(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第6153976号 (P6153976)

(45) 発行日 平成29年6月28日(2017.6.28)

(24) 登録日 平成29年6月9日(2017.6.9)

(51) Int.Cl.	F I					
HO1L 51/50	(2006.01) H	105B	33/14	В		
CO7D 487/04	(2006.01)	07D	487/04	137		
CO7D 491/048	(2006.01)	07D	491/048	CSP		
CO7D 471/14	(2006.01)	07D	471/14	1 0 1		
CO7D 519/00	(2006.01)	07D	519/00	3 1 1		
			請求項の数	8 外国語出願	(全 36 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2015-160532 (P2015-16	60532)	(73) 特許権	首 509266480		
(22) 出願日	平成27年8月17日 (2015.8.1	17)		ローム・アント	ド・ハース・エ	レクトロニッ
(62) 分割の表示	特願2012-500717 (P2012-50	00717)		ク・マテリアバ	レズ・コリア・	リミテッド
	の分割			大韓民国 33	31-980	チュンチョン
原出願日	平成22年3月17日 (2010.3.1	L7)		ナムード チョ	ョナンーシーソ	' ブクーク 3
(65) 公開番号	特開2016-1749 (P2016-1749	9A)		コンダン 1-	- □ 56	
(43) 公開日	平成28年1月7日(2016.1.7)		(74) 代理人	110000589		
審査請求日	平成27年8月17日 (2015.8.1	17)		特許業務法人も	2ンダ国際特許	事務所
(31) 優先権主張番号	10-2009-0023944		(72) 発明者	キム,チ・シク	7	
(32) 優先日	平成21年3月20日 (2009.3.2	20)		大韓民国,13	33 - 111,	ソウル,ソン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)			ドンーグゥ,ソ	ノンス・1-カ	$i \cdot 14 - 60$
				, サード・フロ	ア	
						と終頁に続く

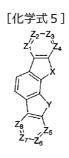
(54) [発明の名称] 新規有機電界発光化合物およびこれを使用する有機電界発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式5で表される有機電界発光化合物:

【化1】



10

式中、X はN (A r $_1$) でありおよびY はO およびS から選択され;

 $Z_1 \sim Z_8$ は独立して C (A r $_3$)および N から選択され、 A r $_3$ は互いに異なっていてもよく、並びに隣り合う A r $_3$ 基は一緒に結合して環を形成していてもよく;

A r $_1$ は(C 6 - C 6 0) アリールおよび(C 3 - C 6 0) ヘテロアリールから選択され;

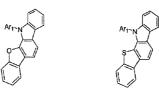
 Ar_3 は独立して水素、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3-C60)シクロアルキル、N、O、S、SiおよびPから選択される1以上のヘテロ原子を含む5員もしくは6員のヘテロシクロアルキル、(C7-C60)ビシクロアルキル、アダ

マンチル、(C2-C60) アルケニル、(C2-C60) アルキニル、(C6-C60) アリール、(C1-C60) アルコキシ、(C1-C60) アルキルチオ、トリ(C1-C30) アルキルシリル、ジ(C1-C30) アルキル(C6-C30) アリールシリル、トリ(C6-C30) アリールシリル、モノもしくはジ(C6-C30) アリールボラニル、モノもしくはジ(C1-C60) アルキルボラニル、ニトロおよびヒドロキシルから選択され;並びに

Arı およびAr a のアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ビシクロア ルキル、アダマンチル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、ヘテロアリー ル、アルキルチオ、トリアルキルシリル、ジアルキルアリールシリル、トリアリールシリ ル、アリールボラニルもしくはアルキルボラニルは、(C1-C60)アルキル、ハロゲ ン、シアノ、(C3-C60)シクロアルキル、N、O、S、SiおよびPから選択され る1以上のヘテロ原子を含む5員もしくは6員のヘテロシクロアルキル、(C7-C60)ビシクロアルキル、アダマンチル、(C2-C60)アルケニル、(C2-C60)ア ルキニル、(C6-C60)アリール、(C1-C60)アルコキシ、(C6-C60) アリールオキシ、P(=O)RaRhで置換された(C6-C60)アリール[Raおよ びR、は独立して(C1-C60)アルキルもしくは(C6-C60)アリールを表す] 、(C3-C12)ヘテロアリール、(C6-C60)アリールで置換された(C3-C 6 0) ヘテロアリール、(C 1 - C 6 0) アルキルで置換された(C 3 - C 6 0) ヘテロ アリール、(C6-C60)アリール(C1-C60)アルキル、(C6-C60)アリ ールチオ、(C1-C60)アルキルチオ、モノもしくはジ(C1-C30)アルキルア ミノ、モノもしくはジ(C6-C30)アリールアミノ、トリ(C1-C30)アルキル シリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、トリ(C6-C 30) アリールシリル、モノもしくはジ(С6-С30) アリールボラニル、モノもしく はジ(C1-C60)アルキルボラニル、ニトロおよびヒドロキシルからなる群から選択 される1種以上の置換基によってさらに置換されていてよい。

【請求項2】

下記化合物から選択される請求項1に記載の有機電界発光化合物: 【化2】



式中、Ar₁は請求項1におけるように定義される。

【請求頃3】

請求項1又は2に記載の有機電界発光化合物を含む有機電界発光素子。

【請求項4】

第1の電極;第2の電極;並びに、第1の電極と第2の電極との間に設けられた1以上の有機層;を含む有機電界発光素子であって、前記有機層が請求項1又は2に記載の有機電界発光化合物の1種以上と、1種以上のリン光ドーパントとを含む、請求項3に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】

有機層が、アリールアミン化合物およびスチリルアリールアミン化合物からなる群から 選択される1種以上のアミン化合物をさらに含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】

有機層が、第1族、第2族、第4周期および第5周期遷移金属、ランタニド金属並びにd - 遷移元素、またはこれらから形成される複合体の有機金属からなる群から選択される1種以上の金属をさらに含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

10

20

30

10

20

30

40

50

【請求項8】

有機電界発光素子が白色光を発光する有機電界発光素子であり、有機層が青色、赤色もしくは緑色の光を発光する1以上の有機電界発光層を同時に含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

(3)

有機層が電界発光層および電荷発生層を含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、新規の有機電界発光化合物(organic electrolumine scent compound)、およびこれを含む有機電界発光素子(organic electroluminescent devices)に関する。具体的には、本発明は、電界発光材料として使用される新規の有機電界発光化合物及びこれをホストとして使用している有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

[0002]

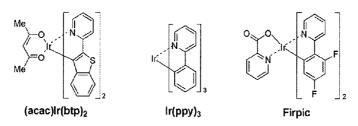
OLED(有機発光ダイオード)の発光効率を決定する最も重要な要因は電界発光材料の種類である。電界発光材料として蛍光材料が現在まで広く使用されてきたが、リン光材料の開発は、電界発光メカニズムの観点から発光効率を理論的に4倍まで向上させるための最良の方法の1つである。

[0003]

現在まで、イリジウム(III)錯体はリン光材料として広く知られており、例えば、(acac)Ir(btp) $_2$ 、Ir(ppy) $_3$ およびFirpicはそれぞれ赤色、緑色、および青色のリン光材料として広く知られている。特に、多くのリン光材料が近年、日本、欧州および米国において開発されてきた。

[0004]

【化1】

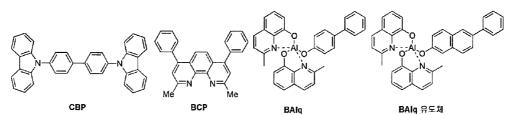


[0005]

リン光発光材料のためのホスト材料として、 4 , 4 ' - N , N ' - ジカルバゾール - ビフェニル(CBP)が現在まで最も広く知られており、正孔ブロッキング層(例えば、BCPおよびBAlq)が適用された高効率のOLEDが知られている。パイオニア(日本国)などはホストとしてビス(2 - メチル - 8 - キノリナト)(p - フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(BAlq)誘導体を使用する高性能のOLEDを報告した。

[0006]

【化2】



[0007]

先行技術の材料は発光特性の観点からは有利であるが、その材料は低いガラス転移温度

および非常に劣った熱安定性を有しており、その結果その材料は高温、真空での蒸着プロセス中に変化する傾向がある。OLEDにおいては、電力効率 = (/電圧)×電流効率が定義される。よって、電力効率は電圧に反比例し、そしてOLEDのより低い電力消費を得るためには電力効率はより高くあるべきである。実際には、リン光電界発光材料を使用するOLEDよりも有意に高い電流効率(cd/A)を示す。しかし、リン光材料のホスト材料としてBAlqおよびCBPのような従来の材料が使用される場合には、蛍光材料を使用するOLEDと比較してより高い駆動電圧のせいで電力効率($1 \, \text{m/w}$)の観点から有意な利点を得ることはできない。さらに、このようなOLEDは満足な素子寿命をもたらすことができない。

