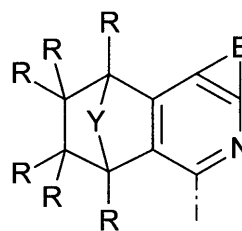


(CyE-27)

CyFは、少なくとも1つの、以下の式から選択される構造要素を有し、
【化 11】



(CyF-1)



(CyF-2),

式中、記号E、R、YおよびXは上記で示した意味を有するものであり、

Uは、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R)およびP(=O)Rから選択されるものであり、Uは好ましくはO、N(R)およびC(R)₂さらに好ましくはOおよびC(R)₂であり、特に好ましくはC(R)₂であり、

式CyF-1およびCyF-2中の点線は、CyE基との結合を示しており、CyF基は、各場合において、によって示される位置で、CyEに結合している。

【0029】

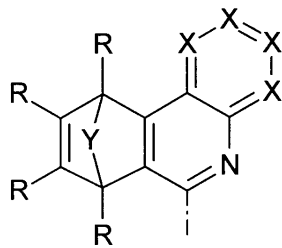
本発明のさらなる好ましい形態において、UはOである。

【0030】

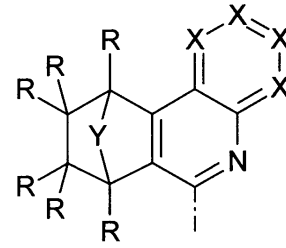
特に好ましい場合に、CyFは少なくとも1つの以下の式から選択される構造要素であ

10

【化12】



(CyF-3)



(CyF-4)

20

式中、記号R、YおよびXは、請求項1に示される意味を有し、式CyF-3およびCyF-4中の点線は、CyEとの結合を示し、各場合においてCyFはCyEにで示された位置で結合している。

【0031】

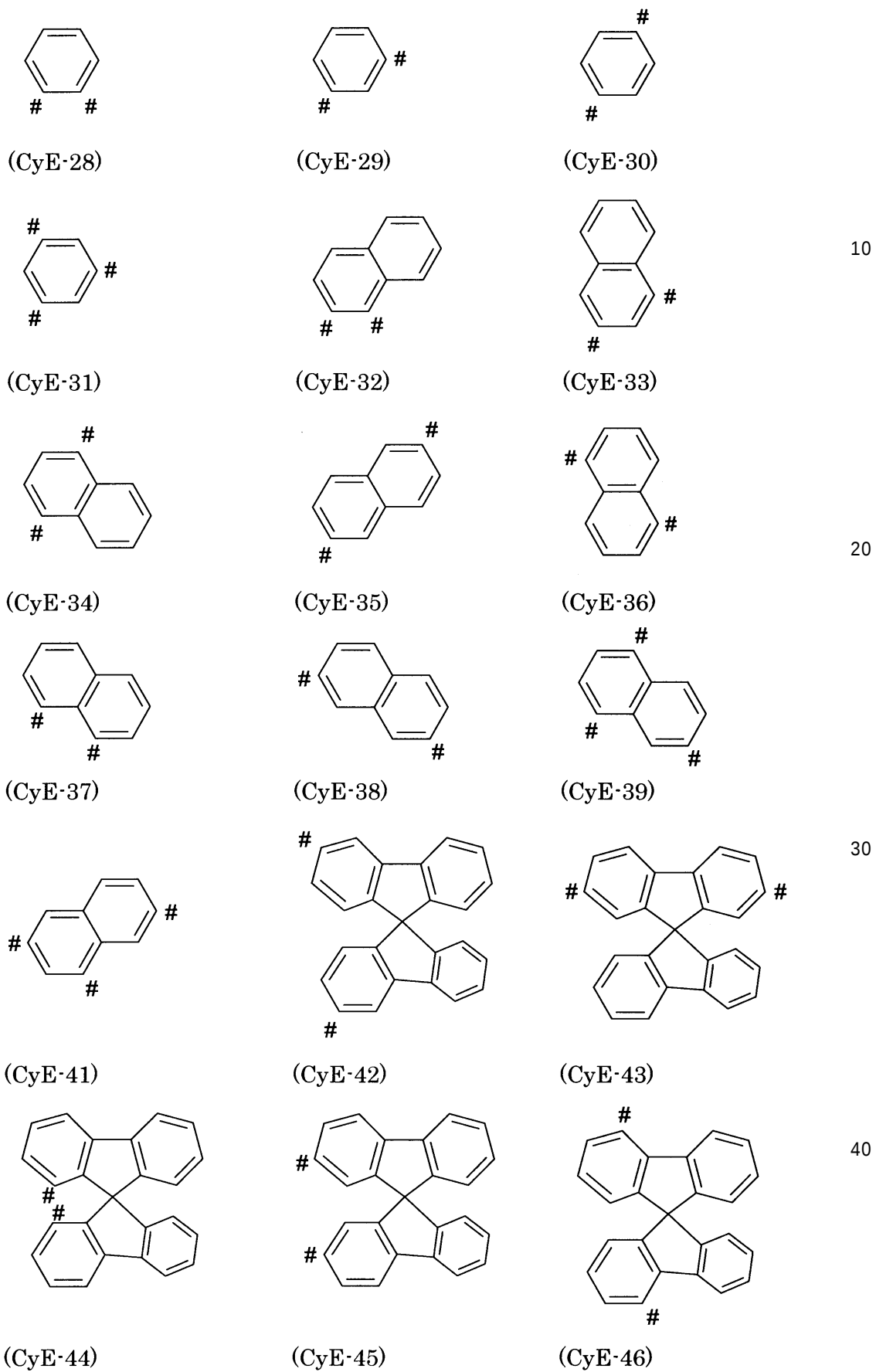
好ましくは、CyEおよび/またはCyF中の3より多くの記号XがNとなることはなく、より好ましくは、CyC中の2より多くの記号XがNとなることはなく、さらに好ましくはCyC中の1より多くの記号XがNとなることはない。特別に好ましくは、全ての記号XがCRである。

30

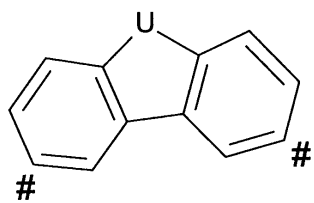
【0032】

CyE基の好ましい形態は、以下の式(CyE-28)~(CyE-52)の構造である。式中、UはO、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R)およびP(=O)Rから選択されるものであり、Uは好ましくはC(R)₂であり、CyE基は各場合においてで示される位置でCyFと結合している。

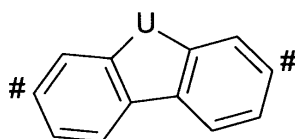
【化 1 3 - 1】



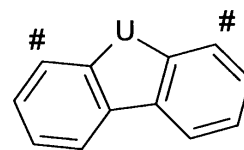
【化 1 3 - 2】



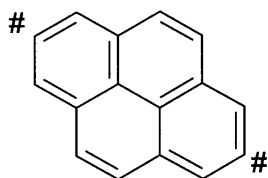
(CyE-47)



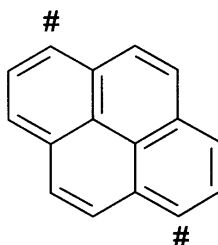
(CyE-48)



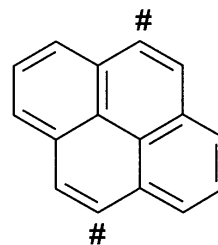
(CyE-49)



(CyE-50)



(CyE-51)



(CyE-52)

10

【 0 0 3 3】

さらに、化合物は式 $CyG(CyH)_n$ の構造を有していてもよい。式中、 CyG およ

20

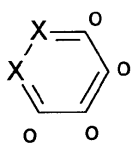
び CyH は各場合において共に環を形成し、記号および添え字は以下が適用される：

n は 2 または 3 であり、

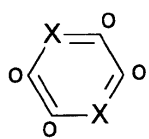
【 0 0 3 4】

CyG は以下の式から選択される構造要素であり、かつ

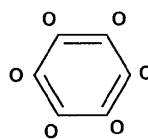
【化 1 4】



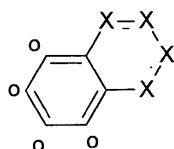
(CyG-1)



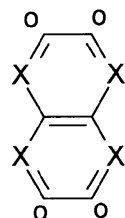
(CyG-2)



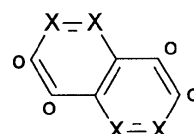
(CyG-3)



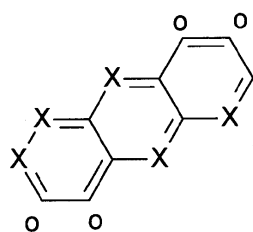
(CyG-4)



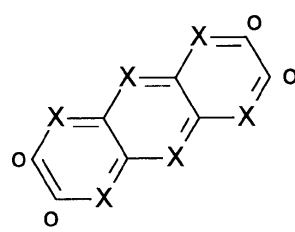
(CyG-5)



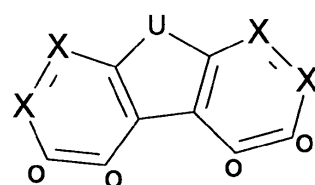
(CyG-6)



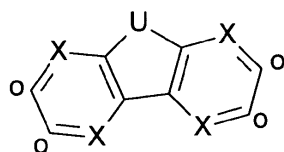
(CyG-7)



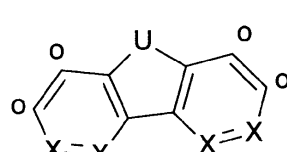
(CyG-8)



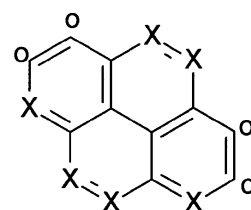
(CyG-9)



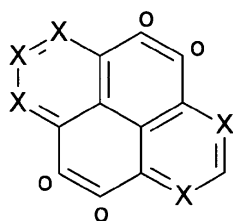
(CyG-10)



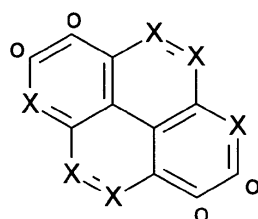
(CyG-11)



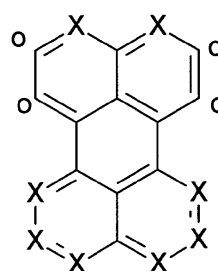
(CyG-12)



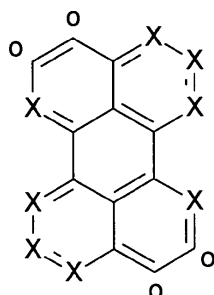
(CyG-13)



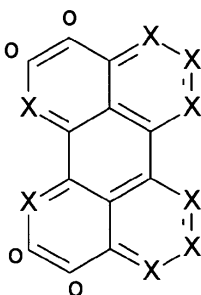
(CyG-14)



(CyG-15)



(CyG-16)



(CyG-17)

C y Hは少なくとも1つの、以下の式から選択される構造要素である。

10

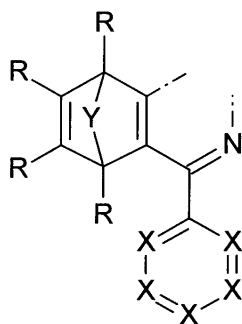
20

30

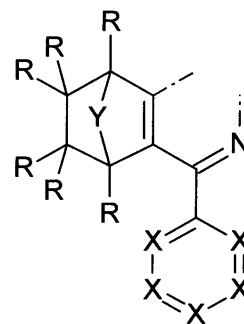
40

50

【化 1 5】



(CyH-1)



(CyH-2),

10

式中、記号 R、Y および X は上記で示された意味を有し、

U は、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R) および P(=O)R から選択されるものであり、ここで U は好ましくは C(R)₂ であり、

式 CyH-1 および CyH-2 中の点線は CyG との結合を示し、

CyH は、各場合において、o でしめされる位置で CyG と結合し、環を形成する。

20

【0035】

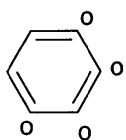
好ましくは、CyG および / または CyH 中の 3 より多くの記号 X が N となることはなく、より好ましくは、CyC 中の 2 より多くの記号 X が N となることはなく、さらに好ましくは CyC 中の 1 より多くの記号 X が N となることはない。特別に好ましくは、全ての記号 X が CR である。

【0036】

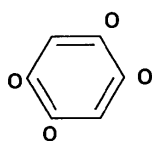
特に好ましくは、CyG 基は以下の式 (CyG-16) ~ (CyG-28) の基である。

。

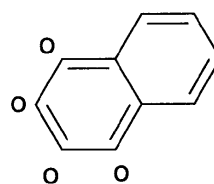
【化 16】



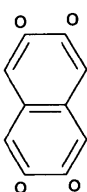
(CyG-18)



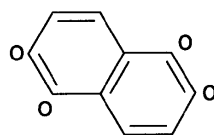
(CyG-19)



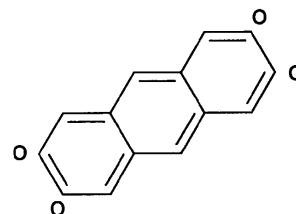
(CyG-20)



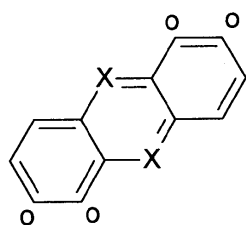
(CyG-21)



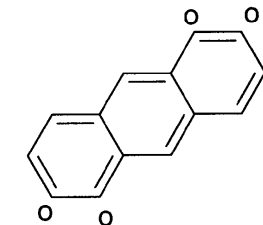
(CyG-22)



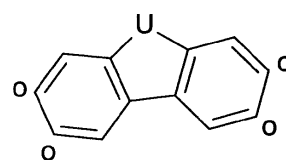
(CyG-23)



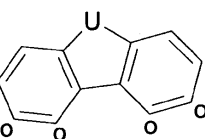
(CyG-24)



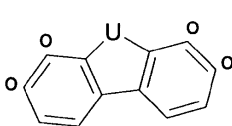
(CyG-25)



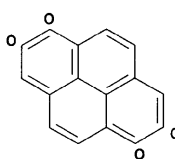
(CyG-26)



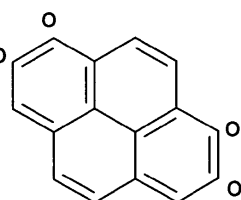
(CyG-27)



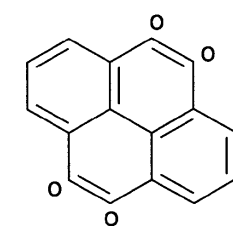
(CyG-28)



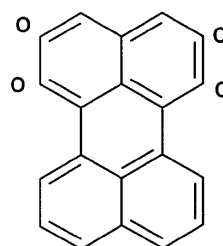
(CyG-29)



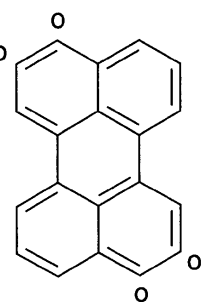
(CyG-30)



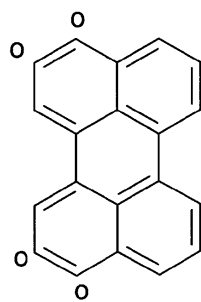
(CyG-31)



(CyG-32)



(CyG-33)



(CyG-34)

式中、

10

20

30

40

50

Xは上記で示される意味を有しており、

Uは、O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R)およびP(=O)Rから選択され、ここでUは好ましくはC(R)₂であり、

CyHは各場合においてoで示される位置でCyGと結合し、環を形成する。

【0037】

式(I)および/または(II)の構造中でラジカルRが結合しているとき、これらのラジカルRは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは、H、D、F、Br、I、N(R¹)₂、CN、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、1~10個の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または2~10個の炭素原子を有するアルケニル基、または3~10個の炭素原子を有する分枝または環状のアルキル基（これらの各々は1以上のラジカルR¹で置換されていてもよい）（ここで、1以上の水素原子は、DまたはFによって置き換えられていてもよい）、または5~30個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、各場合において1以上のラジカルR¹で置換されていてもよい；同時に、2つの隣接するRがR¹とともに、単もしくは多環状、脂肪族もしくは芳香族環を形成していてもよい）からなる群から選択される。より好ましくは、これらのラジカルRは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくはH、D、F、N(R¹)₂、1~6個の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3~10個の炭素原子を有する分枝もしくは環状のアルキル基（ここで、1以上の水素原子は、DまたはFによって置き換えられていてもよい）、または5~24個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、各場合において、1以上のラジカルR¹で置換されていてもよい；同時に、2つの隣接するRがR¹とともに、単もしくは多環状、脂肪族もしくは芳香族環を形成していてもよい）からなる群から選択される。

【0038】

式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明の化合物は、構造によってはキラルであってよい。特に、1以上のキラル中心を含む置換基（例えば、1以上のキラル中心を有する、アルキル、アルコキシ、ジアルキルアミノまたはアラキル基）を含む場合が挙げられる。合成物の基本構造がキラル構造であってよいので、ジアステレオマーおよび複数のエナンチオマーの組み合わせの形成が可能である。このような場合に、本発明による化合物は、異なるジアステレオマーまたは対応するラセミ体の混合物、およびそれぞれ分離されたジアステレオマーまたはエナンチオマーを含む。

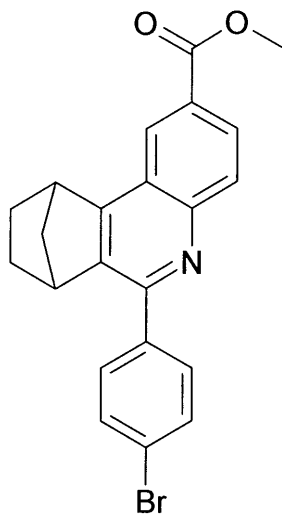
【0039】

好ましくは、化合物はエナンチオマー混合物であってよく、より好ましくはジアステレオマー混合物であってよい。結果として、本発明による化合物を使用して得られる電子素子の特性を予想外に高めることが可能となる。これらの特性には、特に素子の寿命が含まれる。

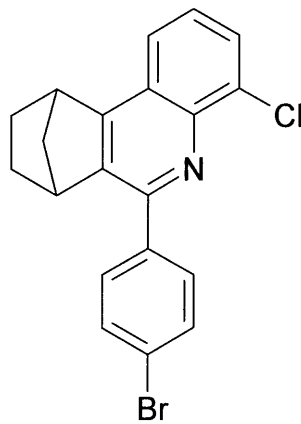
【0040】

好ましい形態において、以下の式の化合物は除外される。

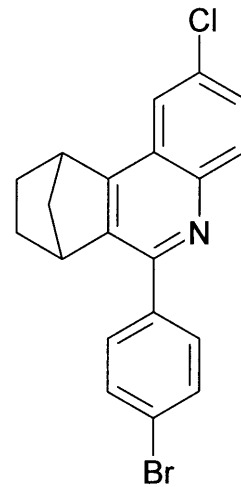
【化 17】



1204473-24-4



1204473-32-4



1204473-31-3

10

【0041】

さらに、式 (I) および / または (II) の構造において、臭素原子の最大含有量が 18 重量%、より好ましくは 10 重量%、特に好ましくは 5 重量%、であってよい。本発明の好ましい態様では、本発明による化合物において、臭素原子の最大含有量が好ましくは 18 重量%、より好ましくは 10 重量%、特に好ましくは 5 重量%である。

【0042】

さらに、式 (I)、(II)、(Ia)、(IIa)、(Ia1)、(IIa1)、(Ia2)、(IIa2)、(Ia3)、(Ia4)、(Ib)、(IIb) および (Ic) の構造、ならびに式 $CyE - (CyF)_n$ および $CyG(CyH)_n$ の構造において、N に対する CR の比率が好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 4 以上、になるように、記号 X は選択されてもよい。

