

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-74076

(P2010-74076A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 7 D 333/78 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	4 C O 7 1
C O 7 D 495/06 (2006.01)	C O 7 D 333/78 C S P	
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 7 D 495/06	
	C O 9 K 11/06 6 3 5	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 104 頁) 最終頁に続く		

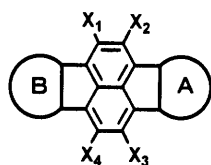
(21) 出願番号	特願2008-242738 (P2008-242738)	(71) 出願人	000179904
(22) 出願日	平成20年9月22日 (2008.9.22)		山本化成株式会社
			大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	藤山 高広
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	戸谷 由之
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびチオフェン化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた発光輝度及び安定性に優れた有機電界発光素子及び該素子に適したチオフェン化合物を提供する。

【解決手段】一対の電極間に式(1)(X1~X4は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基、アリール基或いは置換又は未置換のアミノ基；環Aは置換又は未置換のチオフェン環；環Bは置換又は未置換のベンゼン環或いはチオフェン環を表す)で表される化合物を1種以上含有する層を挟持する有機電界発光素子及び該化合物。



(1)

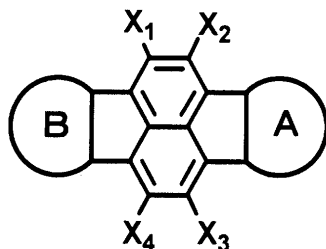
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

【化 1】



(1)

10

(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表し、環 A は置換または未置換のチオフェン環を表し、環 B は置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフェン環を表す)

【請求項 2】

一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層が、正孔注入輸送層である請求項 1 記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 3】

一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層が、発光層である請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

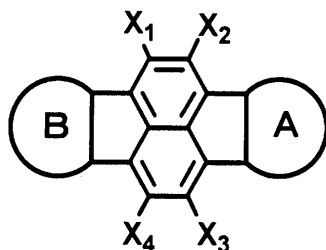
一対の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する請求項 1 ~ 3 の何れか一項記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

一般式(1)で表される化合物。

【化 2】

30



(1)

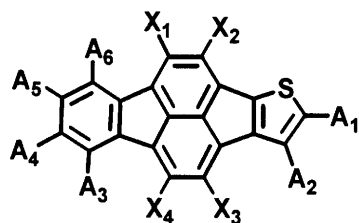
(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表し、環 A は置換または未置換のチオフェン環を表し、環 B は置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフェン環を表す)

40

【請求項 6】

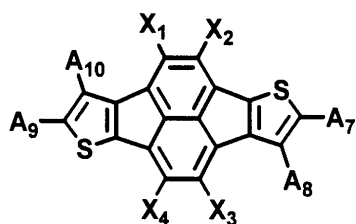
一般式(1-A) ~ 一般式(1-F)の何れかで表される請求項 5 記載の化合物。

【化 3】



(1-A)

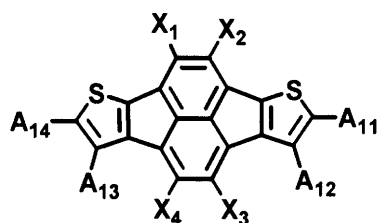
【化 4】



(1-B)

10

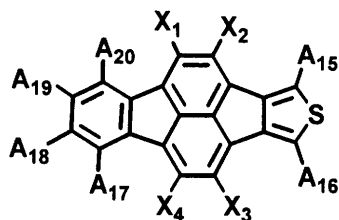
【化 5】



(1-C)

20

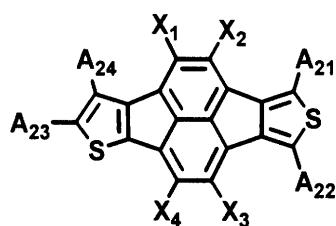
【化 6】



(1-D)

30

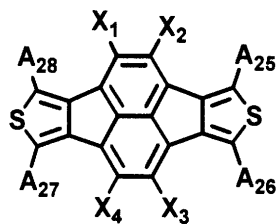
【化 7】



(1-E)

40

【化 8】



(1-F)

[式中、X₁ ~ X₄は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、A₁ ~ A₂₈はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状

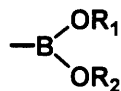
50

のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアミノ基、ホウ素含有基、あるいはスズ含有基を表す]

【請求項 7】

ホウ素含有基、あるいはスズ含有基がそれぞれ、一般式 (R - 1) または一般式 (R - 2) である請求項 6 記載の化合物。

【化 9】

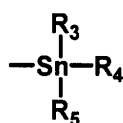


(R - 1)

10

(式中、R₁およびR₂はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、さらにR₁とR₂が結合して、直鎖、分岐または環状のアルキレン基、あるいは置換または未置換のアリーレン基を形成していてもよい)

【化 10】



(R - 2)

(式中、R₃ ~ R₅はそれぞれ独立に、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す)

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子およびチオフェン化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、無機電界発光素子は、例えば、バックライトなどのパネル型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるには、交流の高電圧が必要である。最近になり、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子:有機EL素子)が開発された(非特許文献1)。

【0003】

30

有機電界発光素子は、発光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持された構造を有し、該薄膜に電子および正孔(ホール)を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数V~数十V程度の直流の低電圧で、発光が可能であり、また発光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色(例えば、赤色、青色、緑色)の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は、種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、発光輝度が低く、実用上充分ではない。

【0004】

発光輝度を向上させる方法として、例えば、発光層として、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムをホスト化合物、クマリン誘導体、ピラン誘導体をゲスト化合物(ドーパント)として用いた有機電界発光素子が提案されている(非特許文献2)。

40

【0005】

また、発光層として、例えば、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウムをホスト化合物、アクリドン誘導体(例えば、N-メチル-2-メトキシアクリドン)をゲスト化合物として用いた有機電界発光素子が提案されている(特許文献1)。しかしながら、これらの発光素子も十分な発光輝度を有しているとは言い難い。

【0006】

黄赤~赤色に発光する有機電界発光素子として、発光層に、例えば、ペリレン-3, 4

50

， 9 ， 10 - テトラカルボン酸 - ビス (2 ' ， 6 ' - ジイソプロピルアニリド) を用いた素子が提案されている (特許文献 2 および特許文献 3) 。 しかしながら、該有機電界発光素子も十分な発光輝度を有しているとは言い難い。 現在では、一層高輝度に発光する有機電界発光素子が望まれている。

【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett. , 51、913 (1987)

【非特許文献 2】J. Appl. Phys. , 65、3610 (1989)

【特許文献 1】特開平 8 - 67873 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 189890 号公報

【特許文献 3】特開平 2 - 196885 号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、発光効率に優れ、高輝度に発光する有機電界発光素子および該素子に適したチオフエン化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、有機電界発光素子、および該素子に適した化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0009】

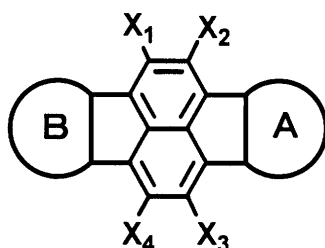
20

すなわち、本発明は、

[1] 一对の電極間に、一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子、

【0010】

【化 1】



(1)

30

【0011】

(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表し、環 A は置換または未置換のチオフエン環を表し、環 B は置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフエン環を表す)

[2] 一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有する層が、正孔注入輸送層である [1] 記載の有機電界発光素子、

40

[3] 一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有する層が、発光層である [1] 記載の有機電界発光素子、

[4] 一对の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する前記 [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の有機電界発光素子、に関するものである。

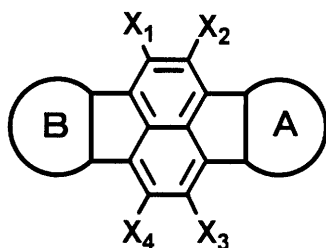
【0012】

さらに、

[5] 一般式 (1) で表される化合物に関するものである。

【0013】

【化 2】



(1)

【 0 0 1 4 】

10

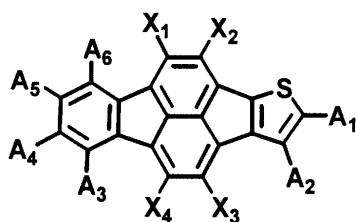
(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコキシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表し、環 A は置換または未置換のチオフェン環を表し、環 B は置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフェン環を表す)

[6] 一般式 (1 - A) ~ 一般式 (1 - F) の何れかで表される [5] 記載の化合物に関するものである。

【 0 0 1 5 】

【化 3】

20

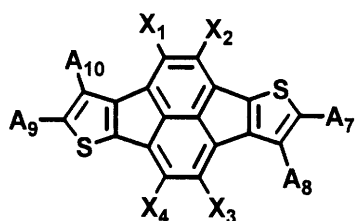


(1-A)

【 0 0 1 6 】

【化 4】

30

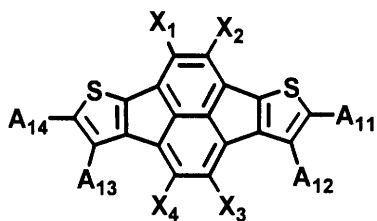


(1-B)

【 0 0 1 7 】

【化 5】

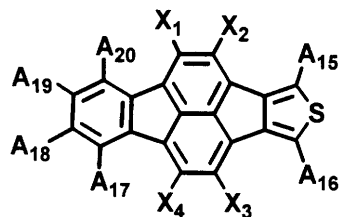
40



(1-C)

【 0 0 1 8 】

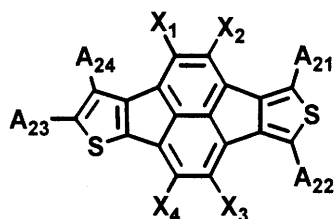
【化 6】



(1-D)

【 0 0 1 9 】

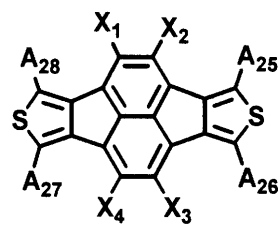
【化 7】



(1-E)

【 0 0 2 0 】

【化 8】



(1-F)

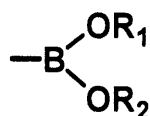
【 0 0 2 1 】

[式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_1 \sim A_{28}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアミノ基、ホウ素含有基、あるいはスズ含有基を表す]

[7] ホウ素含有基、あるいはスズ含有基がそれぞれ、一般式(R-1)または一般式(R-2)である前記[6]記載の化合物に、関するものである。

【 0 0 2 2 】

【化 9】



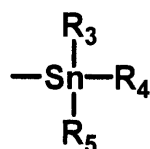
(R-1)

【 0 0 2 3 】

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、さらに R_1 と R_2 が結合して、直鎖、分岐または環状のアルキレン基、あるいは置換または未置換のアリーレン基を形成していてもよい)

【 0 0 2 4 】

【化 10】



(R-2)

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

(式中、 $R_3 \sim R_5$ はそれぞれ独立に、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す)

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 6 】

本発明により、発光輝度が大きく、保存安定性に優れた有機電界発光素子、および該素子に適したチオフェン化合物を提供することが可能になった。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 2 7 】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

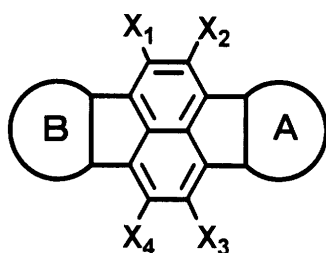
【 0 0 2 8 】

10

本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなるものである。

【 0 0 2 9 】

【 化 1 1 】



(1)

20

【 0 0 3 0 】

(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表し、環Aは置換または未置換のチオフェン環を表し、環Bは置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフェン環を表す)

一般式(1)で表される化合物において、

$X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表す。

30

【 0 0 3 1 】

尚、本明細書において、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表し、より好ましくは、炭素環式芳香族基を表す。

【 0 0 3 2 】

また、アリール基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは前記炭素数4～30のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換または未置換のアミノ基で置換されていてもよいアリール基などが挙げられる。

40

【 0 0 3 3 】

一般式(1)で表される化合物において、より好ましくは、 $X_1 \sim X_4$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、炭素数4～30の置換または未置換のアリール基、炭素数4～30の置換または未置換のアリールオキシ基、炭素数5～30の置換または未置換のアラルキル基、アミノ基、あるいは炭素数1～30の置換アミノ基を表す。

【 0 0 3 4 】

一般式(1)における、 $X_1 \sim X_4$ の具体例としては、例えば、水素原子、例えば、フ

50

ッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子、

例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、*n*-ノニル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、1-ヘキシルヘプチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-エイコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの直鎖、分岐または環状のアルキル基、

10

例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基、2-エチルブチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-エイコシルオキシ基などの直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、

20

例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*n*-ヘキシルオキシメチル基、(2-エチルブチルオキシ)メチル基、*n*-オクチルオキシメチル基、*n*-デシルオキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-*n*-プロポキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、2-*n*-ブトキシエチル基、2-*n*-ペンチルオキシエチル基、2-*n*-ヘキシルオキシエチル基、2-(2'-エチルブチルオキシ)エチル基、2-*n*-ヘプチルオキシエチル基、2-*n*-オクチルオキシエチル基、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)エチル基、2-*n*-デシルオキシエチル基、2-*n*-ドデシルオキシエチル基、2-*n*-テトラデシルオキシエチル基、2-シクロヘキシルオキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-*n*-プロポキシプロピル基、3-イソプロポキシプロピル基、3-*n*-ブトキシプロピル基、3-*n*-ペンチルオキシプロピル基、3-*n*-ヘキシルオキシプロピル基、3-(2'-エチルブトキシ)プロピル基、3-*n*-オクチルオキシプロピル基、3-(2'-エチルヘキシルオキシ)プロピル基、3-*n*-デシルオキシプロピル基、3-*n*-ドデシルオキシプロピル基、3-*n*-テトラデシルオキシプロピル基、3-シクロヘキシルオキシプロピル基、4-メトキシブチル基、4-エトキシブチル基、4-*n*-プロポキシブチル基、4-イソプロポキシブチル基、4-*n*-ブトキシブチル基、4-*n*-ヘキシルオキシブチル基、4-*n*-オクチルオキシブチル基、4-*n*-デシルオキシブチル基、4-*n*-ドデシルオキシブチル基、5-メトキシペンチル基、5-エトキシペンチル基、5-*n*-プロポキシペンチル基、5-*n*-ペンチルオキシペンチル基、6-メトキシヘキシル基、6-エトキシヘキシル基、6-イソプロポキシヘキシル基、6-*n*-ブトキシヘキシル基、6-*n*-ヘキシルオキシヘキシル基、6-*n*-デシルオキシヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、7-メトキシヘプチル基、7-エトキシヘプチル基、7-イソプロポキシヘプチル基、8-メトキシオクチル基、8-エトキシオクチル基、9-メトキシノニル基、9-エトキシノニル基、10-メトキシデシル基、10-エトキシデシル基、10-*n*-ブトキシデシル基、11-メトキシウンデシル基、11-エトキシウンデシル基、12-メトキシドデシル基、12-エトキシドデシル基、12-イソプロポキシドデシル基、14-メトキシテトラデシル基、テトラヒドロフルフリル基などの直

30

40

50

鎖、分岐または環状のアルコキシアルキル基、

例えば、フェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、3 - エチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、4 - n - プロピルフェニル基、4 - イソプロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、4 - イソブチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、4 - n - ペンチルフェニル基、4 - イソペンチルフェニル基、4 - tert - ペンチルフェニル基、4 - n - ヘキシルフェニル基、4 - シクロヘキシルフェニル基、4 - n - ヘプチルフェニル基、4 - n - オクチルフェニル基、4 - n - ノニルフェニル基、4 - n - デシルフェニル基、4 - n - ウンデシルフェニル基、4 - n - ドデシルフェニル基、4 - n - テトラデシルフェニル基、4 - n - ヘキサデシルフェニル基、4 - n - オクタデシルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 4 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル基、5 - インダニル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 5 - ナフチル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 6 - ナフチル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、3 - エトキシフェニル基、4 - エトキシフェニル基、4 - n - プロポキシフェニル基、4 - イソプロポキシフェニル基、4 - n - ブトキシフェニル基、4 - イソブトキシフェニル基、4 - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - n - ヘプチルオキシフェニル基、4 - n - オクチルオキシフェニル基、4 - n - ノニルオキシフェニル基、4 - n - デシルオキシフェニル基、4 - n - ウンデシルオキシフェニル基、4 - n - ドデシルオキシフェニル基、4 - n - テトラデシルオキシフェニル基、4 - n - ヘキサデシルオキシフェニル基、4 - n - オクタデシルオキシフェニル基、

2, 3 - ジメトキシフェニル基、2, 4 - ジメトキシフェニル基、2, 5 - ジメトキシフェニル基、3, 4 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジエトキシフェニル基、2 - メトキシ - 4 - メチルフェニル基、2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル基、3 - メトキシ - 4 - メチルフェニル基、2 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 5 - メトキシフェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、4 - ブロモフェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、3, 5 - ジクロロフェニル基、2 - メチル - 4 - クロロフェニル基、2 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、3 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 4 - メトキシフェニル基、3 - メトキシ - 4 - フルオロフェニル基、3 - メトキシ - 4 - クロロフェニル基、3 - フルオロ - 4 - メトキシフェニル基、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル基、4 - フェニルフェニル基、3 - フェニルフェニル基、2 - フェニルフェニル基、4 - (4' - メチルフェニル) フェニル基、4 - (4' - メトキシフェニル) フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - エトキシ - 1 - ナフチル基、6 - n - ブチル - 2 - ナフチル基、6 - メトキシ - 2 - ナフチル基、7 - エトキシ - 2 - ナフチル基、

1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、2 - テトラセニル基、2 - フルオレニル基、9, 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、9, 9 - ジ - n - プロピル - 2 - フルオレニル基、2 - フリル基、2 - チエニル基、5 - n - プロピル - 2 - チエニル基、5 - n - ブチル - 2 - チエニル基、5 - n - ヘキシル - 2 - チエニル基、5 - n - オクチル - チエニル基、5 - n - デシル - 2 - チエニル基、5 - n - トリデシル - 2 - チエニル基、5 - フェニル - 2 - チエニル基、5 - (2' - チエニル) - 2 - チエニル基、5 - (5' - n - ブチル - 2' - チエニル) - 2 - チエニル基、5 - (5' - n - ヘキシル - 2' - チエニル) - 2 - チエニル基、5 - (5' - n - デシル - 2' - チエニル) - 2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピ

10

20

30

40

50

リジル基、

4 - アミノフェニル基、3 - アミノフェニル基、2 - アミノフェニル基、4 - (N - メチルアミノ)フェニル基、3 - (N - メチルアミノ)フェニル基、4 - (N - エチルアミノ)フェニル基、2 - (N - イソプロピルアミノ)フェニル基、4 - (N - n - ブチルアミノ)フェニル基、2 - (N - n - ブチルアミノ)フェニル基、4 - (N - n - オクチルアミノ)フェニル基、4 - (N - n - ドデシルアミノ)フェニル基、4 - N - ベンジルアミノフェニル基、4 - N - フェニルアミノフェニル基、2 - N - フェニルアミノフェニル基、4 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル基、3 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル基、2 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジエチルアミノ)フェニル基、2 - (N, N - ジエチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジ - n - ブチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジ - n - ヘキシルアミノ)フェニル基、4 - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 1 - ナフチル基、4 - ピロリジノフェニル基、4 - ピペリジノフェニル基、4 - モルフォリノフェニル基、4 - ピロリジノ - 1 - ナフチル基、

10

4 - (N - ベンジル - N - メチルアミノ)フェニル基、4 - (N - ベンジル - N - フェニルアミノ)フェニル基、4 - (N - メチル - N - フェニルアミノ)フェニル基、4 - (N - エチル - N - フェニルアミノ)フェニル基、4 - (N - n - ブチル - N - フェニルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジフェニルアミノ)フェニル基、2 - (N, N - ジフェニルアミノ)フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(3' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - エチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - tert - ブチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - n - ヘキシルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - メトキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - エトキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - n - ブトキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - n - ヘキシルオキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(1' - ナフチル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(2' - ナフチル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (3' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - オクチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - メトキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - エトキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - n - ヘキシルオキシフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - フルオロフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (1' - ナフチル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (2' - ナフチル)アミノ]フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4' - フェニルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - 1 - ナフチル基、6 - (N, N - ジフェニルアミノ) - 2 - ナフチル基、4 - (N - カルバゾリル)フェニル基、4 - (N - フェノキサジニル)フェニル基などの置換または未置換のアリール基、

20

30

例えば、アミノ基、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N - n - ブチルアミノ基、N - シクロヘキシルアミノ基、N - n - オクチルアミノ基、N - n - デシルアミノ基、N - ベンジルアミノ基、N - フェニルアミノ基、N - (3 - メチルフェニル)アミノ基、N - (4 - メチルフェニル)アミノ基、N - (4 - n - ブチルフェニル)アミノ基、N - (4 - メトキシフェニル)アミノ基、N - (3 - フルオロフェニル)アミノ基、N - (4 - クロロフェニル)アミノ基、N - (1 - ナフチル)アミノ基、N - (2 - ナフチル)アミノ基、N, N - ジメチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - ジ - n - ブチルアミノ基、N, N - ジ - n - ヘキシルアミノ基、N, N - ジ - n - オクチルアミノ基、N, N - ジ - n - デシルアミノ基、N, N - ジ - n - ドデシルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基、N - エチル - N - n - ブチルアミノ基、N - メチル - N - フェニルアミノ基、N - エチル - N - フェニルアミノ基、N - n - ブチル - N - フェニルアミノ基

40

50

、N - ベンジル - N - フェニルアミノ基、N , N - ジフェニルアミノ基、N , N - ジ (3 - メチルフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - メチルフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - エチルフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - t e r t - ブチルフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - n - ヘキシルフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - メトキシフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - エトキシフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - n - ブトキシフェニル) アミノ基、N , N - ジ (4 - n - ヘキシルオキシフェニル) アミノ基、N , N - ジ (1 - ナフチル) アミノ基、N , N - ジ (2 - ナフチル) アミノ基、N - フェニル - N - (3 - メチルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - メチルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - オクチルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - メトキシフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - エトキシフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - n - ヘキシルオキシフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - フルオロフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (1 - ナフチル) アミノ基、N - フェニル - N - (2 - ナフチル) アミノ基、N - フェニル - N - (3 - フェニルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - フェニルフェニル) アミノ基、N - カルバゾリル基、N - フェノキサジニル基、N - フェノチアジニル基などの置換または未置換のアミノ基を挙げることができる。

10

【 0 0 3 5 】

$X_1 \sim X_4$ は、より好ましくは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、炭素数 6 ~ 20 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 1 ~ 20 の置換アミノ基である。

20

【 0 0 3 6 】

一般式 (1) で表される化合物において、環 A は置換または未置換のチオフェン環を表し、例えば、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基で置換されていてもチオフェン環を表す。

【 0 0 3 7 】

より好ましくは、環 A は、 $X_1 \sim X_4$ で例示したハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 1 ~ 20 の置換アミノ基で置換されていてもよいチオフェン環を表す。

30

【 0 0 3 8 】

環 A のチオフェン環は、好ましくは、2 位と 3 位で縮環したチオフェン環、あるいは 3 位と 4 位で縮環したチオフェン環である。

【 0 0 3 9 】

一般式 (1) で表される化合物において、環 B は置換または未置換のベンゼン環、あるいは置換または未置換のチオフェン環を表し、例えば、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環、あるいは、例えば、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基で置換されていてもよいチオフェン環を表す。

40

【 0 0 4 0 】

より好ましくは、環 B は、 $X_1 \sim X_4$ で例示したハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の置

50

換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 1 ~ 20 の置換アミノ基で置換されていてもよいベンゼン環、あるいは $X_1 \sim X_4$ で例示したハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルコキシアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 1 ~ 20 の置換アミノ基で置換されていてもよいチオフェン環を表す。

【 0 0 4 1 】

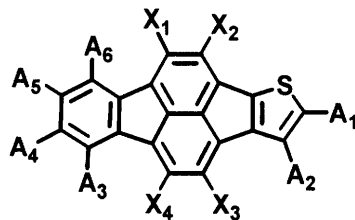
環 B のベンゼン環はオルト位で縮環したベンゼン環であり、チオフェン環は、好ましくは、2 位と 3 位で縮環したチオフェン環、あるいは 3 位と 4 位で縮環したチオフェン環である。

【 0 0 4 2 】

一般式 (1) で表される化合物は、環 A および環 B の種別、および縮環の形態に応じて、以下の一般式 (1 - A) ~ 一般式 (1 - F) の何れかで表される。

【 0 0 4 3 】

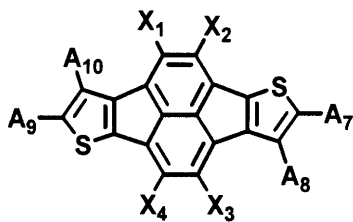
【 化 1 2 】



(1 - A)

【 0 0 4 4 】

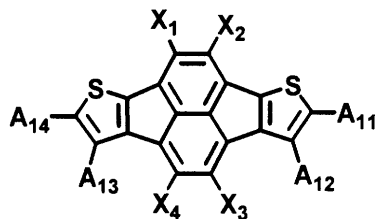
【 化 1 3 】



(1 - B)

【 0 0 4 5 】

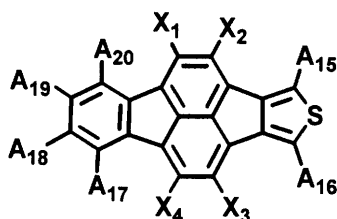
【 化 1 4 】



(1 - C)

【 0 0 4 6 】

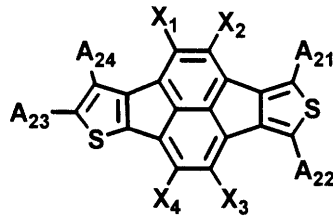
【 化 1 5 】



(1 - D)

【 0 0 4 7 】

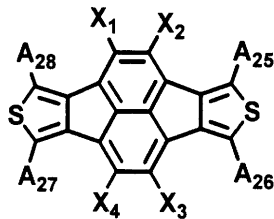
【化 1 6】



(1-E)

【 0 0 4 8】

【化 1 7】



(1-F)