[0008]

10

よって、より向上した安定性および性能を有するホスト材料の開発が必要とされる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

本発明者は従来技術の課題を克服することに努め、その結果、優れた発光効率および著しく延長された素子寿命を有する有機電界発光素子を実現するための新規の電界発光化合物を発明した。

[0010]

よって、本発明の目的はこれらの課題を克服し、そして従来のホスト材料と比較してより良好な発光効率、向上した素子寿命、および適切な色座標をもたらす骨格を含む有機電界発光化合物を提供することである。

20

[0011]

本発明の別の目的は、前記有機電界発光化合物を電界発光材料として使用する、高効率および長寿命の有機電界発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0012]

具体的には、本発明は化学式(1)~(5)のいずれかで表される有機電界発光化合物、およびこれを含む有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光化合物は、従来のホスト材料と比較してより良好な発光効率および優れた寿命特性を提供するので、この化合物から優れた駆動寿命を有するOLEDが得られうる。

30

[0013]

【化3】

[化学式1]

$$Z_{2}=Z_{3}$$

$$Z_{1}$$

$$Z_{3}$$

$$Z_{4}$$

$$Z_{5}$$

$$Z_{6}=Z_{5}$$

[0014]

【化4】

40

[化学式2]

$$Z_{6}$$

$$Z_{7}$$

$$Z_{6}$$

$$Z_{6}$$

$$Z_{6}$$

$$Z_{6}$$

$$Z_{6}$$

[0015]

【化5】

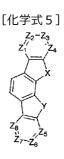
(5)

[0016] 【化6】

10

[0017] 【化7】

20



[0018]

30

式中、XおよびYは独立してN(Ar╷)、OおよびSから選択され、Ar╷は互いに 異なっていてもよく、並びに2以上のAr,基が存在する場合にはAr,はAr,もしく はArっとして表されることができ;

Z₁~Z₈は独立してC(Ar₃)およびNから選択され、Ar₃は互いに異なってい てもよく、並びに隣り合うAr 3基は一緒に結合して環を形成していてもよく;

Ar₁ およびAr₂ は独立して(C1-C60)アルキル、(C3-C60)シクロア ルキル、N、O、S、SiおよびPから選択される1以上のヘテロ原子を含む5員もしく は6員のヘテロシクロアルキル、(C7-C60)ビシクロアルキル、アダマンチル、(C 2 - C 6 0) アルケニル、(C 2 - C 6 0) アルキニル、(C 6 - C 6 0) アリールお よび(C3-C60)ヘテロアリールから選択され;

40

Ar $_3$ は独立して水素、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3-C6 0)シクロアルキル、N、O、S、SiおよびPから選択される1以上のヘテロ原子を含 む5員もしくは6員のヘテロシクロアルキル、(C7-C60)ビシクロアルキル、アダ マンチル、(C2-C60)アルケニル、(C2-C60)アルキニル、(C6-C60) アリール、(C1 - C60) アルコキシ、(C6 - C60) アリールオキシ、(C3 -C 6 0) ヘテロアリール、(C 6 - C 6 0) アリールチオ、(C 1 - C 6 0) アルキルチ オ、モノもしくはジ(C1-C30)アルキルアミノ、モノもしくはジ(C6-C30) アリールアミノ、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30) アリールシリル、トリ(C6-C30) アリールシリル、モノもしくはジ (C6-C30) アリールボラニル、モノもしくはジ(C1-C60) アルキルボラニル

10

20

30

40

50

、ニトロおよびヒドロキシルから選択され;並びに

Ar₁~Ar₃のアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ビシクロアルキ ル、アダマンチル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、 ヘテロアリール、アリールチオ、アルキルチオ、アルキルアミノ、アリールアミノ、トリ アルキルシリル、ジアルキルアリールシリル、トリアリールシリル、アリールボラニルも しくはアルキルボラニルは、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3-C 6 0) シクロアルキル、N、O、S、SiおよびPから選択される1以上のヘテロ原子を 含む5員もしくは6員のヘテロシクロアルキル、(C7-C60)ビシクロアルキル、ア ダマンチル、(C2-C60)アルケニル、(C2-C60)アルキニル、(C6-C6 0)アリール、(C1-C60)アルコキシ、(C6-C60)アリールオキシ、P(= O) R_a R_b で置換された(C6-C60) アリール[R_aおよびR_b は独立して(C1 - C 6 0) アルキルもしくは(C 6 - C 6 0) アリールを表す] 、(C 3 - C 6 0) ヘテ ロアリール、(C6-C60)アリールで置換された(C3-C60)へテロアリール、 (С1-С60)アルキルで置換された(С3-С60)ヘテロアリール、(С6-С6 0) アリール(C1-C60) アルキル、(C6-C60) アリールチオ、(C1-C6 0)アルキルチオ、モノもしくはジ(C1-C30)アルキルアミノ、モノもしくはジ(C 6 - C 3 0) アリールアミノ、トリ(C 1 - C 3 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 3 0)アルキル(C6-C30)アリールシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、 モノもしくはジ(C6-C30)アリールボラニル、モノもしくはジ(C1-C60)ア ルキルボラニル、ニトロおよびヒドロキシルからなる群から選択される 1 種以上の置換基 によってさらに置換されていてよく、

ただし、X および Y の双方が N (A r $_1$)であり、かつ Z $_1$ ~ Z $_8$ の全てが C (A r $_3$)である場合を除く。

[0019]

本明細書において記載される場合、「(C1-C60)アルキル」部分を含む置換基は 1~60個の炭素原子、1~20個の炭素原子、または 1~10個の炭素原子を含むことができる。「(C6-C60)アリール」部分を含む置換基は 6~60個の炭素原子、6~20個の炭素原子、または 6~12個の炭素原子を含むことができる。「(C3-C60)ヘテロアリール」部分を含む置換基は 3~60個の炭素原子、4~20個の炭素原子、または 4~12個の炭素原子を含むことができる。「(C3-C60)シクロアルキル」部分を含む置換基は 3~60個の炭素原子、3~20個の炭素原子、または 3~7個の炭素原子を含むことができる。「(C2-C60)アルケニルもしくはアルキニル」部分を含む置換基は 2~60個の炭素原子、2~20個の炭素原子、または 2~10個の炭素原子を含むことができる。

[0020]

本発明の用語「アルキル」は線状もしくは分岐で飽和の一価の炭化水素基もしくはその組み合わせを含み、これは炭素原子と水素原子とのみから構成される。用語「アルコキシ」は - O - アルキル基を意味し、このアルキルは上述のように定義される。

[0021]

本明細書に記載される用語「アリール」は、芳香族炭化水素から1つの水素原子を除去することによりその芳香族炭化水素から得られる有機基を表す。アリール基には単環系もしくは縮合環系が挙げられ、そのそれぞれの環は好適には4~7個、好ましくは5もしくは6個の環原子を含む。2以上のアリール基が化学結合を介して一緒にされている構造も含まれる。具体的な例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0022]

本明細書に記載される用語「ヘテロアリール」は、芳香族環骨格原子のためのN、OおよびSから選択される1~4個のヘテロ原子と、残りの芳香族環骨格原子のための炭素原子とを含むアリール基を意味する。ヘテロアリールは、5員もしくは6員の単環式ヘテロ

アリール、または1以上のベンゼン環と縮合している多環式へテロアリールであってよく、部分的に飽和されていてよい。化学結合を介して結合されている1以上のヘテロアリール基を有する構造も含まれる。ヘテロアリール基には、そのヘテロ原子が酸化されるかまたは四級化されて、N・オキシド、第四級塩などを形成する2価のアリール基も挙げられうる。具体的な例には、単環式ヘテロアリール基、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピリダジニル、ピリダジニル、ピリダジニル、ピリダジニル、ピリダジニル、ペンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチアジリル、ベンゾチアゾリル、オンドリル、インドリル、オンリンに、キノリル、キノリル、オントリジニル、キナゾリニル、キノリル、キノリル、カルバゾリル、フェナントリジニルおよびベンゾジオキソリル;並びに、おいの対応するN・オキシド(例えば、ピリジルN・オキシド、キノリルN・オキシド)、および第四級塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0023]

本発明の有機電界発光化合物は下記化学式のいずれかで表される化合物によって例示されうる:

【化8】

【化9】

TA74

【化10】

式中、 Ar $_1$ および Ar $_2$ は化学式 (1) ~ (5) におけるように定義される。

[0024]

さらに、本発明の有機電界発光化合物は下記化学式のいずれかで表される化合物によって例示されうる:

【化11】

式中、Ar $_1$ およびAr $_2$ は化学式(1)~(5)におけるように定義される。

[0025]

本発明の有機電界発光化合物は下記化学式のいずれかで表される化合物によって具体的に例示されうる:

【化12】

$$Ar_{1}-N + Ar_{1}-N + Ar_{1}-N$$

式中、 Ar_1 は化学式(1)~(5)におけるように定義される。

[0026]

より具体的には、Ar $_1$ およびAr $_2$ は独立して、フェニル、1・ナフチルもしくは2・ナフチル、または下記化学式のいずれかで表される置換基を表すが、これに限定されない:

【化13】

【化14】

[0027]

本発明は、第1の電極;第2の電極;並びに、第1の電極と第2の電極との間に設けられた少なくとも1つの有機層;を含んでなる有機電界発光素子であって、化学式(1)~(5)のいずれかで表される有機電界発光化合物の1種以上を前記有機層が含む有機電界発光素子も提供する。

[0028]

本発明の有機電界発光素子は、有機層が電界発光層を含み、当該電界発光層が電界発光 ホストとして化学式(1)~(5)のいずれかで表される化合物の1種以上と、1種以上 のリン光ドーパントとを含むことで特徴付けられる。このドーパントは特に限定されない

[0029]

本発明の有機電界発光素子は、化学式(1)~(5)のいずれかによって表される有機電界発光化合物の1種以上と共に、アリールアミン化合物およびスチリルアリールアミン化合物からなる群から選択される1種以上の化合物をさらに含むことができる。

[0030]

本発明の有機電界発光素子においては、有機層は化学式(1)~(5)のいずれかで表される有機電界発光化合物の1種以上と共に、第1族、第2族、第4周期および第5周期 遷移金属、ランタニド金属並びにd-遷移元素、またはその複合体の有機金属からなる群から選択される1種以上の金属をさらに含むことができる。有機層は電界発光層および電荷発生層を含むことができる。

[0031]

有機電界発光素子は、白色光を発光する有機電界発光素子を形成するために、上述のような有機電界発光化合物に加えて、青色、緑色、もしくは赤色の光を発光する 1 種以上の有機電界発光層を含むこともできる。

30

- -

10

40

50

【発明の効果】

[0032]

本発明の有機電界発光化合物は、OLEDの有機電界発光材料のホスト材料として使用される場合に優れた発光効率および材料の非常に良好な寿命特性を示し、その結果その化合物から非常に良好な駆動寿命を有するOLEDが製造されうる。

【発明を実施するための形態】

[0033]

本発明の典型的な有機電界発光化合物、その製造、および電界発光素子の発光特性を示すために、製造例および実施例を参照することにより本発明がさらに説明されるが、これら実施例は本発明の実施形態をより良好に理解するだけのために提供されるのであり、何らかの手段によって本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【実施例】

[0034]

製造例

[製造例1]化合物(A)の製造

【化15】

[0035]

化合物(A-1)の製造

プロモ・2・ニトロベンゼン(30g、148.5 m m o 1)、1・ナフタレンボロン酸(30.6 g、178.2 m m o 1)、P d(P P h $_3$) $_4$ (5.14g、4.45 m m o 1)、2 M の K $_2$ C O $_3$ 水溶液(297.0 1 m m o 1)、トルエン(500 m L) およびエタノール(200 m L)の混合物を還流下で4時間攪拌した。この混合物を周囲温度まで冷却した後で、これに蒸留水を添加した。得られた混合物を酢酸エチルで抽出し、その抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(A・1)(31g、124.3 m m o 1、84.0 3%)を得た。

[0036]

化合物(A-2)の製造

化合物(A - 1)(3 1 g、1 2 4 . 3 mm o 1)およびトリエチルホスファイト(3 0 0 m L)の混合物を還流下で1 0 時間攪拌した。この混合物を周囲温度まで冷却した後で、減圧下で有機溶媒を蒸留除去した。これに蒸留水を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(A - 2)(1 8 g、8 2 . 8 4 mm o 1、6 6 . 8 1 %)を得た。

[0037]

化合物(A-3)の製造

化合物(A - 2)(18g、82.84mmol)、1,5-ジフェニル-3-クロロピリジン(26.4g、99.41mmol)、Pd(OAc) $_2$ (1.85g、8.28mmol)、P(t-bu) $_3$ (8.17ml、16.5mmol、キシレン中50%)、NaOt-bu(23.8g、248.5mmol)およびトルエン(500mL)の混合物を還流下で12時間攪拌した。この混合物を周囲温度まで冷却した後で、これに蒸留水を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(A - 3)(19g、42.54mmol、51.36%)を得た。

10

20

30

40

[0038]

化合物(A-4)の製造

DMF(200mL)に溶解した化合物(A-3)(19g、42.54mmol)の溶液に、NBS(8.33g、46.80mmol)を添加した。周囲温度で10時間後、減圧下で有機溶媒を蒸留除去した。これに蒸留水を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(A-4)(20g、38.06mmol、89.47%)を得た。

[0039]

化合物(A-5)の製造

THF200mLに溶解した化合物(A-4)(20g、38.06mmol)の溶液に、n-buLi(15.22mL、38.06mmol、ヘキサン中2.5M)を-78 でゆっくりと添加した。1時間攪拌した後で、これにホウ酸トリメチル(5.51mL、49.48mmol)を添加した。この混合物をゆっくりと周囲温度まで暖め、12時間攪拌した。蒸留水を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(A-5)(8g、16.31mmol、42.86%)を得た。

[0040]

化合物(A-6)の製造

化合物(A - 5)(8 g、 1 6 . 3 1 m m o 1)、プロモ - 2 - ニトロベンゼン(3 . 9 5 g、 1 9 . 5 7 m m o 1)、P d(P P h $_3$) $_4$ (0 . 5 6 g、 0 . 4 8 m m o 1)、2 M の K $_2$ C O $_3$ 水溶液(1 6 m L、3 2 . 6 2 m m o 1)、トルエン(7 0 m L)、およびエタノール(2 0 m L)の混合物を還流下で攪拌した。化合物(A - 1)の合成と同じ手順に従って、化合物(A - 6)(7 g、 1 2 . 3 3 m m o 1、7 5 . 6 2 %)が得られた。

[0041]

化合物(A-7)の製造

化合物(A - 6)(7g、12.33mmol)がトリエチルホスファイト(100mL)と混合され、化合物(A - 2)の合成と同じ手順が行われて、化合物(A - 7)(4g、7.46mmol、58.33%)を得た。

[0042]

化合物(A)の製造

化合物(A - 7)(4g、7.46mmol)、ヨードベンゼン(1.25mL、11.20mmol)、銅粉体(0.17g、11.20mmol)、K₂CO₃(3.09g)、18-クラウン-6(0.15g、1.59mmol)および1,2-ジクロロベンゼン(100mL)の混合物を還流下で15時間攪拌した。この反応混合物を周囲温度まで冷却した後で、減圧下で有機溶媒を蒸留除去した。これに蒸留水を添加し、混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物をカラムを通して精製して、化合物(A)(3.6g、5.88mmol、78.88%)を得た。

[0043]

[製造例2]化合物(B)の製造

【化16】

[0044]

化合物(B-1)の製造

1,4-ジブロモ-2,3-ジニトロベンゼン(20g、61.36mmol)、1-ナフタレンボロン酸(26g、153.42mmol)、Pd(PPh₃) $_4$ (3.54g、3.06mmol)、2MのK $_2$ СО $_3$ 水溶液(90mL)、トルエン(200mL)およびエタノール(100mL)の混合物を還流下で10時間攪拌した。この反応混合物を周囲温度まで冷却した後で、これに蒸留水を添加し、得られた混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(B-1)(22g、52.32mmol、85.28%)を得た。

[0045]

化合物(B-2)の製造

化合物(B-1)(22g、52.32mmol)およびトリエチルホスファイト(200mL)を混合して180 で攪拌した。化合物(A-2)の合成と同じ手順に従って、化合物(B-2)(10g、28.05mmol、53.95%)を得た。

[0046]

化合物(B-3)の製造

化合物(B-2)(10g、28.05mmol)、2-ヨードナフタレン(7.1g、28.05mmol)、銅粉体(2.67g、42.08mmol)、K₂CO₃(11.63g、84.17mmol)、18-クラウン-6(0.59g、2.24mmol)および1,2-ジクロロベンゼン(100mL)の混合物を190 で20時間攪拌した。周囲温度まで冷却した後で、減圧下で有機溶媒を蒸留除去した。これに蒸留水を添加し、この混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(B-3)(4g、8.28mmol、29.60%)を得た。