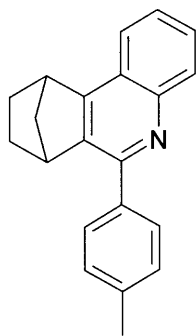
20

30

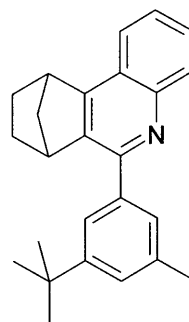
【0043】

特に好ましい化合物は、以下の式 1 ~ 59 の構造を含む。

【化 18 - 1】

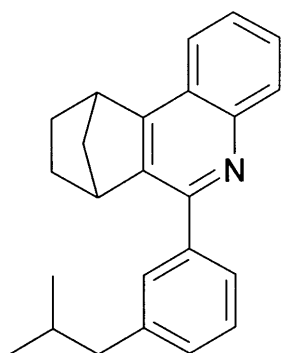


1

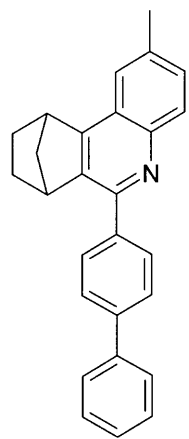


2

10

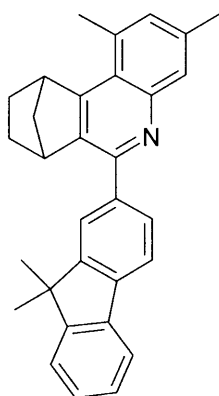


3

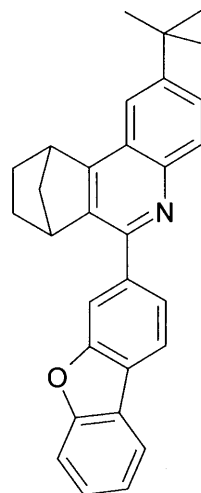


4

20



5

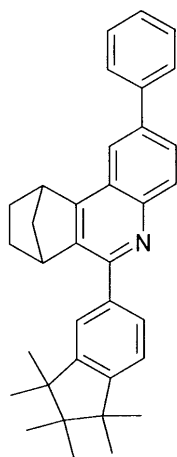


6

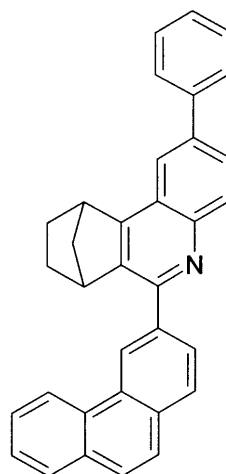
30

40

【化 1 8 - 2】

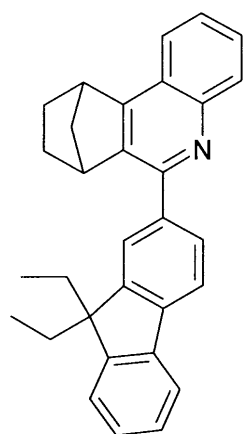


7

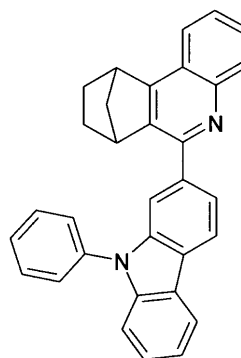


8

10



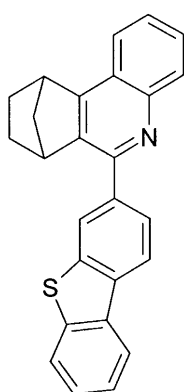
9



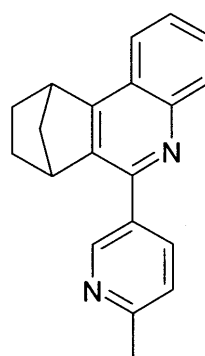
10

20

30



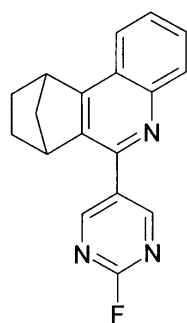
11



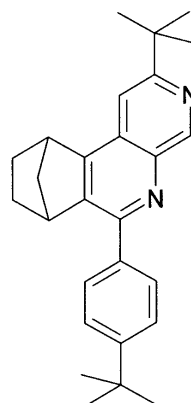
12

40

【化 18 - 3】

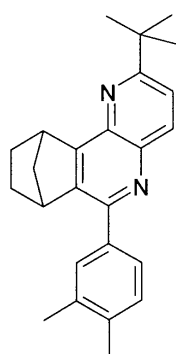


13

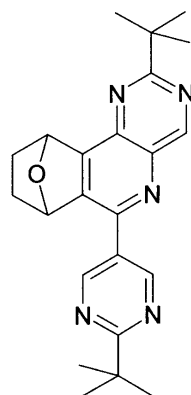


14a

10

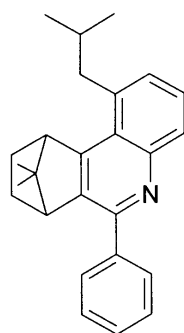


14b

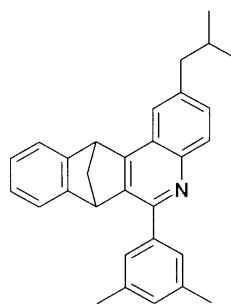


15

20

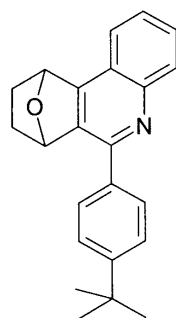


16

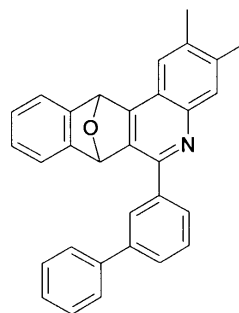


17

30



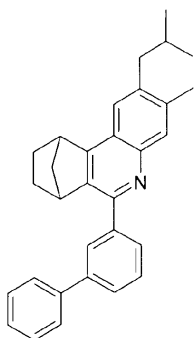
18



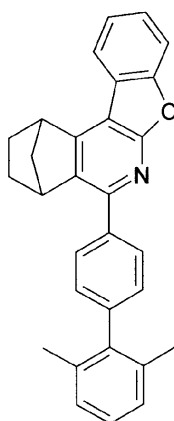
19

40

【化 18 - 4】

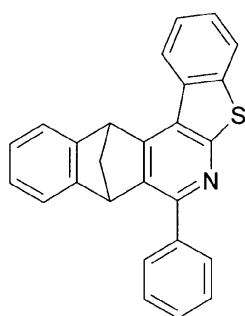


20

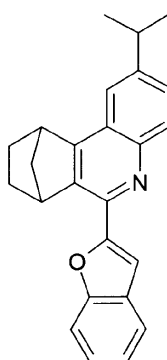


21

10

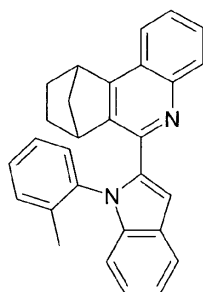


22

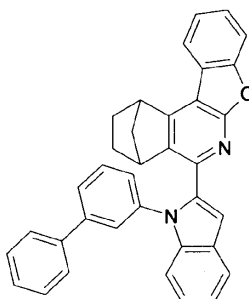


23

20

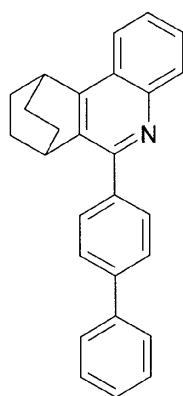


24

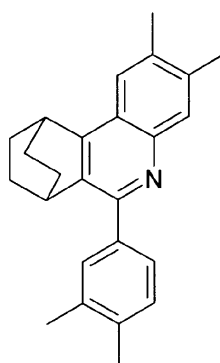


25

30



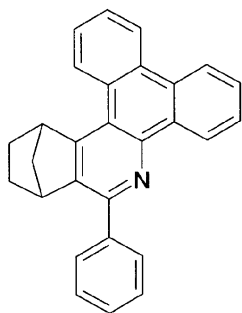
26



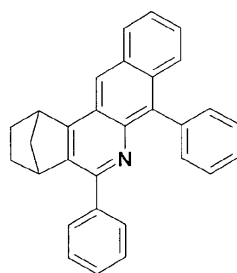
27

40

【化 18 - 5】

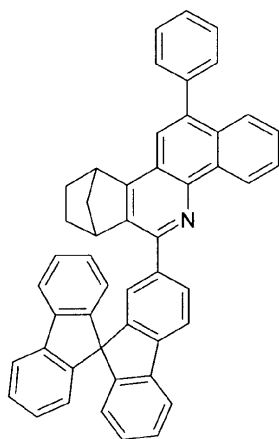


28

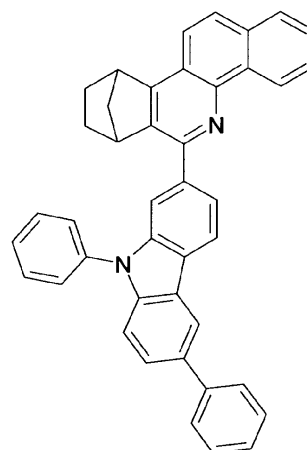


29

10

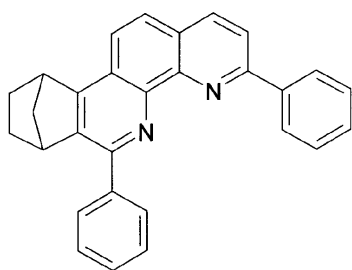


30

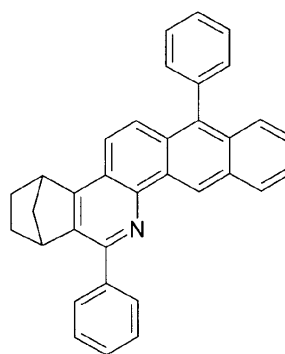


31

20

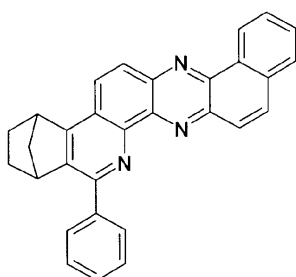


32

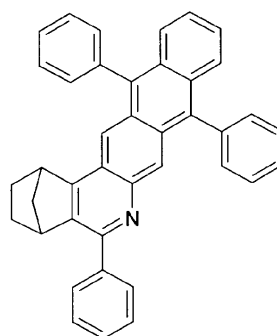


33

30



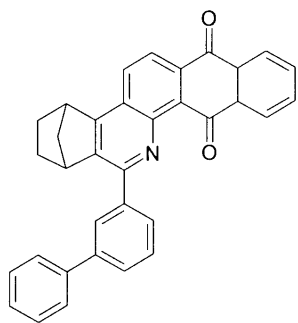
34



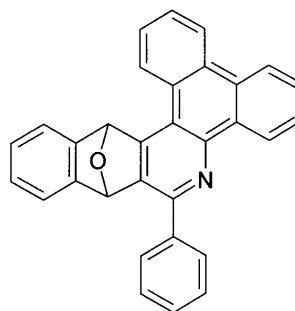
35

40

【化 18 - 6】

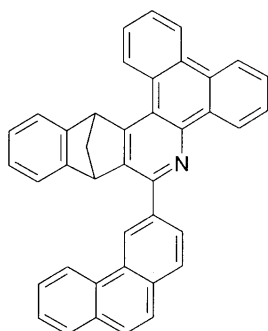


36

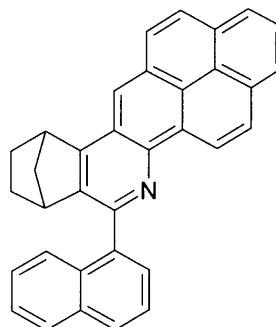


37

10

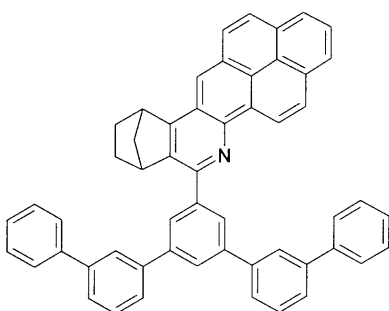


38

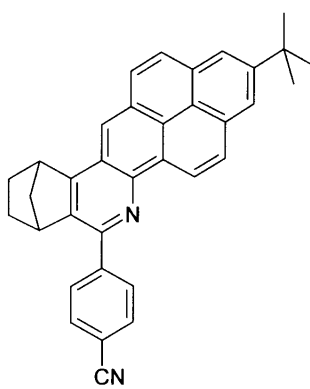


39

20

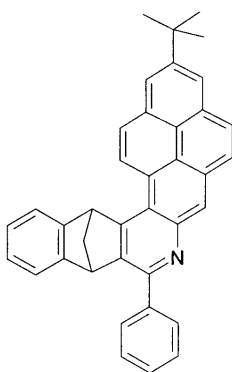


40

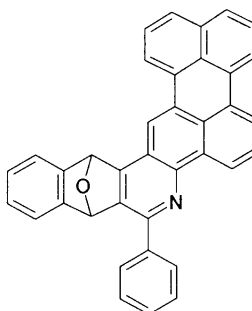


41

30



42

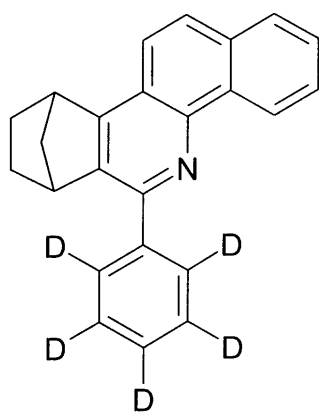


43

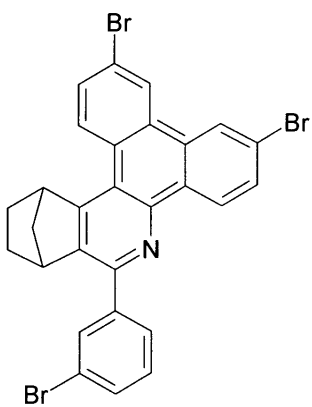
40



10



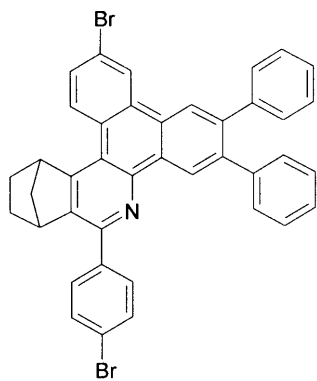
20



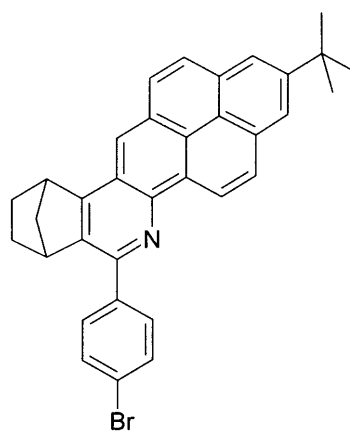
30

40

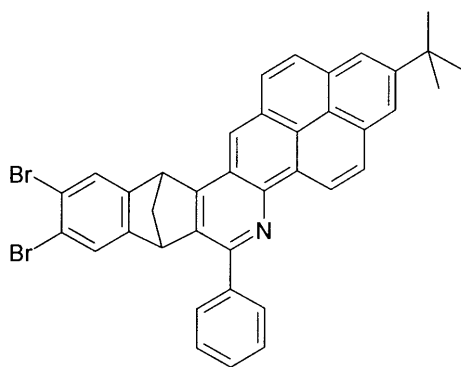
【化 18 - 8】



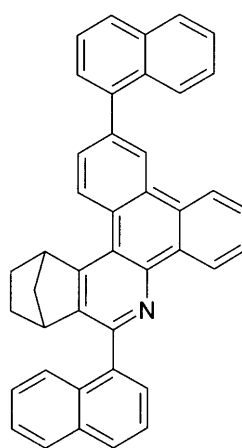
50



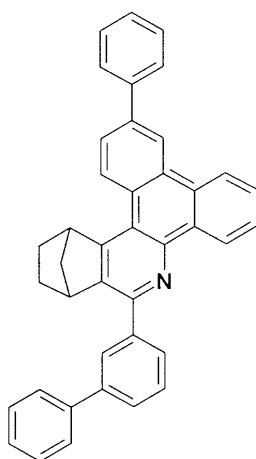
51



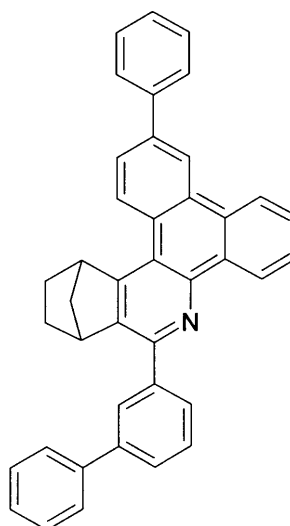
52



53



54



55

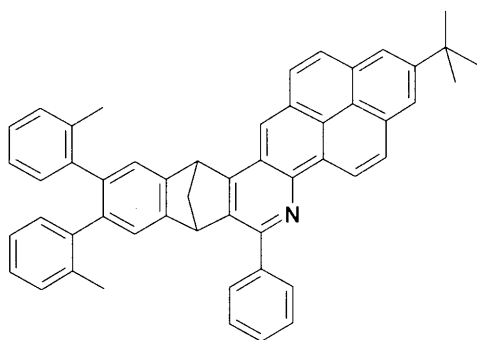
10

20

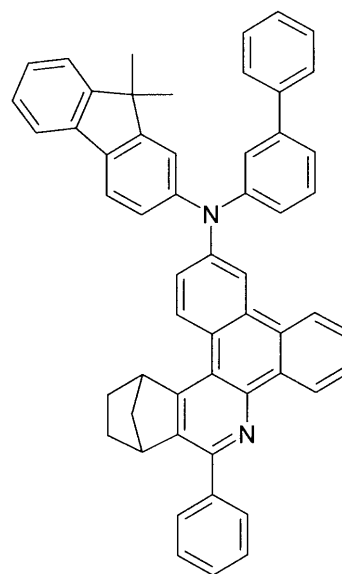
30

40

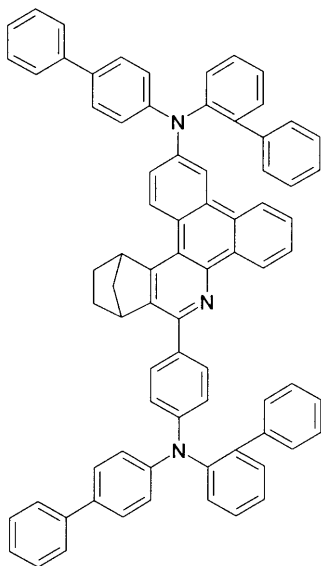
【化 18 - 9】



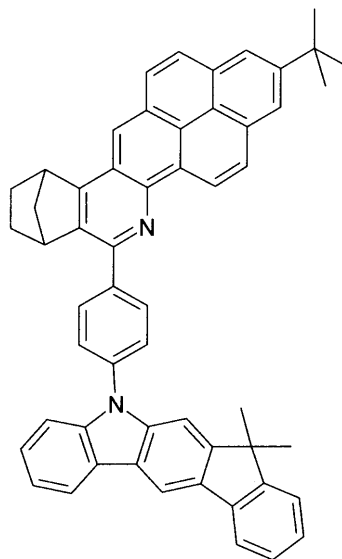
56



57



58

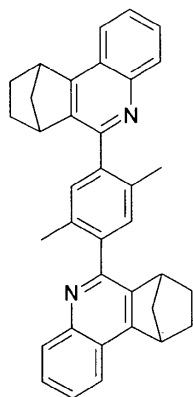


59

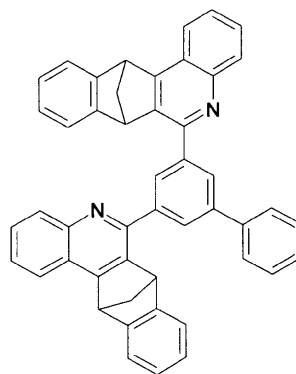
【 0 0 4 4 】

さらに、特に好ましい化合物は以下の式 60 ~ 67 の構造を含む。

【化 19 - 1】

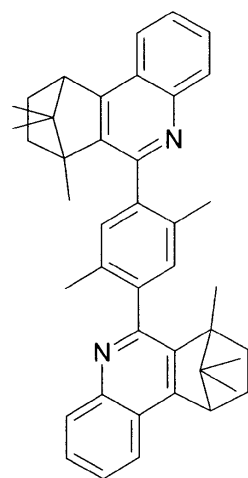


60

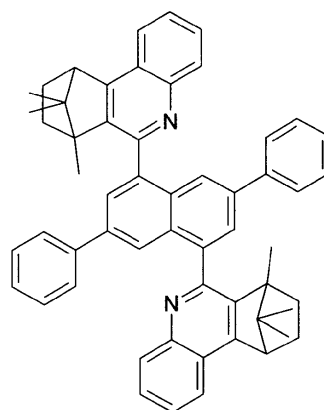


61

10

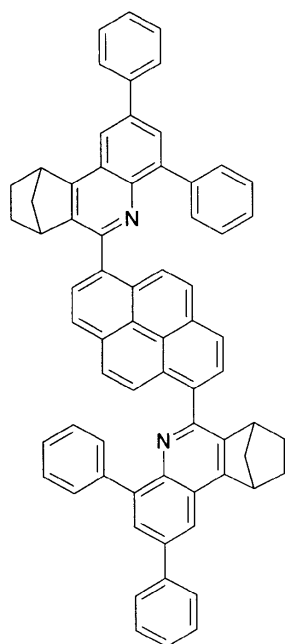


62

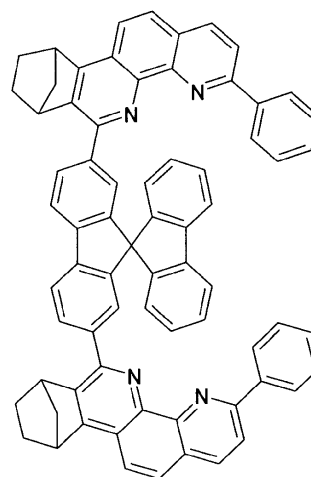


63

20



64

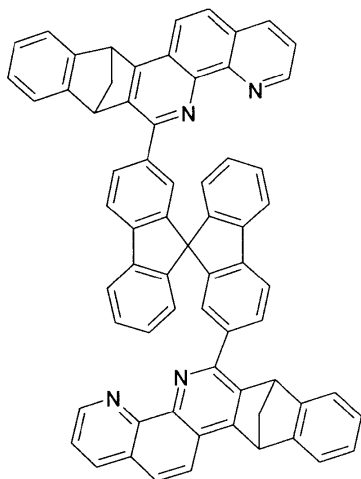


65

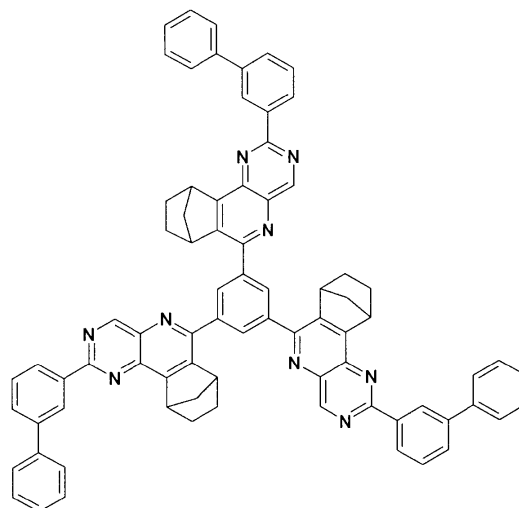
30

40

【化 19 - 2】



66



67

10

【0045】

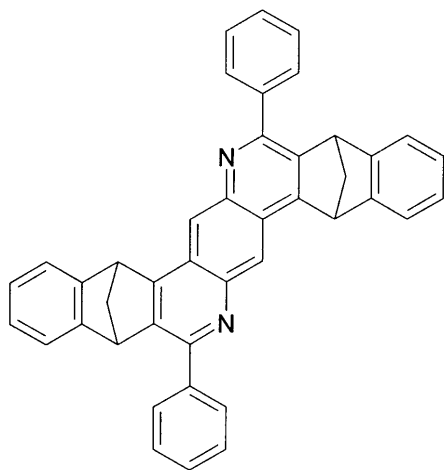
少なくとも1つの式60、61、64～67の構造を有する化合物は、好ましくは、ジアステレオマー混合物の形で、存在しているおよび/または使用されていてもよい。

