(19)日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11)国際公開番号
WO2015/072537

発行日　平成29年3月16日(2017.3.16)

(43)国際公開日　平成27年5月21日(2015.5.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06		3K107
C07F 5/02	(2006.01)	C09K	11/06	660	4H048
H01L 51/50	(2006.01)	C07F	5/02	CSPA	
		C07F	5/02	F	
		H05B	33/14	B	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 95 頁）

出願番号　特願2015-547802 (P2015-547802)
(21)国際出願番号　PCT/JP2014/080162
(22)国際出願日　平成26年11月14日(2014.11.14)
(31)優先権主張番号　特願2013-237824 (P2013-237824)
(32)優先日　平成25年11月18日(2013.11.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　516003621
株式会社Ｋｙｕｌｕｘ
福岡県福岡市西区九大新町４番地１
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　沼田　真樹
福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号
国立大学法人九州大学内
(72)発明者　安田　琢麿
福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号
国立大学法人九州大学内
(72)発明者　安達　千波矢
福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号
国立大学法人九州大学内

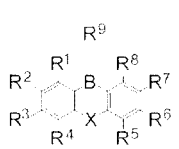
最終頁に続く

(54)【発明の名称】発光材料、有機発光素子および化合物

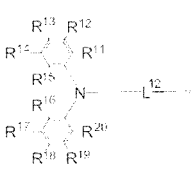
(57)【要約】

下記一般式（１）で表される化合物は発光材料として有用である。R^1～R^8は水素原子または置換基、R^9は置換基を表すが、R^1～R^8の少なくとも１つは下記一般式（２）等で表される基である。L^{12}は単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１）におけるベンゼン環への結合部位を表す。R^{11}～R^{20}は水素原子または置換基を表す。

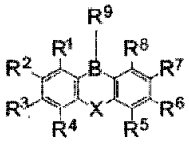
一般式（１）



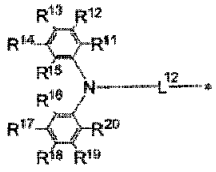
一般式（２）



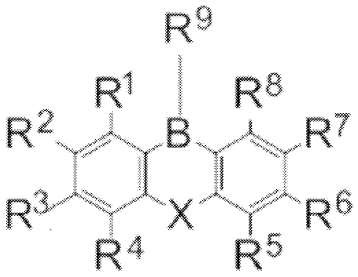
（１）



（２）



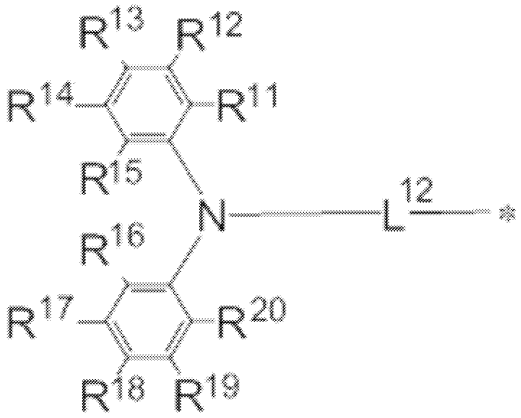
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される化合物からなる発光材料。
【化１】
一般式（１）



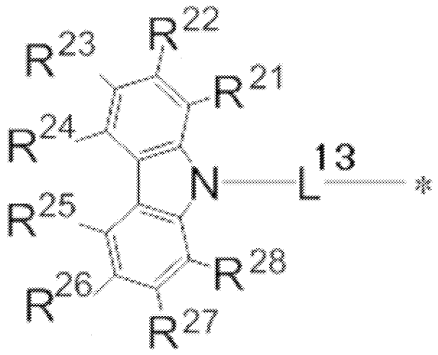
[一般式（１）において、Ｘは酸素原子または硫黄原子を表す。R^1～R^8は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^1～R^8の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である。R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、R^7とR^8、R^8とR^9、R^9とR^1は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R^9は置換基を表す。R^9がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化２－１】

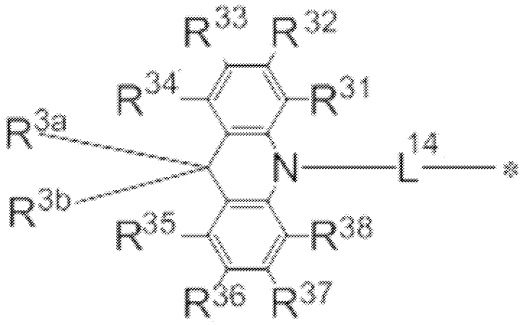
一般式（２）



一般式（３）

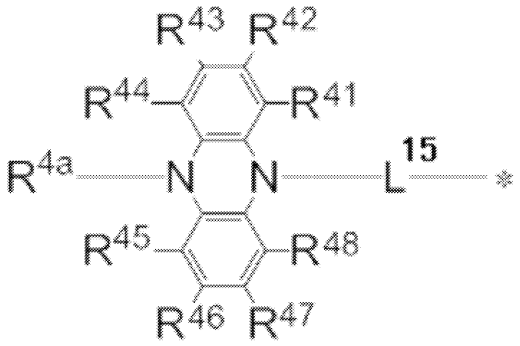


一般式（４）

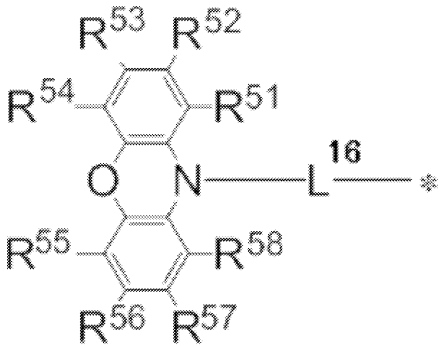


【化２－２】

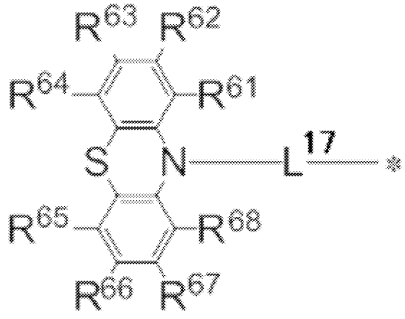
一般式（５）



一般式（６）



一般式（７）



［一般式（２）～（７）において、L^{12}～L^{17}は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１）におけるベンゼン環への結合部位を表す。R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{11}とR^{12}、R^{12}とR^{13}、R^{13}とR^{14}、R^{14}とR^{15}、R^{16}とR^{17}、R^{17}とR^{18}、R^{18}とR^{19}、R^{19}とR^{20}、R^{21}とR^{22}、R^{22}とR^{23}、R^{23}とR^{24}、R^{24}とR^{25}、R^{25}とR^{26}、R^{26}とR^{27}、R^{27}とR^{28}、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}、R^{3a}とR^{3b}、R^{41}とR^{42}、R^{42}とR^{43}、R^{43}とR^{44}、R^{45}とR^{46}、R^{46}とR^{47}、R^{47}とR^{48}、R^{51}とR^{52}、R^{52}とR^{53}、R^{53}とR^{54}、R^{55}とR^{56}、R^{56}とR^{57}、R^{57}とR^{58}、R^{61}とR^{62}、R^{62}とR^{63}、R^{63}とR^{64}、R^{65}とR^{66}、R^{66}とR^{67}、R^{67}とR^{68}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。］

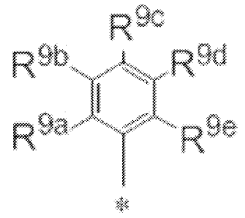
【請求項２】

一般式（１）のR^{1}～R^{8}の少なくとも１つが前記一般式（３）～（７）のいずれかで表

される基であることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項３】
一般式（１）のR[1]～R[8]の少なくとも１つが前記一般式（３）で表される基である場合に、前記一般式（３）のR[21]～R[28]のうち少なくとも１つは置換基であることを特徴とする請求項１または２に記載の発光材料。
【請求項４】
一般式（１）のR[2]、R[3]、R[6]、およびR[7]の少なくとも１つが前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の発光材料。
【請求項５】
一般式（１）のR[3]およびR[6]の少なくとも１つが前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項４に記載の発光材料。
【請求項６】
一般式（１）のR[3]とR[6]が、各々独立に前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項５に記載の発光材料。
【請求項７】
前記一般式（２）のR[11]～R[20]の少なくとも１つ、前記一般式（３）のR[21]～R[28]の少なくとも１つ、前記一般式（４）のR[31]～R[38]の少なくとも１つと、R[3a]およびR[3b]の少なくとも１つ、前記一般式（５）のR[41]～R[48]の少なくとも１つ、前記一般式（６）のR[51]～R[58]の少なくとも１つ、および前記一般式（７）のR[61]～R[68]の少なくとも１つが置換基であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の発光材料。
【請求項８】
前記一般式（２）のR[13]およびR[18]の少なくとも一方、前記一般式（３）のR[23]およびR[26]の少なくとも一方、前記一般式（４）のR[33]およびR[36]の少なくとも一方と、R[3a]およびR[3b]の少なくとも一方、前記一般式（５）のR[43]およびR[46]の少なくとも一方、前記一般式（６）のR[53]およびR[56]の少なくとも一方、並びに前記一般式（７）のR[63]およびR[66]の少なくとも一方が置換基であることを特徴とする請求項７に記載の発光材料。
【請求項９】
前記一般式（２）のR[13]およびR[18]の少なくとも一方、前記一般式（３）のR[23]およびR[26]の少なくとも一方、前記一般式（４）のR[33]およびR[36]の少なくとも一方と、R[3a]およびR[3b]の少なくとも一方、前記一般式（５）のR[43]およびR[46]の少なくとも一方、前記一般式（６）のR[53]およびR[56]の少なくとも一方、並びに前記一般式（７）のR[63]およびR[66]の少なくとも一方が、前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項８に記載の発光材料。
【請求項１０】
前記一般式（２）～（７）のL[12]～L[17]が、単結合であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の発光材料。
【請求項１１】
一般式（１）のXが、酸素原子であることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の発光材料。
【請求項１２】
一般式（１）のR[9]が、下記一般式（ａ）で表される基であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の発光材料。

【化３】

一般式（ａ）



[式（ａ）において、＊は前記一般式（１）におけるホウ素原子への結合部位を表す。R^{9a}、R^{9b}、R^{9c}、R^{9d}、R^{9e}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{9a}とR^{9b}、R^{9b}とR^{9c}、R^{9c}とR^{9d}、R^{9d}とR^{9e}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【請求項１３】

前記一般式（ａ）のR^{9a}とR^{9e}が置換基であることを特徴とする請求項１２に記載の発光材料。

【請求項１４】

一般式（１）のR^{1}～R^{8}の少なくとも１つが前記一般式（４）で表される基であることを特徴とする請求項１～１３のいずれか１項に記載の発光材料。

【請求項１５】

一般式（１）のR^{3}とR^{6}、またはR^{2}とR^{7}が、前記一般式（４）で表される基であることを特徴とする請求項１～４、７～１４のいずれか１項に記載の発光材料。

【請求項１６】

前記一般式（４）のR^{3a}とR^{3b}が、置換基であることを特徴とする請求項１４または１５に記載の発光材料。

【請求項１７】

前記置換基が、炭素数１～１５のアルキル基またはフェニル基であることを特徴とする請求項１４～１６のいずれか１項に記載の発光材料。

【請求項１８】

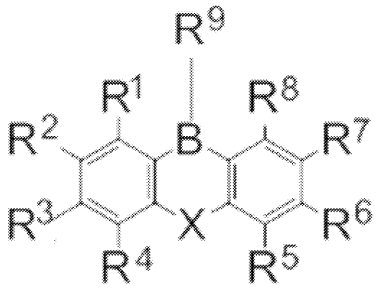
前記一般式（４）のR^{3a}とR^{3b}が互いに結合して環状構造を形成していることを特徴とする請求項１４～１６のいずれか１項に記載の発光材料。

【請求項１９】

下記一般式（１）で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化４】

一般式（１）

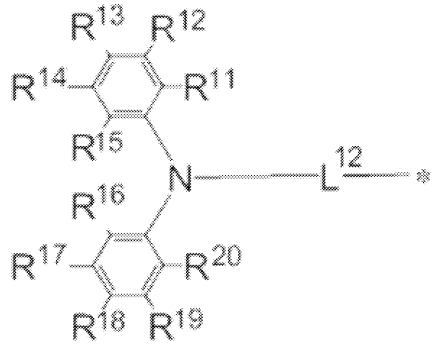


[一般式（１）において、Ｘは酸素原子または硫黄原子を表す。R^{1}～R^{8}は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1}～R^{8}の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である。R^{1}とR^{2}、R^{2}とR^{3}、R^{3}とR^{4}、R^{5}とR^{6}、R^{6}とR^{7}、R^{7}とR^{8}、R^{8}とR^{9}、R^{9}とR^{1}は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R^{9}は置換基を表す。R^{9}がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対

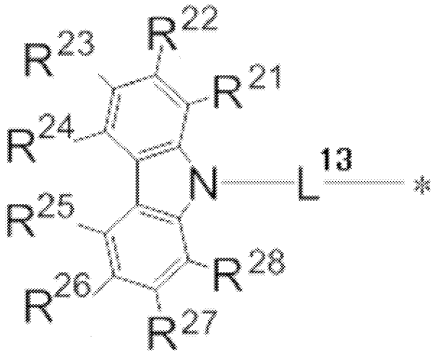
を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化５－１】

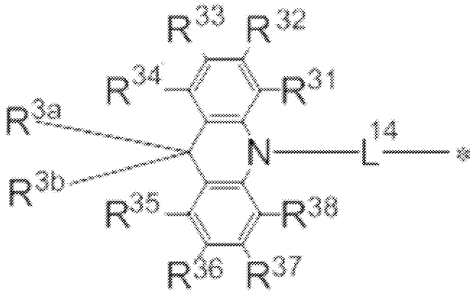
一般式（２）



一般式（３）

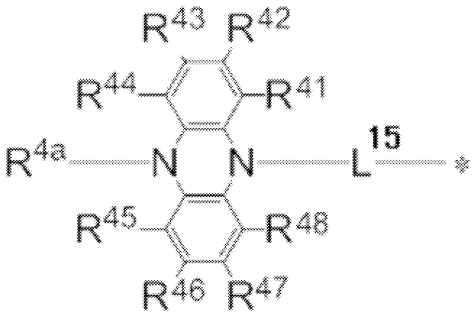


一般式（４）

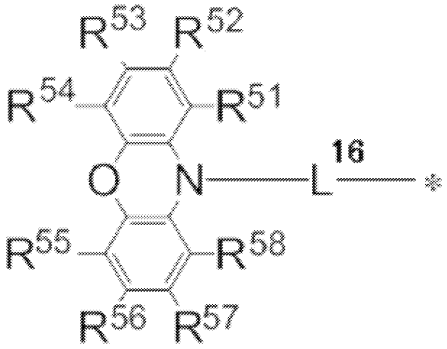


【化５－２】

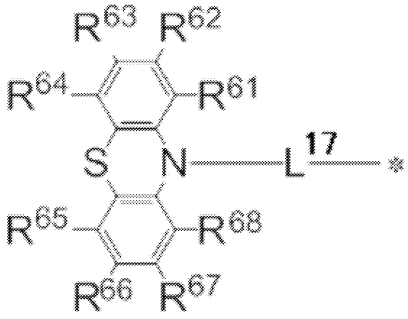
一般式（５）



一般式（６）



一般式（７）

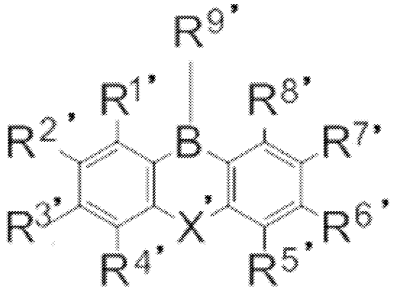


［一般式（２）～（７）において、L^{12}～L^{17}は単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１）におけるベンゼン環への結合部位を表す。R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{11}とR^{12}、R^{12}とR^{13}、R^{13}とR^{14}、R^{14}とR^{15}、R^{16}とR^{17}、R^{17}とR^{18}、R^{18}とR^{19}、R^{19}とR^{20}、R^{21}とR^{22}、R^{22}とR^{23}、R^{23}とR^{24}、R^{24}とR^{25}、R^{25}とR^{26}、R^{26}とR^{27}、R^{27}とR^{28}、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}、R^{3a}とR^{3b}、R^{41}とR^{42}、R^{42}とR^{43}、R^{43}とR^{44}、R^{45}とR^{46}、R^{46}とR^{47}、R^{47}とR^{48}、R^{51}とR^{52}、R^{52}とR^{53}、R^{53}とR^{54}、R^{55}とR^{56}、R^{56}とR^{57}、R^{57}とR^{58}、R^{61}とR^{62}、R^{62}とR^{63}、R^{63}とR^{64}、R^{65}とR^{66}、R^{66}とR^{67}、R^{67}とR^{68}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。］

【請求項２０】

請求項１～１８のいずれか１項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

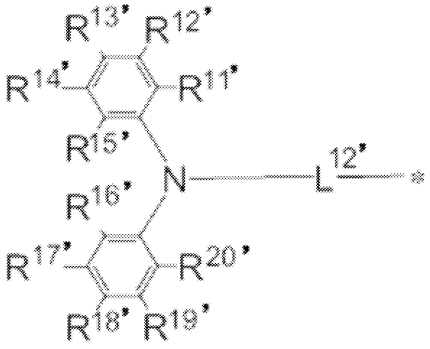
【請求項２１】
遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項２０に記載の有機発光素子。
【請求項２２】
有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項２０または２１に記載の有機発光素子。
【請求項２３】
下記一般式（１’）で表される化合物。
【化６】
一般式（1’）



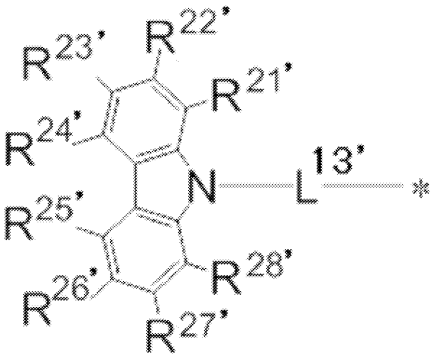
[一般式（１’）において、Ｘ’は酸素原子または硫黄原子を表す。$R^{1'}$～$R^{8'}$は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、$R^{1'}$～$R^{8'}$の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２’）～（７’）のいずれかで表される基である。$R^{1'}$と$R^{2'}$、$R^{2'}$と$R^{3'}$、$R^{3'}$と$R^{4'}$、$R^{5'}$と$R^{6'}$、$R^{6'}$と$R^{7'}$、$R^{7'}$と$R^{8'}$、$R^{8'}$と$R^{9'}$、$R^{9'}$と$R^{1'}$は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。$R^{9'}$は置換基を表す。$R^{9'}$がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化７－１】

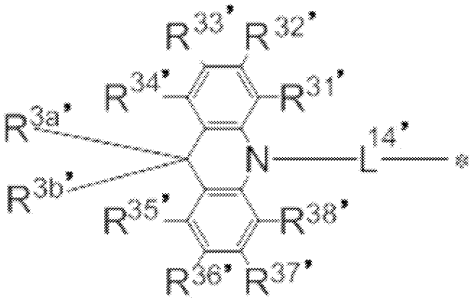
一般式（２’）



一般式（３’）

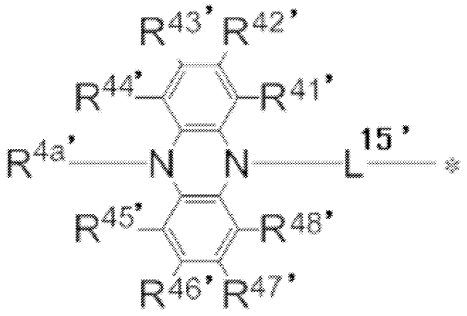


一般式（４’）

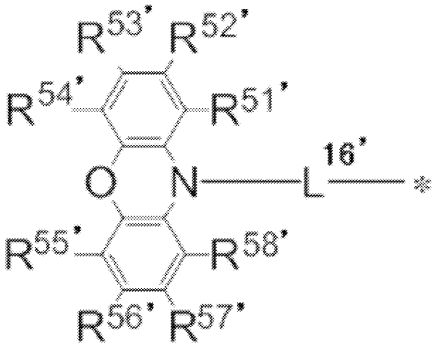


【化７－２】

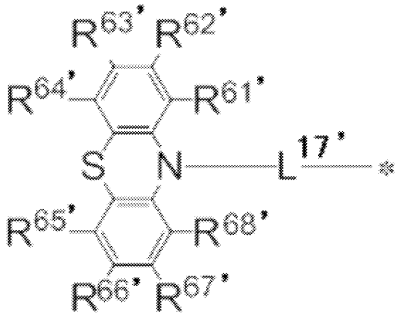
一般式（５’）



一般式（６’）



一般式（７’）

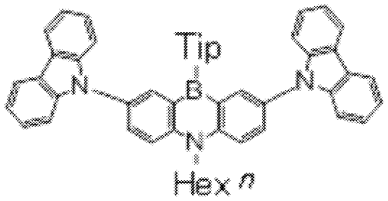


［一般式（２’）～（７’）において、$L^{12'}$～$L^{17'}$は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１’）におけるベンゼン環への結合部位を表す。$R^{11'}$～$R^{20'}$、$R^{21'}$～$R^{28'}$、$R^{31'}$～$R^{38'}$、$R^{3a'}$、$R^{3b'}$、$R^{41'}$～$R^{48'}$、$R^{4a'}$、$R^{51'}$～$R^{58'}$、$R^{61'}$～$R^{68'}$は、各々独立に水素原子または置換基を表す。$R^{11'}$と$R^{12'}$、$R^{12'}$と$R^{13'}$、$R^{13'}$と$R^{14'}$、$R^{14'}$と$R^{15'}$、$R^{16'}$と$R^{17'}$、$R^{17'}$と$R^{18'}$、$R^{18'}$と$R^{19'}$、$R^{19'}$と$R^{20'}$、$R^{21'}$と$R^{22'}$、$R^{22'}$と$R^{23'}$、$R^{23'}$と$R^{24'}$、$R^{24'}$と$R^{25'}$、$R^{25'}$と$R^{26'}$、$R^{26'}$と$R^{27'}$、$R^{27'}$と$R^{28'}$、$R^{31'}$と$R^{32'}$、$R^{32'}$と$R^{33'}$、$R^{33'}$と$R^{34'}$、$R^{35'}$と$R^{36'}$、$R^{36'}$と$R^{37'}$、$R^{37'}$と$R^{38'}$、$R^{3a'}$と$R^{3b'}$、$R^{41'}$と$R^{42'}$、$R^{42'}$と$R^{43'}$、$R^{43'}$と$R^{44'}$、$R^{45'}$と$R^{46'}$、$R^{46'}$と$R^{47'}$、$R^{47'}$と$R^{48'}$、$R^{51'}$と$R^{52'}$、$R^{52'}$と$R^{53'}$、$R^{53'}$と$R^{54'}$、$R^{55'}$と$R^{56'}$、$R^{56'}$と$R^{57'}$、$R^{57'}$と$R^{58'}$、$R^{61'}$と$R^{62'}$、$R^{62'}$と$R^{63'}$、$R^{63'}$と$R^{64'}$、$R^{65'}$と$R^{66'}$、$R^{66'}$と$R^{67'}$、$R^{67'}$と$R^{68'}$はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。］

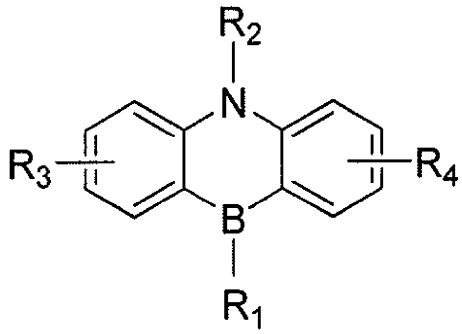
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】
本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、ホウ素原子と他のヘテロ原子を含むヘテラボリン環を有する三環構造にカルバゾリル基等の置換基が結合した構造を有する化合物を利用した、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられる。
【０００３】
非特許文献１には、ホウ素原子と窒素原子を含むヘテラボリン環を有する化合物について発光特性を検討した結果が記載されている。それによると、下記の構造を有する化合物のシクロヘキサン溶液または固体膜に励起光を照射したところ可視領域に発光が認められたことが記載されている（Ｈｅｘ^{n}はｎ－ヘキシル基を表し、Ｔｉｐは２，４，６－トリイソプロピルフェニル基を表す）。
しかしながら、非特許文献１には、ヘテラボリン環のヘテロ原子を、酸素原子や硫黄原子などの窒素原子以外のヘテロ原子に変えた化合物については記載されていない。
【化１】



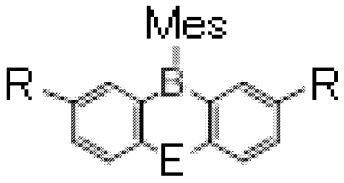
【０００４】
また、特許文献１には、下記一般式で表されるヘテラボリン環を有する三環構造の化合物が開示されている。下記の一般式におけるR_1は２以上のアリール基またはヘテロアリール基を含む基であり、R_3、R_4は１～５つの置換基を表し、R_2～R_4は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基を表すものと規定されている。ここでは、下記一般式のR_1が２，４，６－トリフェニルフェニル基、R_2がフェニル基、R_3、R_4が水素原子である化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中にホスト材料として用いた例や、電子輸送層の中に用いた例が記載されている。しかしながら、特許文献１には、この一般式で表される化合物の発光特性については記載されておらず、ヘテラボリン環のヘテロ原子を、窒素原子以外のヘテロ原子に変えた化合物についても記載されていない。
【化２】



【０００５】

非特許文献２には、ホウ素原子と他のヘテロ原子を含むヘテラボリン環を有する化合物について発光特性を検討した結果が記載され、下記の構造を有する化合物のシクロヘキサン溶液に可視領域の発光が認められたことが記載されている。下記式におけるＲは水素原子またはメチル基を表し、ＥはＮ－メチル基または硫黄原子を表し、Ｍｅｓはメシチル基を表す。しかしながら、非特許文献１には、Ｒがカルバゾリル基などの置換アミノ基である化合物については記載されていない。

【化３】



【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】Chem.Commun.,2007,3204-3206

【非特許文献２】Chem.Eur.J.2007,13,8051-8060

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】ＷＯ２０１１／１４３５６３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

上記のように、非特許文献１には、ホウ素原子と窒素原子を含むヘテラボリン環（アザボリン環）を有する三環構造にカルバゾリル基を導入した化合物が可視領域で発光することが開示されている。しかしながら、本発明者らが、カルバゾリル基やメチル基等で置換したカルバゾリル基を、アザボリン環を有する三環構造に導入した化合物について発光特性を実際に評価したところ、発光特性は十分に満足しうるものではないことが判明した（後掲の比較例１～３参照）。

そこで本発明者らは、ヘテラボリン環を有する化合物群について種々の検討を始め、多数の類似骨格の中からホウ素原子と酸素原子または硫黄原子とを含むヘテラボリン環を有する化合物群に発光材料として有用性があることを初めて見出し、さらに検討を進めることにした。上記のように、ホウ素原子と硫黄原子を含むヘテラボリン環を有する三環構造の化合物については、非特許文献２に可視領域で発光が認められたことが記載されている。しかしながら、非特許文献２には、ヘテラボリン環を有する三環構造にカルバゾール基等の置換アミノ基が結合した化合物については記載されていない。このため、ホウ素原子と酸素原子または硫黄原子を含むヘテラボリン環を有する三環構造にカルバゾリル基等の置換アミノ基が結合した化合物の発光材料としての有用性は予測がつかない。

【０００９】

このような状況下において本発明者らは、ホウ素原子と酸素原子または硫黄原子を含むヘテラボリン環を有する化合物の発光材料としての有用性についてさらに検討を進め、発光特性が優れた化合物を見出すことを目指して研究を重ねた。そして、発光材料として有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化することを目的として鋭意検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、ホウ素原子と酸素原子または硫黄原子を含むヘテラボリン環を有する化合物のうち特定の構造を有するものが発光材料として優れた性質を有することを見出した。また、そのような化合物群の中に、遅延蛍光材料として有用な

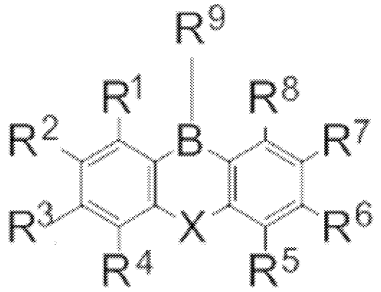
ものがあることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を安価に提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【００１１】

［１］　下記一般式（１）で表される化合物からなる発光材料。

【化４】

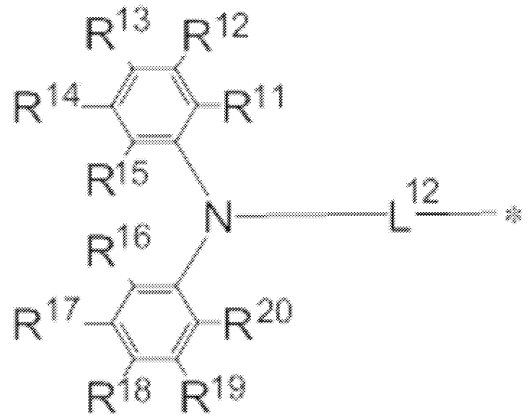
一般式（１）



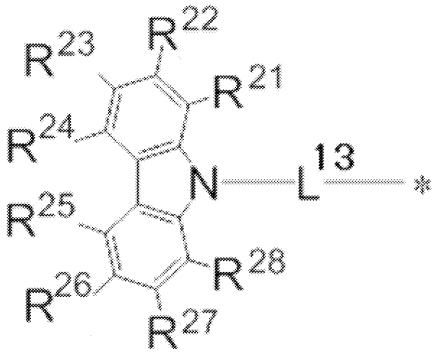
[一般式（１）において、Ｘは酸素原子または硫黄原子を表す。R^1～R^8は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^1～R^8の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である。R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、R^7とR^8、R^8とR^9、R^9とR^1は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R^9は置換基を表す。R^9がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化５－１】