【 0 0 4 9】

[式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_1 \sim A_{28}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルコシアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表す]

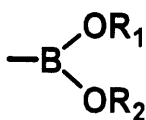
また、一般式(1)を製造する上での中間体、例えば、一般式(1-A)～一般式(1-F)の何れかで表される化合物において、 $A_1 \sim A_{28}$ で表される基の少なくとも1つが反応性基、例えば、 $-B(OH)_2$ などのようなSuzukiカップリング反応に有効なホウ素含有基[例えば、Chem. Rev., 95, 2457 (1995)を参考にすることができる]、例えば、 $-SnR_3$ (Rはアルキル基を表す)などのようなStilleカップリング反応に有効なスズ含有基[例えば、J. Amer. Chem. Soc., 101, 4992 (1979)、J. Amer. Chem. Soc., 124, 6463 (2002)を参考にすることができる]は有用な化合物である。

【 0 0 5 0】

より好ましい反応性基としては、例えば、一般式(R-1)および一般式(R-2)で表される基である。

【 0 0 5 1】

【化 1 8】



(R-1)

【 0 0 5 2】

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、さらに R_1 と R_2 が結合して、直鎖、分岐または環状のアルキレン基、あるいは置換または未置換のアリーレン基を形成していてもよい)

【 0 0 5 3】

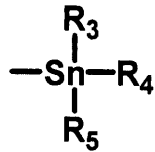
10

20

30

40

【化 19】



(R-2)

【0054】

(式中、 $R_3 \sim R_5$ はそれぞれ独立に、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す)

一般式(R-1)で表さるホウ素含有基において、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、さらに R_1 と R_2 が結合して直鎖、分岐または環状のアルキレン基、あるいは置換または未置換のアリーレン基を形成していてもよく、好ましくは、水素原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは R_1 と R_2 が結合して炭素数2～10の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、あるいは炭素数6～16の置換または未置換のアリーレン基を表し、より好ましくは、水素原子を表す。

10

【0055】

R_1 および R_2 の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、 $X_1 \sim X_4$ で例示した直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。

20

【0056】

また、 R_1 と R_2 が互いに結合して、直鎖、分岐または環状のアルキレン基を表す場合、そのアルキレン基の具体例としては、例えば1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、2,3-ブチレン基、2-メチル-2,3-ブチレン基、2,3-ジメチル-2,3-ブチレン基、1,3-ブチレン基、2,2-ジメチル-1,3-ブチレン基、2,2,3-トリメチル-1,3-ブチレン基、2,4-ペンチレン基、2-メチル-2,4-ペンチレン基、2,4-ジメチル-2,4-ペンチレン基、2,4,3,3-テトラメチル-2,4-ペンチレン基などの直鎖、分岐または環状のアルキレン基を例示することができる。

30

【0057】

R_1 と R_2 が結合して置換または未置換のアリーレン基を表す場合、そのアリーレン基の具体例としては、例えば、1,2-フェニレン基、4-tert-ブチル-1,2-フェニレン基、4-フェニル-1,2-フェニレン基、4,5-ジメチル-1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基などの置換または未置換のアリーレン基を例示することができる。

【0058】

一般式(R-2)で表さるスズ含有基において、 $R_3 \sim R_5$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、好ましくは、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。

【0059】

$R_3 \sim R_5$ の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、 $X_1 \sim X_4$ で例示した直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。

40

【0060】

ホウ素含有基、またはスズ含有基である化合物としては、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が、一般式(R-1)または一般式(R-2)で表される基であることがより好ましい。

【0061】

本発明の有機電界発光素子においては、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種使用することが特徴であり、例えば、一般式(1)で表される化合物を発光成分として発光層に用いると、従来にはない、高輝度で耐久性に優れた緑～黄赤色に発光する有機電

50

界発光素子を提供することが可能となる。また、他の発光成分と組み合わせて発光層を形成すると、高輝度で耐久性に優れた白色に発光する有機電界発光素子も提供することが可能となる。

【 0 0 6 2 】

本発明に係る一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

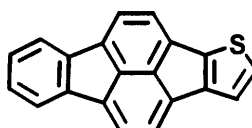
【 0 0 6 3 】

【 化 2 0 】

例示化合物番号

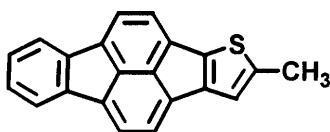
10

1



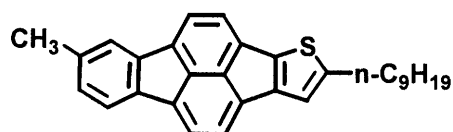
20

2



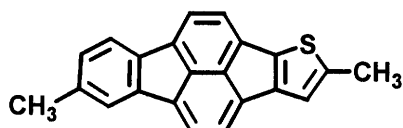
30

3



40

4

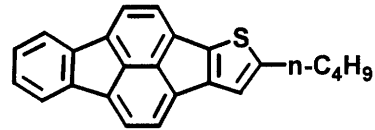


【 0 0 6 4 】

50

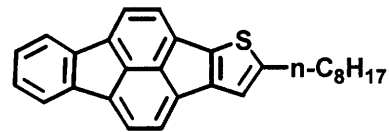
【化 2 1】

5



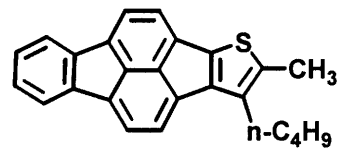
10

6



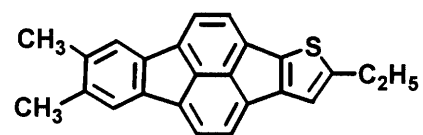
20

7



30

8

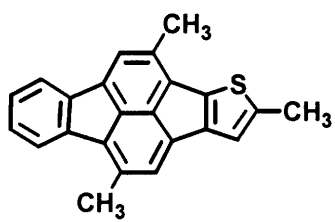


【 0 0 6 5】

40

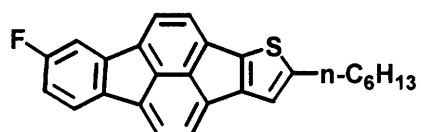
【化 2 2】

9



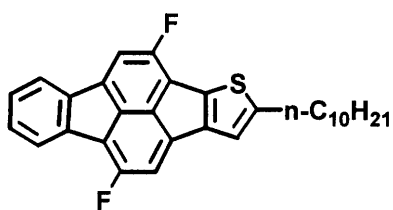
10

10



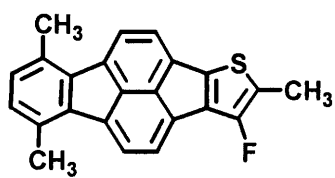
20

11



30

12

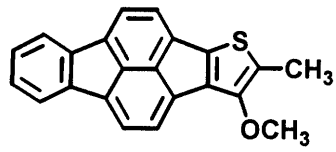


40

【 0 0 6 6】

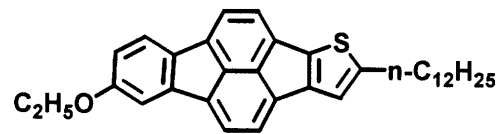
【化 2 3】

13



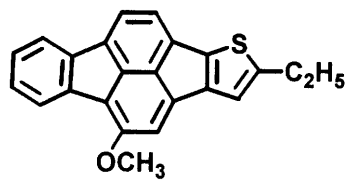
10

14



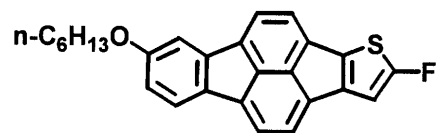
20

15



30

16

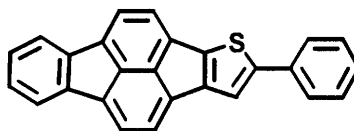


【 0 0 6 7】

40

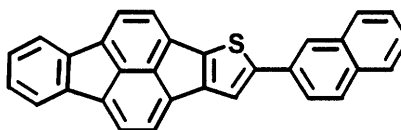
【化 2 4】

17



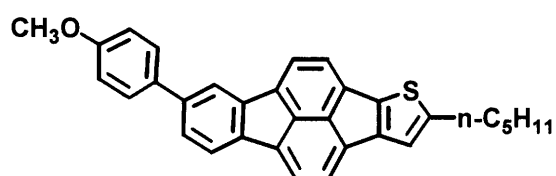
10

18



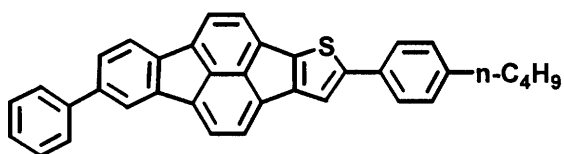
20

19



30

20

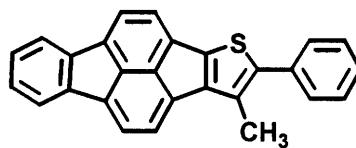


【 0 0 6 8】

40

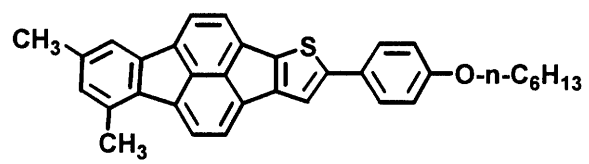
【化 2 5】

21



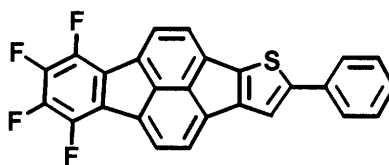
10

22



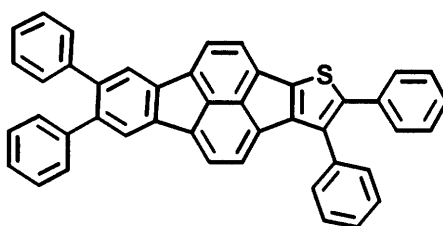
20

23



30

24

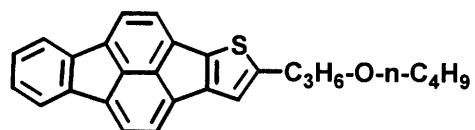


40

【 0 0 6 9】

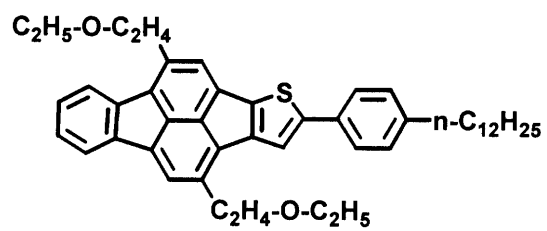
【化 2 6】

25



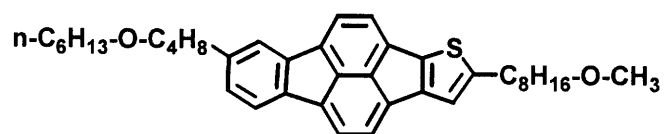
10

26



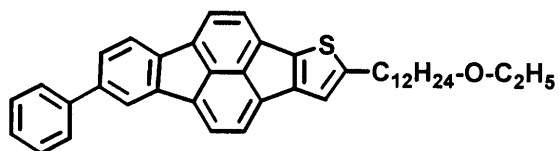
20

27



30

28

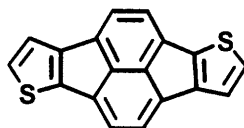


40

【 0 0 7 0】

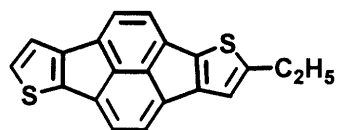
【化 2 7】

29



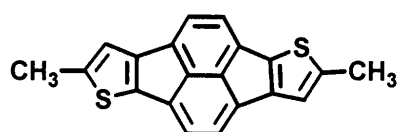
10

30



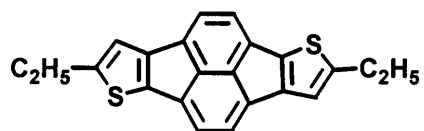
20

31



30

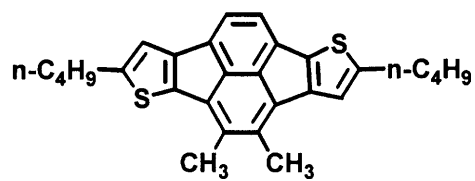
32



40

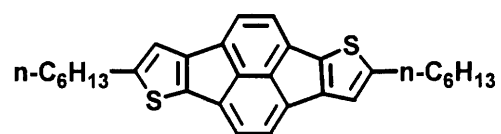
【 0 0 7 1】

33



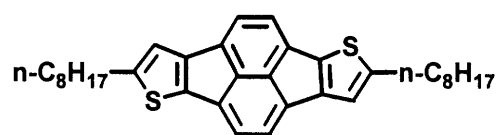
10

34



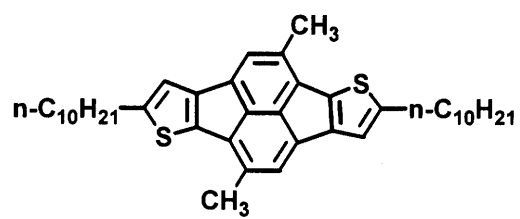
20

35



30

36

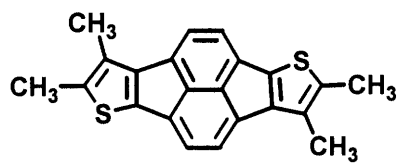


40

【 0 0 7 2 】

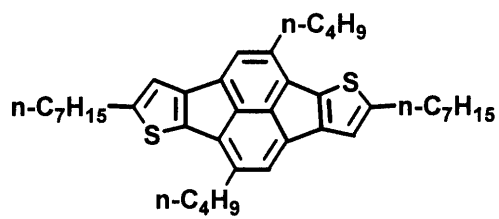
【化 2 9】

37



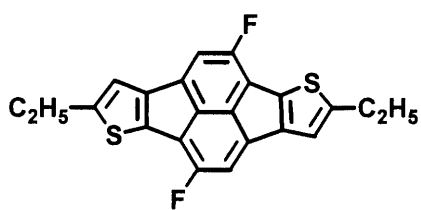
10

38



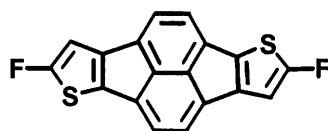
20

39



30

40



40

【 0 0 7 3】

10

CCCCCc1sc2c(c1)ccc3c2c4ccc5c3sc(CCCCC)cc45CCCCCc1sc2c(c1)c3c4c5ccc(OC)cc5s4c6ccccc6s23

20

CCCCOc1c2c3c4c5ccc6c3c(c2s1)ccc7c4c8c9ccc6c8s7CCCCO

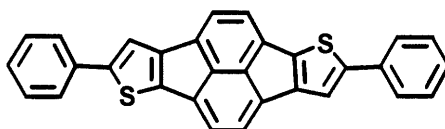
30

CCCCCOc1c2c3c4c5ccc6c7c8c9c10c11c12c13c14c15c16c17c18c19c20c21c22c23c24c25c26c27c28c29c30c31c32c33c34c35c36c37c38c39c40c41c42c43c44c45c46c47c48c49c50c51c52c53c54c55c56c57c58c59c60c61c62c63c64c65c66c67c68c69c70c71c72c73c74c75c76c77c78c79c80c81c82c83c84c85c86c87c88c89c90c91c92c93c94c95c96c97c98c99c100c101c102c103c104c105c106c107c108c109c110c111c112c113c114c115c116c117c118c119c120c121c122c123c124c125c126c127c128c129c130c131c132c133c134c135c136c137c138c139c140c141c142c143c144c145c146c147c148c149c150c151c152c153c154c155c156c157c158c159c160c161c162c163c164c165c166c167c168c169c170c171c172c173c174c175c176c177c178c179c180c181c182c183c184c185c186c187c188c189c190c191c192c193c194c195c196c197c198c199c200c201c202c203c204c205c206c207c208c209c210c211c212c213c214c215c216c217c218c219c220c221c222c223c224c225c226c227c228c229c230c231c232c233c234c235c236c237c238c239c240c241c242c243c244c245c246c247c248c249c250c251c252c253c254c255c256c257c258c259c260c261c262c263c264c265c266c267c268c269c270c271c272c273c274c275c276c277c278c279c280c281c282c283c284c285c286c287c288c289c290c291c292c293c294c295c296c297c298c299c300c301c302c303c304c305c306c307c308c309c310c311c312c313c314c315c316c317c318c319c320c321c322c323c324c325c326c327c328c329c330c331c332c333c334c335c336c337c338c339c340c341c342c343c344c345c346c347c348c349c350c351c352c353c354c355c356c357c358c359c360c361c362c363c364c365c366c367c368c369c370c371c372c373c374c375c376c377c378c379c380c381c382c383c384c385c386c387c388c389c390c391c392c393c394c395c396c397c398c399c400c401c402c403c404c405c406c407c408c409c410c411c412c413c414c415c416c417c418c419c420c421c422c423c424c425c426c427c428c429c430c431c432c433c434c435c436c437c438c439c440c441c442c443c444c445c446c447c448c449c450c451c452c453c454c455c456c457c458c459c460c461c462c463c464c465c466c467c468c469c470c471c472c473c474c475c476c477c478c479c480c481c482c483c484c485c486c487c488c489c490c491c492c493c494c495c496c497c498c499c500c501c502c503c504c505c506c507c508c509c510c511c512c513c514c515c516c517c518c519c520c521c522c523c524c525c526c527c528c529c530c531c532c533c534c535c536c537c538c539c540c541c542c543c544c545c546c547c548c549c550c551c552c553c554c555c556c557c558c559c560c561c562c563c564c565c566c567c568c569c570c571c572c573c574c575c576c577c578c579c580c581c582c583c584c585c586c587c588c589c590c591c592c593c594c595c596c597c598c599c600c601c602c603c604c605c606c607c608c609c610c611c612c613c614c615c616c617c618c619c620c621c622c623c624c625c626c627c628c629c630c631c632c633c634c635c636c637c638c639c640c641c642c643c644c645c646c647c648c649c650c651c652c653c654c655c656c657c658c659c660c661c662c663c664c665c666c667c668c669c670c671c672c673c674c675c676c677c678c679c680c681c682c683c684c685c686c687c688c689c690c691c692c693c694c695c696c697c698c699c700c701c702c703c704c705c706c707c708c709c710c711c712c713c714c715c716c717c718c719c720c721c722c723c724c725c726c727c728c729c730c731c732c733c734c735c736c737c738c739c740c741c742c743c744c745c746c747c748c749c750c751c752c753c754c755c756c757c758c759c760c761c762c763c764c765c766c767c768c769c770c771c772c773c774c775c776c777c778c779c780c781c782c783c784c785c786c787c788c789c790c791c792c793c794c795c796c797c798c799c800c801c802c803c804c805c806c807c808c809c810c811c812c813c814c815c816c817c818c819c820c821c822c823c824c825c826c827c828c829c830c831c832c833c834c835c836c837c838c839c840c841c842c843c844c845c846c847c848c849c850c851c852c853c854c855c856c857c858c859c860c861c862c863c864c865c866c867c868c869c870c871c872c873c874c875c876c877c878c879c880c881c882c883c884c885c886c887c888c889c890c891c892c893c894c895c896c897c898c899c900c901c902c903c904c905c906c907c908c909c910c911c912c913c914c915c916c917c918c919c920c921c922c923c924c925c926c927c928c929c930c931c932c933c934c935c936c937c938c939c940c941c942c943c944c945c946c947c948c949c950c951c952c953c954c955c956c957c958c959c960c961c962c963c964c965c966c967c968c969c970c971c972c973c974c975c976c977c978c979c980c981c982c983c984c985c986c987c988c989c990c991c992c993c994c995c996c997c998c999

40

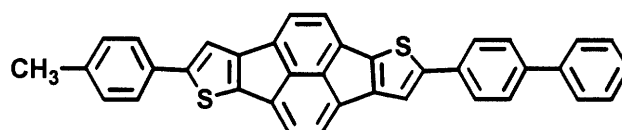
【化 3 1】

45



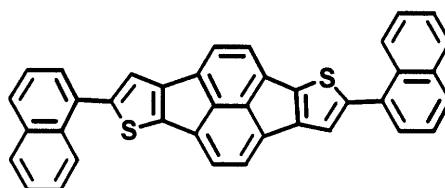
10

46



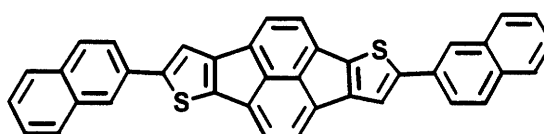
20

47



30

48

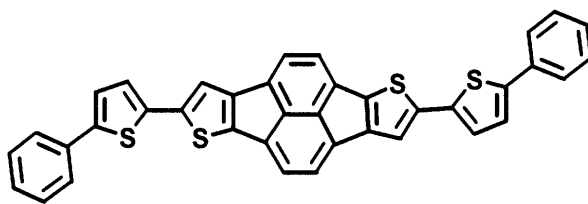


【 0 0 7 5】

40

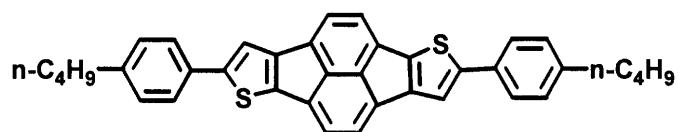
【化 3 2】

49



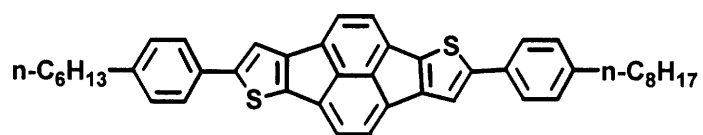
10

50



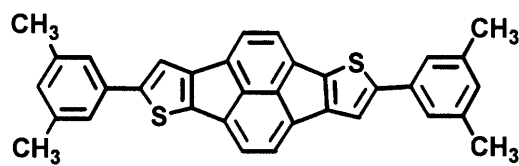
20

51



30

52

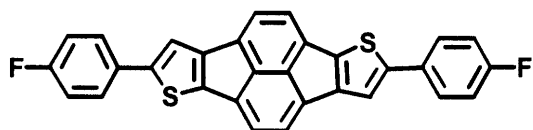


40

【 0 0 7 6】

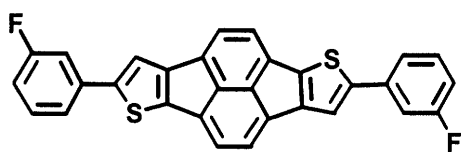
【化 3 3】

53



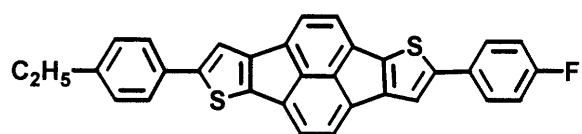
10

54



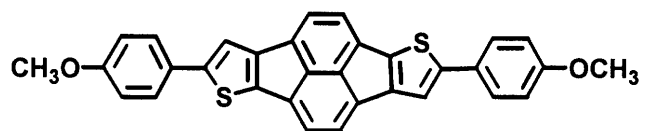
20

55



30

56

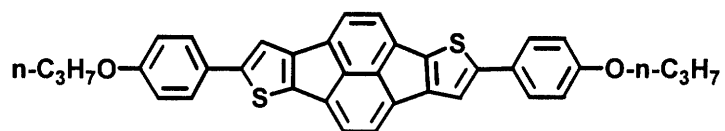


40

【 0 0 7 7】

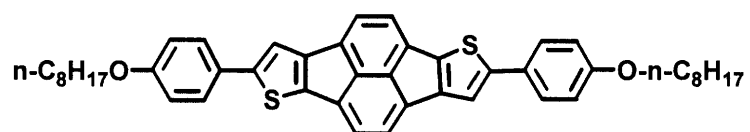
【化 3 4】

57



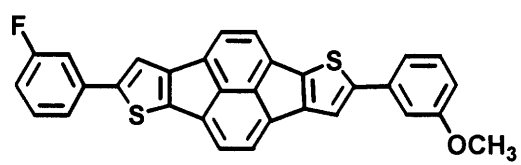
10

58



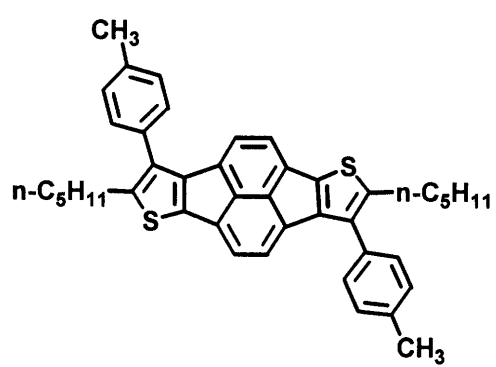
20

59



30

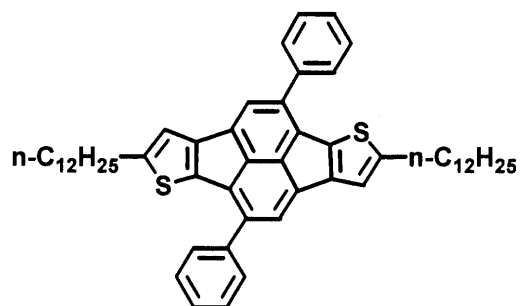
60



40

【 0 0 7 8】

61



10

CCc1ccc(cc1)c2sc3c4ccc5c6ccccc6c7c5ccc8c7sc(C)c8c3c2

20

CCCCc1c2c3c4c5ccc6c7c8c9ccc10c6c11c12ccc13c14c15c16c17c18c19c20c21c22c23c24c25c26c27c28c29c30c31c32c33c34c35c36c37c38c39c40c41c42c43c44c45c46c47c48c49c50c51c52c53c54c55c56c57c58c59c60c61c62c63c64c65c66c67c68c69c70c71c72c73c74c75c76c77c78c79c80c81c82c83c84c85c86c87c88c89c90c91c92c93c94c95c96c97c98c99c100c101c102c103c104c105c106c107c108c109c110c111c112c113c114c115c116c117c118c119c120c121c122c123c124c125c126c127c128c129c130c131c132c133c134c135c136c137c138c139c140c141c142c143c144c145c146c147c148c149c150c151c152c153c154c155c156c157c158c159c160c161c162c163c164c165c166c167c168c169c170c171c172c173c174c175c176c177c178c179c180c181c182c183c184c185c186c187c188c189c190c191c192c193c194c195c196c197c198c199c200c201c202c203c204c205c206c207c208c209c210c211c212c213c214c215c216c217c218c219c220c221c222c223c224c225c226c227c228c229c230c231c232c233c234c235c236c237c238c239c240c241c242c243c244c245c246c247c248c249c250c251c252c253c254c255c256c257c258c259c260c261c262c263c264c265c266c267c268c269c270c271c272c273c274c275c276c277c278c279c280c281c282c283c284c285c286c287c288c289c290c291c292c293c294c295c296c297c298c299c300c301c302c303c304c305c306c307c308c309c310c311c312c313c314c315c316c317c318c319c320c321c322c323c324c325c326c327c328c329c330c331c332c333c334c335c336c337c338c339c340c341c342c343c344c345c346c347c348c349c350c351c352c353c354c355c356c357c358c359c360c361c362c363c364c365c366c367c368c369c370c371c372c373c374c375c376c377c378c379c380c381c382c383c384c385c386c387c388c389c390c391c392c393c394c395c396c397c398c399c400c401c402c403c404c405c406c407c408c409c410c411c412c413c414c415c416c417c418c419c420c421c422c423c424c425c426c427c428c429c430c431c432c433c434c435c436c437c438c439c440c441c442c443c444c445c446c447c448c449c450c451c452c453c454c455c456c457c458c459c460c461c462c463c464c465c466c467c468c469c470c471c472c473c474c475c476c477c478c479c480c481c482c483c484c485c486c487c488c489c490c491c492c493c494c495c496c497c498c499c500c501c502c503c504c505c506c507c508c509c510c511c512c513c514c515c516c517c518c519c520c521c522c523c524c525c526c527c528c529c530c531c532c533c534c535c536c537c538c539c540c541c542c543c544c545c546c547c548c549c550c551c552c553c554c555c556c557c558c559c560c561c562c563c564c565c566c567c568c569c570c571c572c573c574c575c576c577c578c579c580c581c582c583c584c585c586c587c588c589c590c591c592c593c594c595c596c597c598c599c600c601c602c603c604c605c606c607c608c609c610c611c612c613c614c615c616c617c618c619c620c621c622c623c624c625c626c627c628c629c630c631c632c633c634c635c636c637c638c639c640c641c642c643c644c645c646c647c648c649c650c651c652c653c654c655c656c657c658c659c660c661c662c663c664c665c666c667c668c669c670c671c672c673c674c675c676c677c678c679c680c681c682c683c684c685c686c687c688c689c690c691c692c693c694c695c696c697c698c699c700c701c702c703c704c705c706c707c708c709c710c711c712c713c714c715c716c717c718c719c720c721c722c723c724c725c726c727c728c729c730c731c732c733c734c735c736c737c738c739c740c741c742c743c744c745c746c747c748c749c750c751c752c753c754c755c756c757c758c759c760c761c762c763c764c765c766c767c768c769c770c771c772c773c774c775c776c777c778c779c780c781c782c783c784c785c786c787c788c789c790c791c792c793c794c795c796c797c798c799c800c801c802c803c804c805c806c807c808c809c810c811c812c813c814c815c816c817c818c819c820c821c822c823c824c825c826c827c828c829c830c831c832c833c834c835c836c837c838c839c840c841c842c843c844c845c846c847c848c849c850c851c852c853c854c855c856c857c858c859c860c861c862c863c864c865c866c867c868c869c870c871c872c873c874c875c876c877c878c879c880c881c882c883c884c885c886c887c888c889c890c891c892c893c894c895c896c897c898c899c900c901c902c903c904c905c906c907c908c909c910c911c912c913c914c915c916c917c918c919c920c921c922c923c924c925c926c927c928c929c930c931c932c933c934c935c936c937c938c939c940c941c942c943c944c945c946c947c948c949c950c951c952c953c954c955c956c957c958c959c960c961c962c963c964c965c966c967c968c969c970c971c972c973c974c975c976c977c978c979c980c981c982c983c984c985c986c987c988c989c990c991c992c993c994c995c996c997c998c999