20

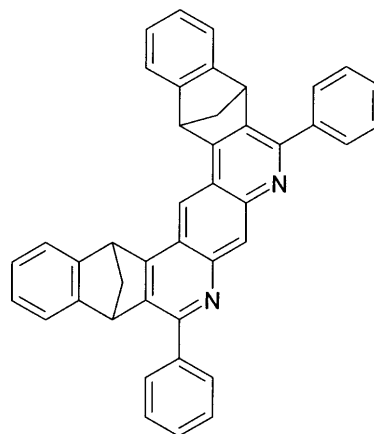
【0046】

特に好ましくは、さらに、以下の式68～77の構造式を含んでなる化合物である。

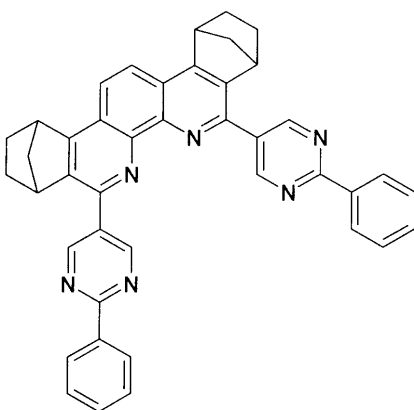
【化 2 0 - 1】



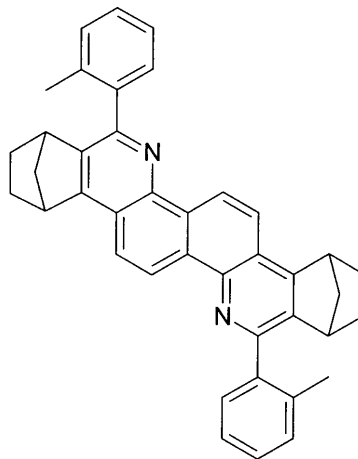
68



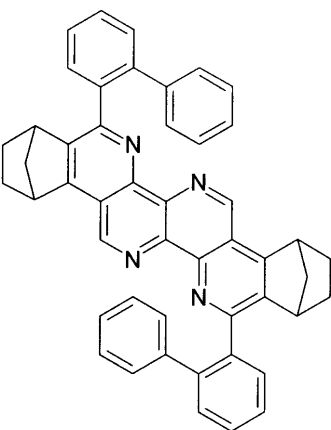
69



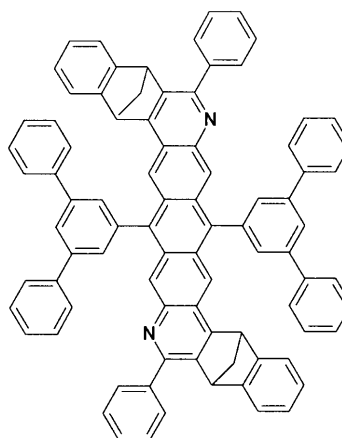
70



71



72



73

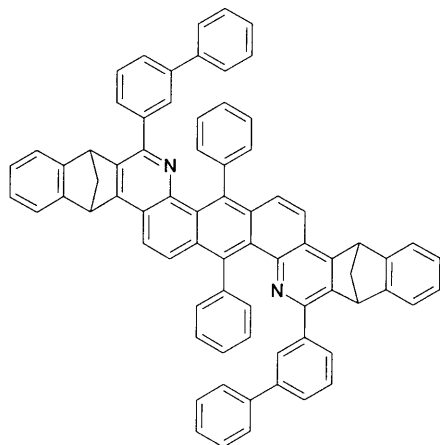
10

20

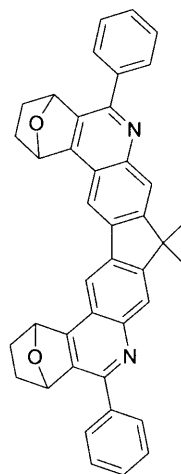
30

40

【化 20 - 2】

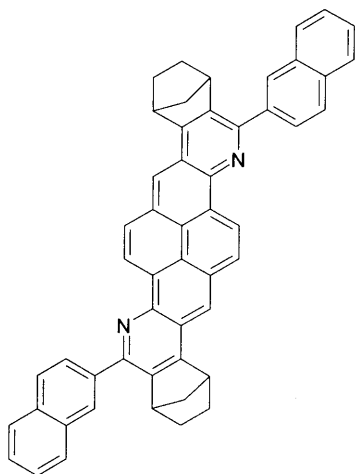


74

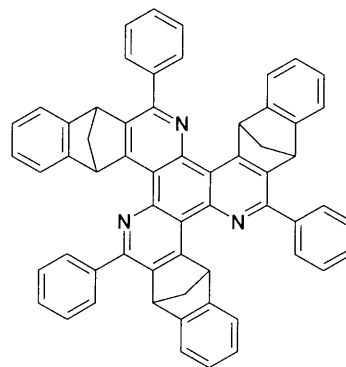


75

10



76



77

20

30

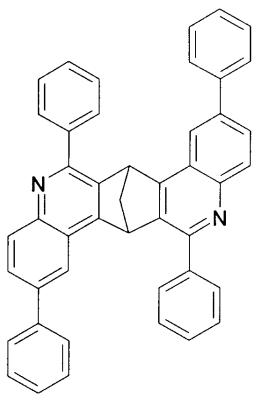
【0047】

少なくとも1つの式68～77の構造を有する化合物は、好ましくは、および／またはジアステレオマー混合物の形で、存在しているおよび／または使用されていてもよい。

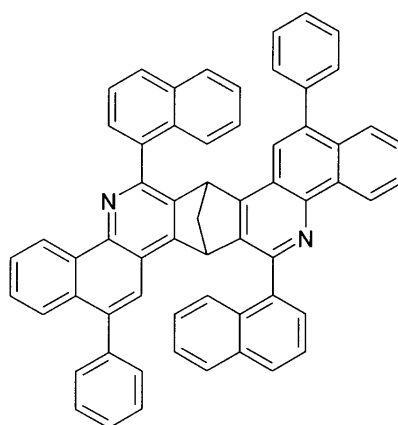
【0048】

さらに、特に好ましい化合物は、以下の式78～85の構造を含む。

【化 2 1 - 1】

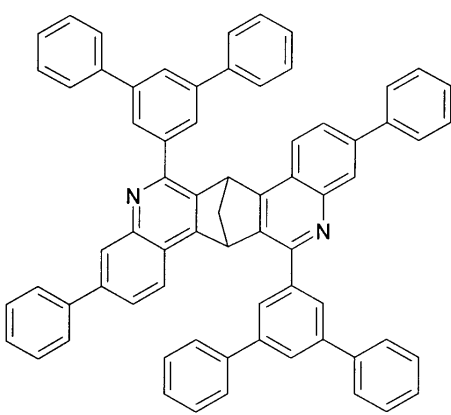


78

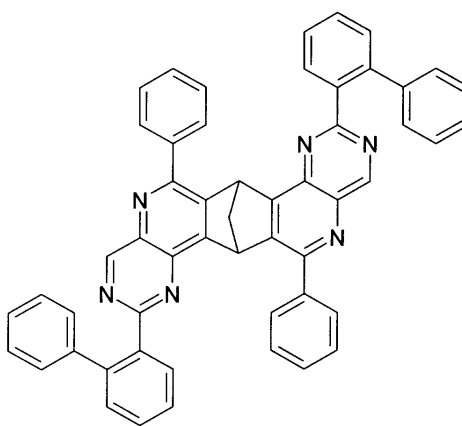


79

10

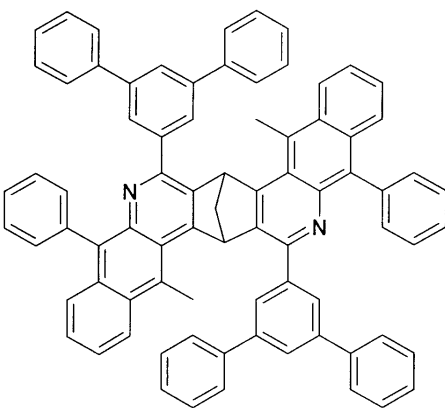


80

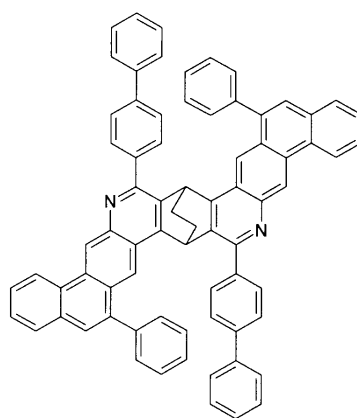


81

20



82

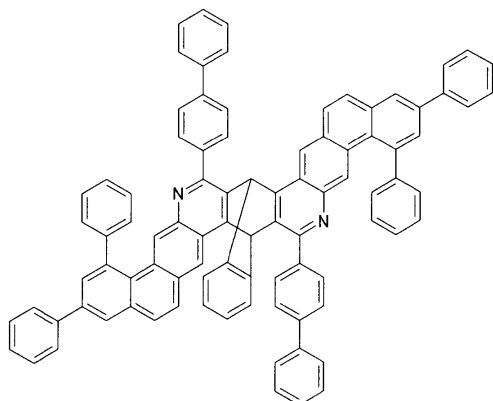


83

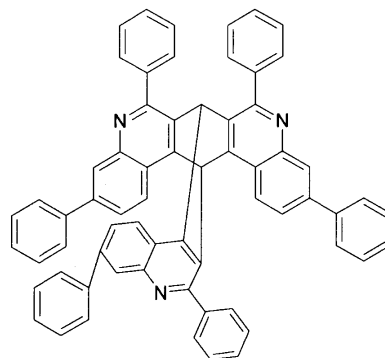
30

40

【化 2 1 - 2】



84



85

10

【0049】

上述した好ましい形態は、所望に互いに結合されうる。本発明の特に好ましい形態において、上述の好ましい形態は同時に適用される。

【0050】

本発明による化合物は、原則として、様々なプロセスにより調製される。しかしながら、以下に記載されるプロセスは特に適していると認められてきている。

20

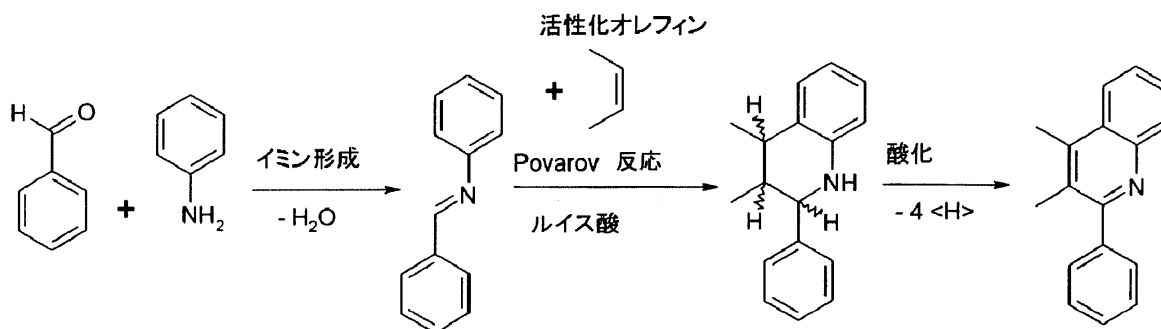
【0051】

そこで、本発明はさらに、式 (I) および / または (II) の構造を含んでなる化合物を、少なくとも1つのアルデヒドを、少なくとも1つの、芳香族またはヘテロ芳香族アミン、および少なくとも1つの二環式オレフィンと反応させることによって調製するプロセスを提供する。規定の生成物を得るために、純物質の反応であることが好ましい。

【0052】

説明に役立つ反応例は、以下の機構によって示される：

【化 2 2】



30

【0053】

本発明による化合物は、好ましくは、アリールアミンがアルデヒドとルイス酸触媒反応によりイミンを生成し、続いて活性オレフィンがボヴァロフ (Povarov) 反応によりテトラヒドロイソキノリンを生成し、続いてそれらの脱水素化により得られる。一連の反応である、イミン形成およびボヴァロフ反応は、ワンポットプロセスで行われることが好ましい。使用される活性オレフィンは、二および三環式オレフィンであり、例えば、ビシクロ [2.2.1] (ノルボルネン)、ビシクロ [2.2.2] (バレン) タイプがある。

40

【0054】

使用されるルイス酸としては、ハロゲン化ホウ素、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ガリウムおよびハロゲン化インジウム、ならびにそれらの付加体、より好ましくは、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル、三塩化アルミニウム、三塩化ガリウム、三塩化

50

インジウム、ハロゲン化リン、ハロゲン化ビスマスおよびハロゲン化アンチモン（例えば、三塩化ビスマス）などの主族元素化合物、または、他の遷移金属およびランタノイド化合物、好ましくはZr、Cu、Ag、Au、Zn、Y、La、Yb塩（例えば、ハロゲン化物、酢酸塩、およびトリフラート）が挙げられる。

【0055】

置換されたテトラヒドロキノリンの脱水素化は、文献により公知のプロセスによって達成されうる。例えば、遷移金属触媒脱水素化もしくは転移脱水素化により、または金属酸化物（例えば、二酸化マンガン）もしくはキノン（例えば、DDQ）を用いた酸化により、達成される。

【0056】

10

さらに、1つ、好ましくは2つ以上のアルデヒド基を有するアルデヒド（好ましいものとして、芳香族またはヘテロ芳香族アルデヒドが挙げられる）を使用することができる。好ましいアルデヒドとしては、合成例において詳述される化合物が挙げられる。

【0057】

好ましいモノアルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド（CAS 100-52-7）、アルキル基で置換されたベンズアルデヒド、2-ナフトアルデヒド（CAS 66-99-9）、6-tert-ブチル-3-ホルミルピリジン（CAS 391900-69-9）、2-tert-ブチルピリミジン-5-カルバルデヒド（CAS 104461-06-5）、3-フェニルベンズアルデヒド（CAS 1204-60-0）、2-ベンゾフランカルボキシアルデヒド（CAS 4265-16-1）、3-ジベンゾフランカルボキシアルデヒド（CAS 51818-91-8）、9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-カルボキシアルデヒド（CAS 124575-66-2）および[1,1':3',1''-テルフェニル]-5'-カルボキシアルデヒド（CAS 220955-80-6）が挙げられる。

20

【0058】

好ましいジアルデヒドとしては、1,3-フタルアルデヒド（CAS 626-19-7）、1,4-フタルアルデヒド（CAS 623-27-8）、1,5-ナフタレンジカルボキシアルデヒド（CAS 7141-15-3）、1,6-ピレンジカルボキシアルデヒド（CAS 252338-01-5）および9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2,7-ジカルボキシアルデヒド（CAS 856014-12-5）が挙げられる。

30

【0059】

さらに、1つ、好ましくは2つ以上、のアミン基を有する、芳香族またはヘテロ芳香族アミンを使用することができる。好ましい芳香族またはヘテロ芳香族アミンとしては、合成例に詳述される化合物が挙げられる。

【0060】

好ましいモノアミンとしては、例えばアニリン（CAS 62-63-3）、4-メチルアニリン（CAS 106-49-0）、3,5-ジメチルアニリン、4-t-ブチルアニリン（CAS 769-92-6）、4-フェニルアニリン（CAS 92-67-1）、2-tert-ブチル-5-アミノピリミジン（CAS 59950-55-9）、2-ベンゾフランアミン（CAS 139266-08-3）、2-アミノベンゾ[b]チオフェン（CAS 4521-30-6）、1-アミノナフタレン（CAS 134-32-7）、8-アミノキノリン（CAS 578-66-5）、1-アントラセンアミン（CAS 610-49-1）、2-アントラセンアミン（CAS 613-13-8）および1-フェナジンアミン（9CI）（CAS 2876-22-4）が挙げられる。

40

【0061】

さらに、1つ、好ましくは2つ以上の二重結合を有する二環式オレフィンを使用することができる。好ましい二環式オレフィンの例としては、合成例に詳述される化合物が挙げられる。

【0062】

好ましい二環式オレフィンとしては、ノルボルネン（CAS 498-66-8）、ボル

50

ボルナジエン (CAS 121-46-0)、7,7-ジメチルノルボルネン (CAS 6541-60-2)、ベンゾノルボルナジエン (CAS 4453-90-1)、7-オキサノルボルネン (CAS 6705-50-6)、7-オキサベンゾノルボルナジエン (CAS 573-57-9)、ビシクロ[2.2.2]-2-オクテン (CAS 931-64-6)、ビシクロ[2.2.2]オクタ-2,5-ジエン (CAS 500-23-2)、ビシクロ[2.2.2]オクタ-2,5,7-トリエン (CAS 500-24-3) および 1,4-ジヒドロ-1,4-エテノナフタレン (CAS 7322-47-6) が挙げられる。

【0063】

反応において触媒としてルイス酸を使用することが好ましい。三フッ化ホウ素エーテル (CAS 60-29-7) が有利に使用される。

10

【0064】

本発明による構造を有する化合物を得るために、酸化は一般に行われる。この目的で、標準的な酸化剤、例えば過酸化マンガンまたはキノリン、が適している。

【0065】

上述の反応は、当業者であれば、主として、「ポヴァロフ反応」の名前で知られ、さらなる文献、例えば J. Org. Chem. 75 (2010) 702-715 および Tetrahedron 65 (2009) 2721-2750 において、詳細に記載されている。

【0066】

20

少なくとも1つのアルデヒドと少なくとも1つの芳香族アミンおよび少なくとも1つの二環式オレフィンとの反応後に得られる中間体は、カップリング反応で転換されうる。

【0067】

C-C結合および/またはC-N結合を形成するための最適な反応は、当業者には知られており、文献に開示されている。C-C結合に導く特に最適で好ましい反応は、ブッフバルト (BUCHWALD)、スズキ、ヤマモト、ステイル (STILLE)、ヘック (HECK)、ネギシ、ソノガシラ、およびヒヤマによるものである。

【0068】

式 (I) および/または式 (II) の構造を含んでなる本発明による化合物を高純度で、好ましくは99%より高純度 (¹H NMR および/または HPLC によって決定される) で、得るために、必要であれば続いて精製 (例えば再結晶または昇華 (sublimation)) を行うことができる。

30

【0069】

本発明による化合物は、適切な置換基を有していてもよい。例えば、比較的長いアルキル基 (約4~20個の炭素原子)、特に分枝アルキル基、または所望により置換されているアリール基 (例えば、キシリル、メシチルまたは分枝テルフェニルもしくはクアテルフェニル基が挙げられ、溶液から複合体を処理することができるように、これらは標準的な有機溶剤 (例えばトルエンまたはキシレン) に室温で十分な濃度で溶解させるものである。これらの溶解性化合物は、特に溶液からの処理 (例えば、印刷法) に適している。さらに、少なくとも1つの式 (I) および/または (II) の構造を含んでなる本発明による化合物は、既に、これらの溶剤において改善された溶解性を有することを強調する。

40

【0070】

本発明による化合物はポリマーと混合してもよい。同様に、これらの化合物をポリマーに共有結合により組み込むこともできる。これは特に、臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステルのような反応性離脱基、またはオレフィンもしくはオキセタンのような反応性重合性基によって置換された化合物の場合に可能である。これらは、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーの製造のためのモノマーとして利用してもよい。オリゴマー化またはポリマー化は、ハロゲン官能性もしくはボロン酸官能性により、または重合可能な基により、達成されることが好ましい。さらに、ポリマーをこの種の基を介して架橋させることもできる。本発明による化合物およびポリマーは、架橋された、

50

または架橋されていない層の形で使用されてもよい。

【0071】

それゆえ、本発明はさらに、1以上の上述の式(I)および/または(II)の構造を含む、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマー、すなわち本発明の化合物であって、本発明による化合物または式(I)および/または(II)の構造のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーへの1以上の結合が存在するものを提供するものである。式(I)および/または(II)の構造または化合物の結合によれば、それらはオリゴマーもしくはポリマーの側鎖を形成するか、主鎖に結合される。ポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーは共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。オリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分枝状、または樹枝状であってもよい。オリゴマー、デンドリマーおよびポリマーにける本発明の化合物の繰り返し単位のために、同様の好ましいことが上述のように適用される。

10

【0072】

オリゴマーまたはポリマーを調製するために、本発明のモノマーは単重合されるか、またはさらなるモノマーと共重合される。式(1)の単位または上述の好ましい形態が、0.01~99.9mol%、好ましくは5~90mol%、より好ましくは20~80mol%、の範囲で存在するコポリマーであることが好ましい。適切で好ましい、ポリマーの基本骨格を形成するコモノマーは、フルオレン(例えば、EP842208またはWO2000/022026)、スピロピフルオレン(例えば、EP707020、EP894107またはWO2006/061181)、パラフェニレン(例えばWO92/18552)、カルバゾール(例えばWO2004/070772またはWO2004/113468)、チオフェン(例えばEP1028136)、ジヒドロフェナントレン(例えばWO2005/014689)、シス-およびトランス-インデノフルオレン(例えばWO2004/041901またはWO2004/113412)、ケトン(例えばWO2005/040302)、フェナントレン(例えばWO2005/104264またはWO2007/017066)または他、これらの単位の複数から選択される。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、例えば正孔輸送単位、特にトリアリールアミン、および/または電子輸送単位、を含んでいてもよい。

20

【0073】

さらに、適切な化合物は、比較的低い分子量を有するものである。さらに、本発明は10,000g/molを超えない、好ましくは5,000g/molを超えない、特に好ましくは3,000g/molを超えない、量の分子量を有する化合物を提供するものである。

30

【0074】

さらに、好ましい化合物の特徴は、昇華性(sublimable)を有する。これらの化合物は、約1,200g/molを超えないモル質量を有する。

【0075】

さらに、特に興味深いのは、本発明による化合物は高いガラス転移温度を有することである。これに関連する好ましい形態は、少なくとも70、より好ましくは少なくとも110、さらに好ましくは少なくとも125、特に好ましくは少なくとも150(これらは、DIN51005で決定される)、のガラス転移温度を有する一般式(I)および(II)の構造を含んでなる本発明による化合物で与えられる。

40

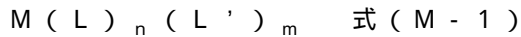
【0076】

本発明による化合物は、少なくとも1つの、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、プラチナ、オスミウム、またはレニウム、好ましくはイリジウムまたはプラチナ、から選択される金属原子を含んでいてもよい。これらの化合物は、燐光エミッターとして特に適している。例えば、上述の1~27の化合物および実施例にて詳述されるA1~A27の化合物は、プラチナおよび/またはイリジウムと反応し、発光する金属錯体となってもよい。