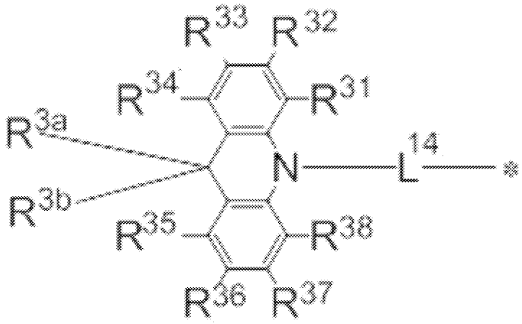
一般式（２）



一般式（３）

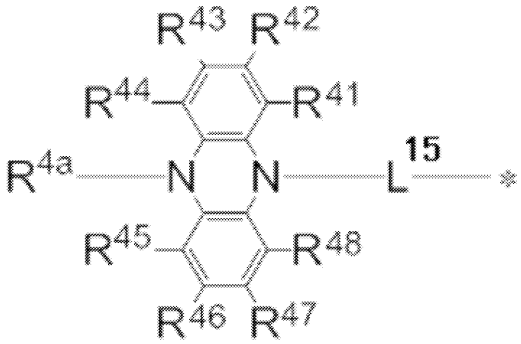


一般式（４）

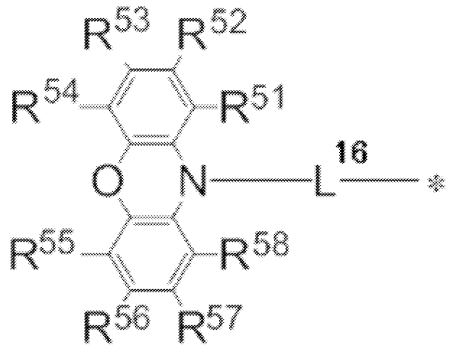


【化５－２】

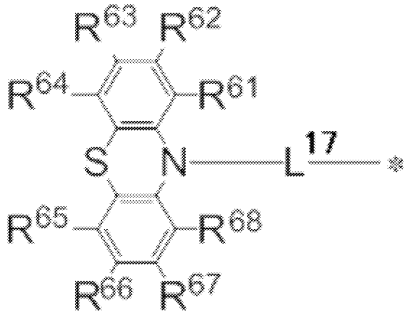
一般式（５）



一般式（６）



一般式（７）

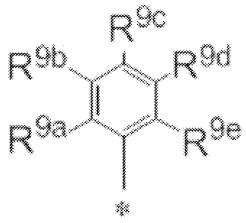


［一般式（２）～（７）において、L^{12}～L^{17}は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１）におけるベンゼン環への結合部位を表す。R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{11}とR^{12}、R^{12}とR^{13}、R^{13}とR^{14}、R^{14}とR^{15}、R^{16}とR^{17}、R^{17}とR^{18}、R^{18}とR^{19}、R^{19}とR^{20}、R^{21}とR^{22}、R^{22}とR^{23}、R^{23}とR^{24}、R^{24}とR^{25}、R^{25}とR^{26}、R^{26}とR^{27}、R^{27}とR^{28}、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}、R^{3a}とR^{3b}、R^{41}とR^{42}、R^{42}とR^{43}、R^{43}とR^{44}、R^{45}とR^{46}、R^{46}とR^{47}、R^{47}とR^{48}、R^{51}とR^{52}、R^{52}とR^{53}、R^{53}とR^{54}、R^{55}とR^{56}、R^{56}とR^{57}、R^{57}とR^{58}、R^{61}とR^{62}、R^{62}とR^{63}、R^{63}とR^{64}、R^{65}とR^{66}、R^{66}とR^{67}、R^{67}とR^{68}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。］

［２］　一般式（１）のR^{1}～R^{8}の少なくとも１つが前記一般式（３）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする［１］に記載の発光材料。

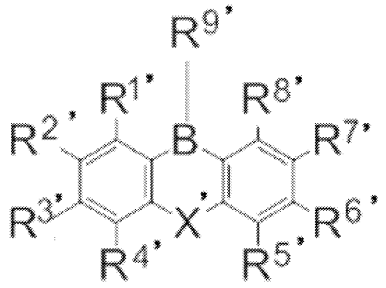
［３］　一般式（１）のR^{1}～R^{8}の少なくとも１つが前記一般式（３）で表される基であ

る場合に、前記一般式（３）のR^{21}～R^{28}のうち少なくとも１つは置換基であることを特徴とする［１］または［２］に記載の発光材料。
［４］　一般式（１）のR^{2}、R^{3}、R^{6}、およびR^{7}の少なくとも１つが前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする［１］～［３］のいずれか１項に記載の発光材料。
［５］　一般式（１）のR^{3}およびR^{6}の少なくとも１つが前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする［４］に記載の発光材料。
［６］　一般式（１）のR^{3}とR^{6}が、各々独立に前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする［５］に記載の発光材料。
［７］　前記一般式（２）のR^{11}～R^{20}の少なくとも１つ、前記一般式（３）のR^{21}～R^{28}の少なくとも１つ、前記一般式（４）のR^{31}～R^{38}の少なくとも１つと、R^{3a}およびR^{3b}の少なくとも１つ、前記一般式（５）のR^{41}～R^{48}の少なくとも１つ、前記一般式（６）のR^{51}～R^{58}の少なくとも１つ、および前記一般式（７）のR^{61}～R^{68}の少なくとも１つが置換基であることを特徴とする［１］～［６］のいずれか１項に記載の発光材料。
［８］　前記一般式（２）のR^{13}およびR^{18}の少なくとも一方、前記一般式（３）のR^{23}およびR^{26}の少なくとも一方、前記一般式（４）のR^{33}およびR^{36}の少なくとも一方と、R^{3a}およびR^{3b}の少なくとも一方、前記一般式（５）のR^{43}およびR^{46}の少なくとも一方、前記一般式（６）のR^{53}およびR^{56}の少なくとも一方、並びに前記一般式（７）のR^{63}およびR^{66}の少なくとも一方が置換基であることを特徴とする［７］に記載の発光材料。
［９］　前記一般式（２）のR^{13}およびR^{18}の少なくとも一方、前記一般式（３）のR^{23}およびR^{26}の少なくとも一方、前記一般式（４）のR^{33}およびR^{36}の少なくとも一方と、R^{3a}およびR^{3b}の少なくとも一方、前記一般式（５）のR^{43}およびR^{46}の少なくとも一方、前記一般式（６）のR^{53}およびR^{56}の少なくとも一方、並びに前記一般式（７）のR^{63}およびR^{66}の少なくとも一方が、前記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることを特徴とする［８］に記載の発光材料。
［１０］　前記一般式（２）～（７）のL^{12}～L^{17}が、単結合であることを特徴とする［１］～［９］のいずれか１項に記載の発光材料。
［１１］　一般式（１）のＸが、酸素原子であることを特徴とする［１］～［１０］のいずれか１項に記載の発光材料。
［１２］　一般式（１）のR^{9}が、下記一般式（ａ）で表される基であることを特徴とする［１］～［１１］のいずれか１項に記載の発光材料。
【化６】
一般式（ａ）



[式（ａ）において、＊は前記一般式（１）におけるホウ素原子への結合部位を表す。R^{9a}、R^{9b}、R^{9c}、R^{9d}、R^{9e}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{9a}とR^{9b}、R^{9b}とR^{9c}、R^{9c}とR^{9d}、R^{9d}とR^{9e}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]
［１３］　前記一般式（ａ）のR^{9a}とR^{9e}が置換基であることを特徴とする［１２］に記載の発光材料。
［１４］　一般式（１）のR^{1}～R^{8}の少なくとも１つが前記一般式（４）で表される基であることを特徴とする［１］～［１３］のいずれか１項に記載の発光材料。
［１５］　一般式（１）のR^{3}とR^{6}、またはR^{2}とR^{7}が、前記一般式（４）で表される基であることを特徴とする［１］～［４］、［７］～［１４］のいずれか１項に記載の発光

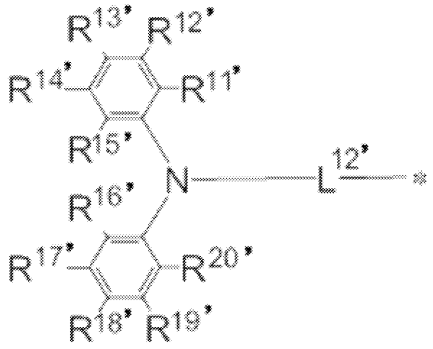
材料。
［１６］　前記一般式（４）のR^{3a}とR^{3b}が、置換基であることを特徴とする［１４］または［１５］に記載の発光材料。
［１７］　前記置換基が、炭素数１～１５のアルキル基またはフェニル基であることを特徴とする［１４］～［１６］のいずれか１項に記載の発光材料。
［１８］　前記一般式（４）のR^{3a}とR^{3b}が互いに結合して環状構造を形成していることを特徴とする［１４］～［１６］のいずれか１項に記載の発光材料。
［１９］　前記一般式（１）で表される化合物からなる遅延蛍光体。
［２０］　［１］～［１８］のいずれか１項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。
［２１］　遅延蛍光を放射することを特徴とする［２０］に記載の有機発光素子。
［２２］　有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする［２０］または［２１］に記載の有機発光素子。
［２３］　下記一般式（１’）で表される化合物。
【化７】
一般式（1’）



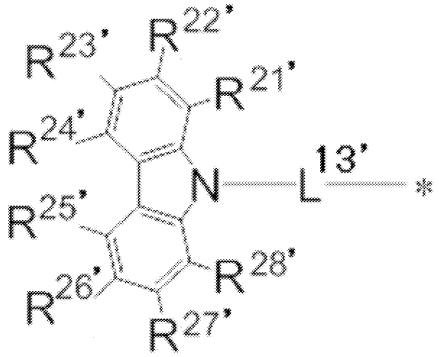
[一般式（１’）において、Ｘ’は酸素原子または硫黄原子を表す。R^{1}’～R^{8}’は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1}’～R^{8}’の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２’）～（７’）のいずれかで表される基である。R^{1}’とR^{2}’、R^{2}’とR^{3}’、R^{3}’とR^{4}’、R^{5}’とR^{6}’、R^{6}’とR^{7}’、R^{7}’とR^{8}’、R^{8}’とR^{9}’、R^{9}’とR^{1}’は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R^{9}’は置換基を表す。R^{9}’がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化８－１】

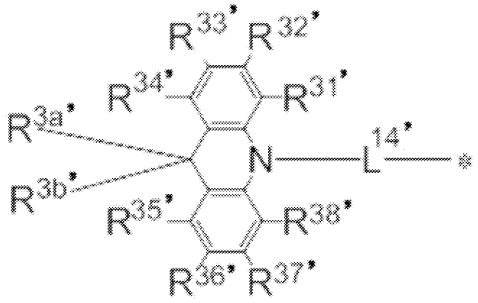
一般式（２’）



一般式（３’）

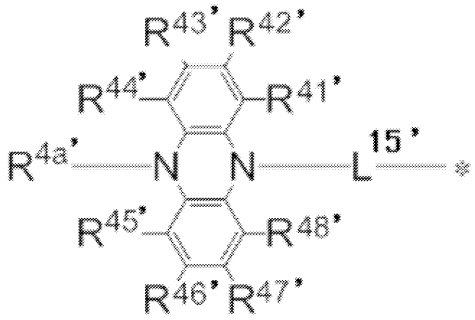


一般式（４’）

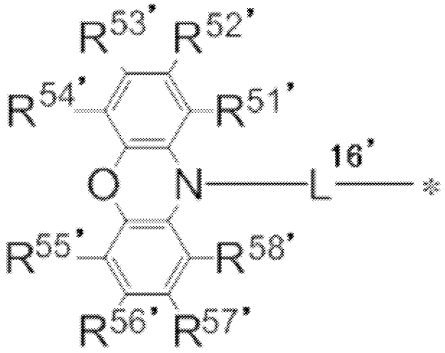


【化８－２】

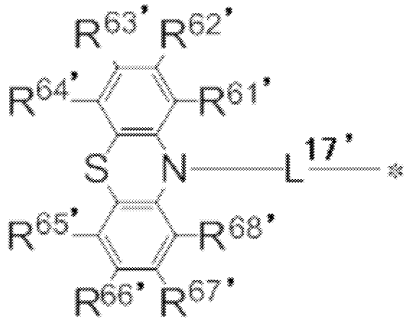
一般式（５’）



一般式（６’）



一般式（７’）



［一般式（２’）～（７’）において、$L^{12'}$～$L^{17'}$は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１’）におけるベンゼン環への結合部位を表す。$R^{11'}$～$R^{20'}$、$R^{21'}$～$R^{28'}$、$R^{31'}$～$R^{38'}$、$R^{3a'}$、$R^{3b'}$、$R^{41'}$～$R^{48'}$、$R^{4a'}$、$R^{51'}$～$R^{58'}$、$R^{61'}$～$R^{68'}$は、各々独立に水素原子または置換基を表す。$R^{11'}$と$R^{12'}$、$R^{12'}$と$R^{13'}$、$R^{13'}$と$R^{14'}$、$R^{14'}$と$R^{15'}$、$R^{16'}$と$R^{17'}$、$R^{17'}$と$R^{18'}$、$R^{18'}$と$R^{19'}$、$R^{19'}$と$R^{20'}$、$R^{21'}$と$R^{22'}$、$R^{22'}$と$R^{23'}$、$R^{23'}$と$R^{24'}$、$R^{24'}$と$R^{25'}$、$R^{25'}$と$R^{26'}$、$R^{26'}$と$R^{27'}$、$R^{27'}$と$R^{28'}$、$R^{31'}$と$R^{32'}$、$R^{32'}$と$R^{33'}$、$R^{33'}$と$R^{34'}$、$R^{35'}$と$R^{36'}$、$R^{36'}$と$R^{37'}$、$R^{37'}$と$R^{38'}$、$R^{3a'}$と$R^{3b'}$、$R^{41'}$と$R^{42'}$、$R^{42'}$と$R^{43'}$、$R^{43'}$と$R^{44'}$、$R^{45'}$と$R^{46'}$、$R^{46'}$と$R^{47'}$、$R^{47'}$と$R^{48'}$、$R^{51'}$と$R^{52'}$、$R^{52'}$と$R^{53'}$、$R^{53'}$と$R^{54'}$、$R^{55'}$と$R^{56'}$、$R^{56'}$と$R^{57'}$、$R^{57'}$と$R^{58'}$、$R^{61'}$と$R^{62'}$、$R^{62'}$と$R^{63'}$、$R^{63'}$と$R^{64'}$、$R^{65'}$と$R^{66'}$、$R^{66'}$と$R^{67'}$、$R^{67'}$と$R^{68'}$はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。］

【発明の効果】

【００１２】

本発明の化合物は、発光材料として有用である。また、本発明の化合物の中には遅延蛍

光を放射するものが含まれている。本発明の化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、高い発光効率を実現しうる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

【図２】実施例１の化合物５の溶液の発光スペクトルである。

【図３】実施例１の化合物５の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図４】実施例１の化合物５の溶液の過渡減衰曲線である。

【図５】実施例２の化合物６の溶液および薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図６】実施例２の化合物６の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図７】実施例２の化合物６の溶液の過渡減衰曲線である。

【図８】実施例３の化合物１８の溶液の発光スペクトルである。

【図９】実施例３の化合物１８の溶液の過渡減衰曲線である。

【図１０】実施例４の化合物５９の溶液の発光スペクトルである。

【図１１】実施例５の化合物６５の溶液の発光スペクトルである。

【図１２】実施例６の化合物６７の溶液の発光スペクトルである。

【図１３】実施例７の化合物１５６の溶液の発光スペクトルである。

【図１４】実施例７の化合物１５６の溶液の過渡減衰曲線である。

【図１５】比較例１の比較化合物Ａの溶液の発光スペクトルである。

【図１６】比較例１の比較化合物Ａの溶液の過渡減衰曲線である。

【図１７】比較例２の比較化合物Ｂの溶液の発光スペクトルである。

【図１８】比較例２の比較化合物Ｂの溶液の過渡減衰曲線である。

【図１９】比較例３の比較化合物Ｃの溶液の発光スペクトルである。

【図２０】比較例３の比較化合物Ｃの溶液の過渡減衰曲線である。

【図２１】実施例１１の化合物５の有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図２２】実施例１１の化合物５の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－外部量子効率特性を示すグラフである。

【図２３】実施例１２の化合物６の有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図２４】実施例１２の化合物６の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－外部量子効率特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて^{1}Hであってもよいし、一部または全部が^{2}H（デューテリウムＤ）であってもよい。

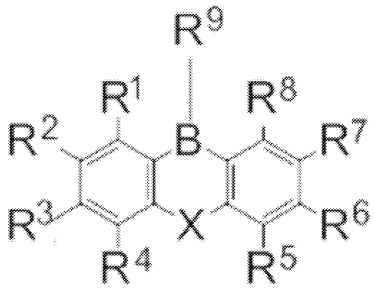
【００１５】

［一般式（１）で表される化合物］

本発明の発光材料は、下記一般式（１）で表される化合物からなることを特徴とする。

【化９】

一般式（１）



【００１６】

一般式（１）において、Ｘは酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。

一般式（１）において、R^1～R^8は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^1～R^8の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である。

下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基は、R^1～R^8のうちの１つのみであってもよいし、２つ以上であってもよい。

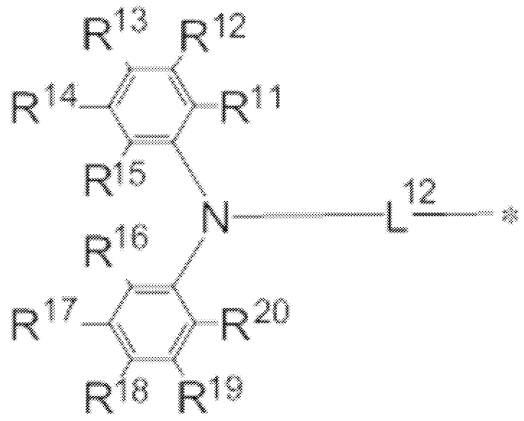
下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基がR^1～R^8のうちの１つのみであるときは、R^2、R^3、R^6およびR^7のいずれか１つが下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることが好ましく、R^3またはR^6が下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることがより好ましい。

一方、R^1～R^8のうちの２つ以上が下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であるときは、下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基は、R^1～R^4の少なくとも１つと、R^5～R^8の少なくとも１つであることが好ましい。このとき、下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基は、R^1～R^4のうちの１～３つ、R^5～R^8のうちの１～３つであることが好ましく、R^1～R^4のうちの１または２つ、R^5～R^8のうちの１または２つであることがより好ましい。R^1～R^4のうち一般式（２）～（７）のいずれかで表される基の数と、R^5～R^8のうち一般式（２）～（７）のいずれかで表される基の数は同じであっても異なっていてもよいが、同じであることが好ましい。R^1～R^4のうちでは、R^2またはR^3の少なくとも１つが一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることが好ましく、少なくともR^3が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることがより好ましい。また、R^5～R^8のうちでは、R^6またはR^7の少なくとも１つが一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることが好ましく、少なくともR^6が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることがより好ましい。好ましい化合物は、一般式（１）のR^3とR^6が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である化合物、一般式（１）のR^2とR^7が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である化合物、一般式（１）のR^2、R^3、R^6、R^7が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である化合物であり、さらに好ましい化合物はR^3とR^6が一般式（２）～（７）のいずれかで表される基である化合物である。一般式（１）中に存在する複数の一般式（２）～（７）のいずれかで表される基は、同一であっても異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式（１）で表される基は対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、R^1とR^8、R^2とR^7、R^3とR^6、R^4とR^5は、それぞれ同一であることが好ましい。

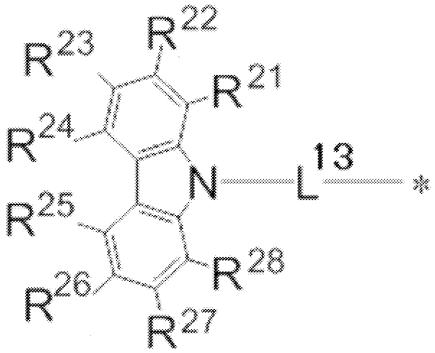
【００１７】

【化１０－１】

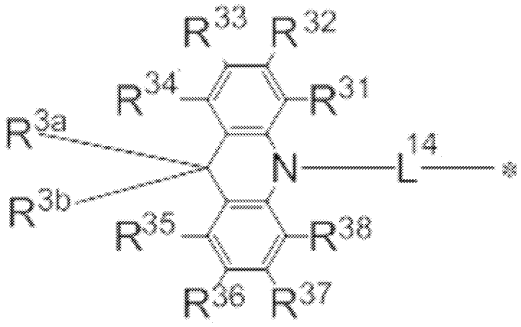
一般式（２）



一般式（３）

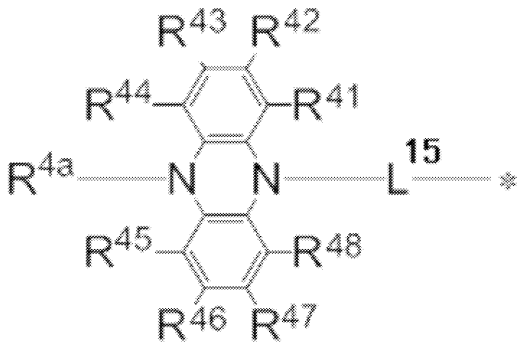


一般式（４）

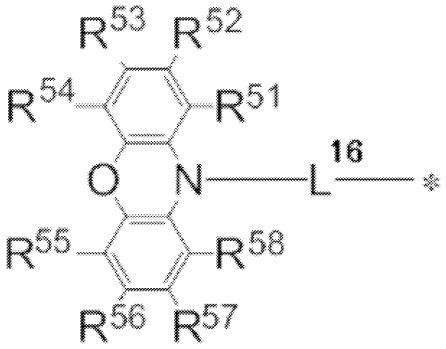


【化１０－２】

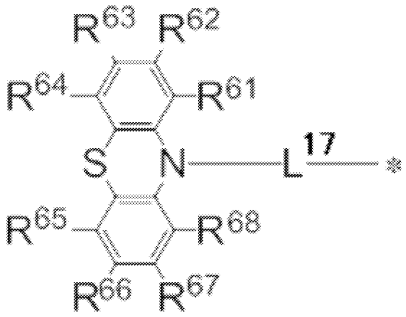
一般式（５）



一般式（６）



一般式（７）



【００１８】

一般式（２）～（７）において、＊は一般式（１）におけるベンゼン環への結合部位を表す。

L^{12}～L^{17}は、各々独立に単結合または二価の連結基を表し、単結合であることが好ましい。L^{12}～L^{17}が二価の連結基である場合、二価の連結基としては、炭素数６～１８の芳香族炭化水素環基、環員数６～１８の複素芳香族炭化水素環基などを挙げることができる。好ましい連結基は、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレニレン基、チオフェニレン基であり、より好ましくい連結基はフェニレン基であり、さらに好ましい連結基は、１，４－フェニレン基である。これらの連結基は置換基が導入されていてもよい。連結基に導入しうる置換基の説明と好ましい範囲については、下記のR^{1}～R^{8}等がとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

【００１９】

一般式（２）～（７）において、R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}は、各々独立に水素原子または置換基を表す

。置換基の数は特に制限されず、R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}のすべてが無置換（すなわち水素原子）であってもよいが、R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}およびR^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}のそれぞれの組の少なくとも１つは置換基であることが好ましく、R^{13}およびR^{18}、R^{23}およびR^{26}、R^{33}およびR^{36}、R^{3a}およびR^{3b}、R^{43}およびR^{46}、R^{53}およびR^{56}、R^{63}およびR^{66}のそれぞれの組の少なくとも１つが置換基であることがより好ましい。一般式（２）～（７）のそれぞれにおいて置換基が２つ以上ある場合、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【００２０】

R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}がとりうる置換基と、R^{1}～R^{8}がとりうる置換基と、L^{12}～L^{17}に導入しうる置換基して、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数１～２０のアルキル置換アミノ基、炭素数２～２０のアシル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数３～４０のヘテロアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数２～１０のアルキニル基、炭素数２～１０のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルホニル基、炭素数１～１０のハロアルキル基、アミド基、炭素数２～１０のアルキルアミド基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、炭素数４～２０のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数５～２０のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数５～２０のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～２０の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～４０の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数３～４０の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数１～２０のジアルキル置換アミノ基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数１～１０の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数１～１０の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数６～１５の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数３～１２の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【００２１】

R^{1}とR^{2}、R^{2}とR^{3}、R^{3}とR^{4}、R^{5}とR^{6}、R^{6}とR^{7}、R^{7}とR^{8}、R^{8}とR^{9}、R^{9}とR^{1}、R^{11}とR^{12}、R^{12}とR^{13}、R^{13}とR^{14}、R^{14}とR^{15}、R^{16}とR^{17}、R^{17}とR^{18}、R^{18}とR^{19}、R^{19}とR^{20}、R^{21}とR^{22}、R^{22}とR^{23}、R^{23}とR^{24}、R^{24}とR^{25}、R^{25}とR^{26}、R^{26}とR^{27}、R^{27}とR^{28}、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}、R^{3a}とR^{3b}、R^{41}とR^{42}、R^{42}とR^{43}、R^{43}とR^{44}、R^{45}とR^{46}、R^{46}とR^{47}、R^{47}とR^{48}、R^{51}とR^{52}、R^{52}とR^{53}、R^{53}とR^{54}、R^{55}とR^{56}、R^{56}とR^{57}、R^{57}とR^{58}、R^{61}とR^{62}、R^{62}とR^{63}、R^{63}とR^{64}、R^{65}とR^{66}、R^{66}とR^{67}、R^{67}とR^{68}は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は２環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環などを挙げることができる。

R^{11}～R^{20}、R^{21}～R^{28}、R^{31}～R^{38}、R^{3a}、R^{3b}、R^{41}～R^{48}、R^{4a}、R^{51}～R^{58}、R^{61}～R^{68}は、各々独立に上記一般式（２）～（７）のいずれかで表される基であることも好ましい。

【００２２】

また、R^{1}～R^{8}は、例えば少なくとも１つとして一般式（３）～（７）のいずれかで表

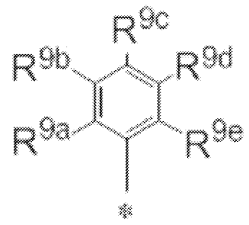
される基を選択してもよく、少なくとも１つとして一般式（４）～（７）のいずれかで表される基を選択してもよい。R^1～R^8の少なくとも１つが一般式（４）で表される基であるとき、一般式（４）のR^{3a}およびR^{3b}の少なくともいずれかが置換基であることが好ましく、R^{3a}とR^{3b}がともに置換基であることがより好ましい。置換基としては、炭素数１～１５のアルキル基、フェニル基であることが好ましく、炭素数１～１５のアルキル基であることがより好ましい。また、R^{3a}およびR^{3b}は互いに結合して環状構造を形成していることも好ましい。この環状構造としては、フルオレン環、キサンテン環、チオキサンテン環等の三環構造であることが好ましい。

一般式（１）において、R^9は置換基を表す。R^9が表す置換基の説明と好ましい範囲については、

上記のR^1～R^8等がとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。このうち、R^9は下記一般式（８）で表される置換もしくは無置換のフェニル基であることが好ましい。

【化１１】

一般式（８）



【００２３】

一般式（８）において、＊は一般式（１）におけるホウ素原子への結合部位を表す。R^{9a}、R^{9b}、R^{9c}、R^{9d}、R^{9e}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。置換基の数は特に制限されず、R^{9a}、R^{9b}、R^{9c}、R^{9d}、R^{9e}のすべてが無置換（すなわち水素原子）であってもよいが、R^{9a}、R^{9c}、R^{9e}の少なくともいずれかは置換基であることが好ましく、R^{9a}とR^{9e}が置換基であることがより好ましい。一般式（８）において置換基が２つ以上ある場合、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。R^{9a}とR^{9b}、R^{9b}とR^{9c}、R^{9c}とR^{9d}、R^{9d}とR^{9e}はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R^{9a}、R^{9b}、R^{9c}、R^{9d}、R^{9e}がとりうる置換基の説明と好ましい範囲については、下記のR^1～R^8等がとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができ、環状構造の説明と好ましい例については、上記の一般式（１）において、R^1とR^2等が互いに結合して形成する環状構造の説明と好ましい例を参照することができる。

【００２４】

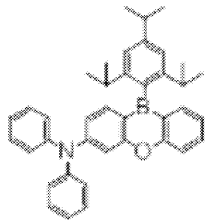
ここで、R^9がホウ素原子と単結合を形成していない原子であって孤立電子対を有するものを含む置換基であるとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。ここでいうホウ素原子と単結合を形成していない原子であって孤立電子対を有するものとして、酸素原子や窒素原子を挙げることができる。また、該原子がホウ素原子と配位結合することによって形成される環状構造は、５～７員環であることが好ましく、５または６員環であることがより好ましい。具体的な化合物例として、下記の化合物１７７～１８６を参照することができる。これらの化合物では、ホウ素原子と単結合を形成していない酸素原子または窒素原子がホウ素原子と配位結合して５または６員環を形成している。

【００２５】

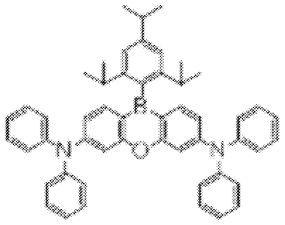
以下において、一般式（１）で表される化合物の具体例を例示する。ただし、本発明において用いることができる一般式（１）で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