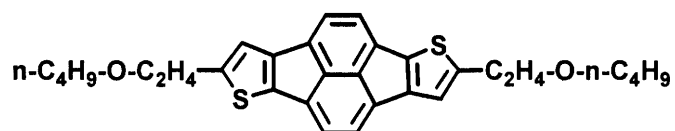
30

40

【 0 0 7 9 】

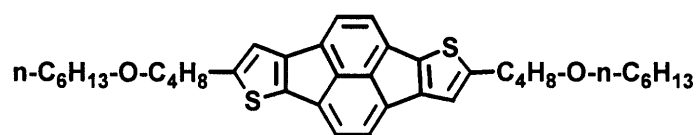
【化 3 6】

65



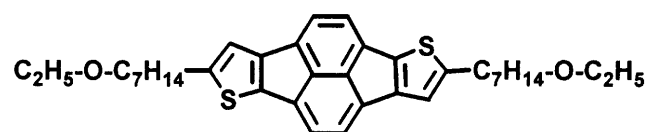
10

66



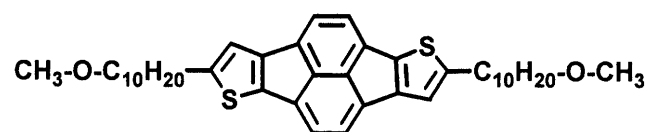
20

67



30

68

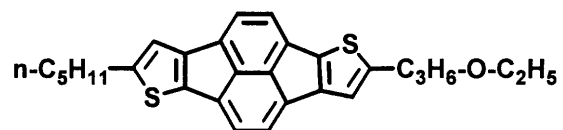


【 0 0 8 0 】

40

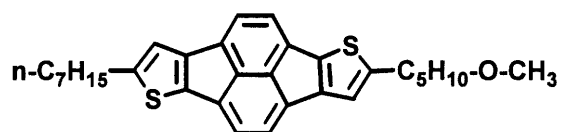
【化 3 7】

69



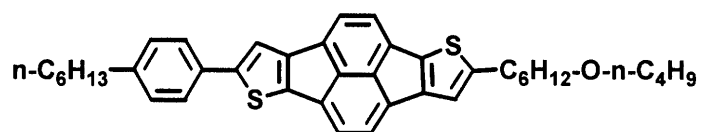
10

70



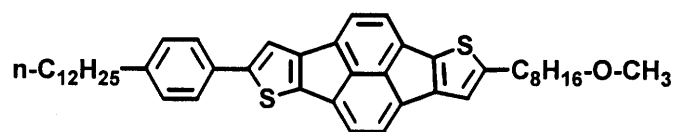
20

71



30

72

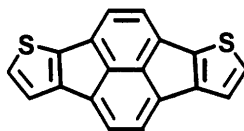


【 0 0 8 1】

40

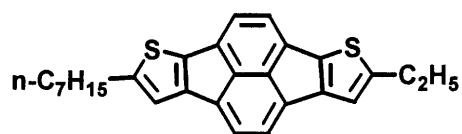
【化 3 8】

73



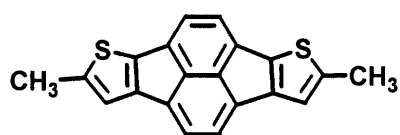
10

74



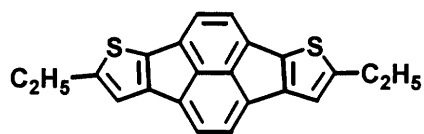
20

75



30

76

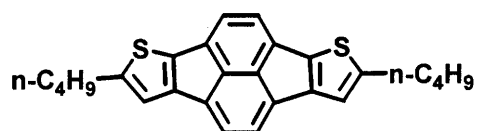


【 0 0 8 2】

40

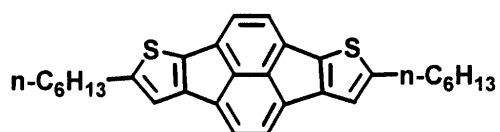
【化 3 9】

77



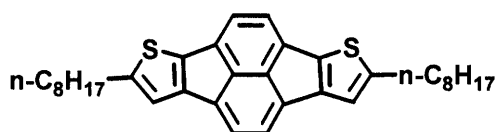
10

78



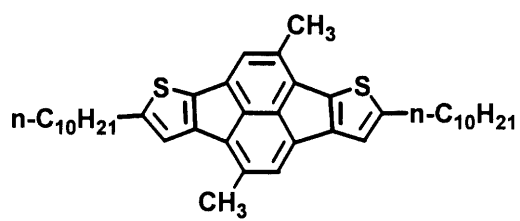
20

79



30

80

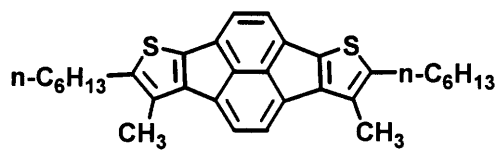


40

【 0 0 8 3】

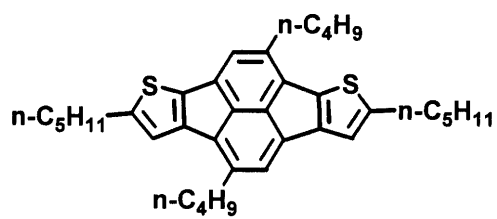
【化 4 0】

81



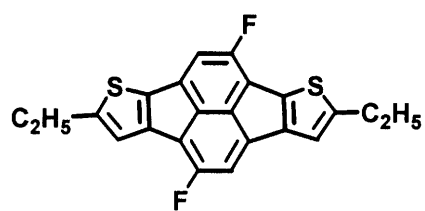
10

82



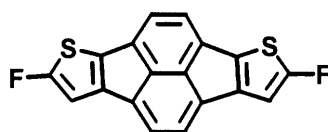
20

83



30

84

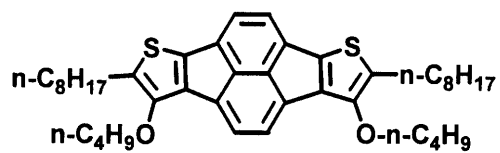


40

【 0 0 8 4】

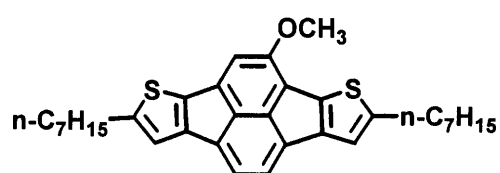
【化 4 1】

85



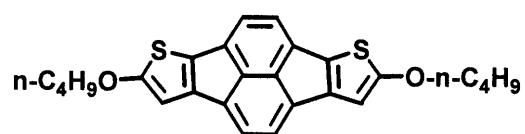
10

86



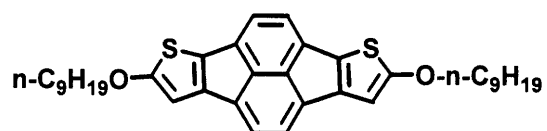
20

87



30

88

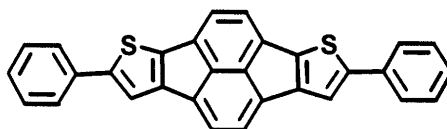


40

【 0 0 8 5】

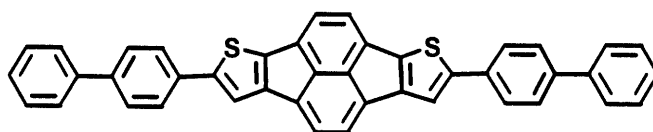
【化 4 2】

89



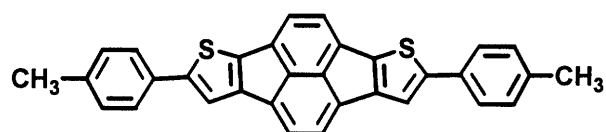
10

90



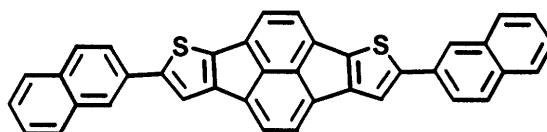
20

91



30

92

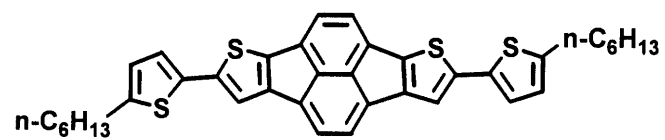


40

【 0 0 8 6 】

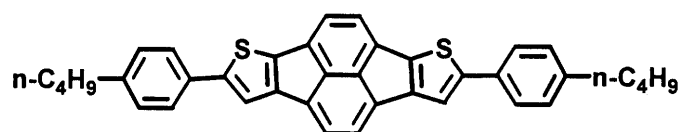
【化 4 3】

93



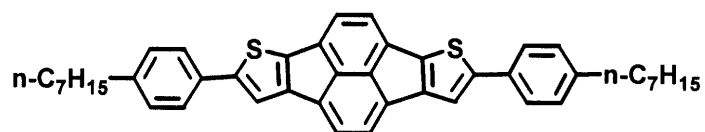
10

94



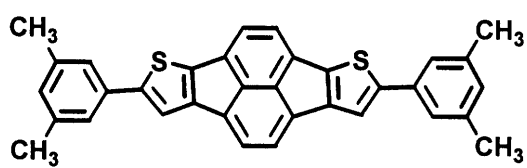
20

95



30

96

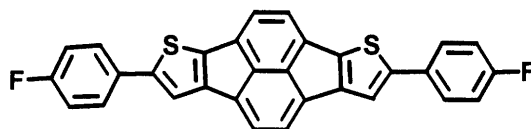


40

【 0 0 8 7 】

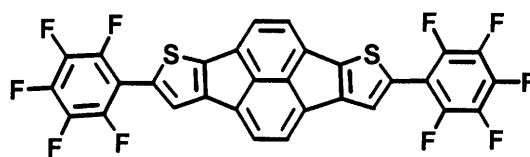
【化 4 4】

97



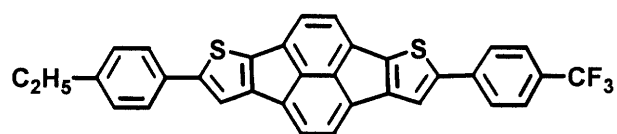
10

98



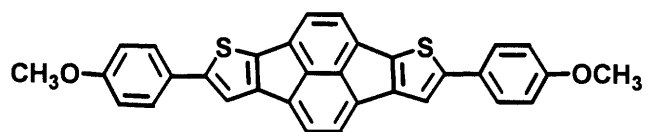
20

99



30

100

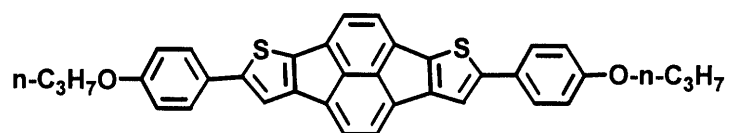


40

【 0 0 8 8 】

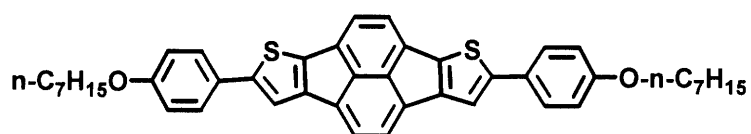
【化 4 5】

101



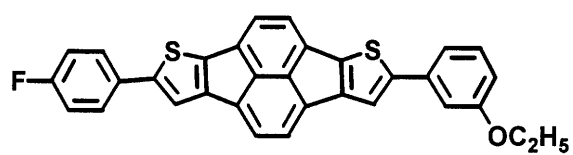
10

102



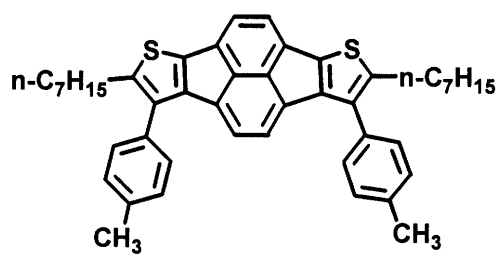
20

103



30

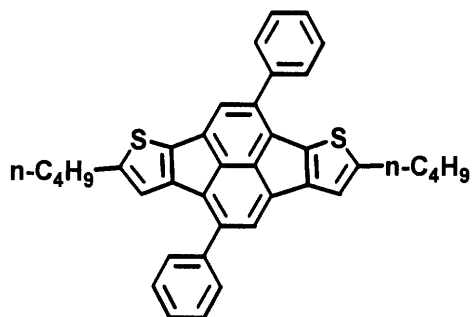
104



40

【 0 0 8 9】

105



10

CCCCCc1ccc(cc1)c2c3c4c5ccc6c7c8c9ccc(C)c(s9)c2c3c4c5

20

CCCC1=C2C(=C3C=C4C(=C5C=C6C(=C3)SC(=C5)C(=C4)C(=C2)C(=C6)SC(=C7C=C8C=C9C=C7C=C8)C=C9)C=C1

30

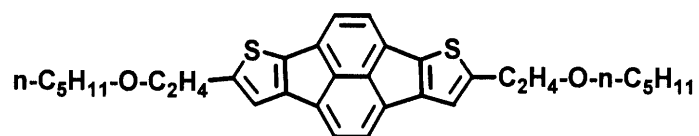

Cc1c(C)sc2c1sc3c2sc(cc3c2)c4ccccc4

40

【 0 0 9 0 】

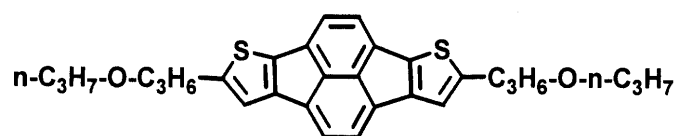
【化 4 7】

109



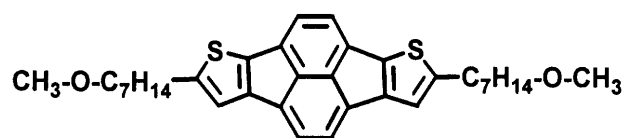
10

110



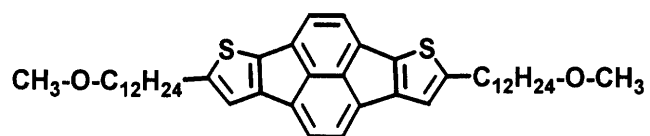
20

111



30

112

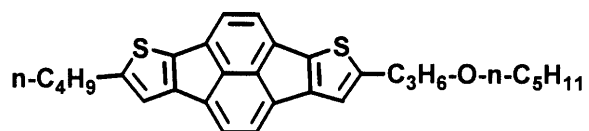


40

【 0 0 9 1 】

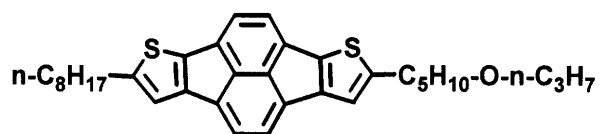
【化 4 8】

113



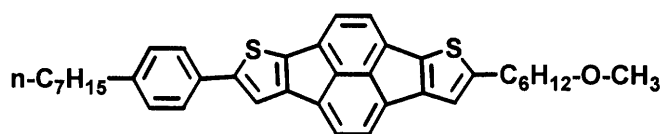
10

114



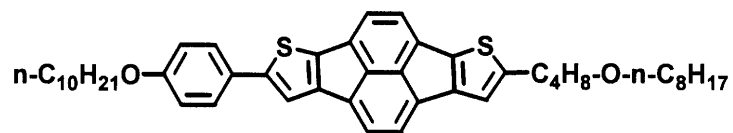
20

115



30

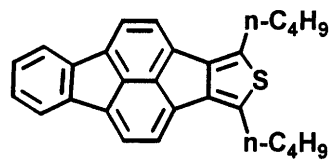
116



40

【 0 0 9 2】

117



10

CCCCCc1ccc2c3c4c5ccc6c7c8c9ccc10c6sc(CCCCC)c10c5c3ccc24

20

30

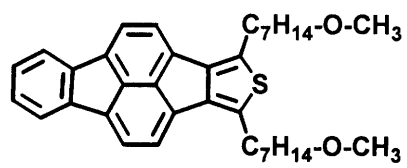
COC1=CC=C2C(=C1)S=C(C2)C3=CC=CC4=CC(=C3)C(F)=CC(F)=C4