[0047]

化合物(B)の製造

DMF(20mL)中に溶解されたNaH(0.49g、12.43mmol、鉱物油中60%分散物)を収容する反応容器に、DMF(20mL)中に溶解された化合物(B-3)(4g、8.28mmol)の溶液を添加した。1時間後、これに、DMF(20mL)中に溶解された2-クロロ-4,6-ジフェニルトリアジン(2.66g、9.94mmol)の溶液を添加した。12時間の攪拌後、蒸留水を添加し、生じた固体を減圧下で濾別した。酢酸エチルおよびDMFからの再結晶化によって化合物(B)(3.5g、4.90mmol、59.21%)を得た。

[0048]

[製造例3]化合物(C)の製造

10

20

30

20

30

40

【化17】

[0049]

化合物(C-1)の製造

エタノール(1000mL)中に溶解した1,2-シクロヘキシルジオン(42.52g、379.26mmol)の溶液に、2-ナフチルヒドラジン(20g、126.42mmol)をゆっくりと添加した。これに酢酸(0.28mL、5.05mmol)を添加し、この混合物を40 に加熱した。2時間後、この混合物を冷却し、これに蒸留水を添加した。生じた固体は減圧下で濾別されて、化合物(C-1)(17g、67.37mmol、53.47%)を得た。

[0050]

化合物(С-2)の製造

酢酸(100mL)中に溶解した化合物(C-1)(17g、67.37mmol)に、トリフルオロ酢酸(10mL)を添加した。周囲温度で2時間攪拌後、これに蒸留水を添加した。この混合物をNaOH水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通した精製で化合物(C-2)(11g、46.75mmol、69.39%)を得た。

[0051]

化合物(C-3)の製造

化合物(B-3)の合成と同じ手順に従って、化合物(C-3)(10g、32.11 mmol、68.69%)を得た。

[0052]

化合物(C-4)の製造

化合物(C-1)の合成と同じ手順に従って、化合物(C-4)(12g、29.88 mmol、93.07%)を得た。

[0053]

化合物(C-5)の製造

化合物(C-2)の合成と同じ手順に従って、化合物(C-5)(6g、15.68mmol、52.50%)を得た。

[0054]

化合物(C)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(C)(5g、8.14mmol、51.95%)を得た。

[0055]

[製造例4]化合物(D)の製造

【化18】

[0056]

化合物(D-2)の製造

化合物(A-1)の合成と同じ手順に従うが化合物(D-1)を用いて、化合物(D-

2) (11g、38.02mmol、89.22%)を得た。

[0057]

化合物(D-3)の製造

化合物(A-2)の合成と同じ手順に従って、化合物(D-3)(8g、31.09mmol、81.78%)を得た。

[0058]

化合物(D)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(D)(6g、12.30mmol、38.70%)を得た。

[0059]

[製造例5]化合物EおよびFの製造

【化19】

[0060]

化合物(Ε-2)の製造

化合物(A - 1)の合成と同じ手順に従うが化合物(E - 1)を用いて、化合物(E - 2)(15g、51.85mmol、86.51%)を得た。

[0061]

化合物(Ε-3)の製造

化合物(A-2)の合成と同じ手順に従って、化合物(E-3)(6g、23.31mmol、44.97%)を得た。

[0062]

化合物(E)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(E)(5g、10.25mmol、43.99%)を得た。

[0063]

化合物(F-1)の製造

50

40

10

化合物(A-2)の合成と同じ手順に従って、化合物(F-1)(3g、11.65mmol、22.48%)を得た。

[0064]

化合物(F)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(F)(3g、6.15mmol、52.81%)を得た。

[0065]

[製造例6]化合物(G)および(H)の製造

【化20】

[0066]

化合物(G-1)の製造

カルバゾール(20g、119.6mmol)、ヨードベンゼン(20mL、179.4 1 mm o 1)、銅(11.4g、179.41mmol)、K₂CO₃(49g、358.8mmol)、18-クラウン-6(2.5g、9.56mmol)および1,2-ジクロロベンゼンの混合物を190 で12時間攪拌した。周囲温度まで冷却した後で、この反応混合物を減圧下で蒸留した。これに蒸留水を添加し、得られた混合物を酢酸エチルで抽出した。この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で蒸留した。カラムを通して精製して、化合物(G-1)(22g、90.42mmol、75.60%)を得た。

[0067]

化合物(G-2)の製造

化合物(A-4)の合成と同じ手順に従って、化合物(G-2)(25g、77.59 40 mmol、85.81%)を得た。

[0068]

化合物(G-3)の製造

化合物(A-5)の合成と同じ手順に従って、化合物(G-3)(11g、38.31 mmol、49.37%)を得た。

[0069]

化合物(G-4)の製造

化合物(A-1)の合成と同じ手順に従って、化合物(G-4)(12g、32.84 mmol、85.72%)を得た。

[0070]

50

化合物(G-5)の製造

化合物(A-2)の合成と同じ手順に従って、反応が4時間行われて、化合物(G-5)(6g、17.99mmol、54.80%)を得た。

[0071]

化合物(G)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(G)(7g、12.39mmol、68.91%)を得た。

[0072]

化合物(H-1)の製造

化合物(A - 2)の合成と同じ手順に従って、反応が 4 時間行われて化合物(H - 1) 10 (2g、5.99mmol、18.26%)を得た。

[0073]

化合物(H)の製造

化合物(B)の合成と同じ手順に従って、化合物(H)(1.7g、3.01mmol、50.26%)を得た。

[0074]

製造例 1 ~ 6 の手順に従って、有機電界発光化合物(TA、TBおよびTC)が製造された。このようにして製造されたこれらの有機電界発光化合物の置換基(Ar $_1$ 、Ar $_2$)、並びにこれら化合物の 1 H NMRおよびMS/FABデータが表 1 および 2 に示される。

[0075]

【表1】

[表1]

化合物	Ar ₁	۸۰	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz)	Ms	S/FAB	
10 0 100	Ali	Ar ₂	H NWH(CDCI3, 200 MHZ)	実測値	計算値	
	フェニル	Hi	δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.67(15H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)		611.24	
	フェニル	H4	δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(1H, s)		612.23	10
	フェニル	H12	δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)	613.71	613.23	
	フェニル	H19	δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.8(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.05~8.16(5H, m), 8.54(1H, m), 9.74(1H, m)	510 50	510.18	
	フェニル	H32	δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.67(11H, m), 7.94~8.01(5H, m), 8.12~8.18(3H, m), 8.54(1H, m)		515.15	
TA-1	フェニル	H42	δ = 7.25~7.33(4H, m), 7.45~7.5(5H, m), 7.58~7.67(10H, m), 7.94~7.96(5H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.54~8.55(2H, m)	623.74	623.24	20
	フェニル	H69	δ = 7.29~7.32(2H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.72(7H, m), 7.86(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.76(1H, m), 8.93(1H, m), 9.75(1H, m)	536.62	536.20	
	フェニル	H78	δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.54(17H, m), 7.79(2H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.2(4H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)	687.83	687.27	
	フェニル	H82	δ = 1.73(2H, m), 1.88(2H, m), 2.72(1H, m), 3.64(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.71(6H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.05(1H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)	695.85	695.30	
	フェニル	Н90	δ = 1.36(3H, m), 1.43(4H, m), 1.65(4H, m), 1.8(2H, m), 2.09(1H, s), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.71(6H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.05(1H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)	747.93	747.34	30

【表2】 (表1のつづき)