【００２６】

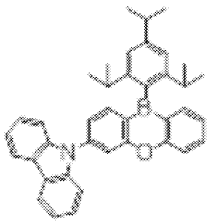
【化１２】



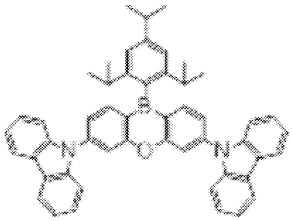
化合物１



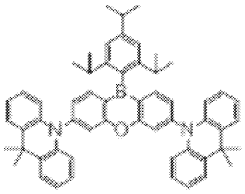
化合物２



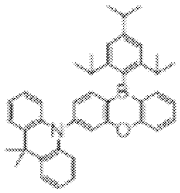
化合物３



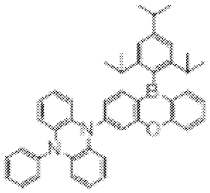
化合物４



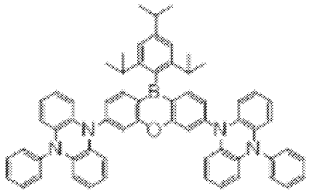
化合物５



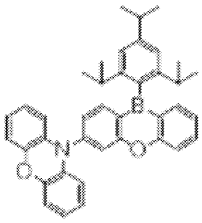
化合物６



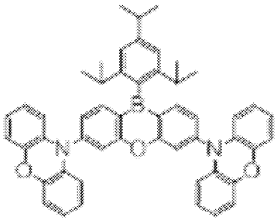
化合物７



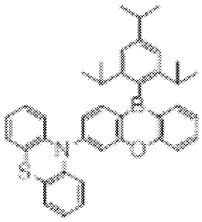
化合物８



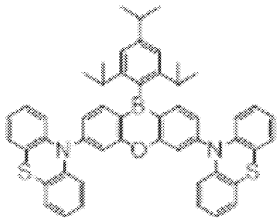
化合物９



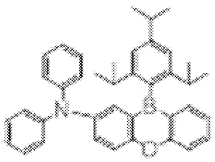
化合物１０



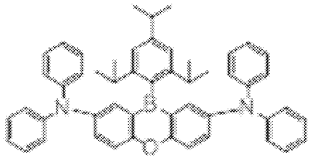
化合物１１



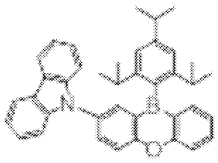
化合物１２



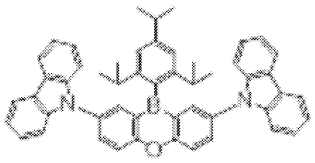
化合物１３



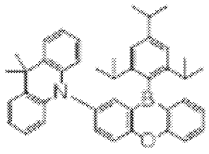
化合物１４



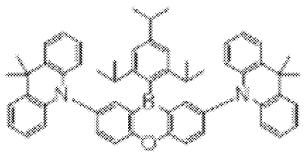
化合物１５



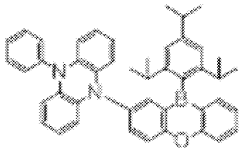
化合物１６



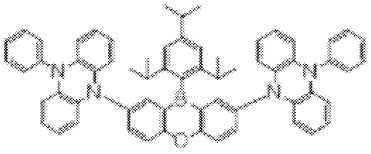
化合物１７



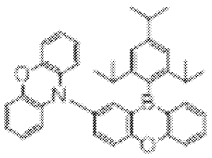
化合物１８



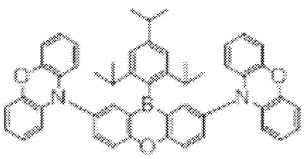
化合物１９



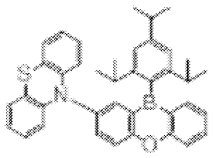
化合物２０



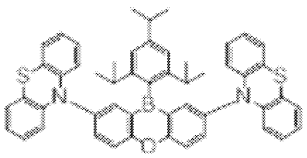
化合物２１



化合物２２



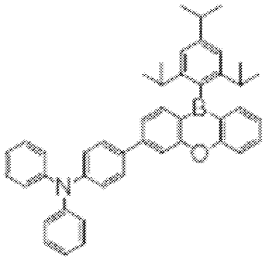
化合物２３



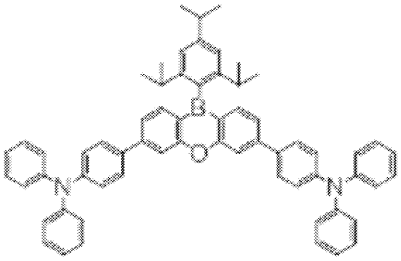
化合物２４

【００２７】

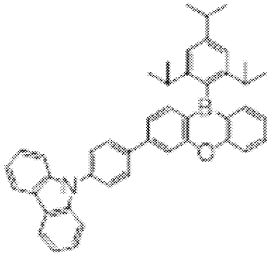
【化１３】



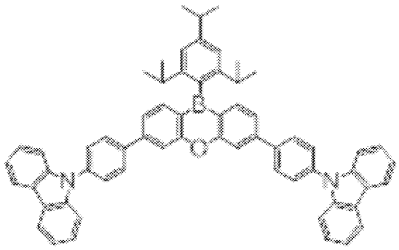
化合物２５



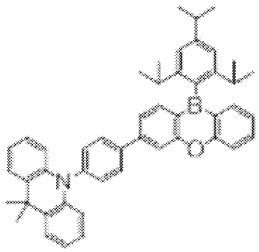
化合物２６



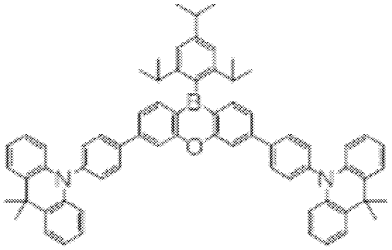
化合物２７



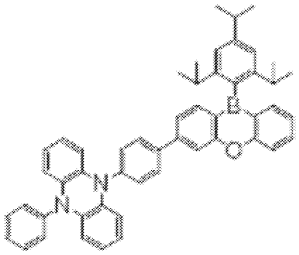
化合物２８



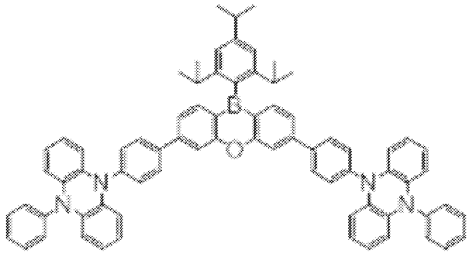
化合物２９



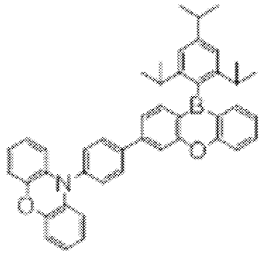
化合物３０



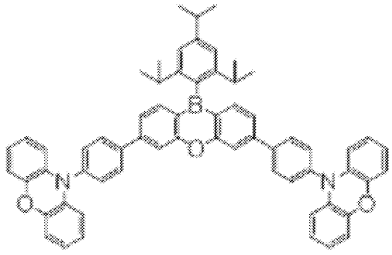
化合物３１



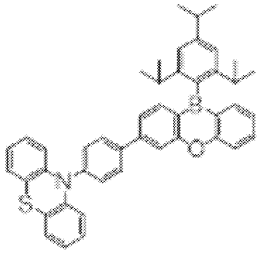
化合物３２



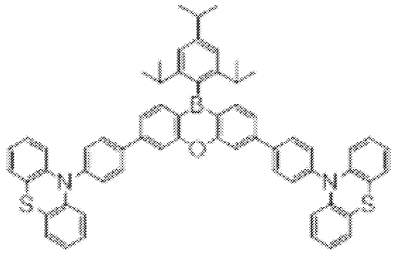
化合物３３



化合物３４



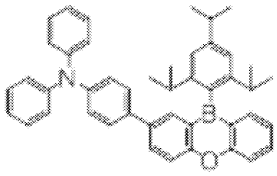
化合物３５



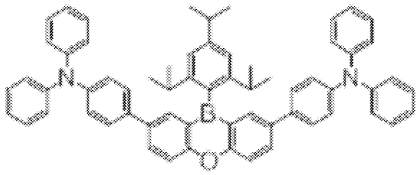
化合物３６

【００２８】

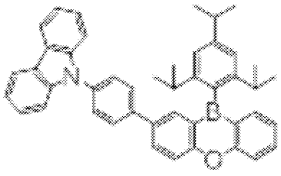
【化１４】



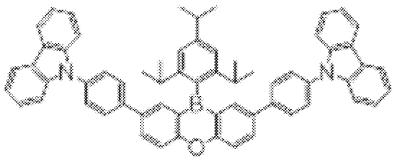
化合物３７



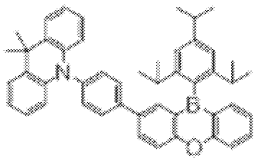
化合物３８



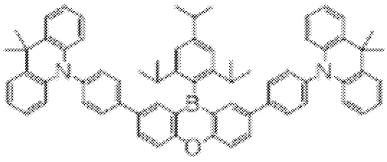
化合物３９



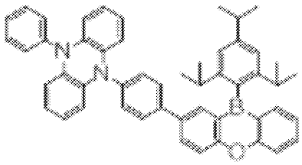
化合物４０



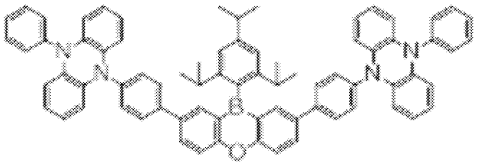
化合物４１



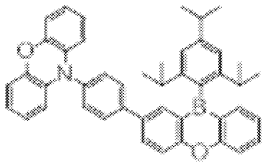
化合物４２



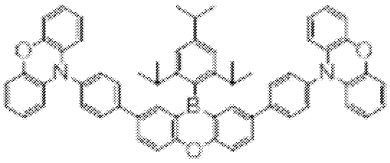
化合物４３



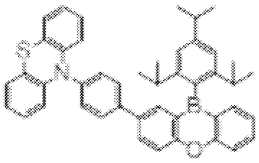
化合物４４



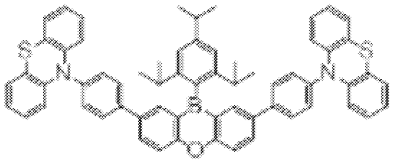
化合物４５



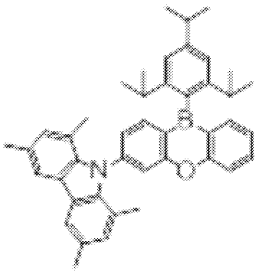
化合物４６



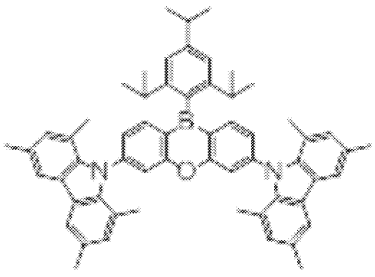
化合物４７



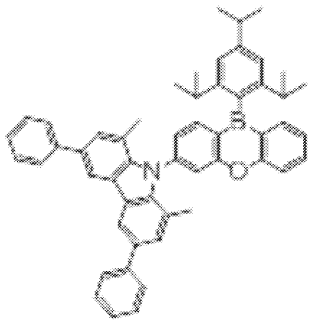
化合物４８



化合物４９



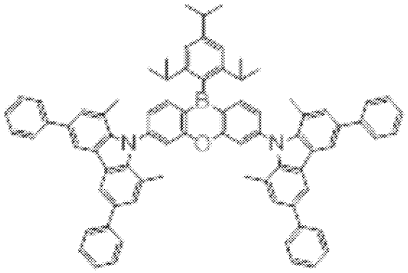
化合物５０



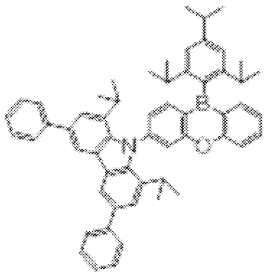
化合物５１

【００２９】

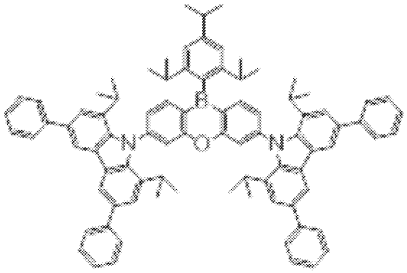
【化１５】



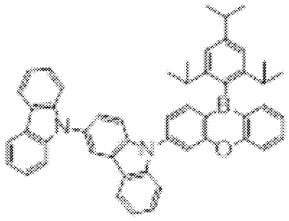
化合物５２



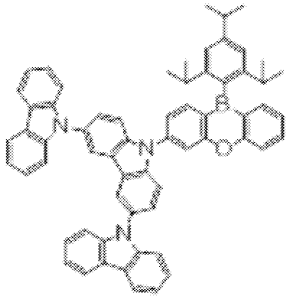
化合物５３



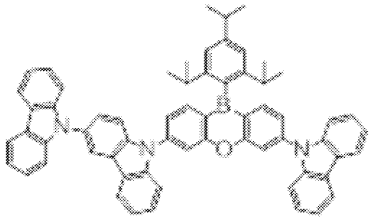
化合物５４



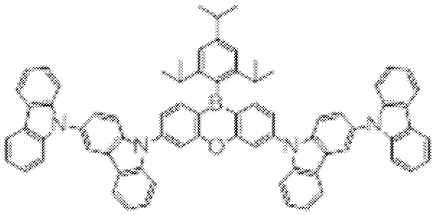
化合物５５



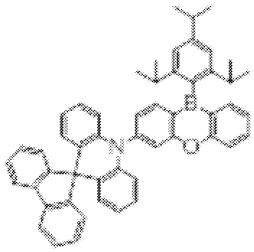
化合物５６



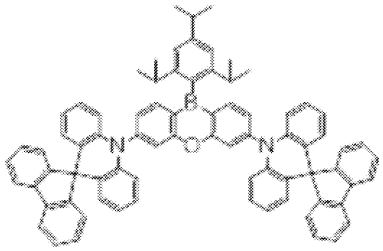
化合物５７



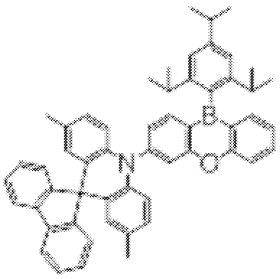
化合物５８



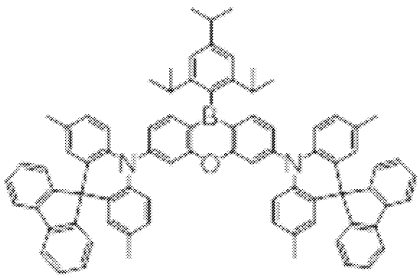
化合物５９



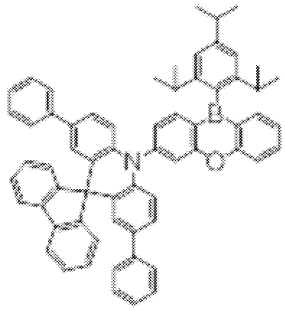
化合物６０



化合物６１



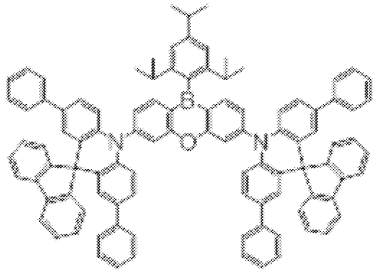
化合物６２



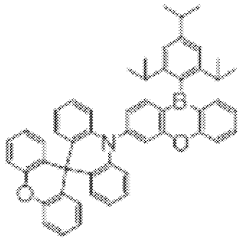
化合物６３

【００３０】

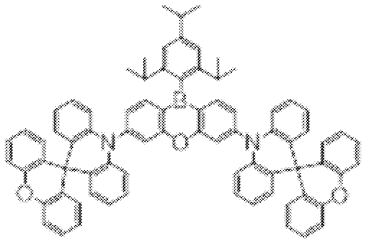
【化１６】



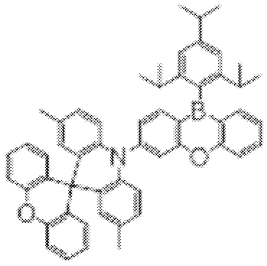
化合物６４



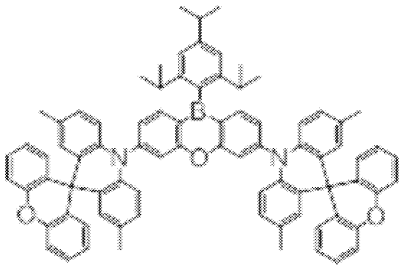
化合物６５



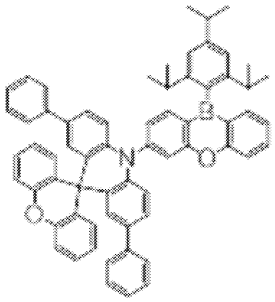
化合物６６



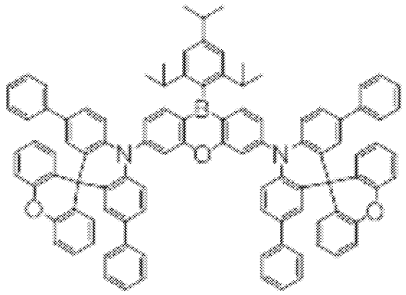
化合物６７



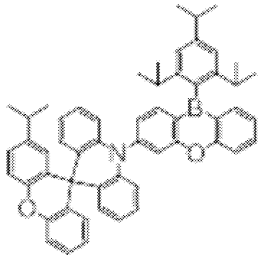
化合物６８



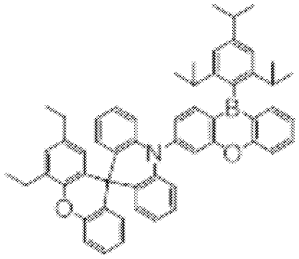
化合物６９



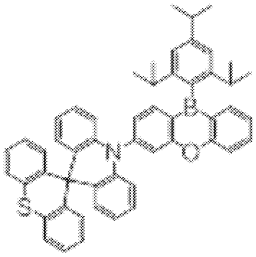
化合物７０



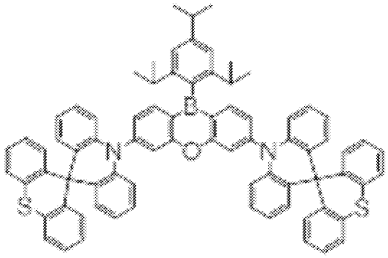
化合物７１



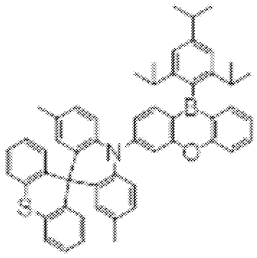
化合物７２



化合物７３



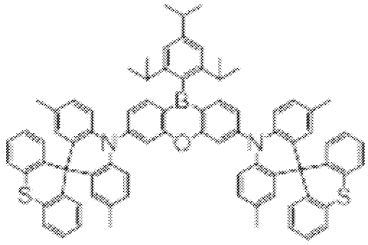
化合物７４



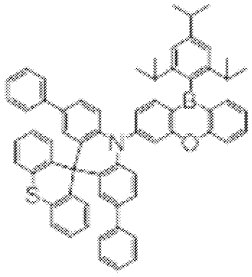
化合物７５

【００３１】

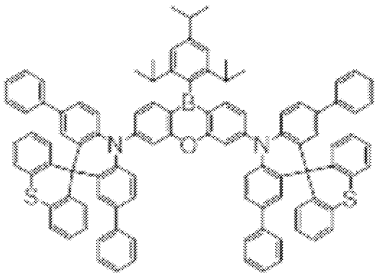
【化１７】



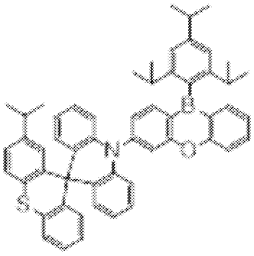
化合物７６



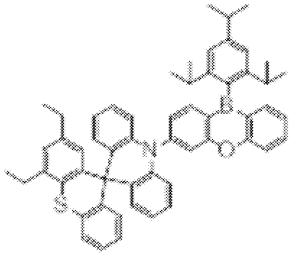
化合物７７



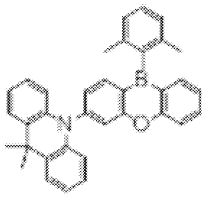
化合物７８



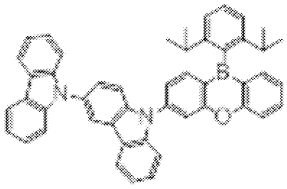
化合物７９



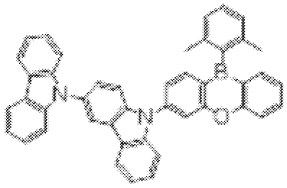
化合物８０



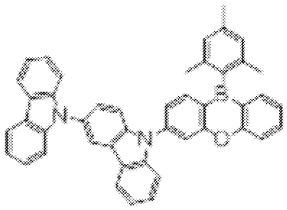
化合物８１



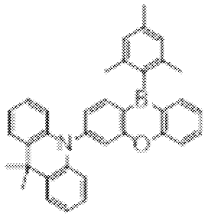
化合物８２



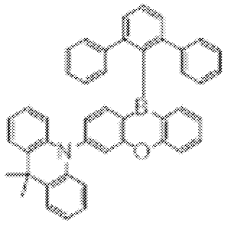
化合物８３



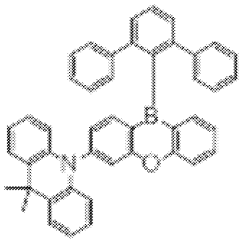
化合物８４



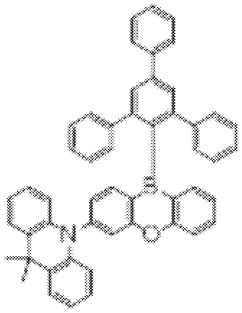
化合物８５



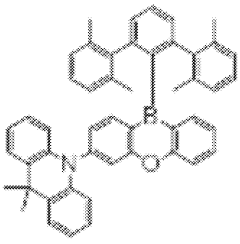
化合物８６



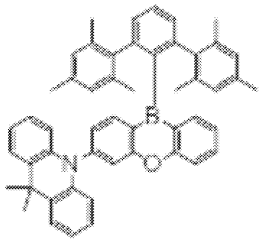
化合物８７



化合物８８



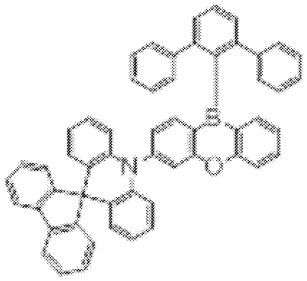
化合物８９



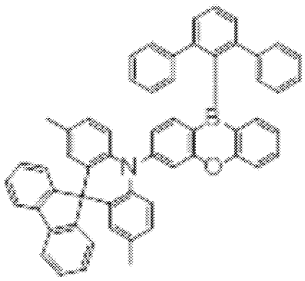
化合物９０

【００３２】

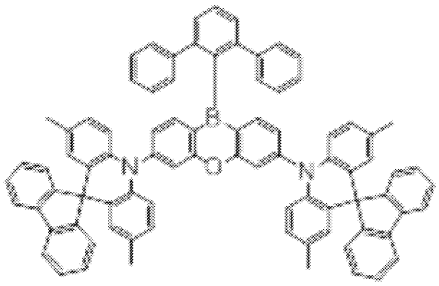
【化１８】



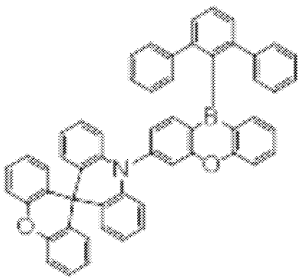
化合物９１



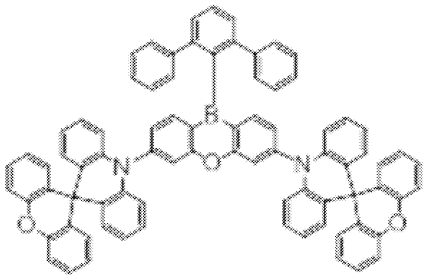
化合物９２



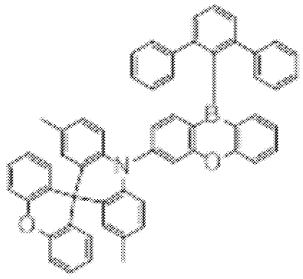
化合物９３



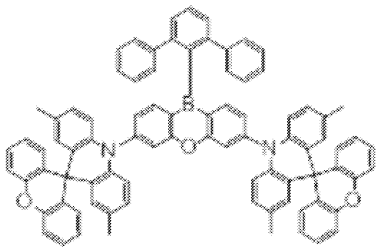
化合物９４



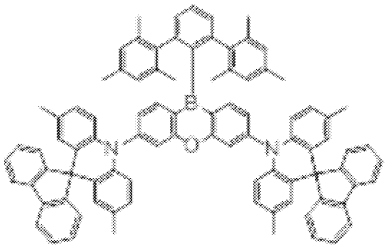
化合物９５



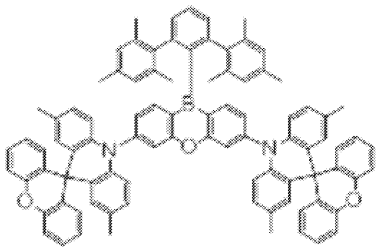
化合物９６



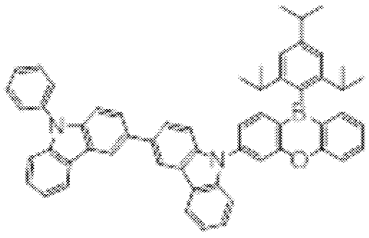
化合物９７



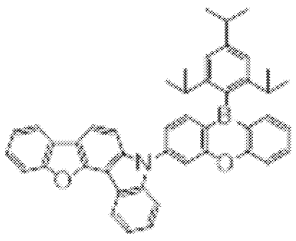
化合物９８



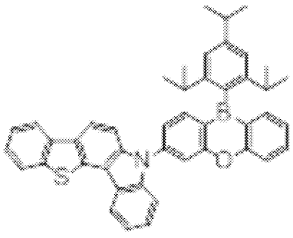
化合物９９



化合物１００



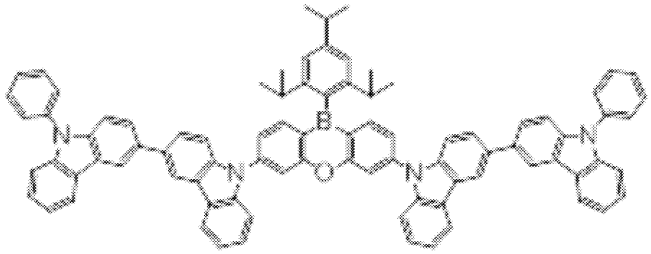
化合物１０１



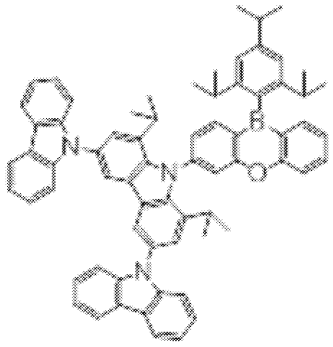
化合物１０２

【００３３】

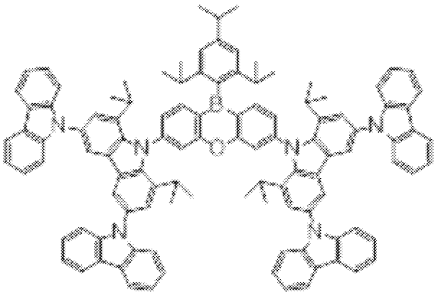
【化１９】



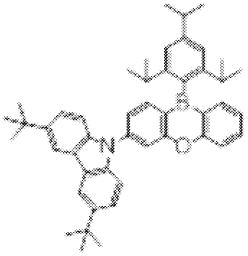
化合物１０３



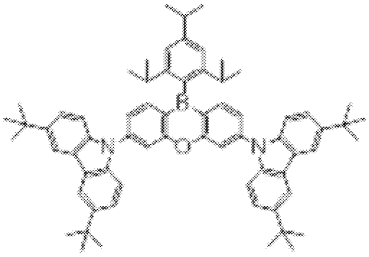
化合物１０４



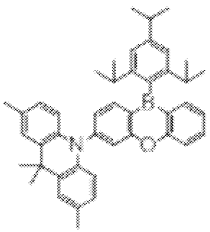
化合物１０５



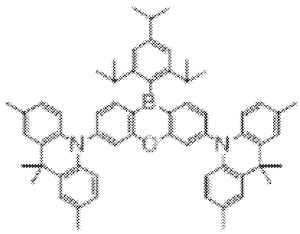
化合物１０６



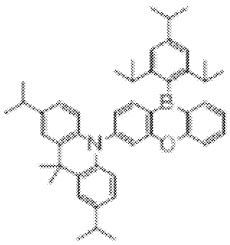
化合物１０７



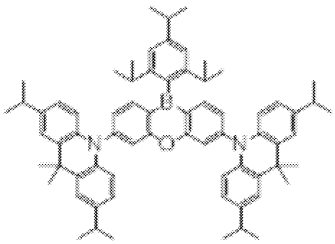
化合物１０８



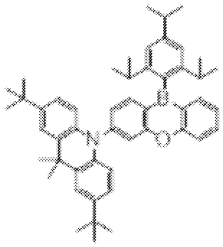
化合物１０９



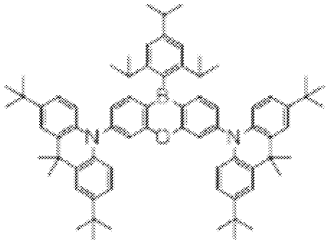
化合物１１０



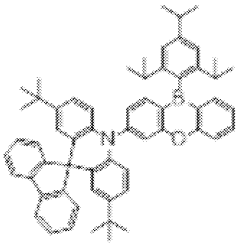
化合物１１１



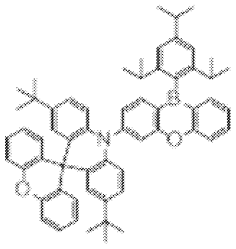
化合物１１２



化合物１１３



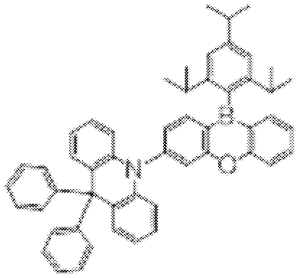
化合物１１４



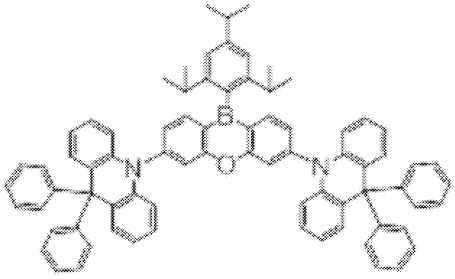
化合物１１５

【００３４】

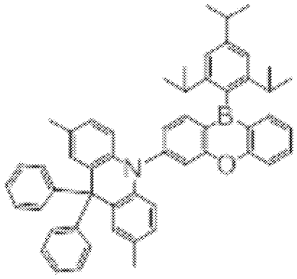
【化２０】



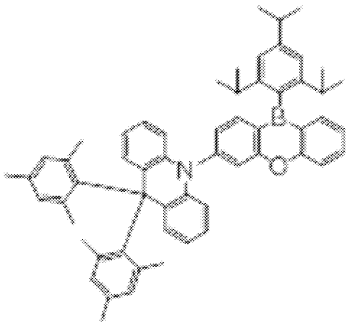
化合物１１６



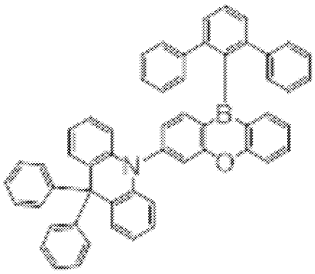
化合物１１７



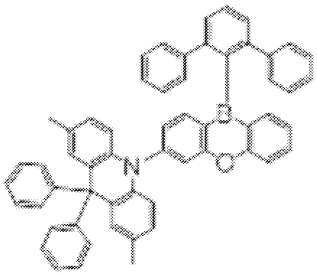
化合物１１８



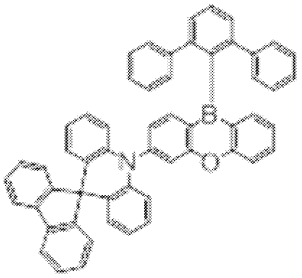
化合物１１９



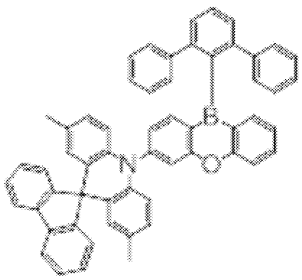
化合物１２０



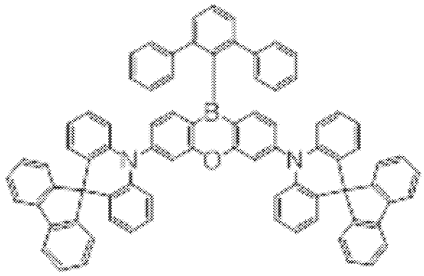
化合物１２１



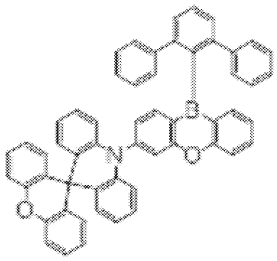
化合物１２２



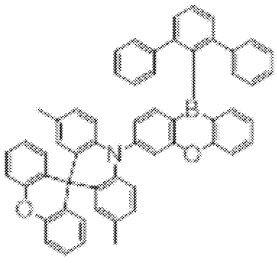
化合物１２３



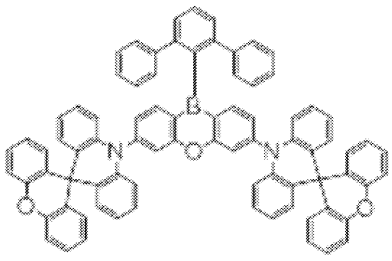
化合物１２４



化合物１２５



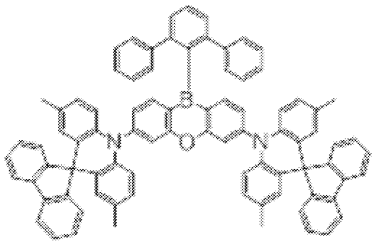
化合物１２６



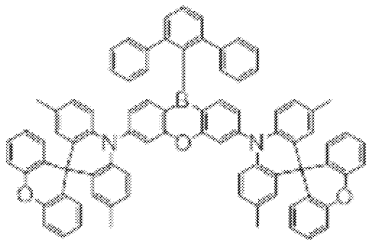
化合物１２７

【００３５】

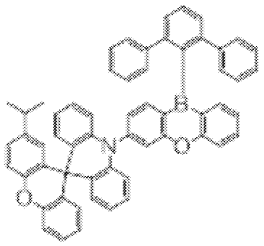
【化２１】



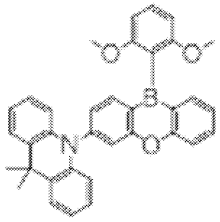
化合物１２８



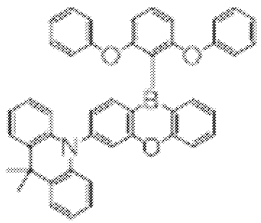
化合物１２９



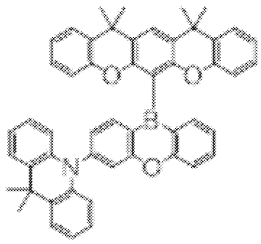
化合物１３０



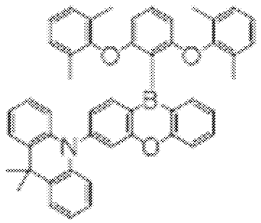
化合物１３１



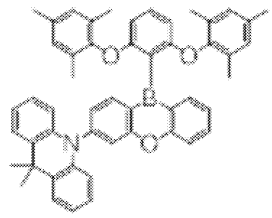
化合物１３２



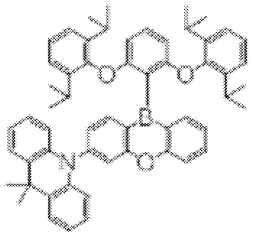
化合物１３３



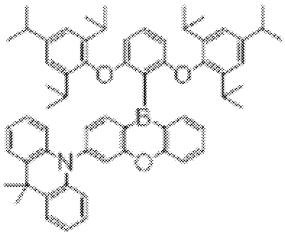
化合物１３４



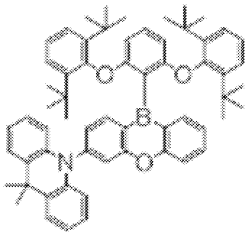
化合物１３５



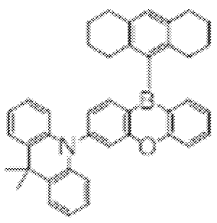
化合物１３６



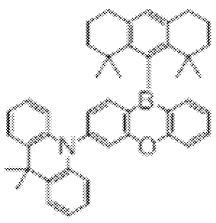
化合物１３７



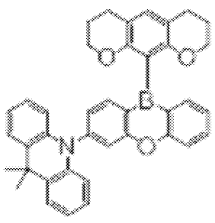
化合物１３８



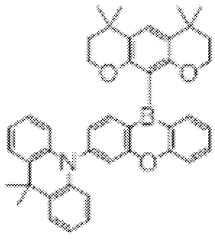
化合物１３９



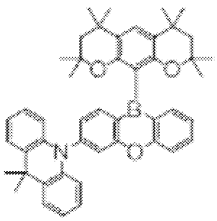
化合物１４０



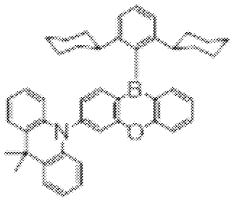
化合物１４１



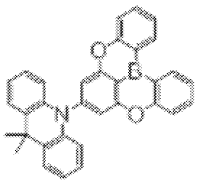
化合物１４２



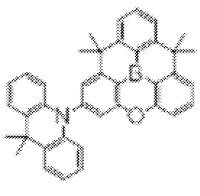
化合物１４３



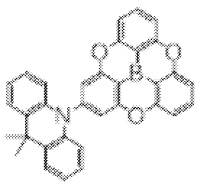
化合物１４４



化合物１４５



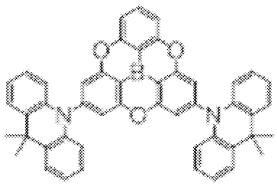
化合物１４６



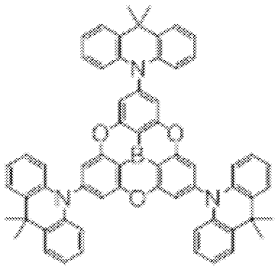
化合物１４７

【００３６】

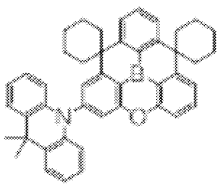
【化２２】



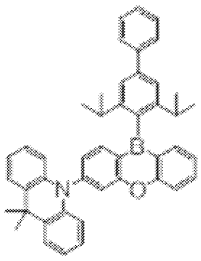
化合物１４８



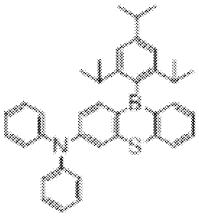
化合物１４９



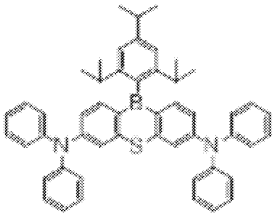
化合物１５０



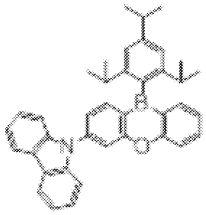
化合物１５１



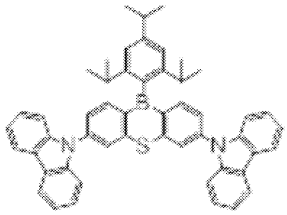
化合物１５２



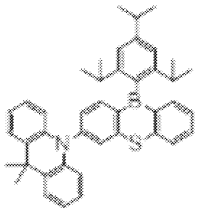
化合物１５３



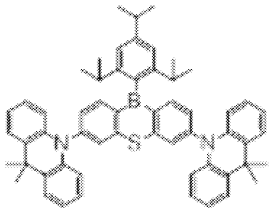
化合物１５４



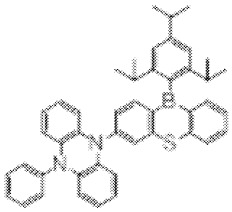
化合物１５５



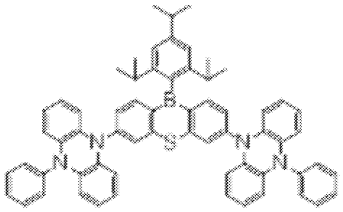
化合物１５６



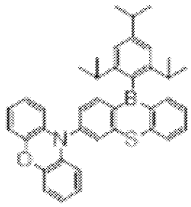
化合物１５７



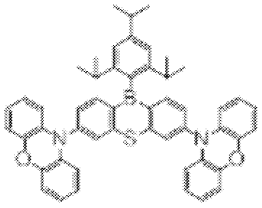
化合物１５８



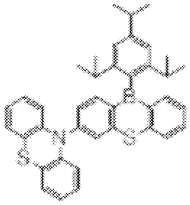
化合物１５９



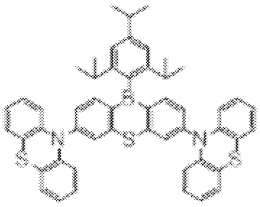
化合物１６０



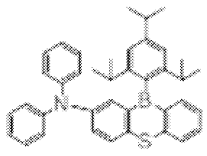
化合物１６１



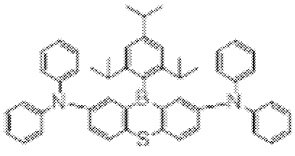
化合物１６２



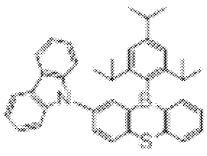
化合物１６３



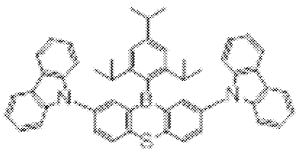
化合物１６４



化合物１６５



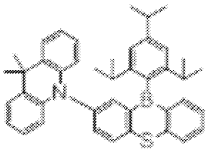
化合物１６６



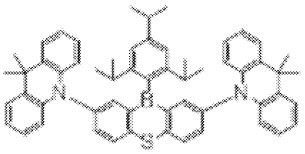
化合物１６７

【００３７】

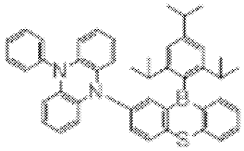
【化２３】



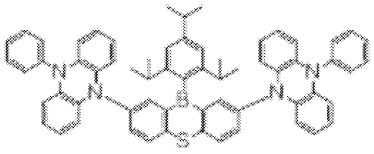
化合物１６８



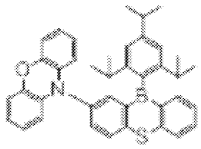
化合物１６９



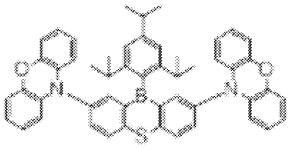
化合物１７０



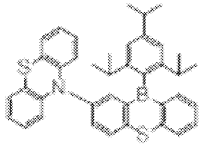
化合物１７１



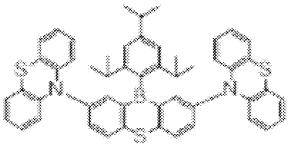
化合物１７２



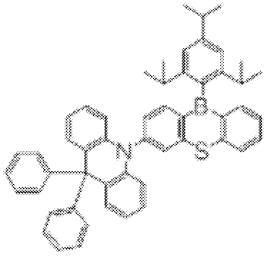
化合物１７３



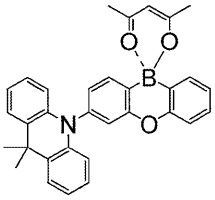
化合物１７４



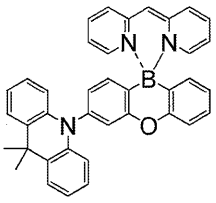
化合物１７５



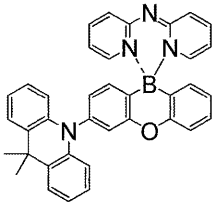
化合物１７６



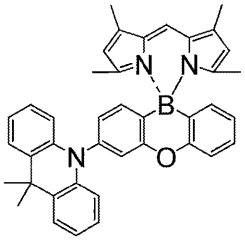
化合物１７７



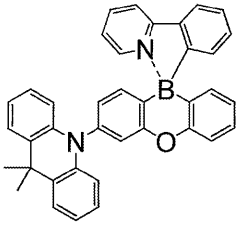
化合物１７８



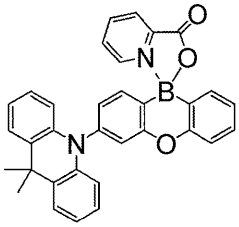
化合物１７９



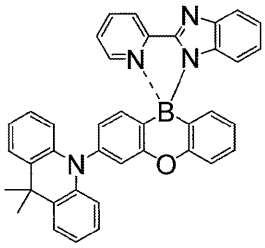
化合物１８０



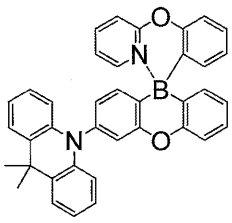
化合物１８１



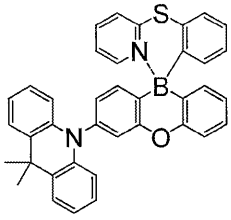
化合物１８２



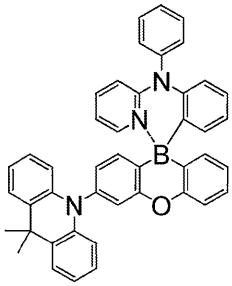
化合物１８３



化合物１８４



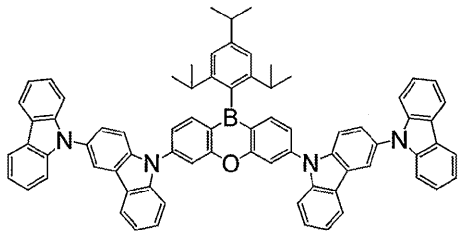
化合物１８５



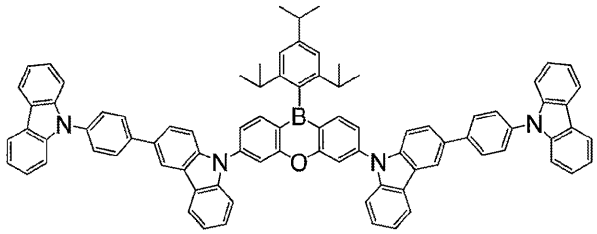
化合物１８６

【００３８】

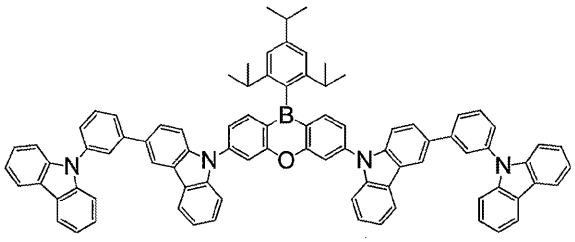
【化２４】



