

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6543211号  
(P6543211)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/12

C

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06

660

C09K 11/06

690

請求項の数 7 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2016-87969 (P2016-87969)
(22) 出願日	平成28年4月26日 (2016.4.26)
(62) 分割の表示	特願2013-521717 (P2013-521717) の分割 原出願日 平成23年7月29日 (2011.7.29)
(65) 公開番号	特開2016-189468 (P2016-189468A)
(43) 公開日	平成28年11月4日 (2016.11.4)
審査請求日	平成28年4月26日 (2016.4.26)
(31) 優先権主張番号	10-2011-0075593
(32) 優先日	平成23年7月29日 (2011.7.29)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)
(31) 優先権主張番号	10-2010-0074290
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010.7.30)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)

(73) 特許権者	509266480 ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ・コリア・リミテッド 大韓民国 331-980 チュンチョン ナムード チョナン-シ ソブク-ク 3 コンダン 1-ロ 56
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(72) 発明者	キム, チ・シク 大韓民国, キョンギード・445-752 , ファソン-シ, バンソン-ドン, ソルビ ット・マウル・サンヨン・イエガ-・アバ ートメント, 441-1201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発光材料として電界発光化合物を使用する電界発光素子

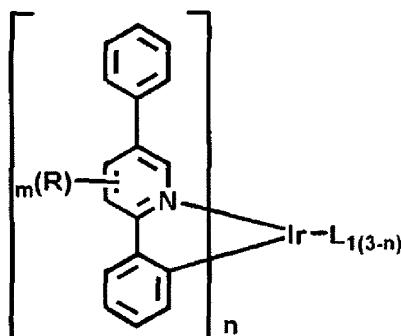
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基体上のアノードとカソードとの間に有機層が設けられており、前記有機層が電界発光層を含み、前記電界発光層が下記化学式 1-4 で表される 1 種以上のドーパント化合物および下記化学式 5 で表される 1 種以上のホスト化合物を含む有機電界発光素子：

## 【化 1】

## [化学式 1-4]



10

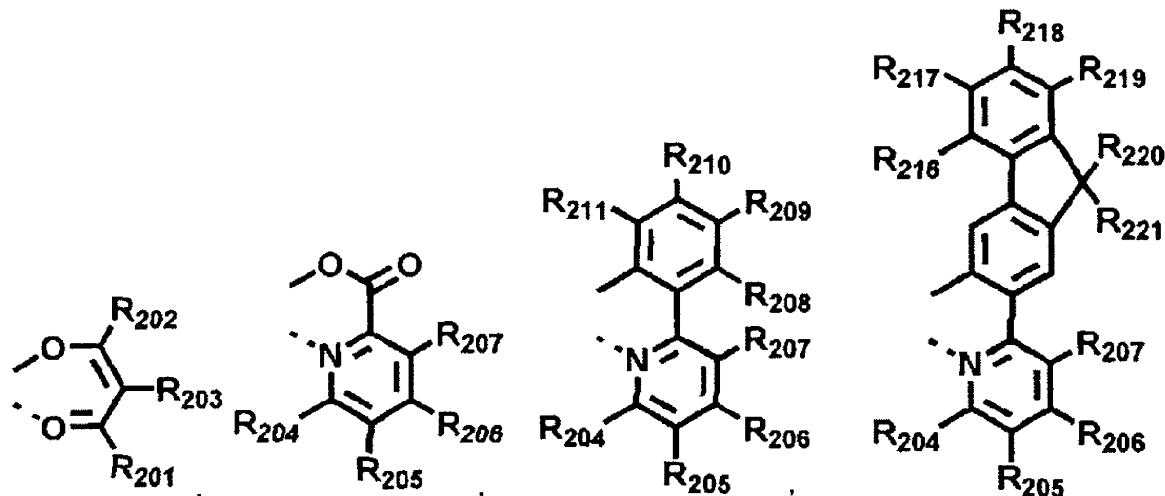
式中、R は置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置

20

換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリールを表し；

L<sub>1</sub>は下記構造

【化2】



10

から選択され、

R<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、(C1-C30)アルキルで置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、またはハロゲンを表し；

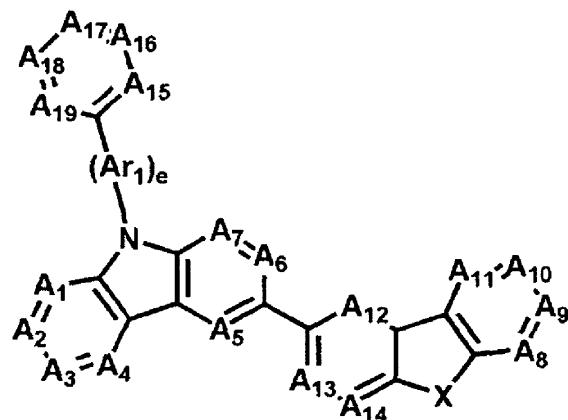
R<sub>204</sub> ~ R<sub>219</sub>は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、SF<sub>5</sub>、置換されているかもしくは置換されていないトリ(C1-C30)アルキルシリル、置換されているかもしくは置換されていないジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、置換されているかもしくは置換されていないトリ(C6-C30)アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表し；

R<sub>220</sub> ~ R<sub>221</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、または(C1-C30)アルキルで置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリールを表し；並びに、

nおよびmは独立して1~3の整数を表す：

【化3】

[化学式5]



40

式中、A<sub>1</sub> ~ A<sub>14</sub>はCR<sub>6-1</sub>を表し、A<sub>15</sub> ~ A<sub>19</sub>は独立してCR<sub>6-1</sub>もしくはNを表し；

Xは-C(R<sub>6-2</sub>R<sub>6-3</sub>)-、-N(R<sub>6-4</sub>)-、または-S-を表し；

Ar<sub>1</sub>は置換されているかもしくは置換されていない(C6-C40)アリーレン、ま

50

たは置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 4 0 ) ヘテロアリーレンを表すが ; e = 0 かつ A<sub>15</sub> ~ A<sub>19</sub> が同時に C R<sub>61</sub> である場合のみを除き ;