40

【 0 0 9 3 】

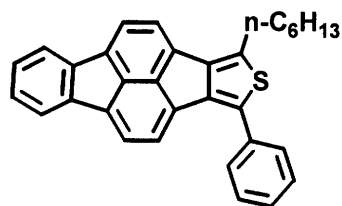
【化 5 0】

121



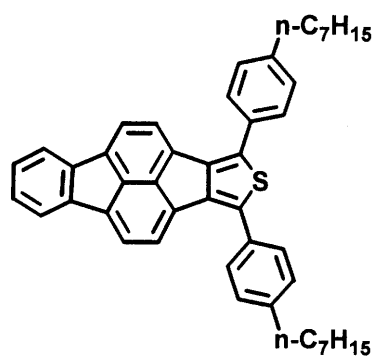
10

122



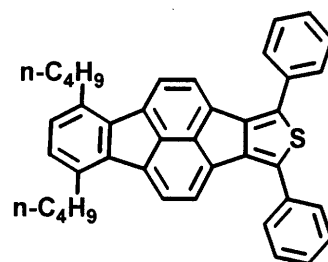
20

123



30

124

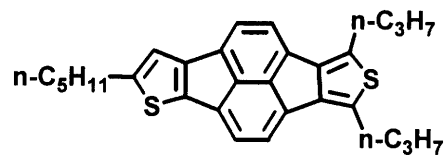


40

【 0 0 9 4】

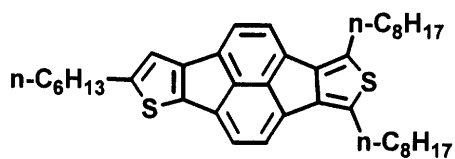
【化 5 1】

125



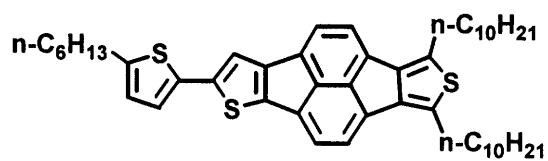
10

126



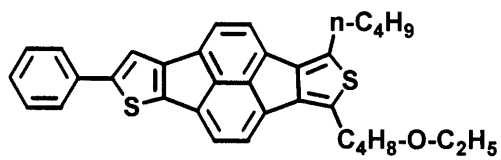
20

127



30

128

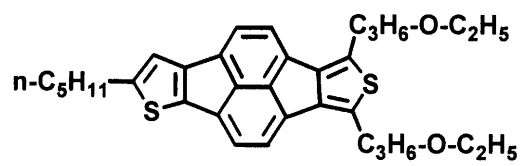


40

【 0 0 9 5 】

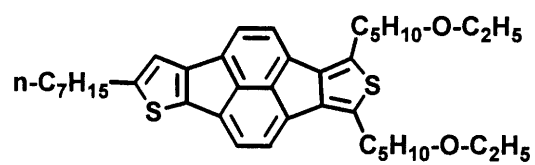
【化 5 2】

129



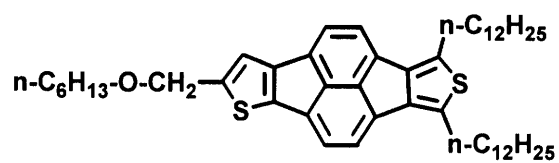
10

130



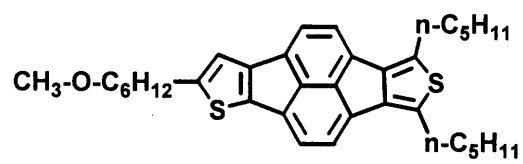
20

131



30

132

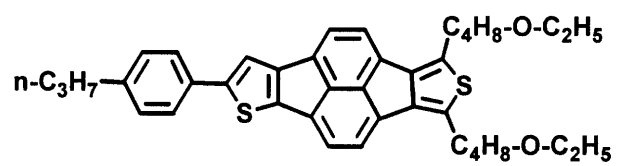


40

【 0 0 9 6 】

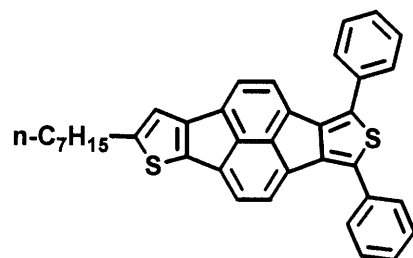
【化 5 3】

133



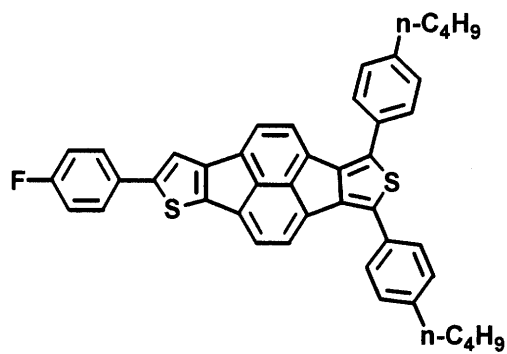
10

134



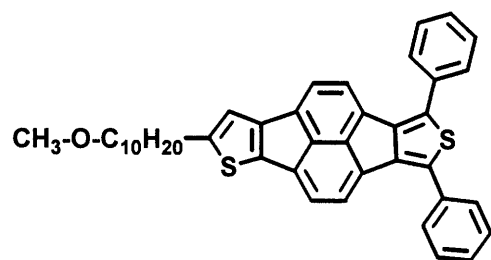
20

135



30

136

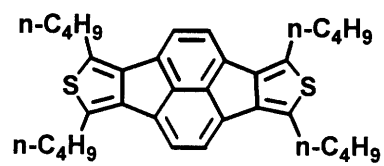


40

【 0 0 9 7 】

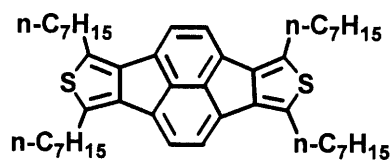
【化 5 4】

137



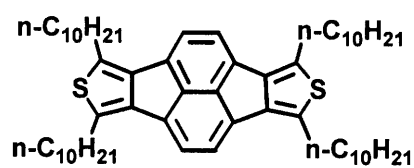
10

138



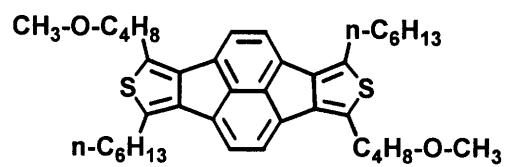
20

139



30

140

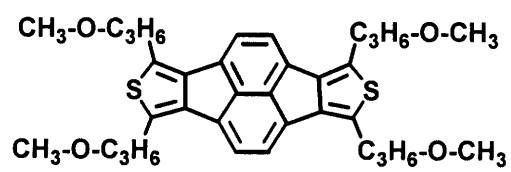


40

【 0 0 9 8 】

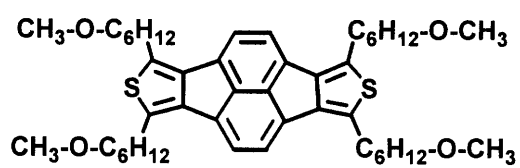
【化 5 5】

141



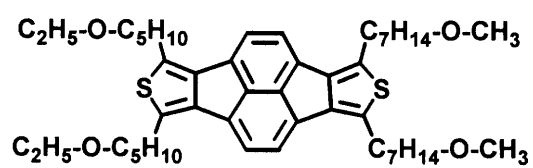
10

142



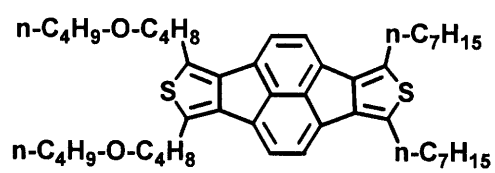
20

143



30

144

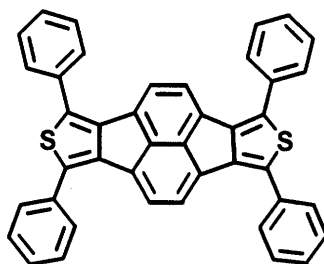


40

【 0 0 9 9 】

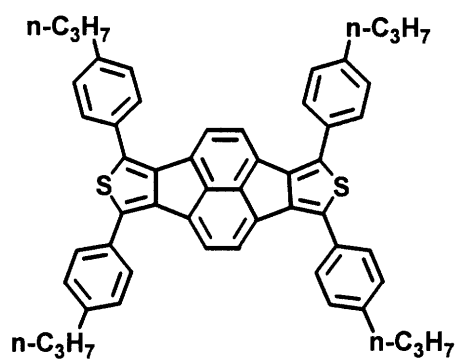
【化 5 6】

145



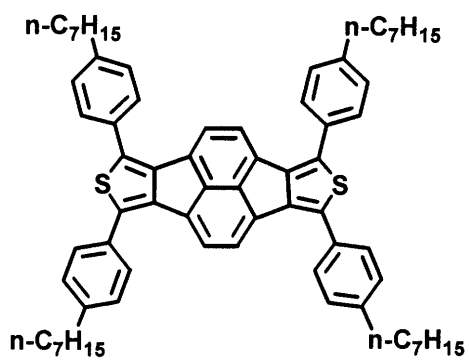
10

146



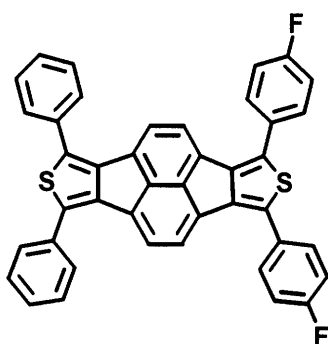
20

147



30

148

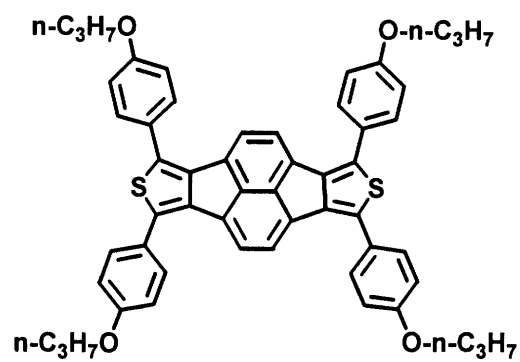


40

【 0 1 0 0】

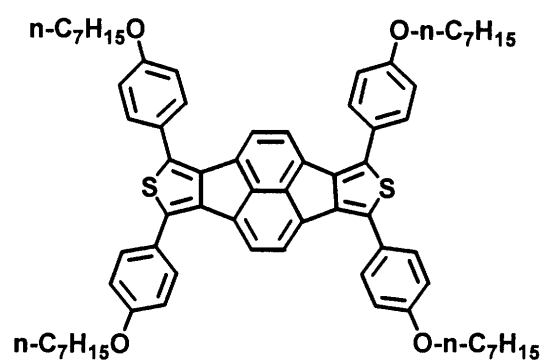
【化 5 7】

149



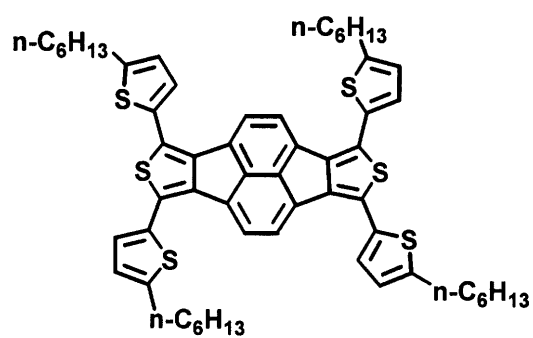
10

150



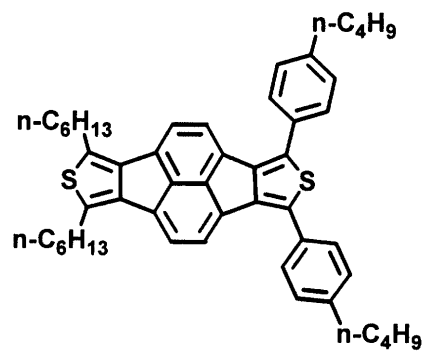
20

151



30

152

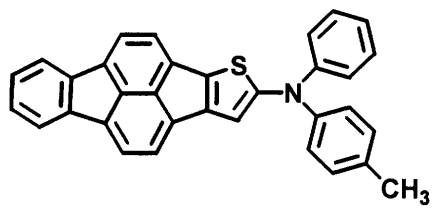


40

【 0 1 0 1 】

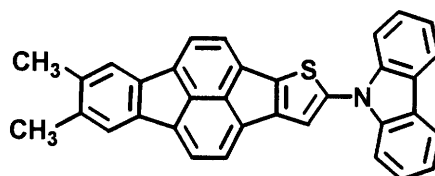
【化 5 8】

153



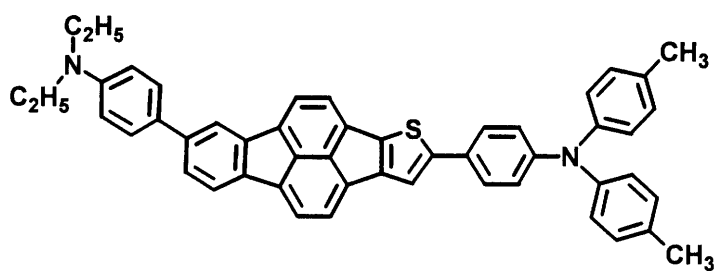
10

154



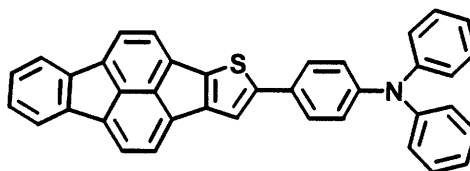
20

155



30

156

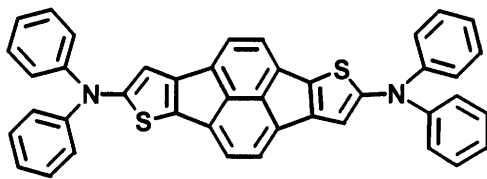


40

【 0 1 0 2】

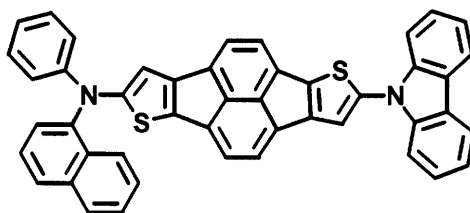
【化 5 9】

157



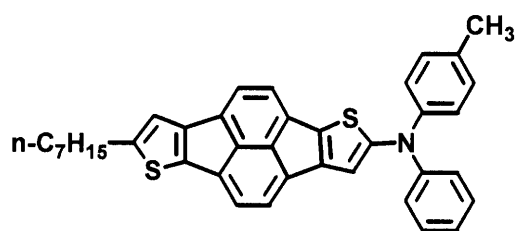
10

158



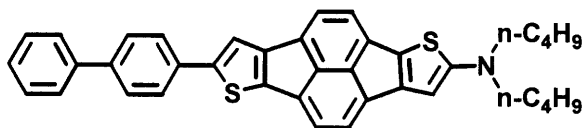
20

159



30

160

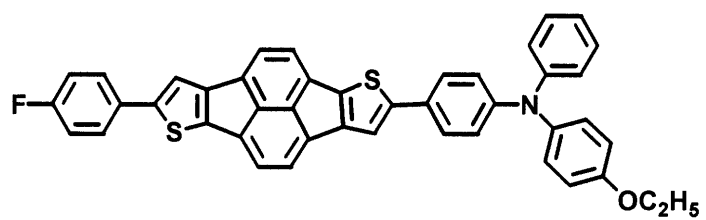


40

【 0 1 0 3 】

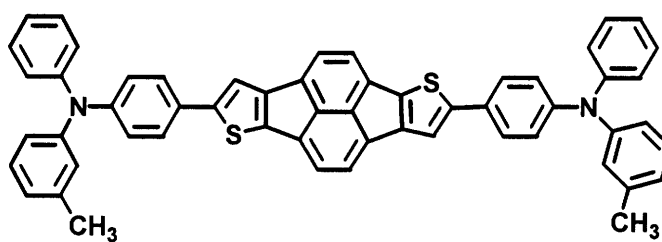
【化 6 0】

161



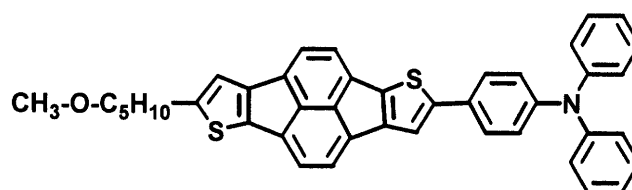
10

162



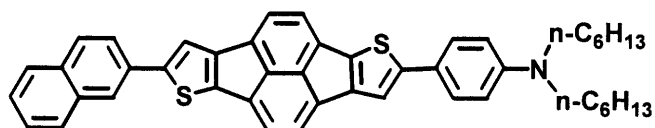
20

163



30

164

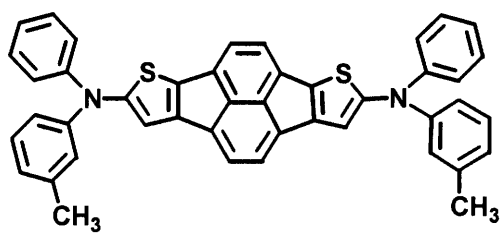


40

【 0 1 0 4】

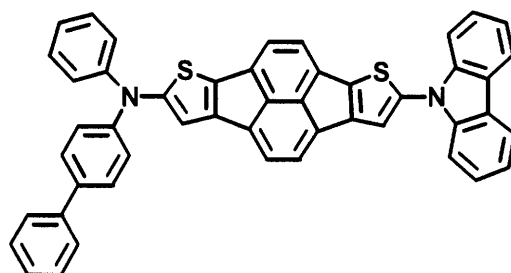
【化 6 1】

165



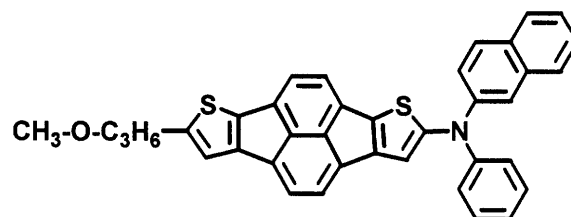
10

166



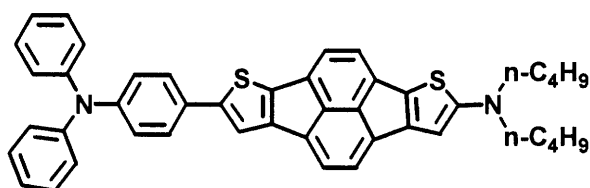
20

167



30

168

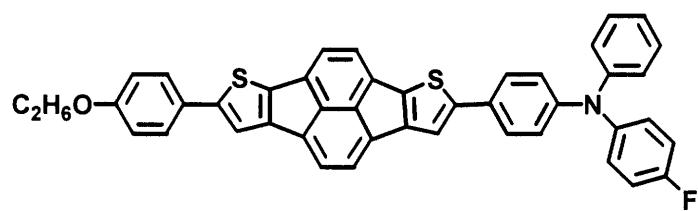


40

【 0 1 0 5】

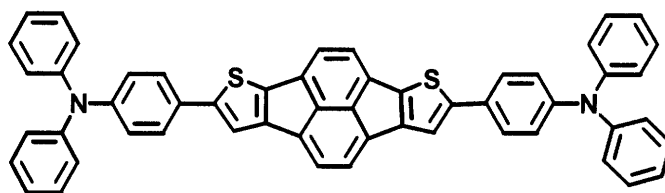
【化 6 2】

169



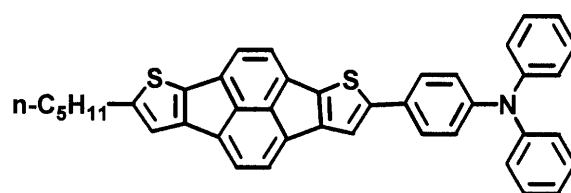
10

170



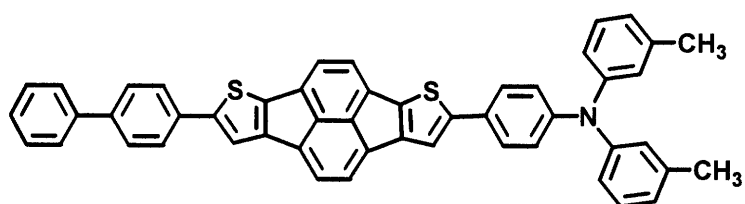
20

171



30

172

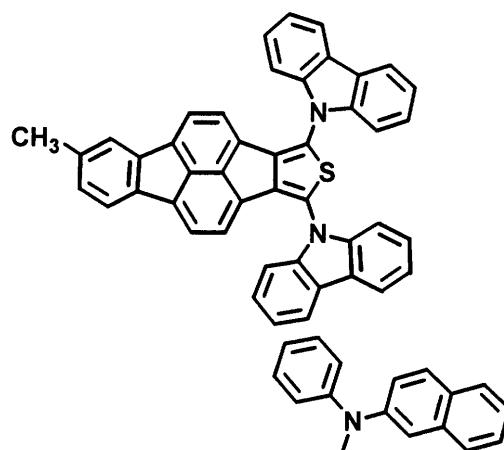


40

【 0 1 0 6】

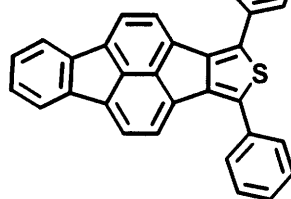
【化 6 3】

173



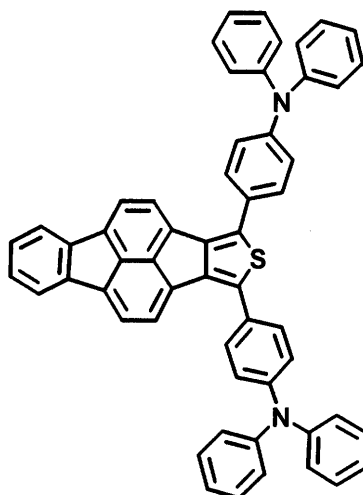
10

174



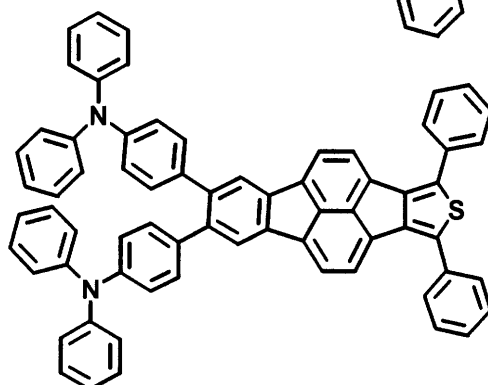
20

175



30

176

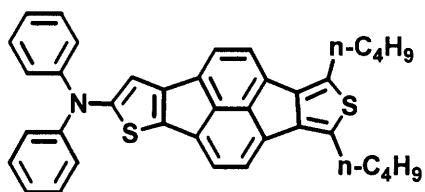


40

【 0 1 0 7 】

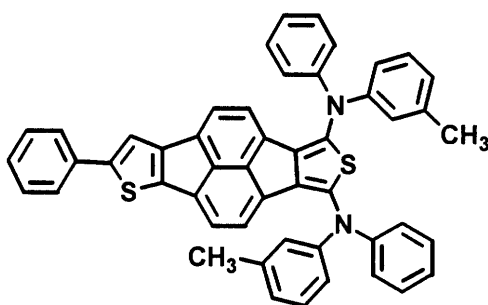
【化 6 4】

177



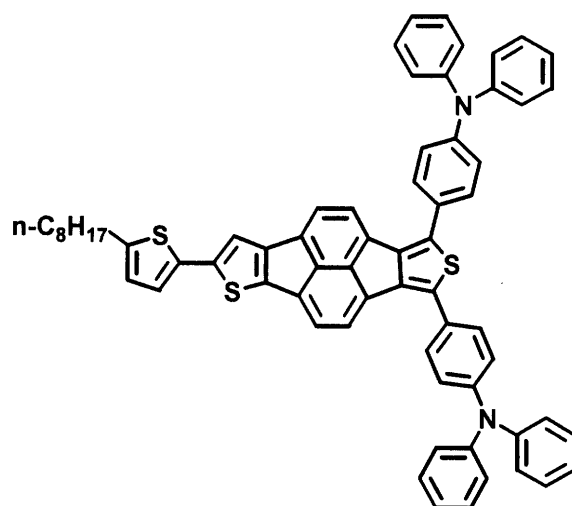
10

178



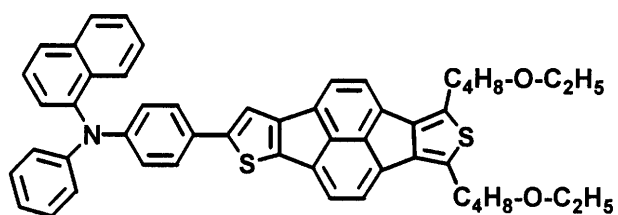
20

179



30

180

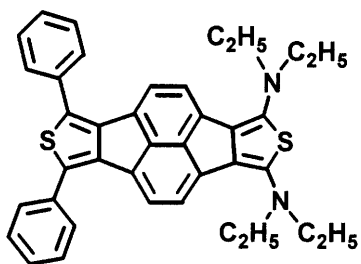


40

【 0 1 0 8】

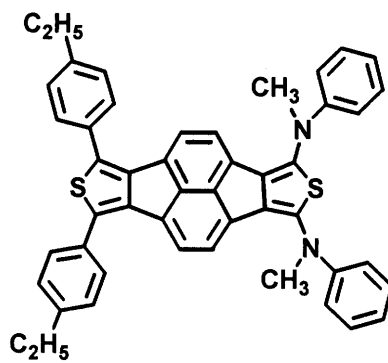
【化 6 5】

181



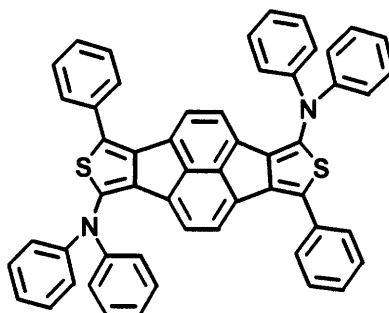
10

182



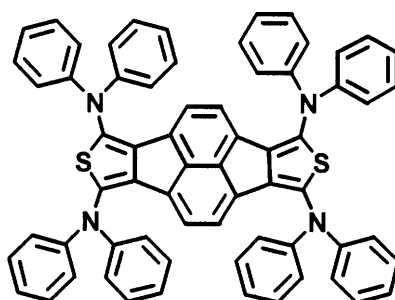
20

183



30

184

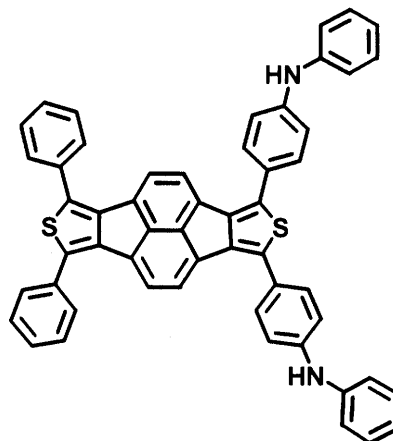


40

【 0 1 0 9】

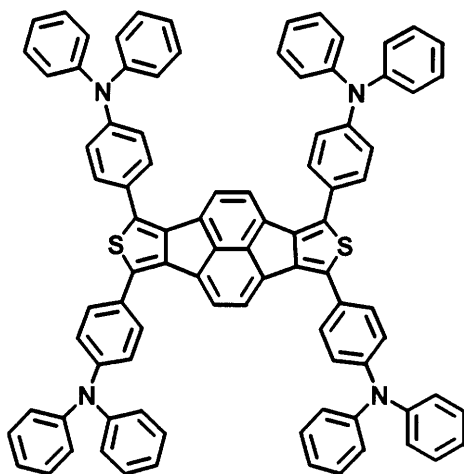
【化 6 6】

185



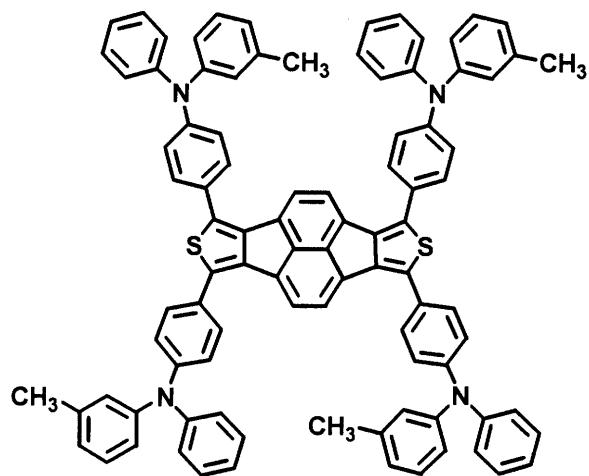
10

186



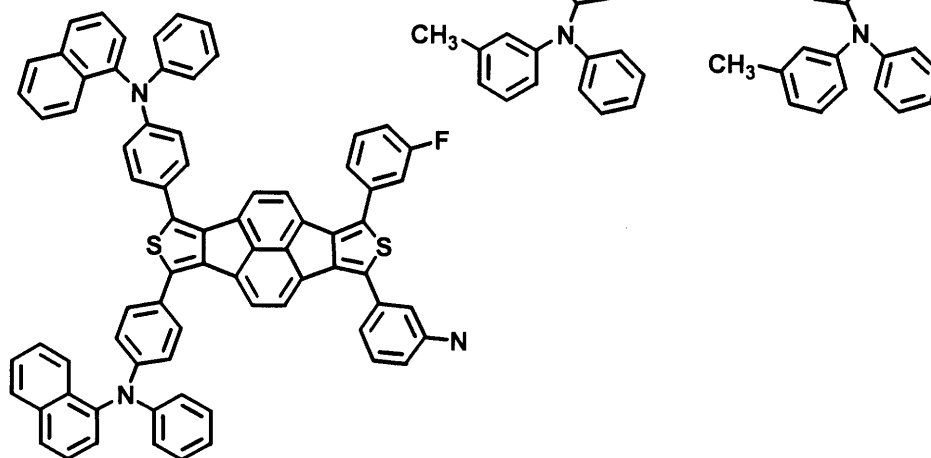
20

187



30

188



40

【0110】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、それ自体公知の方法を参考にして製造することができる。

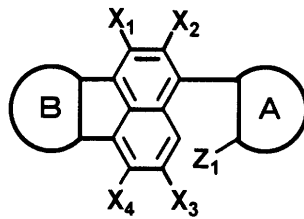
【0111】

50

すなわち、例えば、一般式(2)、一般式(3)または一般式(4)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる〔例えば、Chem. Rev., 107、174(2007)に記載の方法を参考にすることができる〕。

【0112】

【化67】

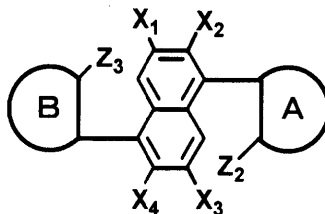


(2)

10

【0113】

【化68】

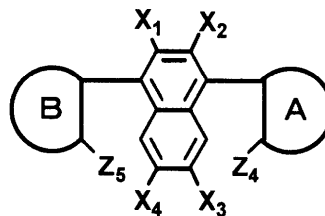


(3)

20

【0114】

【化69】



(4)

30

【0115】

〔式中、 $X_1 \sim X_4$ 、環Aおよび環Bは一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $Z_1 \sim Z_5$ はハロゲン原子を表す〕

一般式(2)～一般式(4)において、 $Z_1 \sim Z_5$ で表されるハロゲン原子は、好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

【0116】

尚、一般式(2)で表される化合物は、例えば、一般式(5)で表される化合物に、例えば、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム〕および塩基の存在下、一般式(6)で表される化合物を作用させることにより製造することができる〔例えば、Chem. Rev., 95、2457(1995)に記載の方法を参考にすることができる〕。

40

【0117】

【化 7 0】



【 0 1 1 8 】

【化 7 1】

10



【 0 1 1 9 】

〔式中、 $X_1 \sim X_4$ 、環 A および環 B は一般式 (1) の場合と同じ意味を表し、 Z_1 および Z_6 はハロゲン原子を表す〕

一般式 (5) および一般式 (6) において、 Z_1 および Z_6 で表されるハロゲン原子は、好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