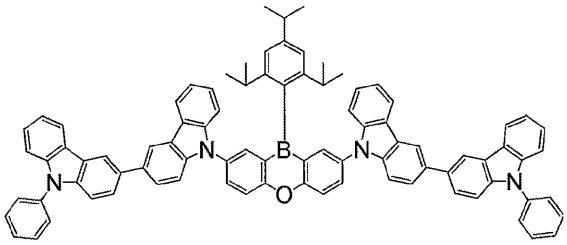
化合物１８７



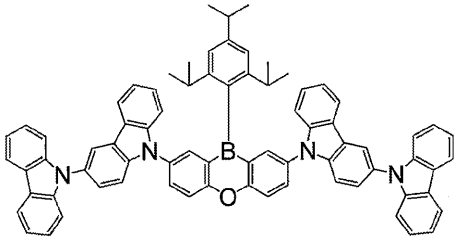
化合物１８８



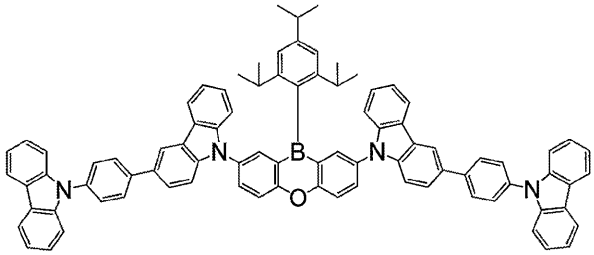
化合物１８９



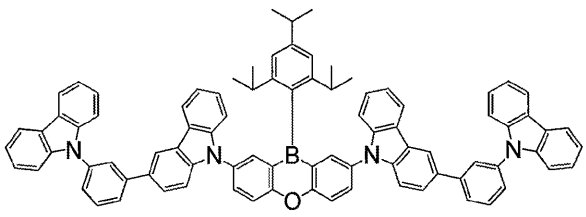
化合物１９０



化合物１９１



化合物１９２



化合物１９３

【００３９】

一般式（１）で表される化合物の分子量は、例えば一般式（１）で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、１５００以下であることが好ましく、１２００以下であることがより好ましく、１０００以下であることがさらに好ましく、８００以下であることがさらにより好ましい。分子量の下限値は、一般式（１）で表される最小化合物の分子量である。

一般式（１）で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。塗布法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

【００４０】

本発明を応用して、分子内に一般式（１）で表される構造を複数個含む化合物を、発光

材料として用いることも考えられる。

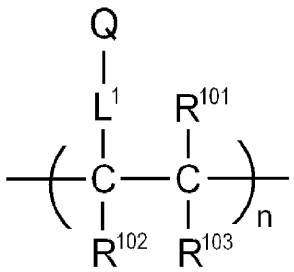
例えば、一般式（１）で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式（１）のR^1～R^9のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式（１）で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料として用いることも考えられる。

【００４１】

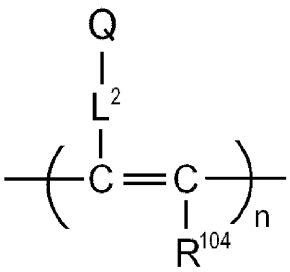
一般式（１）で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式（９）または（１０）で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

【化２５】

一般式（９）



一般式（１０）



【００４２】

一般式（９）または（１０）において、Ｑは一般式（１）で表される構造を含む基を表し、L^1およびL^2は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは０～２０であり、より好ましくは１～１５であり、さらに好ましくは２～１０である。連結基は－X^{11}－L^{11}－で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、X^{11}は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。L^{11}は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数１～１０の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

一般式（９）または（１０）において、R^{101}、R^{102}、R^{103}およびR^{104}は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数１～６の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数１～６の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数１～３の無置換のアルキル基、炭素数１～３の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数１～３の無置換のアルキル基、炭素数１～３の無置換のアルコキシ基である。

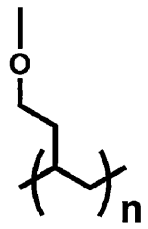
L^1およびL^2で表される連結基は、Ｑを構成する一般式（１）の構造のR^1～R^8のいずれか、一般式（２）のR^{11}～R^{20}のいずれか、一般式（３）の構造のR^{21}～R^{28}のいずれか、一般式（４）の構造のR^{31}～R^{38}のいずれか、一般式（５）の構造のR^{41}～R^{48}のいずれか、一般式（６）の構造のR^{51}～R^{58}のいずれか、一般式（７）の構造のR^{61}～R^{68}のいずれかに結合することができる。１つのＱに対して連結基が２つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成していてもよい。

【００４３】

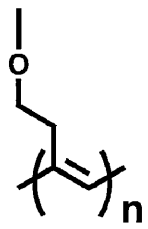
繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式（１１）～（１４）で表される構造を挙げることができる。

【化２６】

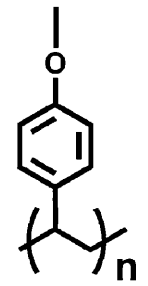
式(11)



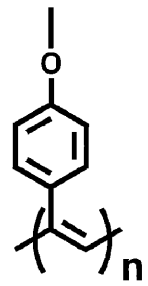
式(12)



式(13)



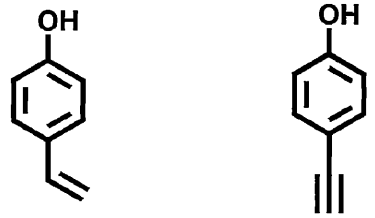
式(14)



【００４４】

これらの式（１１）～（１４）を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式（１）の構造のR^1～R^9のいずれかにヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

【化２７】



【００４５】

分子内に一般式（１）で表される構造を含む重合体は、一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、２種以上であってもよい。一般式（１）で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げることができる。

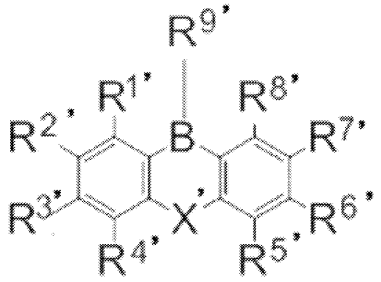
【００４６】

［一般式（１’）で表される化合物の合成方法］

一般式（１）で表される化合物は新規化合物である。

【化２８】

一般式（１’）

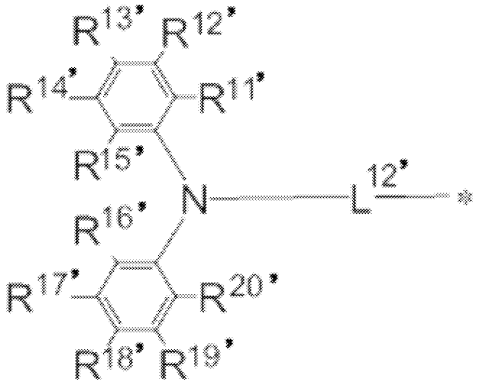


【００４７】

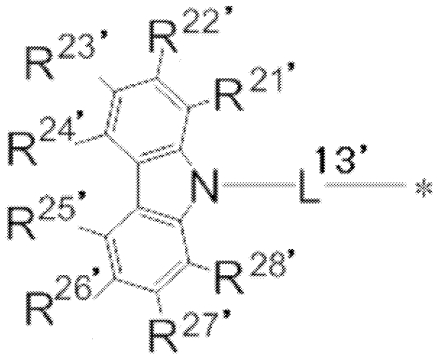
一般式（１’）において、Ｘ’は酸素原子または硫黄原子を表す。$R^{1'}$～$R^{8'}$は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、$R^{1'}$～$R^{8'}$の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２’）～（７’）で表される基である。$R^{1'}$と$R^{2'}$、$R^{2'}$と$R^{3'}$、$R^{3'}$と$R^{4'}$、$R^{5'}$と$R^{6'}$、$R^{6'}$と$R^{7'}$、$R^{7'}$と$R^{8'}$、$R^{8'}$と$R^{9'}$、$R^{9'}$と$R^{1'}$は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。$R^{9'}$は置換基を表す。$R^{9'}$がホウ素原子と単結合を形成していない孤立電子対を有する原子を含むとき、該原子はホウ素原子と配位結合して環状構造を形成していてもよい。

【化２９－１】

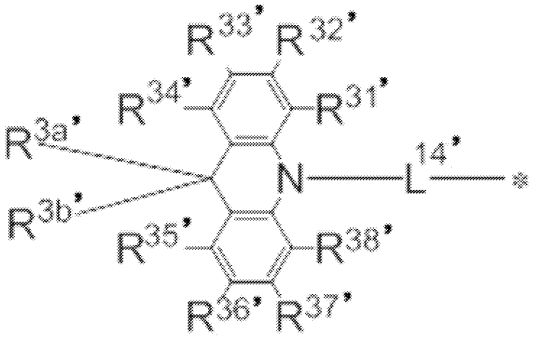
一般式（２’）



一般式（３’）

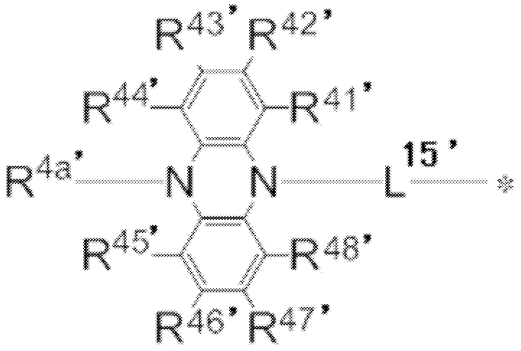


一般式（４’）

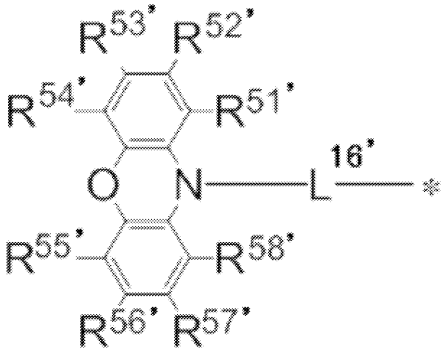


【化２９－２】

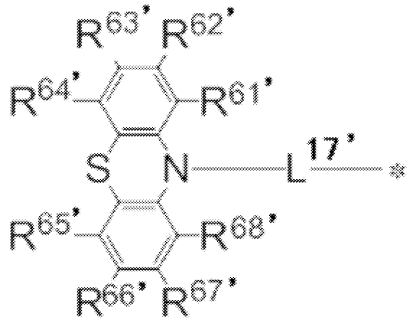
一般式（５’）



一般式（６’）



一般式（７’）



【００４８】

一般式（２’）～（７’）において、$L^{12'}$～$L^{17'}$は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、＊は一般式（１’）におけるベンゼン環への結合部位を表す。$R^{11'}$～$R^{20'}$、$R^{21'}$～$R^{28'}$、$R^{31'}$～$R^{38'}$、$R^{3a'}$、$R^{3b'}$、$R^{41'}$～$R^{48'}$、$R^{4a'}$、$R^{51'}$～$R^{58'}$、$R^{61'}$～$R^{68'}$は、各々独立に水素原子または置換基を表す。$R^{11'}$と$R^{12'}$、$R^{12'}$と$R^{13'}$、$R^{13'}$と$R^{14'}$、$R^{14'}$と$R^{15'}$、$R^{16'}$と$R^{17'}$、$R^{17'}$と$R^{18'}$、$R^{18'}$と$R^{19'}$、$R^{19'}$と$R^{20'}$、$R^{21'}$と$R^{22'}$、$R^{22'}$と$R^{23'}$、$R^{23'}$と$R^{24'}$、$R^{24'}$と$R^{25'}$、$R^{25'}$と$R^{26'}$、$R^{26'}$と$R^{27'}$、$R^{27'}$と$R^{28'}$、$R^{31'}$と$R^{32'}$、$R^{32'}$と$R^{33'}$、$R^{33'}$と$R^{34'}$、$R^{35'}$と$R^{36'}$、$R^{36'}$と$R^{37'}$、$R^{37'}$と$R^{38'}$、$R^{3a'}$と$R^{3b'}$、$R^{41'}$と$R^{42'}$、$R^{42'}$と$R^{43'}$、$R^{43'}$と$R^{44'}$、$R^{45'}$と$R^{46'}$、$R^{46'}$と$R^{47'}$、$R^{47'}$と$R^{48'}$、$R^{51'}$と$R^{52'}$、$R^{52'}$と$R^{53'}$、$R^{53'}$と$R^{54'}$、$R^{55'}$と$R^{56'}$、$R^{56'}$と$R^{57'}$、$R^{57'}$と$R^{58'}$、$R^{61'}$と$R^{62'}$、$R^{62'}$と$R^{63'}$、$R^{63'}$と$R^{64'}$、$R^{65'}$と$R^{66'}$、$R^{66'}$と$R^{67'}$、$R^{67'}$と$R^{68'}$はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

一般式（１’）における$R^{1'}$～$R^{8'}$と、一般式（２’）～（７’）における$R^{11'}$～

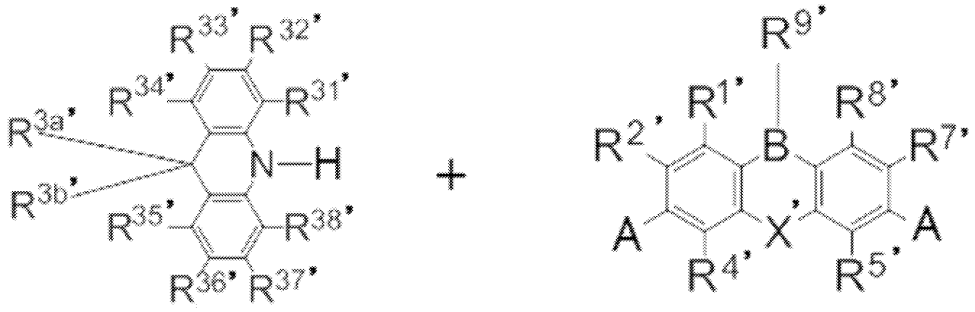
R^{20}’、R^{21}’～R^{28}’、R^{31}’～R^{38}’、R^{3a}’、R^{3b}’、R^{41}’～R^{48}’、R^{4a}’、R^{51}’～R^{58}’、R^{61}’～R^{68}’の説明と好ましい範囲については、一般式（１）で表される化合物の説明を参照することができる。

【００４９】

［一般式（１’）で表される化合物の合成方法］

一般式（１’）で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、一般式（１’）のR^{3}’とR^{6}’が一般式（４’）で表される基である化合物は、以下の２つの化合物を反応させることにより合成することが可能である。

【化３０】



【００５０】

上記の反応式におけるR^{1}’、R^{2}’、R^{4}’、R^{5}’、R^{7}’～R^{9}’、R^{31}’～R^{38}’、R^{3a}’、R^{3b}’の説明については、一般式（１’）における対応する記載を参照することができる。Ａはハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

上記の反応は、公知の反応を応用したものであり、公知の反応条件を適宜選択して用いることができる。上記の反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式（１’）で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

【００５１】

［有機発光素子］

本発明の一般式（１）で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式（１）で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。一般式（１）で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料（遅延蛍光体）が含まれている。すなわち本発明は、一般式（１）で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式（１）で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式（１）で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下のようになる。

【００５２】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは２５％であり、残り７５％は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項－三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクト

ロルミネッセンス素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ項間交差され蛍光を放射する。このとき、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差により、生じる光の寿命（発光寿命）は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いれば、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は２５％しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を２５％以上に引き上げることが可能となる。１００℃未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で充分に励起三重項状態から励起一重項状態への項間交差が生じて遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

【００５３】

本発明の一般式（１）で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子（有機ＰＬ素子）や有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）などの優れた有機発光素子を提供することができる。このとき、本発明の一般式（１）で表される化合物は、いわゆるアシストドーパントとして、発光層に含まれる他の発光材料の発光をアシストする機能を有するものであってもよい。すなわち、発光層に含まれる本発明の一般式（１）で表される化合物は、発光層に含まれるホスト材料の最低励起一重項エネルギー準位と発光層に含まれる他の発光材料の最低励起一重項エネルギー準位の間の最低励起一重項エネルギー準位を有するものであってもよい。

有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に１層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図１に示す。図１において、１は基板、２は陽極、３は正孔注入層、４は正孔輸送層、５は発光層、６は電子輸送層、７は陰極を表わす。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

【００５４】

（基板）

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

【００５５】

（陽極）

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４ｅＶ以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはＡｕ等の金属、ＣｕＩ、インジウムチンオキシド（ＩＴＯ）、SnO_2、ＺｎＯ等の導電性透明材料が挙げられる。また、ＩＤＩＸＯ（In_2O_3－ＺｎＯ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（１００μｍ以上程度）、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性

化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常１０～１０００ｎｍ、好ましくは１０～２００ｎｍの範囲で選ばれる。

【００５６】

（陰極）

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（４ｅＶ以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常１０ｎｍ～５μｍ、好ましくは５０～２００ｎｍの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【００５７】

（発光層）

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式（１）で表される本発明の化合物群から選ばれる１種または２種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は０．１重量％以上であることが好ましく、１重量％以上であることがより好ましく、また、５０重量％以下であることが好ましく、２０重量％以下であることがより好ましく、１０重量％以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波

長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

【００５８】

（注入層）

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【００５９】

（阻止層）

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子もしくは正孔）および／または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【００６０】

（正孔阻止層）

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【００６１】

（電子阻止層）

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【００６２】

（励起子阻止層）

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

【００６３】

（正孔輸送層）

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料として

は例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第３級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第３級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【００６４】

（電子輸送層）

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【００６５】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式（１）で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式（１）で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式（１）で表される化合物は、同一であっても異なっていてもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式（１）で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

【００６６】

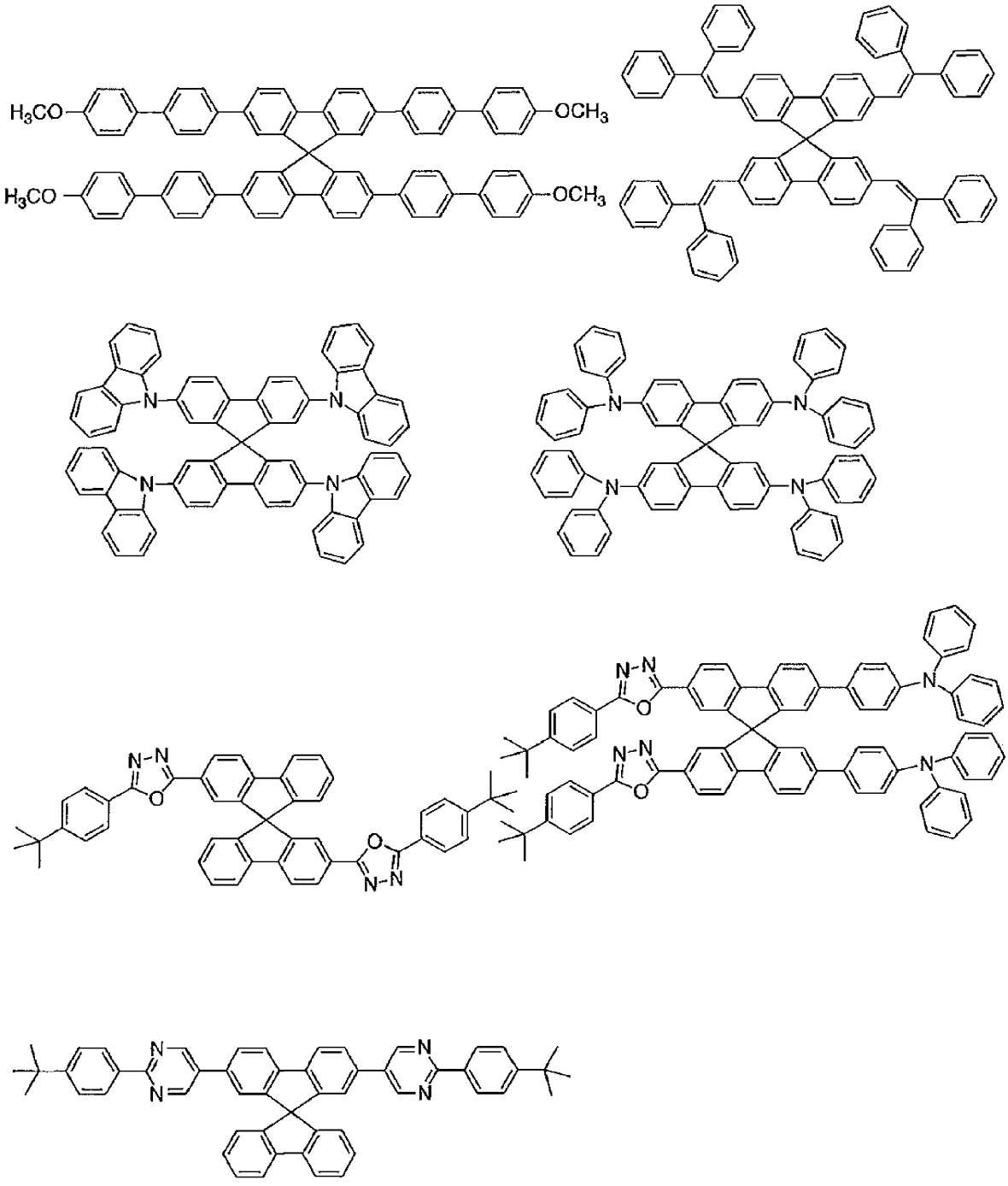
以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるＲ、R_1～R_{10}は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎは３～５の整数を表す。