R<sub>61</sub> ~ R<sub>64</sub> は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の (C 3 - C 3 0 ) シクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の芳香環と縮合した 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) シクロアルキル、シアノ、トリフルオロメチル、N R<sub>71</sub> R<sub>72</sub>、B R<sub>73</sub> R<sub>74</sub>、P R<sub>75</sub> R<sub>76</sub>、P (=O) R<sub>77</sub> R<sub>78</sub>、R<sub>79</sub> R<sub>80</sub> R<sub>81</sub> S i - 、R<sub>82</sub> Y<sub>21</sub> - 、R<sub>83</sub> C (=O) - 、R<sub>84</sub> C (=O) O - 、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール (C 1 - C 3 0 ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0 ) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0 ) アルキニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環、単環式もしくは多環式芳香環、またはヘテロ芳香環を形成しており ;

前記ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールは B、N、O、S、P (=O) 、S i および P からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子を含み ;

R<sub>71</sub> ~ R<sub>78</sub> は独立して、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) ヘテロアリールを表し ;

R<sub>79</sub> ~ R<sub>81</sub> は独立して、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリールを表し ;

Y<sub>21</sub> は S もしくは O を表し ;

R<sub>82</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリールを表し ;

R<sub>83</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリールオキシを表し ;

R<sub>84</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0 ) アリールオキシを表し ; 並びに

e は 0 または 2 の整数を表し ;

前記 R および A<sub>r1</sub> をさらに置換している置換基が独立して、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0 ) アルキル、(C 6 - C 3 0 ) アリール、(C 6 - C 3 0 ) アリールで置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0 ) ヘテロアリール、5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、1 以上の芳香環と縮合した 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、(C 3 - C 3 0 ) シクロアルキル、1 以上の芳香環と縮合した (C 6 - C 3 0 ) シクロアルキル、R<sub>91</sub> R<sub>92</sub> R<sub>93</sub> S i - 、(C 2 - C 3 0 ) アルケニル、(C 2 - C 3 0 ) アルキニル、シアノ、カルバゾリル、N R<sub>94</sub> R<sub>95</sub> 、B R<sub>96</sub> R<sub>97</sub> 、P R<sub>98</sub> R<sub>99</sub> 、P (=O) R<sub>100</sub> R<sub>101</sub> 、(C 6 -

10

20

30

40

50

C<sub>3</sub>0)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>0)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>0)アルキル(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>0)アリール、R<sub>102</sub>S-、R<sub>103</sub>O-、R<sub>104</sub>C(=O)-、R<sub>105</sub>C(=O)O-、カルボキシル、ニトロ、またはヒドロキシルからなる群から選択される1以上を表し：

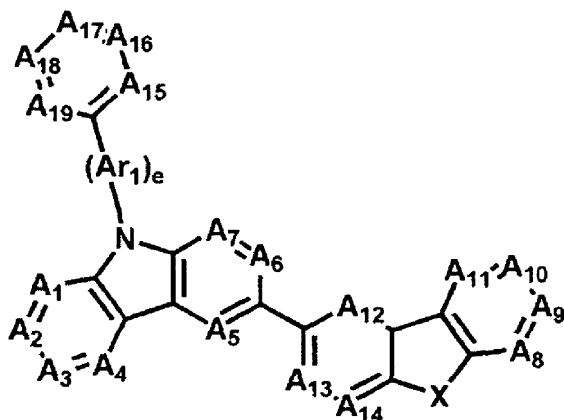
$R_{9,1} \sim R_{10,3}$  が独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されていない (C1-C30) アルキル、置換されていない (C6-C30) アリール、置換されていない (C3-C30) ヘテロアリール、または置換されていない 5~7 員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されていない (C3-C30) アルキレンまたは置換されていない (C3-C30) アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており、この形成された脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、窒素、酸素および硫黄からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子で置き換えられていてよく；並びに

$R_{104}$  および  $R_{105}$  が (C1 - C30) アルキル、(C1 - C30) アルコキシ、(C6 - C30) アリール、または (C6 - C30) アリールオキシを表す。

### 【請求項2】

前記ホスト化合物が下記化学式 5 で表される、請求項 1 に記載の有機電界発光素子：【化 4】

### 〔化学式5〕



式中、 $A_1 \sim A_{1,4}$  は  $CR_{6,1}$  を表し；

$A_{1,5} \sim A_{1,9}$  は独立して  $C R_{6,1}$  もしくは  $N$  を表す；

X は  $-N(R_{6,4})$  - 、 または  $-S-$  を表し ;

$A_{r_1}$  は置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C40) アリーレン、および置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C40) ヘテロアリーレンを表すが;  $e = 0$ かつ  $A_{15} \sim A_{19}$  が同時に CR<sub>6,1</sub> を表す場合を除き;

$R_{6-1}$  および  $R_{6-4}$  は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない ( $C1-C30$ ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( $C6-C30$ ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない ( $C3-C30$ ) ヘテロアリール、 $NR_{7-1}R_{7-2}$ 、および  $R_{7-9}R_{8-0}R_{8-1}Si-$  を表す；

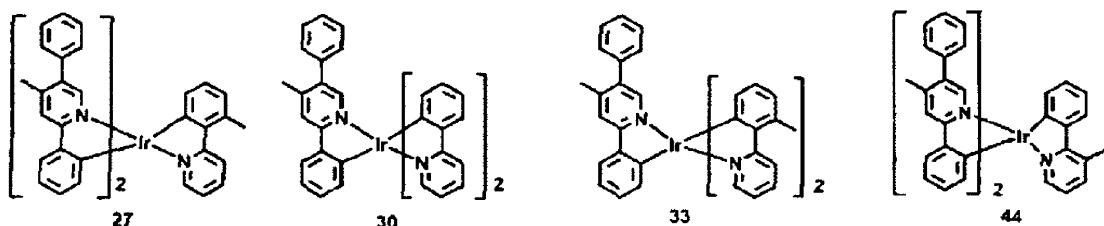
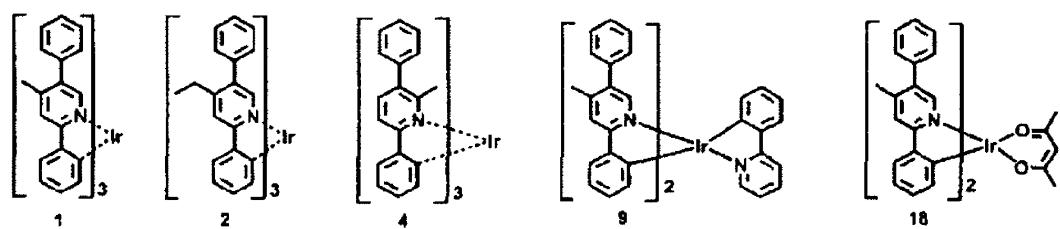
$R_{7,1} \sim R_{7,2}$  は独立して、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) ヘテロアリールを表す:

$R_{7-9} \sim R_{8-1}$  は独立して、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリールを表し、並びに

e は 0 ~ 2 の整数を表す。

### 【請求項 3】

化学式 1~4 が下記構造  
【化 5】



10

から選択される請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

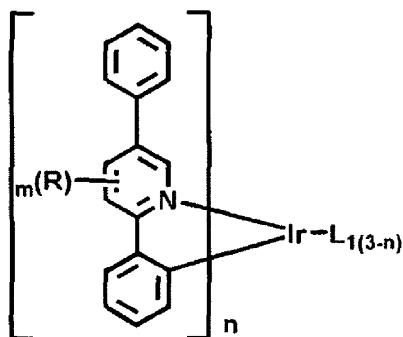
【請求項 4】

基体上のアノードとカソードとの間に有機層が設けられており、前記有機層が電界発光層を含み、前記電界発光層が下記化学式 1~4 で表される 1 種以上のドーパント化合物および下記の 1 種以上のホスト化合物を含む有機電界発光素子：

20

【化 6】

[化学式 1~4]

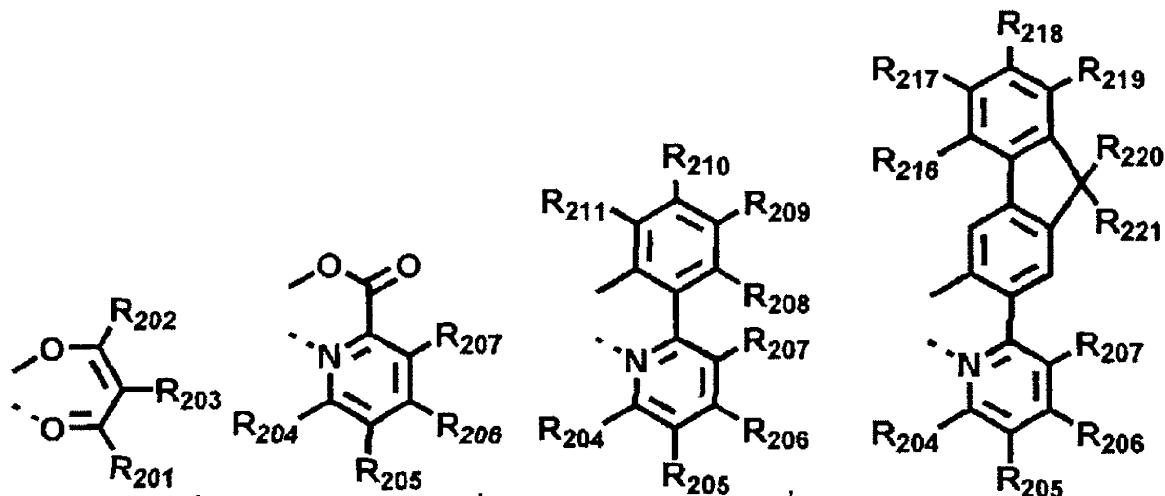


30

式中、R は置換されているかもしくは置換されていない (C1~C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6~C30) アリールを表し；

L<sub>1</sub> は下記構造

【化7】



10

から選択され、

$R_{201} \sim R_{203}$  は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、(C1 - C30) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、またはハロゲンを表し；

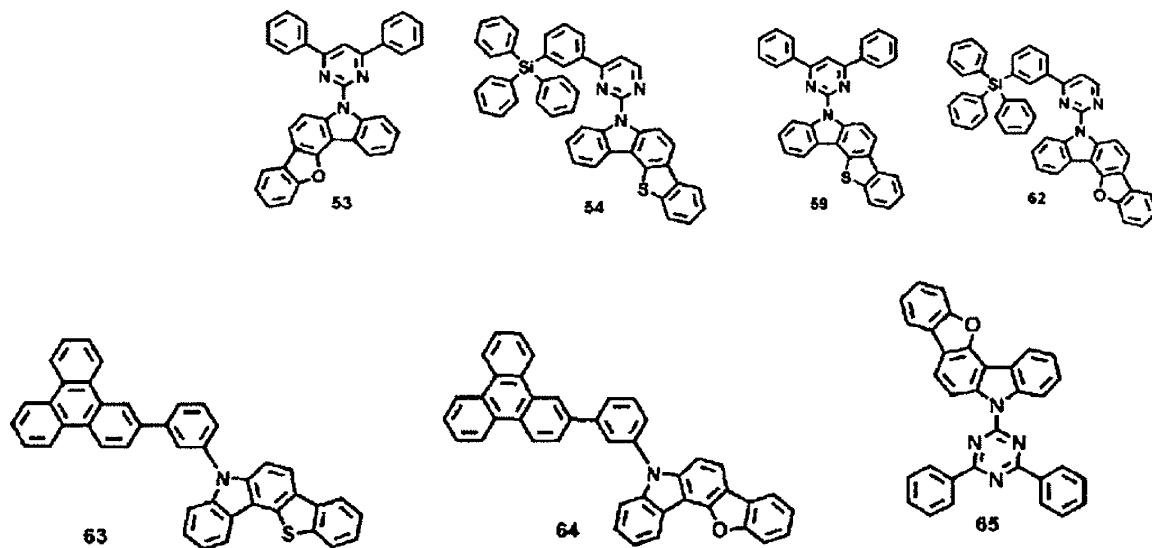
$R_{204} \sim R_{219}$  は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、SF<sub>5</sub>、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C1 - C30) アルキルシリル、置換されているかもしくは置換されていないジ (C1 - C30) アルキル (C6 - C30) アリールシリル、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C6 - C30) アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表し；