【 0 1 2 0 】

20

尚、一般式 (3) で表される化合物は、例えば、一般式 (7) で表される化合物に、例えば、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム〕および塩基の存在下、一般式 (8) および一般式 (9) で表される化合物を作用させることにより製造することができる〔例えば、Chem. Rev., 95, 2457 (1995) に記載の方法を参考にすることができる〕。

【 0 1 2 1 】

【化 7 2】



30

【 0 1 2 2 】

【化 7 3】



40

【 0 1 2 3 】

【化 7 4】



【 0 1 2 4 】

〔式中、 $X_1 \sim X_4$ 、環 A および環 B は一般式 (1) の場合と同じ意味を表し、 Z_2 、 Z_3 、 Z_7 および Z_8 はハロゲン原子を表す〕

50

一般式(7)～一般式(9)において、 Z_2 、 Z_3 、 Z_7 および Z_8 で表されるハロゲン原子は、好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

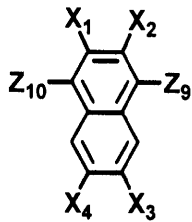
【0125】

尚、一般式(4)で表される化合物は、例えば、一般式(10)で表される化合物に、例えば、パラジウム触媒[例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム]および塩基の存在下、一般式(11)および一般式(12)で表される化合物を作用させることにより製造することができる[例えば、Chem. Rev., 95, 2457 (1995)に記載の方法を参考に行うことができる]。

【0126】

10

【化75】

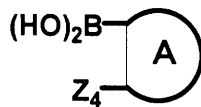


(10)

【0127】

【化76】

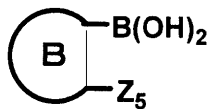
20



(11)

【0128】

【化77】



(12)

30

【0129】

[式中、 $X_1 \sim X_4$ 、環Aおよび環Bは一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 Z_4 、 Z_5 、 Z_9 および Z_{10} はハロゲン原子を表す]

一般式(10)～一般式(12)において、 Z_4 、 Z_5 、 Z_9 および Z_{10} で表されるハロゲン原子は、好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

【0130】

また、 $Z_1 \sim Z_5$ がハロゲン原子である一般式(2)～一般式(4)で表される化合物は、 $Z_1 \sim Z_5$ が水素原子である化合物と、例えば、ハロゲン化剤(例えば、臭素、N-ブロモコハク酸イミド、N-ヨードコハク酸イミド)を作用させて製造することもできる。

【0131】

40

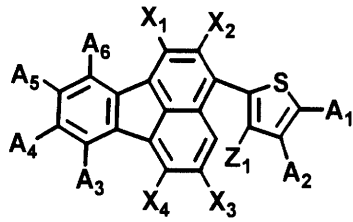
さらに、具体例を挙げて、一般式(1)で表される化合物の製造方法を説明する。

【0132】

例えば、一般式(1-A)で表される化合物は、一般式(2-A1)または一般式(2-A2)で表される化合物に、パラジウム触媒[例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム]を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる[例えば、Chem. Rev., 107, 174 (2007)に記載の方法を参考に行うことができる]。

【0133】

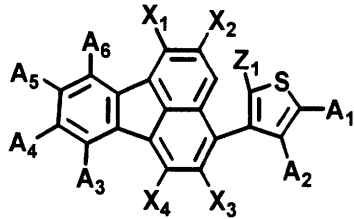
【化 7 8】



(2-A1)

【0 1 3 4】

【化 7 9】



(2-A2)

【0 1 3 5】

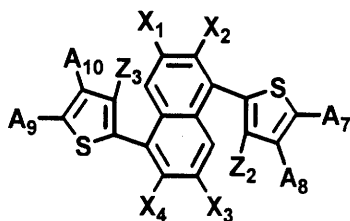
〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_1 \sim A_6$ は一般式(1-A)の場合と同じ意味を表し、 Z_1 はハロゲン原子を表す〕

20

例えば、一般式(1-B)で表される化合物は、一般式(3-B1)または一般式(3-B2)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる。

【0 1 3 6】

【化 8 0】

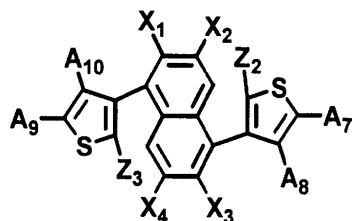


(3-B1)

30

【0 1 3 7】

【化 8 1】



(3-B2)

40

【0 1 3 8】

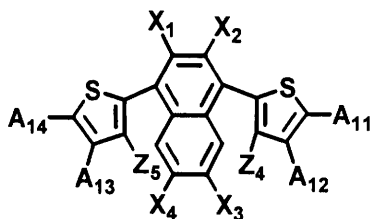
〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_7 \sim A_{10}$ は一般式(1-B)の場合と同じ意味を表し、 Z_2 および Z_3 はハロゲン原子を表す〕

例えば、一般式(1-C)で表される化合物は、一般式(4-C1)または一般式(4-C2)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる。

【0 1 3 9】

50

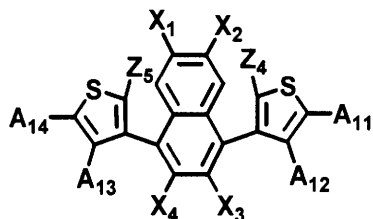
【化 8 2】



(4-C1)

【0 1 4 0】

【化 8 3】



(4-C2)

【0 1 4 1】

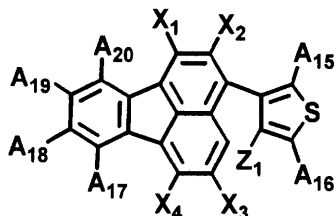
〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_{11} \sim A_{14}$ は一般式(1-C)の場合と同じ意味を表し、 Z_4 および Z_5 はハロゲン原子を表す)〕

20

例えば、一般式(1-D)で表される化合物は、一般式(2-D)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる。

【0 1 4 2】

【化 8 4】



(2-D)

30

【0 1 4 3】

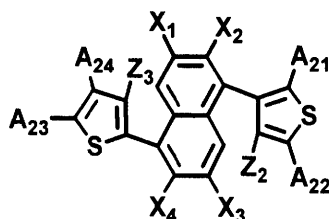
〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_{15} \sim A_{20}$ は一般式(1-D)の場合と同じ意味を表し、 Z_1 はハロゲン原子を表す)〕

例えば、一般式(1-E)で表される化合物は、一般式(3-E1)、一般式(3-E2)、一般式(4-E1)または一般式(4-E2)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる。

40

【0 1 4 4】

【化 8 5】

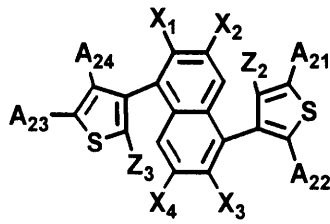


(3-E1)

50

【 0 1 4 5 】

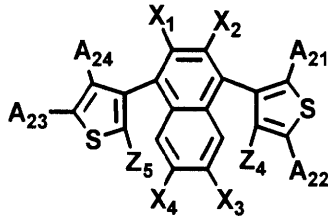
【 化 8 6 】



(3-E2)

【 0 1 4 6 】

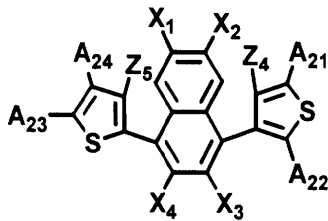
【 化 8 7 】



(4-E1)

【 0 1 4 7 】

【 化 8 8 】



(4-E2)

【 0 1 4 8 】

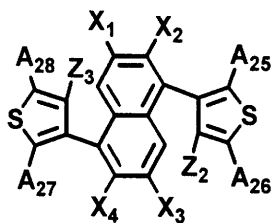
〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_{21} \sim A_{24}$ は一般式(1-E)の場合と同じ意味を表し、 $Z_2 \sim Z_5$ はハロゲン原子を表す)〕

30

例えば、一般式(1-F)で表される化合物は、一般式(3-F)または一般式(4-F)で表される化合物に、パラジウム触媒〔例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム〕を塩基の存在下で作用させることにより製造することができる。

【 0 1 4 9 】

【 化 8 9 】

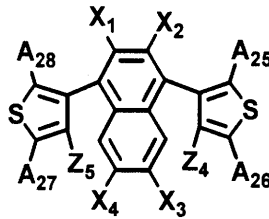


(3-F)

40

【 0 1 5 0 】

【化 9 0】



(4-F)

【0151】

〔式中、 $X_1 \sim X_4$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表し、 $A_{25} \sim A_{28}$ は一般式(1-F)の場合と同じ意味を表し、 $Z_2 \sim Z_5$ はハロゲン原子を表す〕

10

尚、本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、それ自体公知の方法に従って、置換基の変換により、所望の置換基を有する化合物へと変換することができる。

【0152】

一般式(1)で表される化合物において、例えば、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がアルキル基またはアルコシアルキル基で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が水素原子またはハロゲン原子である化合物に、アルキルリチウム(例えば、*n*-BuLi)を作用させてリチウム塩を製造した後に、例えば、アルキルハライド、アルキルトシレート、アルコシアルキルハライド、アルコシアルキルトシレートを作用させて製造することができる。

20

【0153】

また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がアルキル基またはアルコシアルキル基で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子である化合物に、金属マグネシウムを作用させてグリニヤール試薬を製造した後に、例えば、アルキルハライド、アルキルトシレート、アルコシアルキルハライド、アルコシアルキルトシレートを作用させて製造することができる。

30

【0154】

一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がアリール基で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が、例えば、一般式(R-1)で表されるホウ酸化合物に、アリールハライドをパラジウム触媒[例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムクロライド、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム]および塩基の存在下で作用させることにより製造することができる[例えば、Chem. Rev., 95, 2457(1995)に記載の方法を参考にすることができる]。

40

【0155】

また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がアリール基で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が、例えば、一般式(R-2)で表されるトリアルキルスス化合物に、アリールハライドをパラジウム触媒[例えば、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムジクロライド、ビス(トリ-tert-ブチルフォスフィン)パラジウム]および塩基の存在下で作用させることにより製造することができる[例えば、J. Amer. Chem. Soc., 101, 4992(1979)、J. Amer. Chem. Soc., 124, 6463(2002)に記載の方法を参考にすることができる]。

50

【0156】

一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がアミノ基または置換アミノ基で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子である化合物に、アンモニアまたは置換アミン化合物を、銅紛またはパラジウム触媒(例えば、酢酸パラジウム)および塩基(例えば、炭酸カリウム、*tert*-BuONa)の存在下で作用させることにより製造することができる。

【0157】

尚、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が水素原子である化合物に、ハロゲン化剤(例えば、臭素、N-ブロモコハク酸イミド、N-ヨードコハク酸イミド、N-フルオロベンゼンスルフォアミド)を作用させて製造することができる。

10

【0158】

また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が水素原子である化合物に、アルキルリチウム(例えば、*n*-BuLi)を作用させてリチウム塩を製造した後に、ハロゲン化剤を作用させて製造することができる。

20

【0159】

一般式(1-A)～一般式(1-F)において、 A_1 ～ A_{28} で表される基の少なくとも1つがホウ素含有基、またはスズ含有基である化合物は、それ自体公知の方法を参考にして製造することができる。

【0160】

すなわち、例えば、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が、一般式(R-1)で表される化合物において、 R_1 および R_2 がアルキル基である化合物は、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が水素原子またはハロゲン原子である化合物に、アルキルリチウム(例えば、*n*-BuLi)を作用させてリチウム塩を製造した後に、一般式(R-1A)で表されるトリアルキルホウ酸を作用させて製造することができる。

30

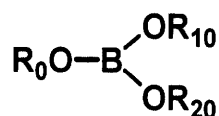
【0161】

また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が一般式(R-1)で表される化合物において、 R_1 および R_2 がアルキル基である化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子である化合物に、金属マグネシウムを作用させてグリニヤール試薬を製造した後に、一般式(R-1A)で表されるトリアルキルホウ酸を作用させて製造することができる。

40

【0162】

【化91】



(R-1A)

【0163】

(式中、 R_0 、 R_{10} 、および R_{20} はアルキル基を表す)

尚、また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が一般式(R-1)で

50

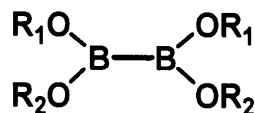
表される化合物において、 R_1 および R_2 が水素原子である化合物は、例えば、 R_1 および R_2 がアルキル基である化合物を加水分解することにより製造することができる。

【0164】

例えば、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が一般式(R-1)で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子である化合物に、パラジウム触媒の存在下、一般式(R-1B)で表される化合物を作用させて製造することができる。

【0165】

【化92】



(R-1B)

10

【0166】

〔式中、 R_1 および R_2 は一般式(R-1)の場合と同じ意味を表す)〕

一般式(1-A)～一般式(1-F)において、例えば、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が一般式(R-2)で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が水素原子またはハロゲン原子である化合物に、アルキルリチウム(例えば、 n -BuLi)を作用させてリチウム塩を製造した後に、一般式(R-2A)で表されるトリアルキルスズハライド化合物を作用させて製造することができる。

20

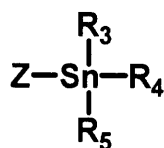
【0167】

また、一般式(1-A)～一般式(1-F)において、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} が一般式(R-2)で表される化合物は、 A_1 、 A_7 、 A_9 、 A_{11} 、 A_{14} 、 A_{15} 、 A_{16} 、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{25} 、 A_{26} 、 A_{27} または A_{28} がハロゲン原子である化合物に、金属マグネシウムを作用させてグリニヤール試薬を製造した後に、一般式(R-2A)で表されるトリアルキルスズハライドを作用させて製造することができる。

30

【0168】

【化93】



(R-2A)

【0169】

〔式中、 R_3 ～ R_5 は一般式(R-2)の場合と同じ意味を表し、Zはハロゲン原子を表す)〕

尚、一般式(1)で表される化合物は、場合により使用した溶媒(例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒)との溶媒和を形成した型で製造されることがあるが、本発明の有機電界発光素子には、一般式(1)で表される化合物の無溶媒和物は勿論、このような溶媒和物をも使用することができる。

40

【0170】

一般式(1)で表される化合物を、有機電界発光素子に使用する場合、再結晶法、カラムクロマトグラフィー法、昇華精製法などの精製方法、あるいはこれらの方法を併用して、純度を高めた化合物を使用することは好ましいことである。

【0171】

有機電界発光素子は、通常、一对の電極間に、少なくとも1種の発光成分を含有する発光層を、少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入お

50

よび正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入輸送成分を含有する正孔注入輸送層および／または電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。

【0172】

例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能および／または電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層および／または電子注入輸送層を兼ねた型の素子の構成とすることができる。勿論、場合によっては、正孔注入輸送層および電子注入輸送層の両方の層を設けない型の素子（一層型の素子）の構成とすることもできる。

【0173】

また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

【0174】

本発明の有機電界発光素子において、一般式（１）で表される化合物は、正孔注入輸送成分、発光成分または電子注入輸送成分に用いることが好ましく、正孔注入輸送成分または発光成分に用いることがより好ましく、発光成分に用いることが特に好ましい。本発明の有機電界発光素子においては、一般式（１）で表される化合物は、１種を単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0175】

本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定するものではなく、例えば、（Ａ）陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子（図１）、（Ｂ）陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極型素子（図２）、（Ｃ）陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子（図３）、（Ｄ）陽極／発光層／陰極型素子（図４）などを挙げることができる。

【0176】

さらには、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ型の素子である（Ｅ）陽極／正孔注入輸送層／電子注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子（図５）とすることもできる。（Ｄ）型の素子構成としては、発光成分を一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子は勿論であるが、さらには、例えば、（Ｆ）正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子（図６）、（Ｇ）正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子（図７）、（Ｈ）発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子（図８）がある。

【0177】

本発明の有機電界発光素子は、これらの素子構成に限るものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数層設けたりすることができる。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層と発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層および／または発光層と電子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。

【0178】

より好ましい有機電界発光素子の構成は、（Ａ）型素子、（Ｂ）型素子、（Ｃ）型素子、（Ｅ）型素子、（Ｆ）型素子、（Ｇ）型素子または（Ｈ）型素子であり、さらに好ましくは、（Ａ）型素子、（Ｂ）型素子、（Ｃ）型素子または（Ｆ）型素子である。

【0179】

本発明の有機電界発光素子としては、例えば、（図１）に示す（Ａ）陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子について説明する。（図１）において、１は基板、２は陽極、３は正孔注入輸送層、４は発光層、５は電子注入輸送層、６は陰極、７は電源を示す。

10

20

30

40

50

【0180】

本発明の有機電界発光素子は、基板1に支持されていることが好ましく、基板としては、特に限定するものではないが、透明ないし半透明であることが好ましく、例えば、ガラス板、透明プラスチックシート（例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのシート）、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートからなるものを挙げることができる。さらに、基板に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜を組み合わせ、発光色をコントロールすることもできる。

【0181】

陽極2としては、比較的仕事関数の大きい金属、合金または電気電導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陽極に使用する電極物質としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タンゲステン、酸化錫、酸化亜鉛、ITO（インジウム・ティン・オキサイド）、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。陽極は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板の上に形成することができる。また、陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 $\Omega/\square$ 以下、より好ましくは、5～50 $\Omega/\square$ 程度に設定する。陽極の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に、5～1000nm程度、より好ましくは、10～500nm程度に設定する。

【0182】

正孔注入輸送層3は、陽極からの正孔（ホール）の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。正孔注入輸送層は、一般式（1）で表される化合物および/または他の正孔注入輸送機能を有する化合物（例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体など）を少なくとも1種用いて形成することができる。尚、正孔注入輸送機能を有する化合物は、1種を単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0183】

本発明において用いる他の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体（例えば、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-（4"-メチルフェニル）アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-（3"-メチルフェニル）アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-（3"-メトキシフェニル）アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-（1"-ナフチル）アミノ〕ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ビス〔N-フェニル-N-（3"-メチルフェニル）アミノ〕ビフェニル、1,1'-ビス〔4'-[N,N-ジ（4"-メチルフェニル）アミノ]フェニル〕シクロヘキサン、9,10-ビス〔N-（4'-メチルフェニル）-N-（4"-n-ブチルフェニル）アミノ〕フェナントレン、3,8-ビス（N,N-ジフェニルアミノ）-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N,N-ビス〔4",4'''-ビス〔N',N'-ジ（4-メチルフェニル）アミノ〕ビフェニル-4-イル〕アニリン、N,N'-ビス〔4-（ジフェニルアミノ）フェニル〕-N,N'-ジフェニル-1,3-ジアミノベンゼン、N,N'-ビス〔4-（ジフェニルアミノ）フェニル〕-N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン、5,5"-ビス〔4-（ビス〔4-メチルフェニル〕アミノ）フェニル〕-2,2':5',2"-ターチオフェン、1,3,5-トリス（ジフェニルアミノ）ベンゼン、4,4',4"-トリス（N-カルバゾリル）トリフェニルアミン、4,4',4"-トリス〔N-（3'''-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン、4,4',4"-トリス〔N,N-ビス（4'''-tert-ブチルビフェニル-4'''-イル）アミノ〕トリフェニルアミン、1,3,5-トリス〔N-（4'-ジフ

エニルアミノフェニル) - N - フェニルアミノベンゼンなど)、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ - N - ビニルカルバゾール誘導体がより好ましい。

【0184】

一般式(1)で表される化合物と他の正孔注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、正孔注入輸送層中に占める一般式(1)で表される化合物の割合は、好ましくは、0.1質量%以上、より好ましくは、0.1~99.9質量%程度、さらに好ましくは、1~99.9質量%程度に調製する。

【0185】

発光層4は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。

10

【0186】

発光層は、一般式(1)で表される化合物および/または他の発光機能を有する化合物(例えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、多環芳香族化合物〔例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1,4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン、4,4'-ビス(9"-エチニルアントラセニル)ビフェニル〕、トリアリールアミン誘導体〔例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を挙げることができる〕、有機金属錯体〔例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールの亜鉛塩、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの亜鉛塩、4-ヒドロキシアクリジンの亜鉛塩、3-ヒドロキシフラボンの亜鉛塩、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩〕、スチルベン誘導体〔例えば、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-ビス[(1,1,2-トリフェニル)エテニル]ビフェニル〕、

20

クマリン誘導体〔例えば、クマリン1、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン106、クマリン138、クマリン151、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン338、クマリン343、クマリン500〕、ピラン誘導体〔例えば、DCM1、DCM2〕、オキサゾン誘導体〔例えば、ナイルレッド〕、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体など)を、少なくとも1種用いて形成することができる。

30

【0187】

本発明の有機電界発光素子においては、発光層に一般式(1)で表される化合物を含有していることが好ましい。一般式(1)で表される化合物と他の発光機能を有する化合物を併用する場合、発光層中に占める一般式(1)で表される化合物の割合は、好ましくは、0.001~99.999質量%程度、より好ましくは、0.01~99.99質量%程度、さらに好ましくは、0.1~99.9質量%程度に調製する。

40

【0188】

本発明において用いる他の発光機能を有する化合物としては、発光性有機金属錯体またはトリアリールアミン誘導体がより好ましい。例えば、J. Appl. Phys., 65、3610(1989)、特開平5-214332号公報に記載のように、発光層をホスト化合物とゲスト化合物(ドーパント)とより構成することもできる。一般式(1)で表される化合物を、ホスト化合物として用いて発光層を形成することができ、さらには、

50

ゲスト化合物として用いて発光層を形成することもできる。

【0189】

一般式(1)で表される化合物を、ゲスト化合物として用いて発光層を形成する場合、ホスト化合物としては、発光性有機金属錯体、または前記トリアリーールアミン誘導体はより好ましい。この場合、発光性有機金属錯体またはトリアリーールアミン誘導体に対して、一般式(1)で表される化合物を、好ましくは、0.001~40質量%程度、より好ましくは、0.01~30質量%程度、特に好ましくは、0.1~20質量%程度使用する。

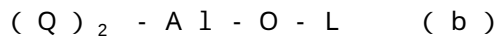
【0190】

一般式(1)で表される化合物と併用する発光性有機金属錯体としては、特に限定するものではないが、発光性有機アルミニウム錯体が好ましく、置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する発光性有機アルミニウム錯体がより好ましい。好ましい発光性有機金属錯体としては、例えば、一般式(a)~一般式(c)で表される発光性有機アルミニウム錯体を挙げることができる。

【0191】



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、Lはフェニル部分を含む炭素数6~24の炭化水素基を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表す)

発光性有機金属錯体の具体例としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリ

10

20

30

40

50

ノラート) (3, 5 - ジ - t e r t - ブチルフェノラート) アルミニウム、

ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2, 4 - ジメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2, 4 - ジメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 4 - エチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 4 - エチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 4 - メトキシ - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 4 - メトキシ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウムなどを挙げることができる。勿論、発光性有機金属錯体は、1 種を単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

10

【0192】

また、一般式 (1) で表される化合物と併用するトリアリールアミン誘導体としては、特に限定するものではないが、例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を例示することができ、勿論、トリアリールアミン誘導体は、1 種を単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0193】

電子注入輸送層 5 は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、そして注入された電子を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。電子注入輸送層は、一般式 (1) で表される化合物および / または他の電子注入輸送機能を有する化合物 (例えば、有機金属錯体 [例えば、トリス (8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (10 - ベンゾ [h] キノリノラート) ベリリウム、5 - ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5 - ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩]、オキサジアゾール誘導体 [例えば、1, 3 - ビス (5' - (p - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2' - イル) ベンゼン]、トリアゾール誘導体 [例えば、3 - (4' - t e r t - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4'' - ピフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール]、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体など) を少なくとも 1 種用いて形成することができる。

20

30

【0194】

一般式 (1) で表される化合物と他の電子注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、電子注入輸送層中に占める一般式 (1) で表される化合物の割合は、好ましくは、0.1 ~ 40 質量 % 程度に調製する。本発明においては、一般式 (1) で表される化合物と有機金属錯体 [例えば、前記一般式 (a) ~ 一般式 (c) で表される化合物] を併用して、電子注入輸送層を形成することは好ましい。

【0195】

陰極 6 としては、比較的工作関数の小さい金属、合金または電気導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陰極に使用する電極物質としては、例えば、リチウム、リチウム - インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム - リチウム合金、アルミニウム - カルシウム合金、アルミニウム - マグネシウム合金、グラファイト薄膜等を挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

40

【0196】

陰極は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の方法により、電子注入輸送層の上に形成することができる。また、陰極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造で

50

あってもよい。尚、陰極のシート電気抵抗は、数百 Ω /□以下に設定するのが好ましい。陰極の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に、5～1000nm程度、より好ましくは、10～500nm程度に設定する。尚、有機電界発光素子の発光を効率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極が、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が70%以上となるように陽極の材料、厚みを設定することがより好ましい。

【0197】

また、本発明の有機電界発光素子においては、その少なくとも一層中に、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。

【0198】

一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定するものではなく、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフランなどが挙げられ、特に好ましくは、ルブレンである。一重項酸素クエンチャーが含有されている層としては、特に限定するものではないが、好ましくは、発光層または正孔注入輸送層であり、より好ましくは、正孔注入輸送層である。尚、例えば、正孔注入輸送層に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層中に均一に含有させてもよく、正孔注入輸送層と隣接する層（例えば、発光層、発光機能を有する電子注入輸送層）の近傍に含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーの含有量としては、含有される層（例えば、正孔注入輸送層）を構成する全体量の0.01～50質量%、好ましくは、0.05～30質量%、より好ましくは、0.1～20質量%である。

【0199】

正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定するものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法（例えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・ブロゼット法、インクジェット法など）により薄膜を形成することにより作製することができる。

【0200】

真空蒸着法により、各層を形成する場合、真空蒸着の条件は、特に限定するものではないが、 10^{-3} Pa程度以下の真空下で、50～600程度のボート温度（蒸着源温度）、-50～300程度の基板温度で、0.005～50nm/sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。

【0201】

この場合、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層は、真空下で、連続して形成することにより、諸特性に一層優れた有機電界発光素子を製造することができる。真空蒸着法により、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を、複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

【0202】

溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、溶媒に溶解、または分散させて塗布液とする。正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリエチレンエーテル、ポリプロピレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等の高分子化合物が挙げられる。バインダー樹脂は、1種を単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0203】

溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、適当な有機溶媒（例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル系溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキシド等の極性溶媒）および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により、薄膜を形成することができる。