【００６７】

まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

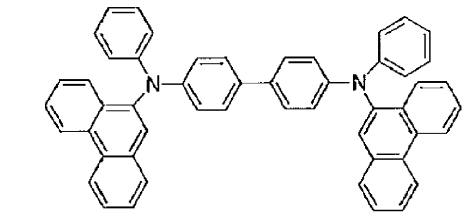
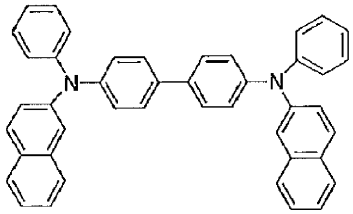
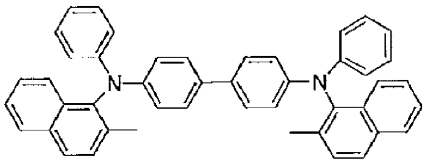
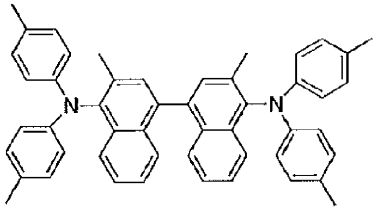
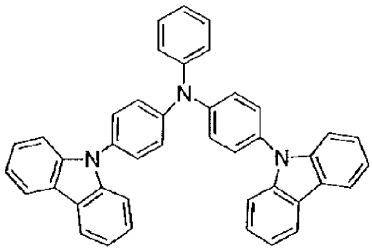
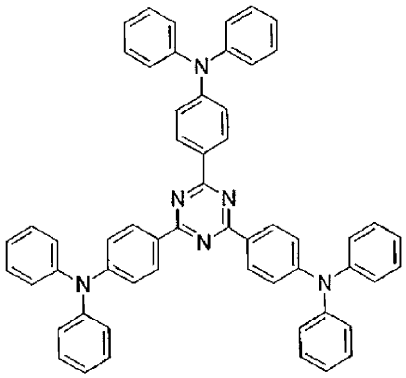
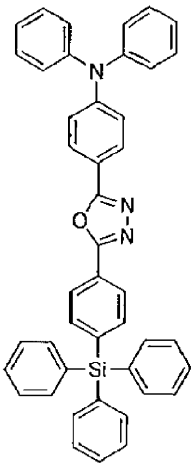
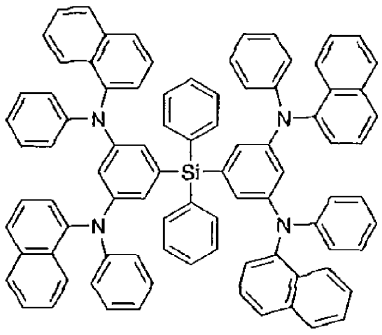
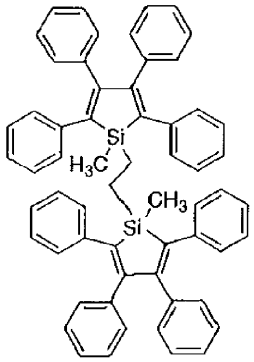
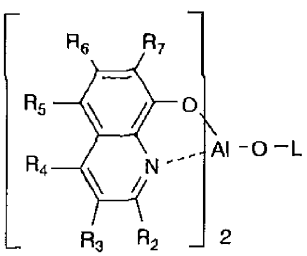
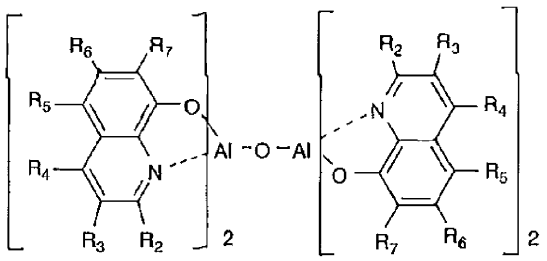
【００６８】

【化３１】



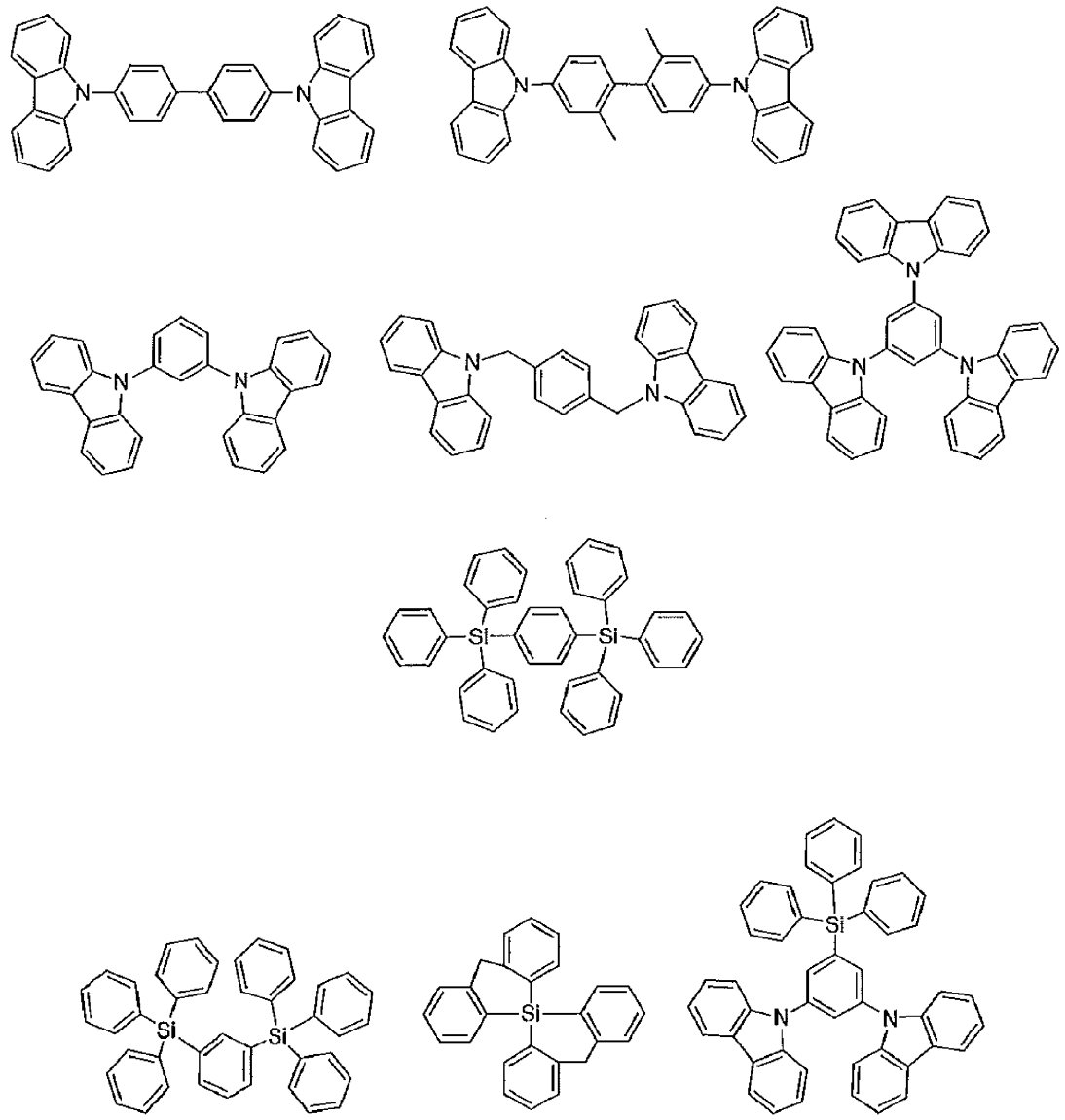
【００６９】

【化３２】

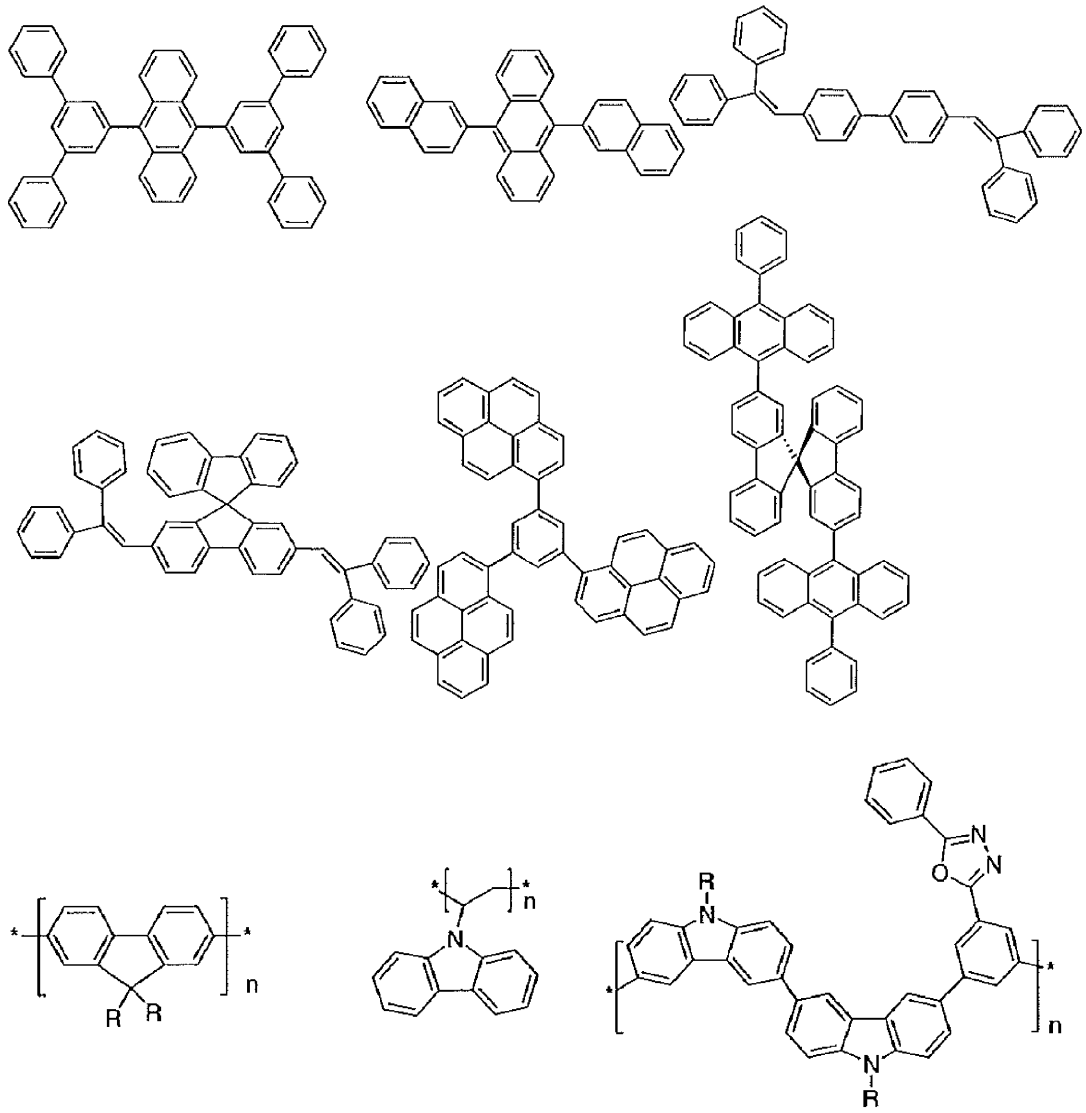
【００７０】

【化３３】



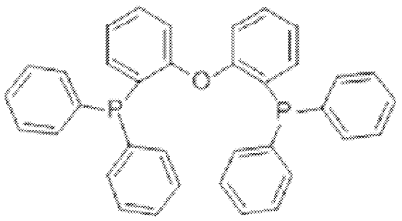
【００７１】

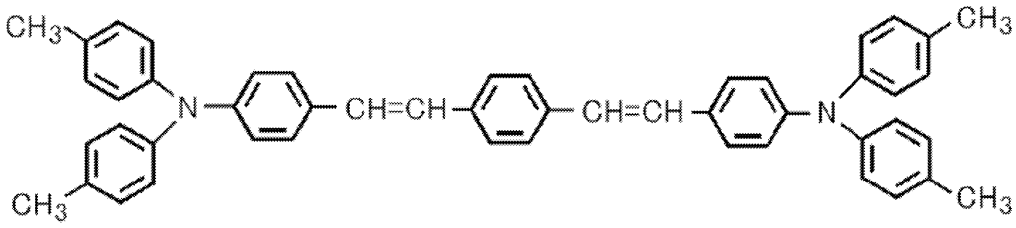
【化３４】

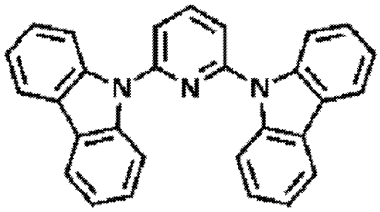


【００７２】

【化３５】





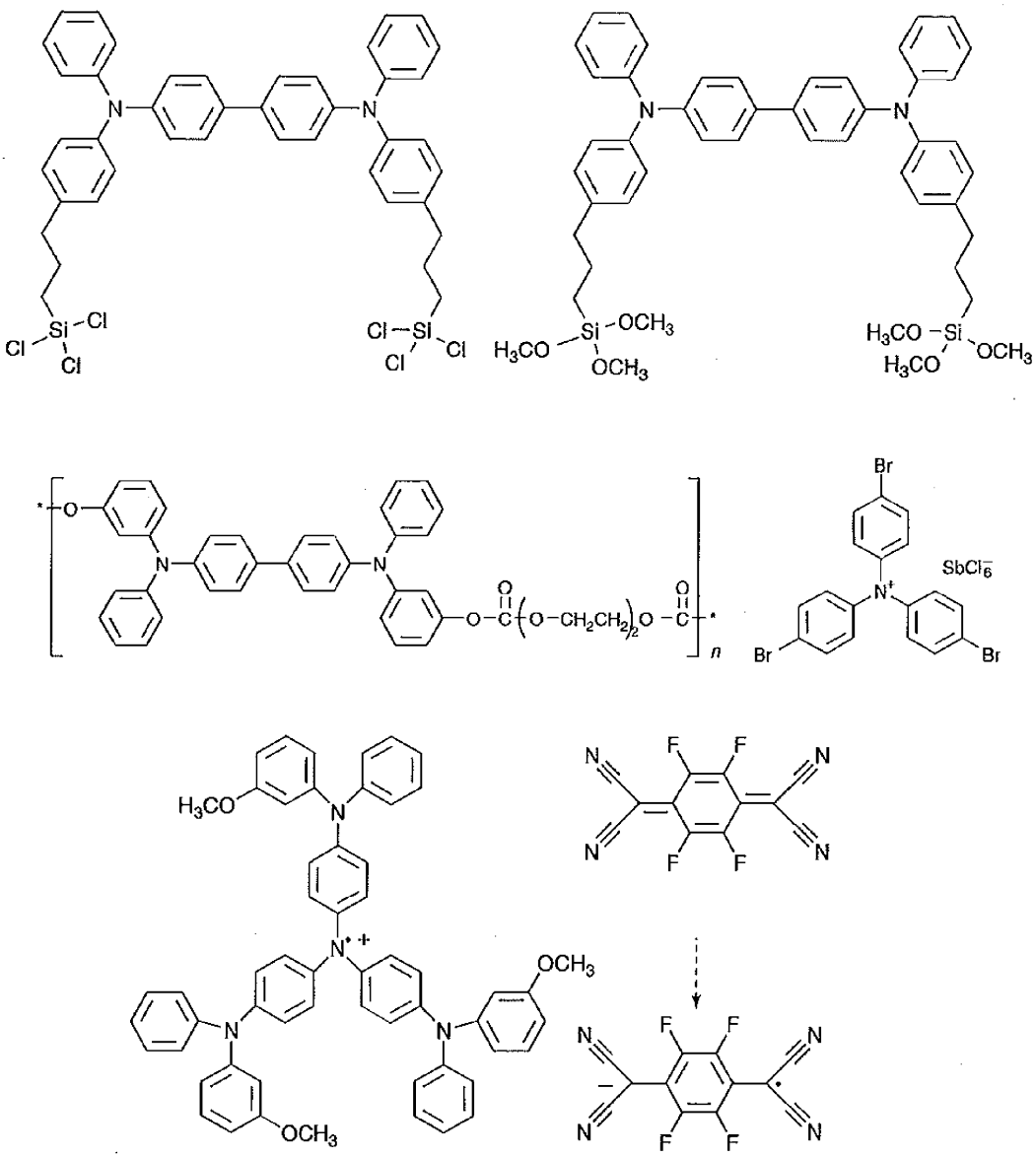


【００７３】

次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【００７４】

【化３６】

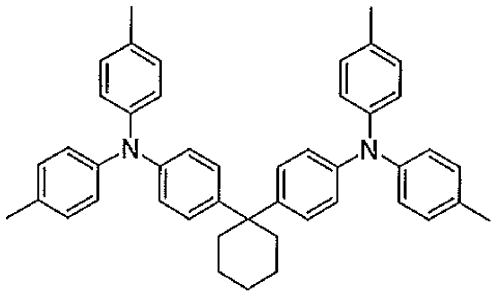


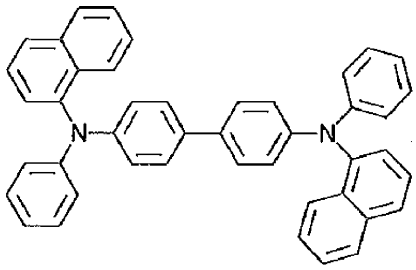
【００７５】

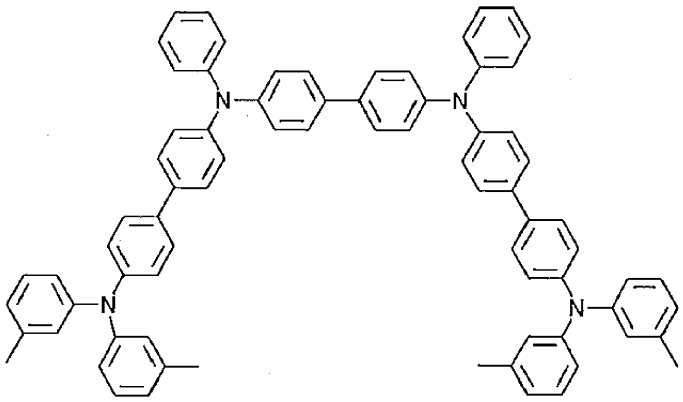
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

