

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6101437号
(P6101437)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017.3.3)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

B

C O 7 D 471/04 (2006.01)

H O 5 B 33/22

B

C O 7 D 495/04 (2006.01)

H O 5 B 33/22

D

C O 7 D 471/22 (2006.01)

C O 7 D 471/04

1 1 3

C O 7 D 497/22 (2006.01)

C O 7 D 495/04

1 1 1

請求項の数 9 (全 90 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-132738 (P2012-132738)

(22) 出願日 平成24年6月12日 (2012.6.12)

(65) 公開番号 特開2013-95751 (P2013-95751A)

(43) 公開日 平成25年5月20日 (2013.5.20)

審査請求日 平成27年5月25日 (2015.5.25)

(31) 優先権主張番号 10-2011-0114115

(32) 優先日 平成23年11月3日 (2011.11.3)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 512187343

三星ディスプレイ株式会社

Samsung Display Co.,
Ltd.

大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1

(74) 代理人 100070024

弁理士 松永 宣行

(74) 代理人 100159042

弁理士 辻 徹二

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74) 代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なヘテロ環化合物及びこれを含有有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

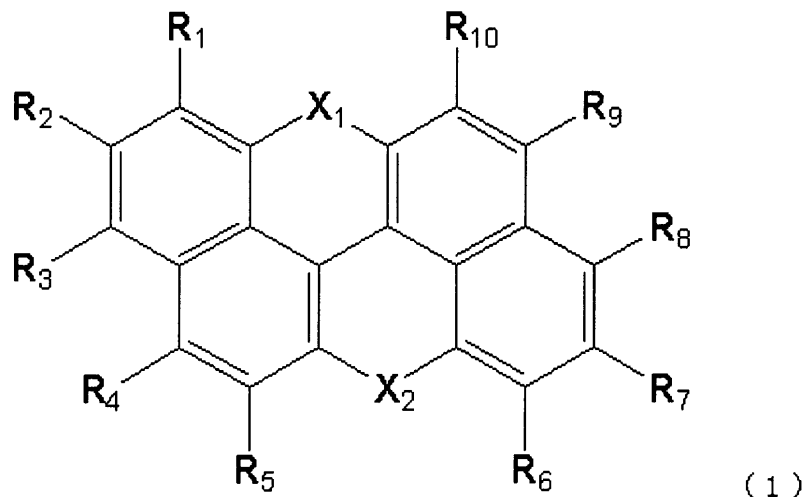
第1電極と、

第2電極と、

前記第1電極及び第2電極間に介在された有機層と、を備えた有機発光素子であって、

前記有機層が化学式(1)で表示される化合物を含む第1層を含む有機発光素子：

【化 1】



10

前記化学式 (1) 中、

X_1 及び X_2 がいずれも $-N(R_{20})-$ である場合、

i) R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5-C_{60} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表し、

20

R_{20} は、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基で置換されたアミノ基で置換された C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基で置換された C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表すか、または

ii) R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5-C_{60} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表すが、 R_1 ないし R_{10} のうち、少なくとも 1 つは、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基で置換されたアミノ基で置換された C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基で置換された C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表し、

30

R_{20} は、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5-C_{60} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表し；

40

X_1 及び X_2 がいずれも $-S-$ である場合、

R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5-C_{60} のアリール基、置換または非置換の C_5-C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} の縮合多環基を表し；

選択的に、 R_1 ないし R_5 のうち隣接した置換基、または R_6 ないし R_{10} のうち隣接した置換基は、連結されて環を形成することができる。

【請求項 2】

50

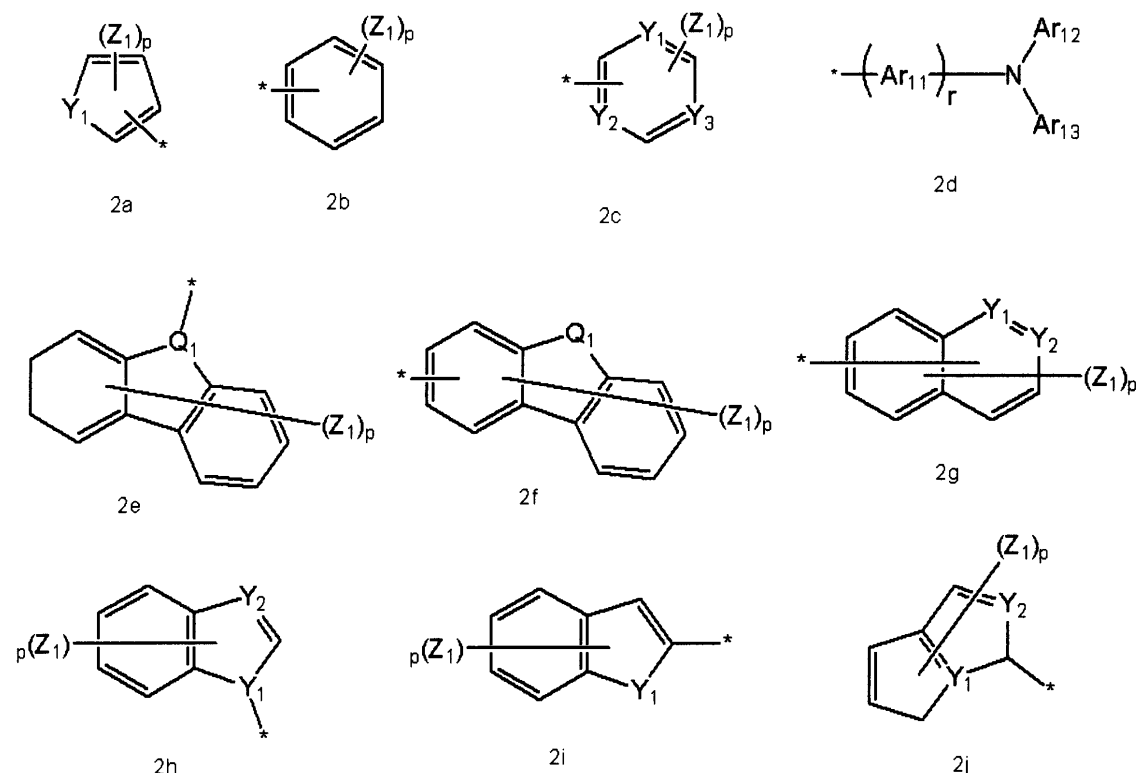
前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_2 - C_{20} のアルケニル基、置換または非置換の C_5 - C_{30} のアリール基、 C_5 - C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{30} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6 - C_{30} の縮合多環基、または、置換または非置換の C_6 - C_{15} の縮合多環基を表す請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

前記置換または非置換の C_5 - C_{30} のアリール基、 C_5 - C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{30} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6 - C_{30} の縮合多環基、または、置換または非置換の C_6 - C_{15} の縮合多環基が下記化学式2aないし2jからなる群から選択される請求項2に記載の有機発光素子：

10

【化2】



20

30

前記化学式2aないし2jのうち、

Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され；

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(*)=$ で表され；

Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5 - C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3 - C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6 - C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

40

Ar_{11} は、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5 - C_{20} のアリレン基、及び置換または非置換の C_3 - C_{20} のヘテロアリレン基からなる群から選択され；

p は、1ないし10の整数であり；

r は、0ないし5の整数であり；

$*$ は、結合手を表す。

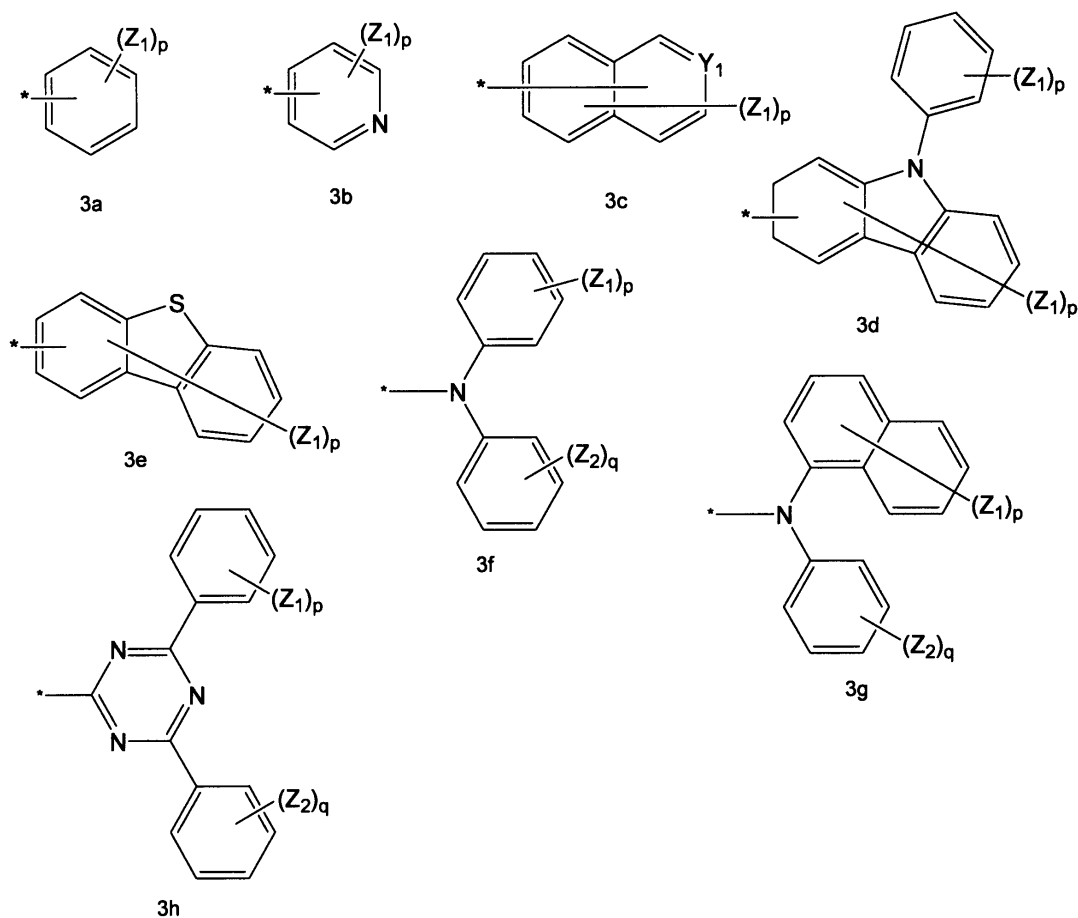
【請求項4】

前記置換または非置換の C_5 - C_{30} のアリール基、 C_5 - C_{30} のアリール基で置換されたアミノ

50

基、置換または非置換の C_3-C_{30} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{30} の縮合多環基、または、置換または非置換の C_6-C_{15} の縮合多環基が下記化学式3aないし3hからなる群から選択される請求項3に記載の有機発光素子：

【化3】



前記化学式3aないし3h中、

Y_1 は、 $-N=$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-C(R_{34})=$ で表され；

Z_1 及び Z_2 は、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

p 及び q は、1ないし7の整数であり；

$*$ は、結合手を表す。

【請求項5】

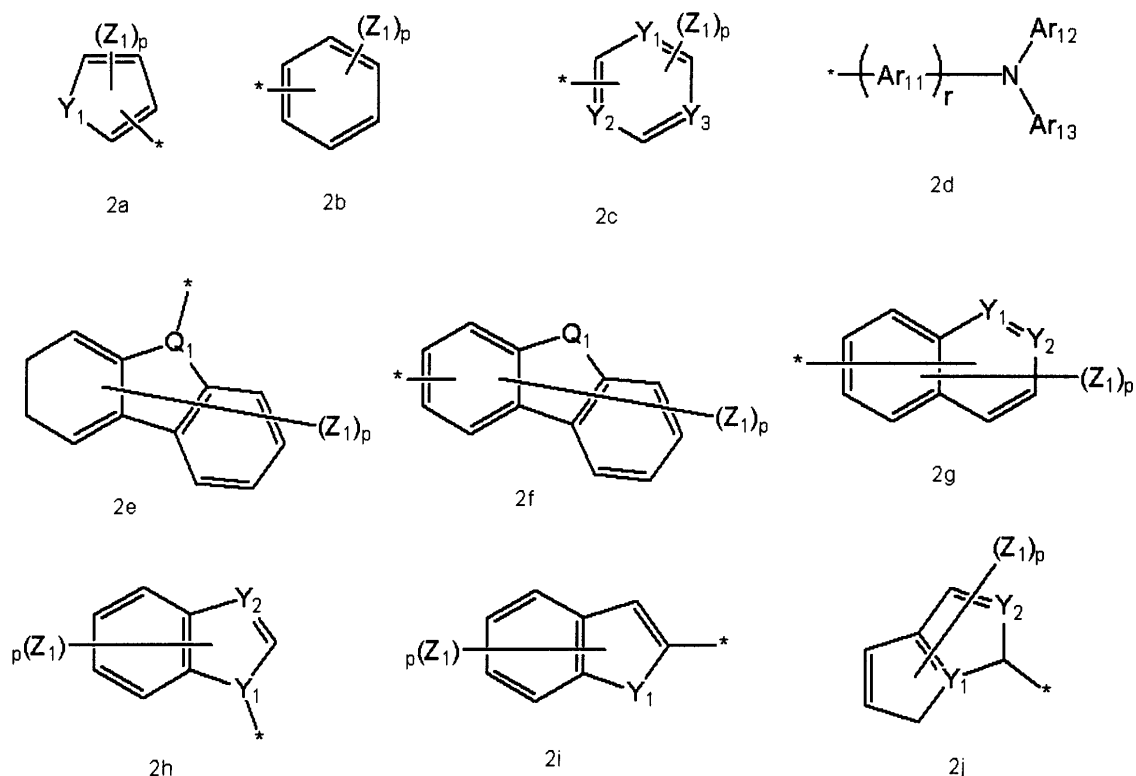
化合物の構造が点対称の形態である請求項1～4のいずれか1項に記載の有機発光素子

【請求項6】

前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{20} のアルケニル基及び下記化学式2aないし2jからなる群から選択され、

前記化合物の構造が点対称の形態である請求項1に記載の有機発光素子：

【化 4】



10

20

前記化学式2aないし2jのうち、

Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され；

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(-*)=$ で表され；

Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

30

Ar_{11} は、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリレン基、及び置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリレン基からなる群から選択され；

p は、1ないし10の整数であり；

r は、0ないし5の整数であり；

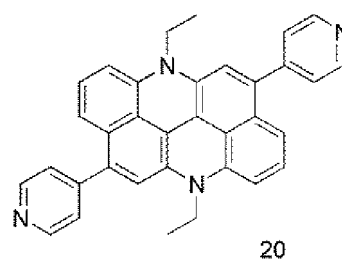
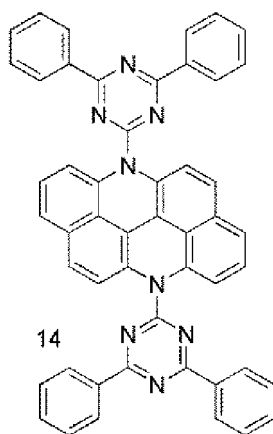
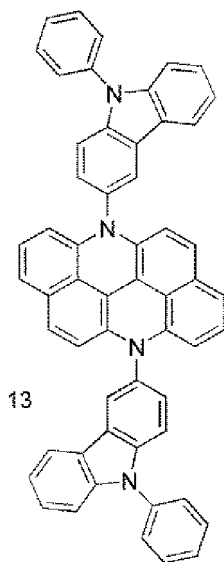
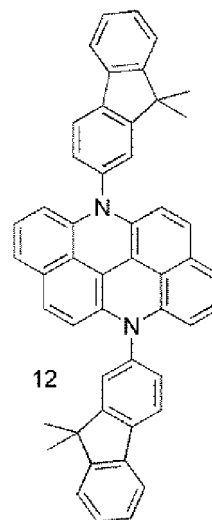
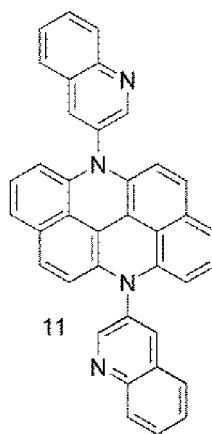
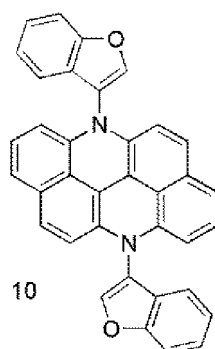
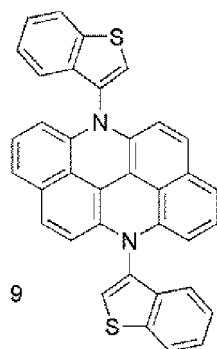
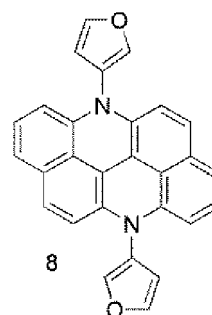
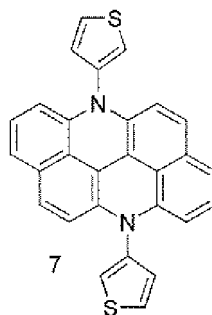
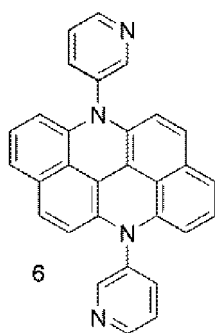
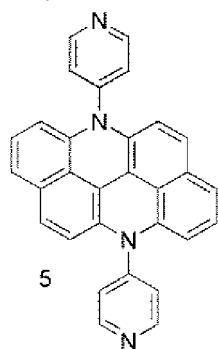
$*$ は、結合手を表す。

【請求項 7】

前記化合物が、下記化合物のうち、1つである請求項1～4のいずれか1項に記載の有機発光素子。

40

【化 6 - 1】



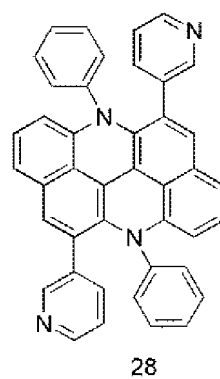
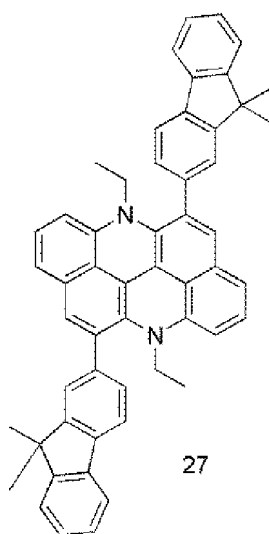
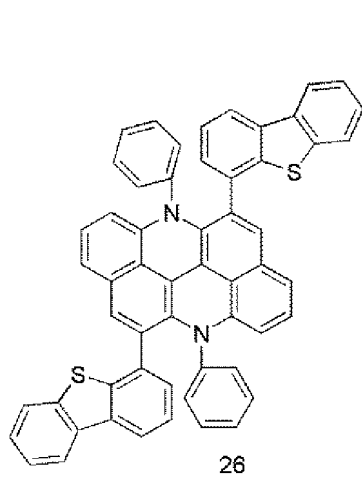
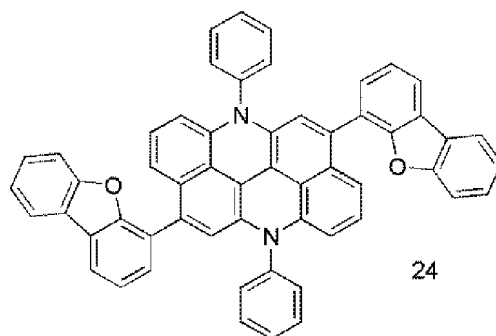
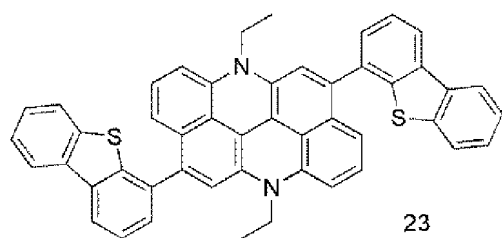
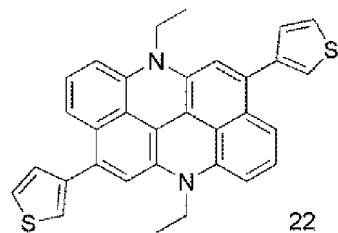
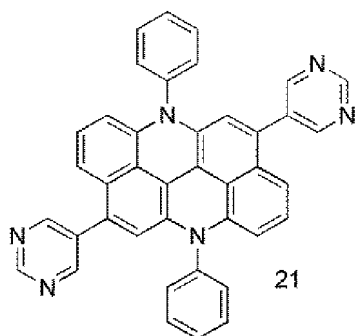
10

20

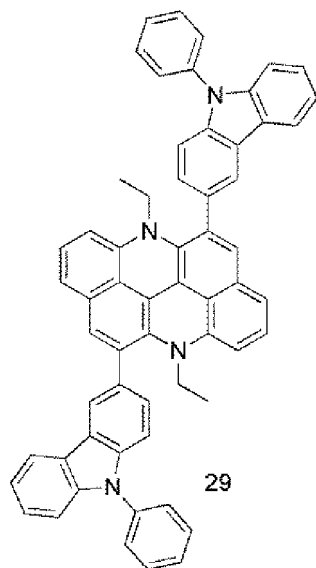
30

40

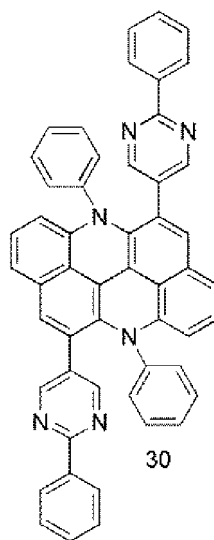
【化 6 - 2】



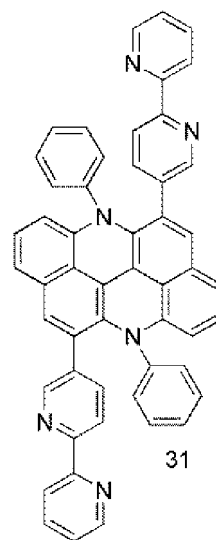
【化 6 - 3】



29

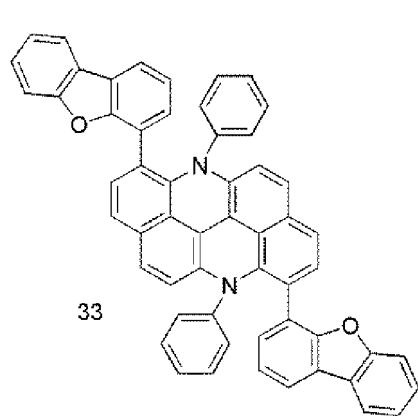


30

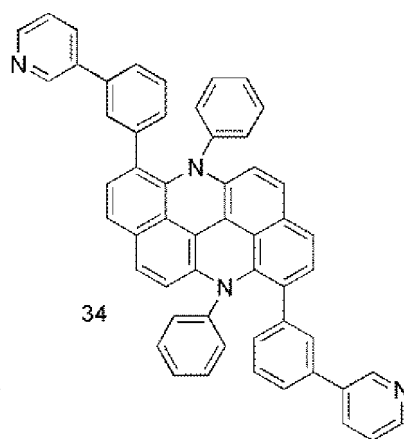


31

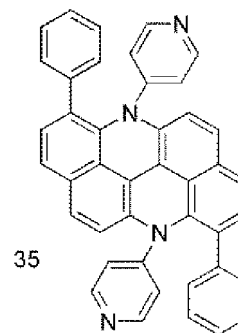
10



33



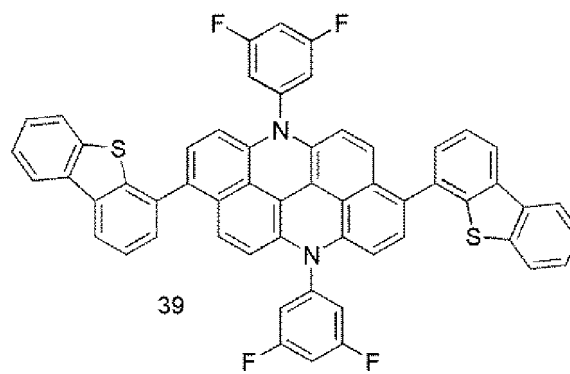
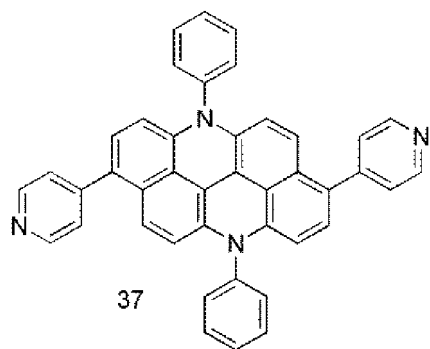
34



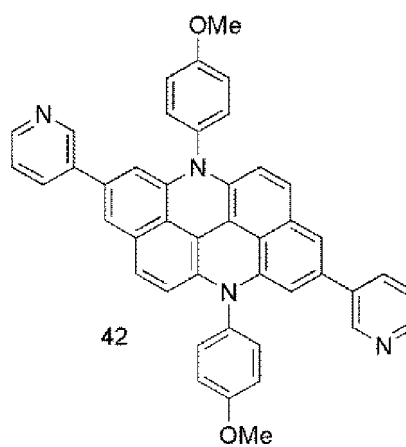
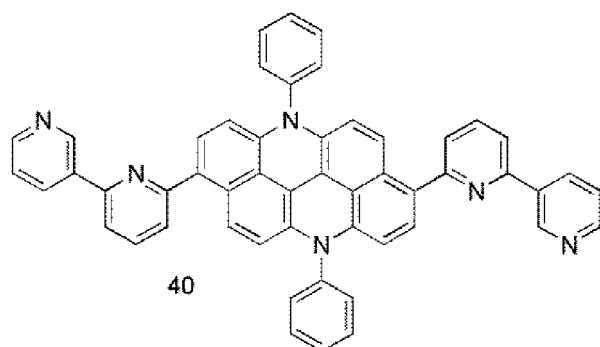
35

20

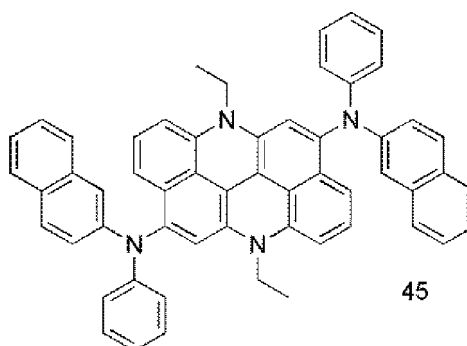
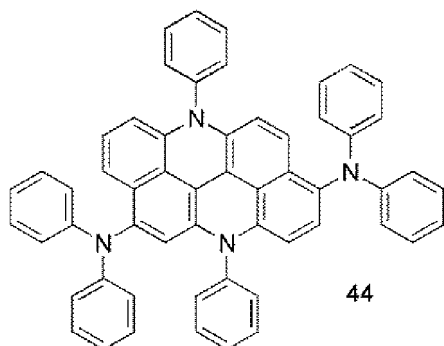
【化 6 - 4】



10

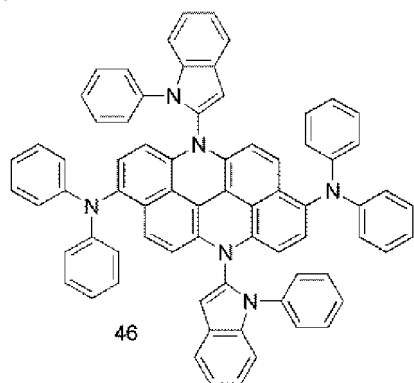


20

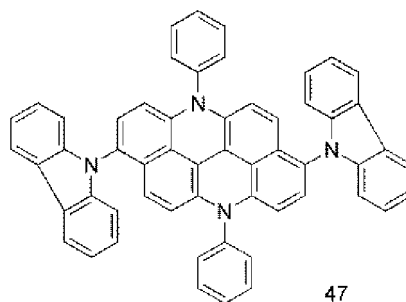


30

【化 6 - 5】

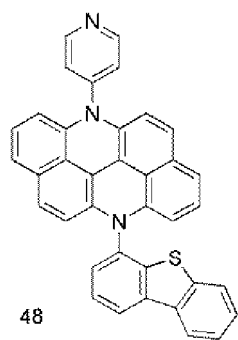


46

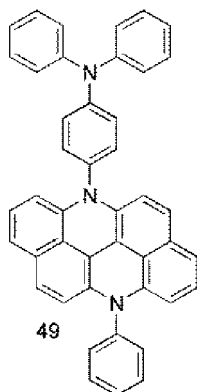


47

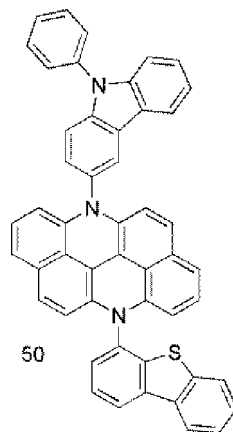
10



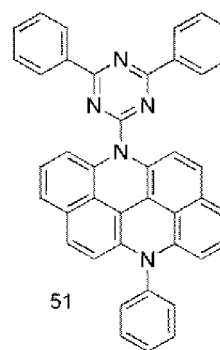
48



49

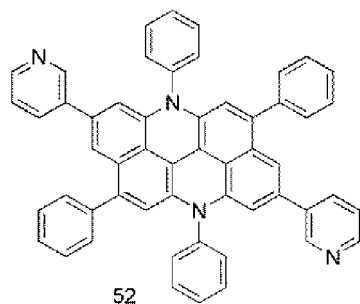


50

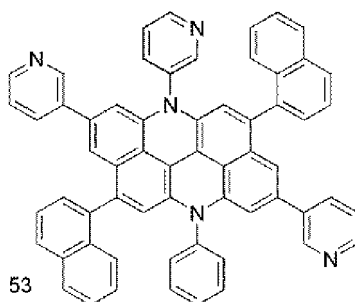


51

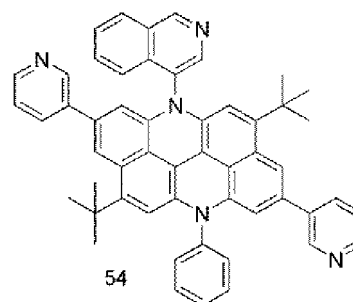
20



52

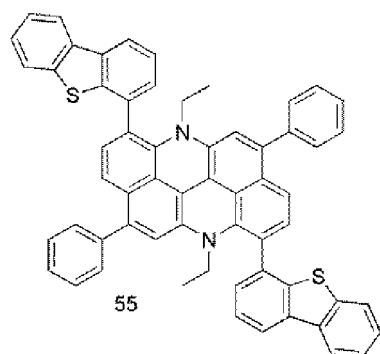


53

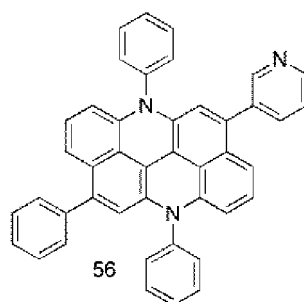


54

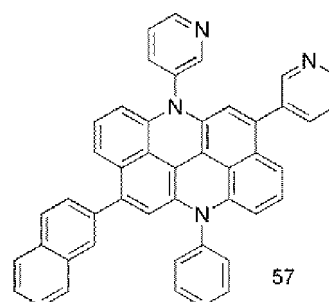
30



55



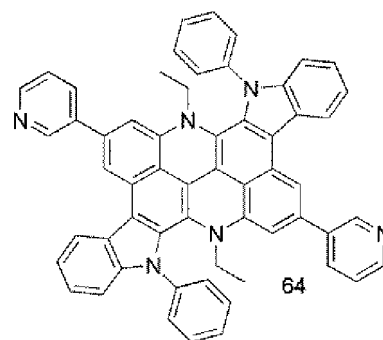
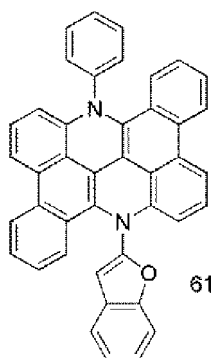
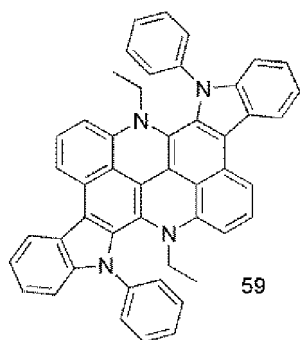
56



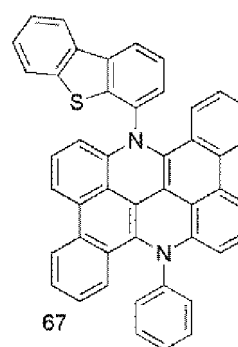
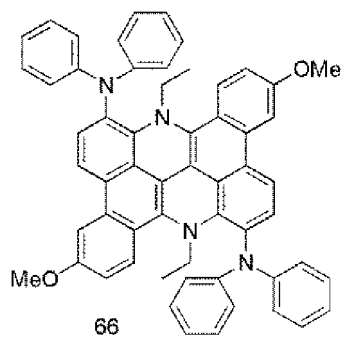
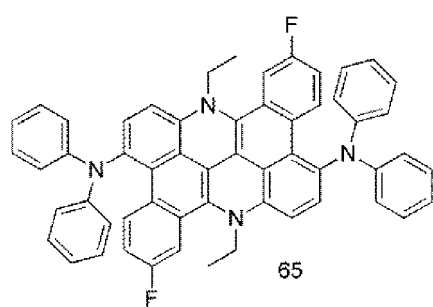
57

40

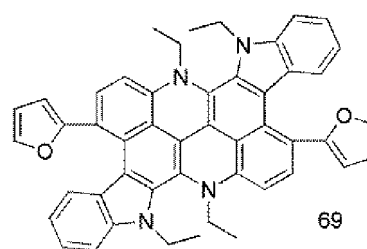
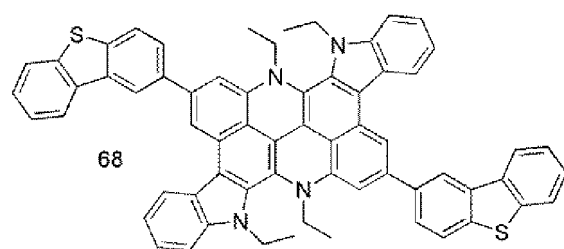
【化 6 - 6】