$R_{220} \sim R_{221}$  は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、または (C1 - C30) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリールを表し；並びに、

n および m は独立して 1 ~ 3 の整数を表し；

前記ホスト化合物は下記構造

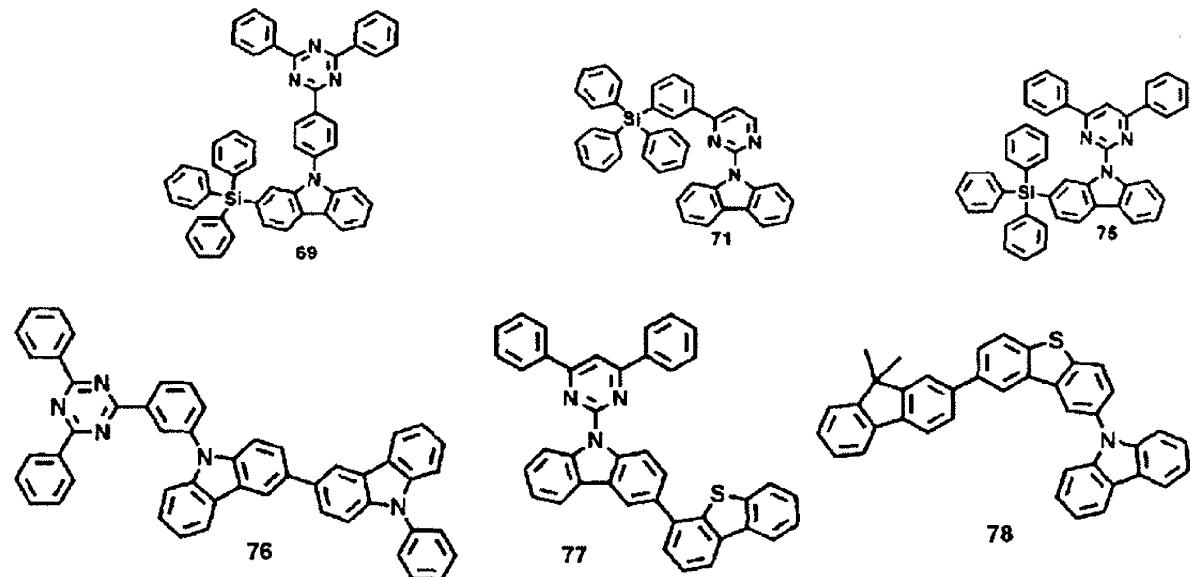
【化8】



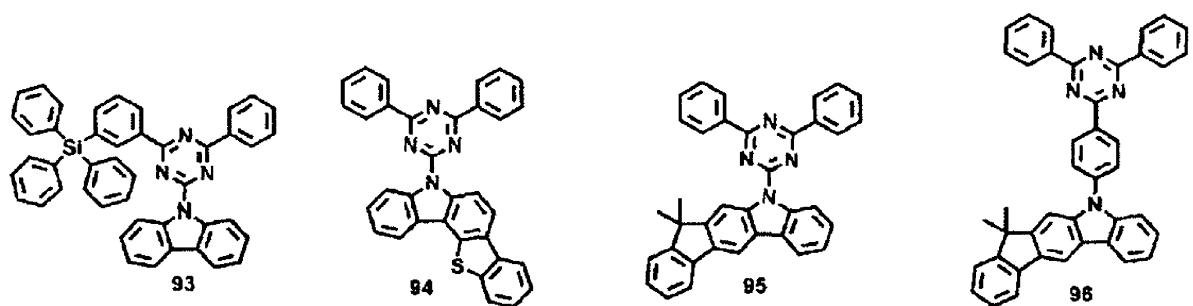
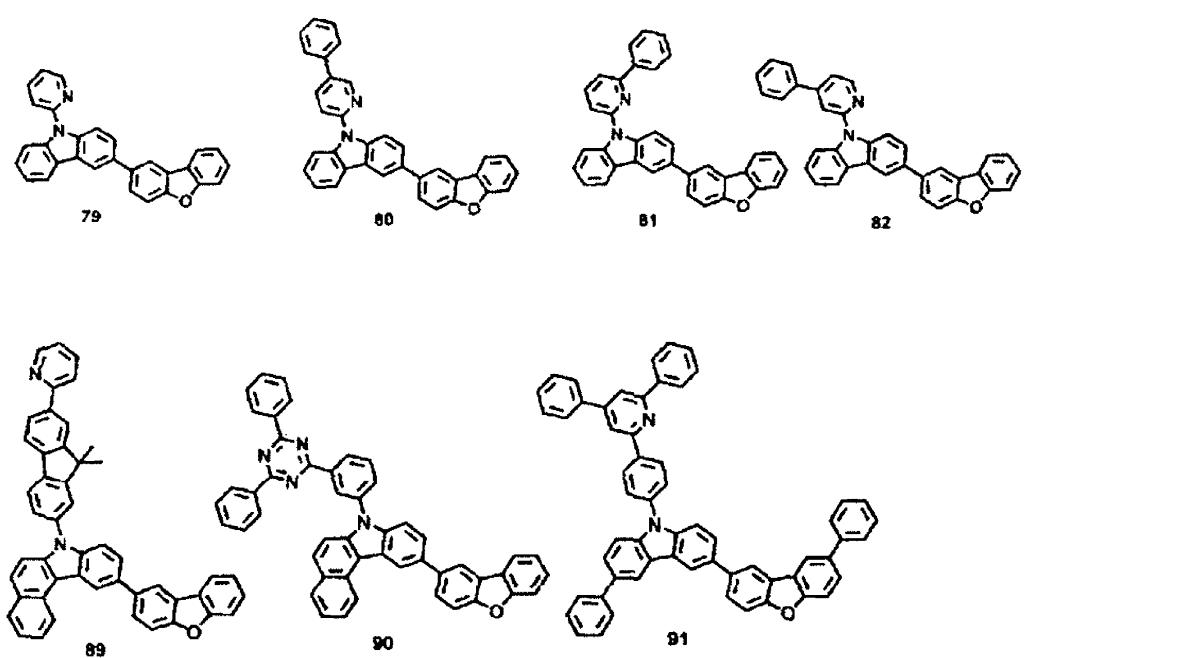
30