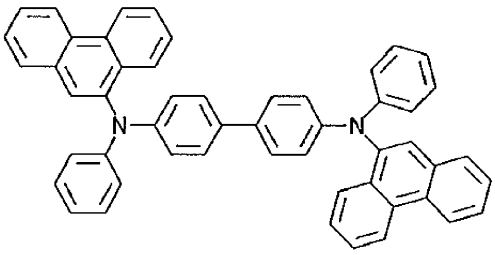
【００７６】

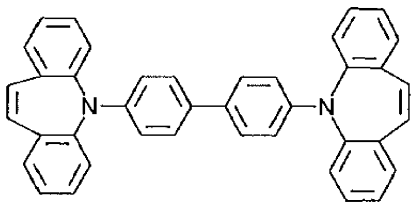
【化３７】





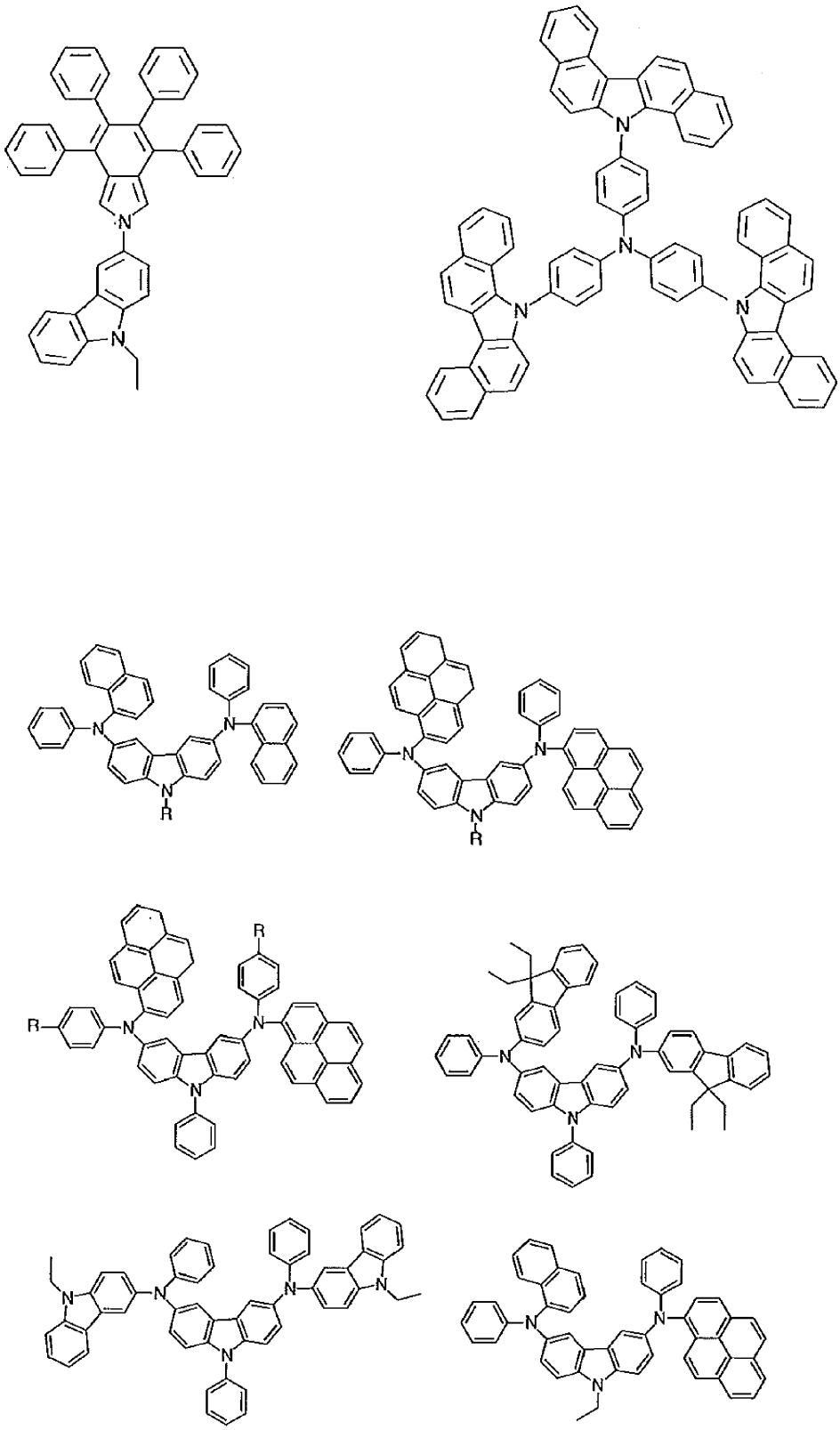






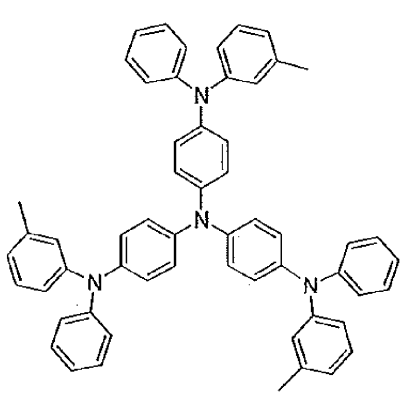
【００７７】

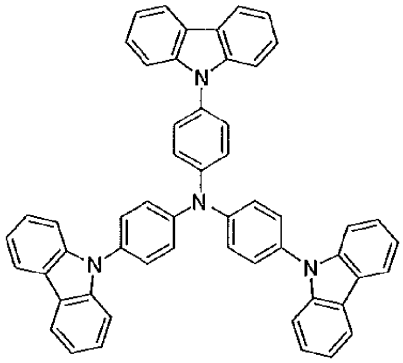
【化３８】

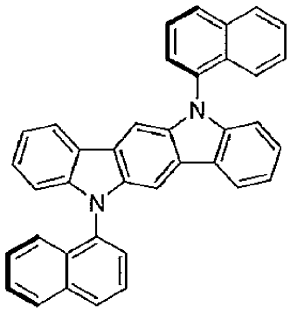


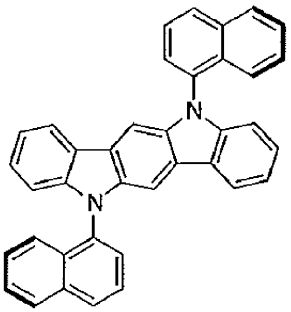
【００７８】

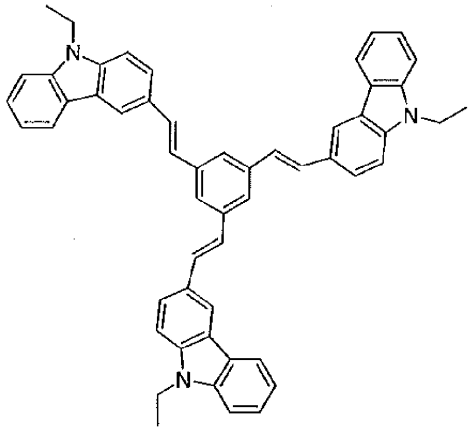
【化３９】

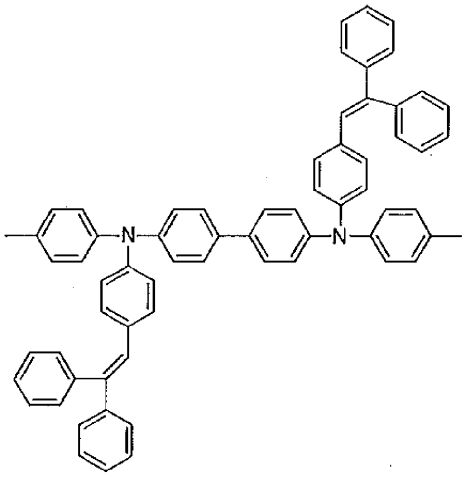






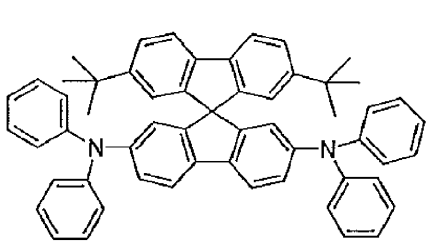


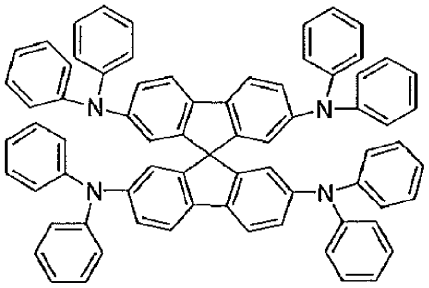


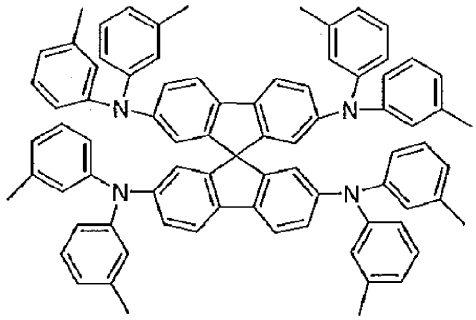


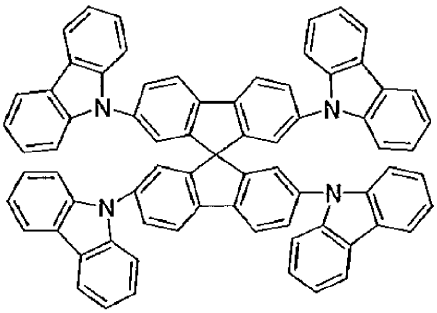
【００７９】

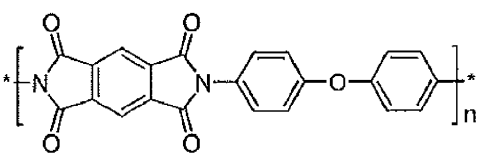
【化４０】

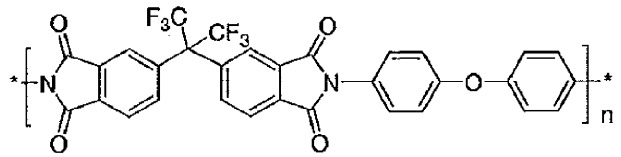


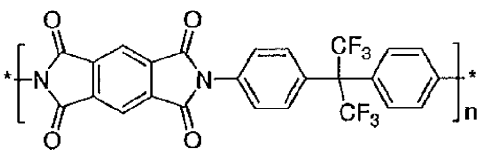


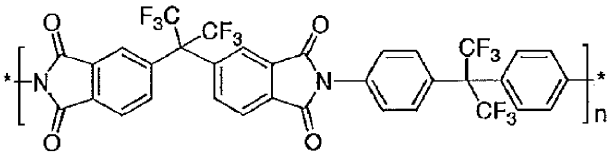






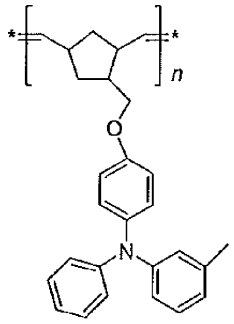


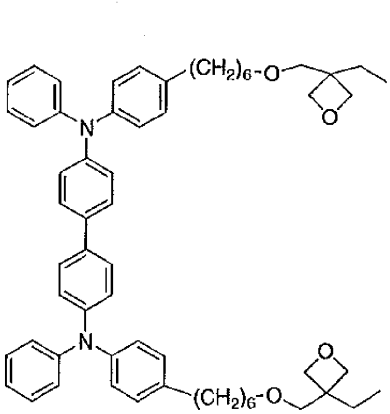


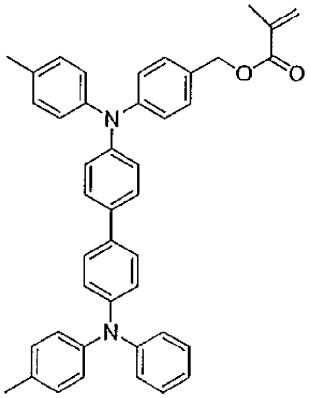


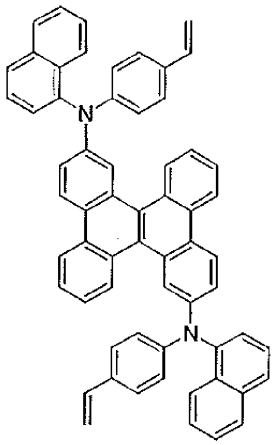
【００８０】

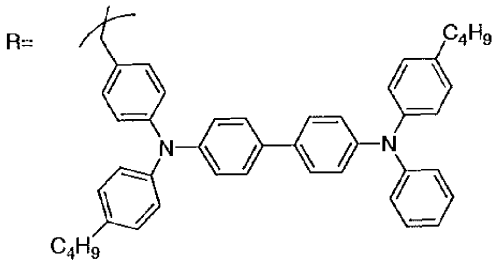
【化４１】





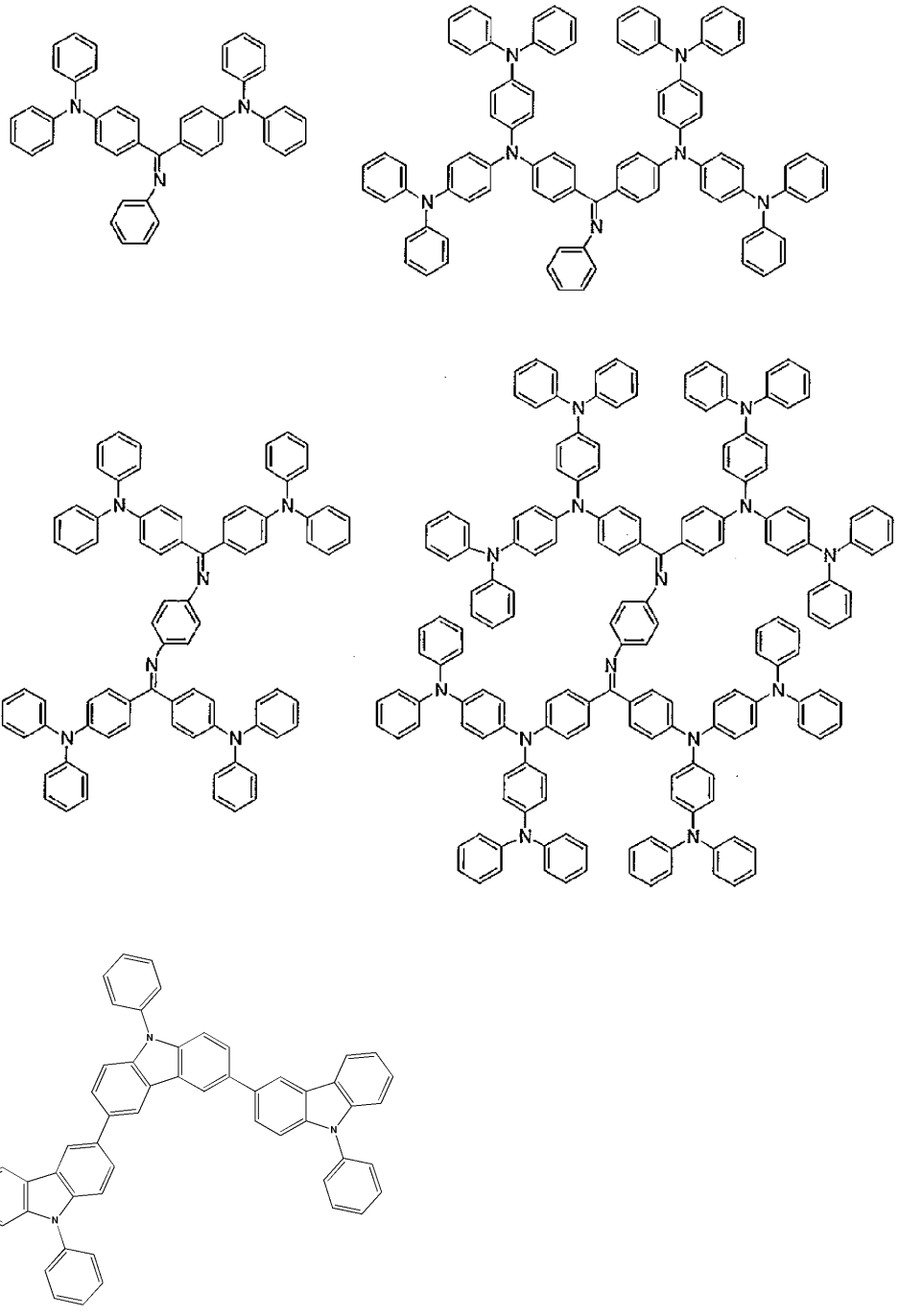






【００８１】

【化４２】

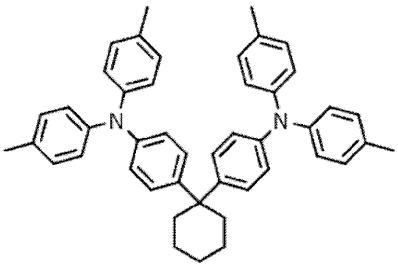


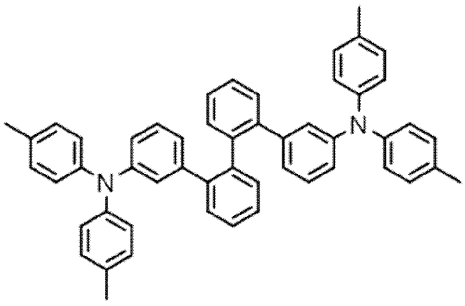
【００８２】

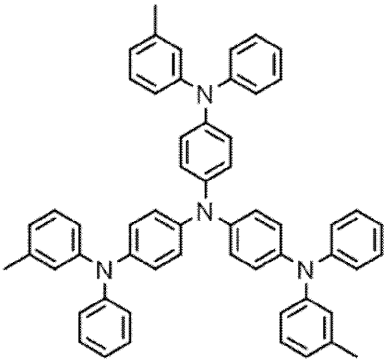
次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

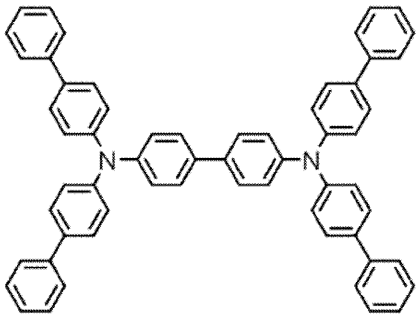
【００８３】

【化４３】







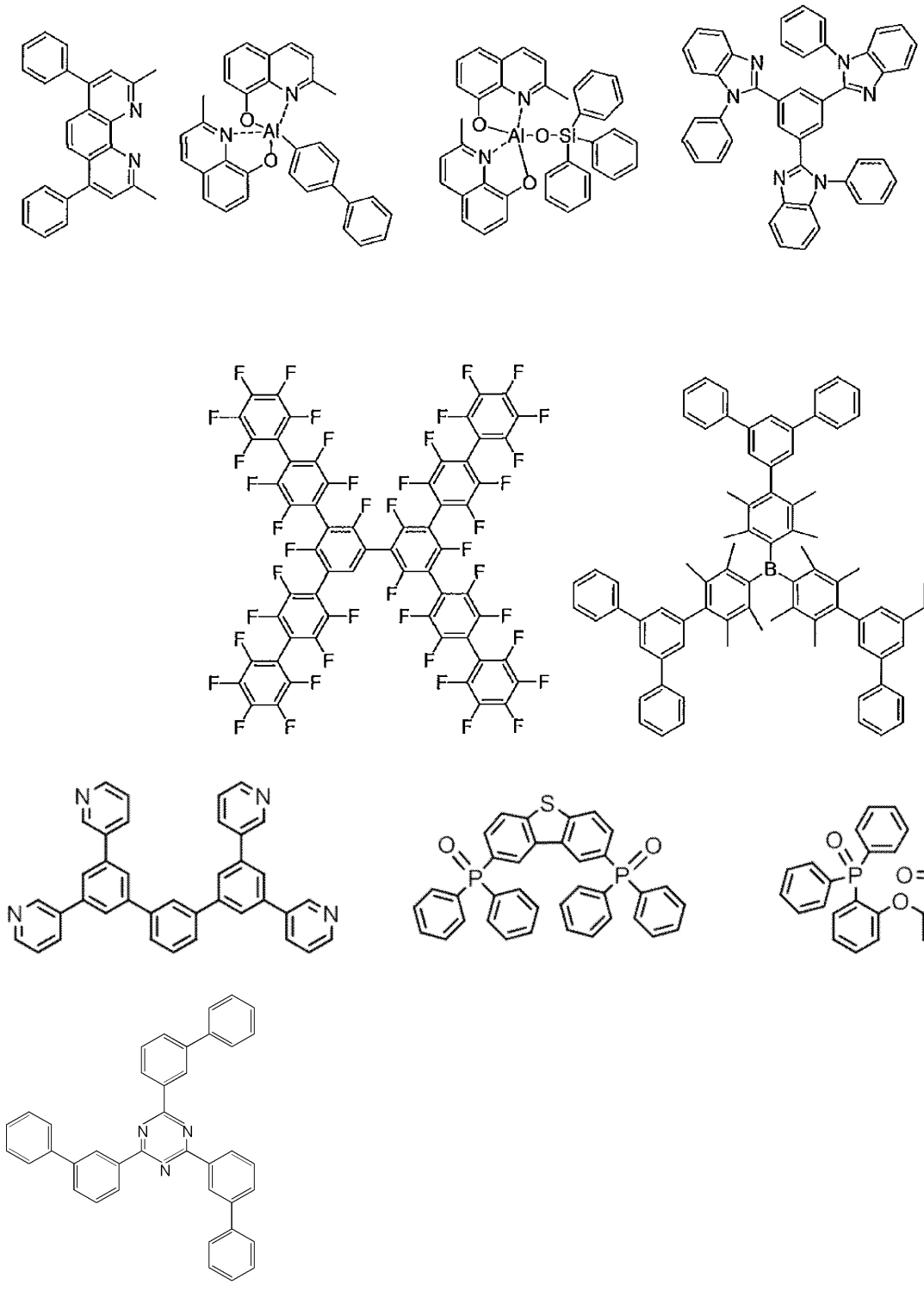


【００８４】

次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【００８５】

【化４４】

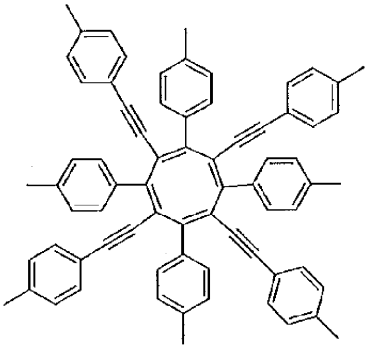


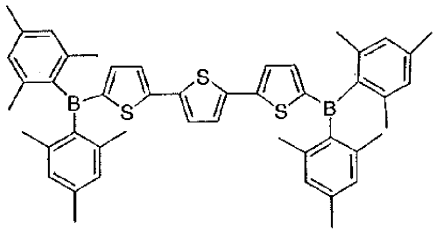
【００８６】

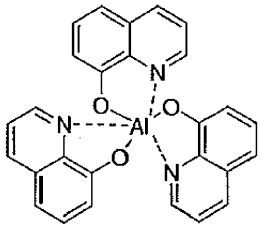
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

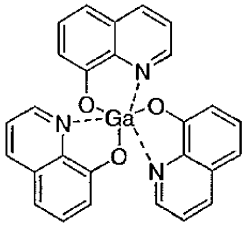
【００８７】

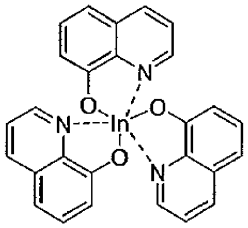
【化４５】

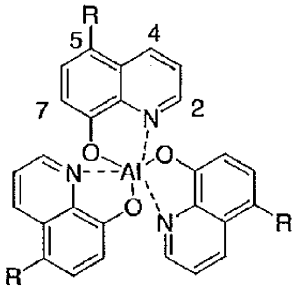


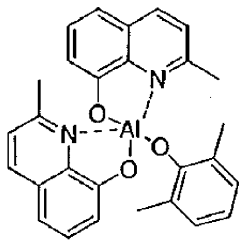


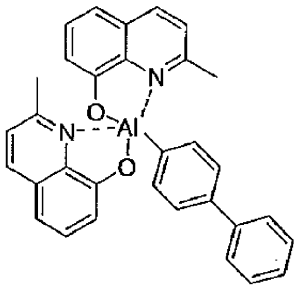


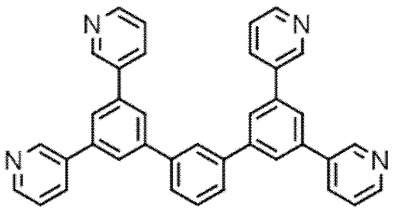


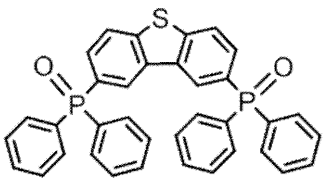


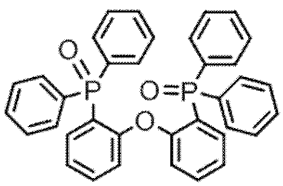






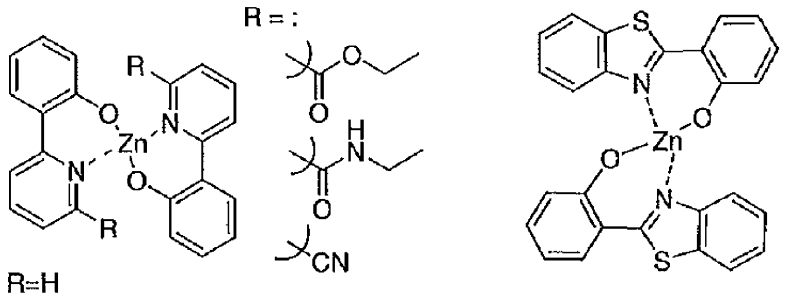


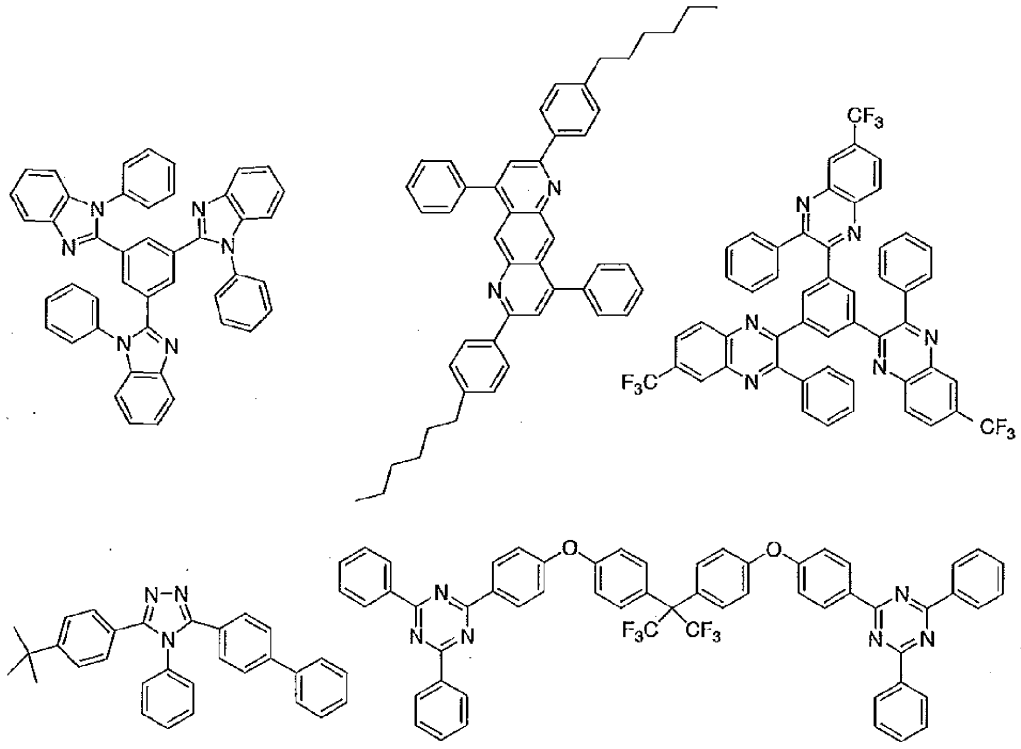




【００８８】

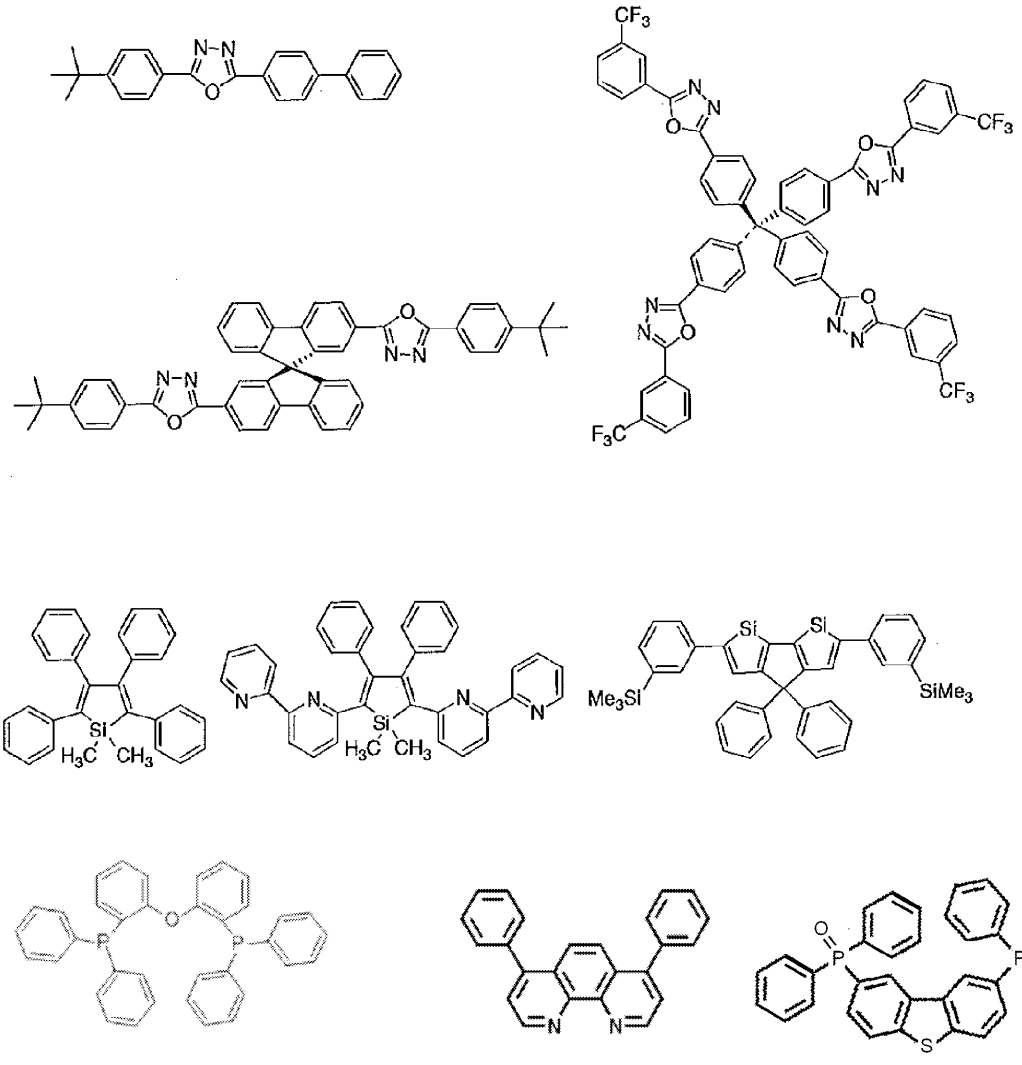
【化４６】





【００８９】

【化４７】

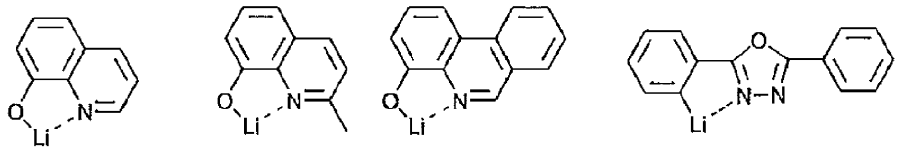


【００９０】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【００９１】

【化４８】

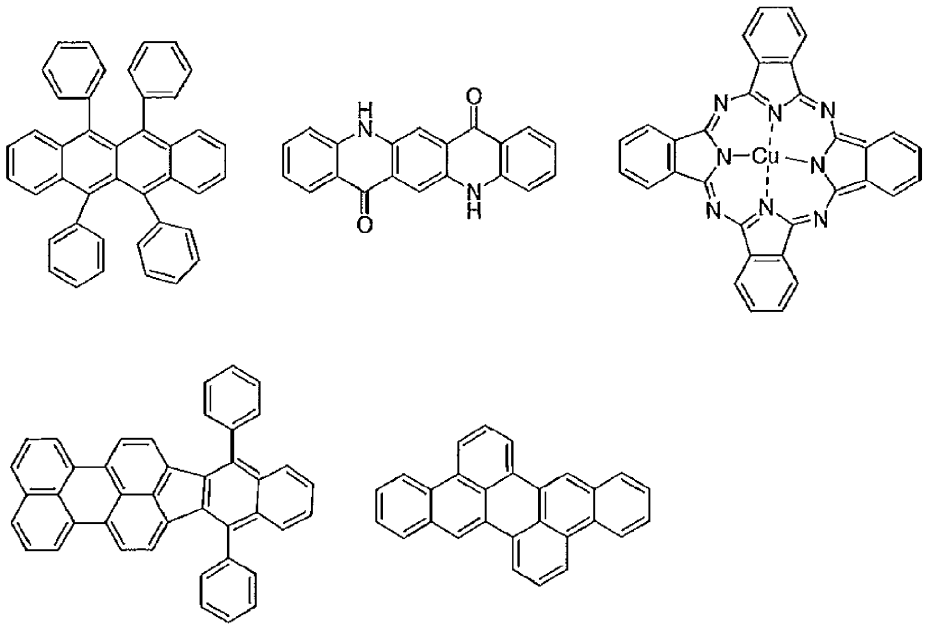


【００９２】

さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

【００９３】

【化４９】



【００９４】

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

【００９５】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がＸ－Ｙマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式（１）で表される化合物を含有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ＥＬディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

【実施例】

【００９６】

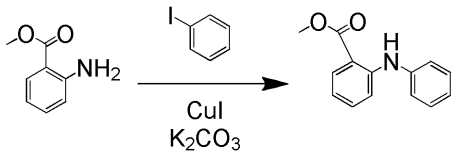
以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【００９７】

［中間体の合成］

実施例の各化合物を合成するための中間体を以下のようにして合成した。

（中間体１ａの合成）
【化５０】

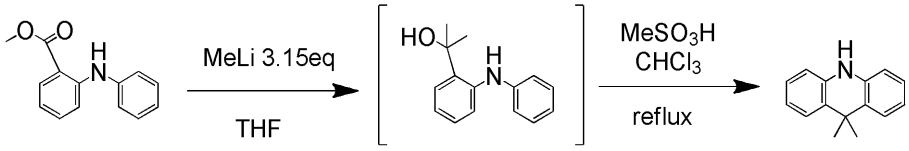


１ａ

【００９８】
アントラニル酸メチル（３４９．２ｇ，２３１０ｍｍｏｌ）、ヨードベンゼン（４２８．４ｇ，２１００ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（３４８．３ｇ，２５２０ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅（２０．０ｇ，１０５ｍｍｏｌ）を三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１８０℃で加熱撹拌した。

反応終了後、この混合物を室温まで冷却し、ヘキサン５００ｍｌで希釈し、セライトを用いて濾過した。得られたろ液を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝８：２の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、得られたフラクションを真空乾燥した。これにより、目的物の淡黄色オイル状液体（中間体１ａ）を収量４２７．５ｇ、収率９０％で得た。

【００９９】
（中間体１ｂの合成）
【化５１】



１ａ　　１ｂ

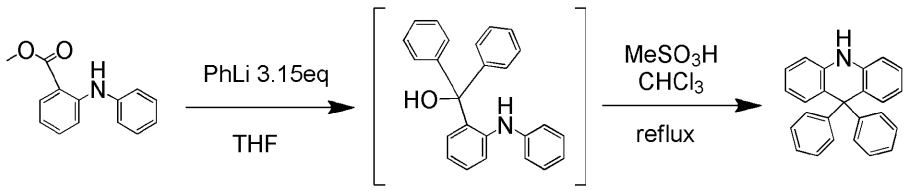
【０１００】
中間体１ａ（１０９．０８ｇ，４８０ｍｍｏｌ）、脱水テトラヒドロフラン９６０ｍｌを三口フラスコに入れ、－４０℃に冷却した。この溶液に、メタンガスの発生に注意しつつ、メチルリチウムの３．０Ｍジエトキメタン溶液（５０４ｍｌ，１５１２ｍｍｏｌ）を３０分かけて滴下した。その後、この混合物を０℃で１時間撹拌し、次いで室温で一晩撹拌した。その後、０℃に冷却した混合物に、慎重にメタノールを滴下して残存メチルリチウムを失活させた。

この混合物を濃縮した後、ジクロロメタンで希釈して溶液を得た。この溶液を、分液ロートを用いて水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、溶液を濾過した後、濃縮し、真空乾燥（６０℃、６ｈ）を行ってオイル状液体を得た。このオイル状液体を三口フラスコに入れ、クロロホルム９６０ｍｌ、メタンスルホン酸６２．３ｍｌを加えて、窒素雰囲気下、３時間還流させた。

この混合物を室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて慎重に中和し、分液ロートを用いてクロロホルムによる抽出を行った。得られた抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝１：１の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物をトルエンとヘキサンの混合溶媒（１：５ｍｌ／ｇ）で再結晶した。これにより、目的物の中間体１ｂを収量４７．９ｇ、収率４８％で得た。

【０１０１】
（中間体２ａの合成）

【化５２】



１ａ　　２ａ

【０１０２】

中間体１ａ（３８．１８ｇ，１６８ｍｍｏｌ）、脱水テトラヒドロフラン３３６ｍｌを三口フラスコに入れて０℃に冷却し、この溶液にフェニルリチウムの１．０６Ｍシクロヘキサン－ジエチルエーテル溶液（５００ｍｌ，５２９ｍｍｏｌ）を３０分かけて滴下した。その後、この混合物を０℃で２時間撹拌し、次いで室温で一晩撹拌した。その後、０℃に冷却した混合物に、慎重にメタノールを滴下して残存フェニルリチウムを失活させた。

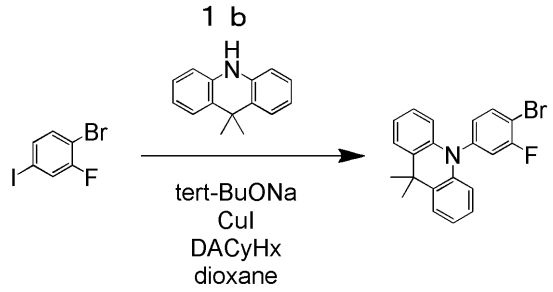
この混合物を濃縮した後、ジクロロメタンで希釈して溶液を得た。この溶液を、分液ロートで水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、溶液を濾過した後、濃縮し、真空乾燥（６０℃、６ｈ）を行ってオイル状物質を得た。このオイル状物質を三口フラスコに入れ、クロロホルム６７２ｍｌ、メタンスルホン酸２１．８ｍｌを加えて、窒素雰囲気下、３時間還流させた。

この混合物を室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて慎重に中和し、分液ロートを用いてジクロロメタンによる抽出を行った。この抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物をトルエンとヘキサンの混合溶媒（５：１０ｍｌ／ｇ）で再結晶した。これにより、目的物の中間体２ａを収量２７．９ｇ、収率５０％で得た。

【０１０３】

（中間体３ａの合成）

【化５３】



３ａ

【０１０４】

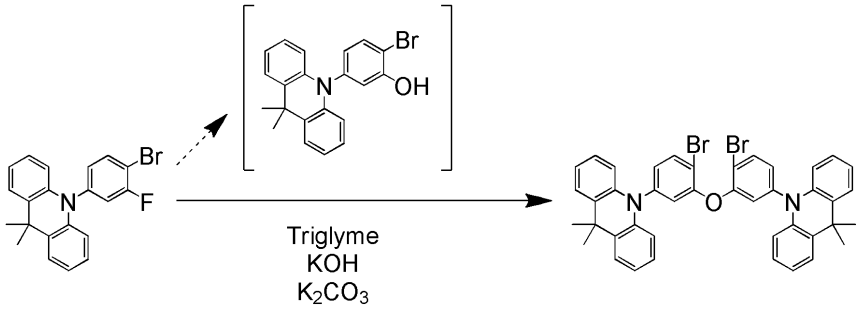
１－ブロモ－２－フルオロ－４－ヨードベンゼン（２５．３ｇ，８４ｍｍｏｌ）、中間体１ｂ（１７．５８ｇ，８４ｍｍｏｌ）、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド（１２．１１ｇ，１２６ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅（０．３２ｇ，１．６８ｍｍｏｌ）、ｔｒａｎｓ－１，２－ジアミノシクロヘキサン（１．０１ｍｌ，８．４ｍｍｏｌ）、１，４－ジオキサン８４ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、２４時間還流させた。

反応終了後、この混合物をトルエン２００ｍｌで希釈し、セライトで濾過した。得られたろ液をシリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝６：４の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物をヘキサン（５ｍｌ／ｇ，５℃）で再結晶した。これにより、目的物の中間体３ａを収量１９．６８ｇ、収率６１％で得た。

【０１０５】

（中間体３ｂの合成）

【化５４】



３ａ　　３ｂ

【０１０６】

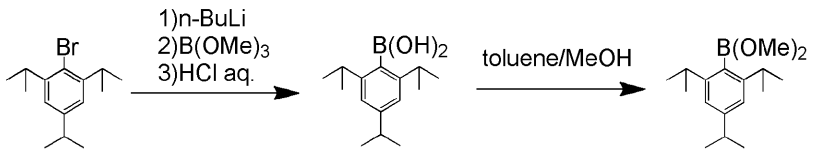
中間体３ａ（７．６５ｇ，２０ｍｍｏｌ）、水酸化カリウム（１．１２ｇ，２０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（２．７６ｇ，２０ｍｍｏｌ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル５ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１９０℃で４８時間加熱撹拌した。反応終了後、この混合物を室温まで冷却した後、トルエン２００ｍｌを加えて希釈し、さらに水２００ｍｌを加えて超音波処理を１０分行った。

この混合物を、セライトを用いて濾過し、ろ液を回収した。このろ液を分液ロートに移し、水洗を２回行い、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝６：４の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、さらに得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物をヘキサンで再結晶した。これにより、目的物の中間体３ｂを収量４．１６ｇ、収率５６％で得た。

【０１０７】

（中間体３ｃの合成）

【化５５】



３ｃ

【０１０８】

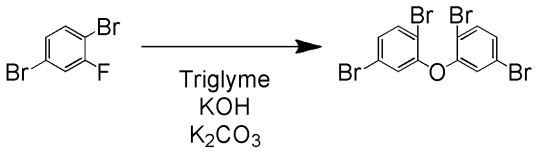
２－ブロモ－１，３，５－トリイソプロピルベンゼン（４３．９ｇ，１５５ｍｍｏｌ）、脱水テトラヒドロフラン１５５ｍｌを三口フラスコに入れ、－７８℃に冷却した。この溶液にｎ－ブチルリチウムの１．６０Ｍヘキサン溶液（１０６．６ｍｌ，１７０．５ｍｍｏｌ）をシリンジで加え、－７８℃で１０分撹拌した後、トリメトキシボラン（３４．５ｍｌ，３１０ｍｍｏｌ）を２分かけて滴下した。その後、この混合物を－７８℃で３０分撹拌した後、室温で一晩撹拌した。