						7
	2-ナフチル	H92	δ = 7.29(1H, m), 7.36~7.41(3H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.59~7.67(5H, m), 7.83(1H, m), 7.94~8(7H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)	697 70	687.24	
	1-ナフチル	H94	δ = 7.29(1H, m), 7.41(2H, m), 7.45(1H, m), 7.47~7.55(18H, m), 7.79(2H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.08~8.16(5H, m), 8.54(1H, m)	726.86	726.28	
	H99	H98	6 = 7.25~7.29(3H, m), 7.36~7.41(3H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.59~7.68(7H, m), 7.79~7.85(5H, m), 7.94~8(7H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)	1	815.30	10
	H100	H1	δ = 1.35(9H, s), 7.05(2H, m), 7.28~7.29(3H, m), 7.46~7.54(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)	667.84	667.30	
	H1	H 1	δ = 7.05(4H, m), 7.29(1H, m), 7.47~7.54(13H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(8H, m), 8.54(1H, m)	764.91	764.29	
	H4	H4	δ = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.79(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(2H, s)	766 90	766.28	20
	H12	H12	δ = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(8H, m), 8.54(1H, m)	768.86	768.27	
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.45~7.63(13H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.3~8.31(6H, m)	661.79	661.25	
	フェニル	H4	δ = 7.29(1H, m), 7.39~7.51(13H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H. m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s)	662.78	662.25	
TA-7	フェニル	H12	δ = 7.29(1H, m), 7.39~7.51(13H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.31(6H, m)	663.77	663.24	30
	H2	H40	δ = 7.29~7.39(5H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(7H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.71(1H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.34(5H, m), 8.45(1H, m)	651.76	651.24	
	H8	H91	δ = 5.6(1H, m), 6.9(1H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.5(1H, m), 7.63(1H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.76(2H, m), 8.82(3H, m)	539.59	539.19	
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.54(15H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.3(4H, m), 8.54~8.55(2H, m)	611.73	611.24	
TA-13	フェニル	H 4	δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(6H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.54~8.55(2H, m), 8.63(1H, s)	612.72	612.23	40

【表3】

(表1のつづき)

	フェニル	H12	δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(6H, m), 7.94~7.96(3H, m), 613.71 613.23 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m)	
	H2	H87	δ = 7.25~7.34(6H, m), 7.5(1H, m), 7.63~7.71(10H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, 700.83 m), 8.12~8.16(2H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54~8.55(3H, m)	
	H11	H93	δ = 5.11(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.63~7.71(5H, m), 7.94(1H, m), 8.05(1H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m), 9.2(2H, m)	1
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.45~7.54(17H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 661.79 661.25 8.54(2H, m)	
	フェニル	H 4	δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(8H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 662.78 662.25 8.54(2H, m), 8.63(1H, s)	
TA-25	フェニル	H12	8 = 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 663.77 663.24 8.54(2H, m)	
	H7	H26	8 = 7.41~7.51(6H, m), 7.58~7.67(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(2H, m), 586.68 586.22 8.54(2H, m), 8.71(2H, m)	
No. of the Control of	H76	H96	8 = 7(1H, m), 7.26(1H, m), 7.45~7.51(4H, m), 7.58~7.71(10H, m), 7.94~7.96(4H, m), 585.69 585.22 8.16(2H, m), 8.3(2H, m), 8.5~8.54(3H, m)	2
	フェニル	H1	8 = 7.05(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 661.79 661.25 8.3(4H, m), 8.51~8.54(2H, m)	
	フェニル	H 4	8 = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H,)	
TA-27	フェニル	H12	8 = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, 663.77 m), 8.28(4H, m), 8.51~8.54(2H, m)	
	H24	H35	8 = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.39(2H, m), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.74(2H, m), 588.66 7.81(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m)	3
	H97	Н97	δ = 7.41(4H, m), 7.51(8H, m), 7.57(1H, m), 7.67~7.68(8H, m), 7.79(12H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.23(2H, s), 8.51~8.54(2H, m)	
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.4(1H, s). 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)	
TA-46	フェニル	H4	δ = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(1H, s)	
	フェニル	H12	8 = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) 613.23	4
	H2	H59	8 = 7.29~7.34(2H, m), 7.4(1H, s), 7.5(1H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.71(5H, m), 7.81(1H, m), 7.91~7.96(3H, m), 8.06~8.16(3H, m), 561.63 561.20 8.34~8.38(3H, m), 8.45(1H, m), 8.54(1H, m), 8.83(1H, m)	

10

20

30

【表4】

(表1のつづき)

	1	1	0 700/411\ 74/411 \ 744 754/011	
	H10	H95	δ = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(8H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.68(8H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.35(1H, m), 8.54(1H, m), 9.38(1H, m)	
	フェニル	H 1	δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.3~8.31(6H, m) 661.25	
	フェニル	H4	δ = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s) 662.25	10
TA-55	フェニル	H12	δ = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.31(6H, m) 663.24	
	H4	H43	δ = 7.22~7.39(7H, m), 7.4(1H, s), 7.41(2H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.55(1H, s), 7.62~7.63(5H, m), 7.79(4H, m), 7.91~7.97(5H, 828.96 m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s), 8.74(1H, m)	
	H12	H89	δ = 1.88~1.91(2H, m), 2.3~2.33(4H, m), 3.22(1H, m), 3.7(1H, m), 7.17(2H, s), 7.29(1H, m), 7.39~7.41(7H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.77(1H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.31(10H, m)	20
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.51~8.54(2H, m) 661.25	20
	フェニル	H4	8 = 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H.)	
TA-66	フェニル	H12	8 = 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.51~8.54(2H, m)	
	H7	H 4 9	8 = 1.72(6H, s), 6.55(2H, m), 6.63(2H, m), 6.73(2H, m), 7.02~7.05(4H, m), 7.37(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41(1H, m), 7.51(2H, m), 7.55(1H, s), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(2H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.71(2H, m)	30
	H18	H88	8 = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.17(2H, s), 7.42(1H, m), 7.49~7.57(4H, m), 7.67(4H, m), 7.76(1H, m), 693.84 693.29 7.86~7.96(5H, m), 8.12~8.21(4H, m), 8.48~8.54(3H, m), 8.91(1H, m)	
	フェニル	H1	8 = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(2H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54~8.55(2H, m)	
TA-82	フェニル	H4	6 = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 612.72 612.23 8.54~8.55(2H, m), 8.63(1H, s)	40
	フェニル	H12	δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m)	40

【表5】

(表1のつづき)

				-
	H2	H76	δ = 7(1H, m), 7.25~7.26(2H, m), 7.33~7.34(2H, m), 7.51(1H, m), 7.57(1H, m), 7.67~7.71(5H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3~8.34(3H, m), 8.45~8.55(4H, m)	
	H31	H80	8 = 6.95~7.01(3H, m), 7.25~7.33(4H, m), 7.41(1H. m), 7.51(2H, m), 7.56(1H, s), 7.57~7.6(2H, m), 7.67(2H, m), 7.77~7.79(3H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54~8.55(2H, m)	
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 661.79 8.3(4H, m), 8.54(2H, m)	10
	フェニル	H4	δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 662.78 8.12~8.16(3H, m), 8.54(2H, m), 8.63(1H, s)	
TA-106	フェニル	H12	8 = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, 663.77 m). 8.28(4H, m), 8.54(2H, m) 663.24	
	H2	H15	δ = 7.34(1H, m), 7.42(1H, m), 7.49(1H, m), 7.57~7.6(2H, m), 7.67~7.78(7H, m), 7.92~7.98(6H, m), 8.06~8.16(4H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54(2H, m) 610.70	
	H8	H88	8 = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.52~7.57(3H, m), 7.67~7.71(5H, m), 7.86~7.96(4H, m), 8.05(1H, m), 644.77 8.12~8.16(3H, m), 8.48~8.54(3H, m), 8.76(2H, m), 8.82(1H, m)	20
	フェニル	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.4~7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.3(4H, 661.79 m)	
	フェニル	H4	δ = 7.4~7.58(15H. m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.63(1H, 662.78 s). (H,)	
TA-116	フェニル	H12	δ = 7.4~7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 663.77 663.24	
	H13	H13	$\delta = 7.4$ (2H, m), $7.55 \sim 7.6$ (4H, m), 7.67 (4H, m), 7.78 (2H, m), $7.91 \sim 7.98$ (6H, m), 8.06 (2H, m), 610.70 610.22 8.16(4H, m), 8.38(2H, m)	
	H12	H86	δ = 2.59(6H, s), 7.25~7.33(3H, m), 7.4~7.41(4H, m), 7.49~7.55(9H, m), 7.62~7.67(9H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(5H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)	30
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45 \sim 7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 562.66 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)	
	H4	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 563.65 563.21 8.43(2H, m), 8.63(1H, s), (H,)	
TB-4	H5	フェニル	δ = 7.14(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(8H, m), 7.7(2H, m), 7.97(1H, m), 8.12~8.15(3H, m), 8.43(2H, m), 8.53(2H, m), 9.3(2H, m) 564.64	
'	H12	フェニル	$\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41 \sim 7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 564.64 8.43(2H, m)$	40
	H24	フェニル	8 = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.81(1H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m)	40

【表6】 (表1のつづき)