40

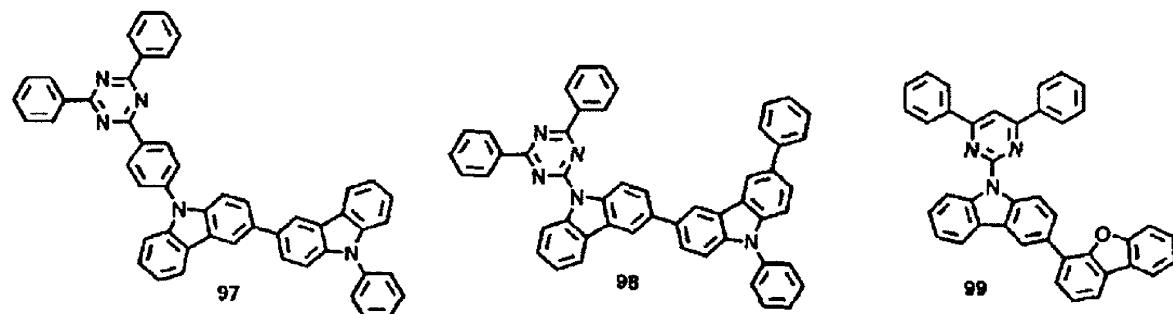
【化 9】



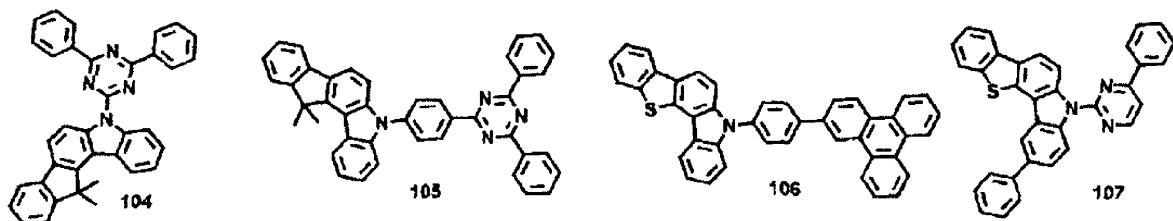
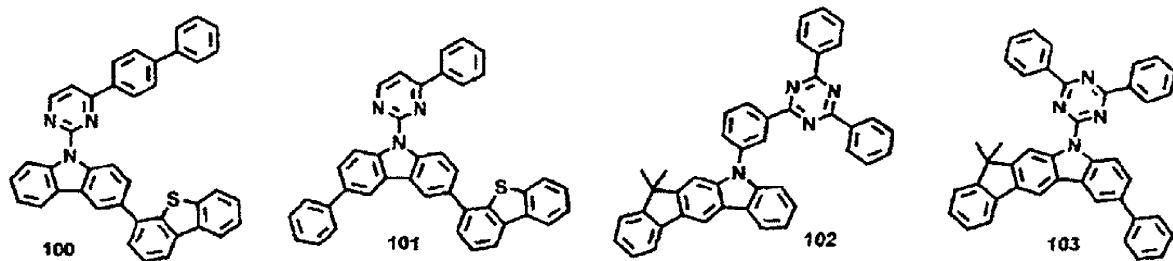
【化 10】



## 【化 11】



10



20

から選択される。

## 【請求項 5】

前記有機層が電界発光層および電荷発生層を同時に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 6】

30

白色光を放射するために、前記有機層が赤、緑または青色光を放射する 1 以上の有機電界発光層をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 7】

前記電界発光層において、前記ホスト化合物に基づく前記ドーパント化合物のドーピング濃度が 20 重量 % 未満の範囲である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

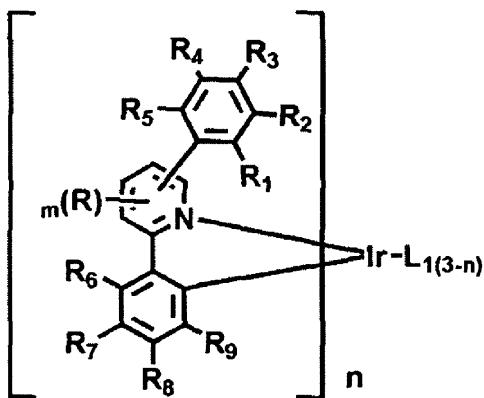
本発明は、有機電界発光素子 (organic electroluminescent device) に関し、より具体的には、基体上のアノードとカソードとの間に有機層が設けられており、この有機層が下記化学式 1 で表される 1 種以上のドーパント化合物および下記化学式 2 ~ 5 で表される 1 種以上のホスト化合物を含む有機電界発光素子に関する。

40

## 【0002】

【化1】

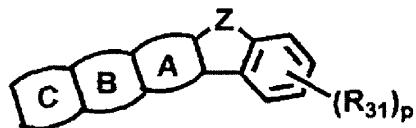
[化学式1]



10

【化2】

[化学式2]



20

[化学式3]

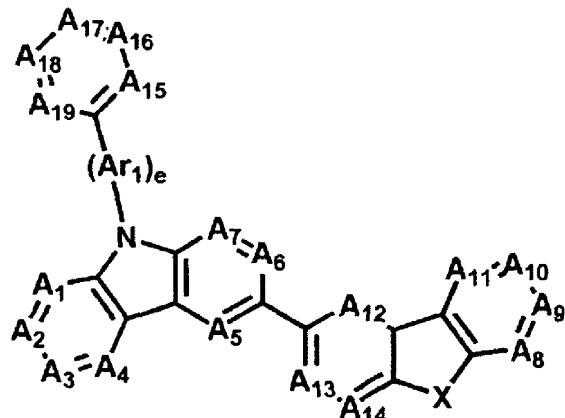
(Cz-L2)a-M

[化学式4]

(Cz)b-L2-M

【化3】

[化学式5]



30

【背景技術】

【0003】

ディスプレイ素子の中では、電界発光素子（EL素子）は自己発光型ディスプレイ素子であり、かつLCDと比べてより広い視野角、優れたコントラストおよび速い応答速度という利点を有する。電界発光層を形成するための物質として、低分子量の芳香族ジアミンとアルミニウム錯体とを使用する有機EL素子が、1987年にイーストマンコダックカンパニーによって初めて開発された [App1.Phys.Lett.51, 913, 1987]。