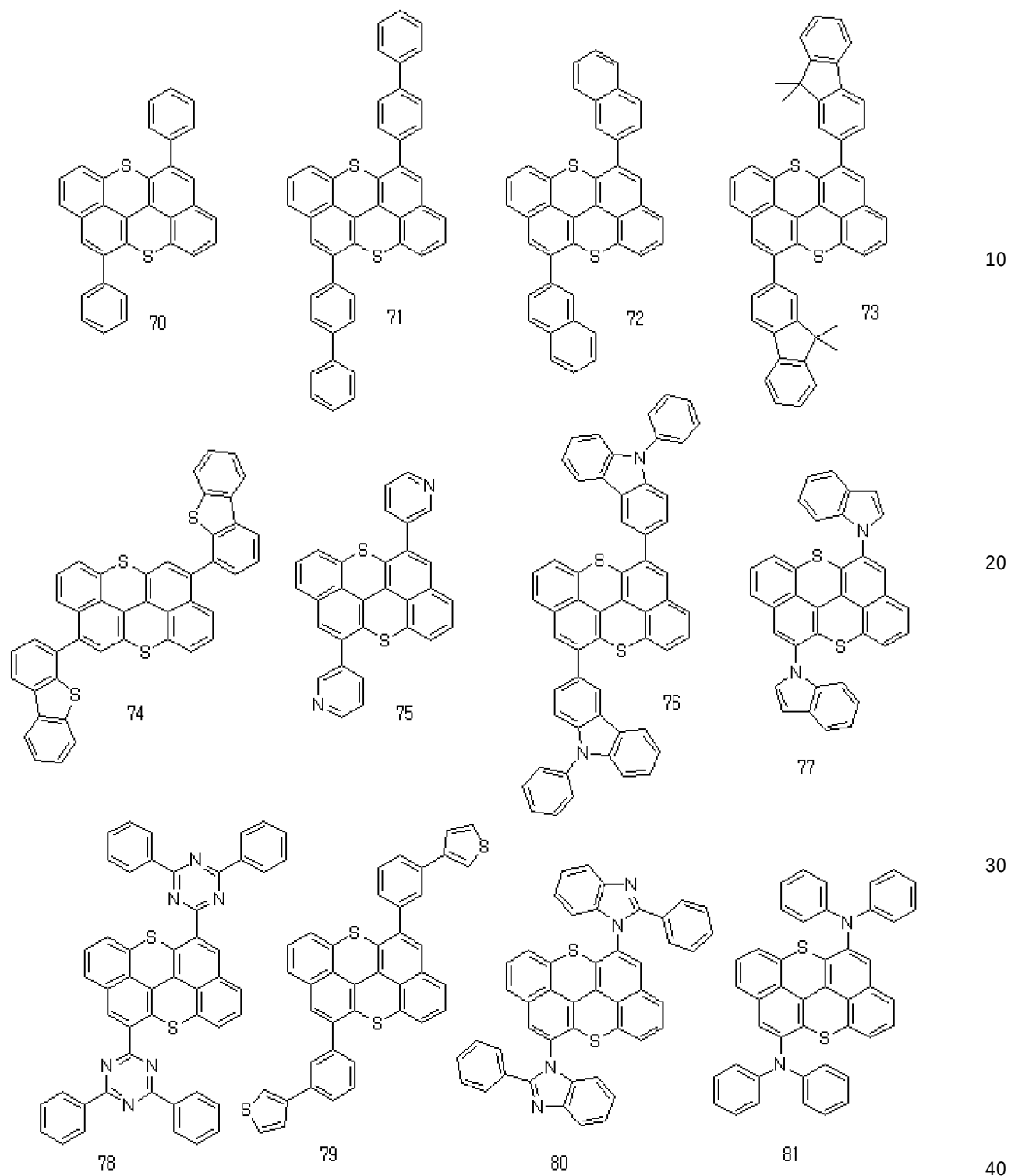
10



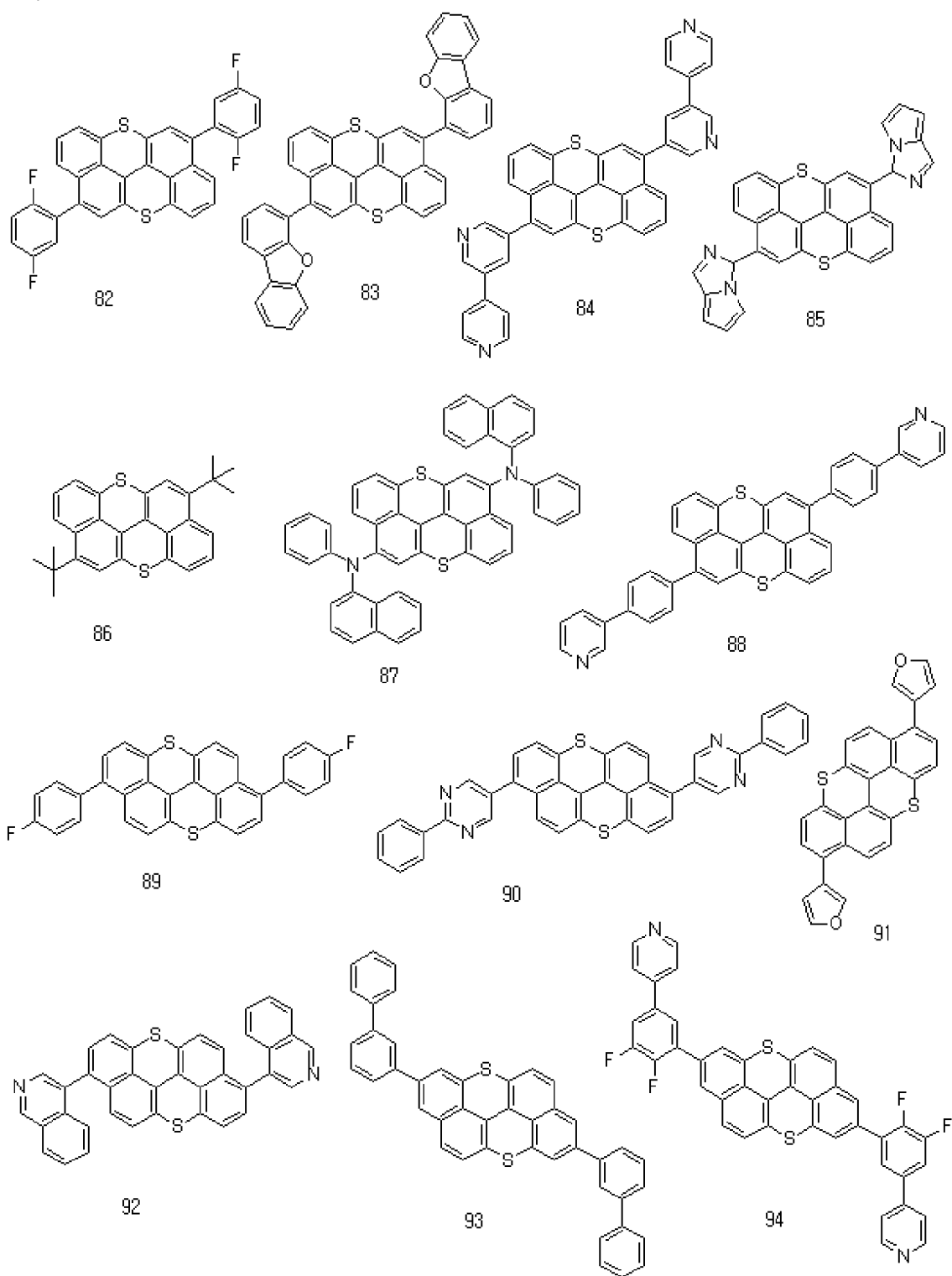
20



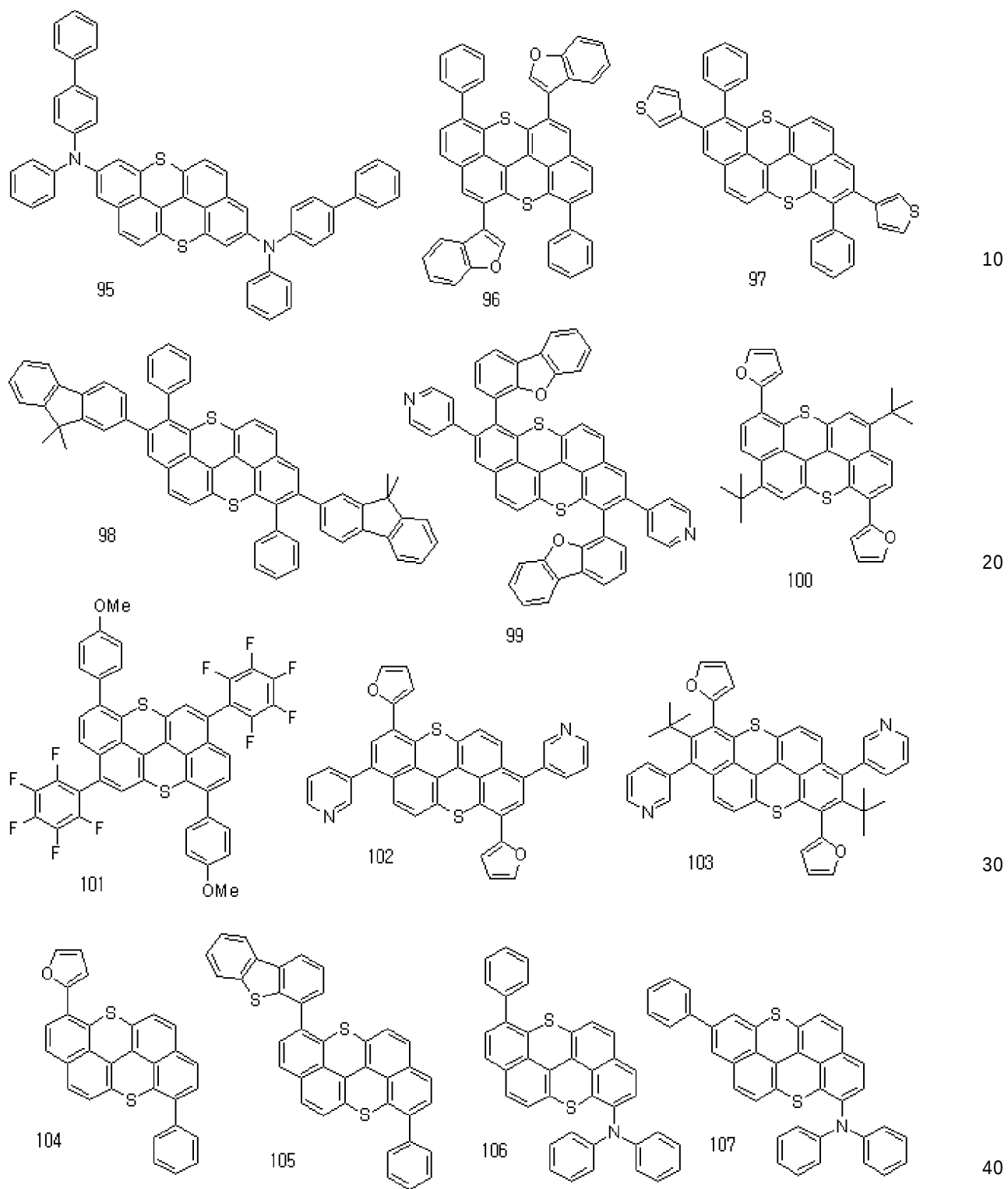
【化 6 - 7】



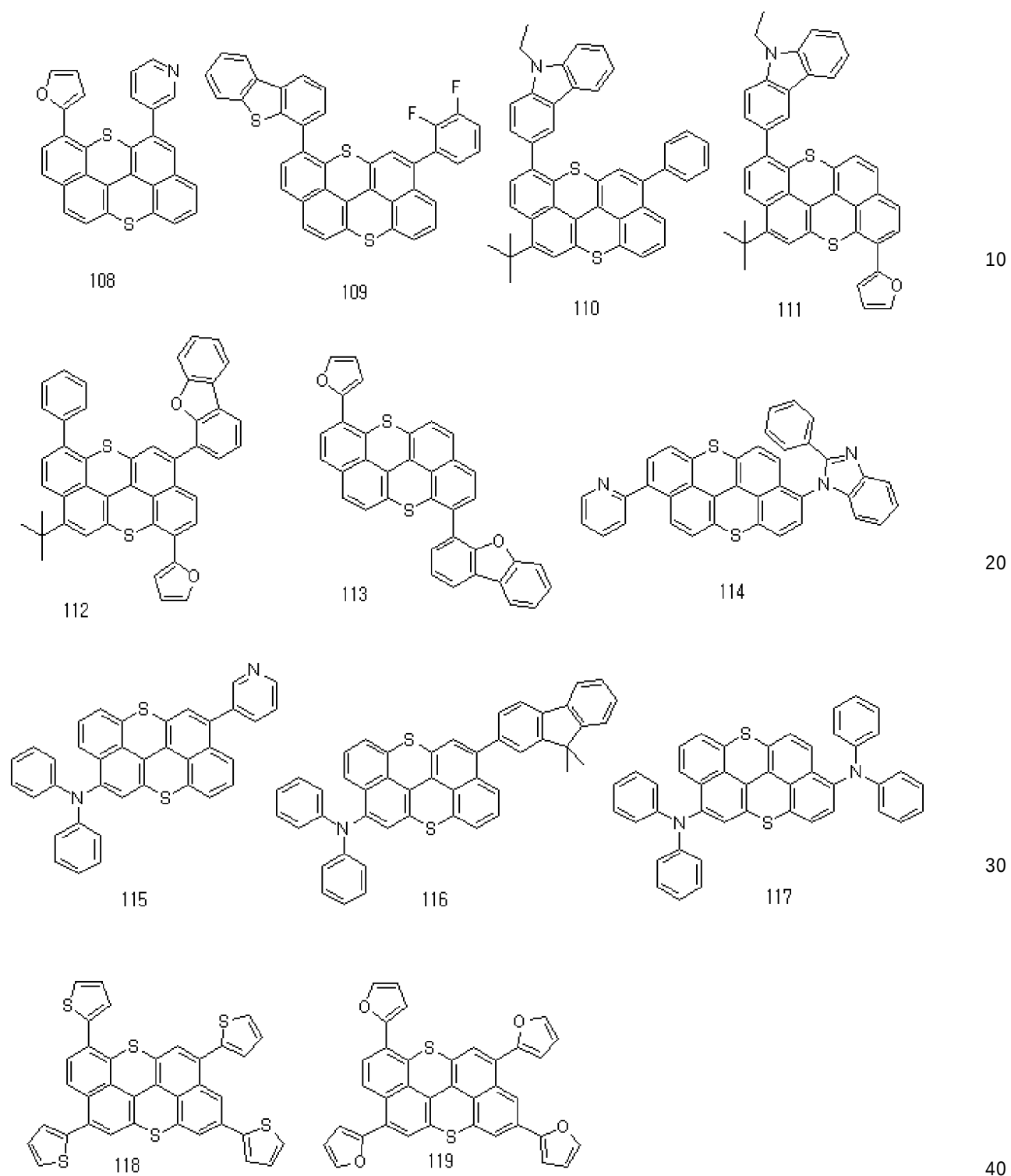
【化 6 - 8】



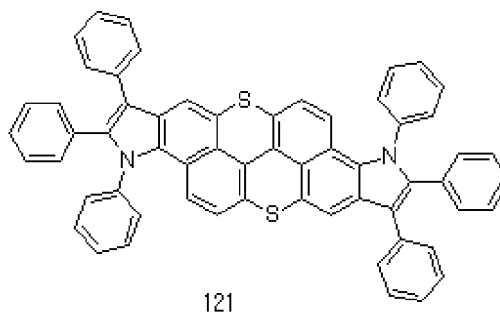
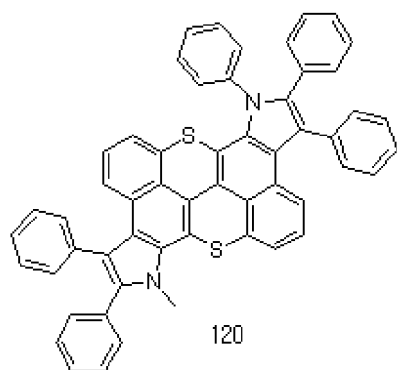
【化 6 - 9】



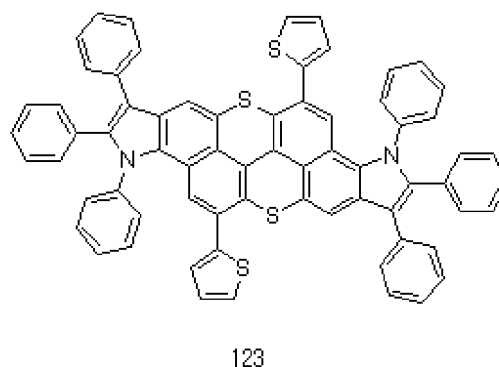
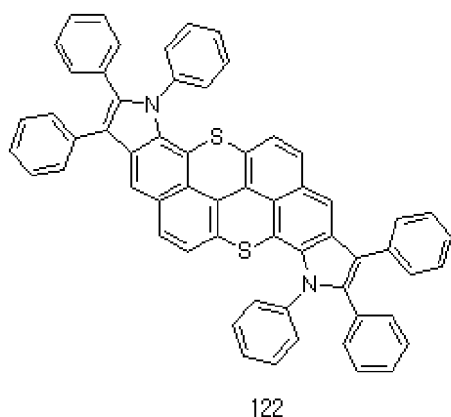
【化 6 - 1 0】



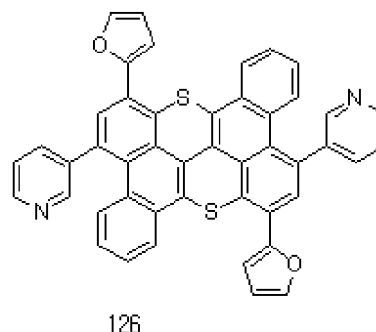
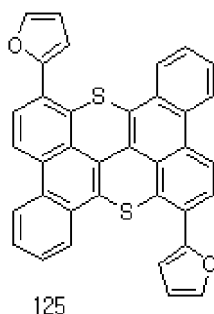
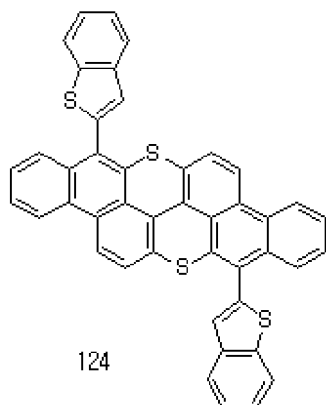
【化 6 - 1 1】



10



20



30

【請求項 8】

前記第1層が発光層であり、前記化学式(1)で表示される化合物が蛍光または燐光ホストとして用いられる請求項 1 ないし 7 のうちいずれか 1 項に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のうちいずれか 1 項に記載の有機発光素子を備え、

40

前記有機発光素子の第1電極が薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に連結された平板表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘテロ環化合物及びこれを含む有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光装置(light-emitting device)は、自発光型表示素子であって、視野角が広く、コントラストに優れるだけでなく、応答時間が速いという長所を有しているために、

50

大きな注目を集めている。有機発光素子の種類は、発光層(emitting layer)に無機化合物を使用する無機発光素子と有機化合物を使用する有機発光素子とに大別され、そのうち、特に有機発光素子は、無機発光素子に比べて、輝度、駆動電圧及び応答速度特性に優れた、多色化が可能であるという点で、多くの研究がなされている。有機発光素子は、一般的にアノード/有機発光層/カソードの積層構造を有し、前記アノードと発光層との間、または、発光層とカソードとの間に、正孔注入層及び/または正孔輸送層あるいは電子輸送層をさらに積層して、アノード/正孔輸送層/有機発光層/カソードの構造、アノード/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/カソードなどの構造を有する。

【0003】

かような有機発光層材料として、アントラセン誘導体が広く知られている。また、電子輸送材料として公知の物質であるAlq3をはじめ、PBD、PF-6P、PyPySPyPyなどが広く知られている。例えば、フェニルアントラセンの2量体または3量体の化合物を用いた有機発光素子が知られているが、かような化合物を用いた素子は、共役系を通じて連結されたアントラセンを2つまたは3つ含んでいるために、エネルギーギャップが小さくなり、青色発光の色純度が落ちる問題点があった。

10

【0004】

また、かような化合物は、酸化されやすい弱点があって、不純物が生じやすく精製面で難点があった。かような問題点を解消するために、1,9-位置がナフタレンで置換されたアントラセン化合物やフェニル基のm-位置にアリール基が置換されたジフェニルアントラセン化合物を用いた有機発光素子が知られているが、発光効率が低い短所があった。

20

また、ナフタレン置換されたモノアントラセン誘導体を用いた有機発光素子が知られているが、発光効率が1cd/A程度と低くて実用的ではなかった。またフェニルアントラセン構造を有する化合物を用いた有機発光素子が知られているが、かような化合物はm-位置がアリール基で置換されているために、耐熱性は優秀であるが、発光効率特性が2cd/A程度と低くて満足すべきレベルには達していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一側面は、改善された電気的特性、電荷輸送能及び発光能を有する新規なヘテロ環化合物を提供することである。

30

本発明の他の側面は、前記ヘテロ環化合物を含む有機発光素子を提供することである。

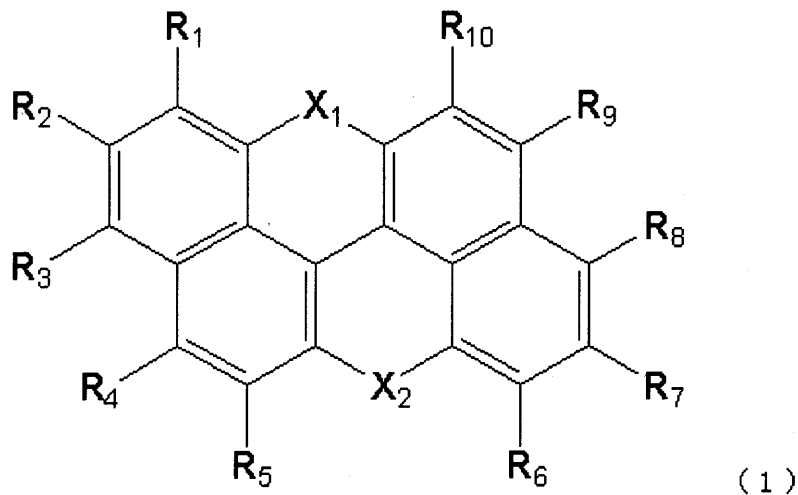
本発明のさらに他の側面は、前記有機発光素子を備えた平板表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一側面によって、下記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物が提供される：

【化 1】



10

前記化学式(1)中、R₁ないしR₁₀は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換のC₁-C₆₀のアルキル基、置換または非置換のC₂-C₅₀のアルケニル基、置換または非置換のC₅-C₆₀のアリール基、C₅-C₅₀のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換のC₃-C₆₀のヘテロアリール基、または、置換または非置換のC₆-C₆₀の縮合多環基を表し、

20

X₁及びX₂は、-N(R₂₀)-または-S-を表し、

選択的に、R₁ないしR₅のうち隣接した置換基、またはR₆ないしR₁₀のうち隣接した置換基は、連結されて環を形成し、

R₂₀は、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換のC₁-C₆₀のアルキル基、置換または非置換のC₂-C₅₀のアルケニル基、置換または非置換のC₅-C₆₀のアリール基、C₅-C₅₀のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換のC₃-C₆₀のヘテロアリール基、または、置換または非置換のC₆-C₆₀の縮合多環基を表す。

【0007】

30

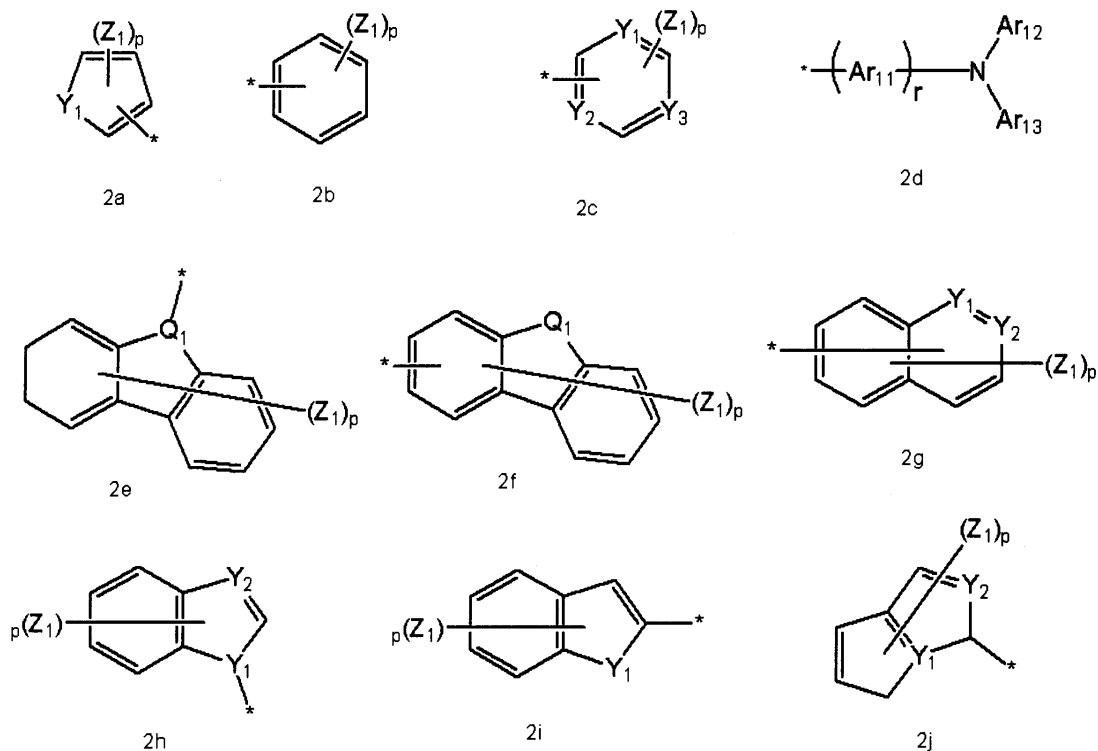
本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)中、R₁ないしR₁₀及びR₂₀は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換のC₁-C₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₂-C₂₀のアルケニル基、置換または非置換のC₅-C₃₀のアリール基、C₅-C₃₀のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換のC₃-C₃₀のヘテロアリール基、または、置換または非置換のC₆-C₃₀の縮合多環基を表す。

【0008】

本発明の一具現例によれば、前記置換または非置換のC₅-C₃₀のアリール基、C₅-C₃₀のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換のC₃-C₃₀のヘテロアリール基、または、置換または非置換のC₆-C₃₀の縮合多環基は、下記化学式2aないし2jからなる群から選択されうる：

40

【化 2】



10

20

前記化学式2aないし2jのうち、

Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され；

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(-*)=$ で表され；

Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

30

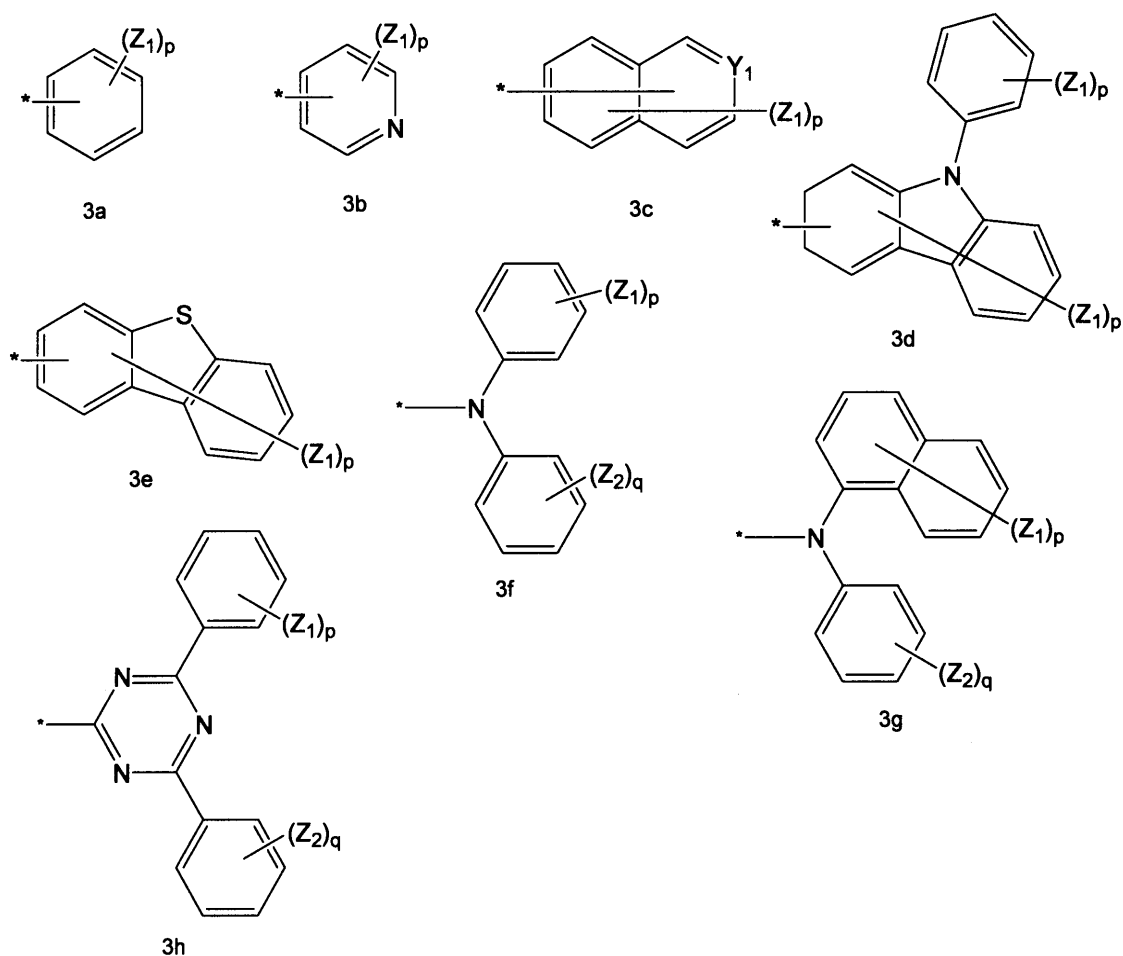
Ar_{11} は、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリレン基、及び置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリレン基からなる群から選択され；

p は、1ないし10の整数であり； r は、0ないし5の整数であり； $*$ は、結合手を表す。

【0009】

本発明の一具現例によれば、前記置換または非置換の C_5-C_{30} のアリール基、 C_5-C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{30} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{30} の縮合多環基は、下記化学式3aないし3hからなる群から選択されうる：

【化3】



前記化学式3aないし3hのうち、 Y_1 は、 $-N=$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-C(R_{34})=$ で表され； Z_1 及び Z_2 は、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

P 及び q は、1ないし7の整数であり；*は、結合手を表す。

【0010】

本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)の化合物の構造は、点対称の形態でありうる。

【0011】

本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} 及び R_{20} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_2-C_{20} のアルケニル基及び下記化学式2aないし2jからなる群から選択され、該化合物の構造は点対称形態でありうる：

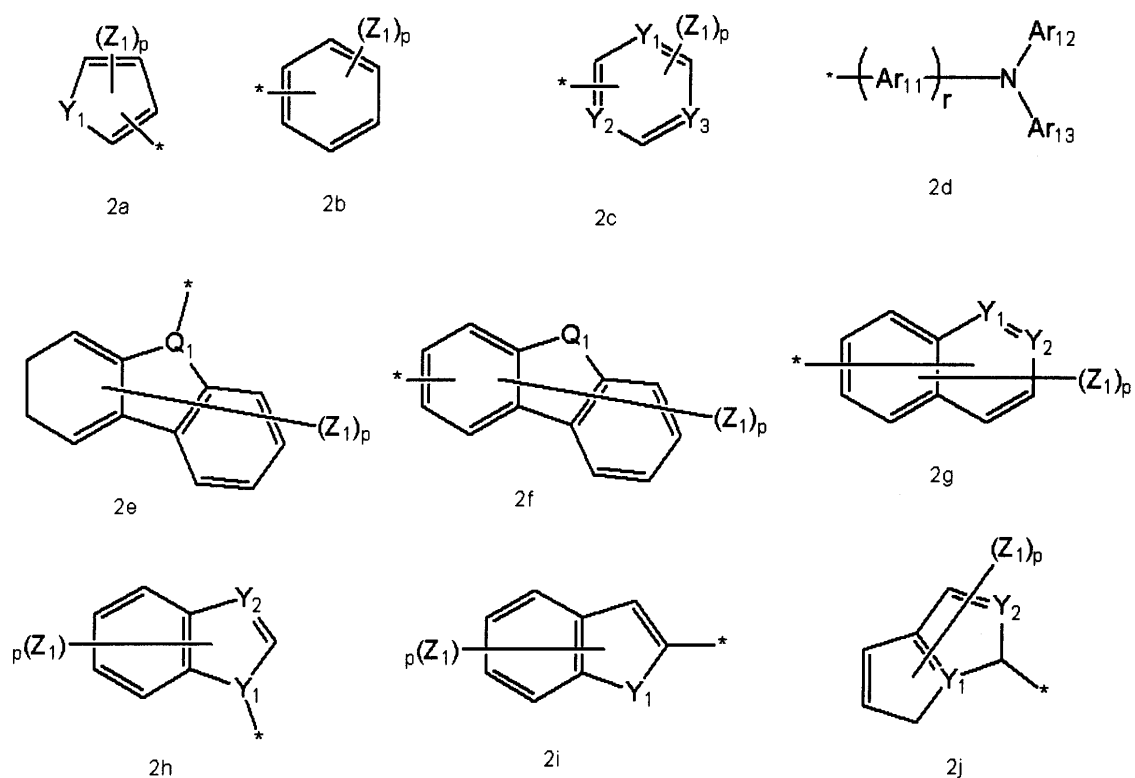
10

20

30

40

【化 4】



10

20

前記化学式2aないし2jのうち、 Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され； Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(-*)=$ で表され； Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5 - C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3 - C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6 - C_{20} の縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

30

Ar_{11} は、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5 - C_{20} のアリレン基、及び置換または非置換の C_3 - C_{20} のヘテロアリレン基からなる群から選択され；

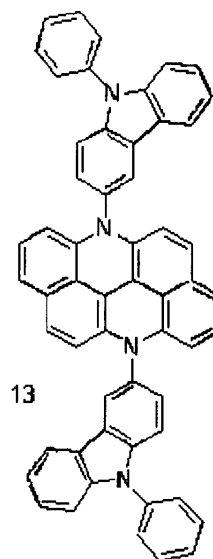
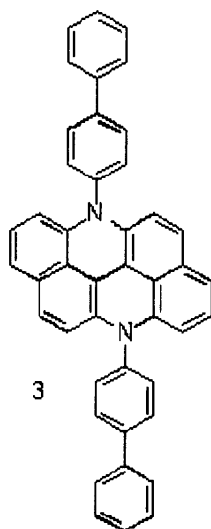
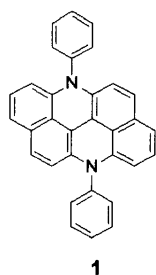
p は、1ないし10の整数であり； r は、0ないし5の整数であり； $*$ は、結合手を表す。