【0204】

尚、分散する方法としては、特に限定するものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散することができる。塗布液の濃度に関しては、特に限定するものではなく、実施する塗布法により、所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、一般には、0.1~50質量%程度、好ましくは、1~30質量%程度の溶液濃度である。尚、バインダー樹脂を使用する場合、その使用量に関しては、特に限定するものではないが、一般には、各層を形成する成分に対して（一層型の素子を形成する場合には、各成分の総量に対して）、5~99.9質量%程度、好ましくは、10~99質量%程度、より好ましくは、15~90質量%程度に設定する。

【0205】

正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の膜厚に関しては、特に限定するものではないが、一般に、5nm~5μm程度に設定することが好ましい。尚、作製した素子に対し、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層（封止層）を設けたり、また素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油などの不活性物質中に封入して保護することができる。

【0206】

保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料（例えば、フッ素化樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド）、無機材料（例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物）、さらには光硬化性樹脂などを挙げることができ、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

【0207】

また、電極に保護膜として、例えば、金属酸化膜（例えば、酸化アルミニウム膜）、金属フッ化膜を設けることもできる。また、例えば、陽極の表面に、例えば、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体（例えば、銅フタロシアニン）、カーボンから成る界面層（中間層）を設けることもできる。さらに、電極、例えば、陽極はその表面を、例えば、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0208】

本発明の有機電界発光素子は、一般に、直流駆動型の素子として使用されるが、パルス駆動型または交流駆動型の素子としても使用することができる。尚、印加電圧は、一般に、2~30V程度である。

10

20

30

40

50

【0209】

本発明の有機電界発光素子は、例えば、パネル型光源、各種の発光素子、各種の表示素子、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【実施例】

【0210】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0211】

(実施例1) 有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号5の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(質量比100:2.0)し、発光層とした。次に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、56mA/cm²の電流が流れた。輝度2540cd/m²の黄緑色の発光が確認された。

【0212】

(実施例2~16) 有機電界発光素子の作製

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号5の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号17の化合物(実施例2)、例示化合物番号24の化合物(実施例3)、例示化合物番号32の化合物(実施例4)、例示化合物番号45の化合物(実施例5)、例示化合物番号48の化合物(実施例6)、例示化合物番号50の化合物(実施例7)、例示化合物番号54の化合物(実施例8)、例示化合物番号56の化合物(実施例9)、例示化合物番号77の化合物(実施例10)、例示化合物番号90の化合物(実施例11)、例示化合物番号96の化合物(実施例12)、例示化合物番号145の化合物(実施例13)、例示化合物番号156の化合物(実施例14)、例示化合物番号162の化合物(実施例15)、例示化合物番号175の化合物(実施例16)を使用した以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。それぞれの素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、黄緑色~赤色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を表1に示した。

【0213】

(比較例1)

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号5の化合物を使用せずに、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムだけを用いて、50nmの厚さに蒸着し、発光層とした以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。この素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を表1に示した。

【0214】

(比較例2)

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号5の化合物を使用する代わりに、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-ビス(2',6'-ジイソプロピルアニリド)を使用した以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。この素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、黄赤色の発光が確

認められた。さらにその特性を調べ、結果を表 1 に示した。

【 0 2 1 5 】

【 表 1 】

表 1

有機電界 発光素子	輝度 (cd/m^2)	電流密度 (mA/cm^2)
実施例 1	2 4 5 0	5 5
実施例 2	2 6 2 0	6 0
実施例 3	2 8 5 0	5 7
実施例 4	2 6 6 0	5 5
実施例 5	2 4 8 0	5 7
実施例 6	2 9 2 0	5 2
実施例 7	2 7 7 0	5 3
実施例 8	2 6 6 0	5 8
実施例 9	2 5 5 0	6 2
実施例 1 0	2 4 9 0	5 8
実施例 1 1	2 7 2 0	5 6
実施例 1 2	2 8 8 0	5 7
実施例 1 3	2 6 4 0	5 4
実施例 1 4	2 5 8 0	5 5
実施例 1 5	2 7 4 0	5 8
実施例 1 6	2 6 7 0	5 3
比較例 1	1 1 7 0	8 2
比較例 2	1 4 4 2	6 0

10

20

【 0 2 1 6 】

(実施例 1 7) 有機電界発光素子の作製

厚さ 2 0 0 nm の I T O 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに U V / オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $3 \times 10^{-5} \text{Pa}$ に減圧した。まず、I T O 透明電極上に、4 , 4 ' - ビス [N - フェニル - N - (3 " - メチルフェニル) アミノ] ビフェニルを、蒸着速度 0 . 2 nm / sec で 7 5 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラート) (2 - フェニルフェノラート) アルミニウムと例示化合物番号 4 8 の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度 0 . 2 nm / sec で 5 0 nm の厚さに共蒸着 (質量比 1 0 0 : 0 . 5) し、発光層とした。次に、トリス (8 - キノリノラート) アルミニウムを、蒸着速度 0 . 2 nm / sec で 5 0 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

30

さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度 0 . 2 nm / sec で 2 0 0 nm の厚さに共蒸着 (質量比 1 0 : 1) して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、1 2 V の直流電圧を印加したところ、 $5 8 \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れた。輝度 $2 2 8 0 \text{cd}/\text{m}^2$ の黄赤色の発光が確認された。

40

【 0 2 1 7 】

(実施例 1 8) 有機電界発光素子の作製

厚さ 2 0 0 nm の I T O 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに U V / オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $3 \times 10^{-5} \text{Pa}$ に減圧した。まず、I T O 透明電極上に、4 , 4 ' - ビス [N - フェニル - N - (1 " - ナフチル) アミノ] ビフェニルを、蒸着速度 0 . 2 nm / sec で 7 5 nm の厚さに蒸着し

50

、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号156の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの厚さに共蒸着(質量比100:1.0)し、発光層とした。

次いで、その上に、1,3-ビス[5'-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2'-イル]ベンゼンを、蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2 nm/secで200 nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、14 Vの直流電圧を印加したところ、47 mA/cm²の電流が流れた。輝度2260 cd/m²の黄赤色の発光が確認された。

10

【0218】

(実施例19) 有機電界発光素子の作製

厚さ200 nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4',4''-トリス[N-(3'''-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを、蒸着速度0.1 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。次いで、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1''-ナフチル)アミノ]ビフェニルと例示化合物番号175の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2 nm/secで、20 nmの厚さに共蒸着(質量比100:2.0)し、第二正孔注入輸送層を兼ねた発光層とした。次に、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2 nm/secで200 nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15 Vの直流電圧を印加したところ、65 mA/cm²の電流が流れた。輝度3170 cd/m²の黄赤色の発光が確認された。

20

【0219】

(実施例20) 有機電界発光素子の作製

厚さ200 nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4',4''-トリス[N-(3'''-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを、蒸着速度0.1 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。次いで、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1''-ナフチル)アミノ]ビフェニルと例示化合物番号157の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2 nm/secで、20 nmの厚さに共蒸着(質量比100:3.0)し、第二正孔注入輸送層を兼ねた発光層とした。次に、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2 nm/secで200 nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15 Vの直流電圧を印加したところ、65 mA/cm²の電流が流れた。輝度3220 cd/m²の黄赤色の発光が確認された。

30

40

【0220】

(実施例21) 有機電界発光素子の作製

厚さ200 nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリ-N-ビニルカルバゾール(重量平均分子量150000)、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(青色

50

の発光成分)、クマリン6["3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン"(緑色の発光成分)]、および例示化合物番号162の化合物を、それぞれ質量比100:5:3:2の割合で含有する3質量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により、厚さ400nmの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。さらに、発光層の上に、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4"-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾールを、蒸着速度0.2nm/secで20nmの厚さに蒸着した後、さらにその上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで30nmの厚さに蒸着し電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、74mA/cm²の電流が流れた。輝度1250cd/m²の白色の発光が確認された。

【0221】

(実施例22) 有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリ-N-ビニルカルバゾール(重量平均分子量150000)、1,3-ビス[5'-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2'-イル]ベンゼンおよび例示化合物番号165の化合物を、それぞれ質量比100:30:2の割合で含有する3質量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により厚さ300nmの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。さらに、発光層の上に、マグネシウムと銀を、蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、76mA/cm²の電流が流れた。輝度1150cd/m²の黄赤色の発光が確認された。

【0222】

(実施例23) 有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリカーボネート(重量平均分子量50000)、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムおよび例示化合物番号65の化合物を、それぞれ質量比100:40:60:1の割合で含有する3質量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により、300nmの厚さの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。さらに、発光層の上に、マグネシウムと銀を、蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、66mA/cm²の電流が流れた。輝度1080cd/m²の黄赤色の発光が確認された。

【0223】

(実施例24) 有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-5} Paに減圧した。まず、ITO透明電極上に、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)を蒸着速度

0.1 nm/sec で、20 nm の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。
 次に、例示化合物番号170の化合物を蒸着速度0.2 nm/sec で55 nmの厚さに蒸着し、第2正孔注入輸送層を形成した。次に、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度0.2 nm/sec で50 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2 nm/sec で200 nmの厚さに共蒸着(質量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、6 Vの直流電圧を印加したところ、10 mA/cm²の電流が流れた。輝度540 cd/m²の緑色の発光が確認された。

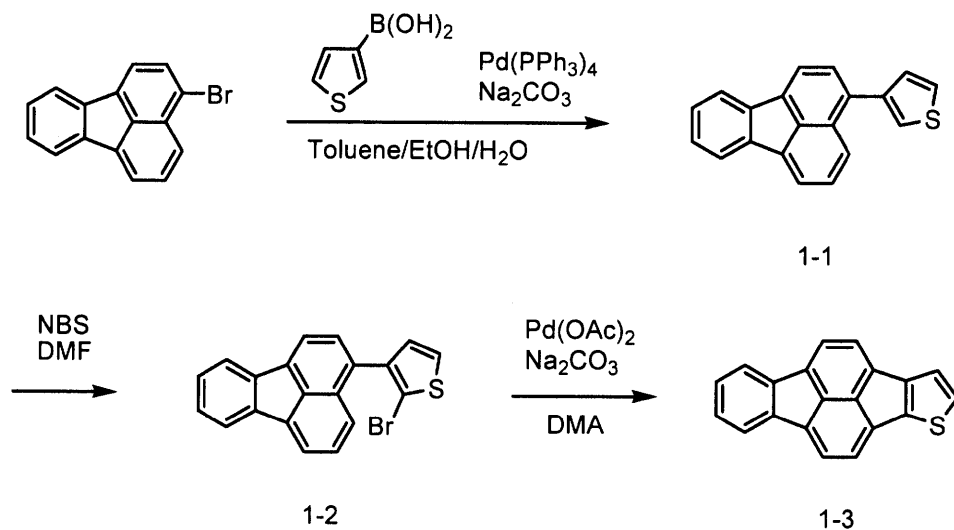
【0224】

10

(実施例25) 例示化合物1の製造

【0225】

【化94】



20

【0226】

化合物1-1(3-(3-チエニル)フルオランテン)の製造

30

3-プロモフルオランテン(2.95 g, 10.5 mmol)、3-チオフェンボロン酸(2.82 g, 22.0 mmol)および炭酸ナトリウム(8.55 g, 80.7 mmol)の混合物にトルエン(100 mL)、エタノール(25 mL)および水(25 mL)を加えて溶解させ、そこにテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(393 mg, 0.340 mmol)を装入して、窒素雰囲気下、24時間加熱還流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン(200 mL)で希釈して、分離した有機層を2 N水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ジクロロメタン)で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、化合物1-1(3-(3-チエニル)フルオランテン)の結晶(2.72 g, 9.56 mmol、収率: 91%)を得た。

40

【0227】

化合物1-2([3-(2-プロモ)チエニル]フルオランテン)の製造

化合物1-1(1.73 g, 6.08 mmol)のN,N-ジメチルホルムアミド(800 mL)溶液に、N-プロモサクシイミド(4.8 g, 26.8 mmol)を室温で加えて、24時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン(800 mL)に溶解させ、これを水(200 mL × 2)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ジクロロメタン)で処理した。

50

【 0 2 2 8 】

化合物 1 - 2 (1 . 4 9 g , 5 . 2 8 m m o l) および炭酸ナトリウム (6 . 8 2 g , 6 . 4 4 m m o l) の混合物に N、N - ジメチルアセトアミド (5 0 m L) を加えて溶解させ、そこに酢酸パラジウム (1 1 6 m g , 0 . 5 2 8 m m o l) を加えて 1 5 0 にて 1 5 時間加熱した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (2 0 0 m L) で希釈して、分離した有機層を 2 N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : トルエン) で処理した。トルエンを減圧留去した後、得られた固体をエタノール / ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 1 - 3 の赤紫色結晶 (7 2 8 m g , 2 . 5 9 m m o l 、収率 : 4 9 %) を得た。

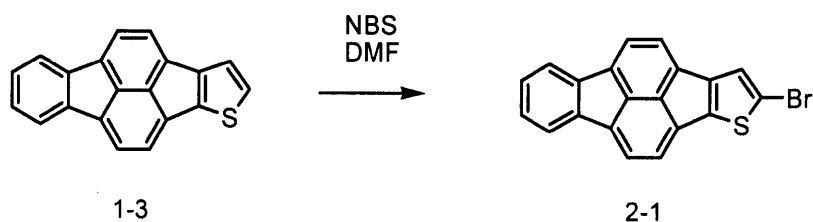
【 0 2 2 9 】

【 0 2 3 0 】

(实施例 26)

【 0 2 3 1 】

【化 9 5】



【 0 2 3 2 】

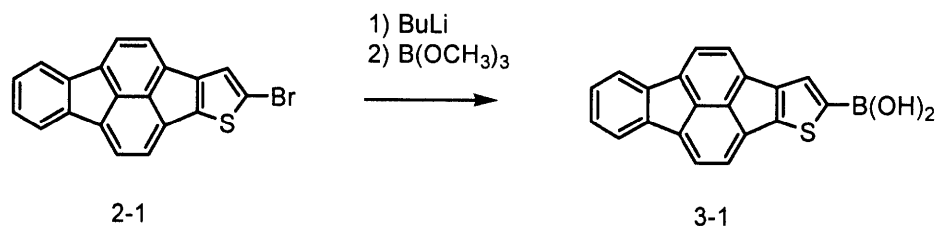
実施例 25 で得られた化合物 1 - 3 (1 . 4 1 g , 5 . 0 0 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (7 0 0 m L) 溶液に、 N - ブロモコハク酸イミド (8 . 9 9 g , 5 . 0 5 m m o l) を室温にて加えて、 2 4 時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン (8 0 0 m L) に溶解させ、これを水 (2 0 0 m L × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して目的物である化合物 2 - 1 の固体を得た (1 . 4 8 g , 4 . 1 0 m m o l 、収率 : 8 2 %)。

【 0 2 3 3 】

(实施例 27)

【 0 2 3 4 】

【化 9 6】



【 0 2 3 5 】

10

化合物 3 - 1 の製造

実施例 26 で得られた化合物 2 - 1 (13.6 g , 37.6 mmol) を無水テトラヒドロフラン 200 mL に溶解し、 -70°C に冷却した。1.6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 29 mL を滴下し、 -40°C で 30 分間攪拌後、 -10°C まで昇温した。再び -70°C まで冷却し、ボロン酸トリメチルエステル 12.5 mL 無水テトラヒドロフラン溶液を徐々に滴下した。 -70°C にて 2 時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。一晩放置後、10% 塩酸水溶液 50 mL を加えて攪拌し、トルエンで 2 回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、トルエン / ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで化合物 3 - 1 を得た (8.84 g , 27.1 mmol 、収率 72%)。

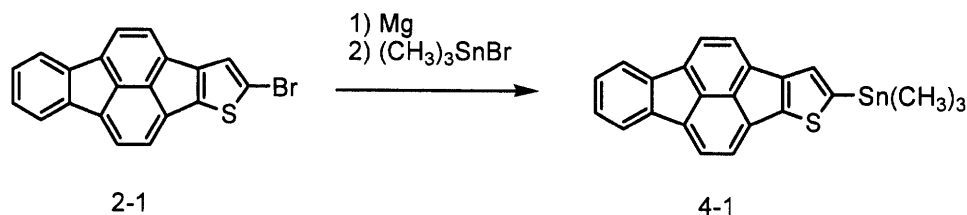
20

【 0 2 3 6 】

(実施例 28)

【 0 2 3 7 】

【化 9 7】



30

【 0 2 3 8 】

化合物 4 - 1 の製造

実施例 26 で得られた化合物 2 - 1 (1.44 g , 4.00 mmol) を無水テトラヒドロフラン溶液 100 mL に溶解し、マグネシウム (削り状) (0.24 g , 10 mmol) を装入して 2 時間環流させた。この溶液を氷冷し、臭化トリメチルスズ (2.43 g , 10 mmol) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、さらに 24 時間環流させた。反応混合物を氷冷した後、飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を終了させた。溶媒を留去し、トルエン (200 mL) に溶解させ、これを水 (200 mL $\times$ 3) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で取り除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノールで洗浄し、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して固体を得た (534 mg , 1.20 mmol 、収率 : 30%)。

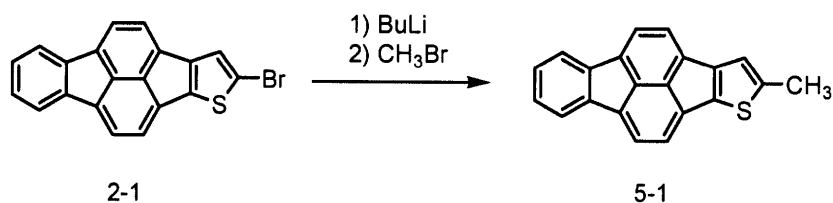
40

【 0 2 3 9 】

(実施例 29) 例示化合物 2 の製造

【 0 2 4 0 】

【化 9 8】



【 0 2 4 1】

化合物 5 - 1 の製造

10

実施例 26 で得られた化合物 2 - 1 (1 . 4 4 g , 4 . 0 0 m m o l) を無水テトラヒドロフラン溶液 1 6 0 m L に溶解し、 - 7 8 ° に冷却した。これに、 1 . 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 5 m L を滴下し、 - 4 0 ° で 3 0 分間攪拌後、室温に昇温しつつ 1 時間攪拌した。この溶液を再度 - 7 8 ° に冷却し、ここにメチルプロマイド (0 . 9 4 g , 1 0 m m o l) をシリンジで加えた。室温で 8 時間攪拌後、水処理し、ジクロロメタンで抽出 (3 0 0 m L × 2) した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 4 : 1) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をトルエン / ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで目的物の化合物 5 - 1 (例示化合物 2) を得た (1 . 1 3 g , 3 . 8 0 m m o l 、収率 : 9 5 %) 。

20

【 0 2 4 2】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 296$) 及び元素分析 (C : 85 . 1 、 H : 4 . 0) より同定した。

【 0 2 4 3】

(実施例 30 ~ 実施例 32)

実施例 29 においてメチルプロマイドを使用する代わりに、ブチルプロマイド (実施例 30) 、オクチルプロマイド (実施例 31) 、 3 - ブトキシプロピルプロマイド (実施例 32) を使用した以外は実施例 5 に記載の方法により、例示化合物 5 (実施例 30) 、例示化合物 6 (実施例 31) 、例示化合物 25 (実施例 32) を製造した。

30

【 0 2 4 4】

得られた化合物は、実施例 30 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 338$) 及び元素分析 (C : 85 . 1 、 H : 5 . 3) 、実施例 31 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 394$) 及び元素分析 (C : 85 . 2 、 H : 6 . 6) 、実施例 32 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 396$) 及び元素分析 (C : 81 . 6 、 H : 6 . 0 、 O : 4 . 0) より同定した。

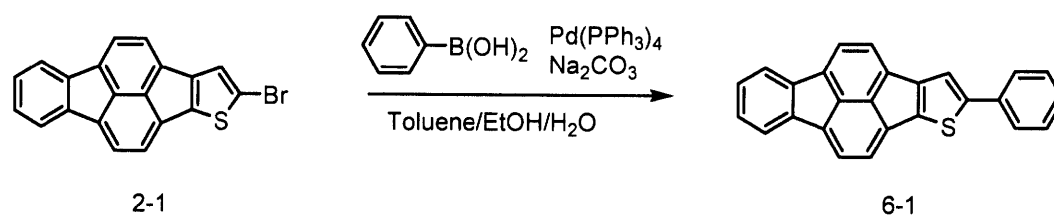
【 0 2 4 5】

(実施例 33) 例示化合物 17 の製造

【 0 2 4 6】

【化 9 9】

40



【 0 2 4 7】

化合物 6 - 1 の製造

実施例 26 で得られた化合物 2 - 1 (1 . 4 8 g , 4 . 1 0 m m o l) 、フェニルボロ

50

ン酸 (548 mg, 4.50 mmol) および炭酸ナトリウム (3.33 g, 31.5 mmol) の混合物にトルエン (80 mL)、エタノール (20 mL) および水 (20 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (197 mg, 0.170 mmol) を装入して、窒素雰囲気下、24時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (150 mL) で希釈して、分離した有機層を2N水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 6-1 (1.31 g, 3.65 mmol、収率: 89%) を得た。

10

【0248】

得られた化合物は、FD-MS測定 ($m/z = 358$) 及び元素分析 (C: 87.1、H: 3.8) より同定した。

【0249】

(実施例34) 例示化合物18の製造

実施例33においてフェニルボロン酸を使用する代わりに、2-ナフタレンボロン酸を使用した以外は実施例33に記載の方法により、目的物である例示化合物18を製造した (1.39 g, 3.40 mmol、収率83%)。

【0250】

得られた化合物は、FD-MS測定 ($m/z = 408$) 及び元素分析 (C: 88.0、H: 3.9) より同定した。

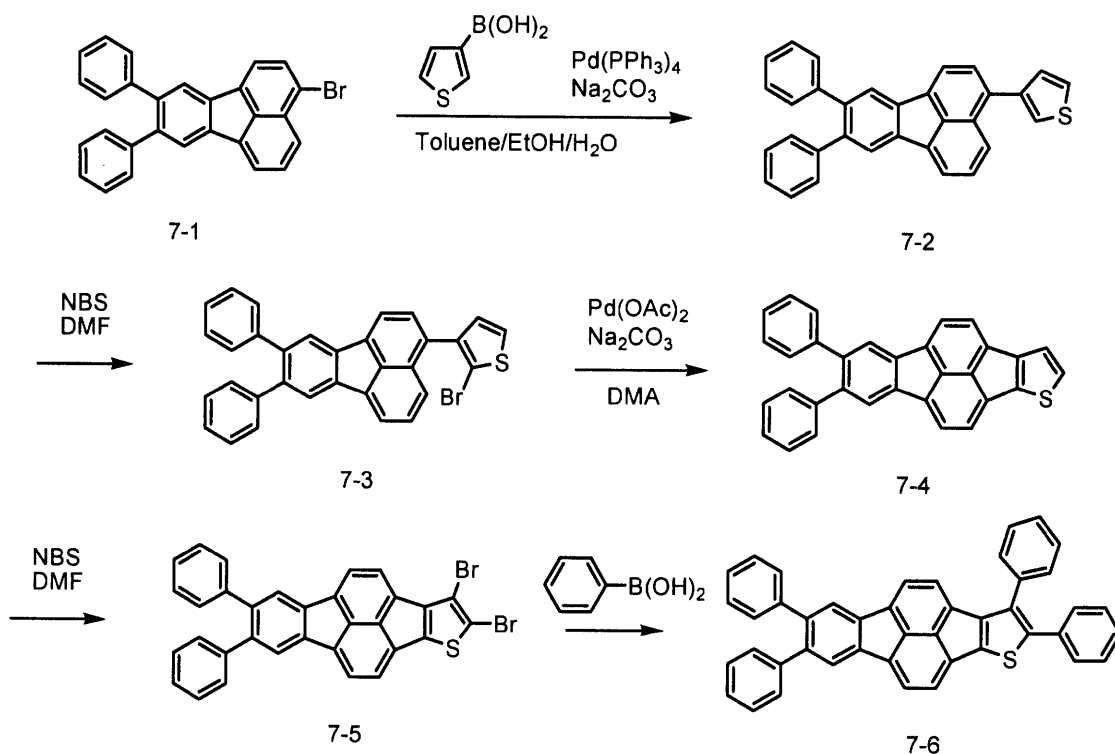
20

【0251】

(実施例35) 例示化合物24の製造

【0252】

【化100】



30

40

【0253】

化合物7-2の製造

実施例25において3-プロモフルオランテンを使用する代わりに、化合物7-1を使用した以外は、実施例25に記載の方法により、化合物7-2 (3.67 g, 8.40 mmol、収率83%) を得た。

50

mol、収率：84%）を得た。

【0254】

化合物7-3の製造

実施例25において化合物1-1を使用する代わりに、化合物7-2を使用した以外は、実施例25に記載の方法により、化合物7-3（3.72g，7.22mmol、収率：86%）を得た。

【0255】

化合物7-4の製造

実施例25において化合物1-2を使用する代わりに、化合物7-3を使用した以外は、実施例25に記載の方法により、化合物7-4を（1.73g，3.97mmol、収率：55%）を得た。

10

【0256】

化合物7-5の製造

化合物7-4（1.73g，3.97mmol）のN、N-ジメチルホルムアミド（700mL）溶液に、N-ブロモコハク酸イミド（3.14g，17.6mmol）を室温にて加えて、24時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン（1000mL）に溶解させ、これを水（200mL×3）で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ジクロロメタン）で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン-メタノールで再沈殿して化合物7-5の固体を得た（1.29g，2.18mmol、収率：55%）。

20

【0257】

化合物7-6の製造

実施例33において化合物2-1を使用する代わりに、化合物7-5を使用した以外は、実施例33に記載の方法により、化合物7-6を得た（1.08g，1.85mmol、収率：85%）。