【0004】

有機EL素子においては、電子注入電極（カソード）および正孔注入電極（アノード）

40

50

の間に形成される有機膜に電荷が注入される場合に、電子および正孔が対になって、そして光を放射しつつ消滅する。有機EL素子は、その素子がプラスチックのような可撓性の透明基体上に形成されることができ、かつプラズマディスプレイパネルもしくは無機ELディスプレイと比較して低い電圧(10V以下)で駆動されることができるという利点を有する。さらに、有機EL素子は相対的に小さな電力消費しか必要とせず、かつ優れた色を有する。一方で、有機EL素子は赤、緑および青の3色を示し、よってそれは次世代の色彩豊かなディスプレイ素子として多くの人の注目的となっている。

## 【0005】

有機EL素子のための有機材料はおおまかに電界発光材料と電荷輸送材料とに分けられる。電界発光材料は電界発光色および発光効率に直接関連し、かついくつかの特性、例えば、固体状態での高い蛍光量子収率、電子および正孔の高移動度、真空蒸着の際の低い分解性、および均一な薄膜形成能力を必要とする。

## 【0006】

電界発光材料は機能の観点から、ホスト材料とドーパント材料とに分けられる。一般的には、電界発光層がホストをドーパントでドープすることにより形成される構造を有する素子が、優れたEL特性を有することが知られている。最近、高効率かつ長寿命特性を有する有機EL素子の開発が最も緊急の課題となっており、特に、中～大型のOLEDパネルに必要とされるEL特性の水準を考慮すると、既存の電界発光材料よりも優れた材料の開発が急を要している。この理由のために、固体状態の溶媒およびエネルギー輸送メンバーとして機能するホスト材料は高純度を有し、かつ真空蒸着を可能にするのに適した分子量を有することを必要とする。さらに、ホスト材料は高いガラス転移温度および高い熱分解温度のせいで高い熱安定性を確実にし、かつ長寿命特性のための高い電気化学的安定性を確実にすることを必要とする。さらに、ホスト材料は非晶質薄膜の形成の容易さを必要とし、かつ層間移動が起こる必要はないが、他の隣接する層の材料との優れた接着強度を有することを必要とする。

## 【0007】

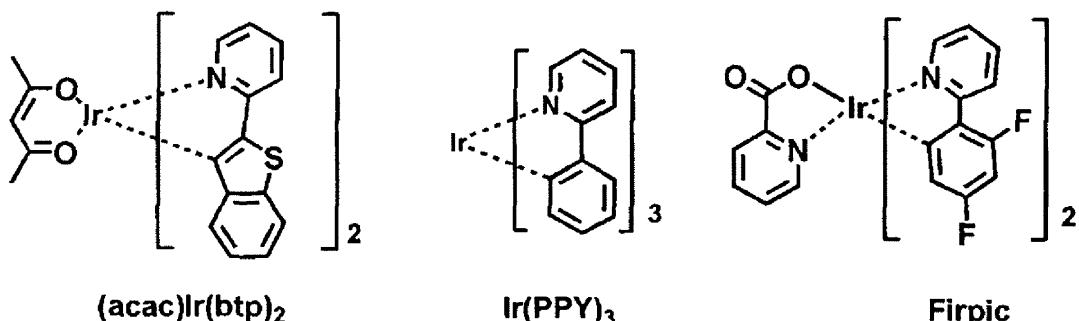
OLEDの発光効率を決定する最も重要な要因として機能する電界発光材料として、現在まで、蛍光材料が広く使用されてきたが、電界発光メカニズムの観点からは、リン光材料の開発が発光効率を理論的に4倍まで向上させうる最も良い方法として知られている。

## 【0008】

イリジウム(III)錯体系リン光電界発光材料として、今まで、赤色、緑色および青色のためにそれぞれ(acac)Ir(btp)<sub>2</sub>、Ir(ppy)<sub>3</sub>およびFirpicが知られている。近年、多くのリン光材料が韓国、日本、および欧州において研究されており、よってより改良されたリン光材料が知られることとなることが期待される。

## 【0009】

## 【化4】

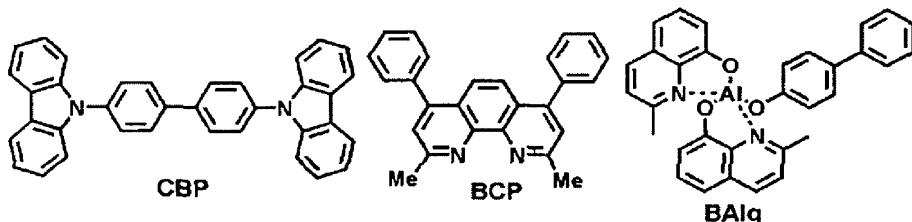


## 【0010】

リン光電解発光体のホスト材料として、今まで、CBPが最も広く知られており、CBPまたはBAlqの正孔ブロッキング層が適用される高効率OLEDが知られている。

## 【0011】

## 【化5】



## 【0012】

既存の材料が電界発光特性の点で有利である。しかし、それらは真空中での高温蒸着プロセスにかけられる場合に、その低いガラス転移温度および劣った熱安定性のせいで変形しうる。OLEDにおいては、電力効率 = ( / 電圧 ) × 電流効率であるから、電力効率は電圧に反比例する。よって、OLEDの電力消費を低減させるために、電力効率が上げられる必要がある。実際のリン光電界発光材料を使用するOLEDは、蛍光電界発光材料を使用するOLEDと比較してより高い電流効率 ( cd / A ) を有する。しかし、BAiqまたはCBPなどの既存の材料がリン光電界発光材料のホストとして使用されるOLEDは、蛍光材料を使用するOLEDと比べるとより高い駆動電圧を有し、よって電力効率 ( lm / w ) の点では大きな利点は存在しない。