【0012】

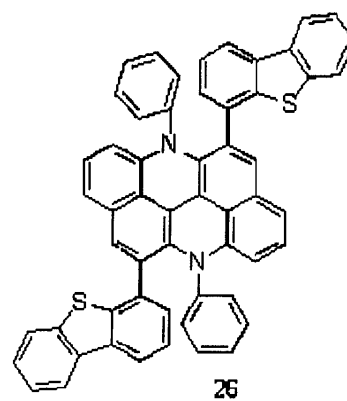
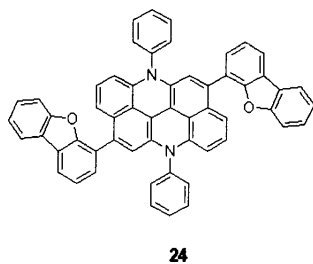
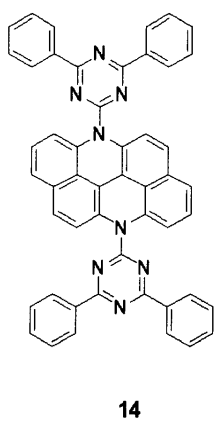
本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)の化合物は下記化合物中1つでありうる。

。

【化 5 - 1】

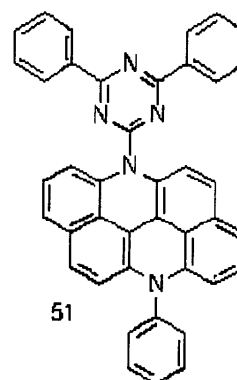
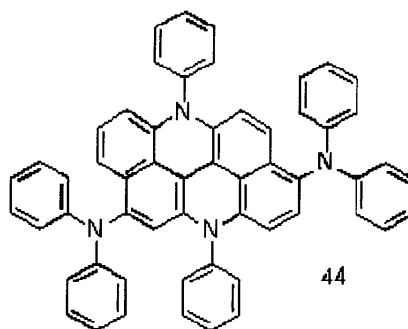
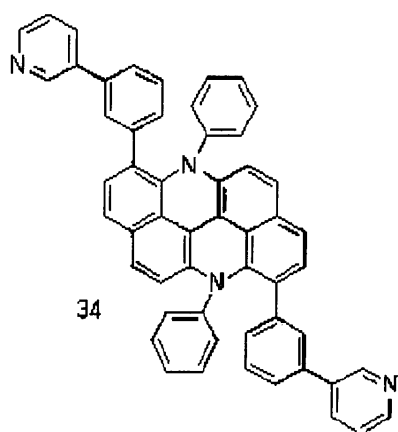


10



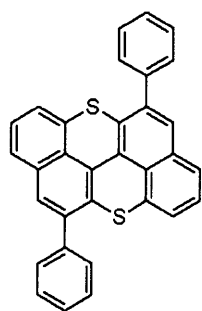
20

30

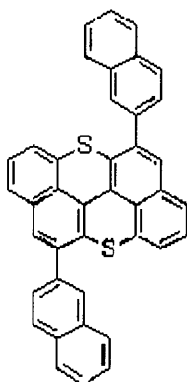


40

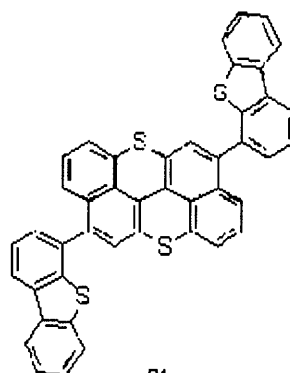
【化 5 - 2】



70

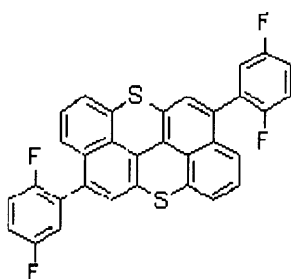


72

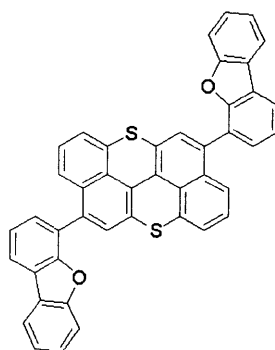


74

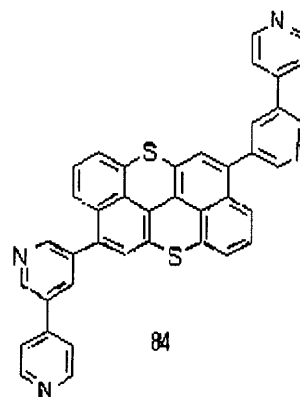
10



82

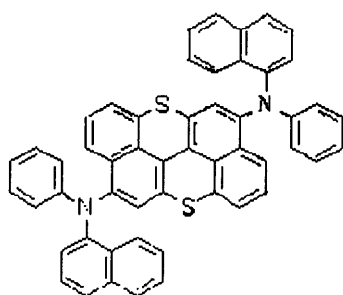


83

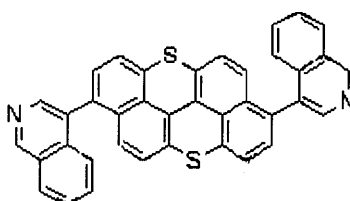


84

20



87



92

30

40

【 0 0 1 3】

本発明の他の側面によって、第1電極；第2電極；及び前記第1電極及び第2電極間に介在された有機層を備えた有機発光素子として、前記有機層が前記化学式（1）で表示される化合物を含む第1層を含む有機発光素子が提供される。

【 0 0 1 4】

本発明の一具現例によれば、前記第1層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入及び正孔輸送能を同時に有する機能層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入及び電子輸送能を同時に有する機能層でありうる。

50

本発明の一具現例によれば、前記第1層は、発光層であり、前記化学式(1)で表示される化合物が蛍光または燐光ホストとして用いられる。

本発明の一具現例によれば、前記有機層が発光層、正孔輸送層及び電子輸送層を含み、前記第1層が発光層であり、前記発光層はアントラセン化合物、アリアルアミン化合物またはスチリル化合物をさらに含む。

本発明の一具現例によれば、前記有機層が発光層、正孔輸送層及び電子輸送層を含み、前記第1層が発光層であり、前記発光層の赤色層、緑色層、青色層または白色層のうち、いずれか一層は、燐光化合物をさらに含む。

【0015】

本発明の一具現例によれば、前記第1層は青色発光層でありうる。

10

本発明の一具現例によれば、前記第1層は青色発光層であり、前記化学式(1)の化合物が青色ホストとして用いられる。

本発明の一具現例によれば、前記有機層が正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入層及び正孔輸送能を同時に有する機能層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層またはこれらのうち、2つ以上の組合わせをさらに含む。

本発明の一具現例によれば、前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または、前記正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層のうち、少なくとも1つが、電荷生成物質をさらに含む。

本発明の一具現例によれば、前記電子輸送層が電子輸送性有機物質及び金属含有物質を含む。

20

本発明の一具現例によれば、前記金属含有物質がLi錯体を含む。

本発明の一具現例によれば、前記第1層が前記化合物を用いて湿式工程で形成する。

本発明の他の側面によって、前記有機発光素子を備え、前記有機発光素子の第1電極が薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に連結された平板表示装置が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の一具現例によるヘテロ環化合物は、優秀な発光特性及び電荷輸送能を有しており、赤色、緑色、青色、白色などほぼ全カラーの蛍光及び燐光素子に適合した電子注入材または電子輸送材として有用であり、特に緑色、青色、白色蛍光素子の発光材料として有用であり、これを用いて高効率、低電圧、高輝度、長寿命の有機発光素子を製作できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一具現例による有機発光素子の構造を示す図面である。

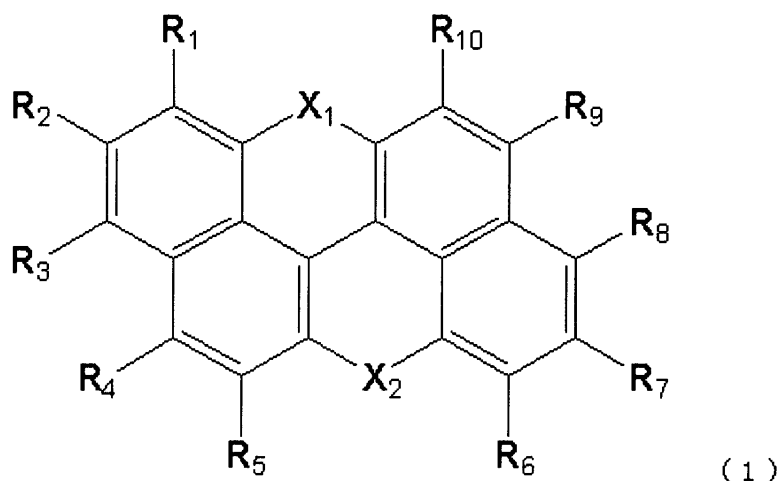
【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の一側面によって、下記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物が提供される：

【化 6】



10

前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2 - C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5 - C_{60} のアリール基、 C_5 - C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6 - C_{60} の縮合多環基を表し、

20

X_1 及び X_2 は、 $-N(R_{20})$ -または $-S-$ を表し、

選択的に、 R_1 ないし R_5 のうち隣接した置換基または R_6 ないし R_{10} のうち隣接した置換基は、連結されて環を形成し、

R_{20} は、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{60} のアルキル基、置換または非置換の C_2 - C_{50} のアルケニル基、置換または非置換の C_5 - C_{60} のアリール基、 C_5 - C_{50} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{60} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6 - C_{60} の縮合多環基を表す。

【0019】

本発明の一具現例による前記化学式(1)の化合物は、有機発光素子用発光材料、電子輸送材料または電子注入材料としての機能を有する。本発明の一具現例による前記化学式(1)の化合物を用いて製造された有機発光素子は、保存時及び駆動時の耐久性が高い。

30

【0020】

前記化学式(1)の化合物の置換基についてさらに詳細に説明する。

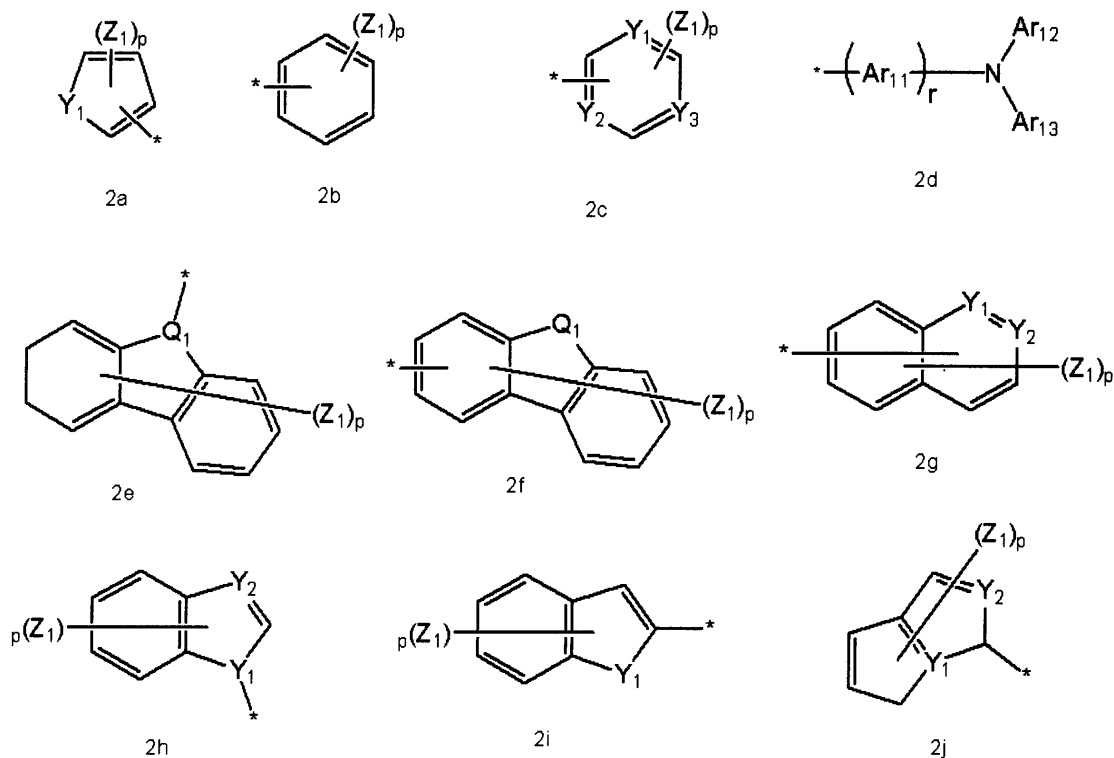
本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} 及び R_{20} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_2 - C_{20} のアルケニル基、置換または非置換の C_5 - C_{30} のアリール基、 C_5 - C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{30} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6 - C_{30} の縮合多環基を表すことができる。

【0021】

40

本発明の一具現例によれば、前記置換または非置換の C_5 - C_{30} のアリール基、 C_5 - C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3 - C_{30} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6 - C_{30} の縮合多環基は、下記化学式2aないし2jからなる群から選択されうる：

【化 7】



前記化学式2aないし2jのうち、 Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され； Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(-*)=$ で表され；

Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

Ar_{11} は、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリレン基、及び置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリレン基からなる群から選択され；

p は、1ないし10の整数であり； r は、0ないし5の整数であり； $*$ は、結合手を表す。

【0022】

本発明の一具現例によれば、前記置換または非置換の C_5-C_{30} のアリール基、 C_5-C_{30} のアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の C_3-C_{30} のヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{30} の縮合多環基は、下記化学式3aないし3hからなる群から選択されう：

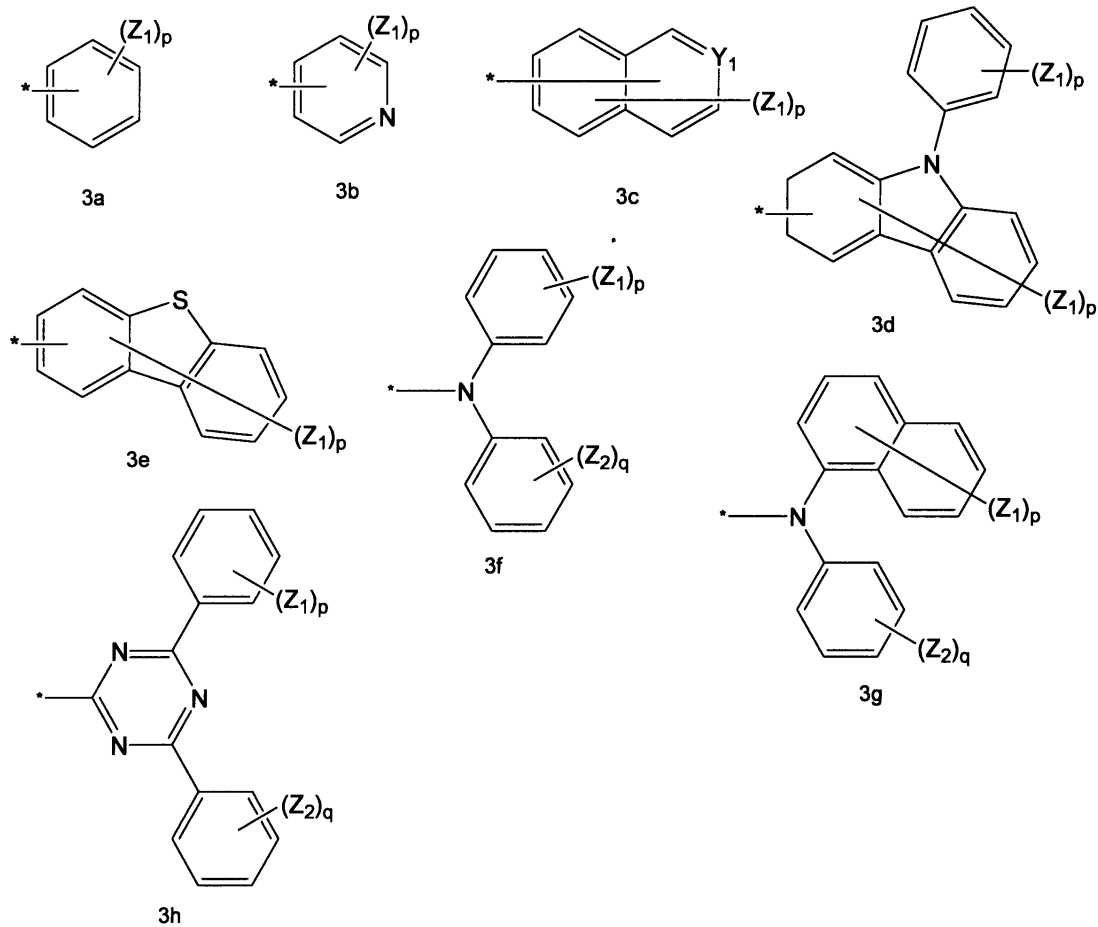
10

20

30

40

【化 8】



10

20

前記化学式3aないし3h中、 Y_1 は、 $-N=$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-C(R_{34})=$ で表され； Z_1 及び Z_2 は、水素原子、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5 - C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3 - C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6 - C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

30

P 及び q は1ないし7の整数であり；*は、結合手を表す。

【0023】

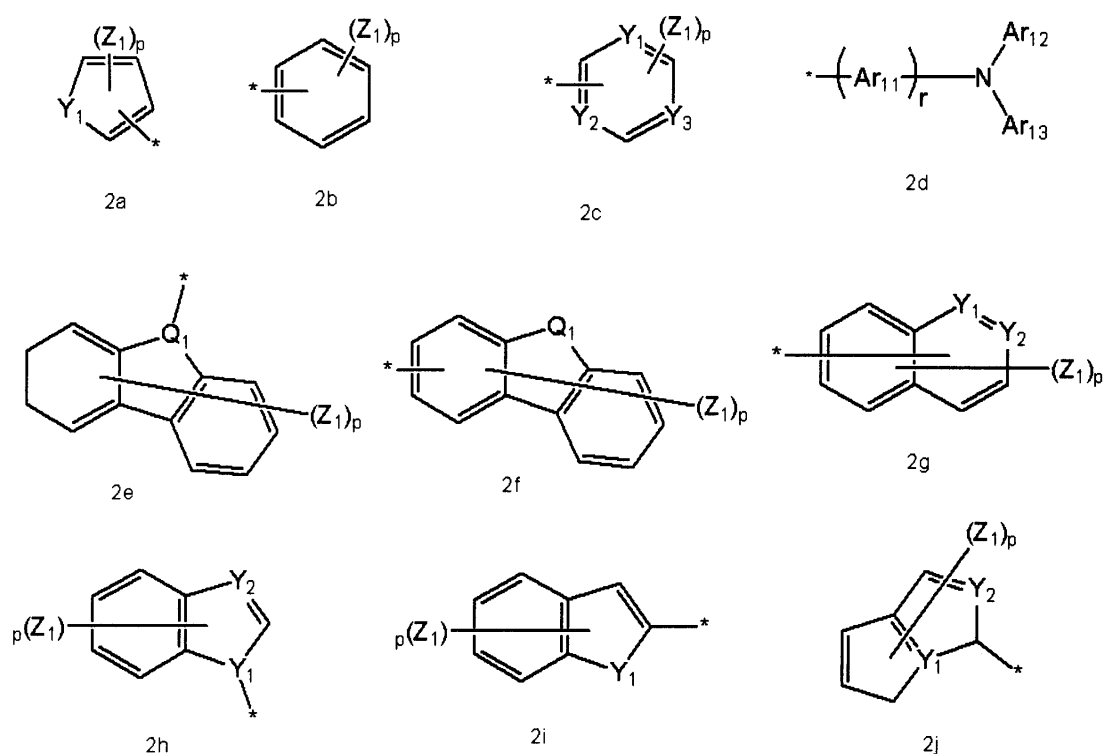
本発明の一具現例によれば、前記式(1)の化合物の構造は点対称の形態でありうる。例えば、 R_4 と R_9 、 R_5 と R_{10} 、 R_3 と R_8 が等しく、対称中心に関して180度回転したときに、回転前の化学構造と同じになる。

【0024】

本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)中、 R_1 ないし R_{10} 及び R_{20} は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_1 - C_{20} のアルケニル基及び下記化学式2aないし2jからなる群から選択されて、前記化学式(1)の化合物は対称形態でありうる：

40

【化 9】



10

20

前記化学式2aないし2jのうち、 Q_1 は、 $-C(R_{30})(R_{31})-$ 、 $-N(R_{32})-$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ または $-O-$ で表され； Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(-*)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_{33})=$ または $-C(-*)=$ で表され；

Z_1 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、互いに独立して、水素原子、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} の縮合多環基、ニトロ基、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択され；

30

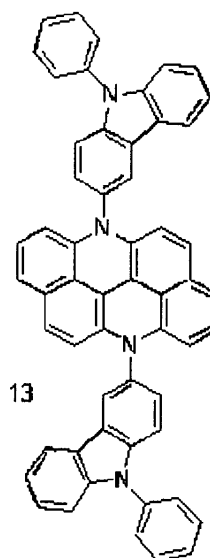
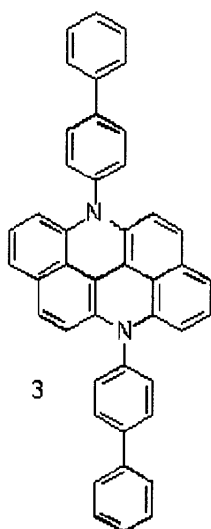
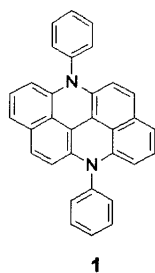
Ar_{11} は、置換または非置換の C_1-C_{20} のアルキレン基、置換または非置換の C_5-C_{20} のアリーレン基、及び置換または非置換の C_3-C_{20} のヘテロアリーレン基からなる群から選択され；

p は、1ないし10の整数であり； r は、0ないし5の整数であり； $*$ は、結合手を表す。

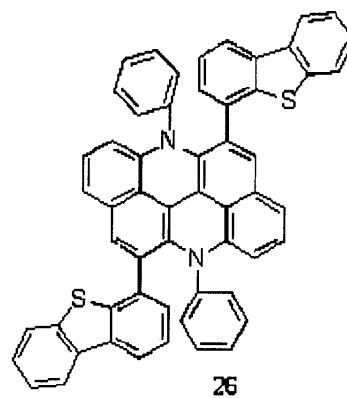
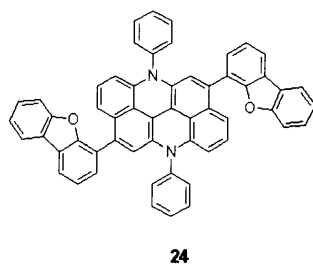
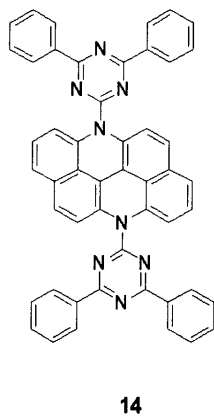
【 0 0 2 5 】

本発明の化合物の好ましいものの例には、以下のものが包含される。

【化 1 0 - 1】

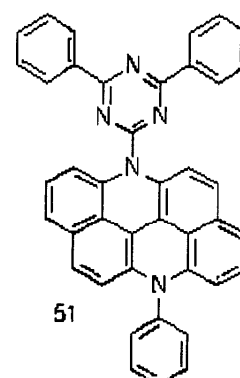
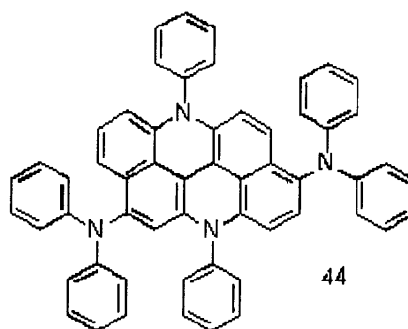
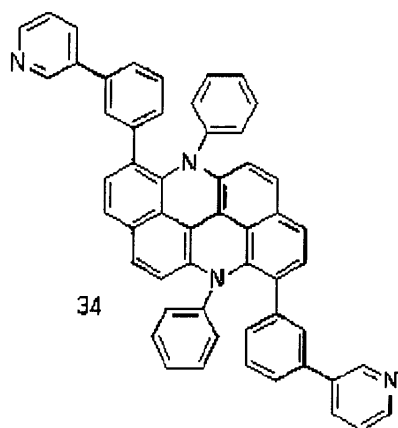


10



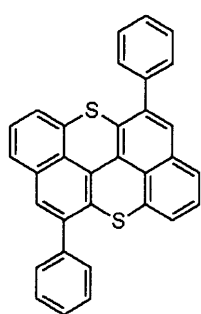
20

30

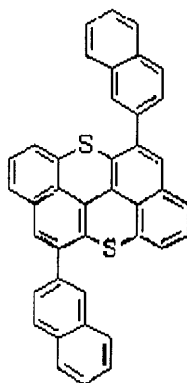


40

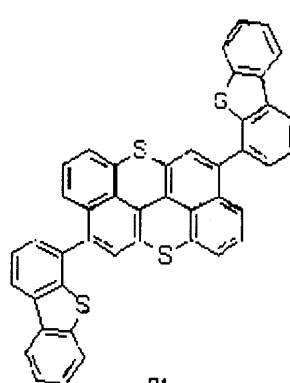
【化 10 - 2】



70

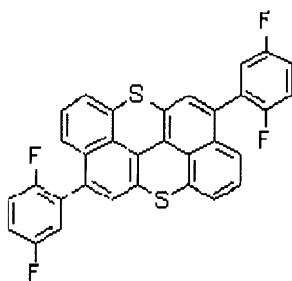


72

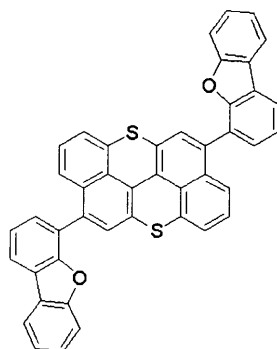


74

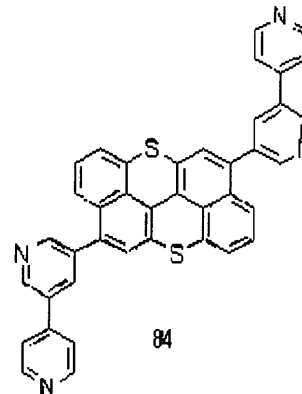
10



82

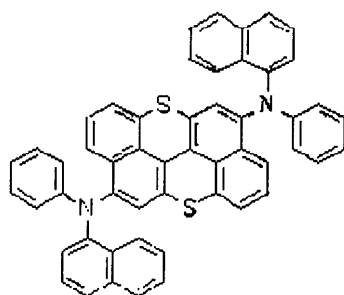


83

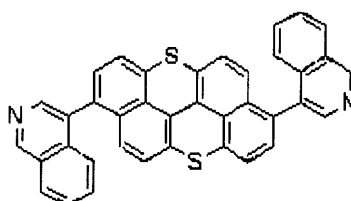


84

20



87



92

30

40

【0026】

以下、本発明の化学式で用いられた基のうち、代表的な基の定義をみれば、次の通りである(置換基を限定する炭素数は非制限的なものであって、置換基の特性を限定しない)。

【0027】

前記化学式で、非置換の C_1 - C_{60} のアルキル基は、直鎖又は分枝形であり、その非制限的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、iso-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノナニル、ドデシルなどが挙げられ、前記アルキル基のうち、1つ以上の水素原子は、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ

50

基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基やその塩、スルホン酸基やその塩、燐酸基やその塩、または C_1 - C_{10} のアルキル基、 C_1 - C_{10} のアルコキシ基、 C_2 - C_{10} のアルケニル基、 C_2 - C_{10} のアルキニル基、 C_6 - C_{16} のアリール基、または C_4 - C_{16} のヘテロアリール基で置換しうる。

【0028】

前記化学式で、非置換の C_2 - C_{60} のアルケニル基は、前記非置換のアルキル基の中間や末端に1つ以上の炭素二重結合を含有していることを意味する。例えば、エテニル、プロベニル、ブテニルなどがある。これら非置換のアルケニル基のうち、少なくとも1つ以上の水素原子は、前述した置換されたアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0029】

前記化学式で、非置換の C_2 - C_{60} のアルキニル基は、前記定義されたようなアルキル基の中間や末端に1つ以上の炭素三重結合を含有していることを意味する。例えば、アセチレン、プロピレン、フェニルアセチレン、ナフチルアセチレン、イソプロピルアセチレン、*t*-ブチルアセチレン、ジフェニルアセチレンなどがある。これらアルキニル基のうち、少なくとも1つ以上の水素原子は、前述した置換されたアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0030】

前記化学式で、非置換の C_3 - C_{60} のシクロアルキル基は、 C_3 - C_{60} の環状のアルキル基を意味し、前記シクロアルキル基のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0031】

前記化学式で、 C_1 - C_{60} の非置換のアルコキシ基とは、-OA(ここで、Aは、前述したような非置換の C_1 - C_{60} のアルキル基である)の構造を有する基であって、その非制限的な例として、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、ペントキシ、などが挙げられる。これらアルコキシ基のうち、少なくとも1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0032】

前記化学式中、非置換の C_5 - C_{60} のアリール基は、1つ以上の環を含むカルボシクリック芳香族系を意味し、2以上の環を有する場合、互いに融合されたり、単一結合などを通じて連結されうる。アリールという用語はフェニル、ナフチル、アントラセニルのような芳香族系を含む。また、前記アリール基のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0033】

置換または非置換の C_5 - C_{60} のアリール基の例としては、フェニル基、 C_1 - C_{10} のアルキルフェニル基(例えば、エチルフェニル基)、ハロフェニル基(例えば、*o*-、*m*-及び*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基)、シアノフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ピフェニル基、ハロピフェニル基、シアノピフェニル基、 C_1 - C_{10} のアルキルピフェニル基、 C_1 - C_{10} のアルコキシピフェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基、*o*-、*m*-及び*p*-クメニル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、(α , α -ジメチルベンゼン)フェニル基、(*N,N'*-ジメチル)アミノフェニル基、(*N,N'*-ジフェニル)アミノフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ハロナフチル基(例えば、フルオロナフチル基)、 C_1 - C_{10} のアルキルナフチル基(例えば、メチルナフチル基)、 C_1 - C_{10} のアルコキシナフチル基(例えば、メトキシナフチル基)、シアノナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノリル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、ピレニル基、クリセニル基、エチル-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基などが挙げられる。

【0034】

前記化学式中、 C_3 - C_{60} の非置換のヘテロアリール基は、N、O、PまたはSのうちから選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、2以上の環を有する場合、これらは互いに融合されたり、単一結合などを通じて連結されうる。非置換の C_4 - C_{60} のヘテロアリール基の例としては、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサジアゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、インドリル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ジベンゾチオフェン基などが挙げられる。また前記ヘテロアリール基のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0035】

前記化学式中、 C_5 - C_{60} の非置換のアリールオキシ基とは、 $-OA_1$ で表示される基であって、この際、 A_1 は、前記 C_5 - C_{60} のアリール基である。前記アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基などが挙げられる。前記アリールオキシ基のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0036】

前記化学式中、 C_5 - C_{60} の非置換のアリールチオ基は、 $-SA_1$ で表示される基であって、この際、 A_1 は、前記 C_5 - C_{60} のアリール基である。前記アリールチオ基の例としては、ベンゼンチオ基、ナフチルチオ基などが挙げられる。前記アリールチオ基のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0037】

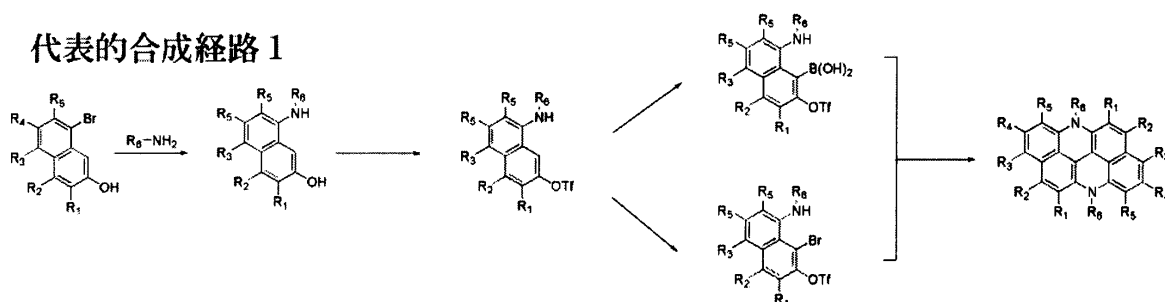
前記化学式中、非置換の C_6 - C_{60} の縮合多環基とは、1つ以上の芳香族環及び/または1つ以上の非芳香族環が互いに融合された2以上の環を含んだ置換基を意味し、全体として芳香性を有していないという点でアリール基またはヘテロアリール基と区別される。

【0038】

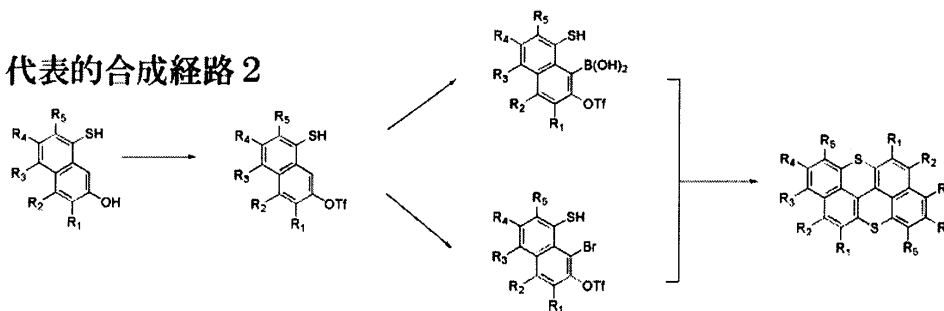
以下、本発明の化合物の代表的な合成ルートを表した。具体的な合成内容は、合成例を参考にすればよい照されたい。