【0077】

50

好ましくは、以下の式 (M - 1) の金属錯体である。



式中、記号および添え字には、以下が適用される。

Mは、イリジウムまたはプラチナであり；

Lは、出現毎に同一であるかまたは異なり、少なくとも1つの式 (I) および / または (II) の構造を含んでなる配位子であり；

L'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、あらゆる共配位子であり；

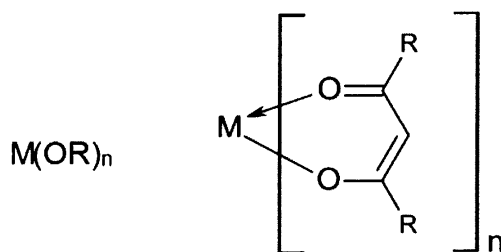
nは、1、2または3であり；

mは、0、1、2、3または4である。

【0078】

例えば、対応する自由配位子Lおよび所望によりL'は、式 (M - 2) の金属アルコキシド、式 (M - 3) の金属ケトケトネート、式 (M - 4) のハロゲン化金属、式 (M - 5) の二量体金属錯体または式 (M - 6) の金属錯体とともにあってもよい。

【化23】

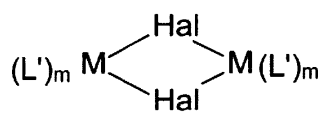


Formula(M-2)

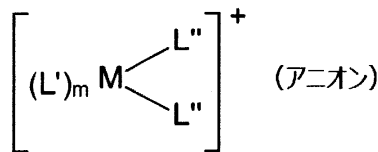
式 (M-3)



式 (M-4)



式 (M-5)



式 (M-6)

式中、記号M、m、nおよびRは、上記で定められた通りであり、Hal = F、Cl、BrまたはIであり、L'はアルコール、特に1～4個の炭素原子を有するアルコール、またはニトリル、特にアセトニトリルもしくはベンゾニトリルであり、かつ(アニオン)は非配位性アニオン、例えばトリフレートである。

【0079】

同様に、アルコキシドおよび / またはハロゲン化物および / またはヒドロキシおよびケトケトネートラジカルを有する、金属化合物、特にイリジウム化合物、を用いることができる。これらの化合物は、帯電されていてもよい。反応物質として特に適したイリジウム化合物に相当するものが、WO2004/085449に開示されている。特に適したものは、 $[IrCl_2(acac)_2]^-$ 、例えば $Na[IrCl_2(acac)_2]$ 、配位子としてアセチルアセトネートとの金属錯体由来のもの、例えば $Ir(acac)_3$ またはトリス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオネート)イリジウム、および $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (式中、xは典型的には2～4の数である)である。

【0080】

適切なプラチナ反応物質としては、例えば $PtCl_2$ 、 $K_2[PtCl_4]$ 、 $PtCl_2(DMSO)_2$ 、 $Pt(Me)_2(DMSO)_2$ または $PtCl_2$ (ベンゾニトリル)₂である。

【0081】

錯体の合成は、WO2002/060910、WO2004/085449およびWO

10

20

30

40

50

2007/065523に開示されているように行われることが好ましい。ヘテロレプティック錯体は、同様に例えばWO2005/042548に開示されるように、合成される。この場合、その合成は、例えば、熱的もしくは光化学的方法および/またはマイクロ波放射によって、活性化される。本発明の好ましい形態において、反応は熔融物(melt)にさらなる溶剤を使用することなく行われる。ここで、「熔融物」は、配位子が溶かされていることを意味し、金属前駆体はこの溶熔融物に溶解されているか、浮遊されている。この反応の活性化のために、ルイス酸、例えば銀塩または $AlCl_3$ をさらに加えることも可能である。

【0082】

本発明は、さらに、本発明による化合物または本発明によるオリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーおよび少なくとも1つのさらなる化合物を含んでなる調合物を提供するものである。さらなる化合物は、例えば溶剤である。さらなる化合物は、その他、電子素子において同様に使用される有機または無機化合物、例えばマトリックス材料、であってよい。このさらなる化合物は、重合体であってよい。

【0083】

本発明は、さらに、本発明による化合物、および少なくとも一つの、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、正孔注入材料、電子ブロック材料および電子ブロック材料からなる群から選択される、さらなる有機機能材料を含んでなる組成物を提供する。

【0084】

式(I)および/または(II)の構造を含んでなる上述の化合物または上述した好ましい態様は、好ましくは電子素子中で、活性成分として使用されうる。電子素子は、アノード、カソード、および少なくとも1層(この層は少なくとも1つの有機または有機金属化合物を含んでなる)を具備してなるいかなる素子をも意味するものである。このように、本発明による電子素子は、アノード、カソード、および少なくとも1つの式(I)および/または(II)の構造を含んでなる化合物を含む1つの層を具備してなるものである。ここで、好ましい電子素子は、少なくとも1つの層に式(I)および/または(II)の構造を含んでなる1つの化合物を含む、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)および/または有機レーザーダイオード(O-laser)からなる群から選択される。特に好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子である。活性成分は、通常アノードとカソードの間に導入された有機または無機材料、例えば電荷注入、電荷輸送もしくは電荷ブロッカー材料、特に発光材料およびマトリックス材料、である。本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子中の発光材料として、特に良好な特性を示す。本発明の好ましい態様は、それゆえ、有機エレクトロルミネッセンス素子である。さらに、本発明の化合物は、一重項酸素の生成のために、または光触媒反応において使われる。

【0085】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードおよび少なくとも1つの発光層を具備してなる。これらの層とは別に、さらなる層、例えばそれぞれの場合において、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、電子ブロッカー層、荷電発生層および/または有機もしくは無機p/n結合、を具備してなっているてもよい。同時に、1以上の正孔輸送層が、例えば MoO_3 もしくは WO_3 のような金属酸化物または(パー)フルオロ化電子欠損芳香族系によって、pドーピングされることも可能であり、および/または、1以上の電子輸送層がnドーピングされることも可能である。例えば励起子-ブロッキング機能を有する、および/またはエレクトロルミネッセンス素子中の電荷バランスを制御する、2つの発光層の間に導入される中間層にとっても同様に可能である。しかしながら、これらの層の必ずしも全てが存在する必要

10

20

30

40

50

がないことに留意すべきである。

【0086】

この場合において、有機エレクトロルミネッセンス素子が1つの発光層を含むか、または複数の発光層を含むかが可能である。複数の発光層が存在する場合、好ましくは380nm~750nm間に全体で空く数の最大発光波長を有し、全体として白色発光が生じるものであり、言い換えれば、蛍光もしくは燐光であってよいさまざまな発光化合物が発光層中で使用されるのである。特に、好ましいのは、青色、緑色および/またはオレンジもしくは赤色発光するもの(基本構造については、例えばWO2005/011013参照)の3層構造か、または3発光層より多くの層を有する系である。この系は、1以上の層が蛍光を発し、1以上の層が燐光を発するハイブリッドの系であってもよい。

10

【0087】

本発明の好ましい態様において、有機エレクトロルミネッセンス素子は、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明の化合物、または1以上の発光層中の発光化合物としておよび/またはマトリックス材料、好ましくはさらなるマトリックス材料および/またはさらなる発光化合物との組み合わせ、として、上述の好ましい態様を含む。

【0088】

この場合において、少なくとも1つの本発明による化合物、好ましくは式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明の金属錯体、は、発光層中で、発光化合物として、好ましくは式(I)または(II)の構造を有する化合物を含んでなるマトリックス材料と組み合わせで、使用されうる。さらに、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による金属錯体を、式(I)および/または(II)の構造をもたないマトリックス材料と組み合わせることもできる。さらに、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物を、マトリックス材料として使用することができる。この場合、このマトリックス材料は、式(I)および/または(II)の構造をもたない金属錯体と組み合わせることができる。

20

【0089】

式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物が発光層中で発光化合物として使用されるとき、1以上のマトリックス材料と組み合わせて使用されることが好ましい。式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物とマトリックス材料の混合物は、発光およびマトリックス材料の混合物全体に対して、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物を0.1体積%~99体積%、好ましくは1体積%~90体積%、より好ましくは3体積%~40体積%、特に好ましくは5体積%~15体積%、を含む。対応して、混合物は、発光およびマトリックス材料の混合物全体に対して、マトリックス材料を、99.9体積%~1体積%、好ましくは99体積%~10体積%、より好ましくは97体積%~60体積%、特に好ましくは95体積%~85体積%、を含む。

30

【0090】

使用されるマトリックス材料は、一般に、従来技術による、目的のために知られたいかなる材料であってよい。マトリックス材料の三重項準位は、好ましくは発光体の三重項準位よりも高い。

40

【0091】

本発明による化合物に適したマトリックス材料としては、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン(例えばWO2004/013080、WO2004/093207、WO2006/005627もしくはWO2010/006680)、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体(例えばCBP(N,N-ビスカルバゾールピフェニル)、m-CBPもしくはWO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527、WO2008/086851もしくはUS2009/0134784に開示されたカルバゾール誘導体)、インドロカルバゾール誘導体(例えばWO2007/063754もしくはWO2008/056746)、インデノカルバゾール誘導体(例えばWO2010/136109もしくはWO2

50

011/000455)、アザカルバゾール(例えばEP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160)、バイポーラマトリックス材料(例えばWO2007/137725)、シラン(例えばWO2005/111172)、アザポロールもしくはポロン酸エステル(例えばWO2006/117052)、ジアザシロール誘導体(例えばWO2010/054729)、ジアザフォスフォル(diazaphosphole)誘導体(例えばWO2010/054730)、トリアジン誘導体(例えばWO2010/015306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746)、亜鉛錯体(例えば、EP652273もしくはWO2009/062578)、ジベンゾフラン誘導体(例えばWO2009/148015)、または架橋カルバゾール誘導体(例えばUS2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107もしくはWO2011/088877)が挙げられる。

10

【0092】

さらに、本発明による化合物は、マトリックス材料として使用されうる。この場合、本発明によるマトリックス材料は、式(I)および/または(II)の構造を少なくとも1つ含んでなる発光化合物とともに、または式(I)および/または(II)の構造をもたない発光化合物とともに、使用されうる。この関係において、前述したマトリックス材料の発光化合物に対する比率が対応して適用される。

【0093】

混合物として複数の異なったマトリックス材料、特に少なくとも1つの電子伝導マトリックス材料および少なくとも1つの正孔伝導マトリックス材料、を使用することも好ましい。好ましい組み合わせは、例えば、本発明による金属錯体の混合錯体として、芳香族ケトン、トリアジン誘導体またはホスフィンオキシド誘導体を、トリアリールアミン誘導体またはカルバゾール誘導体と共に使用することである。同様に、電荷輸送マトリックス材料および電荷輸送においてたとえあったとしても明らかな関与がない電気的に不活性なマトリックス材料(例えばWO2010/108579に開示される)の混合物の使用も好ましい。

20

【0094】

さらにこのましくは、2以上の三重項エミッターとマトリックスとの混合物の使用である。この場合において、短波長発光スペクトルを有する三重項エミッターは、長波長発光スペクトルを有する三重項エミッターの共マトリックスとして機能する。例えば、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物を長波長発光三重項エミッター(例えば緑色または赤色発光する三重項エミッター)の共マトリックスとして使用することもできる。

30

【0095】

本発明による化合物は、電子素子中で他の機能で使用されうる。例えば、正孔注入もしくは輸送層中における正孔輸送として、電荷発生材料として、または電子ブロッカー材料としてである。同様に、本発明による錯体を発光層中の他の燐光金属錯体のためのマトリックス材料として使用することもできる。

【0096】

本発明は、さらに、電子素子、好ましくは有機エレクトロルミネッセンス素子、1以上の本発明による化合物および/または1以上の電子伝導層中に電子伝導化合物として少なくとも1つの本発明によるオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer を提供するものである。

40

【0097】

本発明は、さらに、電子素子、好ましくは有機エレクトロルミネッセンス素子、1以上の本発明による化合物および/または1以上の正孔伝導層中に、好ましくは正孔伝導化合物として、少なくとも1つの本発明によるオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer を提供するものである。

【0098】

50

好ましいカソードは、低仕事関数である金属、金属合金またはさまざまな金属、例えばアルカリ土類金属、アルカリ金属、典型金属もしくはランタノイド（例えば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）、で構成される多層構造である。さらに適切なものとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属および銀で構成される合金、例えばマグネシウムと銀で構成される合金、である。多層構造の場合、上述の金属に加えて、比較的工作関数の高い金属、例えばAg、を使用することもでき、この場合金属の組み合わせは例えばMg/Ag、Ca/Agまたはが一般に使用される。金属カソードと有機半導体の間に、高誘電率を有する材料の薄い中間層を導入することも好ましい。この目的のための有益な材料の例としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フッ化物、その他対応する酸化物もしくは炭酸化物（例えば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃）が挙げられる。同様にこの目的に有益なものとして、有機アルカリ金属錯体、例えばLiq（キノリン酸リチウム）が挙げられる。この層の厚さは、好ましくは0.5～5nmである。

【0099】

好ましいアノードは、仕事関数の高い材料である。好ましくは、アノードは真空に対し4.5eVよりも大きい仕事関数を有する。まず、高い酸化還元電位を有する金属はこの目的に合う。例えば、Ag、PtまたはAuである。一方、金属/金属酸化物電極（例えば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）もまた好ましい。いくつかの用途において、少なくとも1つの電極は、透明または部分的に透明であるべきである。有機材料（OSC）の放射または発光（OLED/PLED、O-laser）を可能にするためである。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の高い混合金属酸化物である。特に好ましくは、イリジウムスズ酸化物（ITO）またはインジウムスズ酸化物（IZO）である。また、好ましいものとして、伝導性のドーパされた有機材料、特に導電性ドーパされたポリマー、例えばPEDOT、PANIまたはこれらのポリマーの誘導体、が挙げられる。さらに好ましくは、p-ドーパされた正孔輸送材料が正孔注入としてアノードに適用されるとき、適切なp-ドーパントは、金属酸化物、例えばMoO₃もしくはWO₃または（過）フッ素化電子-欠損芳香族系である。さらに適切なp-ドーパントは、（ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン）またはNovaled製の化合物NPD9である。このような層によって、低HOMO、すなわち大きなHOMO値を有する材料における正孔注入が簡単になる。

【0100】

従来技術に従って使用される全ての材料は、一般に、さらなる層において使用することができ、当業者は、これらの材料のそれぞれを、電子素子において本発明の技術を使わずに、本発明による材料と組み合わせることができる。

【0101】

このような素子の寿命は、水および/または空気の下では大幅に短縮するため、素子はそれに応じて構造化され（用途に応じて）、接点を提供され、最後に密封される。

【0102】

さらに好ましくは、1つ以上の層が昇華法を用いることによって塗布されることを特徴とする、電子素子、特に好ましくは有機エレクトロルミネッセンス素子、である。この場合、材料は、真空昇華ユニットで、通常10⁻⁵ミリバール未満、好ましくは10⁻⁶ミリバール未満の初期圧力で蒸着される。初期圧力は、さらに低くまたはさらに高く、例えば10⁻⁷ミリバール未満にすることも可能である。

【0103】

同様に、1つ以上の層がOVPD（有機気相堆積）法を用いることによって、またはキャリアガス昇華を利用して塗布されることを特徴とする、電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、が好ましい。この場合、材料は、10⁻⁵ミリバール～1バールの圧力で適用される。この方法の特別な方法は、OVJP（有機蒸気ジェット印刷）法であり、その材料は、ノズルを介して直接適用され、したがって構造化される（例えばM. S. Arnoldら、Appl. Phys. Lett. 2008、92、053301）

。

【0104】

同様に、1つ以上の層が、例えばスピンコーティングによって、または任意の印刷法、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル印刷などによって、特に好ましくはLITI（光誘導熱画像化、熱転写印刷）またはインクジェット印刷によって、溶液から生成されることを特徴とする電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子がさらに好ましい。この目的では、可溶性化合物が必要であり、この化合物は、例えば適切な置換を介して得られる。

【0105】

電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、は、1つ以上の層を溶液から適用し、蒸着によって1つ以上の他の層を適用することによって、ハイブリッドの系として製造してもよい。例えば、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物およびマトリックス材料を含んでなる発光層を溶液から適用し、正孔ブロック層および/または電子輸送層を減圧下で蒸着によって適用することができる。

10

【0106】

これらの方法は、一般に当業者に知られており、困難なく、式(I)および/または(II)の構造を含んでなる本発明による化合物または上述の好ましい態様を含んでなる電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子に、適用されうる。

【0107】

本発明による電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、は、以下の驚くべき利点の1つ以上によって従来技術と区別される。

20

【0108】

1. 発光材料として、電子誘導材料として、または正孔伝導材料として、式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーを含んでなる電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子、は、非常に長寿命である。

【0109】

2. 発光材料として、電子誘導材料として、または正孔伝導材料として、式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーを含んでなる電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子、は、優れた効率を有する。特に、効率は、式(I)または式(II)の構造単位を含まない類似の化合物と比較して、著しく高い。

30

【0110】

3. 少なくとも1つの金属原子（好ましくはIrおよびPtから選択される）を含んでなる本発明による化合物は、時として非常に狭い発光スペクトルを有し、これにより発光中で、特にディスプレイ用途で望まれるように、高い色純度になる。

【0111】

4. 少なくとも1つの金属原子（好ましくはIrおよびPtから選択される）を含んでなる本発明による化合物は、式(I)または式(II)の構造単位を含まない類似の化合物と比較して、凝集が少ない。このことは、昇華温度がより低く、溶解度がより高く、エレクトロルミネッセンス素子における三重項 - 三重項消光が小さいことから明らかである。

40

【0112】

5. 式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーは、非常に高い安定性を示し、非常に長い寿命を有する化合物となる。

【0113】

6. 式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーを伴うことで、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子、における光学的損失チャネルの形成を抑制できる。その結果、これらの素子は、高いPL効率およびそれゆえエミッターの高いEL効率、およびマトリックスからドーパントへ優

50

れたエネルギー移動を特徴とする。

【0114】

7. 電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子、の層中での式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーの使用により、可動性の高い電子伝導構造となる。

【0115】

8. 式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーは、優れた耐熱性をもち、1200 g/molよりも低いモル質量を有する化合物は、良好な昇華性を有する。

【0116】

9. 式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーは、優れたガラス膜形成をする。

【0117】

10. 式(I)および/または(II)の構造を有する、化合物、オリゴマー、ポリマーおよびデンドリマーは、溶液から非常に優れた膜を形成する。

【0118】

上記に列挙した利点は、他の電気的特性の障害を伴わないものである。

【0119】

本発明は、さらに、電子素子中において、正孔注入材料、正孔輸送材料(HTM)、正孔ブロッカー材料(HBM)、電子輸送材料(ETM)、電子注入材料、電子ブロッカー材料および/またはエミッター材料として、例えば三重項エミッター材料(TTM)もしくは青色一重項エミッター(SEB)として、本発明による化合物および/または本発明によるオリゴマー、ポリマーまたはデンドリマーの使用を提供するものである。

【0120】

本発明において開示された態様のバリエーションは、本発明の範囲によって含まれると言ふべきである。本発明に開示されたいかなる特徴も、明確に除外されることが無い限り、同一の目的または同等もしくは類似の目的を果たす代替する特徴に置き換えられてもよい。このように、本発明に開示されるいかなる特徴も、他に言及が無い限り、一般的な系からの一例として、または同等もしくは類似の特徴として捉えるべきである。

【0121】

本発明の全ての特徴は、具体的な特徴および/または工程が互いに矛盾することが無い限り、あらゆる方法で違いに組み合わせられてもよい。このことは、本発明の好ましい特徴に特に当てはまる。一方で、本質的でない特徴の組み合わせは、別々に(組み合わせではなく)使用されてもよい。

【0122】

多くの特徴、特に本発明による好ましい態様の特徴、は、それ自体が発明であり、単に本発明のいくつかの態様として見なすべきではないであろう。これらの特徴にとって、あらゆる現在主張する発明に加えて、または代替として、独立的な保護を求められてもよい。

【0123】

本発明で開示される技術的教示は、概念化され、その他の例と結びつけられてもよい。

【0124】

本発明は、続いて実施例によって詳細に例示されるが、それによっていかなる限定を意図しない。

【0125】

当業者は、詳細な説明を用いて、開示された範囲にわたって本発明を実施することができ、発明的工夫なしで、本発明に従う電子素子をさらに製造することができるであろう。

【0126】

実施例

以下の合成は、特に断らなければ、乾燥溶剤中で、保護ガス雰囲気下に行われる。金属

10

20

30

40

50

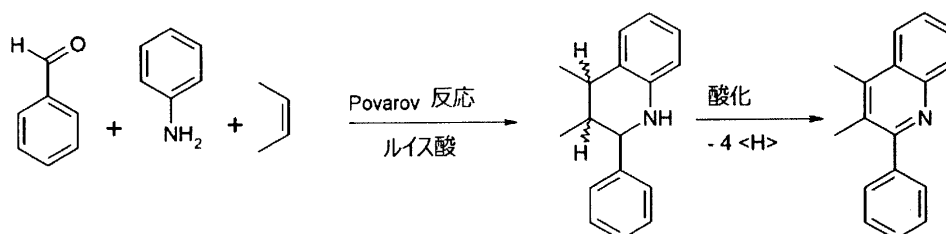
錯体は、さらに、光を排除して、または黄色光の下で取り扱われる。溶剤および試薬は、例えば *sigma-Aldrich* または *ABC R* から購入できる。角括弧内の各数字または個別化合物に示された数字は、文献から知られる化合物の *CAS* 番号に関する。

【0127】

一般的調製方法：

モノアルデヒドの、モノアミンおよびモノオレフィンとの反応

【化24】



10

【0128】

500 mmol のアリールアミン、550 mmol のアリールアルデヒド、1 mol の活性化オレフィンおよび 1300 mL のジクロロメタンの十分に撹拌された混合物に、100 mmol のルイス酸を加え、そして混合物は還流下で 40 時間加熱される。冷却後、反応混合物はそれぞれ 400 mL の水で、2 回洗浄され、有機相は硫酸マグネシウムで乾燥され、その後ジクロロメタンは減圧下で取り除かれる。残留物は、1000 mL の *o*-ジクロロベンゼンに入れられ、5 mol の二酸化マンガンを加えられ、そして混合物は還流水分離器上で、16 時間加熱される。冷却後、1000 mL の酢酸エチルが加えられ、二酸化マンガンはセライト層を通して吸引ろ過され、二酸化マンガンは 1000 mL の酢酸エチルで洗浄され、混ぜ合わされたる液は減圧下で溶媒が取り除かれる。残留物は、再結晶化され、最終的に部分的な昇華（圧力約 10^{-4} - 10^{-6} mbar、温度約 150 ~ 400 °C）により、低沸点溶媒と不揮発性の二次成分は取り除かれる。モル質量が約 1200 g/mol よりも大きい化合物は、高真空下で加熱処理により溶媒残渣から取り除かれることが好ましい。