この混合物をエバポレータで半分程度に濃縮し、１Ｎ塩酸水溶液３００ｍｌを加え、室温で４時間撹拌した。得られた溶液を分液ロートに入れ、ジクロロメタンによる抽出を行った。抽出物を、２回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過、濃縮した。この濃縮物を、モレキュラーシーブスを中に仕込んだソックスレー抽出器を取り付けた三口フラスコに入れ、トルエン２００ｍｌ、メタノール３０ｍｌを加えて１２時間還流させた。反応終了後、混合物を室温まで冷却し、エバポレータで濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝８：２の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションの溶媒を真空乾燥で除去し、目的物の無色オイル状物質（中間体３ｃ）を収量３１．８８ｇ、収率７４％で得た。

【０１０９】

（中間体４ａの合成）

【化５６】



４ａ

【０１１０】

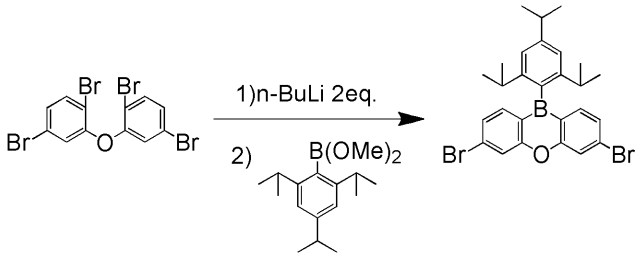
１，４－ジブロモ－２－フルオロベンゼン（５０．７８ｇ，２００ｍｍｏｌ）、水酸化カリウム（６．７３ｇ，１２０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（２７．６４ｇ，２００ｍｍｏｌ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル２０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１８０℃で９６時間加熱撹拌した。反応終了後、混合物を室温まで冷却し、トルエン５００ｍｌを加えて希釈し、さらに水５００ｍｌを加えて超音波処理を１０分行った。

この混合物を、セライトを用いて濾過し、ろ液を回収した。このろ液を分液ロートに移し、水洗を２回行い、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝７：３の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、得られたフラクションの濃縮物をヘキサンで再結晶した。これにより、目的物の中間体４ａを収量８．５１ｇ、収率１８％で得た。

【０１１１】

（中間体４ｂの合成）

【化５７】



４ａ　　３ｃ　　４ｂ

【０１１２】

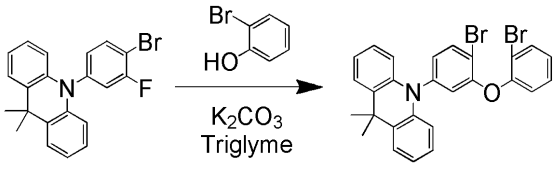
中間体４ａ（２．９１ｇ，６ｍｍｏｌ）、脱水ジエチルエーテル６０ｍｌを三口フラスコに入れて懸濁させ、０℃に冷却した。この溶液にｎ－ブチルリチウムの１．５８Ｍヘキサン溶液（７．６ｍｌ，１２ｍｍｏｌ）をシリンジで加え、０℃で１０分撹拌した後、中間体３ｃ（１．６６ｇ，６ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル６ｍｌに溶解した溶液を２分かけて滴下した。その後、この混合物を０℃で３０分撹拌した後、室温で一晩撹拌した。

この混合物をエバポレータで濃縮し、得られた濃縮物をジクロロメタン１００ｍｌで希釈して溶液を得た。得られた溶液をシリカゲルパッドで濾過し、ろ液を濃縮した。濃縮によって析出した試料をヘキサンでリンスしてろ取し、真空乾燥（５０℃、８時間）した。これにより、目的物の中間体４ｂを収量１．５８ｇ、収率４９％で得た。

【０１１３】

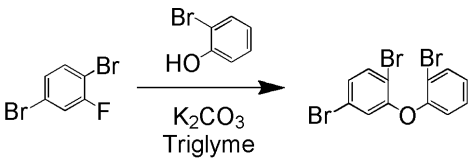
（中間体５ａの合成）

【化５８】



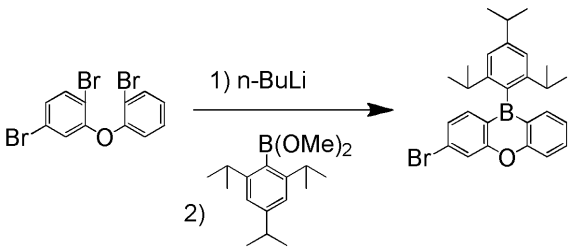
３ａ　　５ａ

【０１１４】
中間体３ａ（７．６５ｇ，２０ｍｍｏｌ）、２－ブロモフェノール（１３．８４ｇ，８０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（１１．０６ｇ，８０ｍｍｏｌ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル１０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１９０℃で７２時間加熱撹拌した。反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、トルエン２００ｍｌを加えて希釈し、さらに水２００ｍｌを加えて超音波処理を１０分行った。
この混合物を、セライトを用いて濾過し、ろ液を回収した。このろ液を分液ロートに移し、水洗を２回行い、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝６：４の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、得られたフラクションを濃縮して白色固体を得た。この白色固体をヘキサンでリンスした後、真空乾燥して目的物の中間体５ａを収量９．４０ｇ、収率８８％で得た。
【０１１５】
（中間体６ａの合成）
【化５９】



６ａ

【０１１６】
２，５－ジブロモフルオロベンゼン（２５．３９ｇ，１００ｍｍｏｌ）、２－ブロモフェノール（２５．９５ｇ，１５０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（２７．６４ｇ，２００ｍｍｏｌ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル１０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１９０℃で７２時間加熱撹拌した。反応終了後、この混合物を室温まで冷却した後、トルエン２００ｍｌを加えて希釈し、さらに水２００ｍｌを加えて超音波処理を１０分行った。
この混合物を、セライトを用いて濾過し、ろ液を回収した。このろ液を分液ロートに移し、水洗を２回行い、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝９：１の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、濃縮した。これにより、目的物の白色固体（中間体６ａ）を収量５０．５３ｇ、収率８９％で得た。
【０１１７】
（中間体６ｂの合成）
【化６０】



６ａ　３ｃ　６ｂ

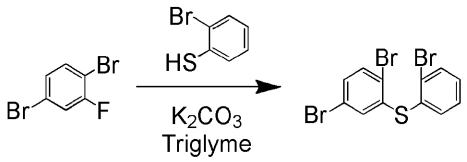
【０１１８】
中間体６ａ（３２．５５ｇ，８０ｍｍｏｌ）、脱水ジエチルエーテル４００ｍｌを三口フラスコに入れて溶解させ、０℃に冷却した。この溶液にｎ－ブチルリチウムの１．６０Ｍヘキサン溶液（１０２．５ｍｌ，１６４ｍｍｏｌ）をシリンジで加え、０℃で１０分撹拌した。その後、この混合物に、中間体３ｃ（２２．１０ｇ，８０ｍｍｏｌ）をジエチル

エーテル４０ｍｌに溶解した溶液を５分かけて滴下し、０℃で３０分撹拌した後、室温で一晩撹拌した。

この混合物をエバポレータで濃縮し、トルエン５００ｍｌで希釈して溶液を得た。この溶液を、分液ロートで２回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過した後、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝９：１の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを、ヘキサンを用いて５℃で再結晶した。これにより、目的物の中間体６ｂを収量１６．５１ｇ、収率４５％で得た。

（中間体７ａの合成）

【化６１】



７ａ

【０１１９】

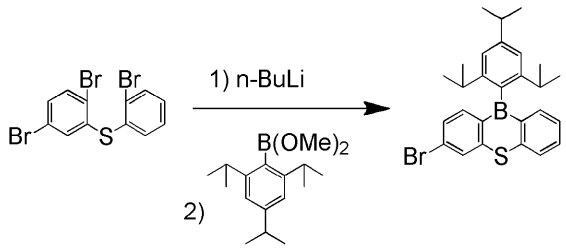
２，５－ジブロモフルオロベンゼン（１５．２３ｇ，６０ｍｍｏｌ）、２－ブロモベンゼンチオール（９．４５ｇ，５０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（１３．８２ｇ，１００ｍｍｏｌ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル１０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１８０℃で２４時間加熱撹拌した。反応終了後、この混合物を室温まで冷却した後、トルエン１００ｍｌを加えて希釈し、さらに水１００ｍｌを加えて超音波処理を１０分行った。

この混合物を、セライトを用いて濾過し、ろ液を回収した。このろ液を分液ロートに移し、水洗を２回行い、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサンを展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮、真空乾燥して目的物の無色オイル状物質（中間体７ａ）を収量１４．０１ｇ、収率６６％で得た。

【０１２０】

（中間体７ｂの合成）

【化６２】



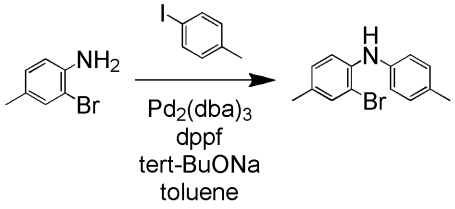
７ａ　　７ｂ

中間体６ａの代わりに中間体７ａを用い、各原料の量をモル換算で０．４１倍にした以外は中間体６ｂの合成方法と同様にして中間体７ｂを合成した。得られた中間体７ｂは収量２．４９ｇ、収率１６％であった。

【０１２１】

（中間体８ａの合成）

【化６３】



８ａ

【０１２２】

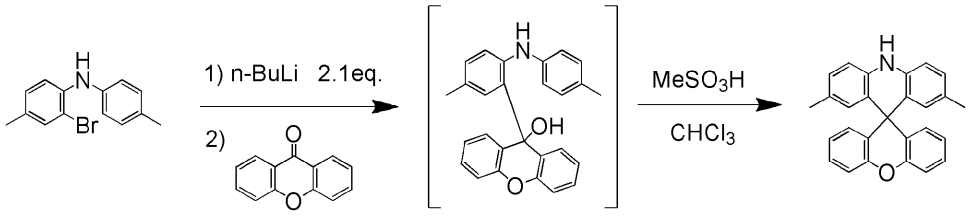
２－ブロモ－４－メチルアニリン（５０．２３ｇ，２７０ｍｍｏｌ）、４－ヨードトルエン（６４．７５ｇ，２９７ｍｍｏｌ）、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド（３８．９２ｇ，４０５ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム（６０６ｍｇ，２．７ｍｍｏｌ）、１，１‘－ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン（１．５０ｇ，２．７ｍｍｏｌ）、脱水トルエン５４０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で８時間還流撹拌した。

反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、トルエン５００ｍｌを加えて希釈し、得られた溶液を、セライトを用いて濾過し濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：ジクロロメタン＝９：１の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮し、真空乾燥して目的物の無色オイル状液体（中間体８ａ）を収量５４．８５ｇ、収率７４％で得た。

【０１２３】

（中間体８ｂの合成）

【化６４】



８ａ　　８ｂ

【０１２４】

中間体８ａ（１６．５７ｇ，６０ｍｍｏｌ）、脱水テトラヒドロフラン２４０ｍｌを三口フラスコに入れて－７８℃に冷却し、この溶液にｎ－ブチルリチウムの２．６５Ｍヘキサン溶液（４７．５ｍｌ，１２６ｍｍｏｌ）をシリンジで加えた。その後、反応溶液を０℃で５０分撹拌した。その後、この反応溶液に、キサントンの粉末（１２．９５ｇ，６６ｍｍｏｌ）を加え、０℃で３０分撹拌した後、室温で２時間撹拌した。

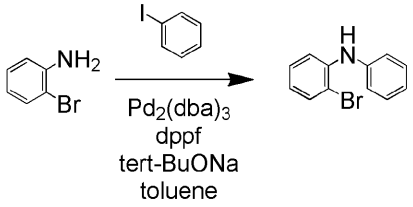
反応終了後、反応溶液に少量の水を加えて失活させ、分液ロートを用いてジクロロメタンによる抽出を行った。得られた抽出物を、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過した後、濃縮して反応粗物を得た。

この反応粗物を三口フラスコに入れ、クロロホルム６００ｍｌ、メタンスルホン酸３．９ｍｌを加えて、窒素雰囲気下、３時間還流させた。この混合物を、室温まで冷却した後、分液ロートを用いて水洗した。水洗した混合物を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮して析出物を得た。この析出物をエタノールで再結晶して目的物の中間体８ｂを収量１０．２ｇ、収率４５％で得た。

【０１２５】

（中間体９ａの合成）

【化６５】



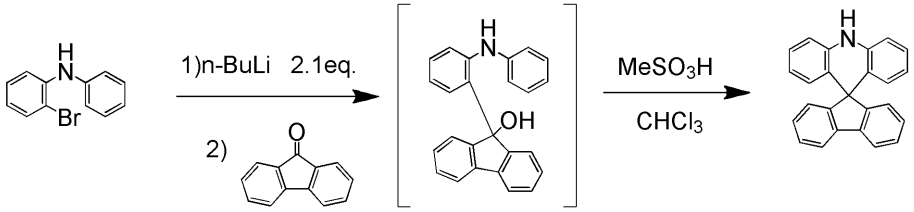
９ａ

原料として２－ブロモアニリン（５０．０６ｇ，２９１ｍｍｏｌ）と４－ヨードベンゼン（６２．４３ｇ，３０６ｍｍｏｌ）を用いた以外は、中間体８ａの合成方法と同様にして中間体９ａを合成した。得られた中間体９ａは、収量７１．３８ｇ、収率９９％であった。

【０１２６】

（中間体９ｂの合成）

【化６６】



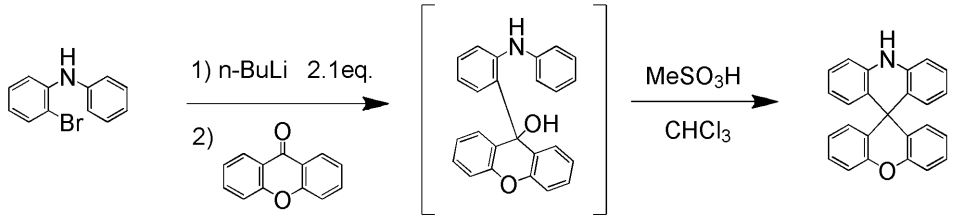
９ａ　　９ｂ

原料として中間体９ａ（２４．８１ｇ，１００ｍｍｏｌ）、フルオレノン（１９．８２ｇ，１１０ｍｍｏｌ）を用いた以外は中間体８ｂの合成方法と同様にして中間体９ｂを合成した。得られた中間体９ｂは、収量１３．７４ｇ、収率４１％であった。

【０１２７】

（中間体１０ａの合成）

【化６７】



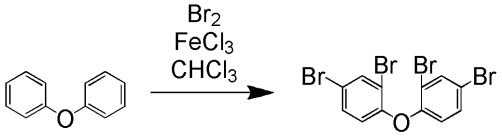
９ａ　　１０ｂ

原料として中間体９ａ（１２．９ｇ，５２ｍｍｏｌ）を用い、フルオレノンの代わりにキサントン（１１．２２ｇ，５７．２ｍｍｏｌ）を用いた以外は、中間体９ｂの合成方法と同様にして中間体１０ａを合成した。得られた中間体１０ａは、収量１３．４５ｇ、収率７４％であった。

【０１２８】

（中間体１１ａの合成）

【化６８】



１１ａ

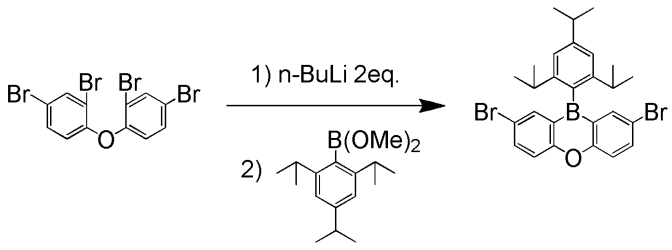
【０１２９】

ジフェニルエーテル（１７．０２ｇ，１００ｍｍｏｌ）、ＦｅＣｌ$_3$（０．８１ｇ，５ｍｍｏｌ）、ニトロベンゼン１００ｍｌを三口フラスコに入れ、０℃に冷却した後、この混合物に臭素（２１．５ｍｌ，４２０ｍｍｏｌ）を１５分かけて滴下した。この混合物を、０℃で３０分撹拌した後、室温で１時間撹拌し、さらに１２０℃で２４時間加熱撹拌した。反応終了後、この混合物を室温まで冷却し、ジクロロメタン２００ｍｌで希釈した。得られた溶液を分液ロートで水洗した後、チオ硫酸ナトリウム／水酸化ナトリウム水溶液で残存臭素を失活させた。この溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカゲルパッドで濾過し、濃縮した。得られた濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサンを展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションの濃縮物をヘキサンで再結晶した。これにより、目的物の中間体１１ａを収量３８．２９ｇ、収率７９％で得た。

【０１３０】

（中間体１１ｂの合成）

【化６９】



１１ａ　　３ｃ　　１１ｂ

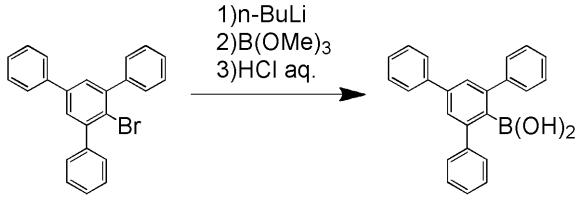
【０１３１】

原料として中間体１１ａ（１４．５７ｇ，３０ｍｍｏｌ）を用いた以外は、後述する化合物５の合成方法Ａと同様にして中間体１１ｂを合成した。得られた中間体１１ｂは、収量６．２７ｇ、収率３９％であった。

【０１３２】

（中間体１２ａの合成）

【化７０】



１２ａ

【０１３３】

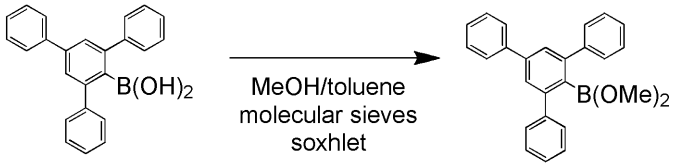
２，４，６－トリフェニルブロモベンゼン（２５．５ｇ，６６ｍｍｏｌ）、脱水テトラヒドロフラン２６４ｍｌを三口フラスコに入れ、－８０℃に冷却し、この溶液にｎ－ブチルリチウムの１．６０Ｍヘキサン溶液（４５．４ｍｌ，７２．６ｍｍｏｌ）をシリンジで加えた。その後、反応溶液を－８０℃で１５分撹拌し、その後、トリメトキシボラン（１４．７ｍｌ，１３２ｍｍｏｌ）をシリンジで加え、室温で一晩撹拌した。この反応溶液に、少量の水を加えて反応系を失活させた後、１Ｎ塩酸水溶液４００ｍｌを加え、一晩撹拌

した。この反応溶液を、分液ロートを用いてジクロロメタンで抽出し、水洗した。水洗した反応溶液を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮した。この濃縮物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ジクロロメタン：酢酸エチル＝４：１の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物にヘキサン２００ｍｌを加えて析出物を得た。得られた析出物を、ろ取、真空乾燥（５０℃、６時間）して目的物の中間体１２ａを収量１５．９ｇ、収率６９％で得た。

【０１３４】

（中間体１２ｂの合成）

【化７１】



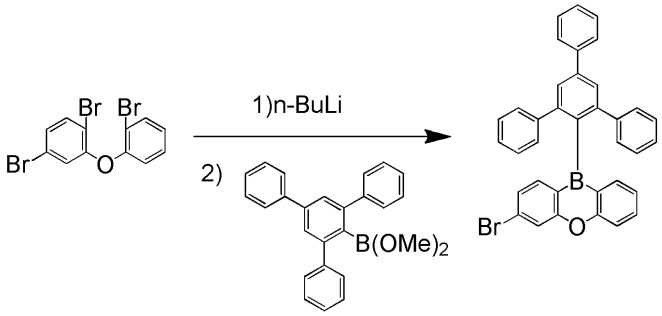
１２ａ　　１２ｂ

中間体１２ａ（１５．７６ｇ，４５ｍｍｏｌ）を、モレキュラーシーブスを中に仕込んだソックスレー抽出器を取り付けた三口フラスコに入れ、トルエン２００ｍｌ、メタノール３０ｍｌを加えて１２時間還流させた。反応終了後、この混合物を室温まで冷却した後、エバポレータで濃縮し、さらに真空乾燥した。これにより、目的物の無色オイル状物質（中間体１２ｂ）を得た。

【０１３５】

（中間体１２ｃの合成）

【化７２】



６ａ　　１２ｂ　　１２ｃ

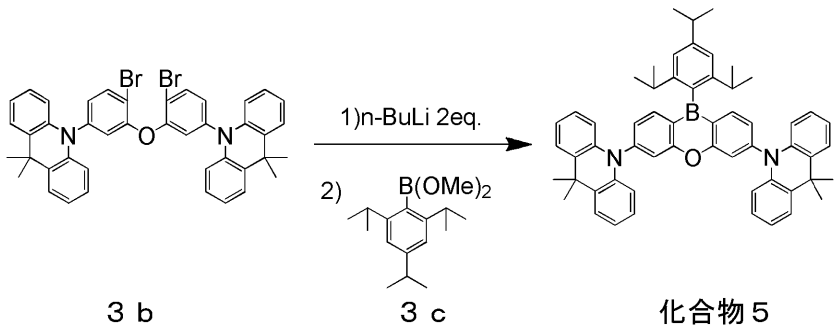
原料として中間体６ａ（１０．７４ｇ，２６．４ｍｍｏｌ）、中間体１２ｂ（１０．０ｇ，２６．４ｍｍｏｌ）を用いた以外は、中間体６ｂの合成方法と同様にして中間体１２ｃを合成した。得られた中間体１２ｃは、収量３．５３ｇ、収率２４％であった。

【０１３６】

［化合物の合成例］

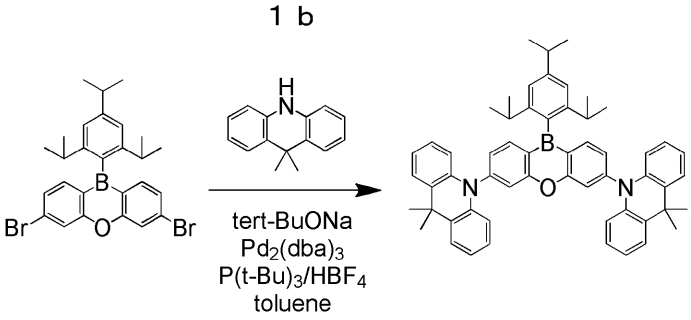
（合成例１）　化合物５の合成（合成方法Ａ）

【化７３】



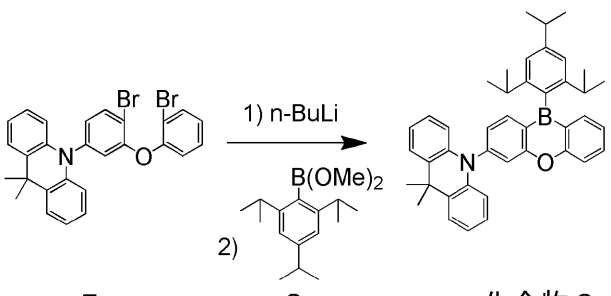
３ｂ　　３ｃ　　化合物５

【０１３７】
中間体３ｂ（５．５６ｇ，７．５ｍｍｏｌ）、脱水ジエチルエーテル１５０ｍｌを三口フラスコに入れて懸濁させ、０℃に冷却した。この溶液にｎ－ブチルリチウムの１．５８Ｍヘキサン溶液（９．５ｍｌ，１５ｍｍｏｌ）をシリンジで加えた。この混合物を０℃で１０分撹拌した後、中間体３ｃ（２．０７ｇ，７．５ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル１５ｍｌに溶解した溶液を１０分かけて滴下した。その後、この混合物を０℃で３０分撹拌した後、室温で一晩撹拌した。
この混合物を、エバポレータで濃縮し、トルエン：ヘキサン＝１：１の混合溶媒２００ｍｌで希釈して溶液を得た。得られた溶液をシリカゲルパッドで濾過し、ろ液を濃縮した。このろ液をシリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝６：４の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションの濃縮物をヘキサンで再結晶して目的物の化合物５を収量２．２０ｇ、収率３７％で得た。
【０１３８】
（合成例２）　化合物５の合成（合成方法Ｂ）
【化７４】



４ｂ　　化合物５

【０１３９】
中間体４ｂ（１．５８ｇ，２．９３ｍｍｏｌ）、中間体１ｂ（１．４７ｇ，７．０３ｍｍｏｌ）、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド（０．８４ｇ，８．７９ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）（５４ｍｇ，５９μｍｏｌ）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート（６８ｍｇ，２３４μｍｏｌ）、脱水トルエン１５ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で４時間還流撹拌した。
反応終了後、この混合物を室温まで冷却した後、トルエン５０ｍｌを加えて希釈した。得られた溶液を、セライトを用いて濾過し濃縮した。この濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝６：４の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物にアセトニトリル３０ｍｌを加え、超音波処理３０分を行った。この混合物から析出物をろ取し、アセトニトリルでリンスし、真空乾燥（５０℃、６時間）して目的物の化合物６を収量２．１４ｇ、収率９２％で得た。
【０１４０】
（合成例３）　化合物６の合成
【化７５】



５ａ　　３ｃ　　化合物６

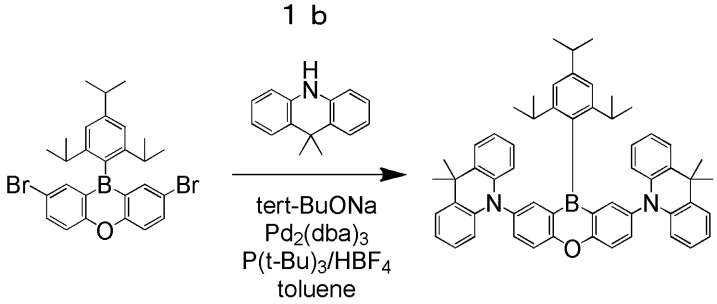
中間体３ｂの代わりに中間体５ａを用い、原料の量をモル換算で２．３３倍に変更した

以外は、化合物５の合成方法Ａと同様にして化合物６を合成した。得られた化合物６は、収量５．８２ｇ、収率５６％であった。

【０１４１】

（合成例４）　化合物１８の合成

【化７６】



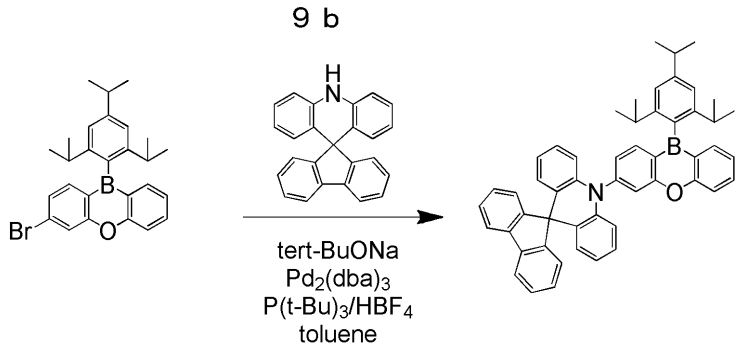
１１ｂ　　化合物１８

原料として中間体１１ｂ（２．７０ｇ，５ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５の合成方法Ｂと同様にして化合物１８を合成した。得られた化合物１８は、収量３．６５ｇ、収率９２％であった。

【０１４２】

（合成例５）　化合物５９の合成

【化７７】



６ｂ　　化合物５９

【０１４３】

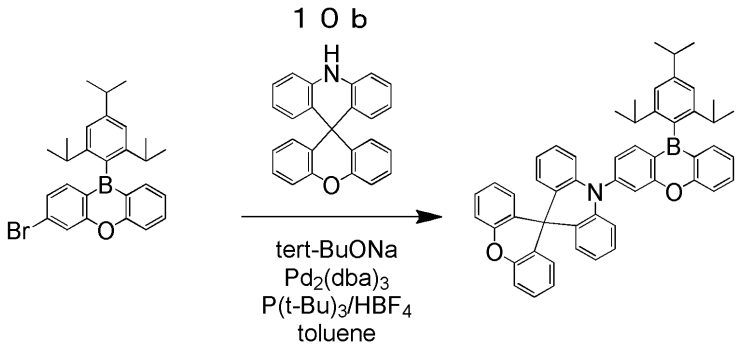
中間体６ｂ（２．３１ｇ，５ｍｍｏｌ）、中間体９ｂ（１．９９ｇ，６ｍｍｏｌ）、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド（１．１５ｇ，１２ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）（１１０ｍｇ，１２０μｍｏｌ）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート（１３９ｍｇ，（４８０μｍｏｌ）、脱水トルエン３０ｍｌを三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で８時間還流撹拌した。

反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、トルエン５０ｍｌを加えて希釈して溶液を得た。この溶液を、セライトを用いて濾過し、濃縮した。この濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン：トルエン＝８：２の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。得られたフラクションを濃縮して得た濃縮物を、酢酸エチル：ヘキサン（ｖ／ｖ）＝２：８の混合溶媒に１０ｍｌ／ｇで溶解して再結晶し、真空乾燥（５０℃、６時間）した。これにより、目的物の化合物５９を収量３．１７ｇ、収率８９％で得た。

【０１４４】

（合成例６）　化合物６５の合成

【化７８】



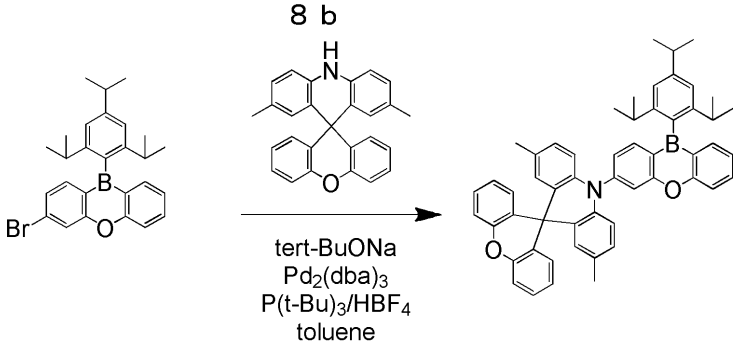
６ｂ　　化合物６５

原料として中間体６ｂ（２．３１ｇ，５ｍｍｏｌ）、中間体１０ｂ（１．９１ｇ，５．５ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物６５を合成した。得られた化合物６５は、収量３．３７ｇ，収率９３％であった。

【０１４５】

（合成例７）　化合物６７の合成

【化７９】



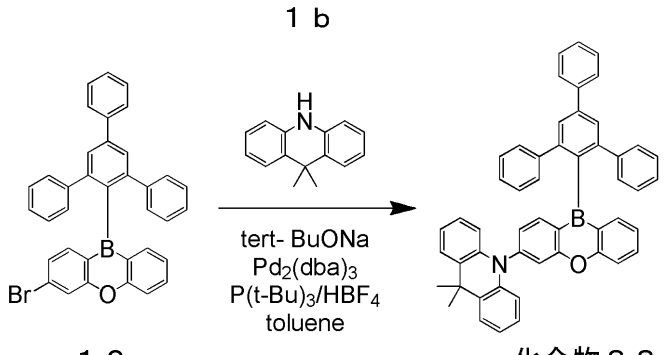
６ｂ　　化合物６７

原料として中間体６ｂ（３．６９ｇ，８ｍｍｏｌ）、中間体８ｂ（３．３０ｇ，８．８ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物６７を合成した。得られた化合物６７は、収量４．６６ｇ、収率７７％であった。