【化11】

代表的合成経路1



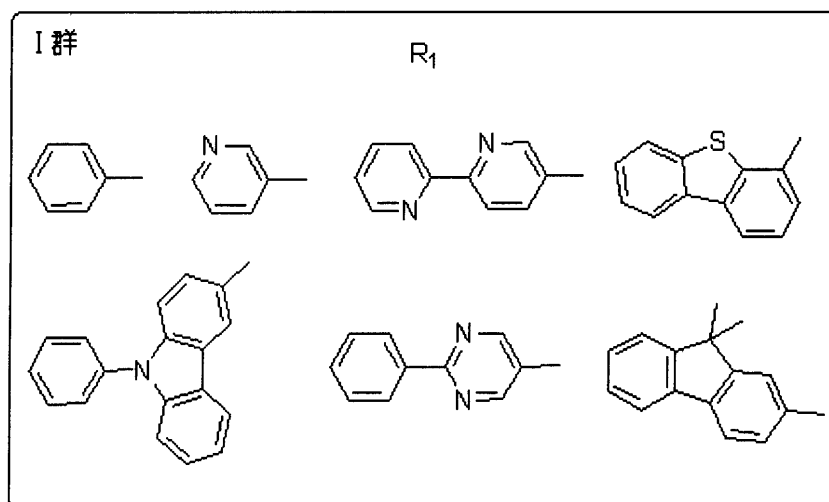
代表的合成経路2



【0039】

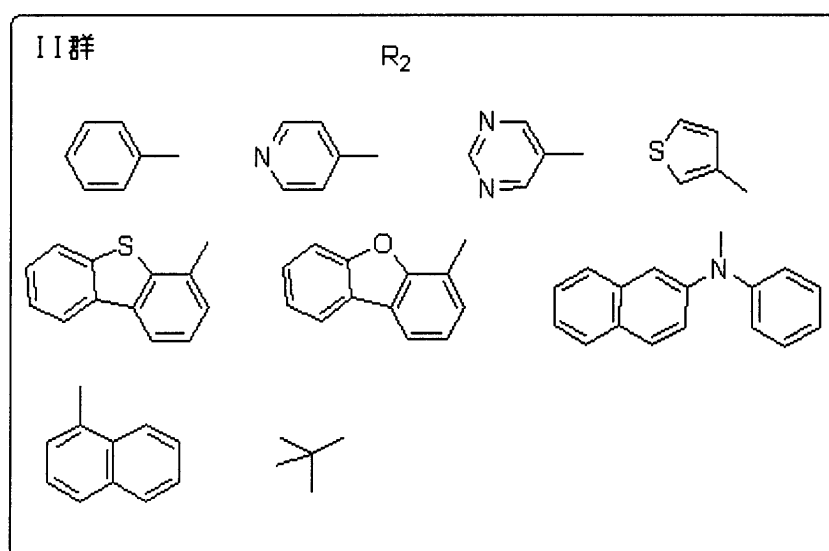
以下、前記合成ルートでのそれぞれの置換基に該当する例示的な置換基の種類を化学式で表す。

【化 1 2】



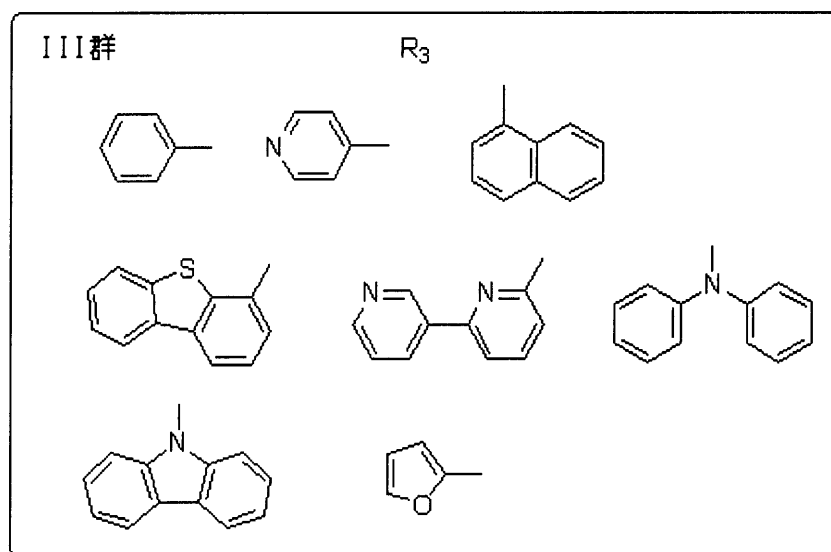
10

【化 1 3】



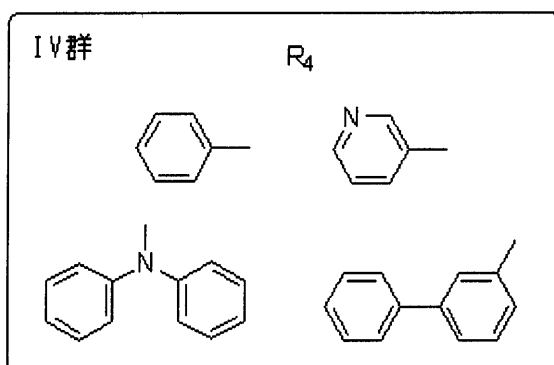
30

【化 1 4】



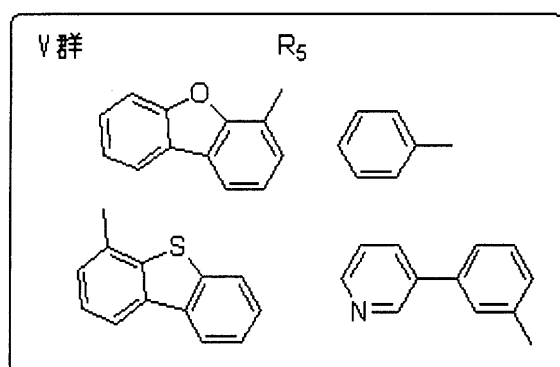
10

【化 1 5】



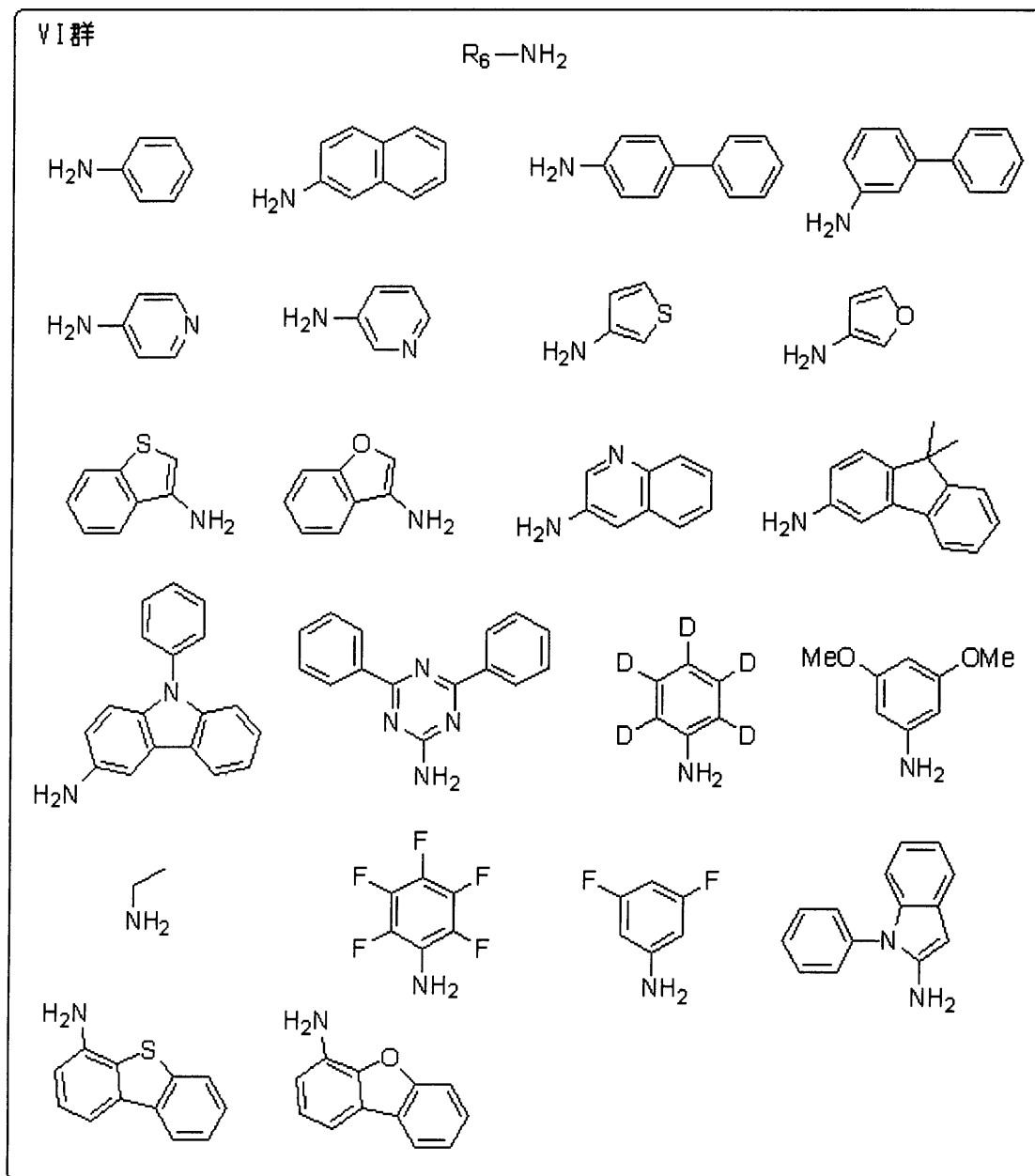
20

【化 1 6】



40

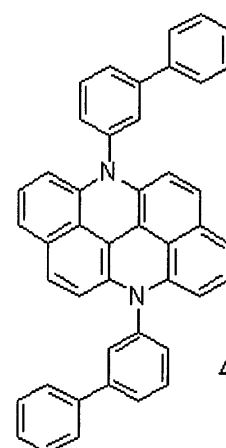
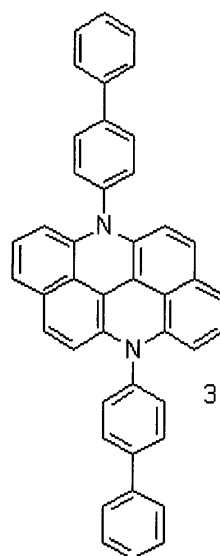
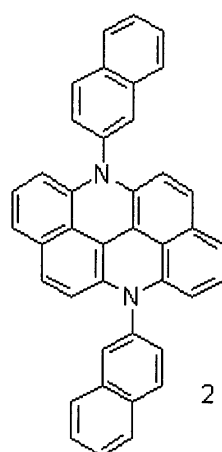
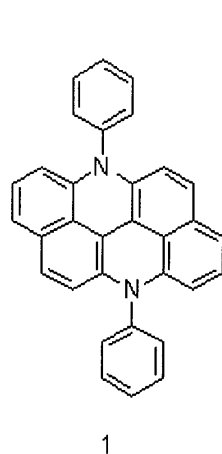
【化 17】



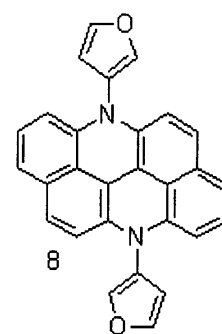
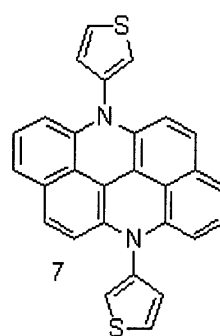
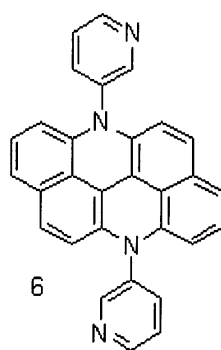
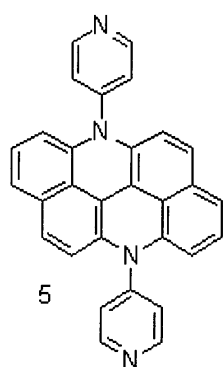
【0040】

以下、本発明の前記化合物の具体的な例として、下記化合物1ないし126が挙げられる。しかし、本発明の化合物が、これら化合物に限定されるものではない。

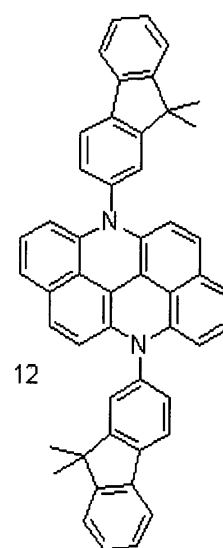
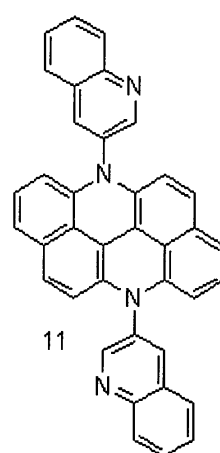
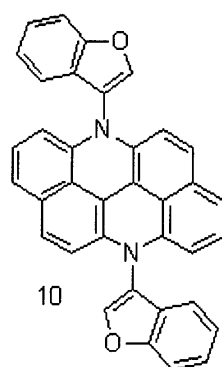
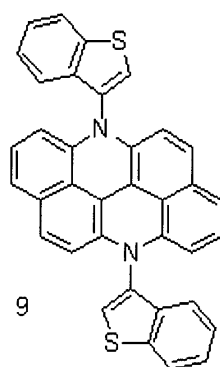
【化 18 - 1】



10



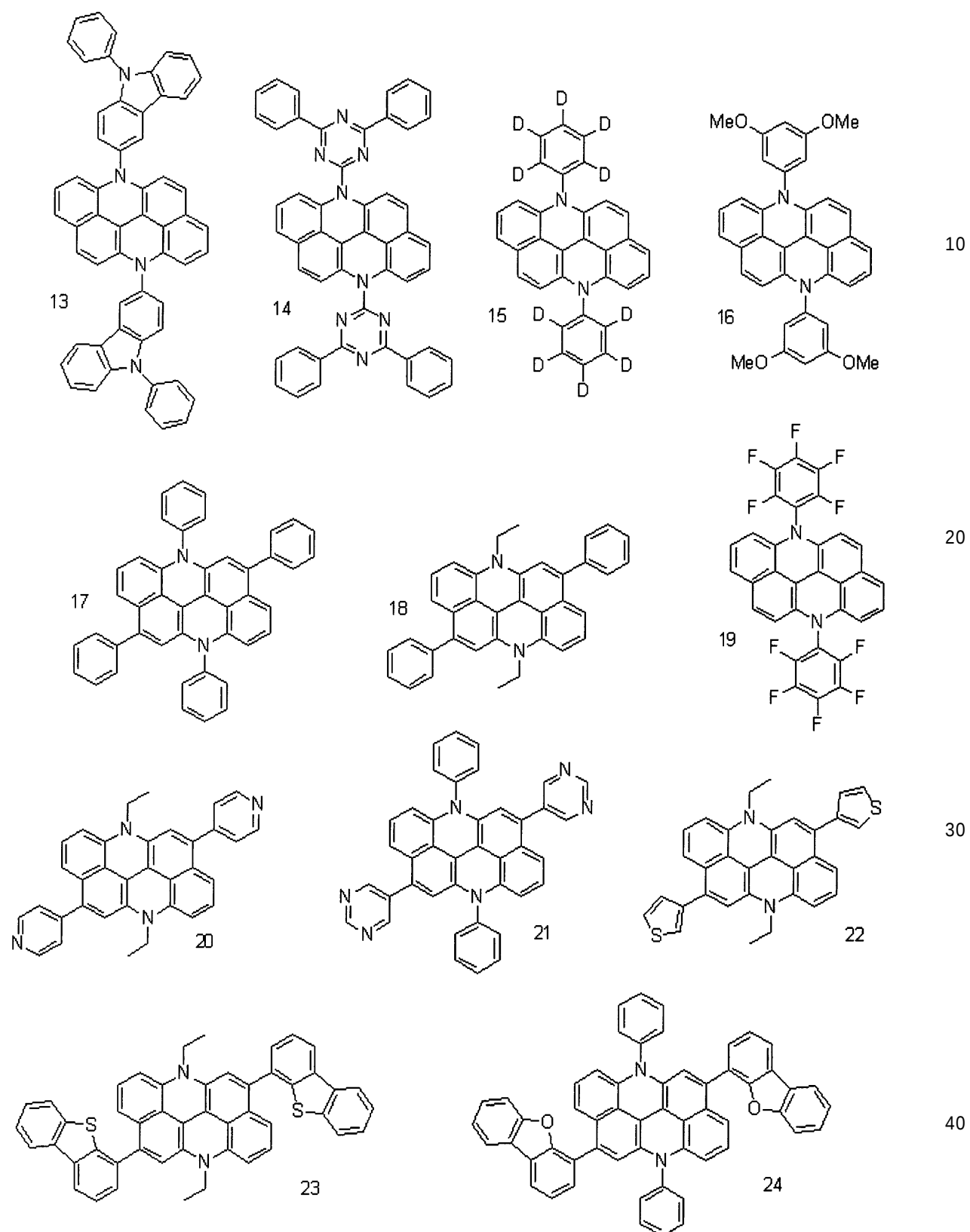
20



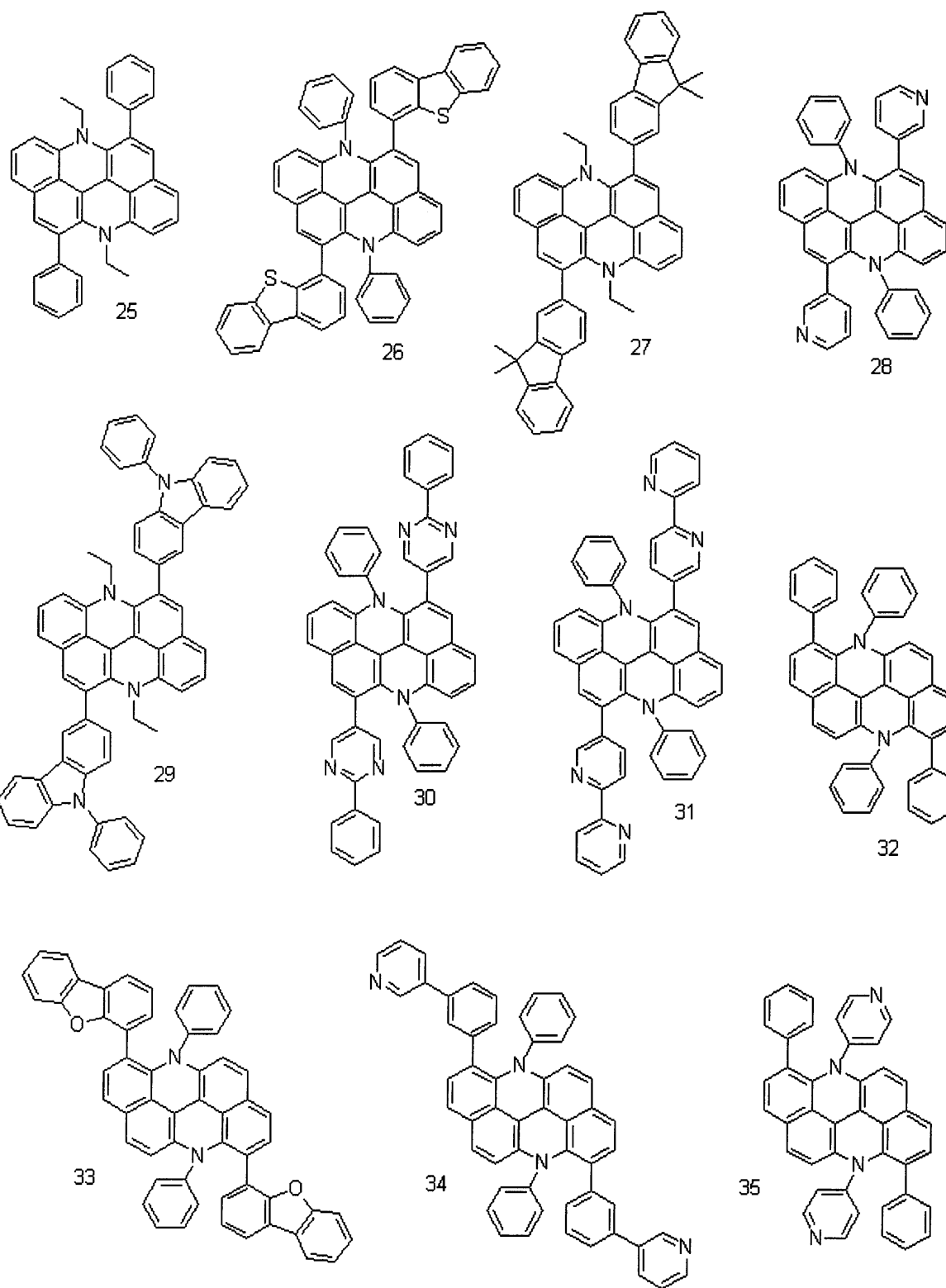
30

40

【化 18 - 2】



【化 1 8 - 3】



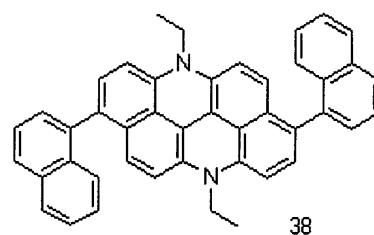
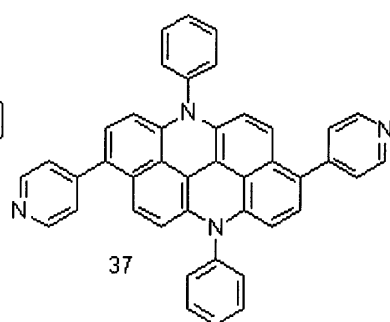
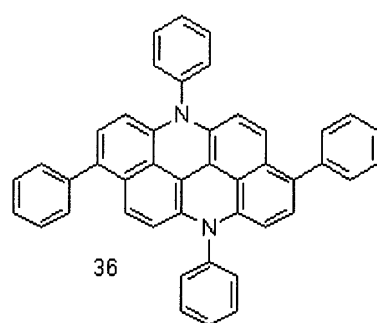
10

20

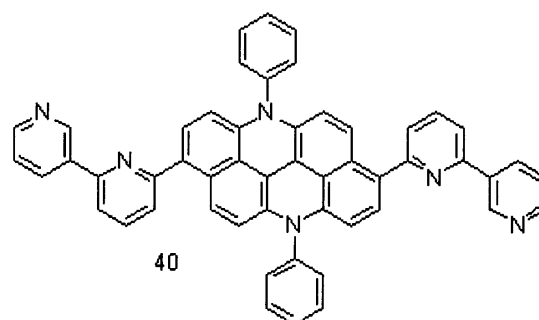
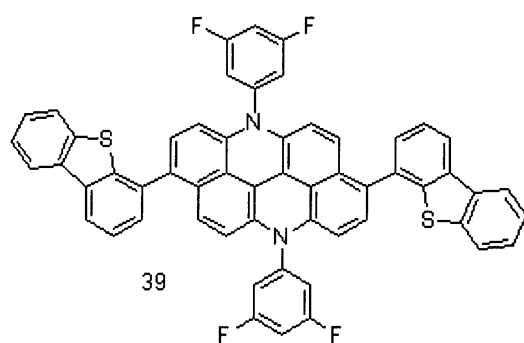
30

40

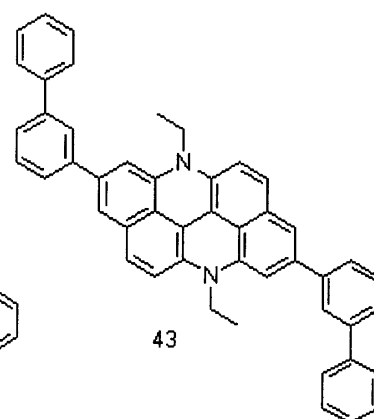
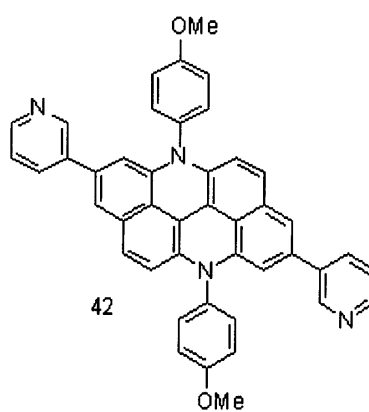
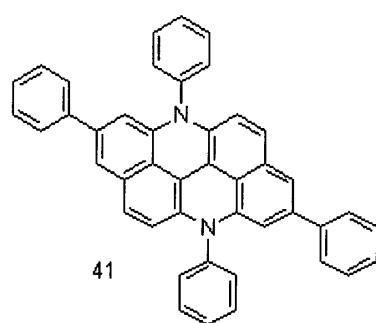
【化 18 - 4】



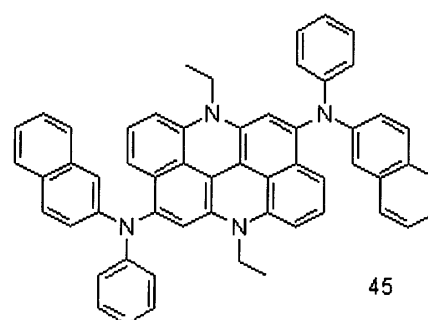
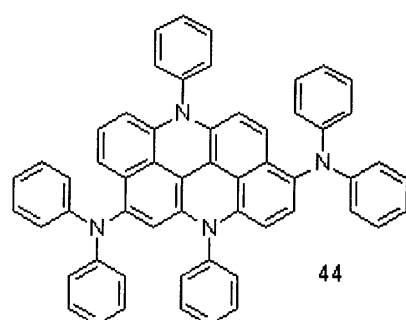
10