20

【0129】

多官能性の出発材料が使われる場合、化学量論はそれに応じて調整される。

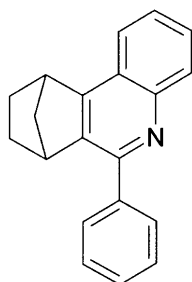
30

【0130】

実施例 A1

7, 8, 9, 10 - テトラヒドロ - 7, 10 - メタノ - 6 フェニルフェナントリジン

【化25】



40

【0131】

46.6 g (500 mmol) のアニリン [62-63-3]、58.4 g (550 mmol) のベンズアルデヒド [100-52-7]、94.2 g (1 mol) のノルボルネン [498-66-8] および 1300 mL のジクロロメタンの十分撹拌された混合物に、液滴 14.2 g (100 mmol) のボロントリフルオリドエーテル化合物 [60-29-7] が加えられ、そして混合物は還流下で 40 時間加熱される。冷却後、反応混合物は、それぞれ 400 mL の水で、2 回洗浄され、有機相は硫酸マグネシウムで乾燥され

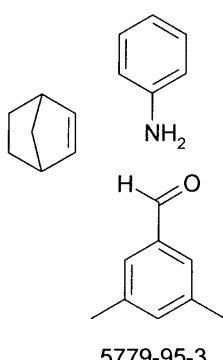
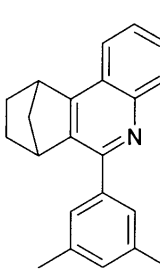
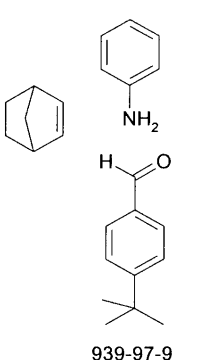
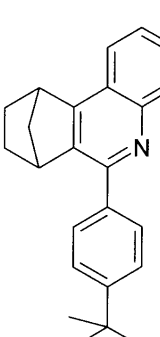
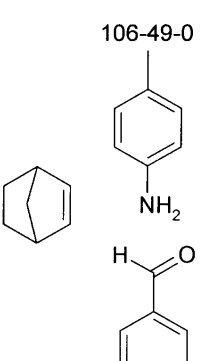
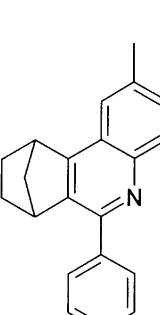
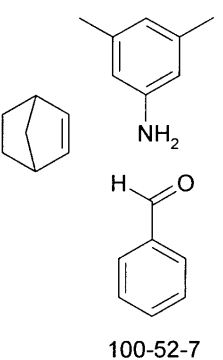
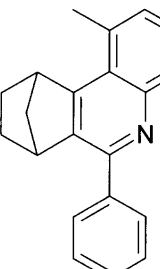
50

、その後ジクロロメタンは減圧下で取り除かれる。残留物は、1000 mL の *o*-ジクロロベンゼンに入れられ、435 g (5 mol) の二酸化マンガンが加えられ、そして混合物は還流下水分離器上で、16 時間加熱される。冷却後、1000 mL の酢酸エチルが加えられ、二酸化マンガンはセライト層を通して吸引ろ過され、二酸化マンガンは1000 mL の酢酸エチルで洗浄され、混ぜ合わされたる液は減圧下で溶媒が取り除かれる。残留物は、シクロヘキサンにより2度再結晶化され、最終的に、最終的に部分的な昇華(圧力約 10^{-4} - 10^{-5} mbar、温度約230)により、低沸点溶媒と不揮発性の二次成分は取り除かれる。収率: 76.0 g (280 mmol)、56%; 純度: 約99.5% ($^1\text{H NMR}$ による)。

【0132】

同様の方法で、以下の化合物を調製することができる。

【化 2 6 - 1】

例	反応物質	生成物	収率
タイプ A: モノアルデヒド + モノアミン +モノオレフィン			
A2	 5779-95-3		66%
A3	 939-97-9		64%
A4	 106-49-0		56%
A5	 100-52-7		58%

10

20

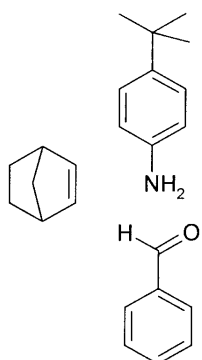
30

40

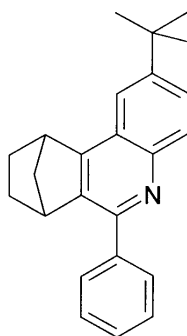
【化 2 6 - 2 】

A6

769-92-6



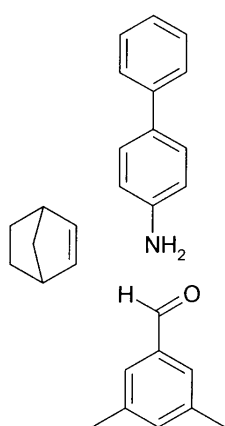
61%



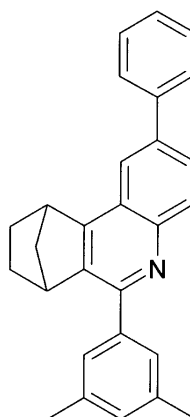
10

A7

92-67-1

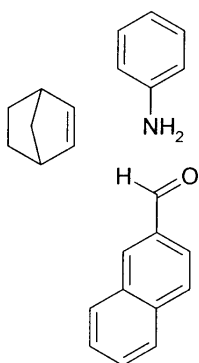


63%

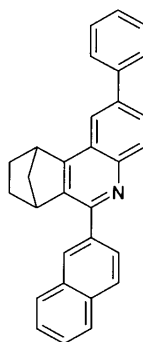


20

A8



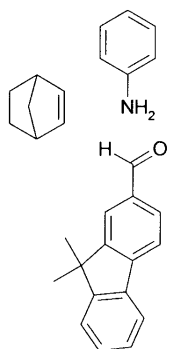
58%



30

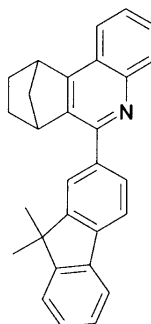
66-99-9

A9



848300-71-8

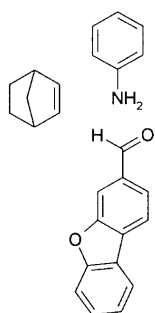
55%



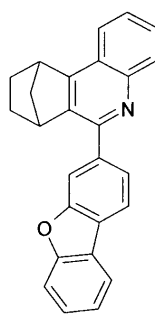
40

【化 2 6 - 3】

A10

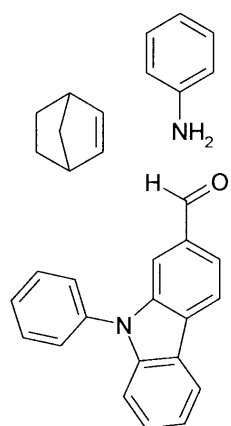


60%

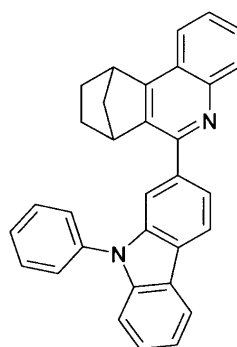


10

A11

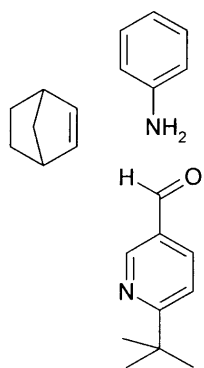


34%

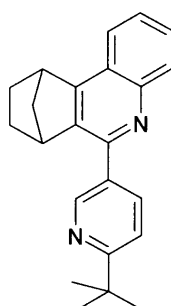


20

A12

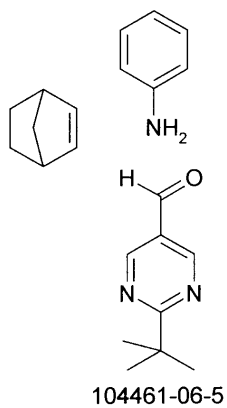


69%

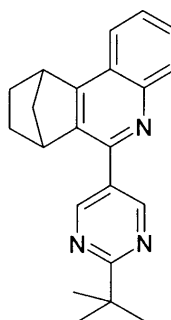


30

A13



67%

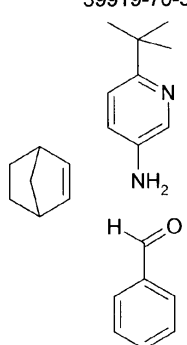


40

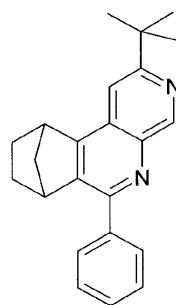
【化 2 6 - 4】

A14

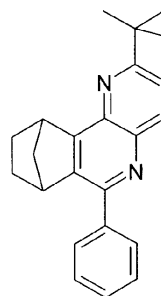
39919-70-5



23%



10



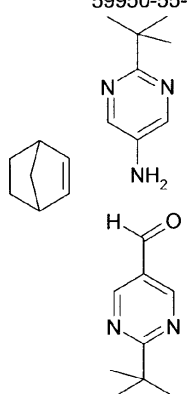
17%

位置異性体のクロマト
グラフ分離

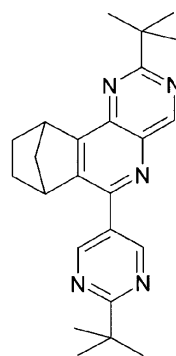
20

A15

59950-55-9

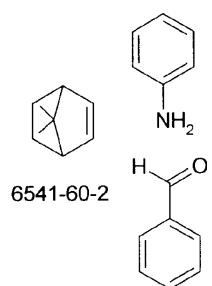


50%

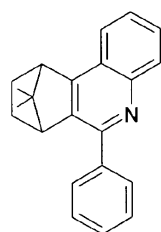


30

A16

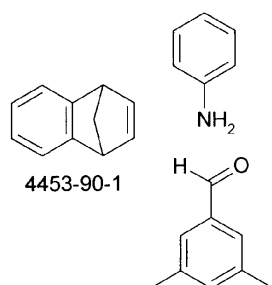


48%

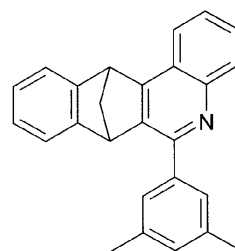


40

A17

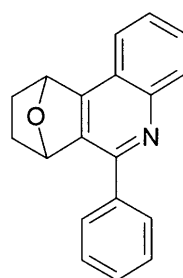
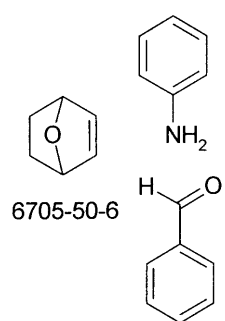


68%



【化 2 6 - 5】

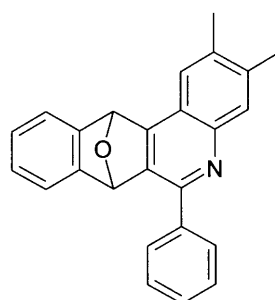
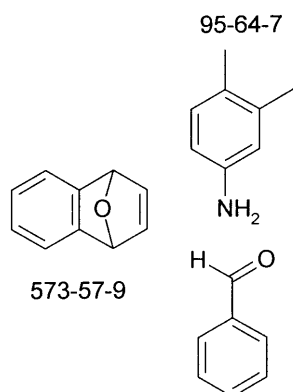
A18



45%

10

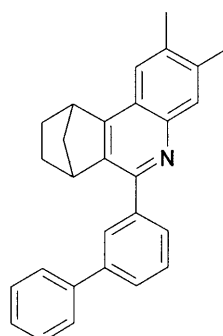
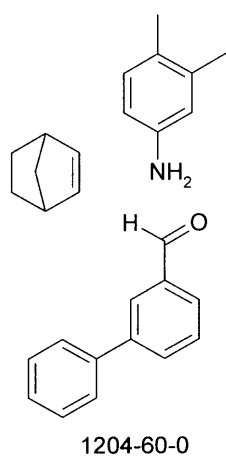
A19



65%

20

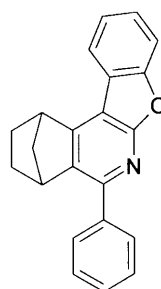
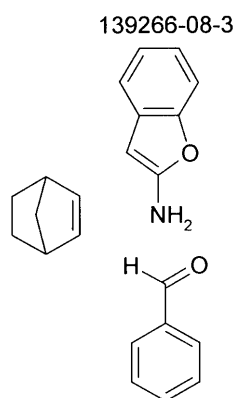
A20



54%

30

A21



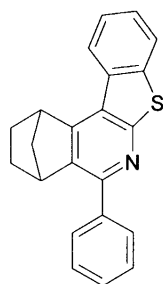
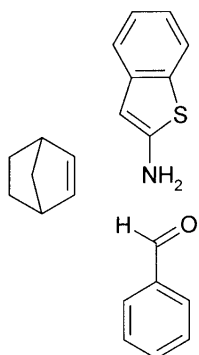
38%

40

【化 2 6 - 6】

A22

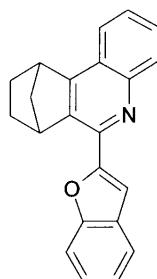
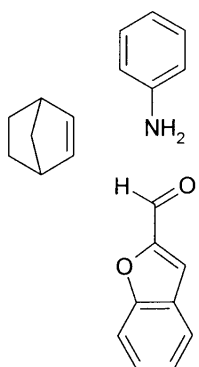
4521-30-6



34%

10

A23

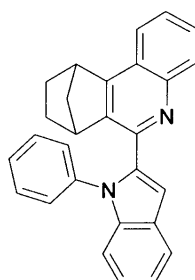
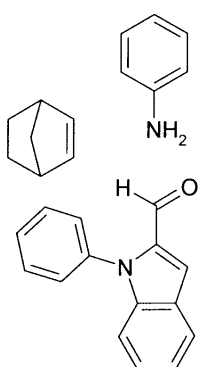


36%

20

A24

4265-16-1

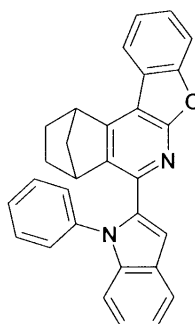
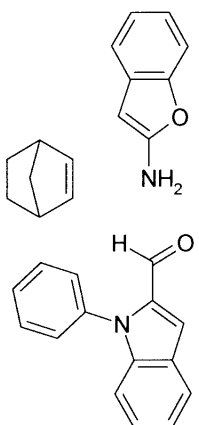


28%

30

A25

343238-30-2

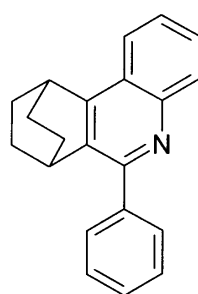
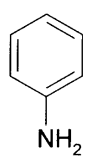
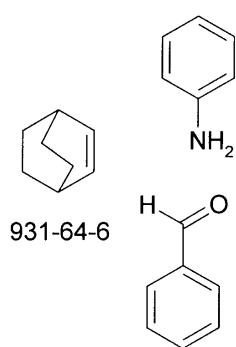


32%

40

【化 2 6 - 7】

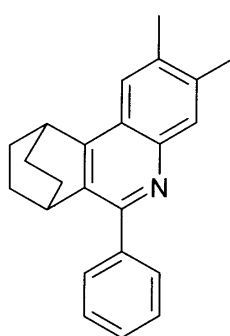
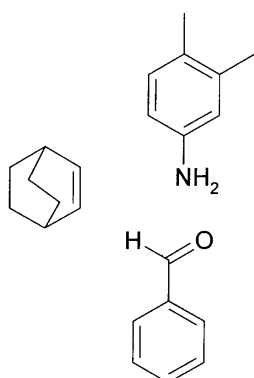
A26



25%

10

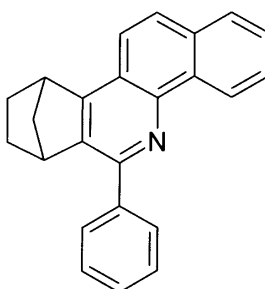
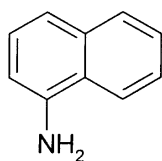
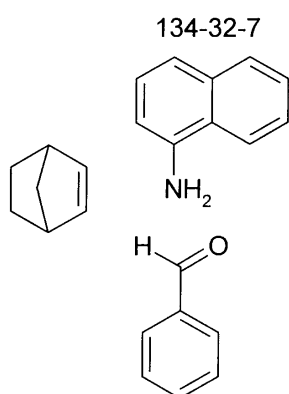
A27



23%

20

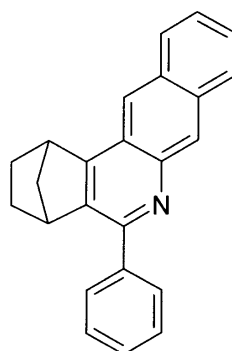
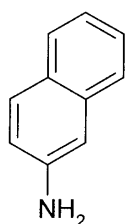
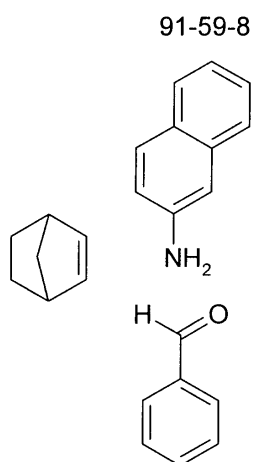
A28



34%

30

A29

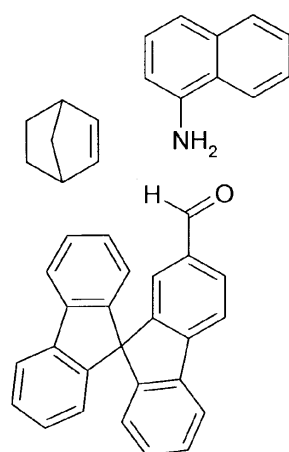


45%

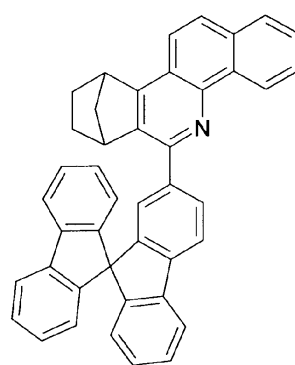
40

【化 2 6 - 8 】

A30



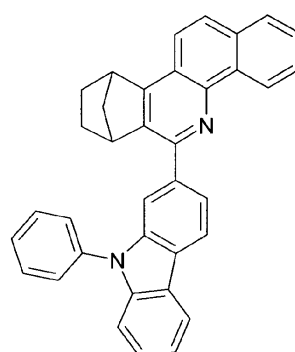
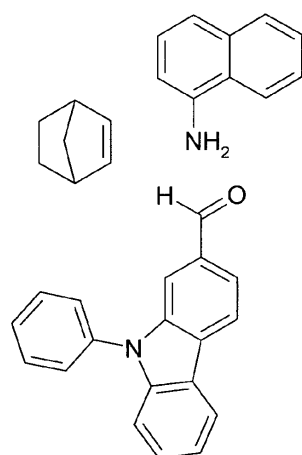
124575-66-2