【0258】

得られた化合物は、FD-MS測定（ $m/z = 586$ ）及び元素分析（C：90.0、H：4.4）より同定した。

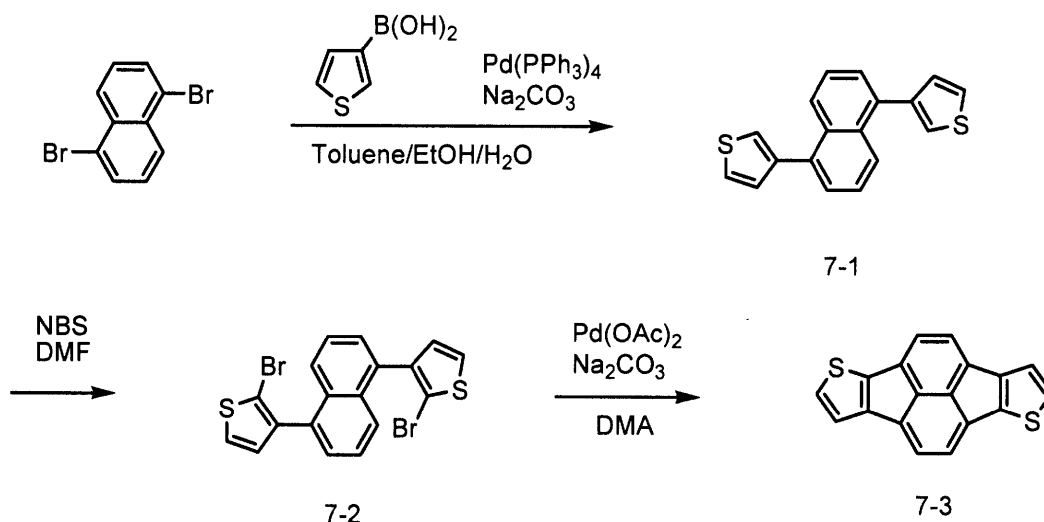
30

【0259】

（実施例36） 例示化合物29の製造

【0260】

【化101】



40

【0261】

50

化合物 7 - 1 (1 , 5 - ビス (3 - チエニル) ナフタレン) の製造

1 , 5 - ジブロモナフタレン (3 . 0 0 g , 1 0 . 5 m m o l)、3 - チオフェンボロン酸 (2 . 8 2 g , 2 2 . 0 m m o l) および炭酸ナトリウム (8 . 5 5 g , 8 0 . 7 m m o l) の混合物にトルエン (1 0 0 m L)、エタノール (2 5 m L) および水 (2 5 m L) を加えて溶解させ、そこにテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (3 9 3 m g , 0 . 3 4 0 m m o l) を装入して、窒素雰囲気下、2 4 時間加熱還流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (2 0 0 m L) で希釈して、分離した有機層を 2 N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール / ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、化合物 7 - 1 (1 , 5 - ビス (3 - チエニル) ナフタレン) の結晶 (2 . 7 3 g , 9 . 3 5 m m o l 、収率 : 8 9 %) を得た。

10

【 0 2 6 2 】

化合物 7 - 2 (1 , 5 - ビス [3 - (2 - ブロモ) チエニル] ナフタレン) の製造

化合物 7 - 1 (8 8 9 m g , 3 . 0 4 m m o l) の N , N - ジメチルホルムアミド (4 0 0 m L) 溶液に、N - ブロモコハク酸イミド (2 . 4 g , 1 3 . 4 m m o l) を室温で加えて、2 4 時間撹拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、エーテル (4 0 0 m L) に溶解させ、これを水 (1 0 0 m L × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して化合物 7 - 2 の固体を得た (1 . 1 9 g , 2 . 6 4 m m o l 、収率 : 8 7 %)。

20

【 0 2 6 3 】

化合物 7 - 3 の製造

化合物 7 - 2 (1 . 1 9 g , 2 . 6 4 m m o l) および炭酸ナトリウム (6 . 8 2 g , 6 . 4 4 m m o l) の混合物に N , N - ジメチルアセトアミド (5 0 m L) を加えて溶解させ、そこに酢酸パラジウム (1 1 6 m g , 0 . 5 2 8 m m o l) を加えて 1 5 0 °C にて 1 5 時間加熱した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (2 0 0 m L) で希釈して、分離した有機層を 2 N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : トルエン) で処理した。トルエンを減圧留去した後、得られた固体をエタノール / ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 7 - 3 の赤紫色結晶 (3 0 5 m g , 1 . 0 6 m m o l 、収率 : 4 0 %) を得た。

30

【 0 2 6 4 】

得られた化合物は、F D - M S 測定 ($m/z = 288$) 及び元素分析 (C : 7 4 . 8 、 H : 2 . 8) より同定した。

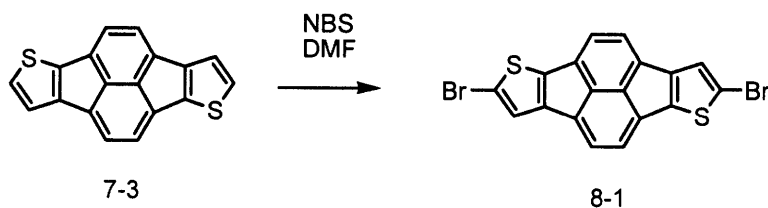
【 0 2 6 5 】

40

(実施例 3 7)

【 0 2 6 6 】

【 化 1 0 2 】



50

【 0 2 6 7 】

化合物 8 - 1 の製造

実施例 36 で得られた化合物 7 - 3 (1 . 7 3 g , 6 . 0 0 m m o l) の N、N - ジメチルホルムアミド (7 0 0 m L) 溶液に、N - プロモコハク酸イミド (2 . 1 6 g , 1 2 . 1 2 m m o l) を室温にて加えて、24 時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン (8 0 0 m L) に溶解させ、これを水 (2 0 0 m L × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して化合物 8 - 1 の固体を得た (2 . 0 9 g , 4 . 6 8 m m o l 、収率 : 7 8 %)。

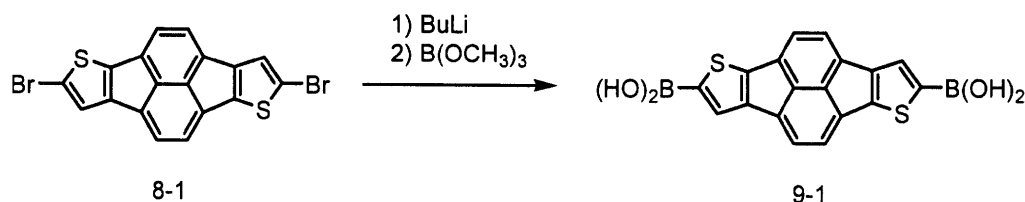
10

【 0 2 6 8 】

(実施例 3 8)

【 0 2 6 9 】

【 化 1 0 3 】



20

【 0 2 7 0 】

化合物 9 - 1 の製造

実施例 37 で得られた化合物 8 - 1 (8 . 4 g , 1 8 . 8 m m o l) を無水テトラヒドロフラン 2 0 0 m L に溶解し、- 7 0 °C に冷却した。1 . 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 2 9 m L を滴下し、- 4 0 °C で 3 0 分間攪拌後、- 1 0 °C まで昇温した。再び - 7 0 °C まで冷却し、ボロン酸トリメチルエステル 1 2 . 5 m L 脱水 T H F 溶液を徐々に滴下した。- 7 0 °C にて 2 時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。一晩放置後、1 0 % 塩酸水溶液 5 0 m L を加えて攪拌し、トルエンで 2 回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、トルエン / ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで化合物 9 - 1 を得た (4 . 7 3 g , 1 2 . 6 m m o l 、収率 6 7 %)。

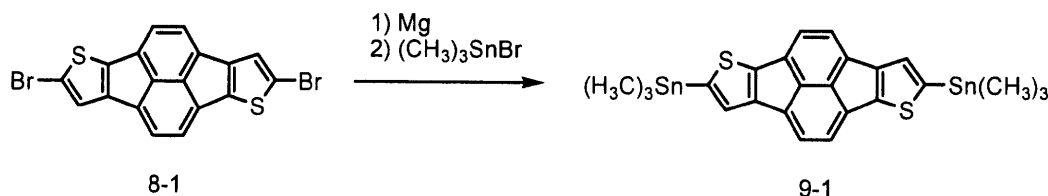
30

【 0 2 7 1 】

(実施例 3 9)

【 0 2 7 2 】

【 化 1 0 4 】



40

【 0 2 7 3 】

化合物 1 0 - 1 の製造

実施例 37 で得られた化合物 8 - 1 (1 . 7 8 g , 4 . 0 0 m m o l) を無水テトラヒドロフラン溶液 1 0 0 m L に溶解し、マグネシウム (削り状) (0 . 2 4 g , 1 0 m m o l) を装入して 2 時間環流させた。この溶液を氷冷し、臭化トリメチルスズ (2 . 4 3 g , 1 0 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、さらに 2 4 時間環流させた。反応混合物を氷冷した後、飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を終了させた。溶媒を留去し、

50

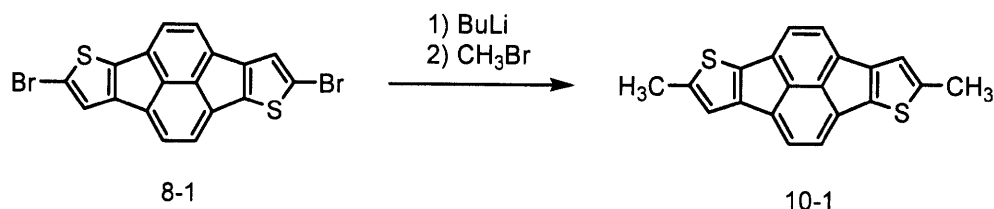
トルエン (2 0 0 m L) に溶解させ、これを水 (2 0 0 m L × 3) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で取り除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノールで洗浄し、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して固体を得た (8 8 4 m g , 1 . 4 4 m m o l 、収率 : 3 6 %) 。

【 0 2 7 4 】

(実施例 4 0)

【 0 2 7 5 】

【 化 1 0 5 】



10

【 0 2 7 6 】

化合物 1 0 - 1 の製造

実施例 3 7 で得られた化合物 8 - 1 (1 . 7 8 g , 4 . 0 0 m m o l) を無水テトラヒドロフラン溶液 1 6 0 m L に溶解し、 - 7 8 に冷却した。これに、 1 . 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 1 0 m L を滴下し、 - 4 0 で 3 0 分間攪拌後、室温に昇温しつつ 1 時間攪拌した。この溶液を再度 - 7 8 に冷却し、ここにメチルプロマイド (1 . 8 8 g , 2 0 m m o l) をシリンジで加えた。徐々に室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌後、水処理し、ジクロロメタンで抽出 (3 0 0 m L × 2) した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 4 : 1) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をトルエン / ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで目的物の化合物 1 0 - 1 (例示化合物 3 1) を得た (1 . 2 0 g , 3 . 8 0 m m o l 、収率 : 9 5 %) 。

20

得られた化合物は、F D - M S 測定 (m / Z = 3 1 6) 及び元素分析 (C : 7 5 . 8 、 H : 3 . 9) より同定した。

30

【 0 2 7 7 】

(実施例 4 1 ~ 実施例 4 3)

実施例 4 0 においてメチルプロマイドを使用する代わりに、エチルプロマイド (実施例 4 1) 、ヘキシルプロマイド (実施例 4 2) 、オクチルプロマイド (実施例 4 3) 、を使用した以外は、実施例 1 5 に記載の方法により、目的物である例示化合物 3 2 (実施例 4 1) 、例示化合物 3 4 (実施例 4 2) 、例示化合物 3 5 (実施例 4 3) を製造した。

【 0 2 7 8 】

得られた化合物は、実施例 4 1 に関しては F D - M S 測定 (m / Z = 3 4 4) 及び元素分析 (C : 7 6 . 5 、 H : 4 . 6) 、実施例 4 2 に関しては F D - M S 測定 (m / Z = 4 5 6) 及び元素分析 (C : 7 8 . 8 、 H : 7 . 0) 、実施例 4 3 に関しては F D - M S 測定 (m / Z = 5 1 2) 及び元素分析 (C : 7 9 . 6 、 H : 7 . 5) より同定した。

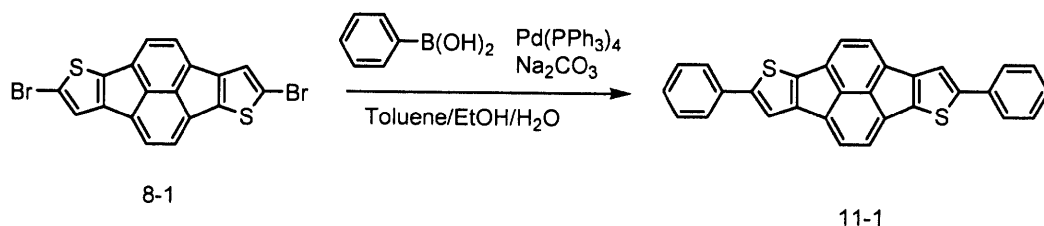
40

【 0 2 7 9 】

(実施例 4 4) 例示化合物 4 5 の製造

【 0 2 8 0 】

【化 1 0 6】



【 0 2 8 1】

化合物 1 1 - 1 の製造

10

実施例 37 で得られた化合物 8 - 1 (1 . 7 8 g , 4 . 0 0 m m o l)、フェニルボロン酸 (1 . 0 9 g , 9 . 0 0 m m o l) および炭酸ナトリウム (6 . 6 6 g , 6 3 . 0 m m o l) の混合物にトルエン (1 6 0 m L)、エタノール (4 0 m L) および水 (4 0 m L) を加えて溶解させ、そこにテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (3 9 4 m g , 0 . 3 4 0 m m o l) を装入して、窒素雰囲気下、24 時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (3 0 0 m L) で希釈して、分離した有機層を 2 N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール / ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 1 1 - 1 (1 . 4 5 g , 3 . 2 8 m m o l 、収率 : 8 2 %) を得た。

20

【 0 2 8 2】

(実施例 4 5 ~ 実施例 5 5)

実施例 44 においてフェニルボロン酸を使用する代わりに、1 - ナフタレンボロン酸 (実施例 45)、2 - ナフタレンボロン酸 (実施例 46)、2 - フェニル - 5 - チオフェンボロン酸 (実施例 47)、4 - ヘキシルフェニルボロン酸 (実施例 48)、3, 5 - ジメチルフェニルボロン酸 (実施例 50)、4 - フルオロフェニルボロン酸 (実施例 51)、3 - フルオロフェニルボロン酸 (実施例 52)、4 - メトキシフェニルボロン酸 (実施例 53)、4 - プロピルオキシフェニルボロン酸 (実施例 54)、4 - オクチルオキシフェニルボロン酸 (実施例 55) を使用した以外は、実施例 44 に記載の方法により、目的物である例示化合物 47 (実施例 45)、例示化合物 48 (実施例 46)、例示化合物 49 (実施例 47)、例示化合物 50 (実施例 48)、例示化合物 52 (実施例 50)、例示化合物 53 (実施例 51)、例示化合物 54 (実施例 52)、例示化合物 56 (実施例 53)、例示化合物 57 (実施例 54)、例示化合物 58 (実施例 55) を製造した。

30

【 0 2 8 3】

得られた化合物は、実施例 45 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 540$) 及び元素分析 (C : 84 . 4、H : 3 . 7)、実施例 46 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 540$) 及び元素分析 (C : 84 . 0、H : 3 . 8)、実施例 47 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 604$) 及び元素分析 (C : 75 . 5、H : 3 . 2)、実施例 48 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 552$) 及び元素分析 (C : 82 . 4、H : 5 . 8)、実施例 50 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 496$) 及び元素分析 (C : 82 . 2、H : 4 . 8)、実施例 51 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 476$) 及び元素分析 (C : 75 . 6、H : 2 . 9)、実施例 52 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 476$) 及び元素分析 (C : 75 . 8、H : 3 . 0)、実施例 53 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 500$) 及び元素分析 (C : 76 . 7、H : 4 . 0、O : 6 . 4)、実施例 54 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 556$) 及び元素分析 (C : 77 . 5、H : 5 . 0、O : 5 . 7)、実施例 55 に関しては F D - M S 測定 ($m / Z = 696$) 及び元素分析 (C : 79 . 1、H : 6 . 9、O : 4 . 6) より同定した。

40

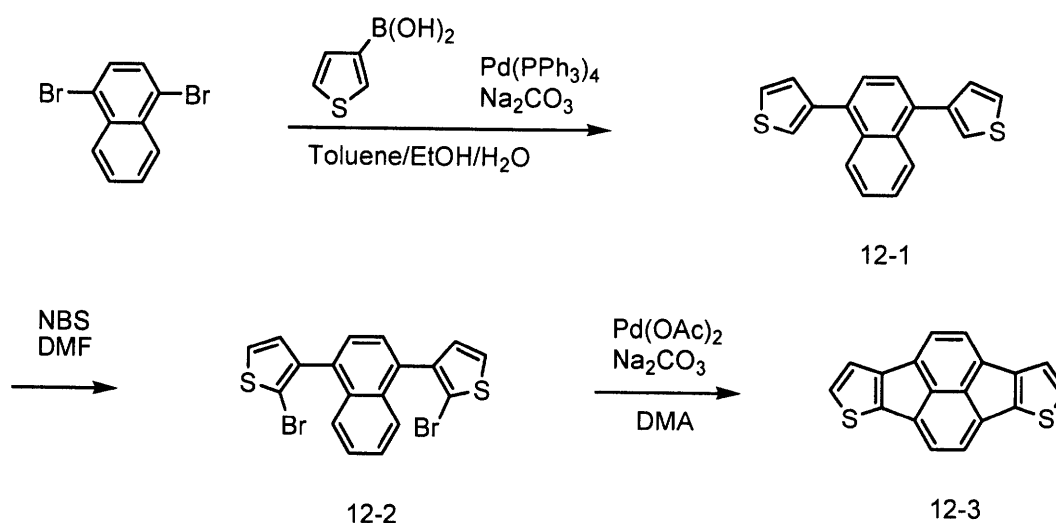
【 0 2 8 4】

(実施例 56) 例示化合物 73 の製造

50

【 0 2 8 5 】

【 化 1 0 7 】



10

【 0 2 8 6 】

化合物 1 2 - 1 の製造

1,4-ジブロモナフタレン (3.00 g, 10.5 mmol)、3-チオフェンボロン酸 (2.82 g, 22.0 mmol) および炭酸ナトリウム (8.55 g, 80.7 mmol) の混合物にトルエン (100 mL)、エタノール (25 mL) および水 (25 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (393 mg, 0.340 mmol) を装入して、窒素雰囲気下、24時間加熱還流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (200 mL) で希釈して、分離した有機層を2N水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、化合物 12-1 (1,4-ビス(3-チエニル)ナフタレン) の結晶 (2.61 g, 8.93 mmol、収率: 85%) を得た。

20

30

【 0 2 8 7 】

化合物 1 2 - 2 の製造

化合物 12-1 (889 mg, 3.04 mmol) の N,N-ジメチルホルムアミド (400 mL) 溶液に、N-ブromoコハク酸イミド (2.4 g, 13.4 mmol) を室温で加えて、24時間撹拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、エーテル (400 mL) に溶解させ、これを水 (100 mL × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン-メタノールで再沈殿して化合物 3-2 の固体を得た (1.12 g, 2.49 mmol、収率: 82%)。

40

【 0 2 8 8 】

化合物 1 2 - 3 の製造

化合物 12-2 (1.12 g, 2.49 mmol) および炭酸ナトリウム (6.43 g, 6.07 mmol) の混合物に N,N-ジメチルアセトアミド (50 mL) を加えて溶解させ、そこに酢酸パラジウム (109 mg, 0.498 mmol) を加えて 150 にて 15時間加熱した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (200 mL) で希釈して、分離した有機層を2N水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生

50

成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：トルエン）で処理した。トルエンを減圧留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 1 - 4 の赤紫色結晶（302 mg, 1.05 mmol、収率：42%）を得た。

【0289】

得られた化合物は、FD-MS測定（ $m/z = 288$ ）及び元素分析（C：74.7、H：2.9）より同定した。

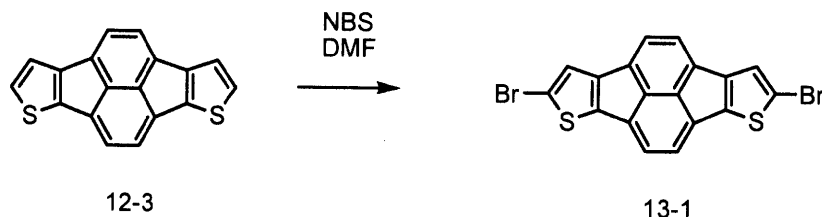
【0290】

（実施例 57）

【0291】

10

【化108】



【0292】

化合物 13 - 1 の製造

20

実施例 31 で得られた化合物 12 - 3（1.73 g, 6.00 mmol）の N、N - ジメチルホルムアミド（700 mL）溶液に、N - ブロモコハク酸イミド（2.16 g, 12.12 mmol）を室温にて加えて、24 時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン（800 mL）に溶解させ、これを水（200 mL × 2）で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ジクロロメタン）で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して化合物 13 - 1 の固体を得た（2.14 g, 4.80 mmol、収率：80%）。

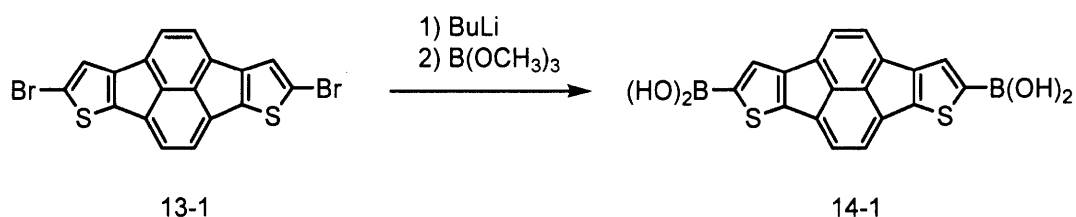
【0293】

30

（実施例 58）

【0294】

【化109】



40

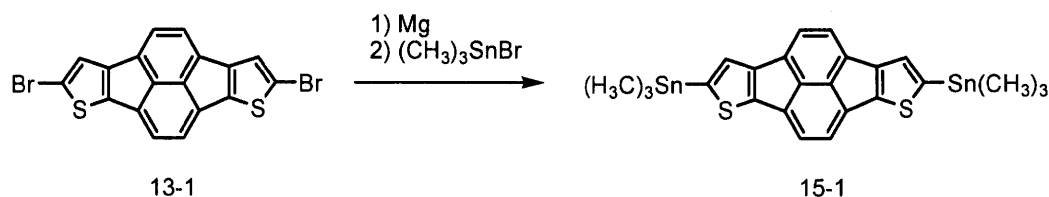
【0295】

化合物 14 - 1 の製造

実施例 57 で得られた化合物 13 - 1（4.46 g, 10.0 mmol）を無水テトラヒドロフラン 110 mL に溶解し、-70℃ に冷却した。1.6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 30 mL を滴下し、-40℃ で 30 分間攪拌後、-10℃ まで昇温した。再び -70℃ まで冷却し、ボロン酸トリメチルエステル 6.7 mL 脱水 THF 溶液を徐々に滴下した。-70℃ にて 2 時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。一晩放置後、10% 塩酸水溶液 30 mL を加えて攪拌し、トルエンで 2 回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、トルエン/ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで化合物 14 - 1 を得た（2.29 g, 6.10 mmol、収率 61%）

50

。
 【 0 2 9 6 】
 (実 施 例 5 8)
 【 0 2 9 7 】
 【 化 1 1 0 】



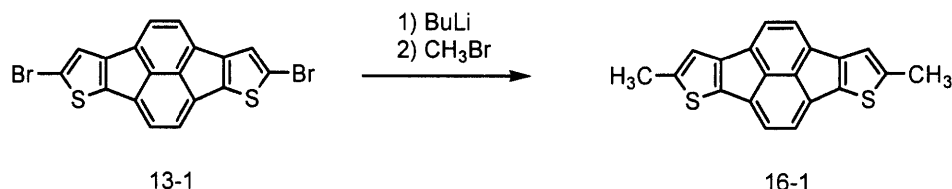
10

【 0 2 9 8 】
化合物 1 5 - 1 の製造

実施例 5 7 で得られた化合物 1 3 - 1 (1 . 4 4 g , 4 . 0 0 m m o l) を無水テトラヒドロフラン溶液 1 0 0 m L に溶解し、マグネシウム (削り状) (0 . 2 4 g , 1 0 m m o l) を装入して 2 時間環流させた。この溶液を氷冷し、臭化トリメチルスズ (2 . 4 3 g , 1 0 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、さらに 2 4 時間環流させた。反応混合物を氷冷した後、飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を終了させた。溶媒を留去し、トルエン (2 0 0 m L) に溶解させ、これを水 (2 0 0 m L × 3) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で取り除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノールで洗浄し、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して固体を得た (7 8 6 m g , 1 . 2 8 m m o l 、収率 : 3 2 %) 。

20

【 0 2 9 9 】
 (実 施 例 5 9) 例示化合物 7 5 の製造
 【 0 3 0 0 】
 【 化 1 1 1 】



30

【 0 3 0 1 】
化合物 1 6 - 1 の製造

実施例 5 7 で得られた化合物 1 3 - 1 (1 . 7 8 g , 4 . 0 0 m m o l) を無水テトラヒドロフラン 1 6 0 m L に溶解し、- 7 8 に冷却した。これに、1 . 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 1 0 m L を滴下し、- 4 0 で 3 0 分間攪拌後、室温に昇温しつつ 1 時間攪拌した。この溶液を再度 - 7 8 に冷却し、ここにメチルプロマイド (1 . 8 8 g , 2 0 . 0 m m o l) をシリンジで加えた。徐々に室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌後、水処理し、ジクロロメタンで抽出 (3 0 0 m L × 2) した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いた後、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 4 : 1) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をトルエン / ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで目的物の化合物 1 6 - 1 を得た (1 . 1 4 g , 3 . 6 0 m m o l 、収率 : 9 0 %) 。

40

【 0 3 0 2 】
 得られた化合物は、F D - M S 測定 (m / Z = 3 1 6) 及び元素分析 (C : 7 5 . 9 、 H : 3 . 8) より同定した。

【 0 3 0 3 】

50

(実施例 60 ~ 実施例 62)

実施例 59 においてメチルプロマイドを使用する代わりに、エチルプロマイド (実施例 60)、ブチルプロマイド (実施例 61)、ヘキシルプロマイド (実施例 62)、オクチルプロマイド (実施例 63) を使用した以外は、実施例 59 に記載の方法により、目的物である例示化合物 76 (実施例 60)、例示化合物 77 (実施例 61)、例示化合物 78 (実施例 62) を製造した。