20

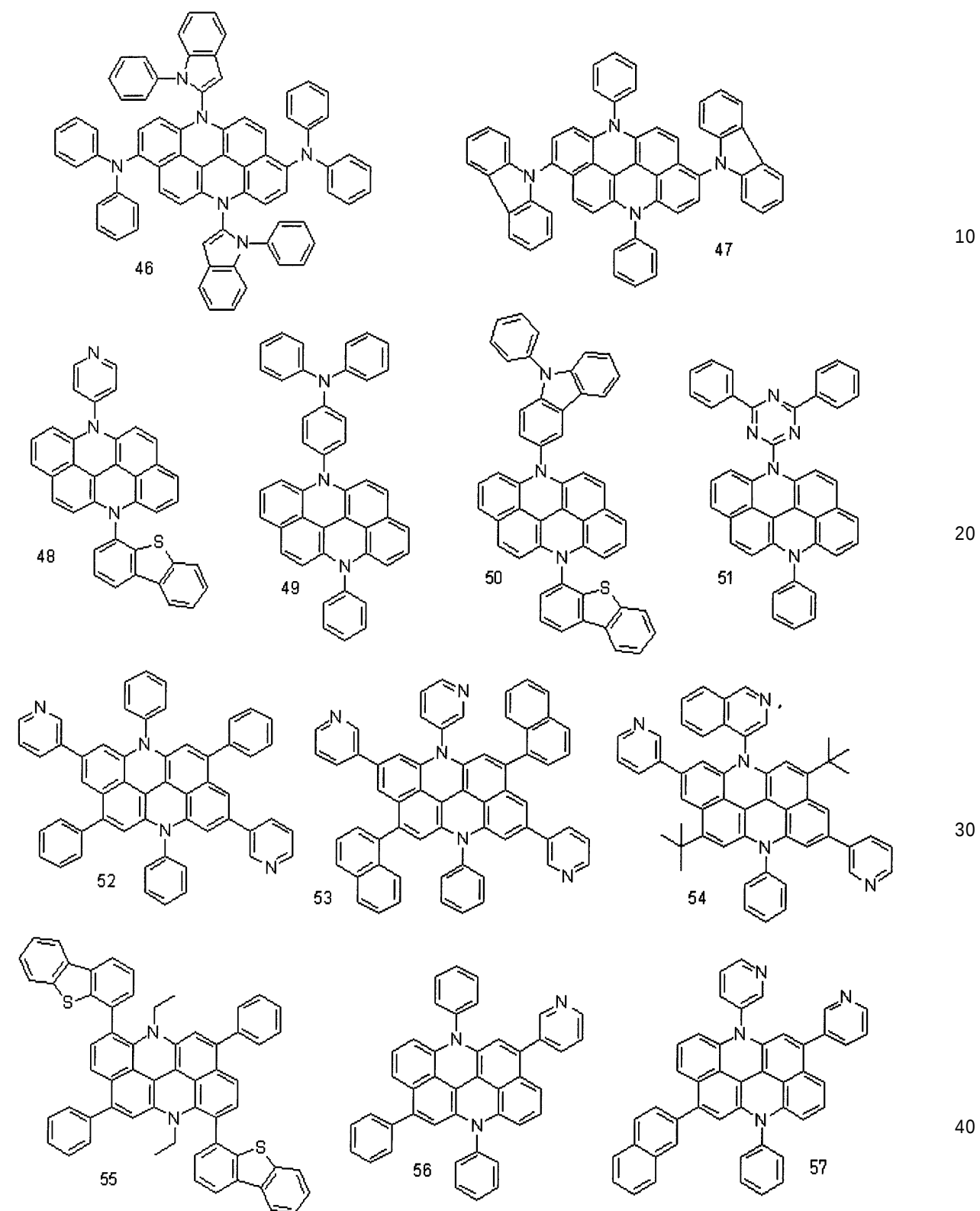


30

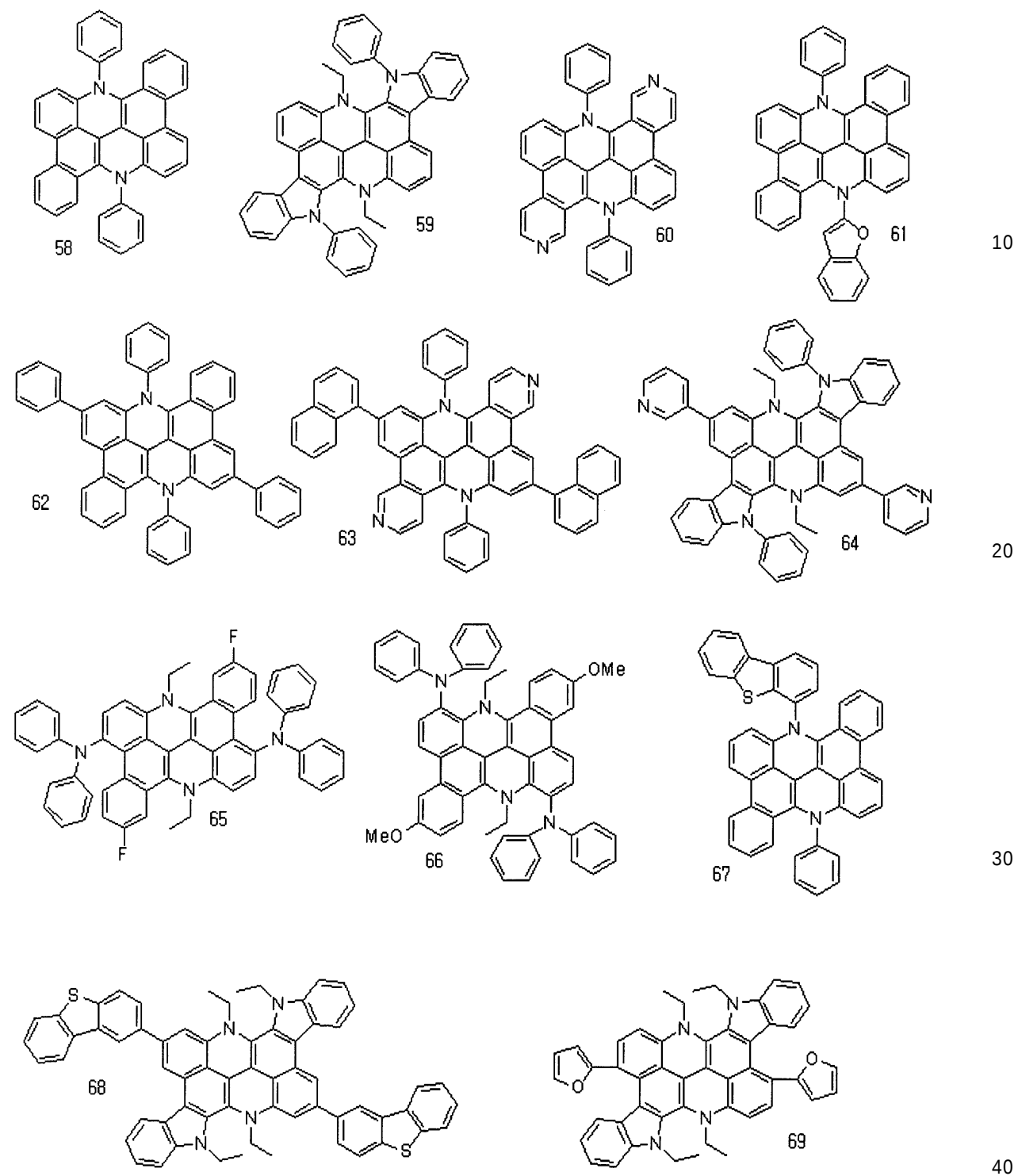


40

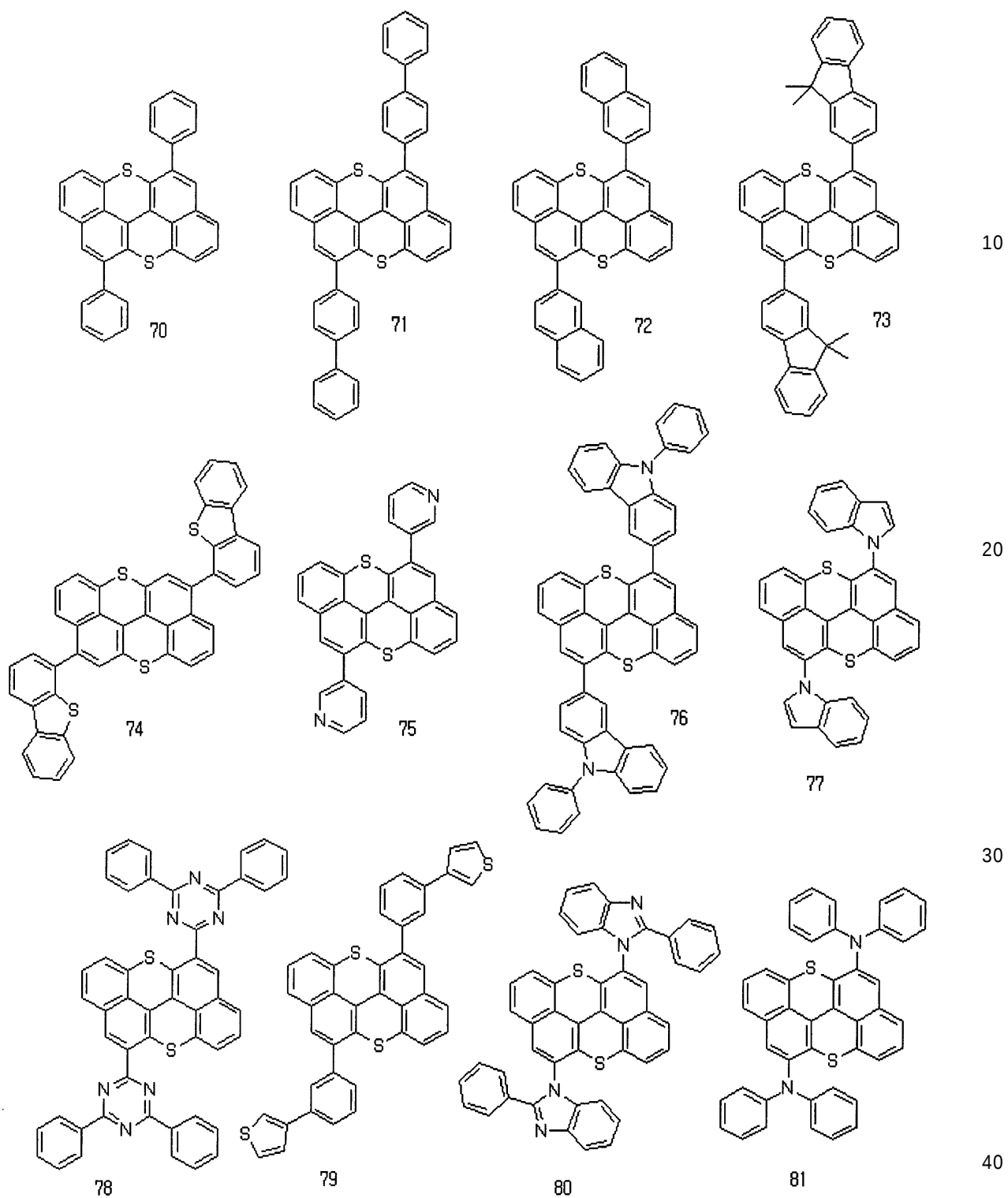
【化 18 - 5】



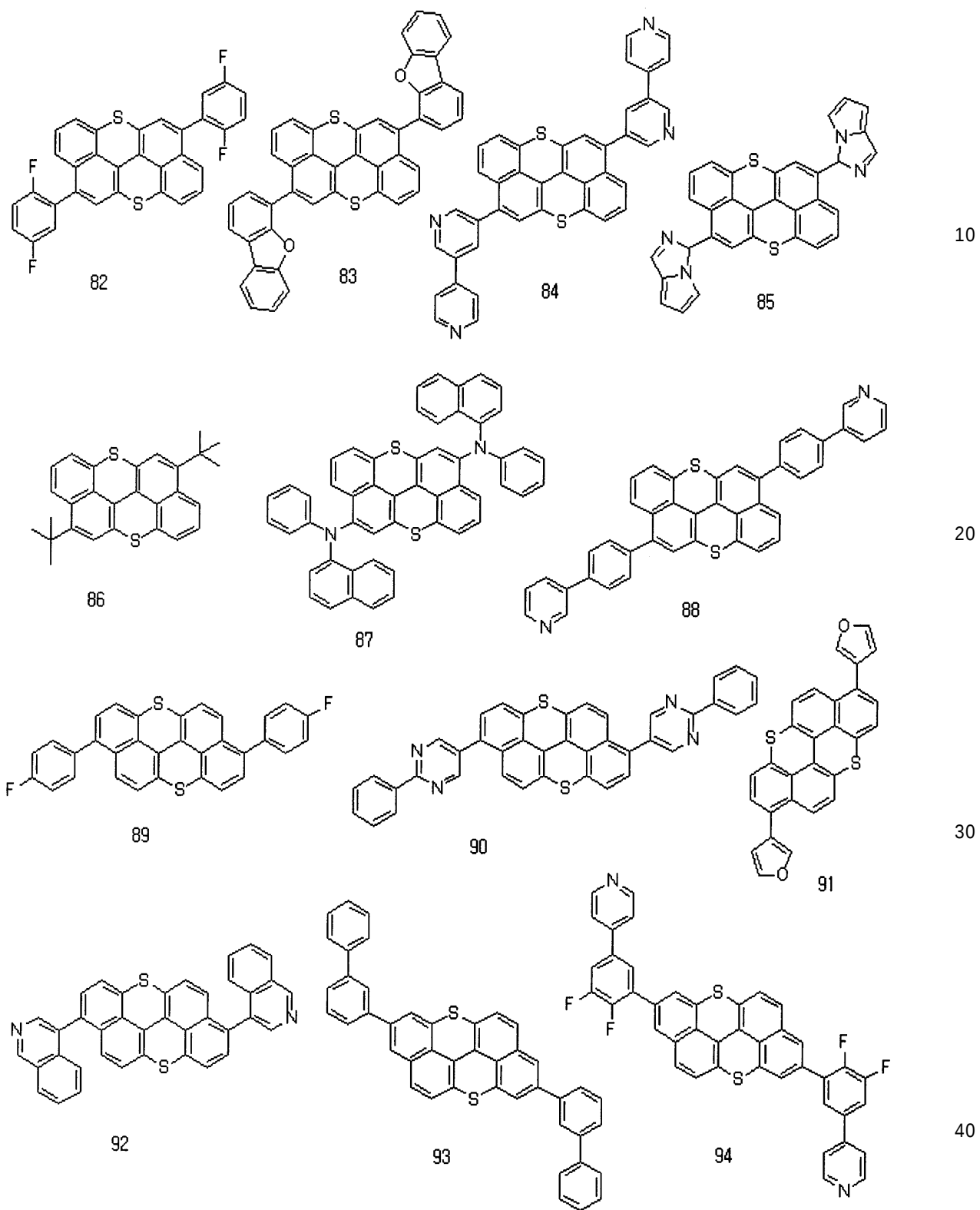
【化 18 - 6】



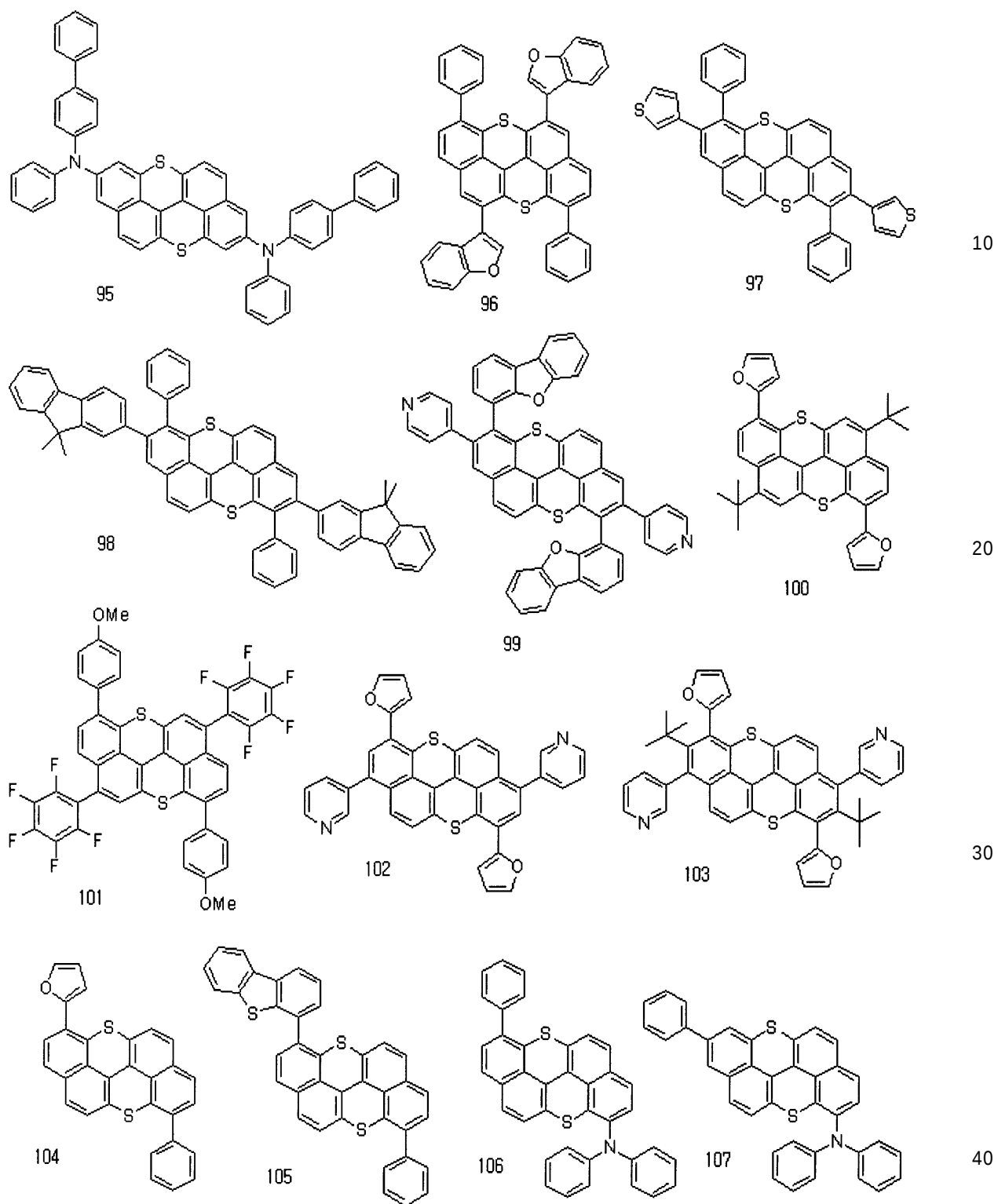
【化 18 - 7】



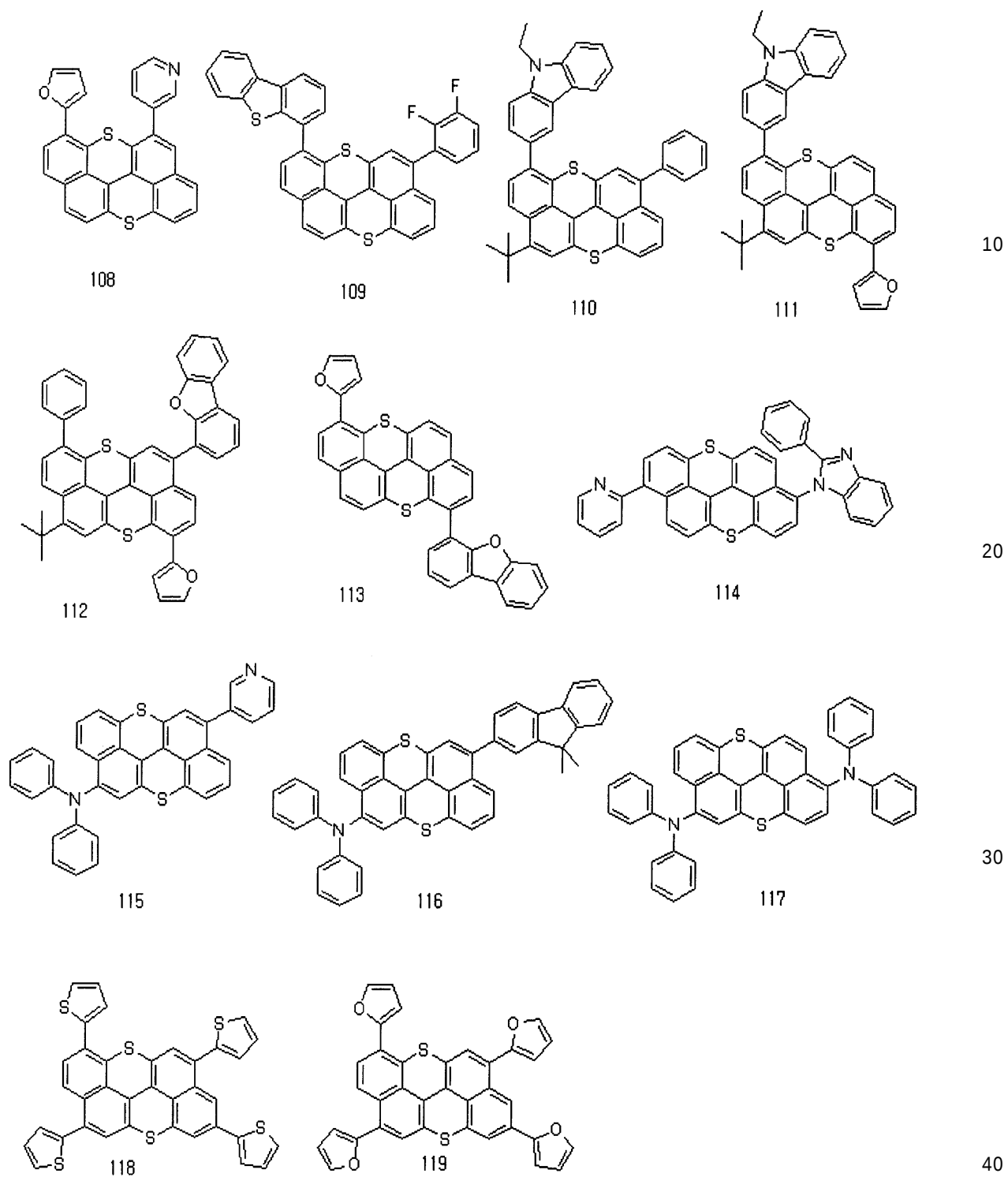
【化 18 - 8】



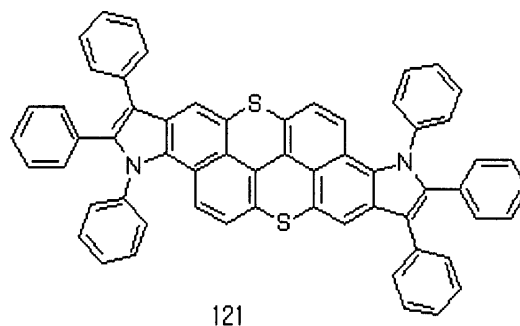
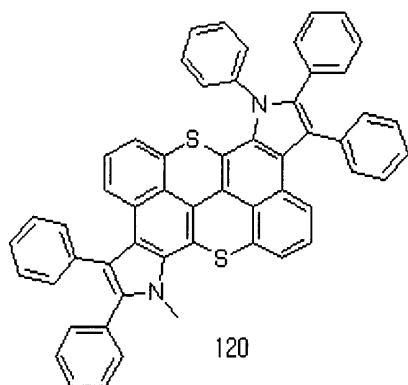
【化 18 - 9】



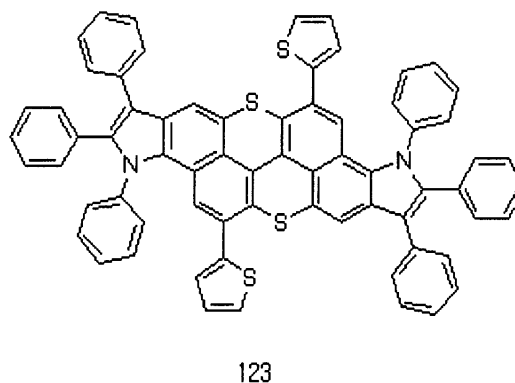
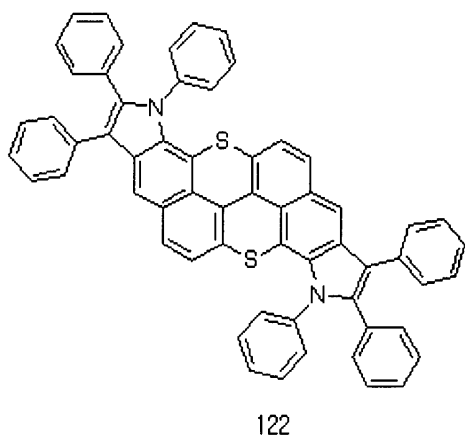
【化 18 - 10】



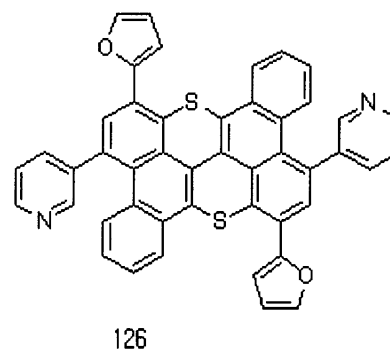
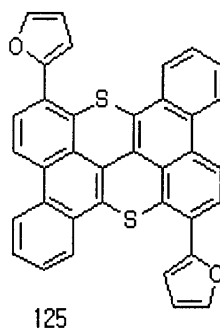
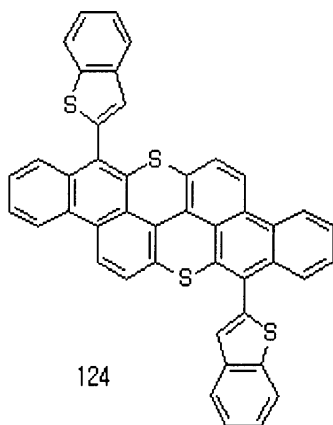
【化 18 - 11】



10



20



30

【0041】

本発明の一具現例による有機発光素子は、第1電極;第2電極;及び前記第1電極及び第2電極間に介在された有機層を備え、前記有機層は、前記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物を含む第1層を含む。

40

【0042】

前記第1層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入及び正孔輸送能を同時に有する機能層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入及び電子輸送能を同時に有する機能層でありうる。

【0043】

または、前記第1層が発光層であり、前記化学式(1)で表示される化合物は蛍光ホストまたは蛍光ドープントとして用いられる。

【0044】

本発明の一具現例によれば、前記有機層は、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層を含み

50

、前記第1層は、発光層であり、前記発光層は公知のアントラセン化合物、アリールアミン化合物またはスチリル化合物をさらに含む。前記アントラセン化合物、アリールアミン化合物またはスチリル化合物のうち、1つ以上の水素原子は、前述した C_1 - C_{60} のアルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。前記アリールアミンは、 C_5 - C_{60} のアリールアミン基を意味する。

【0045】

本発明の一具現例による有機発光素子の有機層は、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層を含み、前記第1層は、発光層であり、前記発光層は、公知の燐光化合物をさらに含む。

【0046】

本発明の一具現例による有機発光素子の第1層は青色発光層でありうる。前記有機発光素子の第1層が青色発光層である場合、前記化学式(1)の化合物は青色ホストとして用いられる。

【0047】

一方、前記第1電極はアノードであり、前記第2電極はカソードであるが、これと反対の場合ももちろん可能である。

例えば、本発明の一具現例による有機発光素子は、第1電極/正孔注入層/発光層/第2電極、第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/第2電極または、第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極の構造を有することができる。または、前記有機発光素子は、第1電極/正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する単一膜/発光層/電子輸送層/第2電極または、第1電極/正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する単一膜/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極の構造を有することができる。または、前記有機発光素子は、第1電極/正孔輸送層/発光層/電子注入及び電子輸送能を同時に有する単一膜/第2電極、第1電極/正孔注入層/発光層/電子注入及び電子輸送能を同時に有する単一膜/第2電極、または、第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入及び電子輸送能を同時に有する単一膜/第2電極の構造を有することができる。

【0048】

本発明の一具現例による有機発光素子は前面発光型、背面発光型など多様な構造で適用可能である。

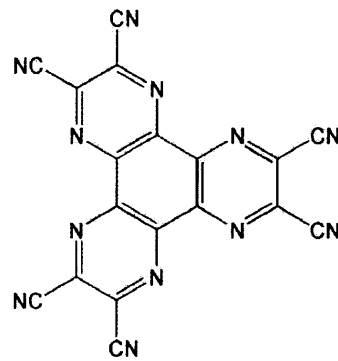
【0049】

本発明の一具現例による有機発光素子の前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入層及び正孔輸送能を同時に有する機能層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層またはこれらのうち、2つ以上の組み合わせをさらに含むが、これに制限されるものではない。前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または、前記正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層のうち、少なくとも1つは、本発明の一具現例によるヘテロ環化合物、公知の正孔注入材料及び公知の正孔輸送材料以外に、膜の伝導率などを向上させるために電荷生成物質をさらに含む。

【0050】

前記電荷生成物質は、例えば、p-ドーパントでありうる。前記p-ドーパントの非制限的な例としては、テトラシアノキノンジメタン(TCNQ)及び2,3,5,6-テトラフルオロ-テトラシアノ-1,4-ベンゾキノンジメタン(F4TCNQ)のようなキノン誘導体;タングステン酸化物及びモリブデン酸化物のような金属酸化物;及び下記化合物100のようなシアノ基-含有化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【化 19】



100

10

【0051】

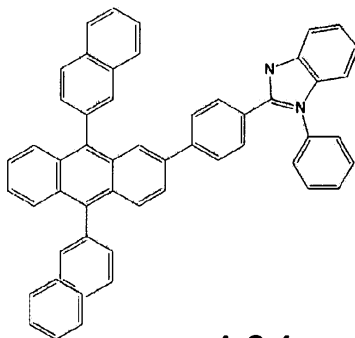
前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または、前記正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層が前記電荷生成物質をさらに含む場合、前記電荷-生成物質は、前記層中に均一に分散されたり、または不均一に分布されるなど多様な変形が可能である。

【0052】

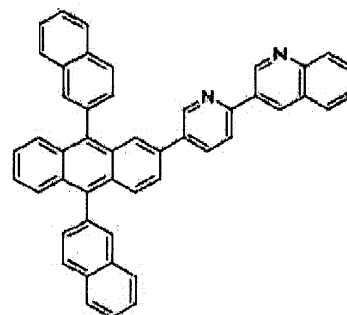
本発明の一具現例による有機発光素子の電子輸送層は電子輸送性有機化合物及び金属含有物質を含みうる。前記電子輸送性有機化合物の非制限的な例としては、ADN(9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン);及び下記化合物101及び102のようなアントラセン系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【化 20】



101



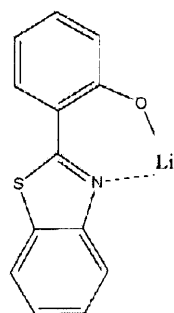
102

30

【0053】

前記金属含有物質は、Li錯体を含みうる。前記Li錯体の非制限的な例としては、リチウムキノレート(LiQ)または下記化合物103などが挙げられる:

【化 21】



103

40

【0054】

50

以下、本発明による有機発光素子の製造方法を図1に図示された有機発光素子を参照して説明する。図1の有機発光素子は基板、第1電極(アノード)、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び第2電極(カソード)を備えている。

【0055】

まず、基板上に高い仕事関数を有する第1電極用物質を蒸着法またはスパッタリング法などによって形成して第1電極を形成する。前記第1電極はアノードまたはカソードでありうる。ここで、基板としては、通常の有機発光素子で用いられる基板を用いるが、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。第1電極用物質としては、伝導性に優れた酸化インジウム錫(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、Al、Ag、Mgなどが用いられ、透明電極または反射電極で形成されうる。

10

【0056】

次いで、前記第1電極上部に真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法(Langmuir-Blodgett)のような多様な方法を用いて正孔注入層(HIL)を形成しうる。

【0057】

真空蒸着法によって正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性などによって異なるが、一般的に蒸着温度100ないし500、真空度 10^{-8} ないし 10^{-3} torr、蒸着速度0.01ないし100 /secの範囲で適切に選択することが望ましい。

【0058】

20

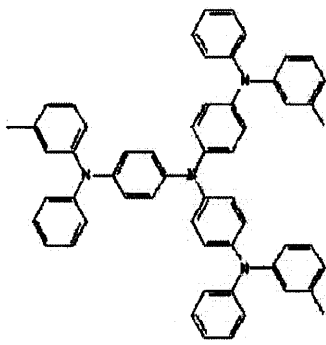
スピンコーティング法によって正孔注入層を形成する場合、そのコーティング条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性によって異なるが、約2000rpmないし5000rpmのコーティング速度、コーティング後溶媒の除去のための熱処理温度は、約80 ないし200 の温度範囲で適切に選択することが望ましい。

【0059】

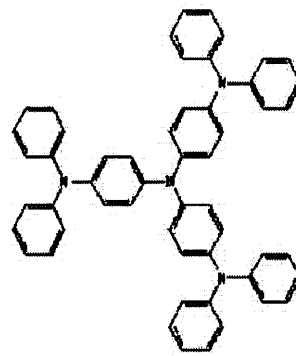
前記正孔注入層物質としては、公知の正孔注入材料が用いられるが、例えば、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、m-MTDATA[4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine]、NPB(N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine))、TDATA、2T-NATA、Pani/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸)、PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):ポリ(3,4-エチレンオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート))、Pani/CSA(Polyaniline/Camphorsulfonic acid:ポリアニリン/カンファースルホン酸)またはPANI/PSS(Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):ポリアニリン)/ポリ(4-スチレンスルホネート))などが用いられるが、これらに限定されない。

30

【化 2 2】

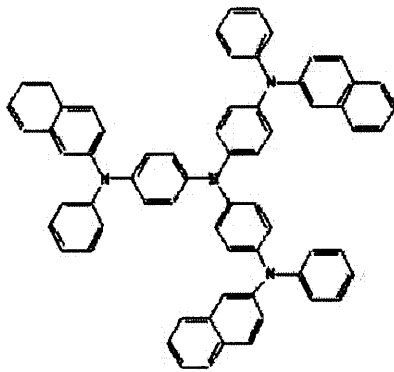


m-MTDATA



TDATA

10



2T-NATA

20

【0060】

前記正孔注入層の厚さは、約100 ないし10000 、望ましくは、100 ないし1000 でありうる。前記正孔注入層の厚さが前記範囲を満足する場合、駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔注入特性が得られる。

30

【0061】

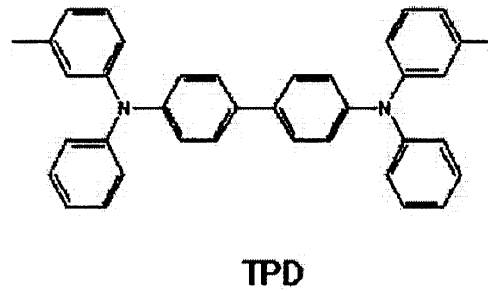
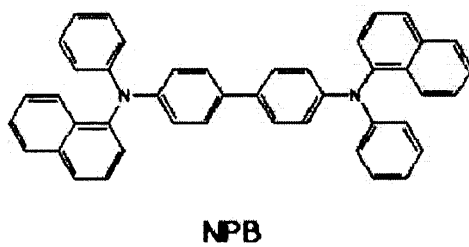
次いで、前記正孔注入層上に真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法のような多様な方法を用いて正孔輸送層(HTL)を形成しうる。真空蒸着法及びスピンコーティング法によって正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件及びコーティング条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

【0062】

前記正孔輸送層物質は、前記化学式(1)の化合物または公知の正孔輸送層物質が用いられるが、例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、NPB、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)などの芳香族縮合環を有するアミン誘導体などを使用しうる。

40

【化 2 3】



10

【0063】

前記正孔輸送層の厚さは、約50 ないし1000 、望ましくは、100 ないし600 でありうる。前記正孔輸送層の厚さが前述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに優秀な正孔輸送特性が得られる。

【0064】

次いで、前記正孔輸送層上に真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法のような方法を用いて発光層(EML)を形成しうる。真空蒸着法及びスピンコーティング法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

20

【0065】

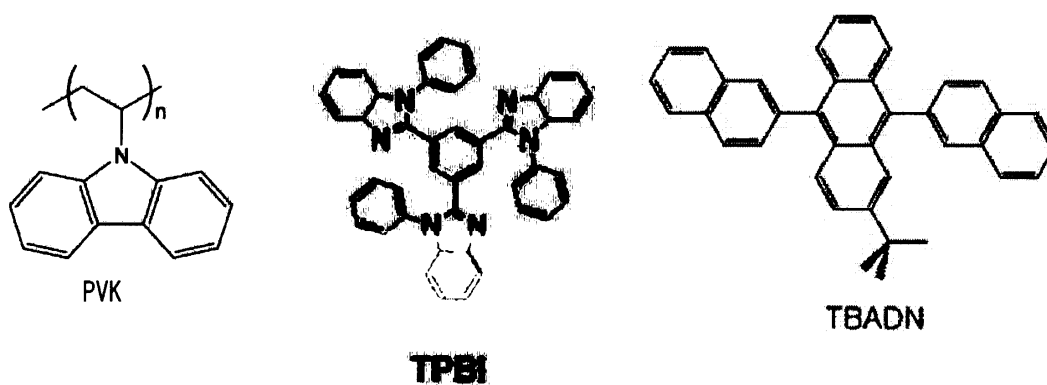
前記発光層は、前述したような化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物を含みうる。例えば、化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物はホストまたはドーパントとして用いられる。前記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物以外に、発光層は、公知の多様な発光物質を用いて形成できるが、公知のホスト及びドーパントを用いて形成しても良い。前記ドーパントの場合、公知の蛍光ドーパント及び公知の燐光ドーパントをいずれも使用しうる。

【0066】

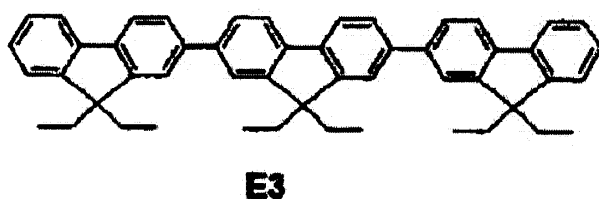
例えば、公知のホストとしては、Alq3、CBP(4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル)、PVK(ポリ(n-ピニールカルバゾール))、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(ADN)、TPBI(1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene))、TBADN(3-tert-ブチル-9,10-ジ(ナフト-2-イル)アントラセン)、E3、DSA(ジスチリルアリーレン)などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

30

【化 2 4】



10

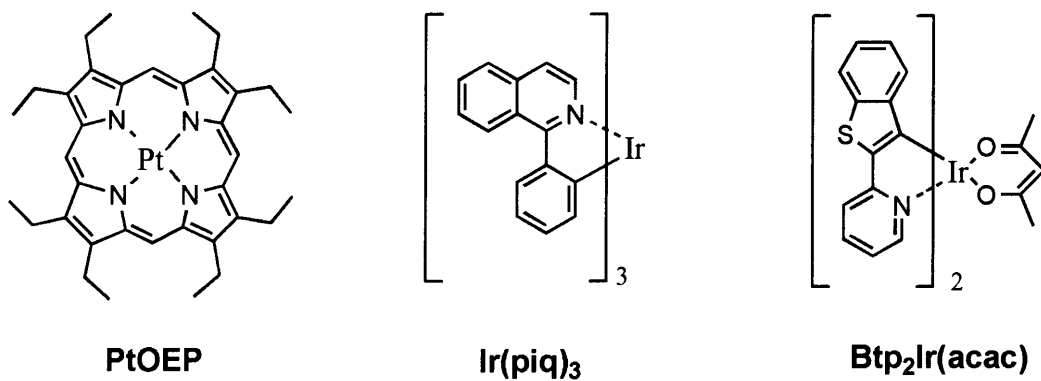


20

【 0 0 6 7】

一方、公知の赤色ドーパントとしてPtOEP、Ir(piq)₃、Btp₂Ir(acac)、DCJTBなどが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【化 2 5】

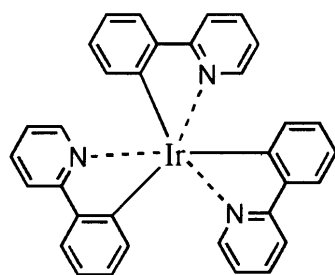
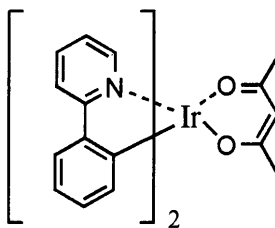
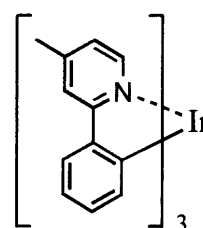


30

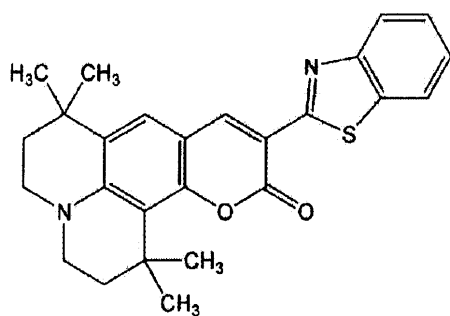
【 0 0 6 8】

また、公知の緑色ドーパントとして、Ir(ppy)₃ (ppy=フェニルピリジン)、Ir(ppy)₂(acac)、Ir(mppy)₃、C545Tなどが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【化 2 6】

**Ir(ppy)₃****Ir(ppy)₂(acac)****Ir(mpyp)₃**

10

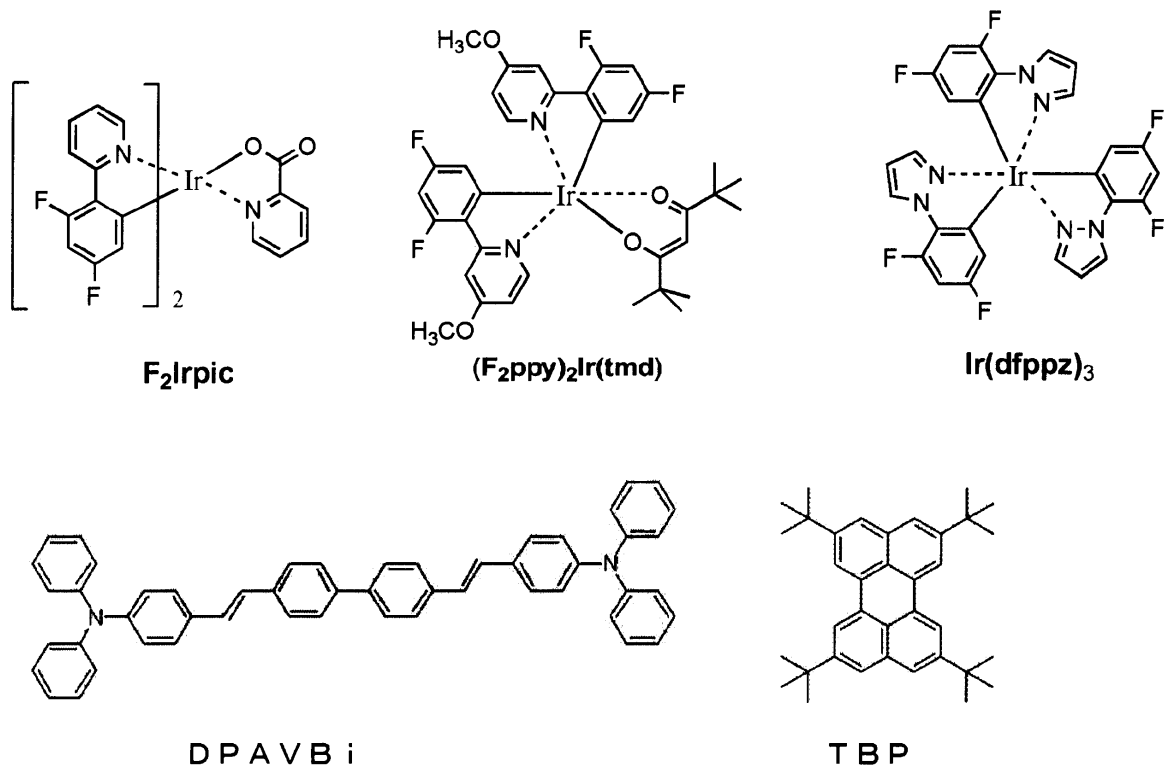
**C 5 4 5 T**

20

【 0 0 6 9】

一方、青色ドーパントとして公知の青色ドーパントである F_2Irpic 、 $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$ 、 $Ir(dfppz)_3$ 、*ter*-フルオレン(*fluorene*)、4,4'-ビス(4-ジフェニルアミノスチリル)ビフェニル(DPAVB_i)、2,5,8,11-テトラ-*t*-ブチルペリレン(TBP)などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【化 27】