46%

10

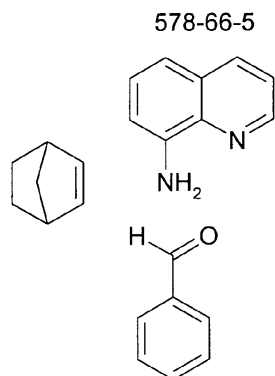
A31



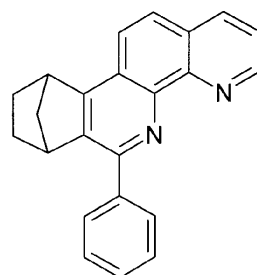
50%

20

A32



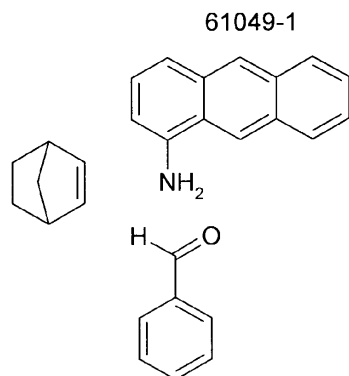
578-66-5



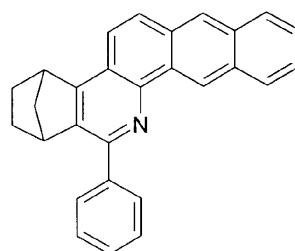
53%

30

A33



61049-1



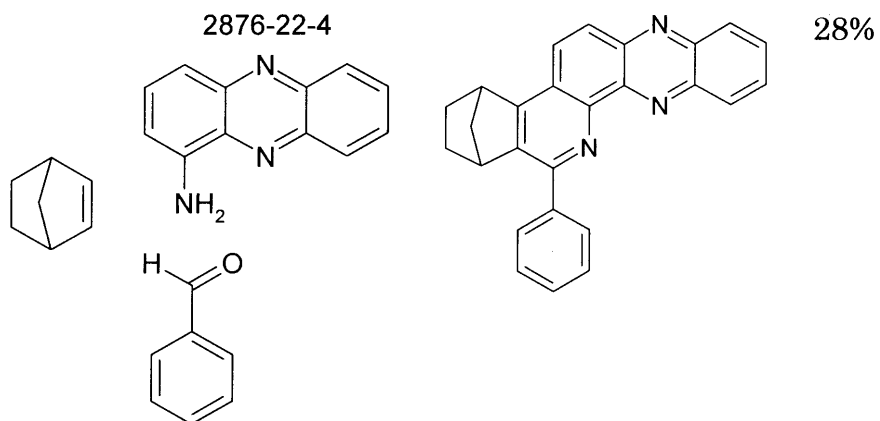
33%

40

【化 2 6 - 9】

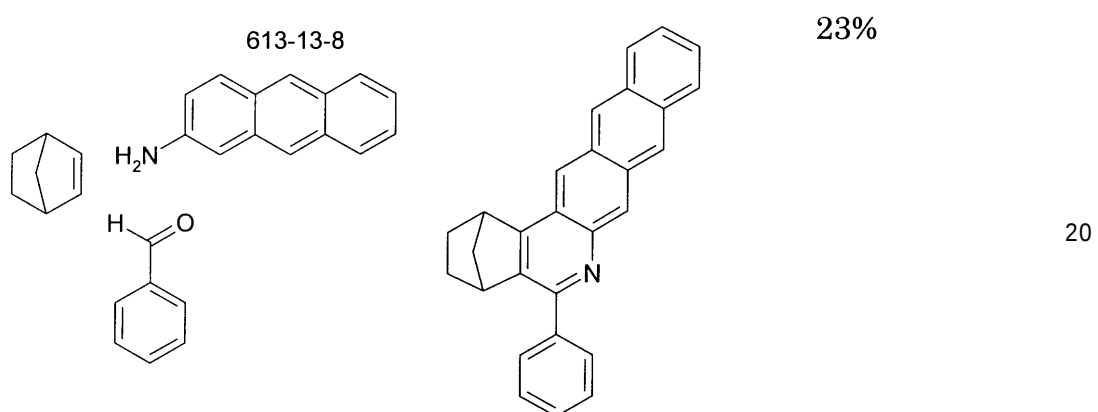
A34

2876-22-4



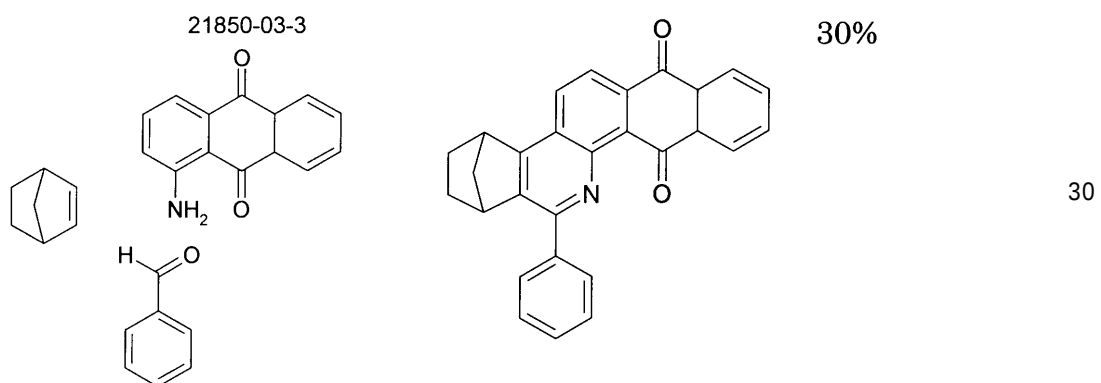
A35

613-13-8



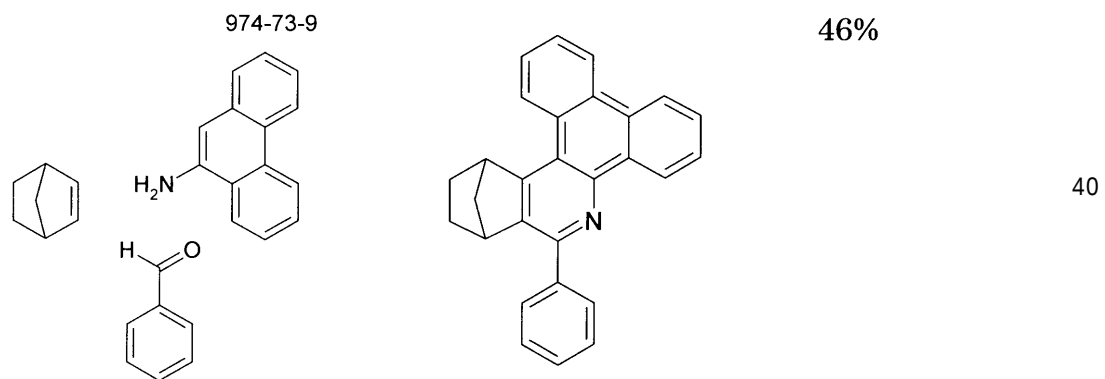
A36

21850-03-3



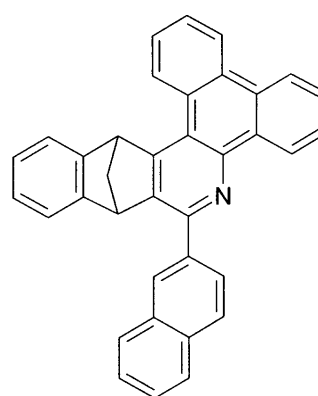
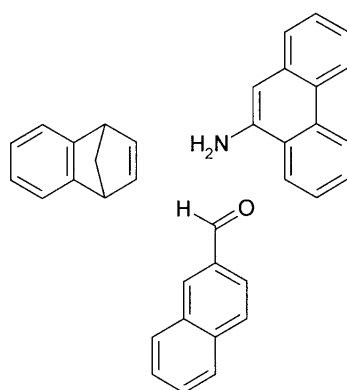
A37

974-73-9



【化 2 6 - 1 0 】

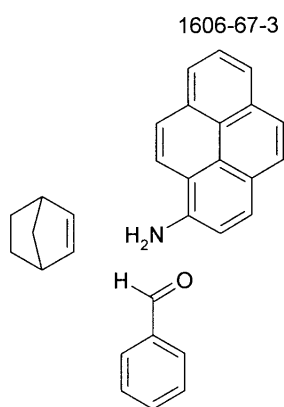
A38



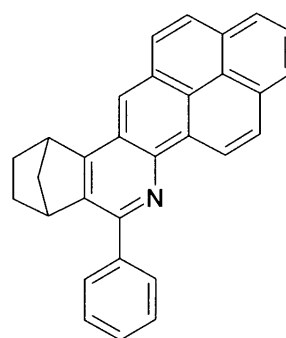
47%

10

A39



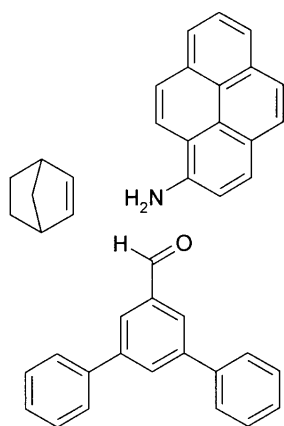
1606-67-3



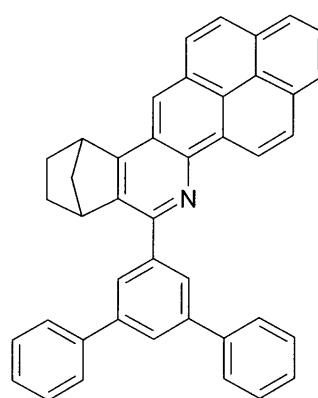
51%

20

A40



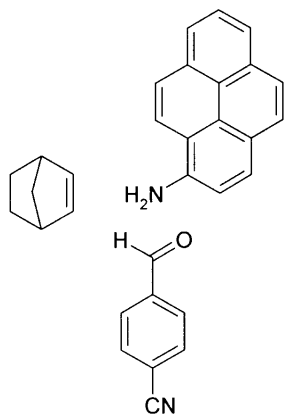
220955-80-6



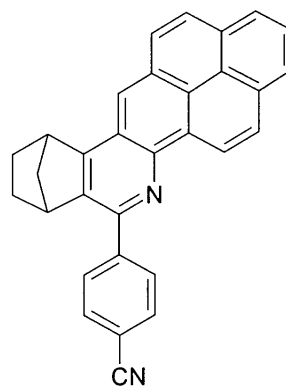
49%

30

A41



105-07-7



47%

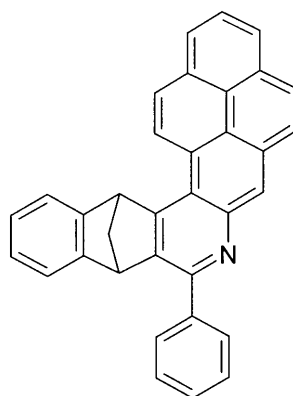
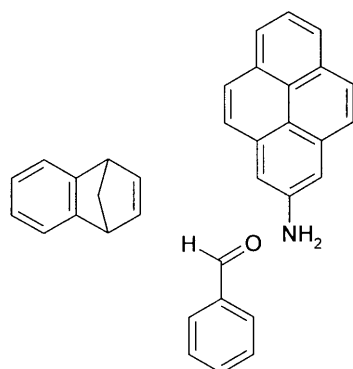
40

【化 2 6 - 1 1】

A42

1732-23-6

44%

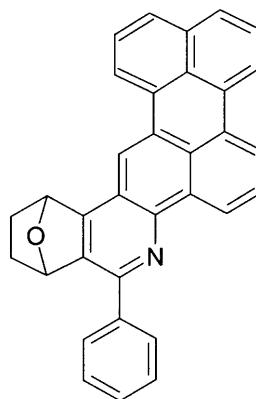
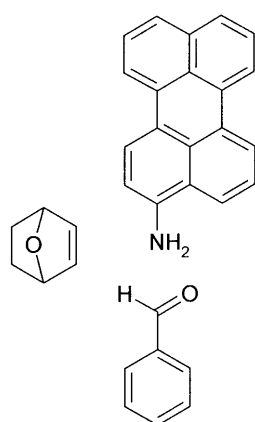


10

A43

20492-13-1

43%

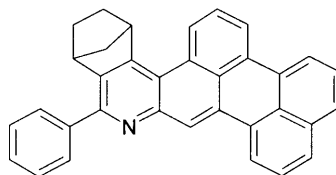
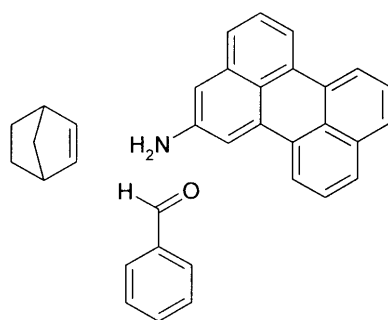


20

A44

384362-01-0

38%

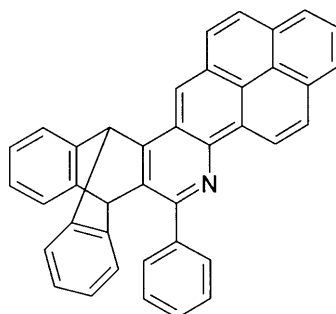
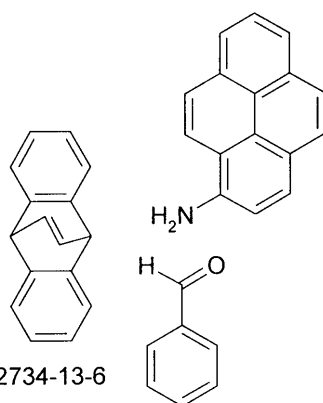


30

A45

2734-13-6

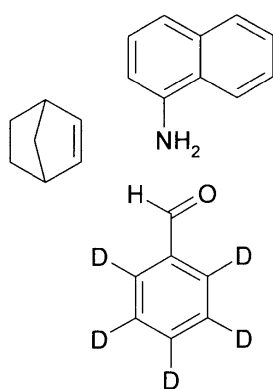
45%



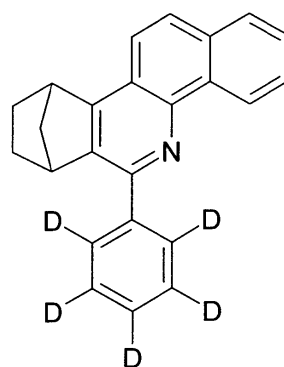
40

【化 2 6 - 1 2 】

A46



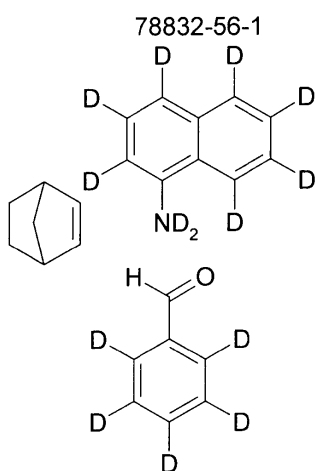
14132-51-5



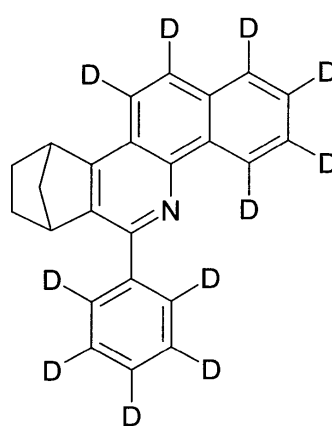
47%

10

A47



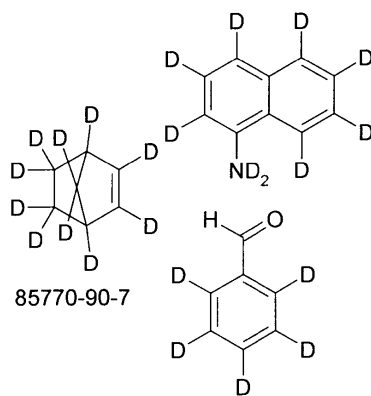
78832-56-1



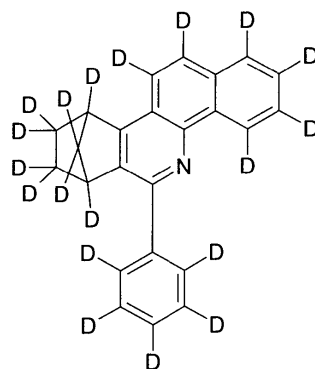
48%

20

A48



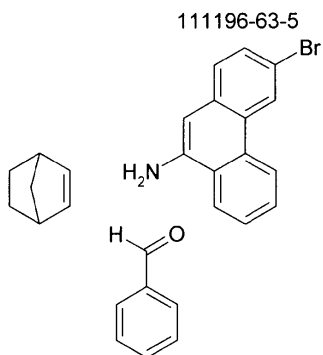
85770-90-7



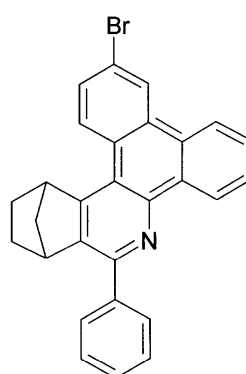
48%

30

A49



111196-63-5

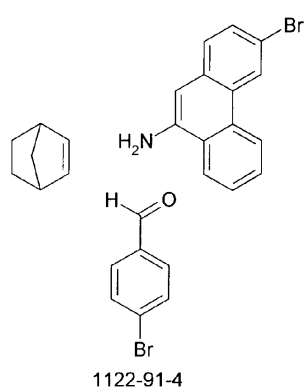


50%

40

【化 2 6 - 1 3 】

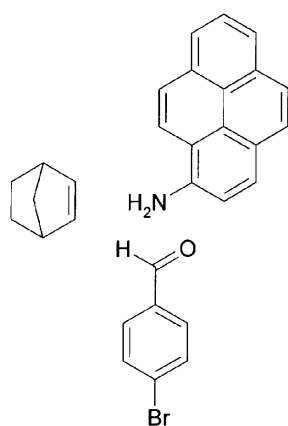
A50



49%

10

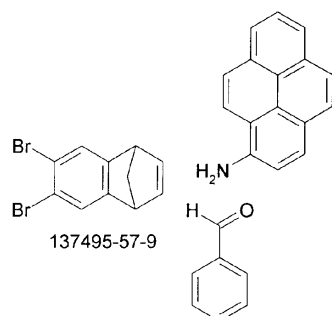
A51



45%

20

A52

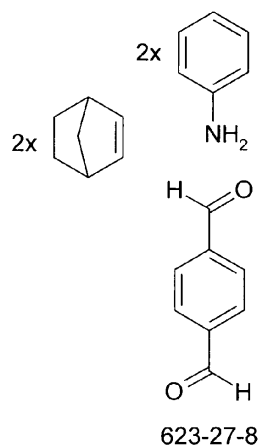


32%

30

タイプ B: ジアルデヒド + モノアミン +モノオレフィン

B1



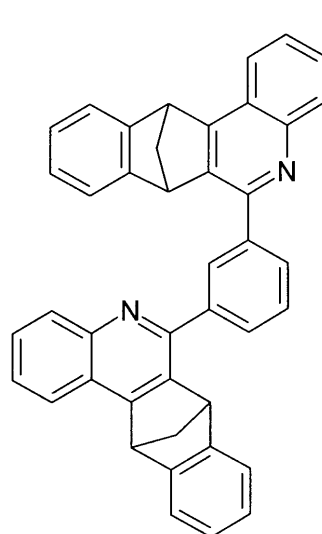
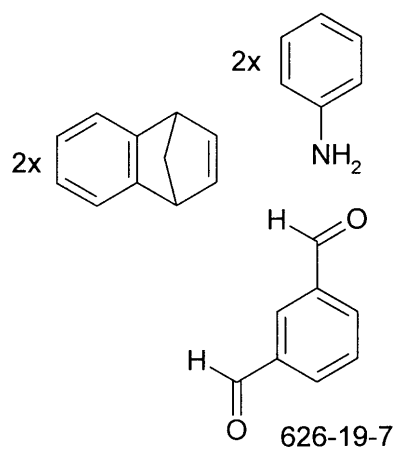
30%

40

ジアステレオマー混合物

【化 2 6 - 1 4】

B2

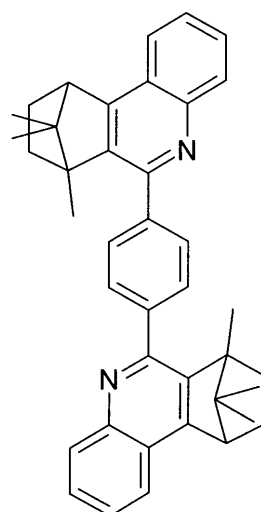
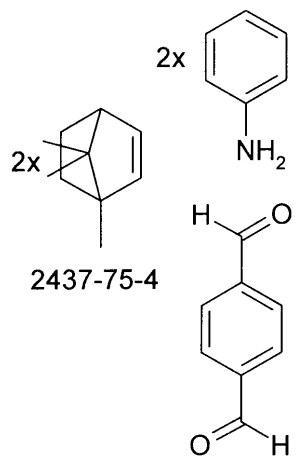


33%

10

ジアステレオマー混合物

B3

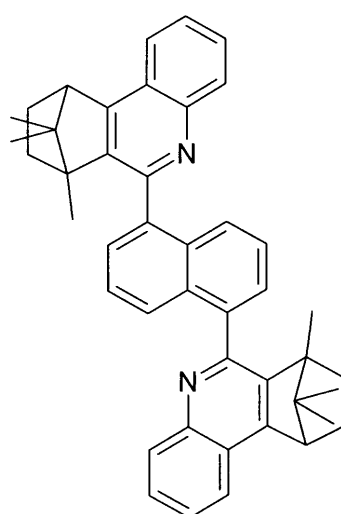
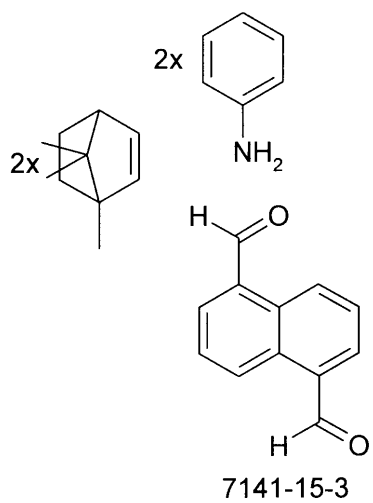


30%

20

30

B4

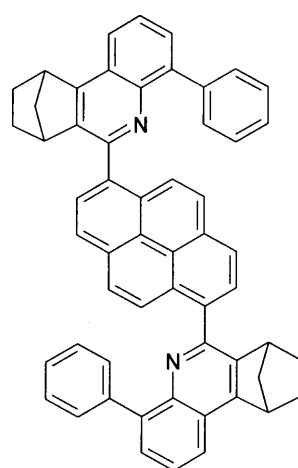
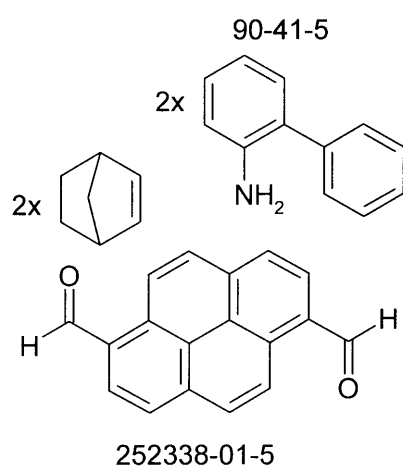


28%

40

【化 2 6 - 1 5】

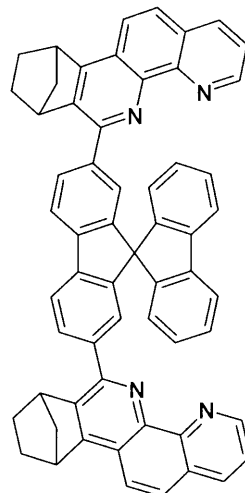
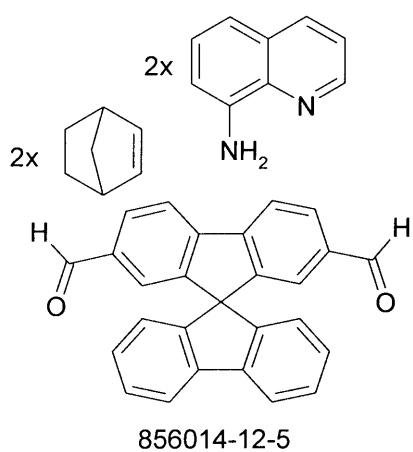
B5



ジアステレオマー混合物

10

B6

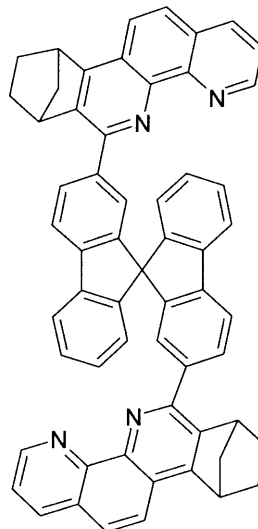
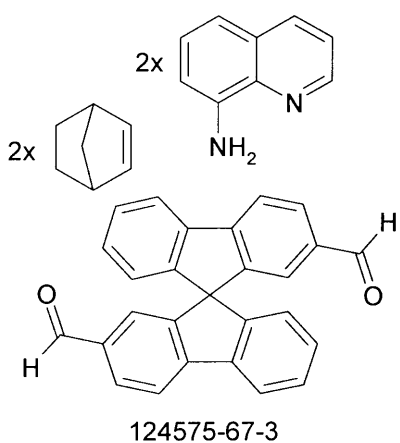