【0304】

得られた化合物は、実施例 60 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 344$) 及び元素分析 (C : 76.5、H : 4.6)、実施例 61 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 400$) 及び元素分析 (C : 77.8、H : 6.0)、実施例 62 に関しては FD - MS 測定 ($m/z = 456$) 及び元素分析 (C : 78.7、H : 7.0) より同定した。

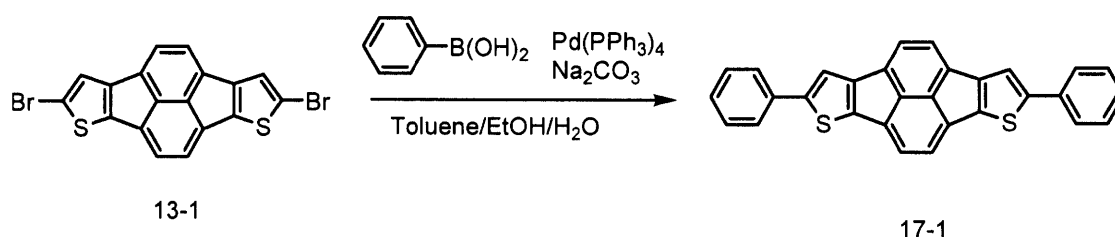
10

【0305】

(実施例 63)

【0306】

【化 112】



20

【0307】

化合物 17 - 1 の製造

実施例 57 で得られた化合物 13 - 1 (1.78 g, 4.00 mmol)、フェニルボロン酸 (1.09 g, 9.00 mmol) および炭酸ナトリウム (6.66 g, 63.0 mmol) の混合物にトルエン (160 mL)、エタノール (40 mL) および水 (40 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (394 mg, 0.340 mmol) を装入して、窒素雰囲気下、24 時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (300 mL) で希釈して、分離した有機層を 2N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 17 - 1 (1.41 g, 3.20 mmol、収率: 80%) を得た。

30

【0308】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 440$) 及び元素分析 (C : 81.8、H : 3.6) より同定した。

【0309】

40

(実施例 64 ~ 実施例 74)

実施例 63 においてフェニルボロン酸を使用する代わりに、4 - ビフェニルボロン酸 (実施例 64)、4 - メチルフェニルボロン酸 (実施例 65)、2 - ナフタレンボロン酸 (実施例 66)、2 - ヘキシル - 5 - チオフェンボロン酸 (実施例 67)、4 - ヘキシルフェニルボロン酸 (実施例 68)、4 - ヘプチルフェニルボロン酸 (実施例 69)、3、5 - ジメチルフェニルボロン酸 (実施例 70)、4 - フルオロフェニルボロン酸 (実施例 71)、4 - メトキシフェニルボロン酸 (実施例 72)、4 - プロピルオキシフェニルボロン酸 (実施例 73)、4 - ヘプチルオキシフェニルボロン酸 (実施例 74) を使用した以外は、実施例 63 に記載の方法により、目的物である例示化合物 90 (実施例 64)、例示化合物 91 (実施例 65)、例示化合物 92 (実施例 66)、例示化合物 93 (実施例

50

67)、例示化合物94(実施例68)、例示化合物95(実施例69)、例示化合物96(実施例70)、例示化合物97(実施例71)、例示化合物100(実施例72)、例示化合物101(実施例73)、例示化合物102(実施例74)を製造した。

【0310】

得られた化合物は、実施例64に関してはFD-MS測定($m/z = 592$)及び元素分析(C: 85.0、H: 4.0)、実施例65に関してはFD-MS測定($m/z = 468$)及び元素分析(C: 82.0、H: 4.1)、実施例66に関してはFD-MS測定($m/z = 540$)及び元素分析(C: 84.2、H: 3.7)、実施例67に関してはFD-MS測定($m/z = 620$)及び元素分析(C: 73.5、H: 5.9)、実施例68に関してはFD-MS測定($m/z = 552$)及び元素分析(C: 82.4、H: 5.8)、実施例69に関してはFD-MS測定($m/z = 636$)及び元素分析(C: 82.5、H: 6.8)、実施例70に関してはFD-MS測定($m/z = 496$)及び元素分析(C: 82.2、H: 4.5)、実施例71に関してはFD-MS測定($m/z = 476$)及び元素分析(C: 75.5、H: 3.0)、実施例72に関してはFD-MS測定($m/z = 500$)及び元素分析(C: 76.8、H: 3.9、O: 6.4)、実施例73に関してはFD-MS測定($m/z = 556$)及び元素分析(C: 77.5、H: 5.0、O: 5.8)、実施例74に関してはFD-MS測定($m/z = 668$)及び元素分析(C: 79.0、H: 6.7、O: 4.8)より同定した。

10

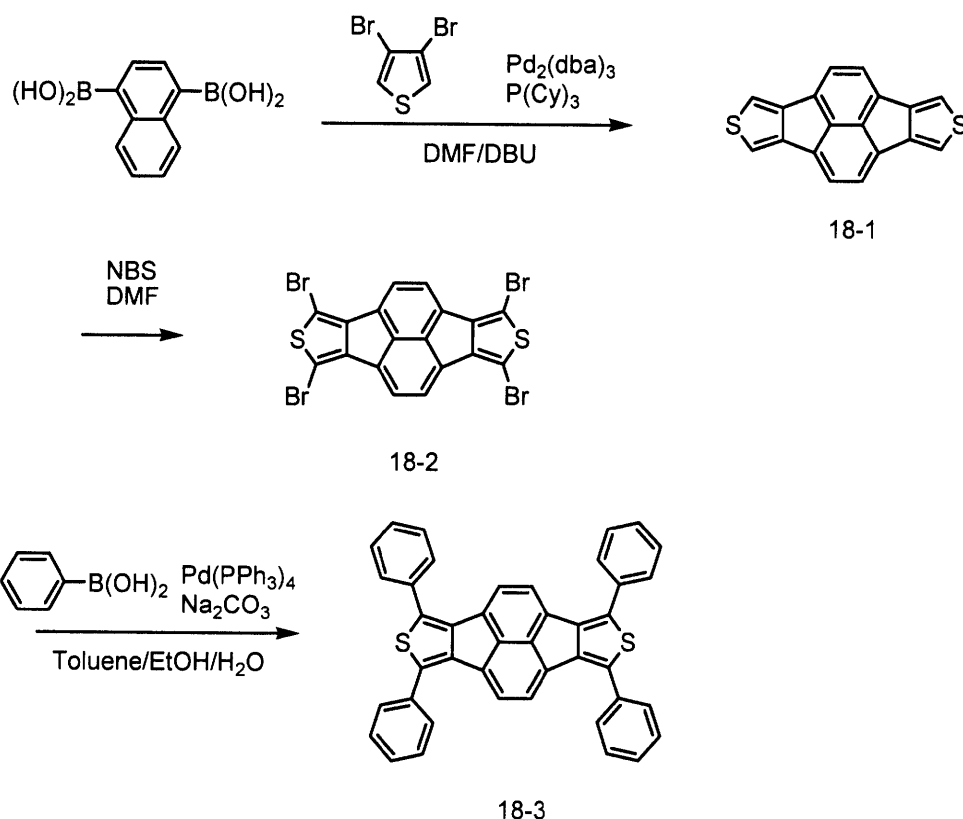
【0311】

(実施例75) 例示化合物145の製造

20

【0312】

【化113】



30

40

【0313】

化合物18-1の製造

1,5-ナフタレンジボロン酸(863 mg, 4.00 mmol)、3,4-ジプロモチオフェン(1.16 g, 4.80 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ビスパラジウム($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(827 mg, 0.80 mmol)、トリシクロヘキシルホスフ

50

イン (447 mg, 1.60 mmol) およびジアザビスクロウンデセン (DBU) (4 mL) の混合物に N, N - ジメチルホルムアミド (40 mL) を装入して、窒素雰囲気下、155 で 48 時間加熱した。反応混合物を放冷して室温に戻し、ジクロロメタン (100 mL) で希釈して、分離した有機層を 10 重量 % 塩化水素水と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 18 - 1 (922 mg, 3.20 mmol、収率: 80%) を得た。

【0314】

10

化合物 18 - 2 の製造

化合物 18 - 1 (922 mg, 3.20 mmol) の N, N - ジメチルホルムアミド (400 mL) 溶液に N - プロモコハク酸イミド (1.16 g, 6.5 mmol) を室温にて加えて、24 時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン (400 mL) に溶解させ、これを水 (100 mL × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン - メタノールで再沈殿して化合物 18 - 2 の固体を得た (1.51 g, 2.50 mmol、収率: 78%)。

20

【0315】

化合物 18 - 3 の製造

化合物 18 - 2 (1.51 g, 2.50 mmol)、フェニルボロン酸 (1.34 g, 11.00 mmol) および炭酸ナトリウム (6.87 g, 65.0 mmol) の混合物にトルエン (160 mL)、エタノール (40 mL) および水 (40 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (406 mg, 0.350 mmol) を装入して、窒素雰囲気下、24 時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (300 mL) で希釈して、分離した有機層を 2N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 18 - 3 (1.18 g, 2.00 mmol、収率: 80%) を得た。

30

【0316】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 592$) 及び元素分析 (C: 85.1、H: 4.0) より同定した。

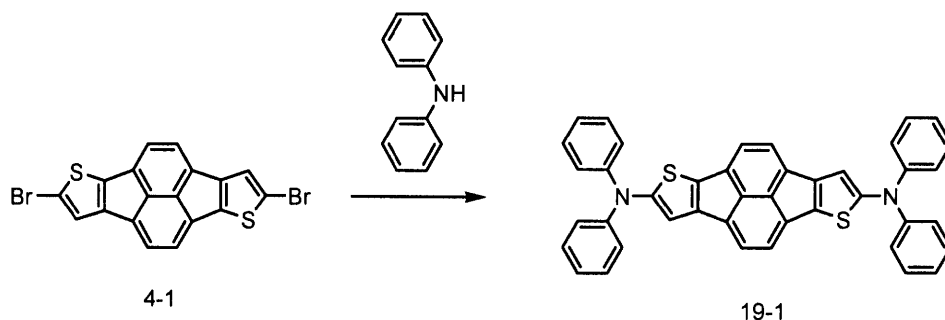
【0317】

(実施例 76) 例示化合物 157 の製造

【0318】

【化 114】

40



【0319】

50

化合物 19 - 1 の製造

実施例 37 で得られた化合物 4 - 1 (6 . 5 g , 14 . 5 mmol)、ジフェニルアミン (4 . 9 g , 29 mmol)、酢酸パラジウム (0 . 085 g , 0 . 5 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (0 . 025 g , 1 . 25 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド (2 . 8 g , 29 mmol) のキシレン (80 mL) 溶液を 110 で 6 時間攪拌した。冷却後、メタノール (300 mL) を添加し、析出する粗生成物をろ取し、アセトニトリル (400 mL) 溶液にけん濁した。30 分還流した後、析出する粗結晶をろ別した。乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：トルエン) で精製し、トルエンで再結晶することで目的物である化合物 19 - 1 の結晶を得た (6 . 5 g , 10 . 4 mmol、収率 72%)。

10

【0320】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 623$) 及び元素分析 (C : 81 . 0、H : 4 . 3、N : 4 . 4) より同定した。

【0321】

(実施例 77) 例示化合物 165 の製造

実施例 76 において化合物 4 - 1 を使用する代わりに化合物 8 - 1 を使用し、ジフェニルアミンを使用する代わりに 3 - メチルジフェニルアミンを使用する以外は、実施例 76 に記載の方法により、化合物 8 - 1 を得た。

【0322】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 650$) 及び元素分析 (C : 81 . 2、H : 4 . 7、N : 4 . 3) より同定した。

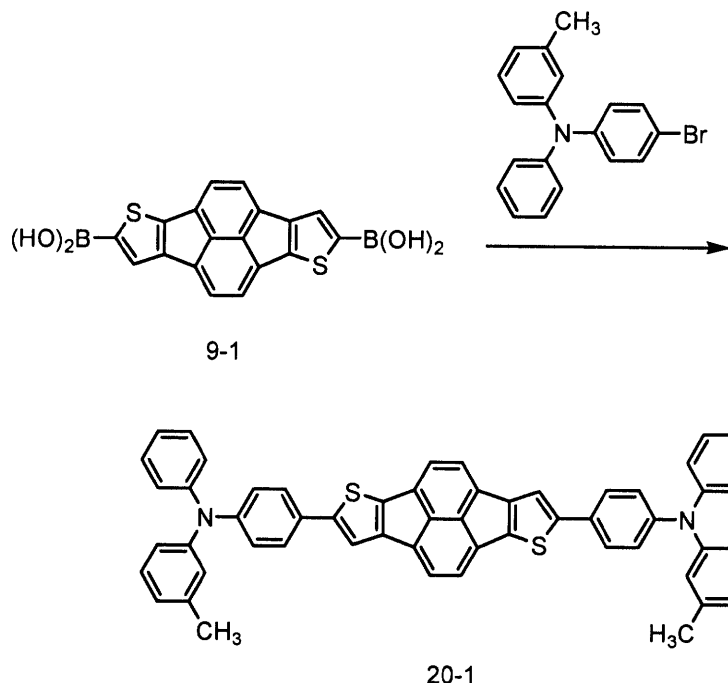
20

【0323】

実施例 78) 例示化合物 162 の製造

【0324】

【化 115】



30

40

【0325】

化合物 20 - 1 の製造

実施例 38 で得られた化合物 9 - 1 (1 . 50 g , 4 . 00 mmol)、4 - ブロモ - 3' - メチル - トリフェニルアミン (3 . 04 g , 9 . 00 mmol) および炭酸ナトリウム (6 . 66 g , 63 . 0 mmol) の混合物にトルエン (160 mL)、エタノール (40 mL) および水 (40 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス (トリフェニル

50

フォスフィン)パラジウム(394 mg, 0.340 mmol)を装入して、窒素雰囲気下、24時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン(300 mL)で希釈して、分離した有機層を2N水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ジクロロメタン)で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物20-1(2.50 g, 3.12 mmol、収率:78%)を得た。

【0326】

得られた化合物は、FD-MS測定($m/z = 803$)及び元素分析(C: 83.8、H: 4.7、N: 3.4)より同定した。

10

【0327】

(実施例79) 例示化合物170の製造

実施例78において化合物9-1を使用する代わりに、化合物14-1を使用し、4-プロモ-3'-メチル-トリフェニルアミンを使用する代わりに4-プロモトリフェニルアミンを使用する以外は、実施例79に記載の方法により、例示化合物170を製造した。

【0328】

得られた化合物は、FD-MS測定($m/z = 775$)及び元素分析(C: 83.6、H: 4.5、N: 3.6)より同定した。

20

【0329】

(実施例80) 例示化合物156の製造

実施例78において化合物9-1を使用する代わりに化合物3-1を使用し、4-プロモ-3'-メチル-トリフェニルアミンを使用する代わりに4-プロモトリフェニルアミンを使用する以外は、実施例79に記載の方法により、例示化合物156を製造した。

【0330】

得られた化合物は、FD-MS測定($m/z = 525$)及び元素分析(C: 86.8、H: 4.4、N: 2.6)より同定した。

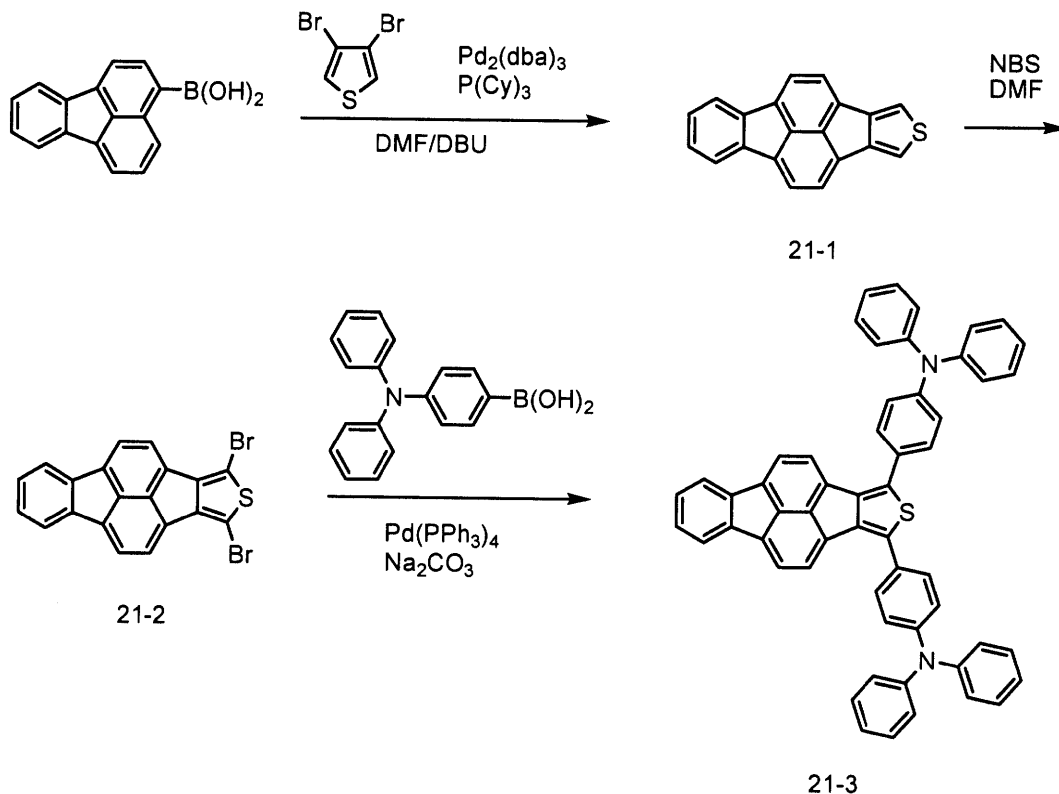
【0331】

(実施例81)

30

【0332】

【化 1 1 6】



10

20

【0333】

化合物 21 - 1 の製造

フルオランテン - 3 - ボロン酸 (984 mg, 4.00 mmol)、3,4-ジプロモチオフェン (1.16 g, 4.80 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ビスパラジウム ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) (827 mg, 0.80 mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (447 mg, 1.60 mmol) およびジアザビシクロウンデセン (DBU) (4 mL) の混合物に N,N -ジメチルホルムアミド (40 mL) を装入して、窒素雰囲気下、155 で 48 時間加熱した。反応混合物を放冷して室温に戻し、ジクロロメタン (100 mL) で希釈して、分離した有機層を 10 重量% 塩化水素水と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 21 - 1 (948 mg, 3.36 mmol、収率: 84%) を得た。

30

【0334】

化合物 21 - 2 の製造

化合物 21 - 1 (948 mg, 3.36 mmol) の N,N -ジメチルホルムアミド (400 mL) 溶液に N -プロモコハク酸イミド (1.21 g, 6.80 mmol) を室温にて加えて、24 時間攪拌した。溶媒の大半をロータリーエバポレータによって留去し、トルエン (400 mL) に溶解させ、これを水 (100 mL $\times$ 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体を温かいヘキサン、エタノールで洗浄した後、ジクロロメタン-メタノールで再沈殿して化合物 21 - 2 の固体を得た (1.16 g, 2.65 mmol、収率: 79%)。

40

【0335】

化合物 21 - 3 の製造

50

化合物 21 - 2 (1 . 16 g , 2 . 65 mmol)、トリフェニルアミン - 4 - ボロン酸 (1 . 88 g , 6 . 50 mmol) および炭酸ナトリウム (3 . 44 g , 32 . 5 mmol) の混合物にトルエン (100 mL)、エタノール (30 mL) および水 (30 mL) を加えて溶解させ、そこにテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (203 mg , 0 . 175 mmol) を装入して、窒素雰囲気下、24 時間加熱環流した。反応混合物を放冷して室温に戻し、トルエン (200 mL) で希釈して、分離した有機層を 2 N 水酸化カリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ過によって取り除いたあと、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ジクロロメタン) で処理した。溶媒を留去した後、得られた固体をエタノール / ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、目的物である化合物 21 - 3 (1 . 69 g , 2 . 20 mmol、収率 : 83 %) を得た。

10

【 0336 】

得られた化合物は、FD - MS 測定 ($m/z = 769$) 及び元素分析 (C : 87 . 5、H : 4 . 7、N : 3 . 5) より同定した。

【 産業上の利用可能性 】

【 0337 】

本発明の有機電界発光素子は、発光輝度およびその安定性に優れており、例えば、パネル型光源、各種の発光素子、各種の表示素子、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0338 】

【 図 1 】 有機電界発光素子の一例 (A) の概略構造図である。

【 図 2 】 有機電界発光素子の一例 (B) の概略構造図である。

【 図 3 】 有機電界発光素子の一例 (C) の概略構造図である。

【 図 4 】 有機電界発光素子の一例 (D) の概略構造図である。

【 図 5 】 有機電界発光素子の一例 (E) の概略構造図である。

【 図 6 】 有機電界発光素子の一例 (F) の概略構造図である。

【 図 7 】 有機電界発光素子の一例 (G) の概略構造図である。

【 図 8 】 有機電界発光素子の一例 (H) の概略構造図である。

【 符号の説明 】

30

【 0339 】

1 : 基板

2 : 陽極

3 : 正孔注入輸送層

3 a : 正孔注入輸送成分

4 : 発光層

4 a : 発光成分

5 : 電子注入輸送層

5 " : 電子注入輸送層

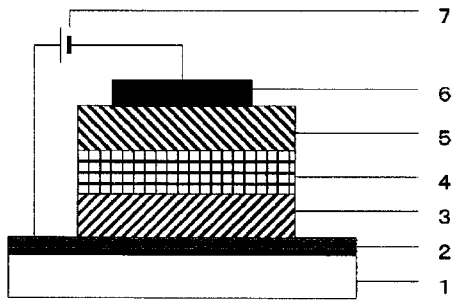
5 a : 電子注入輸送成分

6 : 陰極

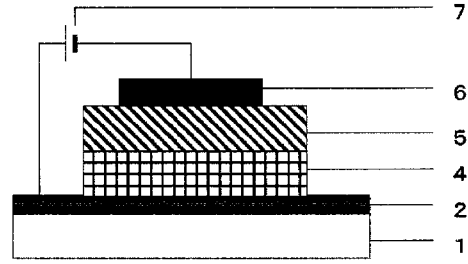
7 : 電源

40

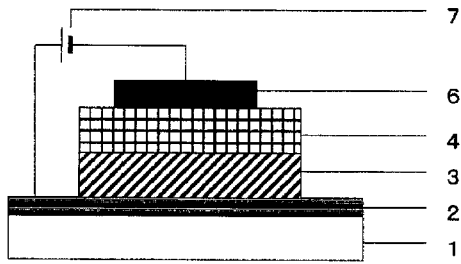
【図 1】



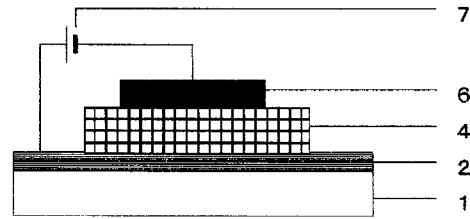
【図 3】



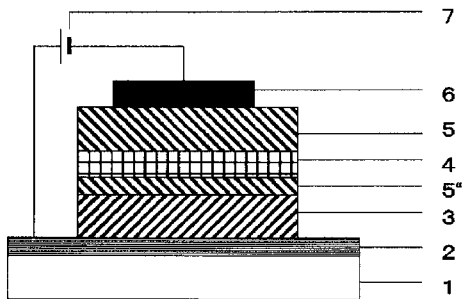
【図 2】



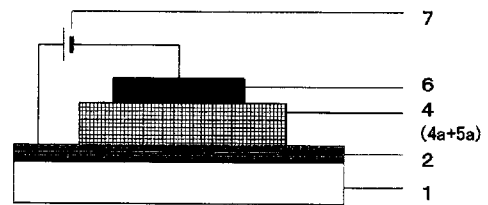
【図 4】



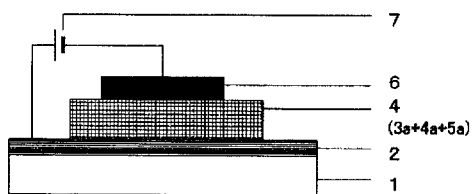
【図 5】



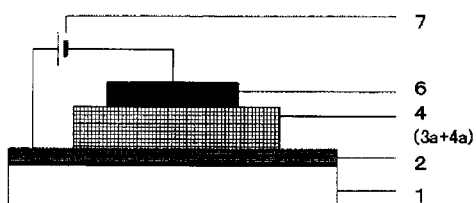
【図 8】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 11/06 6 4 5

(72)発明者 中塚 正勝

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC02 CC04 DD59 DD71 DD78

4C071 AA02 AA08 BB01 BB08 CC22 EE13 FF23 GG01 JJ01 KK08

LL05

专利名称(译)	有机电致发光器件和噻吩化合物		
公开(公告)号	JP2010074076A	公开(公告)日	2010-04-02
申请号	JP2008242738	申请日	2008-09-22
[标]申请(专利权)人(译)	山本化成株式会社		
申请(专利权)人(译)	山本化成株式会社		
[标]发明人	藤山高広 戸谷由之 中塚正勝		
发明人	藤山 高広 戸谷 由之 中塚 正勝		
IPC分类号	H01L51/50 C07D333/78 C07D495/06 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C07D333/78.CSP C07D495/06 C09K11/06.635 C09K11/06.645		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 4C071/AA02 4C071/AA08 4C071/BB01 4C071/BB08 4C071/CC22 4C071/EE13 4C071/FF23 4C071/GG01 4C071/JJ01 4C071/KK08 4C071/LL05		
代理人(译)	宫崎昭雄 绪方明		
其他公开文献	JP5461808B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有优异的发光亮度和稳定性的有机电致发光器件以及适合该器件的噻吩化合物。 解决方案：式(1)的化合物(X1至X4是氢原子，卤素原子，直链，支链或环状烷基，烷氧基，烷氧基烷基，芳基或取代或未取代的氨基)，位于一对电极之间。基团；环A是取代或未取代的噻吩环；环B是取代或未取代的苯环或噻吩环)和有机电致发光元件，该有机电致发光元件将包含至少一种由下式表示的化合物的层夹在中间 复合。[选择图]无

オフエン環を表
及び該化合物。