10

20

【0070】

前記ドーパントの含有量は、発光層形成材料100重量部(すなわち、ホストとドーパントとの総重量は、100重量とする)を基準として0.1ないし20重量部、特に0.5~12重量部であることが望ましい。ドーパントの含有量が前記範囲を満足するならば、濃度消光現象が実質的に防止されうる。

【0071】

前記発光層の厚さは、約100 ないし1000 、望ましくは、200 ないし600 でありうる。前記発光層の厚さが前記範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに優秀な発光特性が得られる。

【0072】

発光層が燐光ドーパントを含む場合、三重項励起子または正孔が電子輸送に拡散される現象を防止するために、正孔阻止層(HBL)を発光層上に形成しうる(図1には、図示されていない)。この際、使用可能な正孔阻止層物質は、特に制限されず、公知の正孔阻止層物質のうちから任意に選択して利用しうる。例えば、オキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、Balq、BCPなどが用いられる。

【0073】

前記正孔阻止層の厚さは、約50 ないし1000 、望ましくは、100 ないし300 でありうる。前記正孔阻止層の厚さが前記範囲である場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、三重項励起子または正孔の電子輸送層への拡散防止が可能である。

【0074】

次いで、電子輸送層(ETL)を真空蒸着法、またはスピンコーティング法、キャスト法などの多様な方法を用いて形成する。真空蒸着法及びスピンコーティング法により電子輸送層を形成する場合、その条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

【0075】

前記電子輸送層物質は、前述したような化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物であ

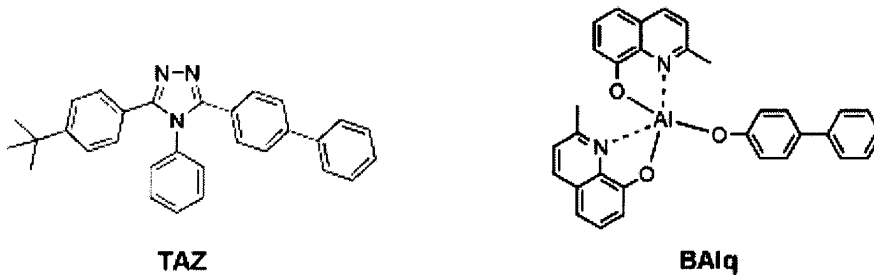
30

40

50

りうる。または公知の電子輸送層形成材料のうちから任意に選択されうる。例えば、その例としては、キノリン誘導体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)、TAZ、BAIqのような公知の材料を使用できるが、これらに限定されるものではない。

【化28】



10

【0076】

前記電子輸送層の厚さは、約100 ないし1000 、望ましくは、100 ないし500 でありうる。前記電子輸送層の厚さが前述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子輸送特性が得られる。

【0077】

また、電子輸送層上に陰極から電子の注入を容易にする機能を有する物質である電子注入層(EIL)が積層されうる。

20

【0078】

電子注入層としては、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaOのような電子注入層形成材料として公知の任意の物質が用いられる。前記電子注入層の蒸着条件及びコーティング条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

【0079】

前記電子注入層の厚さは、約1 ないし100 、望ましくは、5 ないし90 でありうる。前記電子注入層の厚さが前述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子注入特性が得られる。

30

【0080】

最後に、電子注入層上に真空蒸着法やスパッタリング法などの方法を用いて第2電極を形成しうる。前記第2電極はカソードまたはアノードとして用いられる。前記第2電極形成用物質としては、低い仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を使用しうる。具体例としては、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などが挙げられる。また、前面発光素子を得るためにITO、IZOを用いた透明カソードを用いてもよい。

【0081】

本発明による有機発光素子は、多様な形態の平板表示装置、例えば、受動マトリックス有機発光表示装置及び能動マトリックス有機発光表示装置に備えられうる。特に、能動マトリックス有機発光表示装置に備えられる場合、基板側に備えられた第1電極は、画素電極として薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電氣的に連結されうる。また、前記有機発光素子は両面に画面を表示する平板表示装置に備えられうる。

40

【0082】

また、本発明の一具現例による有機発光素子の有機層が複数個の有機層からなる場合、前記有機層の1つ以上の層は、前記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物を用いて蒸着方法で形成するか、または溶液で製造された化学式(1)の化合物をコーティングする湿式方法でも形成されうる。

【0083】

50

[実施例]

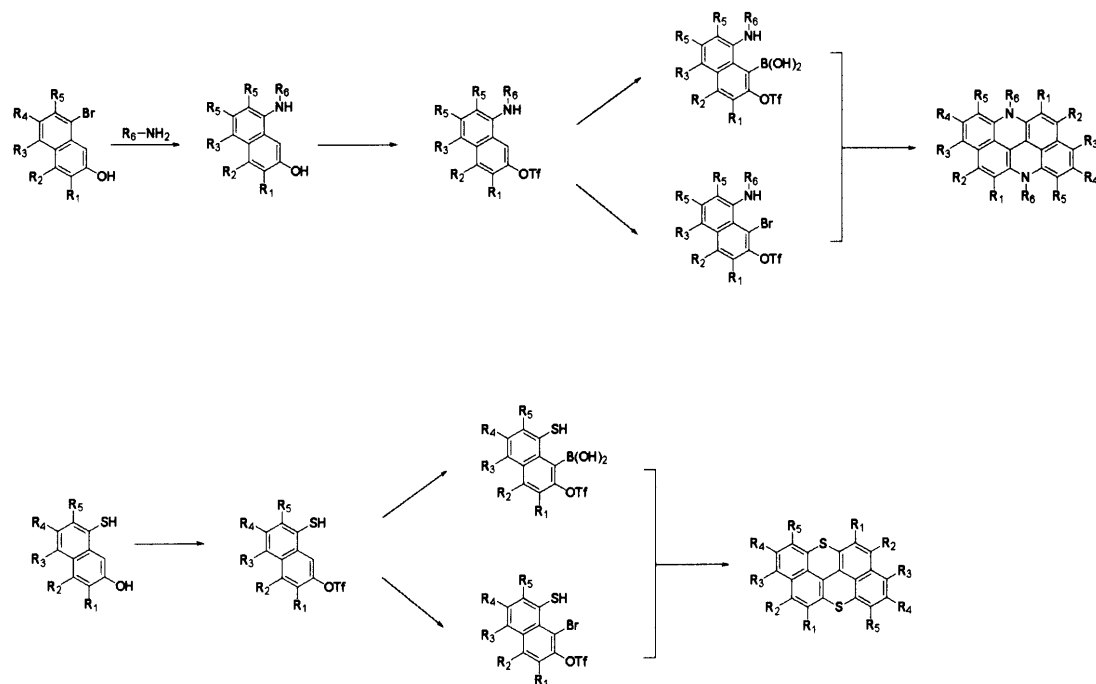
以下、本発明の化合物1、14、24、70及び83の望ましい合成例及び実施例を具体的に示すが、本発明が下記実施例に限定されることを意味するものではない。

【0084】

<代表合成経路>

下記合成経路のいずれかにより、各化合物を合成した。

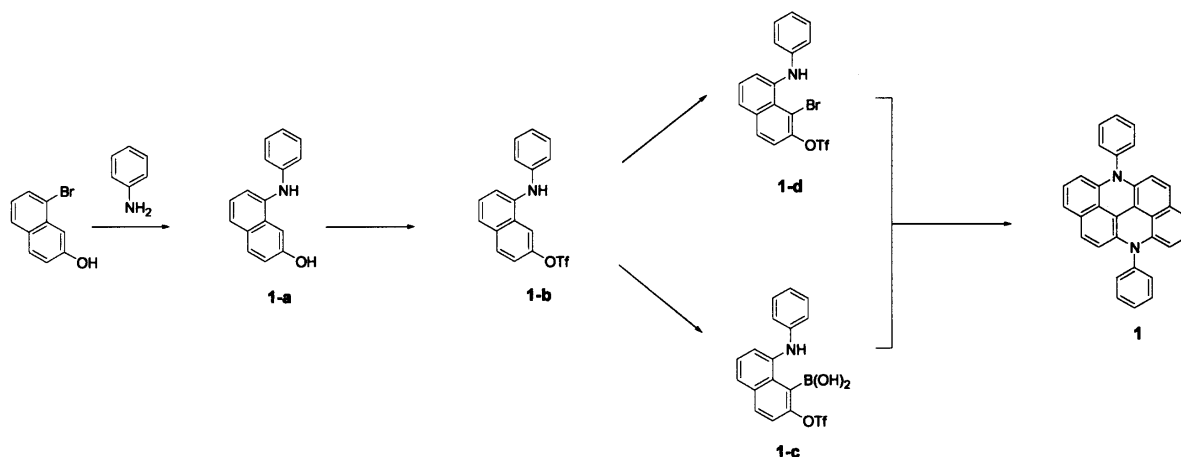
【化29】



【0085】

合成例1. 化合物1の合成

【化30】



【0086】

中間体1-aの合成

8-プロモ-ナフタレン-2-オール10.0g(44.83mmol)をトルエン100mLに溶かした後、アニリン5g(53.79mmol)、及びナトリウム-tert-ブトキシド6.5g(67.24mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)3.3g(3.59mmol)を入れて120℃で18時間攪拌した。反応が完了した後、トルエンを減圧蒸留して除去した後、蒸留水50.0mLを入れて、メチレンクロライド70.0mLずつ3回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥

し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体1-a 9.8g(41.65mmol、収率92.9%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{16}H_{13}NO$:M+236.10

【0087】

中間体1-bの合成

中間体1-a 8.0g(34.00mmol)を80mLジクロロメタンに溶かした後、無水トリフルオロメタンスルホン酸(Trifluoromethanesulfonic anhydride)6.1mL(36.26mmol)とトリエチルアミン5.7mL(40.87mmol)を入れて4時間攪拌した。反応が完了した後、蒸溜水20.0mLを入れて反応を終了した。メチレンクロライド各50.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体1-b 11.5g(31.31mmol、収率92.1%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{12}F_3NO_3S$:M+368.05

【0088】

中間体1-cの合成

窒素充填されたフラスコにリチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O)10.2mL(20.43mmol)をジエチルエーテル30.0mLに希釈した後、-78℃に降温した。中間体1-b 5.0g(13.62mmol)をジエチルエーテル20.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌した。トリイソプロピルボレート3.7mL(16.35mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液50mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液80mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチルを各50.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体1-c 1.5g(3.65mmol、収率26.8%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{13}BF_3NO_5S$:M+412.07

【0089】

中間体1-dの合成

中間体1-b 4.5g(12.23mmol)、臭化カリウム(KBr)1.8g(14.67mmol)と混合酸(硝酸:硫酸=1:2)40.0mL溶液に入れて24時間100℃で激しく攪拌した。反応が終了した後、水200.0mLに混合物を入れてNaOH水溶液にpH=7になるように合わせた。生成された固体をろ過してジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタンを各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体1-d 1.23g(2.76mmol、収率22.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{11}BrF_3NO_3S$:M+445.99

【0090】

化合物1の合成

中間体1-c 2.0g(4.86mmol)、中間体1-d 1.8g(4.05mmol)をテトラヒドロフラン35.0mLに入れて溶かす。Pd(PPh₃)₄ 234.2mg(0.20mmol)と5%wt K₂CO₃水溶液を5.0mLを入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水20.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチルを各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して化合物1を0.83g(1.92mmol、収率39.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{32}H_{20}N_2$:M+433.16

【0091】

合成例2.化合物14の合成

10

20

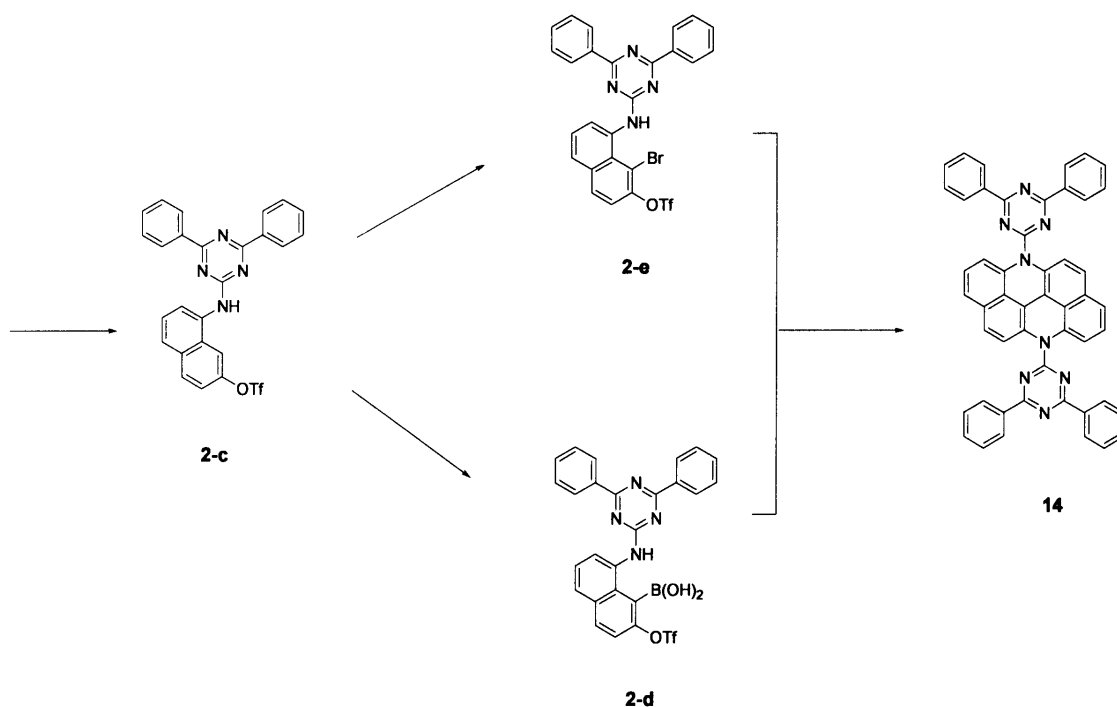
30

40

Chemical reaction scheme for the synthesis of **2-b**:

Step 1: 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine reacts with phenylmagnesium bromide (PhMgBr) to form intermediate **2-a** (2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine).

Step 2: Intermediate **2-a** reacts with 2-aminophenol to form the final product **2-b** (2-(2-aminophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine).



中間体2-b12.0g(27.62mmol)を80mLジクロロメタンに溶かした後、無水トリフルオロメ
タンスルホン酸(Trifluoromethanesulfonic anhydride)5.4mL(32.27mmol)とトリエチル

アミン5.1mL(36.88mmol)を入れて4時間攪拌した。反応が完了した後、蒸溜水20.0mLを入れて反応を終了した。メチレンクロライド各50.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体2-c14.2g(27.18mmol、収率88.4%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{26}H_{17}F_3N_4O_3S$:M+523.10

【0095】

中間体2-dの合成

窒素充填されたフラスコでリチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O)5.02mL(10.1mmol)をジエチルエーテル30.0mLに希釈した後、-78℃に降温した。中間体2-c 3.50g(6.7mmol)をジエチルエーテル20.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌する。トリイソプロピルボレート1.86mL(8.00mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液50.0mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液85.0mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチル各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体2-d1.2g(2.12mmol、収率31.6%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{26}H_{18}BF_3N_4O_5S$:M+567.10

【0096】

中間体2-eの合成

中間体2-c 4.5g(8.61mmol)、臭化カリウム(KBr)1.2g(10.33mmol)と混合酸(硝酸:硫酸=1:2)40.1mL溶液に入れて24時間100℃で激しく攪拌した。反応が終了した後、水200.0mLに混合物を入れてNaOH水溶液でpH=7になるように合わせた。生成された固体をろ過してジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタンを各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体2-e 1.1g(1.75mmol、収率20.3%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{26}H_{16}BrF_3N_4O_3S$:M+601.32

【0097】

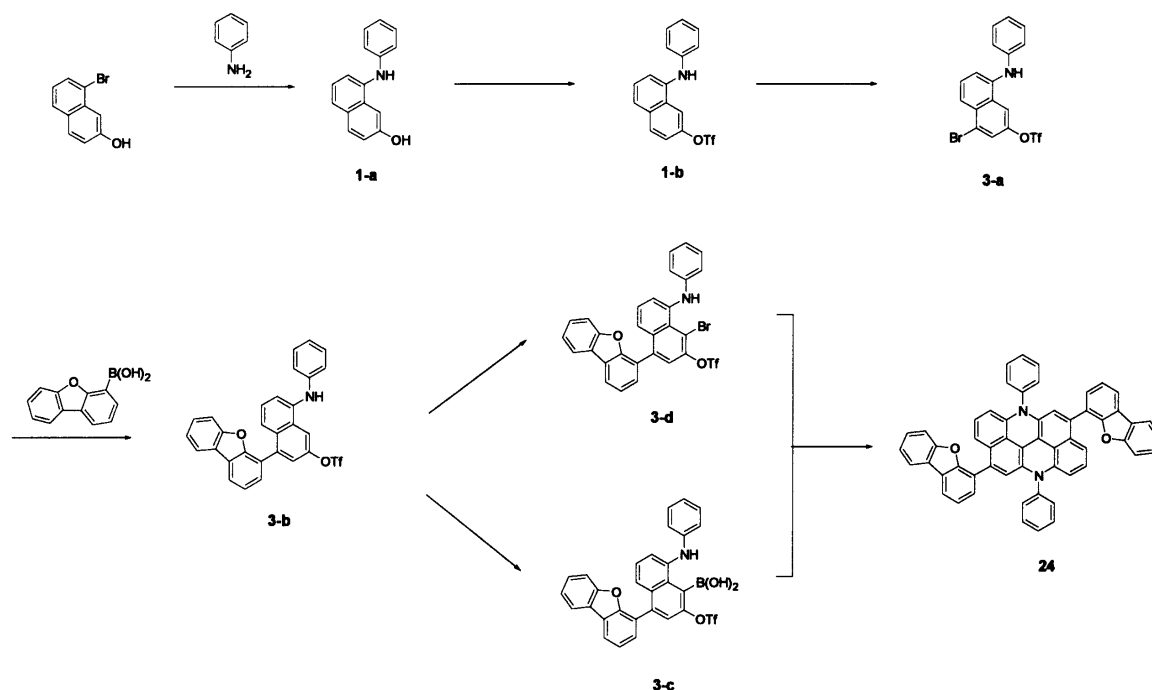
化合物14の合成

中間体2-d 1.0g(1.77mmol)、中間体2-e0.9g(1.47mmol)をテトラヒドロフラン20.0mLに入れて溶かす。Pd(PPh₃)₄ 85.0mg(0.07mmol)と5%wt K₂CO₃水溶液5.0mLを入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水30.0mLを入れて反応を止めて、酢酸エチル各40.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して化合物140.22mg(0.51mmol、収率28.8%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{50}H_{30}N_8$:M+743.00

【0098】

合成例3.化合物24の合成

【化 3 2】



【 0 0 9 9 】

中間体3-aの合成

中間体1-b 4.5g(12.25mmol)をクロロホルム50.0mLに溶かした後、ブローム0.7ml(13.48mmol)をクロロホルム5.0mLに希釈して、10分間滴加した。常温で一日間攪拌した。溶媒を減圧蒸留して残った物質を酢酸エチル/ヘキサンを用いて、再結晶した。生成された固体をろ過し、乾燥して中間体3-a 1.1g(2.35mmol、収率19.2%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{13}BF_3NO_5S$:M+445.96

【 0 1 0 0 】

中間体3-bの合成

ジベンゾフランボロン酸1.4g(6.72mmol)、中間体3-a 2.0g(4.48mmol)をテトラヒドロフラン30.0mLに入れて溶かした。 $Pd(PPh_3)_4$ 260.0mg(0.22mmol)と K_2CO_3 1.9g(13.45mmol)を入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水50.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体3-b 1.2g(2.25mmol、収率50.2%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{29}H_{18}F_3NO_4S$:M+534.09

【 0 1 0 1 】

中間体3-cの合成

窒素充填されたフラスコでリチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O)4.2mL(8.43mmol)をジエチルエーテル40.0mLに希釈した後、-78℃に降温した。中間体3-b 3.0g(5.62mmol)をジエチルエーテル10.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌した。トリイソプロピルボレート1.56mL(6.75mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液50.0mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液80.0mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチル各50.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体3-c 1.1g(1.91mmol、収率33.9%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{29}H_{19}BF_3NO_6S$:M+578.10

【 0 1 0 2 】

中間体3-dの合成

中間体3-b 3.0g(5.62mmol)、臭化カリウム(KBr)0.8g(6.75mmol)と混合酸(硝酸:硫酸=1:2)27.0mL溶液に入れて24時間100 で激しく攪拌した。反応が終了した後、水250.0mLに混合物を入れてNaOH水溶液にpH=7になるように合わせた。生成された固体をろ過してジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタン各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体3-d 1.1g(1.71mmol、収率30.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{29}H_{17}BrF_3NO_4S$:M+612.00

【 0 1 0 3 】

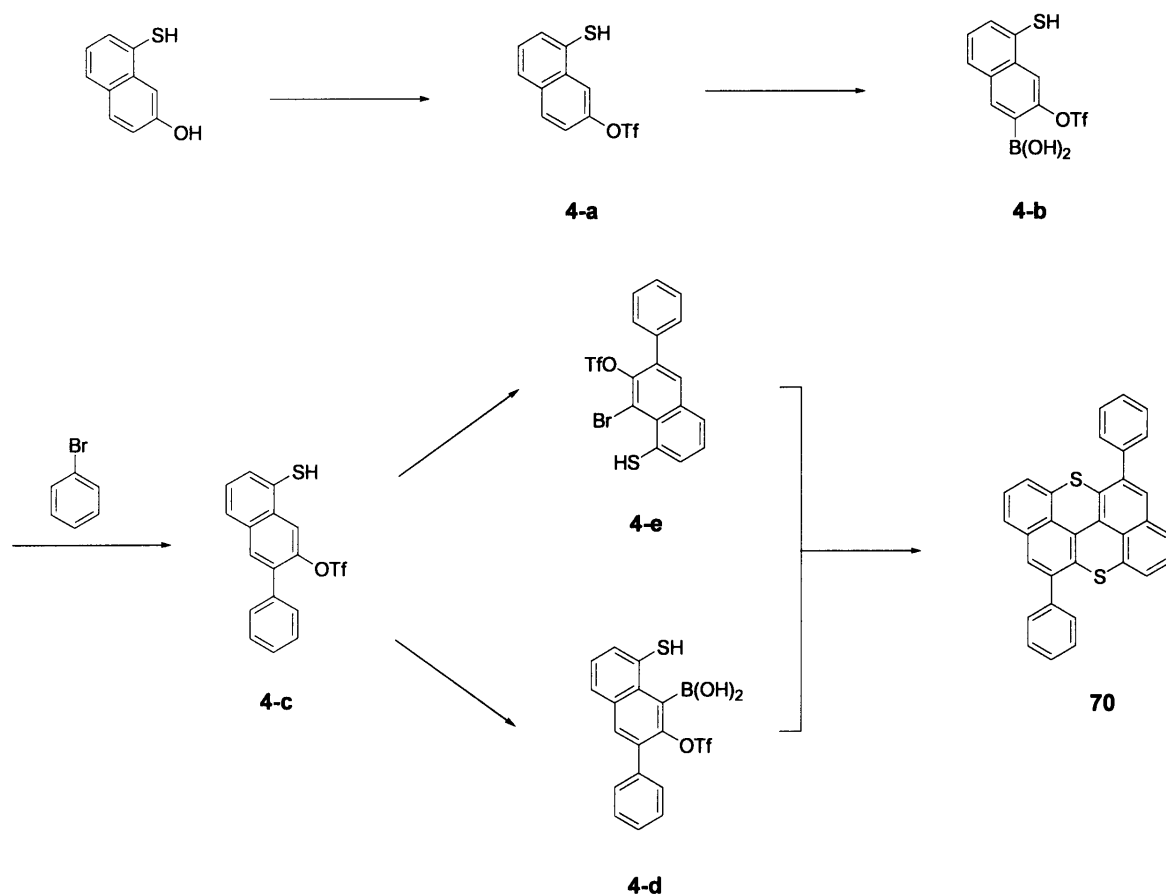
化合物24の合成

中間体3-c 1.5g(2.60mmol)、中間体3-d 1.3g(2.17mmol)をテトラヒドロフラン40.0mLに入れて溶かす。Pd(PPh₃)₄ 125.1mg(0.11mmol)と5%wt K₂CO₃水溶液8.0mLを入れて24時間120 で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水30.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各50.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して化合物24 730mg(0.95mmol、収率36.7%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{56}H_{32}N_2O_2$:M+765.25

【 0 1 0 4 】

合成例4. 化合物70の合成

【 化 3 3 】



【 0 1 0 5 】

中間体4-aの合成

8-メルカプト-ナフタレン-2-オール8.0g(45.40mmol)を80mLジクロロメタンに溶かした後、無水トリフルオロメタンスルホン酸(Trifluoromethanesulfonic anhydride)8.0mL(47.66mmol)とトリエチルアミン7.6mL(54.47mmol)を入れて4時間攪拌した。反応が完了した後、蒸留水20mLを入れて反応を終了した。メチレンクロライド各60.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物

をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体4-a 12.5g(40.54mmol、収率89.3%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{11}H_7F_3O_3S_2$:M+308.99

【0106】

中間体4-bの合成

窒素充填されたフラスコで、リチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O) 8.5mL(17.03mmol)をジエチルエーテル35.0mLに希釈した後、-78℃に降温する。中間体4-a 3.5g(11.35mmol)をジエチルエーテル30.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌した。トリイソプロピルボレート3.2mL(13.62mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液80.0mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液120.0mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチル各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体4-b 1.1g(3.12mmol、収率27.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{11}H_8BF_3O_5S_2$:M+352.99

【0107】

中間体4-cの合成

中間体4-b 6.8g(19.24mmol)、臭化ベンゼン2.0g(12.82mmol)をテトラヒドロフラン100.0mLに入れて溶かす。Pd(PPh₃)₄ 740mg(0.64mmol)とK₂CO₃ 5.3g(38.47mmol)を入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水80.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各100.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体4-c 2.8g(7.28mmol、収率56.8%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{11}F_3O_3S_2$:M+385.01

【0108】

中間体4-dの合成

窒素充填されたフラスコで、リチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O) 6.8mL(13.66mmol)をジエチルエーテル50.0mLに希釈した後、-78℃に降温した。中間体4-c 3.5g(9.11mmol)をジエチルエーテル25.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌した。トリイソプロピルボレート2.5mL(10.93mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液80.0mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液120.0mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチル各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体4-d 1.5g(3.48mmol、収率38.2%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{12}BF_3O_5S_2$:M+429.01

【0109】

中間体4-eの合成

中間体4-c 3.5g(9.11mmol)、臭化カリウム(KBr)1.3g(10.93mmol)と混合酸(硝酸:硫酸=1:2)32.0mL溶液に入れて24時間100℃で激しく攪拌した。反応が終了した後、水160.0mLに混合物を入れてNaOH水溶液でpH=7になるように合わせた。生成された固体をろ過してジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタン各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体4-e 1.2g(2.59mmol、収率28.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{17}H_{10}BrF_3O_3S_2$:M+462.95

【0110】

化合物70の合成

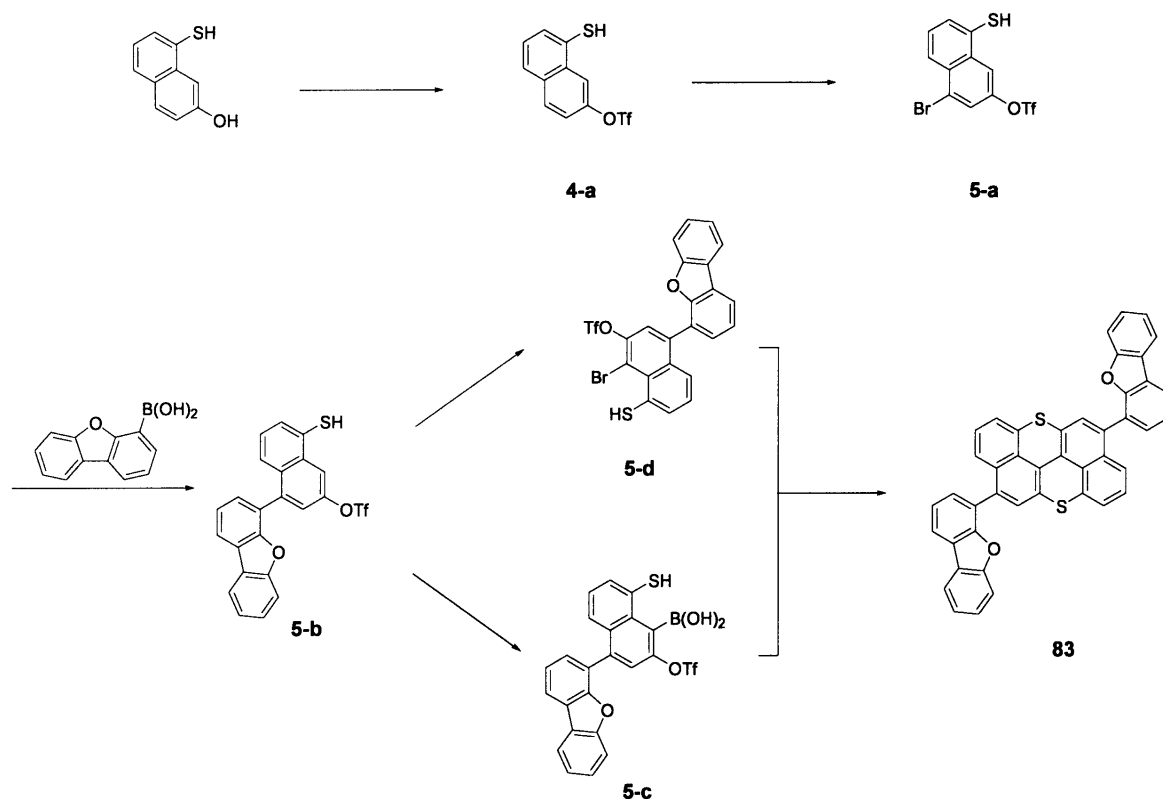
中間体4-d 1.5g(3.50mmol)、中間体4-e 1.4g(2.92mmol)をテトラヒドロフラン30.0mLに入れて溶かす。Pd(PPh₃)₄ 168.7mg(0.15mmol)と5%wt K₂CO₃水溶液5.0mLを入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水30.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、化合物70 0.73g(1.56mmol、収率44.7%)を得た。生成された化合物のLC-MS

を確認した。 $C_{32}H_{18}S_2$:M+467.05

【 0 1 1 1 】

合成例5.化合物83の合成

【 化 3 4 】



【 0 1 1 2 】

中間体5-aの合成

中間体4-a 5.0g(16.22mmol)をクロロホルム35.0mLに溶かした後、ブロム0.9mL(17.84mmol)をクロロホルム15.0mLに希釈し、10分間滴加した。常温で一日攪拌した。溶媒を減圧蒸留して残った物質を酢酸エチル/ヘキサンを用いて、再結晶した。生成された固体をろ過して乾燥して中間体5-a 1.3g(3.36mmol、収率20.1%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{11}H_6BrF_3O_3S_2$:M+386.85

【 0 1 1 3 】

中間体5-bの合成

ジベンゾフランボロン酸4.1g(19.37mmol)、中間体5-a 5.0g(12.91mmol)をテトラヒドロフラン80.0mLに入れて溶かした。Pd(PPh₃)₄ 750.0mg(0.65mmol)とK₂CO₃ 5.4gを入れて24時間120℃で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水30.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各80.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体5-b 2.8g(5.90mmol、収率45.7%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{23}H_{13}F_3O_4S_2$:M+474.47

【 0 1 1 4 】

中間体5-cの合成

窒素充填されたフラスコで、リチウムジイソプロピルアミド(LDA、2M Sol in Et₂O) 5.5mL(11.06mmol)をジエチルエーテル50.0mLに希釈した後、-78℃に降温した。中間体5-b 3.5g(7.38mmol)をジエチルエーテル20.0mLに溶かして15分間徐々に滴加した後、1時間攪拌した。トリイソプロピルボレート2.1mL(8.85mmol)を徐々に滴加し、常温で1時間攪拌した後、反応が終了したのを確認して、5%NaOH水溶液65.0mLを徐々に滴加した。3N塩酸水溶液89.0mLを入れてpH=1~2程度に合わせた後、酢酸エチル各90.0mLずつで3回抽出し、集

められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体5-c 1.7g(3.28mmol、収率44.5%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{23}H_{14}BF_3O_6S_2$:M+519.02

【0115】

中間体5-dの合成

中間体5-b 3.5g(7.38mmol)、臭化カリウム(KBr)1.1g(8.85mmol)と混合酸(硝酸:硫酸=1:2)溶液31.5mLに入れて24時間100 で激しく攪拌した。反応が終了した後、水158.0mLに混合物を入れてNaOH水溶液にpH=7になるように合わせた。生成された固体をろ過してジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタン各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、中間体5-d 1.1g(2.01mmol、収率27.2%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{23}H_{12}BrF_3O_4S_2$:M+552.95

10

【0116】

化合物83の合成

中間体5-c 1.5g(2.89mmol)、中間体5-d 1.33g(2.41mmol)をテトラヒドロフラン50.0mLに入れて溶かす。 $Pd(PPh_3)_4$ 139.3mg(0.12mmol)と5%wt K_2CO_3 水溶液を8.0mLを入れて24時間120 で還流攪拌した。反応が終了した後、常温に冷却した後、水50.0mLを入れて反応を止め、酢酸エチル各70.0mLずつで3回抽出し、集められた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して、化合物830.8g(1.27mmol、収率44.0%)を得た。生成された化合物のLC-MSを確認した。 $C_{44}H_{22}O_2S_2$:M+647.10