						_
	H38	フェニル	δ = 7.16~7.22(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.51(16H, m), 7.97(1H, m), 8.09~8.12(2H, m), 8.28(1H, m), 8.43(2H, m)	1	551.21	
	H49	フェニル	$\delta = 1.72(6H. s), 6.55(2H. m), 6.63(2H. m), 6.73(2H. m), 7.02~7.05(4H. m), 7.22(1H. m), 7.29(1H. m), 7.37(2H. m), 7.45~7.63(8H. m), 7.97(1H. m), 8.12(1H. m), 8.43(2H. m)$	616.75	616.26	
	H56	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(10H, m), 7.78(2H, m), 7.97~7.98(3H, m), 8.12(1H, m), 8.22(2H, m), 8.43(2H, m)		510.18	10
	H72	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(10H, m). 7.97(1H, m), 8.12(1H, m). 8.4~8.47(5H. m), 8.7(1H, m), 9.24(1H, m)	1	487.18	
	H81	フェニル	$\delta = 7.22 \sim 7.29(5H, m), 7.39 \sim 7.5(13H, m).$	595.71	595.18	
	H1	フェニル	$\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$		563.21	
	H4	フェニル	δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(3H, m)	564.64	564.21	
TB-7	H12	フェニル	δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)	565.63	565.20	20
	H23	フェニル	δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.63(8H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(4H, m), 8.82(1H, s), (H.)	3	464.15	
	H97	フェニル	$\delta = 7.29(1H, m), 7.41 \sim 7.51(16H, m), 7.79(6H, m), 8.12(1H, m), 8.23(1H, s), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$	1 1	640.24	
	H1	フェニル	$\delta = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(3H, m)$	563.65	563.21	
	H4	フェニル	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.63(1H, s)$	564.64	564.21	
TB-25	Н9	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.58(9H, m), 7.97(2H, m), 8.28(2H, m), 8.43(3H, m)	490.52	490.17	30
	H12	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.28(4H, m), 8.43(3H, m)	565.63	565.20	
	H16	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.45~7.58(6H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.66(2H, m), 8.74(2H, m), 9.4(1H, m)	462.50	462.16	
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m)	564.64	564.21	
	H4	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.43(2H, m), 8.63(3H, m)	565.63	565.20	
TB-33	H12	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m)	566.61	566.20	40
	H39	フェニル	$\delta = 7.05(1H. s), 7.22(1H. m), 7.41~7.51(7H. m)$	533.61	533.20	40

【表7】

(表1のつづき)

		_,		,
	H89	フェニル	δ = 1.88~1.91(2H, m), 2.3~2.33(2H, m), 3.22(1H, m), 3.7(1H, m), 7.22(1H, m), 7.71(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58(2H, m), 7.71(1H, m), 646.74 646.26 7.97(1H, m), 8.05(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)	
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(14H, m), 7.94~7.97(2H, m), 562.66 562.22 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m)	
TB-47	H4	フェニル	8 = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.63(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s) 563.65	10
	H83	フェニル	δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(13H, m), 7.58~7.63(4H, m), 7.77~7.83(10H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s)	
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45~7.62(12H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, 563.65 m)	
TB-48	H4	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.62(3H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(3H, 564.64 m), 8.43(2H. m), 8.63(1H, s)	
	H58	フェニル	δ = 6.52(1H, m), 6.87(1H, m), 7.22(2H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.5(3H, m), 7.58~7.62(8H, 525.60 m), 7.93~7.97(5H, m), 8.43(2H, m)	20
	H1	フェニル	8 = 7.05(2H. m), 7.22~7.25(2H. m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H. m), 7.55(1H. s), 7.58(2H. m), 7.94~7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	
TB-49	H4	フェニル	δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s) 563.65	
	H47	フェニル	δ = 7.22~7.25(4H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.62(6H, m), 7.94~7.97(4H, m), 8.43(3H, m), 8.55(1H, m)	
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)	30
TB-50	H4	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 564.64 564.21 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s)	
	H62	フェニル	8 = 6.59~6.63(4H, m), 6.77~6.81(2H, m), 6.89~6.94(4H, m), 7.2~7.22(4H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m)	
	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	
TB-51	H4	フェニル	δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s) 563.65	40
	H33	フェニル	δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 9(1H, s)	

【表8】

(表1のつづき)

	H1	フェニル	δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s). 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 563.6 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)	563.21
TB-52	H4	フェニル	δ = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 564.6 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s)	564.21
	H79	H12	$\delta = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41 \sim 7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, 565.6m), 7.97(2H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m)$	565.20

【表9】

[表2]

化合物	Ar ₁	¹H NMR(CDCI ₃ , 200 MHz)		S/FAB
化百物	All	n (NMn(CDG)3, 200 Mn2)	実測値	計算値
	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.53~7.54(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	486.56	486.17
TC-1	Н9	8 = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(4H, m), 7.51~7.53(3H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.28(2H, m), 8.55(1H, m)	413.43	413.13
	H12	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51~7.53(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)	i i	488.16
	H4	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)		487.17
TC-2	H12	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)		488.16
	H20	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.59(1H, m), 7.66~7.67(4H, m), 7.8(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.7(1H, s)	1	385.12
	H4	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)	1	487.17
TC-3	H12	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)		488.16
	H94	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.45~7.47(3H, m), 7.49(1H, s), 7.5~7.51(6H, m), 7.58(2H, m), 7.66(1H, m), 7.79(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m)	551.64	551.20
TC-4	H1	$\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.42(1H, s), 7.47(2H, m), 7.49(1H, s), 7.54(4H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)$	486.56	486.17
	H4	$\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$	487.55	487.17
	H95	δ = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.45(1H, m), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.58~7.66(5H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m)	551.64	551.20

10

20

30

【表10】

(表2のつづき)

		s = 705/0H m) 710 705/0H m) 700 700/0H m)			ን
	H1	δ = 7.05(2H, m), 7.19~7.25(2H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.54(4H, m), 7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H,		486.17	
	'''	m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	100.00	100.17	
		$\delta = 7.19 \sim 7.25(2H, m), 7.32 \sim 7.41(5H, m), 7.51(4H, m),$			
	H12	7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H,		488.16	
TC-5	1112	m)	400.54	400.10	
1.0.5		$\delta = 6.59 \sim 6.63(4H, m), 6.77(2H, m), 6.89 \sim 6.92(4H, m),$			1
	H50	7.19~7.25(2H, m), 7.32~7.38(5H, m), 7.66(2H, m),		514.17	
	1100	7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m)	314.37	314.17	10
		$\delta = 7.19 \sim 7.25(2H, m), 7.32 \sim 7.38(4H, m), 7.66 \sim 7.72(3H, m), 7.86 \sim 7.04(2H, m), 9.5 \sim 9.55(2H, m), 9.70(2H, m), 9.70$			10
	H70	m), 7.86~7.94(3H, m), 8.5~8.55(3H, m), 8.78(2H, m)	411.45	411.14	
		$\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m),$			
	H4	7.51(4H. m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(3H,	187 55	487.17	
	117	m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s), (H,)	467.55	407.17	
		$\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.42(5H, m),$			
TC-6	H14	· ·	204 42	204 12	
100	1114		304.43	384.13	
		8.21(1H, m), 8.55(1H, m) $\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m),$			
	H48	7.51(2H. m), 7.62~7.66(5H, m), 7.89~7.94(3H, m),	500 EE	500.16	
	1140	8.43(2H, m), 8.55(1H, m), 9.34(2H, m)	500.55	500.10	
		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H, m)$			
	H12	m), 7.6(1H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.28(4H,	504 60	504.14	20
	1112	m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)	304.00	304.14	
		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.5~7.52(4H, m), 7.6(1H, m)$			
TC-7	H30	m), 7.7(1H, m), 7.79(1H, m), 7.94~7.98(3H, m), 8.05(1H,	105 53	405.06	
'0 '	1100	m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)	405,50	405.00	
		δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.5~7.52(3H, m), 7.6(1H,			
	H73	m), 7.94~7.99(4H, m), 8.05(1H, m), 8.4~8.47(3H, m),	427 52	427.11	
	"""	8.55(1H, m), 8.75(2H, m)	327.02	121.11	
		$\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m),$			
	H1		502.63	502.15	
	ļ ''' .	8.08(1H. m), 8.3(4H. m), 8.45(1H. m), 8.55(1H. m)	302.00	302.73	
		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H, m)$			
TC-8	H4	m), 7.79~7.8(5H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.08(1H, m),	503.62	503.15	
	/	8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)	000.02	000.10	30
		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H; m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H, m)$	-		
	H96	m), 7.68(2H, m), 7.79~7.8(3H, m), 7.94~7.98(2H, m),	580.70	580.17	
		8.08(1H, m), 8.28(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)			
		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H, m)$			
	H4	m), 7.78(1H, s), 7.79(4H, m), 7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H,	503.15	503.62	
		m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)		*****	
		$\delta = 6.63(2H, m), 6.97(2H, m), 7.16~7.25(7H, m),$			
TO 0	H52	7.33~7.37(3H, m), 7.5~7.52(2H, m), 7.78(1H, s),	546.70	546.12	
TC-9		7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)			
		$\delta = 6.38 \sim 6.39 (4H, m), 6.56 (2H, m), 6.63 (4H, m),$			
	LICE	6.79/111 m) 6.91/011 m) 7.9.7.95/511 m) 7.99/111 m)	005 35	005.10	
	H65	7.5~7.52(2H. m), 7.78(1H. s), 7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H,	605.75	605.19	40
		m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)			40
	·				