【０１４６】

（合成例８）　化合物８８の合成

【化８０】



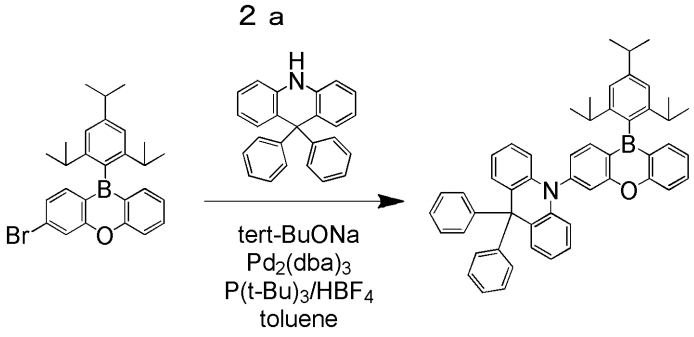
１２ｃ　　化合物８８

原料として中間体１２ｃ（５６３ｍｇ，１ｍｍｏｌ）、中間体１ｂ（３１９ｍｇ，１．１ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物８８を合成した。得られた化合物８８は、収量０．４９ｇ、収率７１％であった。

【０１４７】

（合成例９）　化合物１１６の合成

【化８１】



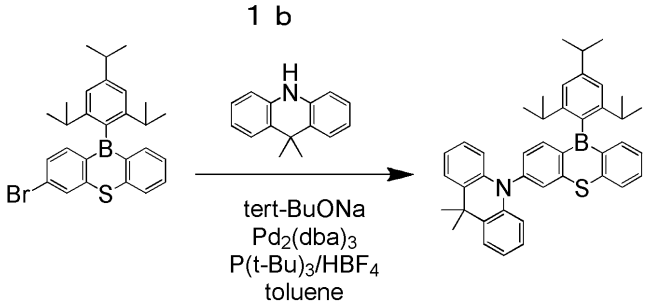
６ｂ　　化合物１１６

原料として中間体６ｂ（２．７７ｇ，６ｍｍｏｌ）、中間体２ａ（２．４０ｇ，７．２ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物１１６を合成した。得られた化合物１１６は、収量３．５６ｇ、収率８３％であった。

【０１４８】

（合成例１０）　化合物１５６の合成

【化８２】



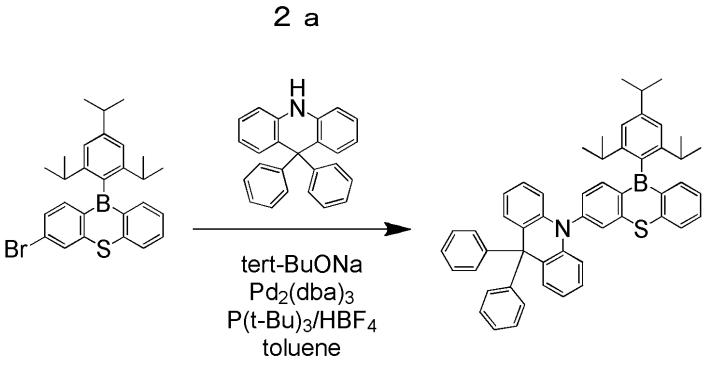
７ｂ　　化合物１５６

原料として中間体７ｂ（３ｍｍｏｌ）、中間体１ｂ（３．６ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物１５６を合成した。得られた化合物１５６は、収量１．３６ｇ、収率７５％であった。

【０１４９】

（合成例１１）　化合物１７６の合成

【化８３】



７ｂ　　化合物１７６

原料として中間体７ｂ（２．１６ｍｍｏｌ）、中間体２ａ（２．５９ｍｍｏｌ）を用いた以外は、化合物５９の合成方法と同様にして化合物１７６を合成した。得られた化合物１７６は、収量０．８５ｇ、収率５４％であった。

【０１５０】

［素子の作製と評価］

以下において、有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、評価した。

発光特性の評価は、ソースメータ（ケースレー社製：２４００シリーズ）、半導体パラメータ・アナライザ（アジレント・テクノロジー社製：Ｅ５２７３Ａ）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：１９３０Ｃ）、光学分光器（オーシャンオプティクス社製：ＵＳＢ２０００）、分光放射計（トプコン社製：ＳＲ－３）およびストリークカメラ（浜松ホトニクス（株）製Ｃ４３３４型）を用いて行った。

【０１５１】

また、各材料の一重項エネルギー（E_{S1}）と三重項エネルギー（E_{T1}）の差（ΔE_{ST}）は、一重項エネルギー（E_{S1}）と三重項エネルギーを以下の方法で算出し、$\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$により求めた。

（１）一重項エネルギーE_{S1}

測定対象化合物とｍＣＰとを、測定対象化合物が濃度６重量％となるように共蒸着することでＳｉ基板上に厚さ１００ｎｍの試料を作製した。常温（３００Ｋ）でこの試料の蛍光スペクトルを測定した。励起光入射直後から入射後１００ナノ秒までの発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の蛍光スペクトルを得た。蛍光スペクトルは、縦軸を発光、横軸を波長とした。この発光スペクトルの短波側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をE_{S1}とした。

換算式：E_{S1}［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

発光スペクトルの測定には、励起光源に窒素レーザー（Lasertechnik Berlin社製、ＭＮＬ２００）を検出器には、ストリークカメラ（浜松ホトニクス社製、Ｃ４３３４）を用いた。

（２） 三重項エネルギーE_{T1}

一重項エネルギーE_{S1}と同じ試料を５［Ｋ］に冷却し、励起光（３３７ｎｍ）を燐光測定用試料に照射し、ストリークカメラを用いて、燐光強度を測定した。励起光入射後１ミリ秒から入射後１０ミリ秒の発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の燐光スペクトルを得た。この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をE_{T1}とした。

換算式：E_{T1}［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の１０％以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

【０１５２】

（実施例１） 化合物５を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

大気下にて化合物５のトルエン溶液（濃度10^{-5}ｍｏｌ／Ｌ）およびヘキサン溶液（濃度10^{-5}ｍｏｌ／Ｌ）を調製し、窒素で１５分間のバブリングによる脱酸素処理を行った後、発光特性測定に用いた。

また、石英基板上に真空蒸着法にて、真空度10^{-4}Ｐａ以下の条件にて化合物５の薄膜を１００ｎｍの厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。

化合物５のトルエン溶液およびヘキサン溶液について発光スペクトルを測定した結果を図２に示し、化合物５の薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子について発光スペク

トルを測定した結果を図３に示す。

フォトルミネッセンス量子収率φは、トルエン溶液で０．９７、ヘキサン溶液で０．５４、化合物５の薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子で０．８３であった。蛍光スペクトルとリン光スペクトルから求めた一重項励起状態と三重項励起状態とのエネルギー差ΔE_{ST}は０．０５ｅＶであった。

また、化合物５のトルエン溶液およびヘキサン溶液の過渡減衰曲線を図４に示す。この過渡減衰曲線は、化合物に励起光を当てて発光強度が失活してゆく過程を測定した発光寿命測定結果を示すものである。通常の一成分の発光（蛍光もしくはリン光）では発光強度は単一指数関数的に減衰する。これは、グラフの縦軸がセミlog である場合には、直線的に減衰することを意味している。図４に示す化合物５の過渡減衰曲線では、観測初期にこのような直線的成分（蛍光）が観測されているが、数μ秒以降には直線性から外れる成分が現れている。これは遅延成分の発光であり、初期の成分と加算される信号は、長時間側に裾をひくゆるい曲線になる。このように発光寿命を測定することによって、化合物５は蛍光成分のほかに遅延成分を含む発光体であることが確認された。トルエン溶液での即時蛍光成分の発光寿命τ１は３５ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は１．３５μｓであり、ヘキサン溶液での即時蛍光成分の発光寿命τ１は２１ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は２．０９μｓであった。

【０１５３】

（実施例２）　化合物６を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物６を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物６のトルエン溶液およびヘキサン溶液、化合物６の薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子を作製した。

また、石英基板上に真空蒸着法にて、真空度１０^{-4}Ｐａ以下の条件にて化合物６とｍＣＰとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物６の濃度が６．０重量％である薄膜を１００ｎｍの厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。

化合物６のトルエン溶液およびヘキサン溶液、化合物６とｍＣＰの薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子について発光スペクトルを測定した結果を図５に示し、化合物６のみの薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子について発光スペクトルを測定した結果を図６に示す。

フォトルミネッセンス量子収率φは、トルエン溶液で１．００、ヘキサン溶液で０．５４、化合物６のみの薄膜を有する有機フォトルミネッセンス素子で０．８８であった。蛍光スペクトルとリン光スペクトルから求めた一重項励起状態と三重項励起状態とのエネルギー差ΔE_{ST}は０．０８ｅＶであった。

また、化合物６のトルエン溶液およびヘキサン溶液の過渡減衰曲線を図７に示す。トルエン溶液での即時蛍光成分の発光寿命τ１は３３ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は１．６０μｓであり、ヘキサン溶液での即時蛍光成分の発光寿命τ１は２０ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は１．２９μｓであった。

【０１５４】

（実施例３）　化合物１８を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物１８を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物１８のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図８に示し、過渡減衰曲線を図９に示す。化合物１８のトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは０．８１であった。また、即時蛍光成分の発光寿命τ１は８９．３ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は３９．５μｓであった。

【０１５５】

（実施例４）　化合物５９を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物５９を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物５９のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１０に示す。化合物５９のトルエン

溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは０．７６であった。また、即時蛍光成分の発光寿命τ１は２７．７ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は４．０２μｓであった。

【０１５６】

（実施例５）　化合物６５を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物６５を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物６５のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１１に示す。化合物６５のトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは０．５６であった。また、即時蛍光成分の発光寿命τ１は２５．９ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は２．０６μｓであった。

【０１５７】

（実施例６）　化合物６７を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物６７を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物６７のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１２に示す。化合物６７のトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは１．００であった。また、即時蛍光成分の発光寿命τ１は３５ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は２．３３μｓであった。

【０１５８】

（実施例７）　化合物１５６を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物１５６を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法により化合物１５６のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１３に示し、過渡減衰曲線を図１４に示す。化合物１５６のトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは１．００であった。また、即時蛍光成分の発光寿命τ１は３．２ｎｓ、遅延蛍光成分の発光寿命τ２は１．６１μｓであった。

【０１５９】

（実施例８～１０）

化合物５のかわりに化合物８８、１１６、１７６を用いた点を変更して、実施例１と同じ方法によりトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルおよび過渡減衰曲線から求めたフォトルミネッセンス量子収率φおよび発光寿命を表１に示す。表１に示すように、化合物８８、１１６、１７６のトルエン溶液は、いずれも十分なフォトルミネッセンス量子収率φが得られ、また遅延蛍光を確認することができた。

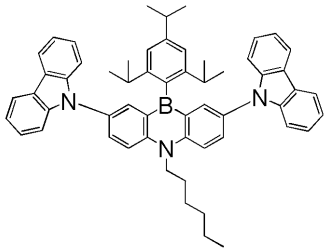
【０１６０】

【表１】

	トルエン溶液での発光特性			
	発光波長λmax (nm)	PL 量子収率	発光寿命	
			即時蛍光成分(ns)	遅延蛍光成分(μs)
化合物5	487	0.97	35	1.35
化合物6	475	1.00	33	1.6
化合物18	492	0.81	89.3	39.5
化合物59	456	0.76	27.7	4.02
化合物65	451	0.56	25.9	2.06
化合物67	475	1.00	35	2.33
化合物88	469	0.88	35.7	3.63
化合物116	452	0.78	27	2.8
化合物156	484	1.00	3.2	1.61
化合物176	469	0.73	0.97	3.43

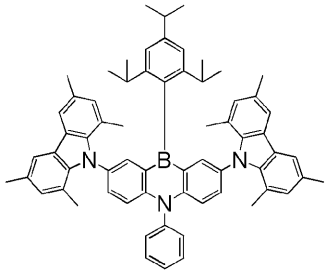
【０１６１】

（比較例１）　比較化合物Ａを用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価
化合物１のかわりに下記の構造を有する比較化合物Ａを用いて、実施例１と同じ方法により比較化合物Ａのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１５に示し、過渡減衰曲線を図１６に示す。発光寿命は１６．０ｎｓであり、遅延蛍光は認められなかった。
【化８４】



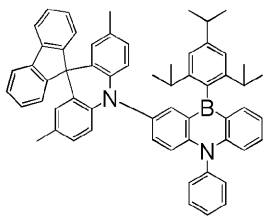
比較化合物Ａ

【０１６２】
（比較例２）　比較化合物Ｂを用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価
化合物１のかわりに下記の構造を有する比較化合物Ｂを用いて、実施例１と同じ方法により比較化合物Ａのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１７に示し、過渡減衰曲線を図１８に示す。比較化合物Ｂのトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは０．２７であった。また、発光寿命は８．１ｎｓであり、遅延蛍光は認められなかった。
【化８５】



比較化合物Ｂ

【０１６３】
（比較例３）　比較化合物Ｃを用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価
化合物１のかわりに下記の構造を有する比較化合物Ｃを用いて、実施例１と同じ方法により比較化合物Ｃのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について発光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された発光スペクトルを図１９に示し、過渡減衰曲線を図２０に示す。比較化合物Ｃのトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子収率φは０．２６であった。また、発光寿命は１２．７ｎｓであり、遅延蛍光は認められなかった。
【化８６】



比較化合物Ｃ

【０１６４】
（実施例１１）　化合物５を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚１００ｎｍのインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度５．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下で積層した。まず、ＩＴＯ上にα－ＮＰＤを３０ｎｍの厚さに形成し、この上に、ｍＣＰを１０ｎｍの厚さに形成した。次に、化合物５と（Ｃｚ）$_2$ＤＢＦを異なる蒸着源から共蒸着し、１５ｎｍの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物５の濃度は６．０重量％とした。次に、ＰＰＴを１０ｎｍの厚さに形成し、この上に、ＴＰＢｉを４０ｎｍの厚さに形成した。さらにフッ化リチウム（ＬｉＦ）を０．８ｎｍ真空蒸着し、次いでアルミニウム（Ａｌ）を１００ｎｍの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図２１に示し、電流密度－外部量子効率特性を図２２に示す。化合物５を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は１５．３％の高い外部量子効率を達成した。仮に発光量子効率が１００％の蛍光材料を用いてバランスの取れた理想的な有機エレクトロルミネッセンス素子を試作したとすると、光取り出し効率が２０～３０％であれば、蛍光発光の外部量子効率は５～７．５％となる。この値が一般に、蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率の理論限界値とされている。したがって、化合物５を用いた本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、理論限界値を超える高い外部量子効率を実現している点で極めて優れている。

【０１６５】

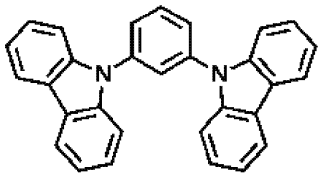
（実施例１２）　化合物６を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

化合物５のかわりに化合物６を用いて、実施例４と同じ方法により有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

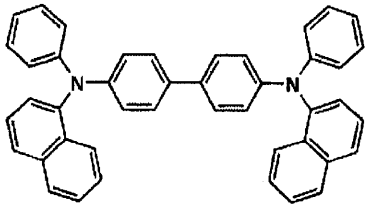
作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図２３に示し、電流密度－外部量子効率特性を図２４に示す。化合物５を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は８．９％の高い外部量子効率を達成した。

【０１６６】

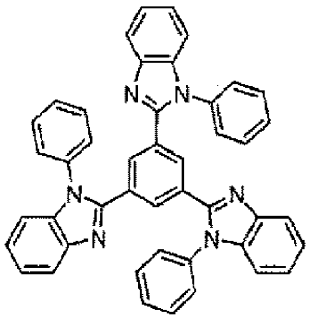
【化８７】



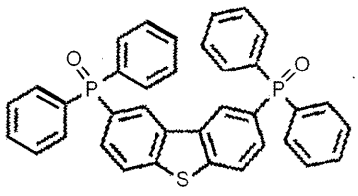
mCP



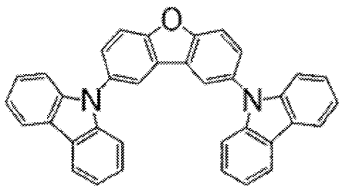
α−NPD



TPBi



PPT



Cz2DBF

【産業上の利用可能性】

【０１６７】

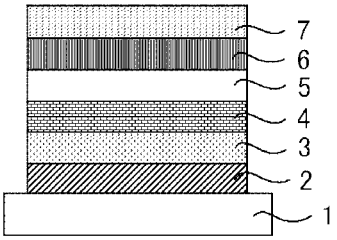
本発明の化合物は発光材料として有用である。このため本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子用の発光材料として効果的に用いられる。本発明の化合物の中には、遅延蛍光が放射するものも含まれているため、発光効率が高い有機発光素子を提供することも可能である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

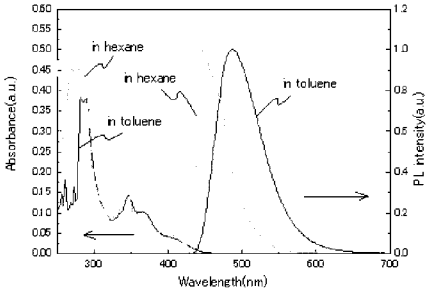
【０１６８】

１　基板
２　陽極
３　正孔注入層
４　正孔輸送層
５　発光層
６　電子輸送層
７　陰極

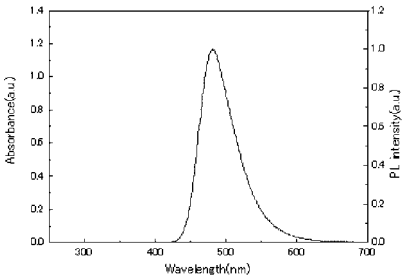
【図１】



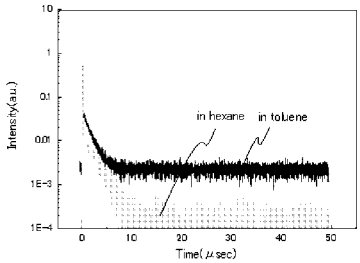
【図２】



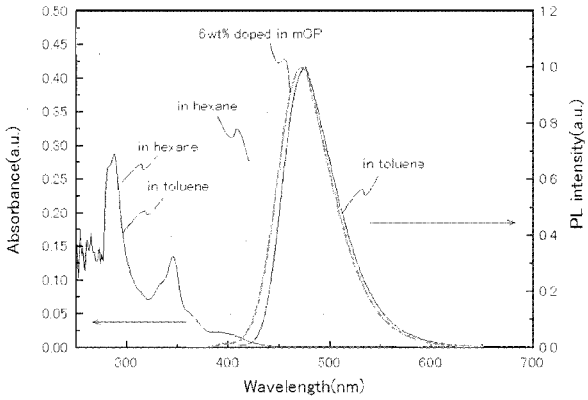
【図３】



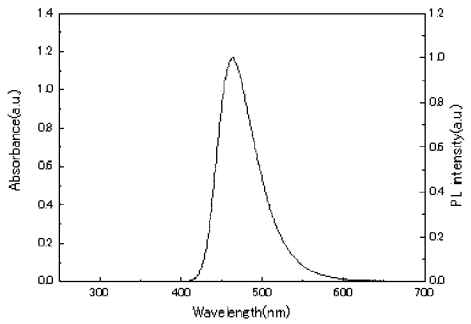
【図４】



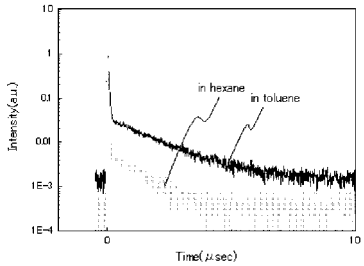
【図５】



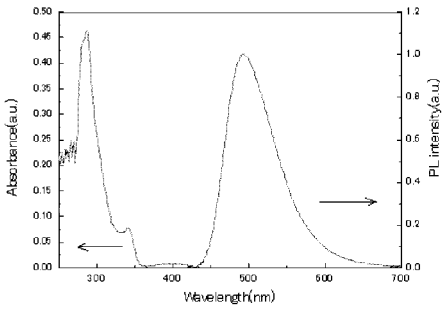
【図６】



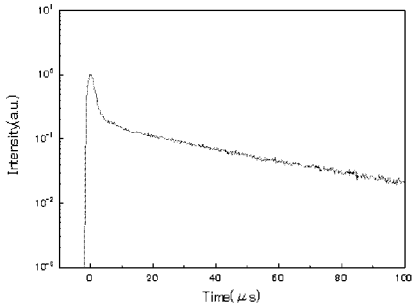
【図７】



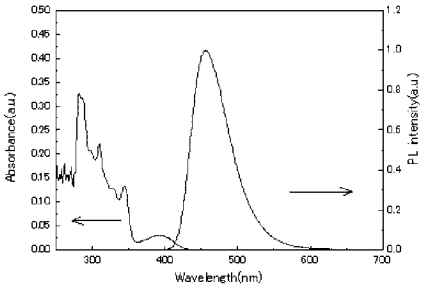
【図８】



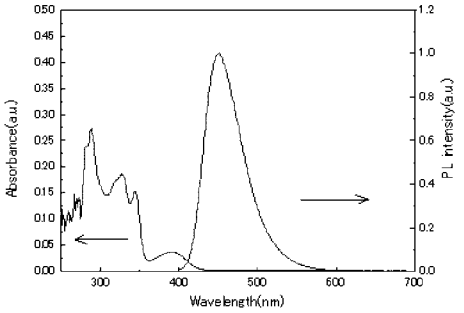
【図９】



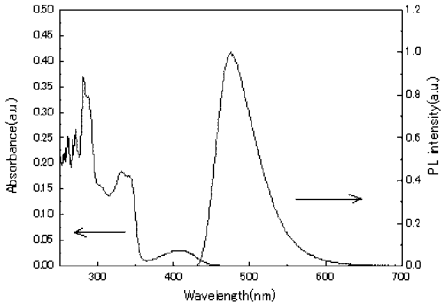
【図１０】



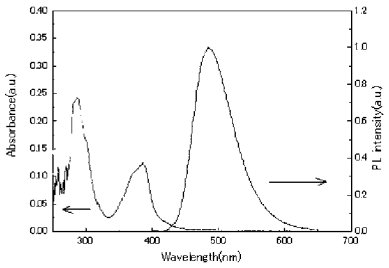
【図１１】



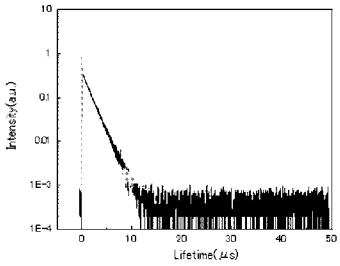
【図１２】



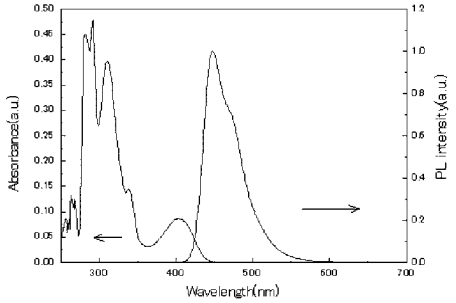
【図１３】



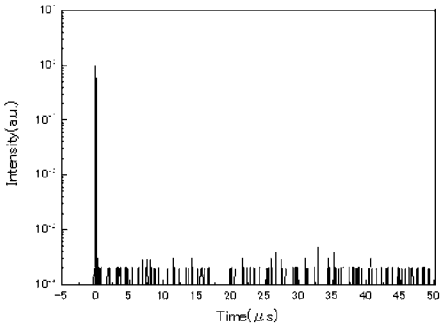
【図１４】



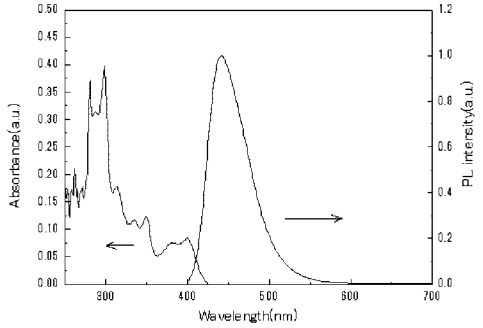
【図１５】



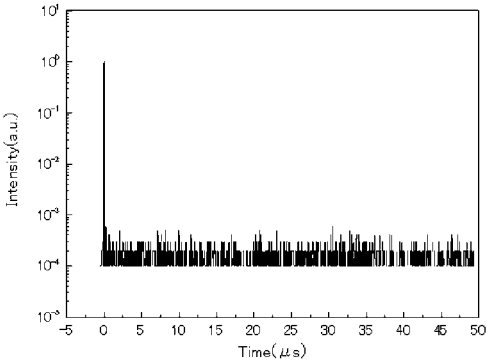
【図１６】



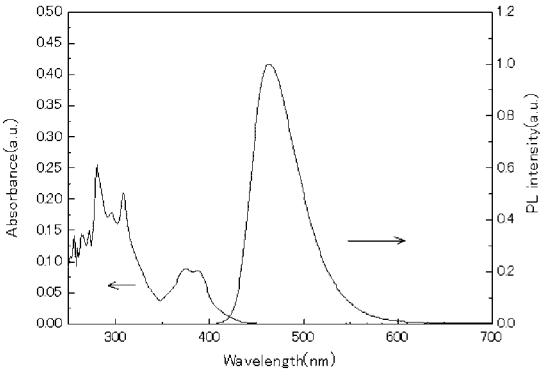
【図１７】



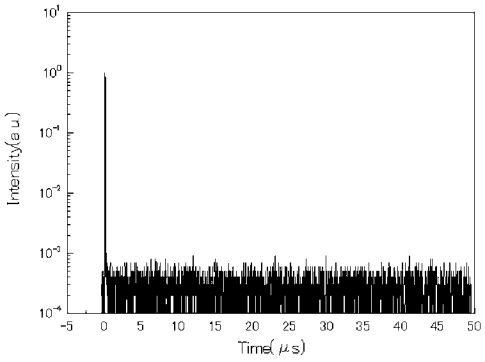
【図１８】



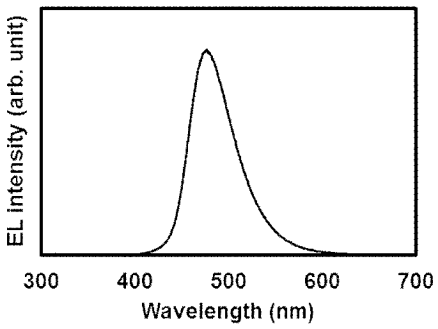
【図１９】



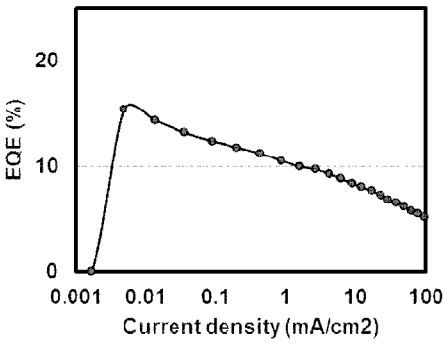
【図２０】



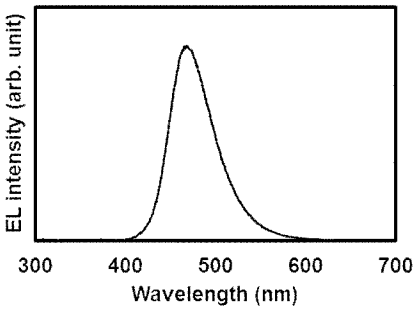
【図２１】



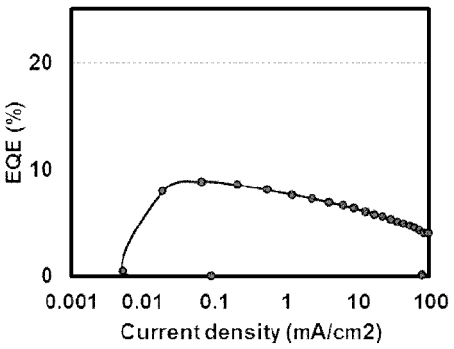
【図２２】



【図２３】



【図２４】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/06(2006.01)i, *C07F5/02*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/06, C07F5/02, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. Agou, et al., Development of a general route to periphery-functionalized azaborines and ladder-type azaborines by using common intermediates, Chemical Communications, 2007.07.05, Issue 30, Pages 3204-3206	1-23
A	JP 2013-526548 A (Universal Display Corp.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims; examples 1 to 5 & US 2011/0278556 A1 & US 2011/0279019 A1 & WO 2011/143563 A2 & DE 112011101663 T & TW 201213338 A & CN 102971332 A & KR 10-2013-0109006 A	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 February 2015 (02.02.15)	10 February 2015 (10.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. Kobayashi, et al., Synthesis of Dibenzochalcogenaborins and Systematic Comparisons of Their Optical Properties by Changing a Bridging Chalcogen Atom, Chemistry - An Asian Journal, 2008.11.19, Vol.4, Pages 42-49	1-23
A	P. Chen, et al., π-Expanded Borazine: An Ambipolar Conjugated B-π-N Macrocycle, Angewandte Chemie International Edition, 2012.07.05, Vol. 51, Pages 7994-7998	1-23
A	A. K. C. Mengel, et al., A Triarylamine-Triarylborane Dyad with a Photochromic Dithienylethene Bridge, The Journal of Organic Chemistry, 2012.07.16, Vol. 77, Pages 6545-6552	1-23

国際調査報告	国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８０１６２

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C09K11/06, C07F5/02, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	T. Agou, et al., Development of a general route to periphery-functionalized azaborines and ladder-type azaborines by using common intermediates, Chemical Communications, 2007.07.05, Issue 30, Pages 3204-3206	1-23

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０２．２０１５	１０．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｖ	４８６４
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	内藤　康彰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

国際調査報告 | 国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８０１６２

C（続き）. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-526548 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション) 2013.06.24, 特許請求の範囲及び実施例１－５ & US 2011/0278556 A1 & US 2011/0279019 A1 & WO 2011/143563 A2 & DE 112011101663 T & TW 201213338 A & CN 102971332 A & KR 10-2013-0109006 A	1-23
A	J. Kobayashi, et al., Synthesis of Dibenzochalcogenaborins and Systematic Comparisons of Their Optical Properties by Changing a Bridging Chalcogen Atom, Chemistry - An Asian Journal, 2008.11.19, Vol.4, Pages 42-49	1-23
A	P. Chen, et al., π-Expanded Borazine: An Ambipolar Conjugated B-π-N Macrocycle, Angewandte Chemie International Edition, 2012.07.05, Vol. 51, Pages 7994-7998	1-23
A	A. K. C. Mengel, et al., A Triarylamine-Triarylborane Dyad with a Photochromic Dithienylethene Bridge, The Journal of Organic Chemistry, 2012.07.16, Vol. 77, Pages 6545-6552	1-23

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 DD53 DD59 DD66 DD69
4H048 AA01 AA03 AB92 VA22 VA32 VA42 VA77 VB10

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JPWO2015072537A5	公开(公告)日	2017-09-07
申请号	JP2015547802	申请日	2014-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
[标]发明人	沼田真樹 安田琢麿 安達千波矢		
发明人	沼田 真樹 安田 琢麿 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/02 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 C07F5/027 C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/0079 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06 C09K11/06.660 C07F5/02.CSP.A C07F5/02.F H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD69 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA22 4H048/VA32 4H048/VA42 4H048/VA77 4H048/VB10		
优先权	2013237824 2013-11-18 JP		
其他公开文献	JPWO2015072537A1 JP6392240B2		

摘要(译)

由以下通式（1）表示的化合物可用作发光材料。 R 1 至R 8 表示氢原子或取代基，R 9 表示取代基，R 1 > -R 8 中的至少一个是由以下通式（2）等表示的基团。 L 12 表示单键或二价连接基团，*表示通式（1）中与苯环的键合部位。 R 11 至R 20 表示氢原子或取代基。