20

【0117】

その他の化合物は、前述したI群～VI群の置換基、前記合成例の当量及び方法を活用して合成した。

各化合物に係わるLC-MSとNMRを、下表1にまとめた。

【表 1】

No.	LC-MS	^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300MHz)
1	$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$ M+ 433 .20	δ = . . 7.39 (m, 2H), 7.42 ~ 7.61 (m, 4H), 7.82 (d, 2H, J=7.79), 7.86~7.85 (m, 6H), 7.96 (d, 2H, J=8.02), 8.01 (dd, 2H, J=8.32)
2	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2$ M+ 532 .21	δ = 7.41 (d, 1H, J=8.23), 7.53 (d, 1H, J=8.00), 7.60 (dd, 2H, J=8.21), 7.70 (dd, 2H, J=9.37), 7.91 (dd, 2H, J=2.43), 7.93 (d, 1H, J=8.01), 7.95 (d, 1H, J=2.51), 8.00~8.09 (m, 6H), 8.12 (dd, 2H, J=8.37), 8.23~8.26 (m, 4H)
3	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2$ M+ 585 .24	δ = 7.41~7.50 (m, 2H), 7.59~7.63 (m, 2H), 7.65~7.79 (m, 10H), 7.96~8.04 (m, 4H), 8.08~8.32 (m, 10H)
4	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2$ M+ 585 .24	δ = 7.41 (dd, 2H, J=8.33), 7.49~7.70 (m, 10H), 7.82 (dd, 2H, J=8.14), 7.85~7.92 (m, 4H), 7.92~7.96 (m, 4H), 8.01 (dd, 2H, J=8.36), 8.08 (dd, 2H, J=7.45), 8.23 (dd, 2H, J=1.91)
5	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4$ M+ 435 .17	δ = 6.99 (dd, 2H, J=6.64), 7.54 (dd, 2H, J=8.31), 7.79 (dd, 2H, J=6.63), 7.91 (dd, 2H, J=8.31), 7.97~8.00 (m, 6H), 8.47~8.51 (m, 4H)
6	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4$ M+ 435 .19	δ = 7.60~7.61 (m, 4H), 7.91~7.99 (m, 8H), 8.06 (dd, 2H, J=8.37), 8.36 (d, 2H, J=2.51), 9.29 (d, 2H, J=5.42)
7	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$ S_2 M+ 445 .11	δ = 7.31 (d, 2H, J=1.73), 7.55 (dd, 2H, J=8.54), 7.68 (dd, 2H, J=6.42), 7.81~7.85 (m, 4H), 7.95 (dd, 2H, J=8.32), 8.06~8.07 (m, 4H)
8	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$ O_2 M+ 413 .14	δ = 7.11 (d, 2H, J=1.72), 7.58~7.60 (m, 4H), 7.83~7.86 (m, 6H), 8.06~8.07 (m, 4H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300MHz)
9	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2$ S_2 $\text{M}^+ 545$.10	δ = 7.27 (d, 1H, J=7.85), 7.56~7.72 (m, 7H), 7.87 (dd, 2H, J=2.21), 7.99~8.10 (m, 8H), 8.32 (dd, 2H, J=7.48)
10	$\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_2$ O_2 $\text{M}^+ 513$.17	δ = 7.57~7.62 (m, 6H), 7.80 (dd, 2H, J=6.62), 7.81~7.92 (m, 4H), 8.05~8.10 (m, 6H), 8.45 (d, 2H, J=4.67)
11	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4$ $\text{M}^+ 535$.20	δ = 7.61~7.70 (m, 6H), 7.92 (d, 2H, J=1.89), 8.01~8.14 (m, 10H), 8.28 (d, 2H, J=6.45), 9.51 (dd, 1H, J=4.91), 9.61 (dd, 1H, J=5.40)
12	$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_2$ $\text{M}^+ 665$.190	δ = 2.08 (s, 6H), 7.12 (dd, 2H, J=8.42), 7.29~7.32 (m, 4H), 7.41 (d, 1H, J=8.47), 7.50 (dd, 2H, J=1.75), 7.59 (d, 1H, J=7.55), 7.73~7.76 (m, 4H), 7.81~7.83 (m, 2H), 7.90 (m, 4H), 7.97 (dd, 2H, J=8.01), 8.04 (dd, 2H, J=8.40)
13	$\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{N}_4$ $\text{M}^+ 763$.31	δ = 7.31 (dd, 1H, J=7.52), 7.53 (t, 1H, J=7.54), 7.57~7.64 (m, 6H), 7.75 (dd, 2H, J=8.76), 7.81~7.90 (m, 8H), 8.17 (dd, 2H, J=5.58), 8.23~8.26 (m, 4H), 8.30~8.36 (m, 6H), 8.52~8.58 (m, 4H)
14	$\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{N}_8$ $\text{M}^+ 743$.29	δ = 7.29 (m, 4H), 7.58 (dd, 2H, J=7.57), 7.66~7.75 (m, 4H), 7.94~8.03 (m, 12H), 8.12~8.18 (m, 4H), 8.29~8.32 (m, 4H)
15	$\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{D}_1$ O_2 $\text{M}^+ 443$.22	δ = 7.31~7.33 (m, 2H), 7.47~7.52 (m, 2H), 7.65~7.70 (m, 4H), 7.78~7.84 (m, 2H)
16	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2$ O_4 $\text{M}^+ 553$.22	δ = 3.64 (s, 12H), 6.22 (dd, 2H, J=1.81), 7.13 (dd, 2H, J=1.81), 7.18 (d, 2H, J=1.82), 7.62 (dd, 2H, J=8.67), 7.85~8.04 (m, 8H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
17	C ₄₄ H ₂₈ N ₂ M+ 585 .24	δ = 7.41 (dd, 2H, J=7.32), 7.52~7.68 (m, 14H), 7.85~8.08 (m, 10H), 8.20 (d, 2H, J=8.23)
18	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ M+ 489 .22	δ = 1.35 (t, 6H, J=7.11), 4.62 (q, 4H, J=7.10), 7.41 (dd, 2H, J=1.73), 7.45~7.62 (m, 10H), 7.81~7.92 (m, 6H)
19	C ₃₂ H ₁₀ F ₁ N ₂ M+ 613 .10	δ = 7.41 (t, 1H, J=7.82), 7.59 (t, 1H, J=7.51), 7.86 (d, 2H, J=2.18), 7.91~8.02 (m, 6H),
20	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ M+ 491 .23	δ = 1.34 (t, 6H, J=7.12), 4.59 (q, 4H, J=7.10), 7.45 (dd, 2H, J=8.75), 7.62 (q, 2H, J=1.73), 7.76 (dd, 2H, J=8.70), 7.85 (dd, 2H, J=1.73), 7.92 (m, 2H), 8.10~8.19 (m, 4H), 8.50~8.55 (m, 2H)
21	C ₄₀ H ₂₄ N ₆ M+ 589 .20	δ = 7.37~7.45 (m, 2H), 7.52 (dd, 2H, J=8.23), 7.58~7.64 (m, 4H), 7.84 (d, 2H, J=8.22), 7.89~7.93 (m, 4H), 8.03 (dd, 2H, J=1.74), 8.05~8.08 (m, 4H), 8.24 (dd, 2H, J=8.23), 8.80 (dd, 2H, J=1.99), 9.16 (dd, 2H, J=1.99)
22	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ S ₂ M+ 502 .15	δ = 1.52 (t, 6H, J=6.80), 4.59 (q, 4H, J=6.81), 7.41 (dd, 2H, J=9.35), 7.56~7.59 (m, 2H), 7.60~7.63 (m, 4H), 7.78 (dd, 2H, J=6.24), 7.83 (dd, 2H, J=1.98), 7.90 (dd, 2H, J=1.82)
23	C ₄₈ H ₃₂ N ₂ S ₂ M+ 701 .22	δ = 1.51 (t, 6H, J=2.67), 4.88 (q, 4H, J=2.66), 7.51 (t, 2H, J=5.98), 7.75~7.86 (m, 8H), 7.95 (dd, 2H, J=6.78), 8.24~8.35 (m, 6H), 8.38~8.41 (m, 2H), 8.49~8.53 (m, 2H)
24	C ₅₆ H ₃₂ N ₂ O ₂ M+ 765 .26	δ = 7.53~7.64 (m, 6H), 7.85 (dd, 2H, J=5.03), 7.86 (dd, 2H, J=8.55), 7.88~7.93 (m, 2H), 7.96~8.21 (m, 12H), 8.34~8.37 (m, 2H), 8.45~8.50 (m, 4H), 8.59~8.68 (m, 2H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
25	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ M+ 489.24	δ = 1.37 (t, 6H, J=7.13), 4.77 (q, 4H, J=7.11), 7.45 (dd, 2H, J=9.10), 7.47 (t, 2H, J= 8.11), 7.53~7.63 (m, 8H), 7.70~7.74 (m, 2H), 7.76~7.79 (m, 2H), 7.83~7.88 (m, 2H)
26	C ₅₆ H ₃₂ N ₂ S ₂ M+ 797.20	δ = 7.56 (t, 2H, J=6.31), 7.79 (dd, 2H, J=8.45), 7.92~8.06 (m, 8H), 8.54 (dd, 2H, J=8.45), 8.72~8.82 (m, 4H), 8.90~9.09 (m, 6H), 9.15~9.31 (m, 8H)
27	C ₅₄ H ₄₄ N ₂ M+ 721.37	δ = 1.36 (t, 6H, J=6.99), 2.11 (s, 12H), 5.17 (q, 4H, J=6.99), 7.31~7.37 (m, 2H), 7.51~7.65 (m, 8H), 7.74~7.79 (m, 6H), 7.90~7.95 (m, 6H)
28	C ₄₂ H ₂₆ N ₄ M+ 587.23	δ = 7.40~7.44 (m, 2H), 7.51~7.60 (m, 6H), 7.71~7.79 (m, 2H), 7.84 (dd, 2H, J=8.22), 7.89~7.93 (m, 4H), 7.99~8.08 (m, 6H), 8.63~8.66 (m, 2H), 9.13 (dd, 2H, J=2.76)
29	C ₆₀ H ₄₂ N ₄ M+ 818.36	δ = 1.53 (t, 6H, J=2.67), 5.28 (q, 4H, J=2.67), 7.49~7.60 (m, 8H), 7.71 (dd, 2H, J=7.22), 7.79~7.95 (m, 10H), 8.16~8.29 (m, 4H), 8.39~8.47 (m, 6H), 8.83 (dd, 2H, J=4.77)
30	C ₅₂ H ₃₂ N ₆ M+ 741.28	δ = 7.11~7.18 (m, 1H), 7.31~7.42 (m, 3H), 7.58~7.60 (m, 4H), 7.61~7.63 (m, 2H), 7.82~7.86 (m, 4H), 7.91~8.06 (m, 10H), 8.09~8.12 (m, 2H), 8.18~8.21 (m, 2H), 8.28~8.30 (m, 2H), 9.75 (d, 2H, J=1.99)
31	C ₅₂ H ₃₂ N ₆ M+ 741.28	δ = 7.26~7.34 (m, 5H), 7.57~7.64 (m, 4H), 7.83~7.95 (m, 5H), 8.06~8.16 (m, 10H), 8.28 (d, 2H, J=1.51), 8.58 (d, 2H, J=8.46), 8.84 (dd, 2H, J= 1.99), 9.03~9.07 (m, 2H)
32	C ₄₄ H ₂₈ N ₂ M+ 585.24	δ = 7.49~7.78 (m, 14H), 7.91 (dd, 2H, J=8.02), 7.95 (dd, 2H, J=2.23), 8.00~8.07 (m, 6H), 8.19~8.23 (m, 4H)

10

20

30

No.	LC-MS	^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300MHz)
33	$\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ M+ 765.23	δ = 7.74~7.83 (m, 5H), 7.88~7.93 (m, 3H), 8.13~8.18 (m, 2H), 8.60 (dd, 2H, J=5.04), 8.65~8.77 (m, 8H), 8.81~8.99 (m, 12H)
34	$\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{N}_4$ M+ 739.29	δ = 7.54~7.61 (m, 2H), 7.74~7.80 (m, 4H), 7.87~7.93 (m, 8H), 8.07~8.09 (m, 2H), 8.12~8.17 (m, 6H), 8.23~8.29 (m, 2H), 8.32~8.36 (m, 6H), 8.40~8.46 (m, 2H), 8.50~8.57 (m, 2H)
35	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_4$ M+ 587.23	δ = 7.50~7.70 (m, 12H), 8.00~8.06 (m, 4H), 8.15 (dd, 2H, J=8.44), 8.22~8.26 (m, 4H), 8.83~8.89 (m, 4H)
36	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2$ M+ 585.24	δ = 7.51 (dd, 2H, J=7.45), 7.54 (dd, 2H, J=7.77), 7.60 (q, 4H, J=8.15), 7.61~7.67 (m, 6H), 7.90 (dd, 2H, J=8.15), 7.92~8.04 (m, 8H), 8.10 (dd, 2H, J=8.49), 8.26 (dd, 2H, J=8.48)
37	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_4$ M+ 587.23	δ = 7.50 (t, 1H, J=7.79), 7.52 (t, 1H, J=8.39), 7.55~7.64 (m, 4H), 7.87~7.94 (m, 4H), 7.98 (dd, 2H, J=8.51), 8.09~8.13 (m, 2H), 8.18~8.24 (m, 5H), 8.5~8.29 (m, 2H), 8.37 (q, 2H, J=8.49), 9.07~9.14 (m, 4H)
38	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$ M+ 589.25	δ = 1.47 (t, 6H, J=7.06), 4.63 (q, 4H, J=7.05), 7.56 (dd, 2H, J=6.75), 7.69~7.81 (m, 5H), 7.85 (dd, 1H, J=6.58), 7.88 (dd, 1H, J=6.57), 7.90 (dd, 2H, J=7.18), 8.06~8.10 (m, 4H), 8.15~8.21 (m, 3H), 8.27~8.31 (m, 1H), 8.55~8.59 (m, 2H)
39	$\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$ M+ 869.15	δ = 7.32 (dd, 2H, J=1.92), 7.71 (dd, 2H, J=1.74), 7.78 (dd, 1H, J=8.36), 7.83 (dd, 1H, J=8.39), 8.01~8.14 (m, 6H), 8.32 (dd, 2H, J=8.38), 8.61~8.65 (m, 2H), 8.70~8.75 (m, 4H), 8.92~8.98 (m, 4H), 9.05~9.10 (m, 4H)
40	$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_6$ M+ 741.23	δ = 7.38 (dd, 3H, J=7.83), 7.51~7.58 (m, 2H), 7.65 (dd, 1H, J=8.40), 7.87 (dd, 2H, J=6.78), 7.91~7.93 (m, 4H), 8.11 (dd, 2H, J=5.25), 8.18~8.35 (m, 11H), 8.40 (dd, 1H, J=6.21), 8.50 (dd, 2H, J=6.92), 8.78~8.83 (m, 2H), 9.40~9.44 (m, 2H)

10

20

30

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
41	C ₄₄ H ₂₈ N ₂ M+ 585.22	δ = 7.30~7.34 (m, 2H), 7.60~7.73 (m, 12H), 7.89~7.97 (m, 8H), 8.01 (dd, 2H, J=8.22), 8.06 (dd, 2H, J=8.44), 8.22 (dd, 2H, J=8.44)
42	C ₄₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ M+ 647.22	δ = 3.80 (s, 6H), 7.03 (dd, 4H, J=8.72), 7.69~7.78 (m, 4H), 7.81~7.90 (m, 3H), 7.94 (dd, 1H, J=8.70), 7.96 (dd, 2H, J=1.99), 7.98 (dd, 2H, J=2.19), 8.05 (dd, 2H, J=8.44), 8.26 (dd, 2H, J=8.45), 8.45 (dd, 2H, J=5.09), 9.35 (dd, 2H, J=3.05)
43	C ₄₈ H ₃₆ N ₂ M+ 641.30	δ = 1.50 (t, 6H, J=6.73), 4.60 (q, 4H, J=6.73), 7.53~7.57 (m, 2H), 7.60~7.71 (m, 12H), 7.73~7.84 (m, 4H), 8.00~8.13 (m, 4H), 8.50~8.53 (m, 2H)
44	C ₅₆ H ₃₈ N ₄ M+ 767.25	δ = 6.88~6.92 (m, 8H), 7.19~7.39 (m, 16H), 7.53 (dd, 2H, J=1.81), 7.55 (dd, 4H, J=8.23), 7.82~7.96 (m, 8H)
45	C ₅₆ H ₄₂ N ₄ M+ 771.30	δ = 1.35 (t, 6H, J=7.00), 4.54 (q, 4H, J=7.00), 6.90~6.94 (m, 4H), 7.14 (dd, 1H, J=8.23), 7.16 (dd, 1H, J=8.22), 7.19~7.49 (m, 20H), 7.76~7.84 (m, 6H)
46	C ₇₂ H ₄₈ N ₆ M+ 997.40	δ = 6.59~6.93 (m, 8H), 7.19~7.35 (m, 17H), 7.40~7.56 (m, 9H), 7.60 (dd, 2H, J=8.40), 7.84~7.89 (m, 4H), 7.92~7.98 (m, 4H), 8.00~8.08 (m, 4H)
47	C ₅₆ H ₃₄ N ₄ M+ 763.29	δ = 7.29~7.33 (m, 1H), 7.53~7.66 (m, 13H), 7.88 (dd, 2H, J=8.58), 8.02 (dd, 2H, J=6.98), 8.11 (dd, 2H, J=5.52), 8.19~8.28 (m, 12H), 8.50 (dd, 2H, J=4.40)
48	C ₃₇ H ₂₁ N ₃ S M+ 540.16	δ = 7.48~7.52 (m, 1H), 7.60~7.63 (m, 1H), 7.69~7.84 (m, 4H), 7.99~8.26 (m, 12H), 8.33~8.35 (m, 1H), 8.42~8.45 (m, 1H), 8.69~8.73 (m, 1H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
49	C ₄₄ H ₂₉ N ₃ M+ 600.24	δ = 6.57~6.60 (m, 4H), 7.26~7.38 (m, 7H), 7.46~7.52 (m, 4H), 7.69 (dd, 2H, J=7.93), 7.77 (dd, 1H, J=8.66), 7.84~7.90 (m, 3H), 8.01 (dd, 2H, J=8.45), 8.08 (dd, 2H, J=7.88), 8.12~8.20 (m, 4H)
50	C ₅₀ H ₂₉ N ₃ S M+ 704.21	δ = 7.31~7.36 (m, 1H), 7.68~7.77 (m, 5H), 7.80~7.92 (m, 6H), 8.80 (dd, 1H, J=5.54), 8.09~8.37 (m, 13H), 8.39 (dd, 1H, J=5.34), 8.64~8.70 (m, 1H)
51	C ₄₁ H ₂₅ N ₅ M+ 588.20	δ = 7.44 (t, 1H, J=7.78), 7.51 (dd, 1H, J=8.23), 7.54 (dd, 1H, J=8.23), 7.60~7.72 (m, 6H), 7.86~8.09 (m, 12H), 8.10~8.24 (m, 4H)
52	C ₅₄ H ₃₄ N ₄ M+ 739.28	δ = 7.48 (t, 2H, J=7.43), 7.53 (dd, 2H, J=8.55), 7.59~7.64 (m, 8H), 7.68~7.73 (m, 4H), 7.88 (dd, 2H, J=7.89), 7.92 (dd, 2H, J=8.00), 7.99 (dd, 2H, J=1.76), 8.06~8.14 (m, 4H), 8.19~8.25 (m, 4H), 8.42~8.46 (m, 2H), 9.19~9.24 (m, 2H)
53	C ₆₁ H ₃₇ N ₅ M+ 840.32	δ = 7.35~7.41 (m, 2H), 7.65~7.70 (m, 1H), 7.74 (dd, 1H, J=7.75), 7.80~8.01 (m, 11H), 8.05~8.09 (m, 6H), 8.12 (dd, 2H, J=3.76), 8.20~8.25 (m, 4H), 8.28~8.30 (m, 2H), 8.46~8.50 (m, 2H), 8.55~8.58 (m, 1H), 8.66~8.71 (m, 3H), 8.83~8.85 (m, 1H), 9.49~9.52 (m, 1H)
54	C ₅₃ H ₄₃ N ₅ M+ 750.35	δ = 1.62 (s, 9H), 1.63 (s, 9H), 7.35~7.42 (m, 2H), 7.46~7.57 (m, 3H), 7.68~7.72 (m, 1H), 7.80~7.99 (m, 8H), 8.09~8.20 (m, 4H), 8.29~8.34 (m, 1H), 8.65~8.71 (m, 2H), 8.90~8.95 (m, 1H), 9.32~9.36 (m, 1H), 9.38 (dd, 1H, J=5.04)
55	C ₆₀ H ₄₀ N ₂ S ₂ M+ 853.24	δ = 2.11 (t, 6H, J=6.94), 4.82 (q, 4H, J=6.93), 7.60~7.63 (m, 2H), 7.69~7.76 (m, 6H), 7.95~7.98 (m, 2H), 8.02~8.07 (m, 3H), 8.14~8.17 (m, 1H), 8.29~8.32 (m, 2H), 8.64 (dd, 2H, J=5.47), 8.69 (dd, 2H, J=5.00), 8.71~8.75 (m, 4H), 8.85 (d, 2H, J=5.13), 9.02 (dd, 2H, J=5.47), 9.09 (dd, 2H, J=5.47)
56	C ₄₃ H ₂₇ N ₃ M+ 586.22	δ = 7.39~7.45 (m, 2H), 7.47~7.52 (m, 1H), 7.58 (t, 1H, J=8.02), 7.60~7.65 (m, 5H), 7.70~7.73 (m, 1H), 7.80~7.85 (m, 2H), 7.89~7.93 (m, 5H), 7.99~8.08 (m, 3H), 8.19~8.24 (m, 1H), 8.30 (q, 1H, J=1.93), 8.36 (dd, 1H, J=1.82), 8.62~8.65 (m, 1H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
57	C ₄₆ H ₂₈ N ₄ M+ 637.24	δ = 7.29~7.37 (m, 2H), 7.52 (dd, 1H, J=8.23), 7.56 (dd, 1H, J=7.89), 7.58~7.72 (m, 5H), 7.82~7.86 (m, 2H), 7.90~7.92 (m, 1H), 7.93~7.95 (m, 3H), 7.98~8.03 (m, 1H), 8.06 (dd, 1H, J=7.87), 8.09~8.14 (m, 1H), 8.17 (dd, 1H, J=6.45), 8.20~8.25 (m, 3H), 8.28~8.33 (m, 3H), 8.43~8.45 (m, 1H), 8.51~8.55 (m, 1H)
58	C ₄₀ H ₂₄ N ₂ M+ 533.19	δ = 7.31~7.38 (m, 6H), 7.49 (dd, 2H, J=8.82), 7.52 (dd, 2H, J=8.47), 7.58~7.66 (m, 12H), 7.71~7.73 (m, 2H)
59	C ₄₈ H ₃₄ N ₄ M+ 667.29	δ = 1.64 (t, 6H, J=2.67), 5.19 (q, 4H, J=2.66), 7.30~7.35 (m, 2H), 7.53~7.55 (m, 2H), 7.58~7.65 (m, 4H), 7.70~7.77 (m, 2H), 7.82~7.84 (m, 1H), 7.91~8.06 (m, 9H), 8.32~8.38 (m, 4H)
60	C ₃₈ H ₂₂ N ₄ M+ 535.20	δ = 7.32~7.38 (m, 2H), 7.50~7.54 (m, 4H), 7.59~7.65 (m, 4H), 7.66 (dd, 1H, J=7.80), 7.74 (dd, 1H, J=7.80), 7.78~7.84 (m, 4H), 7.90~7.94 (m, 4H), 9.27~9.32 (m, 2H)
61	C ₄₂ H ₂₄ N ₂ M+ 573.20	δ = 6.80~6.82 (m, 1H), 7.13~7.16 (m, 1H), 7.26~7.39 (m, 4H), 7.44~7.75 (m, 16H), 7.86 (dd, 1H, J=8.83), 8.10~8.13 (m, 1H)
62	C ₅₂ H ₃₂ N ₂ M+ 685.27	δ = 7.19~7.24 (m, 2H), 7.31~7.34 (m, 2H), 7.38~7.42 (m, 4H), 7.46~7.69 (m, 16H), 7.75 (dd, 2H, J=1.91), 7.79~7.84 (m, 4H), 7.94~7.98 (m, 2H)
63	C ₅₈ H ₃₄ N ₄ M+ 787.29	δ = 7.19~7.21 (t, 1H, J=7.83), 7.32~7.37 (m, 1H), 7.49~7.70 (m, 14H), 7.86~7.95 (m, 4H), 8.03~8.10 (m, 6H), 8.28~8.32 (m, 2H), 8.42 (dd, 2H, J=5.64), 8.48 (dd, 2H, J=5.64), 8.78~8.80 (m, 2H)
64	C ₅₈ H ₄₀ N ₆ M+ 821.35	δ = 2.01 (t, 6H, J=6.95), 5.30 (q, 4H, J=6.95), 7.60~7.68 (m, 5H), 7.74~7.78 (m, 1H), 7.92~7.95 (m, 4H), 8.31~8.33 (m, 1H), 8.48~8.50 (m, 4H), 8.53~8.58 (m, 1H), 8.60~8.65 (m, 5H), 8.69 (dd, 1H, J=5.28), 8.70 (dd, 1H, J=5.26), 8.80~8.82 (m, 2H), 9.07~9.10 (m, 2H), 9.10~9.14 (m, 2H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
65	C ₅₆ H ₄₀ F ₂ N ₄ M+ 807 .34	δ = 1.07 (t, 6H, J=7.03), 4.53 (q, 4H, J=7.03), 6.97 (dd, 2H, J=8.90), 7.00 (dd, 2H, J=8.75), 7.16~7.36 (m, 22H), 7.58~7.64 (m, 4H)
66	C ₅₈ H ₄₆ N ₄ O ₂ M+ 831 .38	δ = 1.39 (t, 6H, 7.11) 3.80 (s, 6H), 4.79 (q, 4H, J=7.10), 6.46 (dd, 2H, J=8.53), 6.99 (d, 1H, J=8.42), 7.02 (d, 1H, J=8.46), 7.17~7.30 (m, 15H), 7.37 (dd, 2H, J=1.80), 7.56 (dd, 1H, J=3.17), 7.57~7.62 (m, 6H), 7.95 (dd, 1H, J=8.53), 8.13~8.16 (m, 1H)
67	C ₄₆ H ₂₆ N ₂ S M+ 639 .20	δ = 7.33~7.38 (m, 3H), 7.48 (dd, 2H, J=8.83), 7.50 (dd, 1H, J=8.82), 7.53~7.69 (m, 14H), 7.73~7.79 (m, 3H), 7.84~7.89 (m, 1H), 8.06 (dd, 1H, J=7.74), 8.12 (dd, 1H, J=3.75)
68	C ₆₄ H ₄₆ N ₄ S ₂ M+ 935 .33	δ = 1.76 (t, 6H, J=6.80), 2.20 (t, 6H, J=6.94), 5.10 (q, 4H, J=6.94), 5.23 (q, 4H, J=6.80), 8.08~8.14 (m, 3H), 8.41~8.43 (m, 2H), 8.47~8.51 (m, 3H), 8.56 (d, 2H, J=5.14), 8.66 (dd, 2H, J=5.13), 8.69~8.86 (m, 11H), 8.92~8.95 (m, 3H), 9.04~9.10 (m, 2H)
69	C ₄₈ H ₃₈ N ₄ O ₂ M+ 703 .32	δ = 1.54 (t, 6H, J=2.67), 1.72 (t, 6H, J=2.66), 4.90 (q, 4H, J=2.67), 5.02 (q, 4H, J=2.66), 6.84 (dd, 2H, J=3.00), 6.92 (dd, 2H, J=2.99), 7.44~7.51 (m, 4H), 7.70~7.77 (m, 4H), 7.87 (dd, 1H, J=5.88), 8.05 (dd, 1H, J=5.81), 8.19 (d, 1H, J=5.21), 8.39 (d, 1H, J=5.53), 8.47 (d, 1H, J=4.08), 8.83 (d, 1H, J=4.37)
70	C ₃₂ H ₁₈ S ₂ M+ 467 .08	δ = 7.49 (t, 2H, J=7.76), 7.67~7.80 (m, 8H), 8.06 (dd, 2H, J=7.01), 8.12~8.16 (m, 2H), 8.61 (dd, 2H, J=5.77), 8.78 (dd, 2H, J=1.82)
71	C ₄₄ H ₂₆ S ₂ M+ 619 .15	δ = 7.33~7.38 (m, 2H), 7.48 (dd, 2H, J=8.83), 7.51~7.69 (m, 14H), 7.73~7.79 (m, 4H), 7.84~7.89 (m, 2H), 8.06 (dd, 1H, J=7.74), 8.12 (dd, 1H, J=3.75)
72	C ₄₀ H ₂₂ S ₂ M+ 567 .12	δ = 7.61~7.70 (m, 6H), 7.91 (d, 2H, J=1.89), 8.01~8.12 (m, 10H), 8.30 (dd, 2H, J=6.45), 9.49 (dd, 2H, J=4.91)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
73	C ₅₀ H ₃₄ S ₂ M+ 699 .20	δ = 7.53 (dd, 2H, J=7.54), 7.57~7.62 (m, 6H), 7.71 (dd, 2H, J=8.75), 7.81~7.90 (m, 8H), 8.16 (dd, 2H, J=5.58), 8.23~8.26 (m, 4H), 8.30~8.60 (m, 10H)
74	C ₄₄ H ₂₂ S ₄ M+ 679 .05	δ = 7.35~7.54 (m, 6H), 7.59~7.65 (m, 4H), 7.69 (dd, 2H, J=7.58), 7.81~7.92 (m, 8H), 9.27~9.32 (m, 2H)
75	C ₃₀ H ₁₆ N ₂ S ₂ M+ 469 .08	δ = 7.43 (dd, 2H, J=1.70), 7.51 (dd, 2H, J=8.55), 7.71~7.85 (m, 6H), 7.95 (dd, 2H, J=8.32), 8.06~8.07 (m, 4H)
76	C ₅₆ H ₃₂ N ₂ S ₂ M+ 797 .20	δ = 7.49~7.55 (m, 6H), 7.83~7.93 (m, 4H), 7.96~8.08 (m, 12H), 8.21~8.25 (m, 2H), 8.35~8.40 (m, 4H), 8.59~8.68 (m, 2H)
77	C ₃₆ H ₂₀ N ₂ S ₂ M+ 545 .10	δ = 7.44~7.52 (m, 6H), 7.80~7.90 (m, 6H), 8.05~8.10 (m, 6H), 8.45 (d, 2H, J=4.67)
78	C ₅₀ H ₂₈ N ₆ S ₂ M+ 777 .19	δ = 7.30~7.35 (m, 2H), 7.54~7.72 (m, 7H), 7.82~7.86 (m, 2H), 7.93~8.08 (m, 6H), 8.17 (dd, 2H, J=6.45), 8.20~8.33 (m, 6H), 8.43~8.45 (m, 1H), 8.51~8.55 (m, 1H)
79	C ₄₀ H ₂₂ S ₄ M+ 630 .07	δ = 7.51~7.61 (m, 6H), 7.83~7.88 (m, 2H), 7.93 (dd, 2H, J=7.44), 8.05~8.10 (m, 8H), 8.57 (d, 2H, J=4.71)
80	C ₄₆ H ₂₆ N ₄ S ₂ M+ 699 .15	δ = 7.55~7.68 (m, 10H), 7.94~8.03 (m, 6H), 8.11 (dd, 2H, J=8.03), 8.23 (dd, 2H, J=5.32), 8.29~8.31 (m, 2H), 8.77 (dd, 2H, J=4.99), 8.85 (dd, 2H, J=4.97)