10

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

20

## 【0013】

【非特許文献1】App. Phys. Lett. 51, 913, 1987

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

先行技術の欠点を解決するために本発明者によってなされた努力の結果、特定の化合物の組み合わせによって造られる電界発光層を含む有機層を基体上のアノードとカソードとの間に設けることにより、高い色純度、高い輝度および長寿命特性を有する有機電界発光素子が実現されうる。

30

本発明の目的は、基体上のアノードとカソードとの間に有機層が設けられ、この有機層が電界発光層を含み、この電界発光層が1種以上のホスト化合物および1種以上のドーパント化合物を含む有機電界発光素子、ひいては優れた発光効率、高い色純度、低い駆動電圧および長寿命特性を有する有機電界発光素子を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

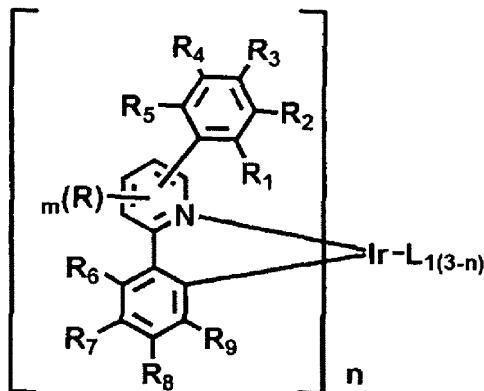
本発明は有機電界発光素子に関し、より具体的には、基体上のアノードとカソードとの間に有機層が設けられており、この有機層が電界発光層を含み、この電界発光層が下記化学式1で表される1種以上のドーパント化合物および下記化学式2～5で表される1種以上のホスト化合物を含む有機電界発光素子に関する。

## 【0016】

40

【化6】

[化学式1]



10

【0017】

式中、 $L_1$  は有機配位子を表し；

$R$  は水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) ヘテロアリールを表し；

20

$R_1 \sim R_5$  は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、シアノ、ニトロ、 $BR_{1,1}R_{1,2}$ 、 $PR_{1,3}R_{1,4}$ 、 $P(=O)R_{1,5}R_{1,6}$ 、 $R_{1,7}R_{1,8}R_{1,9}Si$  - 、または置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキルを表し；

$R_6 \sim R_9$  は水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C5 - C30) ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、シアノ、ニトロ、 $BR_{1,1}R_{1,2}$ 、 $PR_{1,3}R_{1,4}$ 、 $P(=O)R_{1,5}R_{1,6}$ 、 $R_{1,7}R_{1,8}R_{1,9}Si$  - 、 $NR_{2,0}R_{2,1}$ 、 $R_{2,2}Y$  - 、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) アルキニル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキルを表すか、またはそれらは隣の置換基に連結されて縮合環を形成しており；

30

$R_{1,1} \sim R_{2,2}$  は独立して、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) ヘテロアリールを表し；

40

$Y$  は  $S$  または  $O$  を表し；

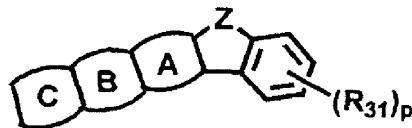
$n$  および  $m$  は独立して 1 ~ 3 の整数を表し；

前記ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールは  $B$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $P(=O)$ 、 $Si$  および  $P$  からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子を含む。

【0018】

【化7】

[化学式2]

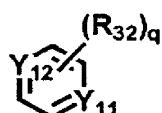


【0019】

式中、Zは-O-、-S-、-C(R<sub>4</sub><sub>1</sub>R<sub>4</sub><sub>2</sub>)-、-Si(R<sub>4</sub><sub>3</sub>R<sub>4</sub><sub>4</sub>)-、または-N(R<sub>4</sub><sub>5</sub>)-を表し；

環Aおよび環Cは独立して、

【化8】



を表し；

環Bは

【化9】



の環を表し；

【0020】

Y<sub>1</sub><sub>1</sub>～Y<sub>1</sub><sub>2</sub>は独立してCおよびNを表し；

Y<sub>1</sub><sub>3</sub>～Y<sub>1</sub><sub>4</sub>は独立して化学結合、-O-、-S-、-C(R<sub>4</sub><sub>1</sub>R<sub>4</sub><sub>2</sub>)-、-Si(R<sub>4</sub><sub>3</sub>R<sub>4</sub><sub>4</sub>)-、または-N(R<sub>4</sub><sub>5</sub>)-を表すが；Y<sub>1</sub><sub>3</sub>およびY<sub>1</sub><sub>4</sub>が同時に化学結合を表す場合のみを除く；

R<sub>3</sub><sub>1</sub>およびR<sub>3</sub><sub>2</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない5～7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキルシリル基、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アリールシリル基、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル基、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)アルキレンもしくは(C3-C30)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および单環式もしくは多環式芳香環を形成しており；

R<sub>4</sub><sub>1</sub>～R<sub>4</sub><sub>5</sub>は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない5～7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)シクロアルキルを表すか、またはそれらは隣の置換基に連結されて環を形成しており；

pおよびqは独立して0～4の整数を表し；

pもしくはqが2より大きい整数を表す場合には、それぞれのR<sub>3</sub><sub>1</sub>およびR<sub>3</sub><sub>2</sub>は互いに同じかもしくは異なっていてよく、およびそれらは隣の置換基に連結されて環を形成

10

20

30

40

50

していてよく；並びに

前記ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールはB、N、O、S、P(=O)、SiおよびPからなる群から選択される1以上のヘテロ原子を含む。