【表11】

(表2のつづき)

		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H,$
	H4	m), 7.78(1H, s), 7.79(4H, m), 7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H, 503.62 503.15
		m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)
		$\delta = 7.25(1 \text{H/m}) \ 7.32(1 \text{H/s}) \ 7.33(1 \text{H/m}) \ 7.41(2 \text{H/m})$
		7.5~7.52(6H m) 7.78(1H s) 7.79(2H m) 7.86(1H s)
TC-10	H6	7.94~7.98(2H, m), 8.28(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, 503.62) 503.15
		m)
		$\delta = 6.63(4H, m), 6.81(2H, m), 6.99~7.05(4H, m),$
	H55	7.25(3H, m), 7.33~7.37(3H, m), 7.5~7.52(2H, m), 540.68 540.17
	1100	7.78(1H, s), 7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 340.88 340.17
		8.55(1H, m)
	H4	$\delta = 7.25 \sim 7.33(3H, m), 7.41(2H, m), 7.5 \sim 7.52(6H, m),$
		7.79(4H, m), 7.94~7.98(3H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, 503.62 503.15
		m), 8.63(1H, s)
	H12	$\delta = 7.25 \sim 7.33(3H, m), 7.41(2H, m), 7.5 \sim 7.52(6H, m),$
TC-11		7.94~7.98(3H, m), 8.28(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, 504.60 504.14
		m)
	H28	$\delta = 6.47(1H, m), 6.58(1H, m), 7.25~7.33(3H, m),$
		7.41~7.52(8H, m), 7.58(2H, m), 7.79(2H, m), 490.62 490.15
		7.94~7.98(3H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)
	H4	δ = 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H,
	Π4	m), 7.79(4H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 503.62 503.15
		8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s) δ = 7.09(1H, m), 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.5~7.52(2H,
TC-12	H34	m), 7.69(1H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 340.40 340.07
	1104	8.45(1H, m), 8.55(1H, m)
}		$\delta = 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.5~7.57(3H, m), 7.68(2H, m)$
	H77	m), 7.79(2H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 426.53 426.12
		8.42~8.45(2H, m), 8.55(1H, m), 8.7(1H, m), 9.24(1H, m)
		price of total in many officers in many

[0076]

[実施例1~10]

本発明の有機電界発光化合物を使用したOLEDの製造

本発明の電界発光化合物を使用することによりOLED素子が製造された。

まず、OLED用ガラス(サムスン・コーニングにより製造)から調製された透明電極 ITO薄膜(15 /)を、トリクロロエチレン、アセトン、エタノールおよび蒸留水 を順に使用した超音波洗浄にかけ、イソプロパノール中に貯蔵し、その後使用した。

次に、真空蒸着装置の基体ホルダにITO基体を取り付け、この真空蒸着装置のセル内に 4 , 4 " , 4 " - トリス(N , N - (2 - ナフチル) - フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2 - TNATA)(この化学構造は以下に示される)を入れ、次いでチャンバー内を 1 0 $^{-6}$ torrの真空に至るまで通気させた。セルに電流を適用して、2 - TNATAを蒸発させ、それによりITO基体上に 6 0 n m の厚みを有する正孔注入層の蒸着物を生じさせた。

[0077]

次いで、真空蒸着装置の他のセルに、N,N'-ビス(-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(NPB)を入れ、このセルに電流を適用してNPBを蒸発させ、それにより正孔注入層上に20nmの厚みの正孔輸送層の蒸着物を生じさせた。

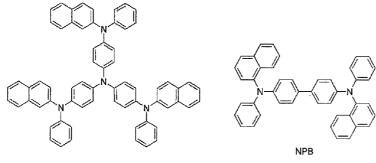
[0078]

10

20

30

【化21】



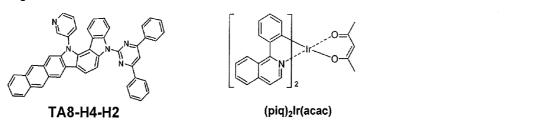
2-TNATA

[0079]

前記真空蒸着装置の一方のセルに、 10^{-6} torrでの真空昇華で精製された本発明の化合物(例えば、化合物 TA8-H4-H2)を、他方のセルには電界発光ドーパント(例えば、化合物(piq) $_2$ Ir(acac))をそれぞれ入れた。この2種の材料は異なる速度で蒸発させられ、 $4\sim10$ モル%の濃度でのドーピングを行い、それにより、正孔輸送層上に30 nmの厚さを有する電界発光層を蒸着させた。

[0800]

【化22】

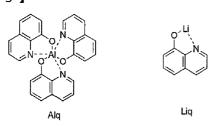


[0081]

次いで、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)(Ala)(この構造は以下に示される)を20nmの厚みで蒸着させ、そして電子注入層として、リチウムキノラート(Lia)を1~2nmの厚みで蒸着させた。その後、別の真空蒸着装置を使用して、150nmの厚みを有するAl陰極を蒸着させて、OLEDを製造した。

[0082]

【化23】



[0083]

[実施例11~20]

本発明の電界発光化合物を使用することによるOLEDの製造

実施例 1~10のOLEDについてのと同じ手順に従うが、ホスト材料として本発明の化合物(例えば、化合物 TA4-H4)を使用し、かつ電界発光ドーパントとして以下の化学式で表される有機イリジウム錯体($Ir(ppy)_3$)を使用して、OLEDが製造された。

OLEDを製造するために使用されたそれぞれ材料は10⁶torrでの真空昇華によって精製された後で電界発光材料として使用された。

10

20

30

[0084]

【化24】

10

30

[0085]

「比較例1および2]

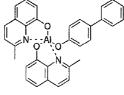
従来の電界発光材料を使用することによるOLEDの製造

実施例1および11に記載されるのと同じ手順に従うが、真空蒸着装置の他方のセルに、ホスト材料として本発明の電界発光化合物の代わりに、ビス(2・メチル・8・キノリナト)(p・フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(BAlq)を入れて、OLEDが製造された。

[0086]

【化25】





BAlq

[0087]

実施例 1 ~ 1 0 および実施例 1 1 ~ 2 0 から製造された O L E D (これらは本発明の有機電界発光化合物を含む)、並びに比較例 1 および 2 から製造された O L E D (これらは従来の電界発光化合物を含む)の駆動電圧および電力効率が 1 , 0 0 0 c d / m 2 で測定され、結果が表 3 および 4 に示される。

[0088]

表 3 および表 4 から認められうるように、本発明によって開発された有機電界発光化合物は素子性能の点で従来の材料と比較して優れた特性を示した。

[0089]

【表12】

「表3]

	ホスト材料				@1,000cd/m ²		
	化合物	Ar ₁	Ar ₂	EL材料	駆動電圧 (V)	電力効率 (Im/W)	EL色
実施例 1	BAT	H4	H2	(piq)₂lr(acac)	5.9	3.6	赤色
実施例 2	TA33	フェニル	H74	(piq)₂lr(acac)	6.2	3.8	赤色
実施例 3	TA45	H97	H69	(piq) ₂ lr(acac)	4.9	5.1	赤色
実施例 4	TA74	H12	H12	(piq) ₂ lr(acac)	6.4	4.0	赤色
実施例 5	TB27	H27	フェニル	(piq)₂lr(acac)	5.7	3.7	赤色
実施例 6	TB40	H4	フェニル	(piq)₂lr(acac)	5.1	4.3	赤色
実施例 7	TC1	H9	_	(piq)₂lr(acac)	6.0	3.5	赤色
実施例 8	TC6	H14	_	(piq)₂lr(acac)	5.0	4.8	赤色
実施例 9	TC9	H52	_	(piq) ₂ lr(acac)	5.4	4.5	赤色
実施例 10	TC12	H34	-	(piq) ₂ lr(acac)	6.1	3.9	赤色
比較例 1	BAlq			(piq)₂lr(acac)	7.5	2.6	赤色