10

20

30

40

No.	LC-MS	^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300MHz)
81	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2$ S_2 $\text{M}^+ 649$.17	$\delta \cdot = 7.51 \sim 7.78$ (m, 12H), $7.82 \sim 8.02$ (m, 12H), 8.08 (dd, 2H, $J=7.45$), 8.23 (dd, 2H, $J=1.91$)
82	$\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_4$ S_2 $\text{M}^+ 539$.05	$\delta \cdot = 7.48$ (dd, 2H, $J=8.76$), 7.60 (dd, 2H, $J=8.76$), $7.73 \sim 7.79$ (m, 4H), 8.09 (d, 2H, $J=4.51$), 8.11 (dd, 2H, $J=7.33$), $8.60 \sim 8.64$ (m, 2H)
83	$\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{O}_2$ S_2 $\text{M}^+ 647$.11	$\delta \cdot = 8.27 \sim 8.31$ (m, 2H), $8.93 \sim 9.00$ (m, 6H), $9.04 \sim 9.10$ (m, 8H), 9.20 (d, 2H, $J=4.86$), 9.28 (dd, 2H, $J=5.02$), $9.34 \sim 9.37$ (m, 2H)
84	$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{N}_4$ S_2 $\text{M}^+ 623$.13	$\delta \cdot = 7.92 \sim 8.05$ (m, 6H), 8.24 (d, 2H, $J=4.04$), 8.43 (dd, 2H, $J=5.63$), $8.66 \sim 8.74$ (m, 4H), $9.04 \sim 9.10$ (m, 4H), $9.51 \sim 9.55$ (m, 4H)
85	$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4$ S_2 $\text{M}^+ 523$ 11	$\delta \cdot = 6.47 \sim 6.52$ (m, 4H), 6.67 (s, 2H), 7.18 (dd, 2H, $J=3.09$), 7.82 (dd, 2H, $J=7.84$), 7.98 (d, 2H, $J=1.01$), $8.12 \sim 8.20$ (m, 4H), 8.43 (s, 2H)
86	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2$ $\text{M}^+ 427$.14	$\delta \cdot = 1.45$ (s, 18H), 7.51 (dd, 2H, $J=8.56$), $7.76 \sim 7.80$ (m, 2H), 8.04 (d, 2H, $J=1.86$), 8.16 (dd, 2H, $J=8.56$)
87	$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_2$ S_2 $\text{M}^+ 749$.21	$\delta \cdot = 7.23 \sim 7.42$ (m, 4H), $7.58 \sim 7.63$ (m, 6H), $7.83 \sim 7.87$ (m, 4H), $7.91 \sim 8.13$ (m, 6H), $8.19 \sim 8.21$ (m, 2H), $8.28 \sim 8.30$ (m, 2H), 9.75 (d, 2H, $J=1.99$)
88	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{N}_2$ S_2 $\text{M}^+ 620$.11	$\delta \cdot = 7.12 \sim 7.16$ (m, 2H), $7.26 \sim 7.39$ (m, 4H), $7.44 \sim 7.75$ (m, 16H), 7.86 (dd, 1H, $J=8.79$), $8.10 \sim 8.13$ (m, 1H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
89	C ₃₂ H ₁₆ F ₂ S ₂ M+ 503 .05	δ = 7.54~7.78 (m, 8H), 8.13 (d, 2H, J=8.50), 8.26 (d, 2H, J=5.58), 8.42 (dd, 2H, J=8.50), 8.54 (dd, 2H, J=5.58)
90	C ₄₀ H ₂₂ N ₄ S ₂ M+ 623 .11	δ = 7.05~7.09 (m, 2H), 7.21~7.30 (m, 4H), 7.50~7.78 (m, 14H), 7.90 (dd, 1H, J=5.43), 8.10~8.13 (m, 1H)
91	C ₂₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ M+ 447 .05	δ = 6.47~6.52 (m, 2H), 6.67 (s, 2H), 7.82 (dd, 2H, J=7.84), 7.98 (d, 2H, J=1.01), 8.12~8.20 (m, 4H), 8.43 (s, 1H)
92	C ₃₈ H ₂₀ N ₂ S ₂ M+ 569 .10	δ = 7.94~8.02 (m, 4H), 8.43~8.45 (m, 2H), 8.49 (d, 2H, J=6.80), 8.55 (d, 2H, J=6.80), 8.61~8.74 (m, 6H), 9.15 (dd, 2H, J=5.05), 9.38~9.42 (m, 2H)
93	C ₄₄ H ₂₆ S ₂ M+ 619 .15	δ = 7.35~7.48 (m, 6H), 7.58~7.71 (m, 14H), 7.84~7.92 (m, 4H), 8.06 (dd, 1H, J=7.74), 8.12 (dd, 1H, J=3.75)
94	C ₄₂ H ₂₀ F ₄ N ₂ S ₂ M+ 693 .09	δ = 7.41~7.51 (m, 6H), 7.69~7.79 (m, 8H), 7.91~7.95 (m, 4H), 8.21 (dd, 2H, J=5.32)
95	C ₅₆ H ₃₆ N ₂ S ₂ M+ 801 .22	δ = 7.18~7.22 (m, 6H), 7.28~7.34 (m, 8H), 7.43~7.46 (m, 6H), 7.48~7.52 (m, 4H), 7.54~7.63 (m, 6H), 7.76 (dd, 2H, J=4.38), 7.93 (dd, 2H, J=8.32), 8.69 (dd, 2H, J=8.32)
96	C ₄₈ H ₂₆ O ₂ S ₂ M+ 699 .14	δ = 7.33~7.38 (m, 3H), 7.48~7.50 (m, 2H), 7.57~7.70 (m, 14H), 7.74~7.89 (m, 4H), 8.06 (dd, 1H, J=7.74), 8.12 (dd, 1H, J=3.75)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
97	C ₄₀ H ₂₂ S ₄ M+ 631 .05	δ = 7.44~7.52 (m, 6H), 7.63~7.75 (m, 2H), 8.05 (dd, 2H, J=5.32), 8.10~8.19 (m, 8H), 8.43 (d, 2H, J=5.33)
98	C ₆₂ H ₄₂ S ₂ M+ 851 .27	δ = 2.85 (s, 12H), 7.58~7.72 (m, 6H), 7.81~7.90 (m, 6H), 8.07~8.10 (m, 2H), 8.27~8.31 (m, 6H), 8.51~8.54 (m, 4H), 8.86~8.90 (m, 4H), 9.10 (dd, 2H, J=5.49)
99	C ₅₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ S ₂ M+ 801 .15	δ = 8.01 (dd, 2H, J=8.62), 8.17~8.20 (m, 2H), 8.96~9.17 (m, 16H), 9.34~9.42 (m, 6H), 9.63 (dd, 2H, J=5.35)
100	C ₃₆ H ₃₀ O ₂ S ₂ M+ 559 .15	δ = 1.88 (s, 18H), 6.66 (dd, 2H, J=2.80), 7.10 (dd, 2H, J=2.81), 7.65 (d, 1H, J=1.75), 7.90 (d, 1H, J=1.75), 8.42 (d, 2H, J=5.50), 8.54 (d, 2H, J=8.03), 9.04 (dd, 2H, J=5.50)
101	C ₄₆ H ₂₀ F ₁ O ₂ S ₂ M+ 859 .05	δ = 4.13 (s, 6H), 7.14~7.18 (m, 4H), 7.56~7.60 (m, 2H), 7.71~7.74 (m, 2H), 8.08 (d, 2H, J=5.35), 8.38 (d, 2H, J=5.15), 8.64 (dd, 2H, J=5.51)
102	C ₃₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ M+ 601 .10	δ = 4.13 (s, 6H), 7.14~7.18 (m, 4H), 7.56~7.60 (m, 2H), 7.71~7.74 (m, 2H), 8.08 (d, 2H, J=5.35), 8.38 (d, 2H, J=5.15), 8.64 (dd, 2H, J=5.51)
103	C ₄₆ H ₃₈ N ₂ O ₂ S ₂ M+ 713 .22	δ = 2.30 (s, 18H), 6.76 (dd, 2H, J=4.03), 6.95 (dd, 2H, J=4.03), 7.73~7.76 (m, 2H), 7.98 (dd, 2H, J=1.75), 8.70~8.83 (m, 6H), 9.26 (d, 4H, J=5.07)
104	C ₃₀ H ₁₆ OS 2 M+ 457 .05	δ = 7.62~7.76 (m, 8H), 7.99 (dd, 2H, J=1.82), 8.10~8.13 (m, 2H), 8.56 (d, 2H, J=1.83), 8.75 (dd, 2H, J=1.82)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
105	C ₃₈ H ₂₀ S ₃ M+ 573 .07	δ = 7.90~7.95 (m, 4H), 8.41~8.43 (m, 2H), 8.50 (d, 2H, J=8.23), 8.53 (d, 2H, J=6.80), 8.60~8.69 (m, 6H), 9.14~9.39 (m, 4H)
106	C ₃₈ H ₂₃ NS ² M+ 558 .13	δ = 7.18~7.34 (m, 7H), 7.40 (dd, 1H, J=8.54), 7.57~7.69 (m, 8H), 7.84~7.90 (m, 1H), 8.01 (dd, 1H, J=6.12), 8.19 (dd, 1H, J=7.38), 8.24~8.30 (m, 2H), 8.38 (dd, 1H, J=7.53)
107	C ₃₈ H ₂₃ NS ² M+ 558 .12	δ = 7.16~7.25 (m, 6H), 7.33 (dd, 1H, J=8.49), 7.56~7.70 (m, 8H), 7.85~7.92 (m, 2H), 8.07 (dd, 1H, J=8.12), 8.19 (dd, 1H, J=6.75), 8.31~8.35 (m, 2H), 8.71 (dd, 1H, J=2.11)
108	C ₂₉ H ₁₅ NO S ₂ M+ 458 .05	δ = 6.68 (dd, 1H, J=2.79), 7.28 (dd, 1H, J=2.79), 7.54~7.60 (m, 1H), 8.17 (d, 1H, J=4.97), 8.18~8.21 (m, 1H), 8.86~8.89 (m, 1H), 8.94~8.90 (m, 5H), 9.12 (dd, 1H, J=5.08), 9.27~9.30 (m, 1H), 9.50~9.52 (m, 1H)
109	C ₃₈ H ₁₈ F ₂ S ₃ M+ 609 .05	δ = 6.45~6.49 (m, 4H), 6.64 (dd, 2H, J=4.01), 7.15 (dd, 2H, J=3.91), 7.79 (dd, 2H, J=4.08), 7.98 (d, 2H, J=1.01), 8.10~8.15 (m, 4H), 8.38 (m, 2H)
110	C ₄₄ H ₃₃ NS ² M+ 640 .21	δ = 1.48 (t, 3H, J=2.67), 2.21 (s, 9H), 5.11 (q, 2H, J=2.67), 7.33 (dd, 1H, J=7.56), 7.64~7.70 (m, 2H), 7.81~7.89 (m, 2H), 8.34~8.42 (m, 2H), 8.47~8.51 (m, 2H), 8.72 (dd, 1H, J=7.56), 8.80~8.86 (m, 2H), 8.94 (d, 1H, J=5.08), 9.06~9.23 (m, 5H)
111	C ₄₂ H ₃₁ NO S ₂ M+ 630 .18	δ = 1.45 (t, 3H, J=3.11), 2.19 (s, 9H), 5.05 (q, 2H, J=3.15), 7.31 (dd, 1H, J=7.56), 7.64~7.70 (m, 2H), 7.79~7.85 (m, 2H), 8.29~8.31 (m, 2H), 8.56 (dd, 1H, J=3.15), 8.79~8.81 (m, 2H), 8.94~9.06 (m, 6H)
112	C ₄₅ H ₃₀ O ₂ S ₂ M+ 679 .17	δ = 2.23 (s, 9H), 7.35 (dd, 1H, J=4.33), 7.55~7.60 (m, 2H), 7.75~7.80 (m, 4H), 8.33~8.35 (m, 2H), 8.55~8.58 (m, 2H), 8.71 (dd, 2H, J=4.10), 8.80~8.85 (m, 2H), 9.09~9.15 (m, 6H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
113	C ₃₆ H ₁₈ O ₂ S ₂ M+ 547 .07	δ = 6.72 (dd, 1H, J=3.86), 7.26 (dd, 1H, J=3.86), 7.95~8.09 (m, 3H), 8.21~8.25 (m, 1H), 8.68~8.71 (m, 1H), 8.98~9.03 (m, 7H), 9.15 (dd, 1H, J=5.07), 9.29~9.31 (m, 1H)
114	C ₃₈ H ₂₁ N ₃ S ₂ M+ 584 .12	δ = 7.52~7.68 (m, 6H), 7.80~7.84 (m, 1H), 7.91 (d, 1H, J=7.67), 8.05~8.23 (m, 4H), 8.35 (dd, 1H, J=8.44), 8.44 (d, 1H, J=8.44), 8.53 (d, 1H, J=5.54), 8.60 (dd, 1H, J=6.83), 8.63~8.68 (m, 2H), 8.82 (dd, 1H, J=5.42), 8.88 (d, 1H, J=5.54), 9.13~9.15 (m, 1H)
115	C ₃₇ H ₂₂ N ₂ S ₂ M+ 559 .12	δ = 7.22~7.28 (m, 2H), 7.45~7.51 (m, 4H), 7.59~7.62 (m, 4H), 7.66 (dd, 1H, J=3.52), 7.70 (dd, 1H, J=3.52), 7.78~7.85 (m, 4H), 7.91~7.94 (m, 4H), 9.30~9.34 (m, 2H)
116	C ₄₇ H ₃₁ NS 2 M+ 674 .19	δ = 2.35 (s, 6H), 7.19~7.45 (m, 11H), 7.55~7.70 (m, 7H), 7.99 (dd, 1H, J=1.99), 8.09~8.16 (m, 2H), 8.28~8.29 (m, 1H), 8.55~8.58 (m, 1H), 8.60 (d, 1H, J=0.77)
117	C ₄₄ H ₂₈ N ₂ S ₂ M+ 649 .17	δ = 7.31 (dd, 2H, J=1.85), 7.72 (dd, 2H, J=1.85), 7.79 (dd, 1H, J=2.01), 7.85 (dd, 1H, J=8.39), 8.01~8.15 (m, 6H), 8.33 (dd, 2H, J=8.38), 8.53~8.58 (m, 2H), 8.68~8.72 (m, 4H), 8.94~8.97 (m, 4H), 9.08~9.11 (m, 4H)
118	C ₃₆ H ₁₈ S ₆ M+ 642 .97	δ = 7.49~7.55 (m, 3H), 7.61~7.65 (m, 4H), 7.84~7.89 (m, 2H), 8.09~8.14 (m, 3H), 8.72 (s, 1H), 8.73 (d, 2H, J=1.82), 8.79 (d, 2H, J=4.96), 8.98 (dd, 1H, J=5.16)
119	C ₃₆ H ₁₈ O ₄ S ₂ M+ 579 .06	δ = 7.35~7.44 (m, 3H), 7.55~7.60 (m, 4H), 7.70~7.79 (m, 2H), 8.00~8.12 (m, 3H), 8.55 (s, 1H), 8.65 (d, 2H, J=8.41), 8.77 (d, 2H, J=8.41), 8.85 (dd, 1H, J=8.35)
120	C ₅₅ H ₃₄ N ₂ S ₂ M+ 787 .22	δ = 4.31 (s, 3H), 7.45~7.50 (m, 1H), 7.63~7.71 (m, 3H), 7.80~7.82 (m, 1H), 7.90~8.08 (m, 15H), 8.86~8.98 (m, 6H), 9.08~9.13 (m, 3H), 9.20~9.22 (m, 2H)
121	C ₆₀ H ₃₆ N ₂ S ₂ M+ 849 .23	δ = 7.33~7.39 (m, 2H), 7.45~7.51 (m, 4H), 7.75~7.80 (m, 2H), 7.92~8.10 (m, 16H), 8.75~8.80 (m, 6H), 9.01~9.11 (m, 4H), 9.19~9.23 (m, 2H)

10

20

30

40

No.	LC-MS	¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300MHz)
122	C ₆₀ H ₃₆ N ₂ S ₂ M+ 849 .21	δ = 7.63~7.70 (m, 4H), 7.98~8.03 (m, 8H), 8.36~8.40 (m, 8H), 8.54~8.58 (m, 4H), 8.90~8.95 (m, 2H), 9.03~9.05 (m, 2H), 9.21~9.28 (m, 4H), 9.53~9.59 (m, 4H)
123	C ₆₆ H ₄₀ N ₂ S ₄ M+ 101 2.21	δ = 7.68~7.73 (m, 4H), 8.00~8.05 (m, 8H), 8.40~8.43 (m, 8H), 8.60~8.65 (m, 4H), 8.75~8.79 (m, 4H), 8.91~8.96 (m, 2H), 9.10~9.16 (m, 2H), 9.20~9.27 (m, 4H), 9.49~9.53 (m, 4H)
124	C ₄₄ H ₂₂ S ₄ M+ 679 .06	δ = 8.82~8.91 (m, 8H), 8.96~9.00 (m, 2H), 9.02~9.04 (m, 1H), 9.16~9.20 (m, 2H), 9.24~9.28 (m, 1H), 9.32~9.40 (m, 8H)
125	C ₃₆ H ₁₈ O ₂ S ₂ M+ 547 .07	δ = 6.70 (dd, 2H, J=4.18), 7.29 (dd, 2H, J=4.18), 8.06 (dd, 2H, J=1.75), 8.73~8.75 (m, 2H), 8.82~8.85 (m, 2H), 9.21 (d, 2H, J=5.06), 9.31~9.42 (m, 6H)
126	C ₄₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ M+ 701 .13	δ = 6.59 (dd, 2H, J=4.41), 7.84 (dd, 2H, J=4.41), 8.09 (dd, 2H, J=1.75), 8.65~8.68 (m, 2H), 8.73~8.78 (m, 4H), 8.82~8.88 (m, 6H), 9.34~9.39 (m, 4H), 9.41 (s, 2H)

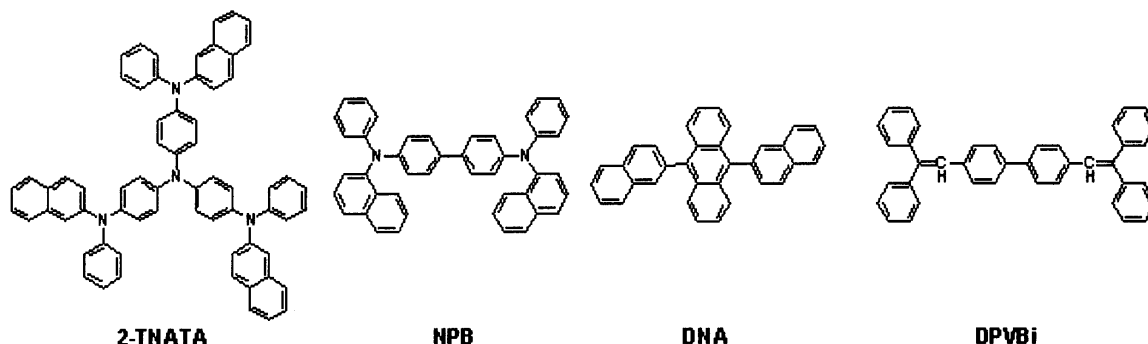
【実施例 1】

【0118】

アノードは、コーニング(corning)15Ω/cm²(1200)ITOガラス基板を50mm×50mm×0.7mmサイズに切って、イソプロピルアルコールと純水とを用いて、各5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射してオゾンに露出させて洗浄し、真空蒸着装置にこのガラス基板を設けた。

前記基板上に、まず正孔注入層として公知の物質である2-TNATAを真空蒸着して600 厚に形成した後、次いで、正孔輸送性化合物として公知の物質である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)を300 厚に真空蒸着して正孔輸送層を形成した。

【化35】



10

20

30

40

50

前記正孔輸送層上に公知の青色蛍光ホストとして公知の化合物である9,10-ジ-ナフタレン-2-イル-アントラセン(以下、DNA)を用いて、青色蛍光ドーパントとして公知の化合物である1,4-ビス-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)を重量比98:2で同時蒸着して300 厚に発光層を形成した。

次いで、前記発光層上に電子輸送層として化合物3を蒸着した。この電子輸送層上にハロゲン化アルカリ金属であるLiFを電子注入層として10 厚に蒸着し、Alを3000 (陰極電極)の厚さに真空蒸着してLiF/Al電極を形成することによって、有機発光素子を製造した。

【実施例2】

【0119】

10

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、化合物14を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例3】

【0120】

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、化合物34を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例4】

【0121】

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、化合物51を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

20

【実施例5】

【0122】

実施例1で発光層の形成時、公知のホストであるDNAの代わりに、本発明の化合物24を用いて前記発光層上に電子輸送層として公知のAlq3を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例6】

【0123】

発光層の形成時、前記化合物24の代わりに、化合物26を用いたことを除いては、実施例5と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例7】

30

【0124】

実施例1で正孔輸送層の形成時、公知の正孔輸送層のNPBの代わりに、本発明の化合物1を用いて、前記正孔輸送層上に公知の青色蛍光ホストとして公知の化合物である9,10-ジ-ナフタレン-2-イル-アントラセン(以下、DNA)を用いて、青色蛍光ドーパントとして公知の化合物である1,4-ビス-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル(以下、DPVBi)を重量比98:2で同時蒸着して300 厚に発光層を形成したことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例8】

【0125】

正孔輸送層の形成時、前記化合物1の代わりに、化合物13を用いたことを除いては、実施例7と同様にして有機発光素子を製作した。

40

【実施例9】

【0126】

正孔輸送層の形成時、前記化合物1の代わりに、化合物44を用いたことを除いては、実施例7と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例10】

【0127】

実施例1と同じ方法で発光層を形成する時、青色蛍光ホストとして本発明の化合物26を用いて、電子輸送層として本発明の化合物34を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

50

【実施例 1 1】

【0 1 2 8】

電子輸送層の形成時、前記化合物34の代わりに、51を用いたことを除いては、実施例7と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 2】

【0 1 2 9】

実施例1と同じ方法で正孔輸送層を形成する時、本発明の化合物13を用いて、発光層形成時に青色蛍光ホストとして本発明の化合物26を用い、電子輸送層としてAlq3の代わりに、本発明の化合物3を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

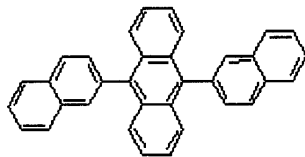
10

【0 1 3 0】

比較例1

発光層の形成時、前記化合物7の代わりに、公知の青色蛍光ホストである9, 10-ジ-ナフタレン-2-イル-アントラセン(以下、DNA)を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機発光素子を製作した。

【化 3 6】

**DNA**

20

【0 1 3 1】

本発明の一具現例による化学式(1)の構造で X_1 及び X_2 が $-N(R_{20})-$ である場合の化合物を正孔輸送層材料、発光層材料のうちホスト、電子輸送層材料として有機電界発光装置に用いた結果、いずれも公知の物質である2-TNATA、DNA、NPB、そしてAlq3と比較して、駆動電圧が1V以上低くなり、効率が大幅に向上した優れたI-V-L特性を示し、特に、寿命改善の効果が抜群であった。実施例1~4では、本発明の化合物を電子輸送層材料として使用したが、比較例1に対して、効率改善及び寿命改善を確認できた。実施例5~6では、本発明化合物がホストとして用いられたが、比較例1に対して、駆動電圧が1.5V以上低くなり、効率が150%以上改善されて、寿命延長の効果を示した。また、実施例7~9で、本発明の化合物を正孔輸送層材料として使用した時、比較例1に対して、駆動電圧が1.0V以上低下した結果を得た。実施例10~11では、本発明の化合物をホストとし、電子輸送層の材料として使用したが、駆動電圧1.4V以上低下し、効率及び寿命向上の効果が大きかった。最後に、実施例12は、本発明の化合物を正孔輸送層、発光層のホスト、及び電子輸送材料に導入した場合であるが、比較例1に対して、駆動電圧が2.1V減少し、効率約200%増加し、そして、寿命が100%以上向上する結果を示した。各実施例の素子特性及び寿命の結果を要約して下表2に表した。

30

40

【0 1 3 2】

【表 2】

	発光材料, 正 孔輸送材料 または 電子輸送 材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (hr @100 mA/cm ²)
実施例 1	化合物 3	6.20	50	1,982	3.96	青色	204 hr
実施例 2	化合物 14	6.78	50	2,104	4.21	青色	181hr
実施例 3	化合物 34	6.61	50	2,414	4.82	青色	175 hr
実施例 4	化合物 51	6.09	50	2,067	4.13	青色	189 hr
実施例 5	化合物 24	6.35	50	2,431	4.86	青色	202hr
実施例 6	化合物 26	6.24	50	2,574	5.14	青色	207 hr
実施例 7	化合物 1	5.98	50	2,248	4.50	青色	179hr
実施例 8	化合物 13	6.83	50	2,399	4.79	青色	196 hr
実施例 9	化合物 44	5.79	50	2,117	4.23	青色	172 hr
実施例 10	発光ホスト 化 合物 26, 電子 輸送層 化合物 34	6.46	50	3,080	6.16	青色	223 hr
実施例 11	発光ホスト 化 合物 26, 電子 輸送層 化合物 51	6.21	50	3,230	6.46	青色	218 hr
実施例 12	正孔輸送層 化合物 13 発光ホスト 化 合物 26, 電子輸送層 化合物 3	5.68	50	2,896	5.79	青色	234hr
比較例 1	DNA-DPVBi	7.85	50	1,560	3.12	青色	113 hr

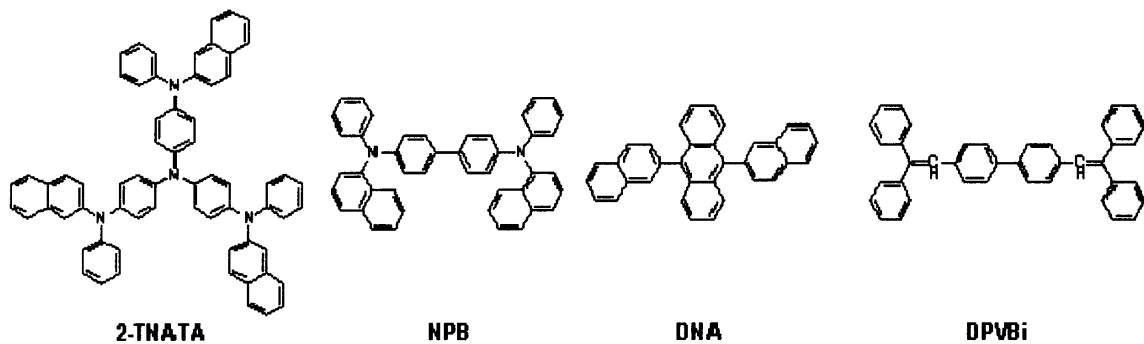
【 0 1 3 3 】

アノードは、コーニング(corning)15 Ω /cm² (1200)ITOガラス基板を50mmx50mmx0.7mmサイズに切って、イソプロピルアルコールと純水とを用いて、各5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射してオゾンに露出させて洗浄したものを用い、真空蒸着装置にこのガラス基板を設けた。

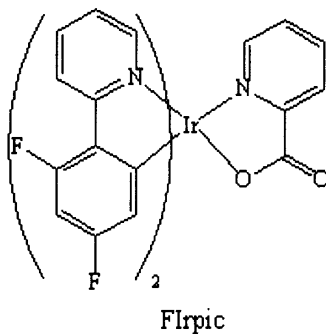
前記基板上に、まず正孔注入層として公知の物質である2-TNATAを真空蒸着して600 厚に形成した後、次いで、正孔輸送性化合物として公知の物質である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下、NPB)を300 厚に真空蒸着して正孔輸送層を形成した。

【 化 3 7 】

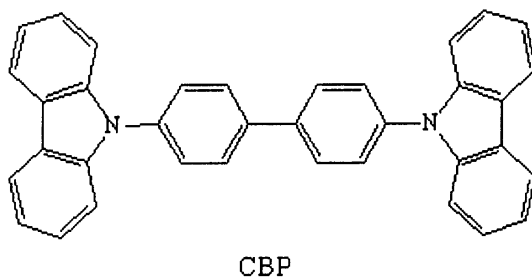
10



20



30



40

【 0 1 3 4 】

前記正孔輸送層上に青色燐光ホストとして本発明の化合物70を用い、青色燐光ドーパントとして公知の化合物であるFIrpicを重量比90:10で同時蒸着して300 厚に発光層を形成した。

次いで、前記発光層上に電子輸送層としてAlq3を300 厚に蒸着した後、この電子輸送層上にハロゲン化アルカリ金属であるLiFを電子注入層として10 厚に蒸着し、Alを3000 (陰極電極)の厚さに真空蒸着してLiF/Al電極を形成することによって、有機発光素子を製造した。

【 実施例 1 4 】

50

【 0 1 3 5 】

発光層の形成時、前記化合物70の代わりに、化合物74を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 5 】

【 0 1 3 6 】

発光層の形成時、前記化合物70の代わりに、化合物82を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 6 】

【 0 1 3 7 】

発光層の形成時、前記化合物70の代わりに、化合物83を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 7 】

【 0 1 3 8 】

実施例13で発光層の形成時、公知のホストであるCBPと公知のドーパントであるFlrpicとを用いて、前記発光層上に電子輸送層として公知のAlq3の代わりに、本発明の化合物72を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 8 】

【 0 1 3 9 】

電子輸送層の形成時、前記化合物72の代わりに、化合物84を用いたことを除いては、実施例17と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 1 9 】

【 0 1 4 0 】

電子輸送層の形成時、前記化合物72の代わりに、化合物92を用いたことを除いては、実施例17と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 2 0 】

【 0 1 4 1 】

実施例13で正孔輸送層の形成時、NPBの代わりに、本発明の化合物87を用い、発光層の形成時、公知のホストであるCBPと公知のドーパントであるFlrpicとを用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 2 1 】

【 0 1 4 2 】

実施例13と同じ方法で発光層を形成する時、青色燐光ホストとして本発明の化合物74を用い、電子輸送層として本発明の化合物72を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 2 2 】

【 0 1 4 3 】

電子輸送層の形成時、前記化合物72の代わりに、92を用いたことを除いては、実施例21と同様にして有機発光素子を製作した。

【実施例 2 3 】

【 0 1 4 4 】

実施例13と同じ方法で正孔輸送層の形成時、NPBの代わりに、本発明の化合物87を用い、発光層形成時、青色燐光ホストとして化合物70の代わりに、本発明の化合物82を用い、電子輸送層としてAlq3の代わりに、本発明の化合物84を用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【 0 1 4 5 】

比較例2

発光層の形成時、前記化合物70の代わりに、公知の青色燐光ホストであるCBPを用いたことを除いては、実施例13と同様にして有機発光素子を製作した。

【 0 1 4 6 】

比較例3

10

20

30

40

50

発光層の形成時、公知の青色蛍光ドーパントであるDPVBiを用いたことを除いては、実施例22と同様にして有機発光素子を製作した。

【 0 1 4 7 】

本発明の一具現例による化学式(1)の構造で、 X_1 及び X_2 が-S-である場合の化合物を発光層材料としての燐光ホスト、電子輸送材料及び正孔輸送材料として有機電界発光装置に用いた結果、燐光素子の場合、駆動電圧が1V以上低くなり、効率が大幅に向上した優れたI-V-L特性を表した。実施例13ないし16で、本発明の化合物を燐光ホストとして使用時、比較例2に比べて、駆動電圧が1V改善し、効率改善及び寿命改善を確認できた。実施例17ないし19では、本発明の化合物を電子輸送層として使用したが、比較例2に比べて、効率が145%以上改善されて、寿命延長の効果を示した。実施例20の場合、本発明の化合物を正孔輸送層として使用したが、寿命185%以上の改善効果を示した。また、実施例21ないし22で、本発明の化合物を燐光ホスト及び電子輸送材料として使用した時、比較例2に比べて、効率160%の向上を示した。最後に、実施例23で、本発明の化合物を発光層の燐光ホスト、正孔輸送、及び電子輸送材料として導入した場合、比較例2に比べて、駆動電圧が1.1V減少し、効率が約170%上昇し、そして、寿命が180%以上向上する結果を表した。各実施例の素子特性及び寿命結果を要約して下記表3に表した。

【 0 1 4 8 】

【表 3】

	発光材料 また は電子、正孔 輸 送材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (hr @100 mA/cm ²)
実施例 13	燐光ホスト 化合物 70	6.79	50	2,288	4.58	青色	168hr
実施例 14	燐光ホスト 化合物 74	6.85	50	2,342	4.68	青色	176 hr
実施例 15	燐光ホスト 化合物 82	6.81	50	2,478	4.95	青色	204 hr
実施例 16	燐光ホスト 化合物 83	6.70	50	2,413	4.83	青色	183hr
実施例 17	電子輸送 化合物 72	6.76	50	2,349	4.69	青色	212 r
実施例 18	電子輸送 化合物 84	6.89	50	2,372	4.74	青色	198 hr
実施例 19	電子輸送 化合物 92	6.91	50	2,290	4.58	青色	201 hr
実施例 20	正孔輸送 化合物 87	6.68	50	2,412	4.82	青色	210 hr
実施例 21	燐光ホスト 化合物 74 電子輸送 化合物 72	6.53	50	2,472	4.94	青色	216 hr
実施例 22	燐光ホスト 化合物 74 電子輸送 化合物 92	6.81	50	2,602	5.20	青色	227 hr

10

20

30

40

	発光材料 また は電子、正孔 輸 送材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命(hr @100 mA/cm ²)
実施例 23	正孔輸送 化合物 87 燐光ホスト 化合物 82 電子輸送 化合物 84	6.67	50	2,608	5.21	青色	208 hr
比較例 2	CBP-Firpic	7.85	50	1,560	3.12	青色	113 hr
比較例 3	CBP-DPVBi	8.12	50	1,432	2.86	青色	121hr

10

20

【 0 1 4 9 】

本発明について前記合成例及び実施例を参考にして説明したが、これは例示的なものに過ぎず、本発明が属する技術分野の当業者ならば、これより多様な変形及び均等な他実施例が可能であるという点を理解できるである。よって、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって決まるべきである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 0 】

本発明は、有機発光素子関連の技術分野に好適に適用されうる。

【図 1】

第 2 電極
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
第 1 電極

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 471/22 C S P
C 0 7 D 497/22

(72)発明者 朴 範 雨
大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者 郭 允 鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者 李 善 英
大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者 李 昌 浩
大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者 趙 世 珍
大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内

審査官 黒川 美陶

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 5 9 1 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 0 3 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 2 7 0 8 8 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 4 4 7 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 6 9 6 1 6 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 6 7 0 8 6 (J P , A)
Yusa, Yukinori et al. , Asymmetric catalysis of homo-coupling of 3-substituted naphthyl
amine and hetero-coupling with 3-substituted naphthol leading to 3,3'-dimethyl-2,2'-di
aminobinaphthyl and -2-amino-2'-hydroxybinaphthyl , Chirality , 2 0 1 0 年 , 22(2) , 224-2
28
Rieche, Alfred et al. , Binaphthylenediimine and dehydrobinaphthylenediimine , Berichte
der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen , 1 9 4 0 年 , 73B ,
343-50

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	新型杂环化合物和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	JP6101437B2	公开(公告)日	2017-03-22
申请号	JP2012132738	申请日	2012-06-12
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	朴範雨 郭允鉉 李善英 李昌浩 趙世珍		
发明人	朴 範 雨 郭 允 鉉 李 善 英 李 昌 浩 趙 世 珍		
IPC分类号	H01L51/50 C07D471/04 C07D495/04 C07D471/22 C07D497/22		
CPC分类号	C07D471/06 C07D495/06 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5072 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07D471/04.113 C07D495/04.111 C07D471/22.CSP C07D497/22		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD75 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD87 3K107/EE03 3K107/GG06 4C065/AA05 4C065/AA18 4C065/AA19 4C065/BB09 4C065/CC03 4C065/CC05 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/DD04 4C065/EE02 4C065/EE04 4C065/HH09 4C065/JJ01 4C065/KK09 4C065/LL01 4C065/LL03 4C065/LL07 4C065/PP03 4C065/PP06 4C065/PP07 4C065/PP09 4C065/PP11 4C065/PP12 4C065/PP14 4C065/PP18 4C065/PP19 4C065/QQ01 4C065/QQ02 4C071/AA01 4C071/AA07 4C071/BB01 4C071/BB03 4C071/BB08 4C071/CC02 4C071/CC22 4C071/EE15 4C071/FF25 4C071/GG01 4C071/GG02 4C071/GG03 4C071/HH19 4C071/JJ01 4C071/JJ05 4C071/JJ06 4C071/JJ07 4C071/KK01 4C071/LL05		
代理人(译)	松永信行 三好秀 伊藤雅一		
优先权	1020110114115 2011-11-03 KR		
其他公开文献	JP2013095751A JP2013095751A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种平板显示装置，其包括具有改善的电特性，电荷输送能力，发光能力的杂环化合物，包括其的有机发光装置，以及有机发光装置。溶液：由式(1)表示的杂环化合物。(X1且X2表示取代的N原子或S原子，R1或R10独立地表示诸如氢，任选取代的烷基，链烯基等的基团，并且R1至R5或者R6或R10中的相邻取代基可以连接形成环。点域1

(51) Int. Cl.		F I	
<i>H O 1 L</i>	<i>51/50</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 5 B 33/14 B
<i>C O 7 D</i>	<i>471/04</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 5 B 33/22 B
<i>C O 7 D</i>	<i>495/04</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 5 B 33/22 D
<i>C O 7 D</i>	<i>471/22</i>	<i>(2006. 01)</i>	C O 7 D 471/04 1 1 3
<i>C O 7 D</i>	<i>497/22</i>	<i>(2006. 01)</i>	C O 7 D 495/04 1 1 1
		請求項の数 9 (全 90 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2012-132738 (P2012-132738)		(73) 特許権者 512187343	
(22) 出願日 平成24年6月12日 (2012. 6. 12)		三星ディスプレイ株式会社	
(65) 公開番号 特開2013-95751 (P2013-95751A)		S a m s u n g D i s p l a y C o .	
(43) 公開日 平成25年5月20日 (2013. 5. 20)		, L t d .	
審査請求日 平成27年5月25日 (2015. 5. 25)		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1	
(31) 優先権主張番号 10-2011-0114115		(74) 代理人 100070024	
(32) 優先日 平成23年11月3日 (2011. 11. 3)		弁理士 松永 宣行	
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)		(74) 代理人 100159042	
		弁理士 辻 徹二	
		(74) 代理人 100083806	
		弁理士 三好 秀和	
		(74) 代理人 100095500	
		弁理士 伊藤 正和	
		最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 新規なヘテロ環化合物及びこれを含む有機発光素子			