ジアステレオマー混合物

20

30

B7



ジアステレオマー混合物

40

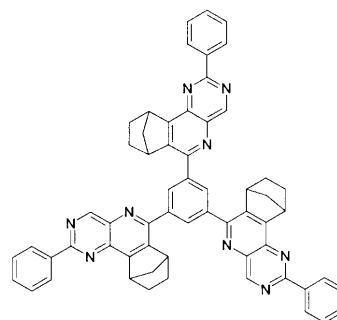
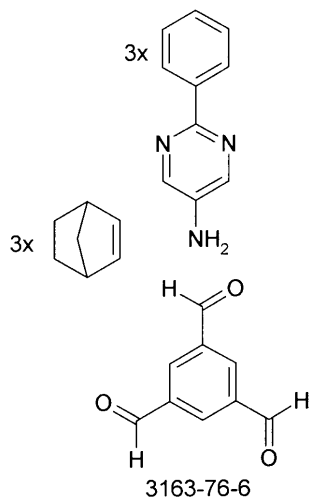
【化 2 6 - 1 6】

タイプ C: トリアルデヒド + モノアミン + モノオレフィン

C1

59808-52-5

19%



ジアステレオマー混合物

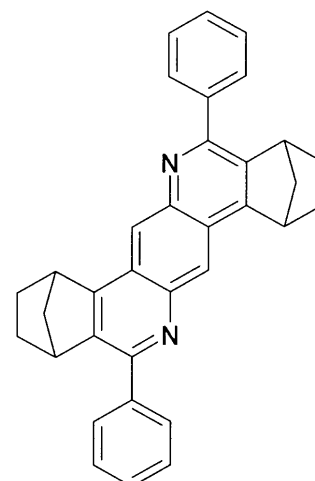
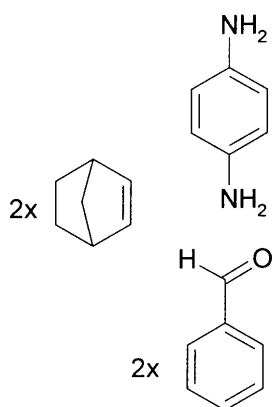
10

タイプ D: モノアルデヒド + ジアミン + モノオレフィン

D1

106-50-3

27%



ジアステレオマー混合物

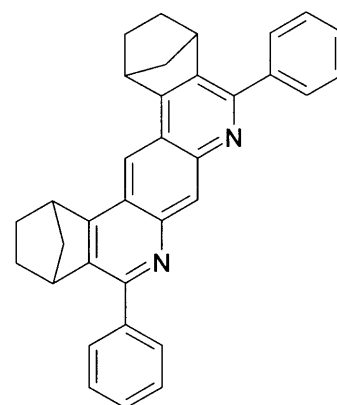
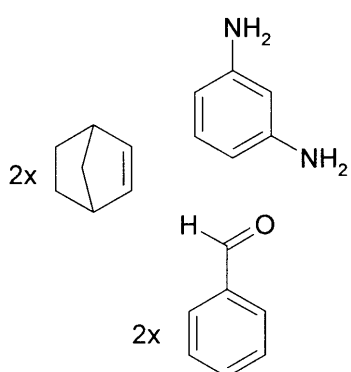
20

30

D2

108-45-2

24%

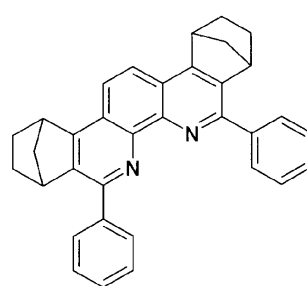
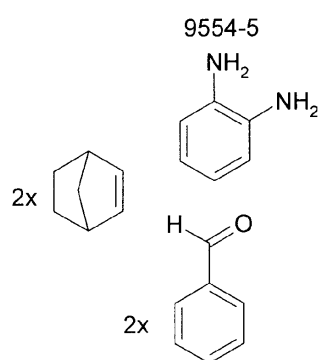


ジアステレオマー混合物

40

【化 2 6 - 1 7】

D3

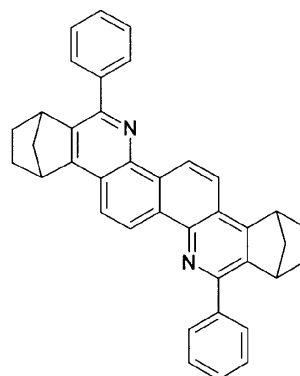
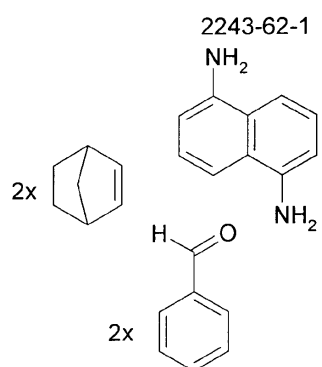


30%

ジアステレオマー混合物

10

D4

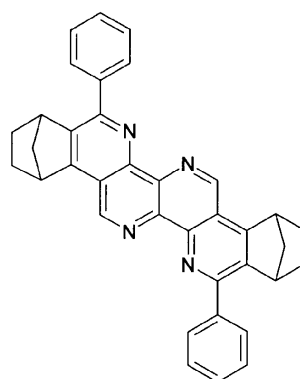
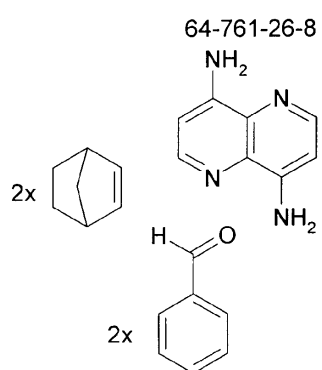


29%

ジアステレオマー混合物

20

D5

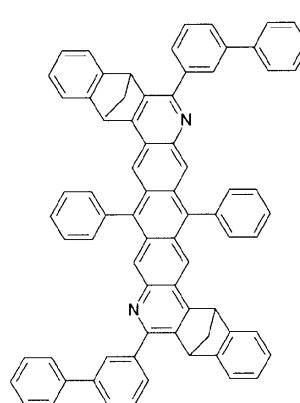
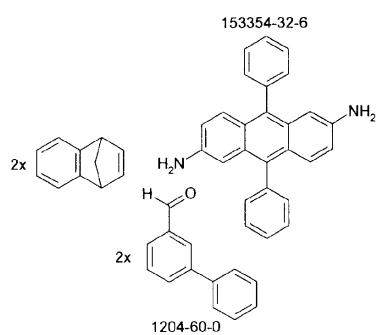


24%

ジアステレオマー混合物

30

D6



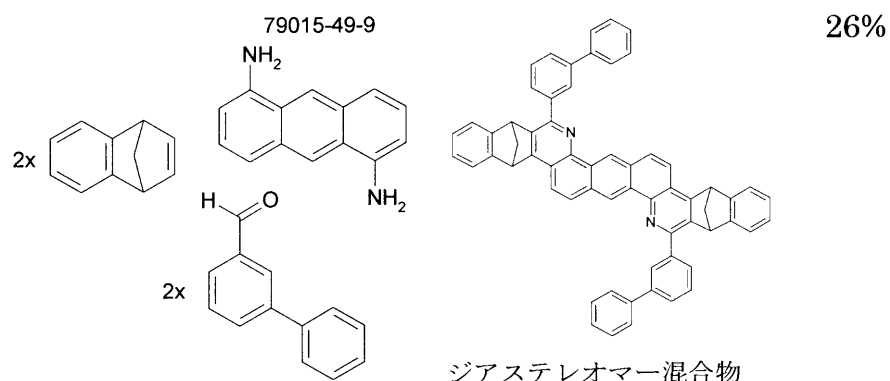
20%

ジアステレオマー混合物

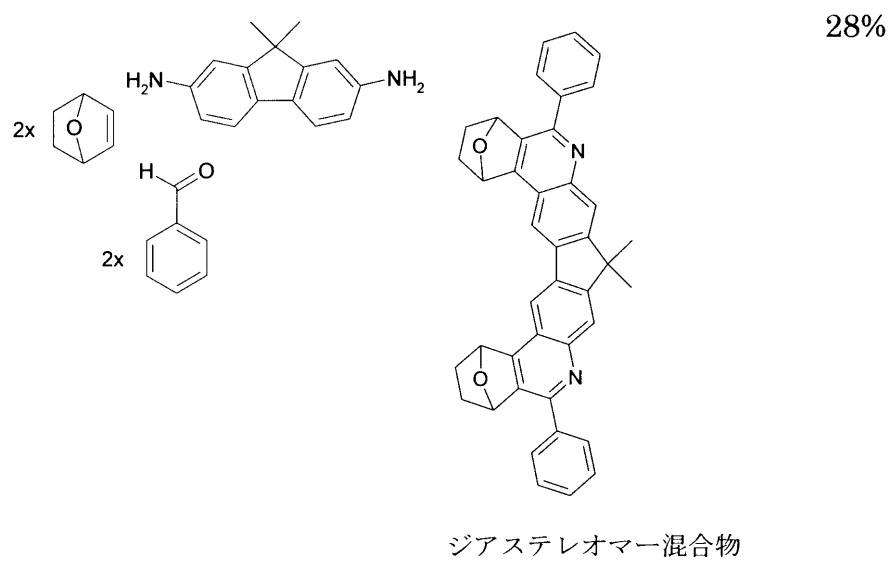
40

【化 2 6 - 1 8】

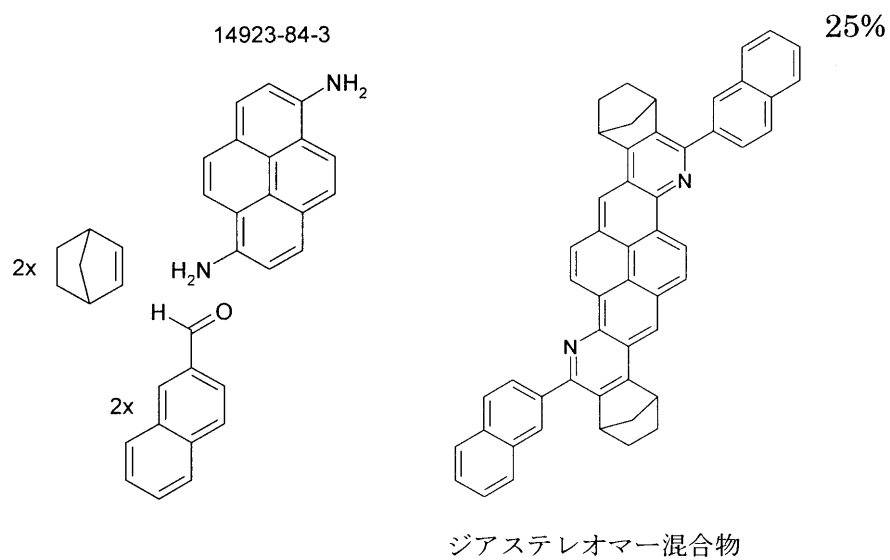
D7



D8



D9



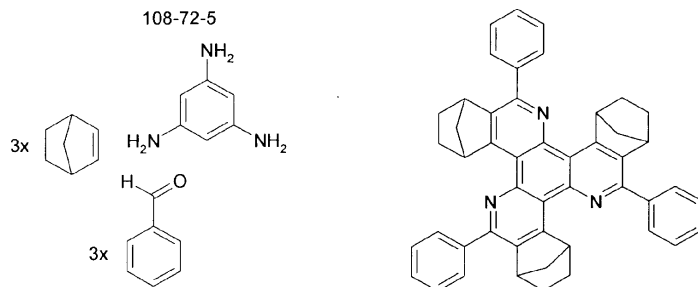
【化 26 - 19】

タイプ E: モノアルデヒド + トリアミン + モノオレフィン

E1

108-72-5

19%

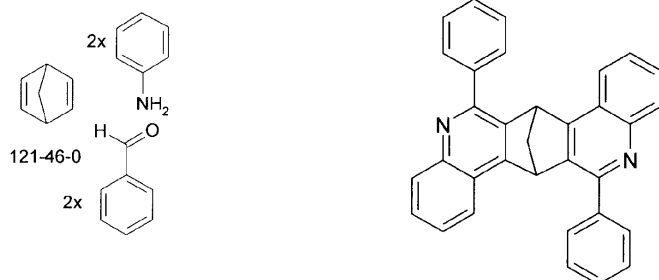


ジアステレオマー混合物

タイプ F: モノアルデヒド + モノアミン + ジオレフィン

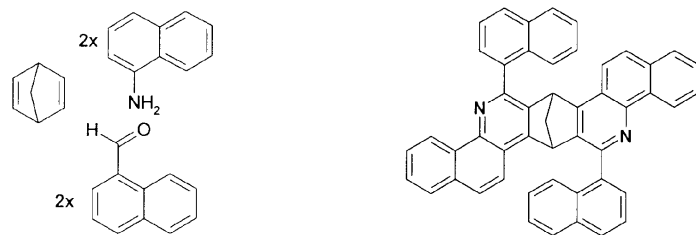
F1

26%



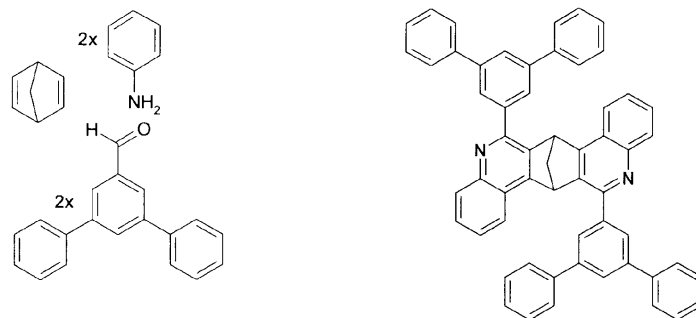
F2

25%



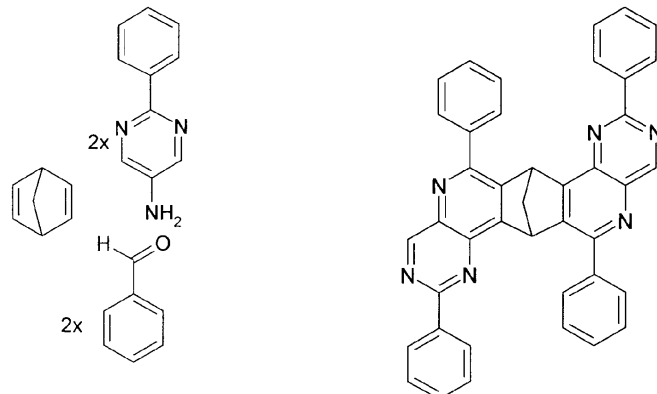
F3

28%



F4

31%



10

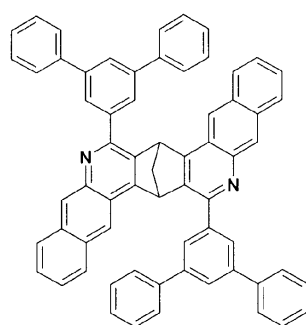
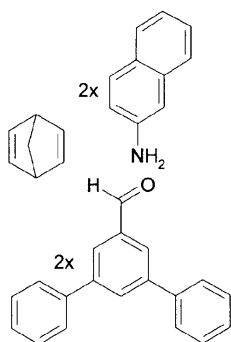
20

30

40

【化 2 6 - 2 0】

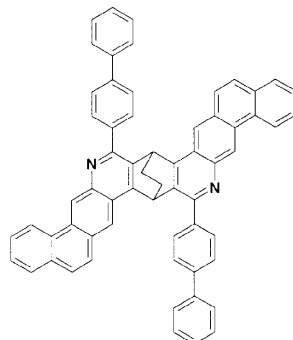
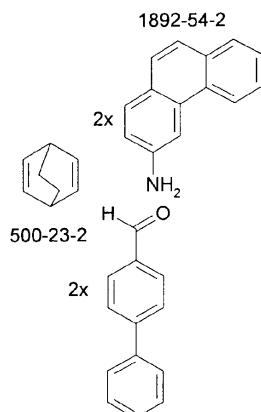
F5



20%

10

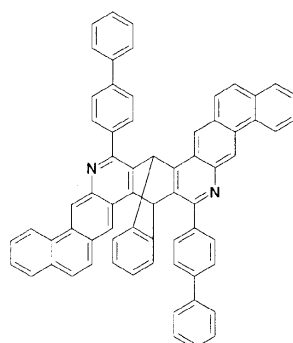
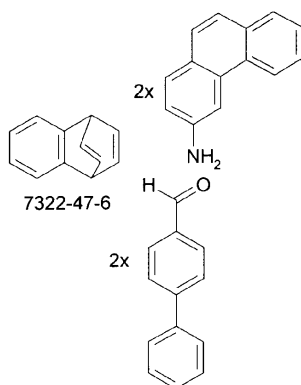
F6



25%

20

F7

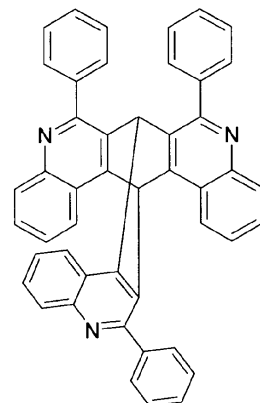
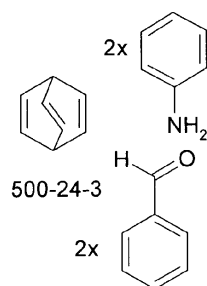


24%

30

タイプ G: モノアルデヒド + モノアミン + トリオレフィン

G1



13%

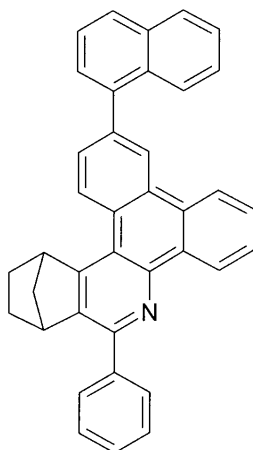
40

A 3 3 f f .、B、D、D、E、FおよびGタイプの化合物はe-TMM、HBM、ETM、SMBおよびSEBとして使用されてもよい。

実施例 A 5 3

スズキカップリングによる材料の官能化

【化 2 7】



10

【 0 1 3 4 】

22.5 g (50 mmol) の A 4 9、12.9 g (75 mmol) の 1 - ナフチルボロン酸、31.8 g (150 mmol) のリン酸三カリウム、224.5 mg (1 mmol) の酢酸パラジウム (II)、1.8 g (6 mmol) のトリ - o - トリルホスフィン、200 mL のトルエン、50 mL のジオキサンおよび 250 mL の水の混合物が還流下で 20 時間よく撹拌しながら加熱される。冷却後、水相は除去され、それぞれ 100 mL の水で 2 回、そして 100 mL の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄され、そしてパラジウムを除去するためにセライトベッドを通してろ過される。濃縮後、残留物は DMF により 5 回再結晶化され、高真空下 (圧力約 10^{-5} mbar、温度 280 ~ 300) で 2 度部分的に昇華される。収率: 11.2 g (22.5 mmol)、45% (理論値)、純度: 99.9% (HPLC による)。

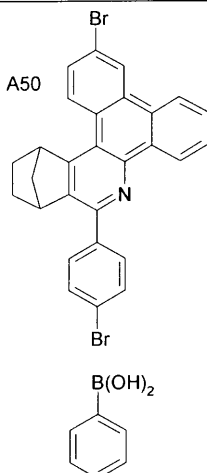
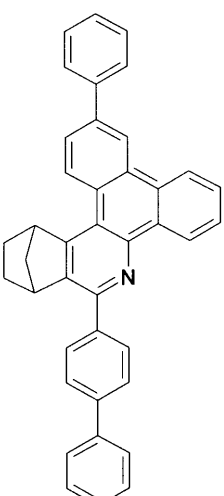
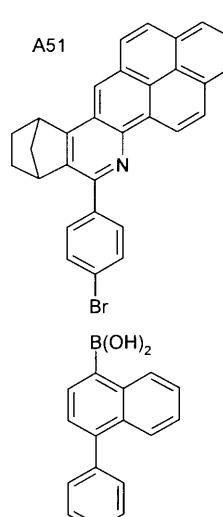
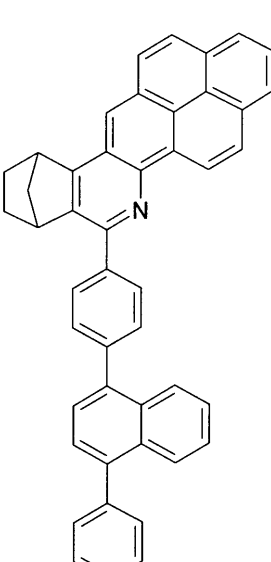
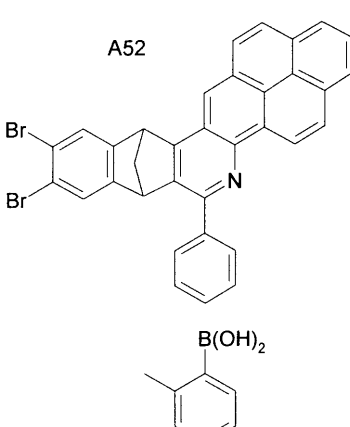
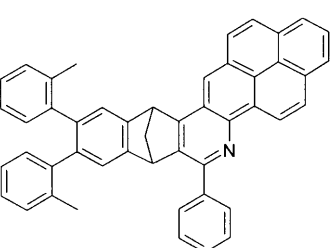
20

【 0 1 3 5 】

同様の方法で、以下の化合物の調製が可能である。

30

【化 2 8】

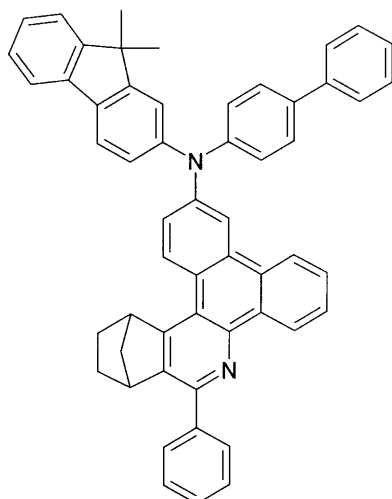
例	臭化物 臭素酸	生成物	収率
A54	A50  98-80-6		64%
A55	A51  372521-91-0		74%
A56	A52  16419-60-6		70%