20

10

[0090]

【表13】

[表4]

	ホスト材料				@1,000cd/m ²		
	化合物	Ar ₁	Ar ₂	EL材料	駆動電圧 (V)	電力効率 (Im/W)	EL色
実施例 11	TA4	H4	H4	lr(ppy)₃	5.4	14.2	緑色
実施例 12	TA49	フェニル	H12	ir(ppy)3	5.7	14.9	緑色
実施例 13	TA58	H47	フェニル	Ir(ppy)₃	5.2	15.7	緑色
実施例 14	TA84	H95	フェニル	lr(ppy)₃	5.1	16.1	緑色
実施例 15	TB3	H79	H2	lr(ppy)₃	6.4	13.8	緑色
実施例 16	TB30	H96	H14	lr(ppy)₃	6.5	13.5	緑色
実施例 17	TB45	H59	H76	lr(ppy)₃	5.5	15.9	緑色
実施例 18	TC3	H94	_	lr(ppy)₃	5.3	15.8	緑色
実施例 19	TC4	H50		lr(ppy)₃	5.6	14.7	緑色
実施例 20	TC11	H28		lr(ppy)₃	6.3	13.9	緑色
比較例 2	BAlq			lr(ppy)₃	7.8	8.4	緑色

30

40

[0091]

表3から認められうるように、本発明によって開発された化合物は従来の材料と比較して発光特性の点でより優れた特性を示した。本発明に従って製造された素子は従来の材料を用いて製造された比較例1の素子と比較して優れた電流特性を示し、それにより、1V以上低い駆動電圧を提供した。それらは、著しく向上した発光特性のせいで、比較例1の素子と比較して少なくとも1.4倍高い電流効率特性も示した。

[0092]

表 4 から認められうるように、本発明によって開発された化合物が緑色電界発光のためのホストとして使用された場合、この素子はその優れた発光特性のせいで、比較例 2 の素子と比べて少なくとも 1 . 6 倍のかなり高い電力効率を示した。優れた発光特性は従来の

材料と比較して確認された。特に、実施例 1 4 の素子は比較例 1 の素子と比べて 2 . 7 V 低い電圧で駆動され、実施例 1 7 の素子は 1 0 0 0 c d / m 2 で 1 5 . 9 2 1 m / W の電力効率および 5 . 5 V の駆動電圧を示した。

[0093]

よって、赤色もしくは緑色光を発光させるためのホスト材料として本発明に従う電界発光化合物を使用する素子は優れた発光特性を示すと共に、駆動電圧を低くし、その結果、特に緑色光を発光するための素子は5.1~7.7 lm/Wの出力効率の増大を誘起し、結果的に電力消費の改良をもたらす。

フロントページの続き

(51) Int.CI.		FΙ		
C 0 7 D 495/04	(2006.01)	C 0 7 D	519/00	3 0 1
C 0 7 D 487/14	(2006.01)	C 0 7 D	495/04	103
C 0 7 D 471/22	(2006.01)	C 0 7 D	487/14	
C 0 7 D 487/22	(2006.01)	C 0 7 D	471/22	
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 7 D	487/22	
		C 0 9 K	11/06	6 9 0
		C 0 9 K	11/06	660

(72)発明者 チョー,ヤン・チュン

大韓民国 , 1 3 6 - 0 6 0 , ソウル , ソンブク - グゥ , ドナム - ドン・1 5 - 1 , サムスン・アパートメント・ナンバー・1 0 1 - 1 1 1 1

(72)発明者 クォン,ヒョク-チュー

大韓民国 , 1 3 0 - 1 0 0 , ソウル , トンデムン - グゥ , チャンガン - ドン , サムスン・レミアン・2・チャ , ナンバー・2 2 4 - 2 0 0 1

(72)発明者 キム,ボン・オク

大韓民国 , 1 3 5 - 0 9 0 , ソウル , ガンナム - グゥ , サムソン - ドン・4 , ハンソル・アパート メント・ナンバー・ 1 0 1 - 1 1 0 8

(72)発明者 キム, ソン・ミン

大韓民国 , 158-761 , ソウル , ヤンチョン - グゥ , モク・1 - ドン・917 , モクドン・パラゴン , ナンバー・109-902

(72)発明者 ユーン,スン・スー

大韓民国 , 1 3 5 - 8 8 4 , ソウル , カンナム - グゥ , スソ - ドン , サミク・アパートメント , ナンバー・4 0 5 - 1 4 0 9

審査官 横川 美穂

(56)参考文献 国際公開第2009/148015(WO,A1) 国際公開第2009/148016(WO,A1)

国际公開第20037140010(WO,A1

国際公開第2009/148062(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01L 51/50

CAplus/REGISTRY(STN)



专利名称(译)	新型有机电致发光化合物和使用其的	的有机电致发光器件			
公开(公告)号	JP6153976B2	公开(公告)日	2017-06-28		
申请号	JP2015160532	申请日	2015-08-17		
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司				
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国				
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国				
[标]发明人	キムチシク チョーヤンチュン クォンヒョクチュー キムボンオク キムソンミン ユーンスンスー				
发明人	キム,チ·シク チョー,ヤン·チュン クォン,ヒョク-チュー キム,ボン·オク キム,ソン·ミン ユーン,スン·スー				
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/04 C07D491 /22 C07D487/22 C09K11/06	/048 C07D471/14 C07D519/00	C07D495/04 C07D487/14 C07D471		
CPC分类号	H05B33/14 C09B5/028 C09B5/2436 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0065 H01L51 /0072 H01L51/5012				
FI分类号	H05B33/14.B C07D487/04.137 C07D491/048.CSP C07D471/14.101 C07D519/00.311 C07D519/00. 301 C07D495/04.103 C07D487/14 C07D471/22 C07D487/22 C09K11/06.690 C09K11/06.660				
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC21 3K107/DD52 3K107/DD53 3K107 /DD58 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD69 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/CC16 4C050/DD02 4C050/EE02 4C050/EE04 4C050/EE05 4C050/EE06 4C050/FF01 4C050 /GG01 4C050/HH04 4C050/PA20 4C065/AA04 4C065/AA18 4C065/AA19 4C065/BB04 4C065/CC03 4C065/DD03 4C065/DD04 4C065/EE03 4C065/EE04 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK09 4C065 /LL01 4C065/PP03 4C065/PP11 4C065/PP17 4C071/AA01 4C071/AA08 4C071/BB01 4C071/CC01 4C071/CC21 4C071/EE13 4C071/FF03 4C071/LL05 4C072/MM02 4C072/MM08 4C072/UU05				
优先权	1020090023944 2009-03-20 KR				
其他公开文献	JP2016001749A				
外部链接	<u>Espacenet</u>				

摘要(译)

提供具有高发光效率和优异寿命特性的主体材料。 其中6元环,5元环,6元环,5元环和6元环依次缩合的新型有机电致发光化合物和含有该化合物的有机电致发光器件。可用于生产具有非常好的驱动器寿命的OLED元件。 【选择图】无

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号 特許第6153976号

(P6153976) (24) 登録日 平成29年6月9日 (2017.6.9) (45) 発行日 平成29年6月28日 (2017. 6. 28) FI HO5B 33/14 B CO7D 457/04 137 CO7D 491/048 CSP CO7D 471/14 101 CO7D 519/00 311 簡求項の数 8 外国語出版 (全 36 頁) 最終質に続く

(51) Int. Cl.

HO 1 L 51/50

CO 7 D 487/04

CO 7 D 491/048

CO 7 D 471/14

CO 7 D 519/00 (2006.01) (2006.01) (2006.01) (2006.01) (2006.01) 特数2015-160532 (P2015-160532) 中級2015-160532 (P2015-160532) 中成27年8月17日 (2015.8.17) 特数2012-500717 (P2012-500717) の分割 中成22年3月17日 (2010.3.17) 特数2015-1749 (P2016-1749A) 平成22年3月17日 (2016.1.7) 平成27年8月17日 (2015.8.17) 10-2009-0023944 平成21年3月20日 (2009.3.20) 韓国 (KR) (72) 発明者 大韓民国 133-111, ソウル, ソン 大韓民国 133-111, ソウル, ソン ドン-グゥ, ソンス・1 - ガ・14-6 O , サード・フロア (21) 出願番号 (22) 出願日 (62) 分割の表示 原出額日 (65) 公開番号 (43) 公開日 審查請求日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国

最終頁に続く

(54) [発明の名称] 新規有機電界発光化合物およびこれを使用する有機電界発光素子