【 0 1 3 6】

実施例 A 5 7

ブッフバルト (B u c h w a l d) カップリングによる材料の官能化

【化 29】



10

【0137】

22.5 g (50 mmol) の A49、22.6 g (60 mmol) の N-[1,1'-
 -ビフェニル]-4-イル-9,9-ジメチル-9H-フルオレン[897671-69
 -1]、7.2 g (75 mmol) のナトリウム *tert*-ブトキシド、224.5 mg
 (1 mmol) の酢酸パラジウム(II)、263 mg (1.3 mmol) のトリ-*te*
tert-ブチルホスフィンおよび 300 mL のトルエンの混合物が、還流下で 20 時間よく
 20 攪拌しながら加熱される。冷却後、反応混合物はそれぞれ 100 mL の水で 2 回、そして
 100 mL の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄され、そしてパラジウムを除去するた
 めにセライトベッドを通してろ過される。濃縮後、残留物は DMF により 5 回再結晶化され
 、高真空下(圧力約 10^{-5} mbar、温度 300 ~ 310)で 2 度部分的に昇華され
 る。収率: 14.3 g (19.5 mmol)、39% (理論値)、純度: 99.9% (H
 PLC による)。

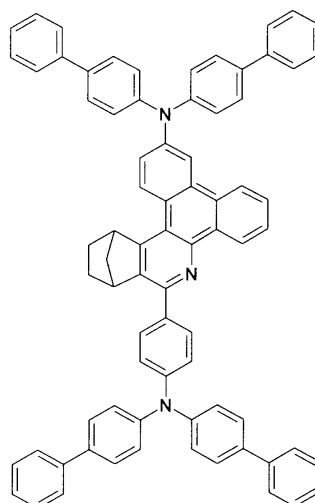
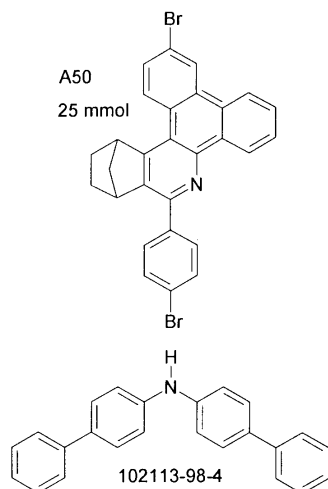
【0138】

同様の方法で、以下の化合物の調製が可能である。

【化 3 0】

例	臭化物 アミン／カルバゾール	生成物	収率
---	-------------------	-----	----

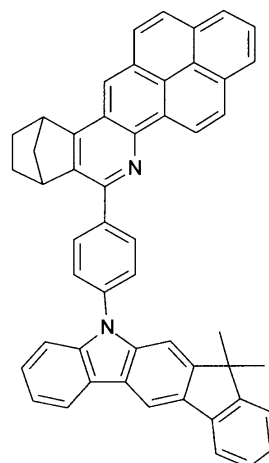
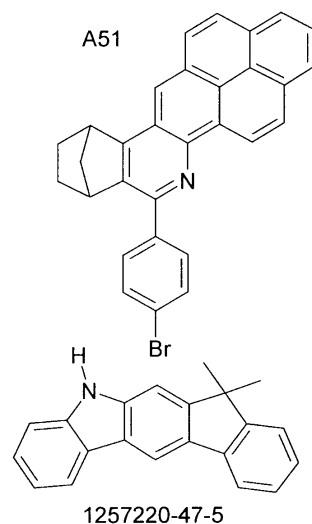
A58



66%

10

A59



54%

20

30

【 0 1 3 9】

化合物 A 1 ~ A 2 7 は、遷移金属（例えばイリジウムおよびプラチナ）の二座キレート配位子として、および、電子伝導三重項マトリックス材料（e T M M）または電子輸送材料（E T M）として使用されてもよい。

【 0 1 4 0】

A 2 8 以降、B、D、D、E、F および G タイプの化合物は、電子伝導三重項マトリックス材料（e - T M M）、正孔ブロッカー材料（H B M）、電子輸送材料（E T M）、青色一重項材料（S M B）および青色一重項エミッター（S E B）として使用されてもよい。

40

【 0 1 4 1】

実施例

O L E D の製造

【 0 1 4 2】

1) 真空処理された素子：

本発明による O L E D および従来技術による O L E D は、W O 2 0 0 4 / 0 5 8 9 1 1 による一般的な方法によって製造され、この方法は、ここに記載する環境（層厚さの変動、使用される材料）に適合される。

【 0 1 4 3】

50

様々なOLEDの結果を、以下の例に提示する。ガラスプレートは、構造化ITO(50nm、酸化インジウムスズ)と共に、OLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、原則的に以下の層構造を有する：基板/3%のNDP-9(Novaledから市販されている)でドーピングされているHTMからなる正孔輸送層1(HTL1)、20nm/正孔輸送層2(HTL2)/任意選択の電子ブロッカー層(EBL)/発光層(EML)/任意選択の正孔ブロッカー層(HBL)/電子輸送層(ETL)/任意選択の電子注入層(EIL)および最後にカソード。カソードは、厚さ100nmのアルミニウム層によって形成される。

【0144】

最初に、真空処理されたOLEDについて説明する。この目的では、全ての材料は、真空チャンバ内で熱気相堆積によって適用される。ここで発光層は、常に、少なくとも1つのマトリックス材料(ホスト材料)および共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料に加えらる発光ドーパント(エミッター)からなる。M3:M2:Ir(L1)₃(55%:35%:10%)の形で表現され、これは材料M3が55%の体積割合で、M2が35%の割合で、Ir(L1)₃が10%の割合で、層中に存在することを意味する。同様に、電子輸送層は、2つの材料の混合からなってもよい。OLEDの正確な構造を表1に示す。OLEDを製造するために使用した材料を表4に示す。

10

【0145】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネッセンススペクトル、電流効率(cd/Aで測定)および電圧(1000cd/m²でのVとして測定)を、電流-電圧-輝度特性線(IUL特性線)から求める。選択される実験で、寿命を求める。寿命は、輝度が初期の輝度から特定の割合低下する時間として定義される。LD50という表現は、記載された寿命は輝度が初期の輝度の50%(例えば1000cd/m²~500cd/m²)まで低下する時間を意味する。発光色によって、さまざまな初期の明るさが用いられる。寿命の値は、当業者に知られる換算式を使って、その他の初期輝度の数に変換されうる。ここでは、1000cd/m²の初期輝度での寿命が標準の数値である。

20

【0146】

本発明による化合物のOLEDにおける使用

本発明による化合物の使用としては、OLED中のHTM、TMM、ETM、HBM、SMBおよびSEBとしての使用が挙げられる。

30

【0147】

【表 1 - 1】

表 1: OLED の構造

例	HTL2 厚さ	HTL-003 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ
HTM としての使用					
D-Vac 1	HTM 220 nm	A57 10 nm	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 2	HTM 220 nm	A58 10 nm	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 3	HTM 220 nm	A57 10 nm	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	A30 5 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 4	HTM 220 nm	A57 10 nm	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	HBM- Ref 5 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
TMM としての使用					
D-Vac 5	HTM 220 nm	---	A32:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 5-Ref	HTM 220 nm	---	TMM-Ref:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 6	HTM 220 nm	---	A37:M2:Ir-R (65%:30%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 7	HTM 220 nm	---	B3:M2:Ir-R (60%:30%:10%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 8	HTM 220 nm	---	B3:M2:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	D3 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm

10

20

30

40

【表 1 - 2】

D-Vac 9	HTM 220 nm	---	M1:A59:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	D3 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 10	HTM 220 nm	---	F4:A59:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	D3 10 nm	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 20 nm
ETM としての使用					
D-Vac 11	HTM 220 nm	---	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	E1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D-Vac 12	HTM 220 nm	---	D5:M2:Ir-R (45%:50%:5%) 25 nm	M1 10 nm	E1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
SEB/SMB としての使用					
D-Vac 13	HTM 190 nm	---	D4:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 30 nm
D-Vac 13-Ref	HTM 190 nm	---	SMB-Ref:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 30 nm
D-Vac 14	HTM 190 nm	---	A39:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 30 nm
D-Vac 15	HTM 190 nm	---	A42:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 30 nm
D-Vac 16	HTM 190 nm	---	SMB:A44 (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM 2 (50%:50%) 30 nm

10

20

30

40

【 0 1 4 8 】

【表 2】

表 2：真空処理された OLED の結果

例	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (時間) 1000 cd/m ²
HTM としての使用				
D-Vac 1	18.3	3.5	0.34/0.63	55000
D-Vac 2	19.4	3.5	0.34/0.64	---
D-Vac 3	17.6	3.6	0.35/0.64	70000
D-Vac 4	18.1	3.7	0.35/0.64	50000
TMM としての使用				
D-Vac 5	18.8	3.6	0.35/0.64	70000
D-Vac 5-Ref	18.5	3.6	0.35/0.65	30000
D-Vac 6	16.9	3.3	0.67/0.33	85000
D-Vac 7	16.5	3.2	0.67/0.33	---
D-Vac 8	16.7	3.1	0.67/0.33	---
D-Vac 9	16.7	3.2	0.66/0.34	---
D-Vac 10	16.3	3.3	0.67/0.33	---
ETM としての使用				
D-Vac 11	17.0	3.3	0.35/0.64	---
D-Vac 12	16.6	3.2	0.67/0.33	---
SEB/SMB としての使用				
D-Vac 13	7.2	3.9	0.15/0.17	8000
D-Vac 13-Ref	7.0	4.2	0.15/0.17	6000
D-Vac 14	7.0	4.0	0.15/0.17	---
D-Vac 15	7.4	4.2	0.15/0.17	---
D-Vac 16	5.5	3.9	0.16/0.24	---

【 0 1 4 9 】

2) 溶液処理された素子

A：可溶性機能性材料から

本発明によるイリジウム錯体は、溶液から処理されてもよく、真空処理された OLED と処理技術の観点で比較し、著しく単純であるにもかかわらず良好な特性を有する OLED が得られる。このような部品の製造は、既に何度も文献（例えば WO 2004/037887）に開示されているポリマー発光ダイオード（PLED）の製造に基づくものである。構造は、基板 / ITO / PEDOT（80 nm） / 中間層（80 nm） / 発光層（80 nm） / カソードから構成される。この目的のために、Technoprint 社製の基板（ソーダ石灰ガラス）を使用し、それに ITO 構造（酸化インジウムスズ、透明な導電性アノード）を適用する。基板を、クリーンルーム中で DI 水および洗浄剤（Deco nex 15 PF）と用いて清浄にし、次いで UV / オゾンプラズマ処理によって活性化させる。次いで、PEDOT の 80 nm 層（PEDOT は、H. C. Starck、Goslar から水性分散液として供給されているポリチオフェン誘導体（Baytron PVAI 4083 sp.）である）を、同様にクリーンルーム中でスピンコーティングによって緩衝液層として適用する。必要なスピン速度は、希釈度および特定のスピンコーターの形状に応じて決まる（典型的に 80 nm : 4500 rpm）。層から残留水を取り除くために、基板を 180 のホットプレート上で 10 分間加熱する。使用される中間

層は、正孔注入として働き、この場合M e r c k製のH I L - 0 1 2が使用される。あるいは、中間層は1つ以上の層によって置き換えられていてもよく、これらの1つ以上の層は、その後の溶液からE M L蒸着の処理工程によって再び剥離しない条件を単に満たすのみである。発光層を製造するために、本発明によるエミッターをトルエン中にマトリックス材料と共に溶解させる。この素子の典型的な層の厚さ80nmがスピコートで達成されるべき場合、このような溶液の典型的な固体含有量は16~25g/Lである。溶液処理された素子は、(ポリスチレン):マトリックス1:マトリックス2:I r₃G-S o l (25%:25%:40%:10%)で構成される発光層を含む。発光層を、不活性ガス雰囲気中、本発明の場合にはアルゴン中で、スピコートによって適用し、130で30分間加熱される。最後に、バリウム(5nm)および次にアルミニウム(100nm) (高純度金属はA l d r i c h製であり、特にバリウムは99.99%(cat.no.474711)である;中でもL e s k e r製の蒸着装置、典型的な蒸着圧力は 5×10^{-6} m b a rである)から構成されるカソードは、蒸着が適用される。任意に、まずブロック層、および次いで電子輸送層、および次に初めてカソード(例えば、A lまたはL i F/A l)を、真空蒸着によって適用することができる。空気および大気の水気から素子を保護するために、素子を最後に被包し、次にその特徴を決定する。O L E Dの例はまだ最適化されていないが、表3に得られた結果をまとめる。

【0150】

【表3】

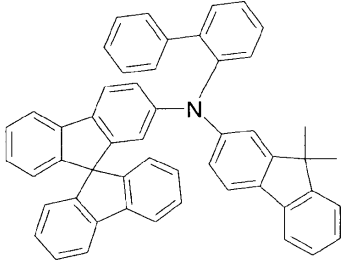
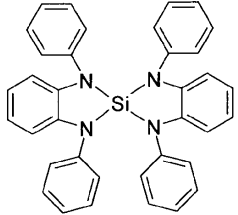
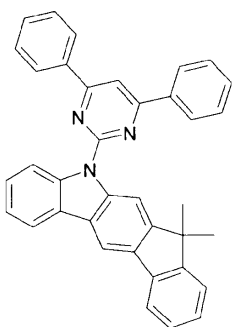
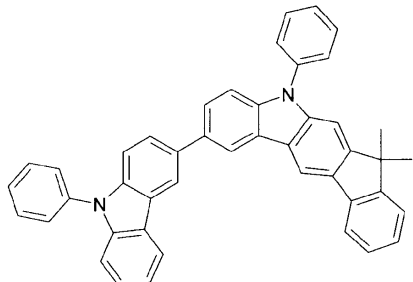
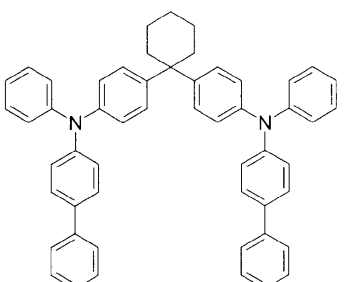
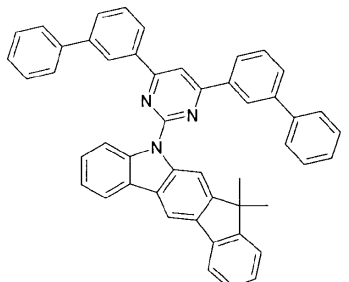
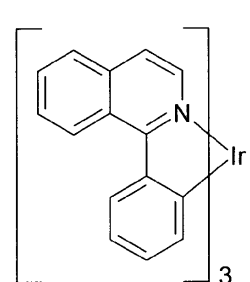
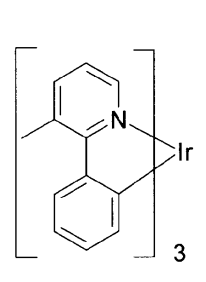
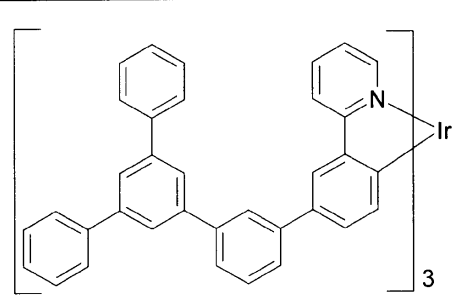
表3: 溶液処理された材料の結果

例	マトリックス1 マトリックス2	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
緑色O L E D				
D-Sol1	A57 M1	18.3	5.4	0.35/0.63
D-Sol2	M2 C1	18.6	5.7	0.34/0.64

【0151】

【表 4 - 1】

表 4: 使用された材料の構造式

	
HTM	EBM = M10
	
M1 = HBM	M2
	
M3	M4
	
Ir-R	Ir-G
	

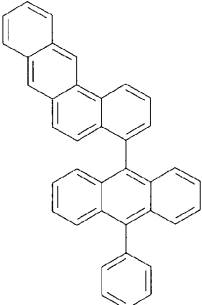
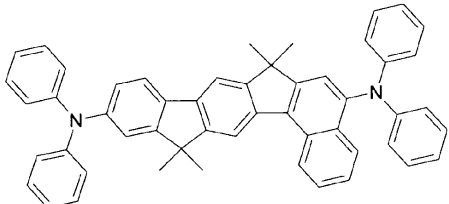
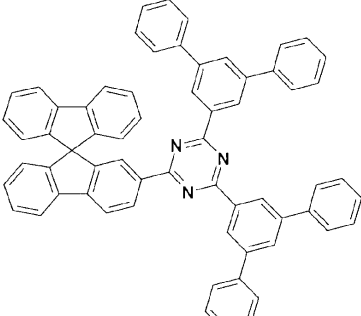
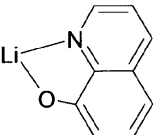
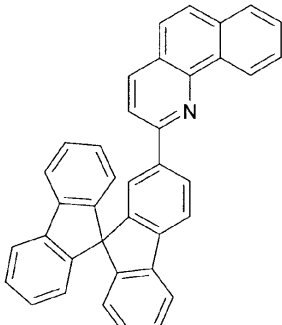
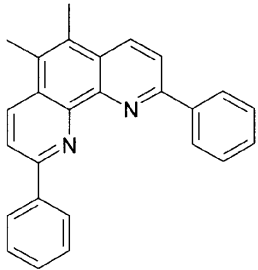
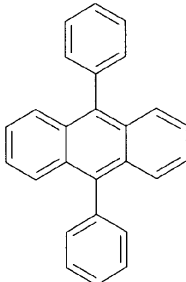
10

20

30

40

【表 4 - 2】

Ir-G-Sol	
	
SBM	SEB
	
ETM1	ETM2
 1174660-92-4	 245068-13-7
HBM-Ref	TMM-Ref
 1499-10-1	
SMB-Ref	

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D	401/04
C 0 7 D 519/00	(2006.01)	C 0 7 D	409/04
C 0 7 D 471/22	(2006.01)	C 0 7 D	471/04 1 1 2 Z
C 0 7 D 491/22	(2006.01)	C 0 7 D	471/04 1 2 0
C 0 7 D 471/14	(2006.01)	C 0 7 D	519/00 3 1 1
		C 0 7 D	471/22
		C 0 7 D	491/22
		C 0 7 D	471/14

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 フィリップ、ステッセル

ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ソフィーエンシュトラッセ、30

(72)発明者 ドミニク、ヨーステン

ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、アム、バインガルテン、7

(72)発明者 ニルス、ケーネン

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ハイデルベルガー、シュトラッセ、30、バー

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 国際公開第2014/023377(WO, A1)

CHRIS D SMITH; JULIA I GAVRILYUK; ALAN J LOUGH; ROBERT A BATEY, LEWIS ACID CATALYZED THREE-COMPONENT HETERO-DIELS-ALDER (POVAROV) REACTION OF 以下備考, THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2009年12月29日, VOL:75 NR:3, PAGE(S):702 - 715, N-ARYLIMINES WITH STRAINED NORBORNENE-DERIVED DIENOPHILES

EMILYE BOSCO; SACHIN KUMAR; FILIPPO MARCHIONI; JACEK BIESIADA; MIROSLAW KORDOS; KATHLEEN SZCZUR, RATIONAL DESIGN OF SMALL MOLECULE INHIBITORS TARGETING THE RAC 以下備考, CHEMISTRY AND BIOLOGY, 英国, CURRENT BIOLOGY, 2011年12月22日, VOL:19 NR:2, PAGE(S):228 - 242, GTPASE-P67SIGNALING AXIS IN INFLAMMATION

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 3 B 3 3 / 1 4 ~ 2 2

C 0 7 D 2 2 1 / 1 8

C 0 7 D 4 0 1 / 0 4

C 0 7 D 4 0 5 / 0 4

C 0 7 D 4 0 9 / 0 4

C 0 7 D 4 7 1 / 0 4 ~ 2 2

C 0 7 D 4 9 1 / 2 2

C 0 7 D 5 1 9 / 0 0

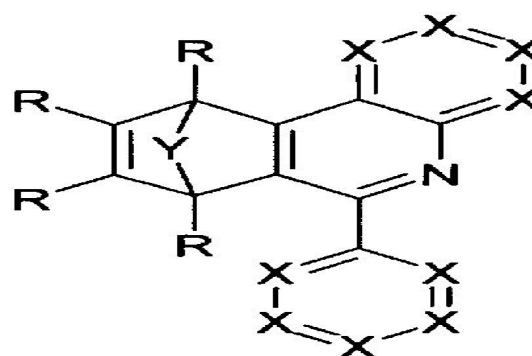
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	多环式化合物		
公开(公告)号	JP6396446B2	公开(公告)日	2018-09-26
申请号	JP2016522302	申请日	2014-06-06
申请(专利权)人(译)	默克的专利，法理社会，手套，Beshurenkuteru，GmbH与		
当前申请(专利权)人(译)	默克的专利，法理社会，手套，Beshurenkuteru，GmbH与		
[标]发明人	フィリップステッセル ドミニクヨーステン ニルスケーネン		
发明人	フィリップ、ステッセル ドミニク、ヨーステン ニルス、ケーネン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D221/18 C07D405/04 C07D401/04 C07D409/04 C07D471/04 C07D519/00 C07D471/22 C07D491/22 C07D471/14		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D221/22 C07D401/04 C07D405/04 C07D413/04 C07D471/04 C07D471/08 C07D491/08 C07D491/18 C07D495/04 C07D495/08 C09K11/025 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5096		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07D221/18.CSP C07D405/04 C07D401/04 C07D409/04 C07D471/04.112.Z C07D471/04.120 C07D519/00.311 C07D471/22 C07D491/22 C07D471/14		
代理人(译)	永井裕之 中村KoTakashi 朝仓悟 前川秀明		
审查员(译)	早川浩之		
优先权	PCT/EP2013/001926 2013-07-02 WO 2013003625 2013-07-18 EP		
其他公开文献	JP2016523273A5 JP2016523273A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

技术领域本发明涉及具有多环结构的化合物和包含该化合物的电子元件，特别是有机电致发光元件。

(I a) および / また
1 】



式 (Ia)