【0021】

【化学式3】

(Cz - L<sub>2</sub>)<sub>a</sub> - M

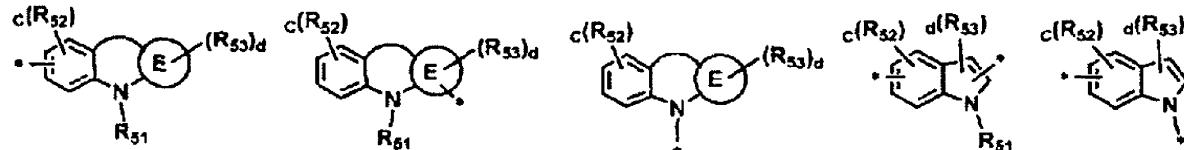
【化学式4】

(Cz)<sub>b</sub> - L<sub>2</sub> - M

式中、Czは下記構造から選択され、

【0022】

【化10】



【0023】

環Eは(C6-C30)シクロアルキル基、(C6-C30)アリール基、もしくは(C5-C30)ヘテロアリール基を表し；

R<sub>51</sub> ~ R<sub>53</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない1以上の(C3-C30)シクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した(C3-C30)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキル、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、BR<sub>1</sub>~R<sub>12</sub>、PR<sub>1</sub>~R<sub>14</sub>、P(=O)R<sub>1</sub>~R<sub>16</sub>、R<sub>1</sub>~R<sub>18</sub>R<sub>1</sub>~R<sub>19</sub>Si-、NR<sub>2</sub>~R<sub>21</sub>~-YR<sub>2</sub>~R<sub>22</sub>を表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)アルケニレンまたは置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており、この形成された脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は窒素、酸素および硫黄からなる群から選択される1以上のヘテロ原子で置き換えられていてよく；並びに

それぞれのR<sub>52</sub>もしくはR<sub>53</sub>は互いに同じかもしくは異なっていてよく；

L<sub>2</sub>は化学結合、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール基、または置換されているかもしくは置換されていない(C5-C30)ヘテロアリール基を表し；

Mは置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール基、または置換されているかもしくは置換されていない(C5-C30)ヘテロアリールを表し；

a~dは独立して0~4の整数を表す。

【0024】

10

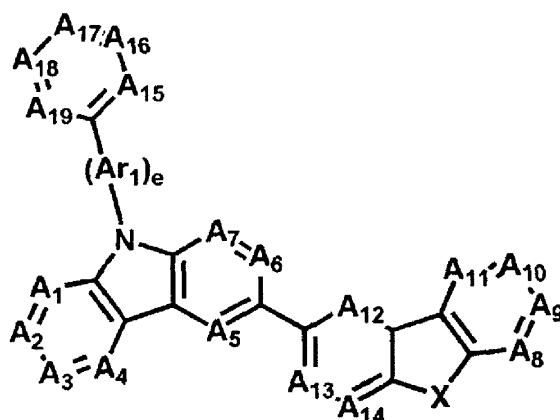
20

30

40

【化11】

[化学式5]



10

【0025】

式中、A<sub>1</sub> ~ A<sub>19</sub> は独立して C R<sub>6-1</sub> もしくは N を表し；

X は - C ( R<sub>6-2</sub> R<sub>6-3</sub> ) - 、 - N ( R<sub>6-4</sub> ) - 、 - S - 、 - O - 、 - Si ( R<sub>6-5</sub> ) ( R<sub>6-6</sub> ) - 、 - P ( R<sub>6-7</sub> ) - 、 - P ( = O ) ( R<sub>6-8</sub> ) - 、 または - B ( R<sub>6-9</sub> ) - を表し；

A<sub>r1</sub> は置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub> ) アリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>40</sub> ) ヘテロアリーレンを表すが； e = 0 かつ A<sub>15</sub> ~ A<sub>19</sub> が同時に C R<sub>6-1</sub> である場合のみを除き；

R<sub>6-1</sub> ~ R<sub>6-9</sub> は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) シクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の ( C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の芳香環と縮合した 5 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) シクロアルキル、1 以上の芳香環と縮合した置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) シクロアルキル、シアノ、トリフルオロメチル、N R<sub>7-1</sub> R<sub>7-2</sub>、B R<sub>7-3</sub> R<sub>7-4</sub>、P R<sub>7-5</sub> R<sub>7-6</sub>、P ( = O ) R<sub>7-7</sub> R<sub>7-8</sub>、R<sub>7-9</sub> R<sub>8-0</sub> R<sub>8-1</sub> Si - 、R<sub>8-2</sub> Y<sub>2-1</sub> - 、R<sub>8-3</sub> C ( = O ) - 、R<sub>8-4</sub> C ( = O ) O - 、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ) アリール ( C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> ) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環、単環式もしくは多環式芳香環、またはヘテロ芳香環を形成しており；

前記ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールは B、N、O、S、P ( = O ) 、Si および P からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子を含み；

R<sub>7-1</sub> ~ R<sub>7-8</sub> は独立して、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> ) ヘテロアリールを表し；

R<sub>7-9</sub> ~ R<sub>8-1</sub> は独立して、置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> ) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない ( C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ) アリールを表し；

20

30

40

50

Y<sub>2</sub> は S もしくは O を表し；

R<sub>8</sub><sub>2</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>0) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0) アリールを表し；

R<sub>8</sub><sub>3</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>0) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0) アリールオキシを表し；

R<sub>8</sub><sub>4</sub> は置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>0) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0) アリールオキシを表し；並びに

e は 0 または 2 の整数を表す。

【0026】

本発明の有機電界発光素子はホスト - ドーパントエネルギー伝達メカニズムを示し、これにより向上した電子密度分布に基づく特定の高効率電界発光性能を示すことができる。さらに、本発明の有機電界発光素子は低い当初効率、短い駆動寿命特性などを克服することができ、そして各色について高効率で長寿命特性の高性能電界発光性能を確実にすることができる。

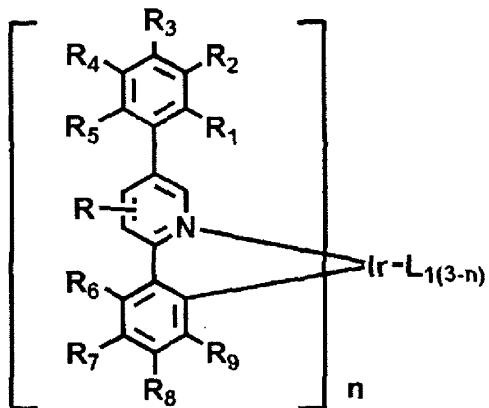
【0027】

本発明の有機電界発光素子において、ドーパントとして含まれる化学式 1 で表される化合物には、化学式 6 および 7 で表される化合物が挙げられることができ、ホストとして含まれる化学式 2 で表される化合物には、化学式 8 ~ 13 で表される化合物が挙げられることができ、そして上記化学式 3 ~ 4 の C<sub>z</sub> には下記構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0028】

【化 12】

[化学式 6]



【0029】

10

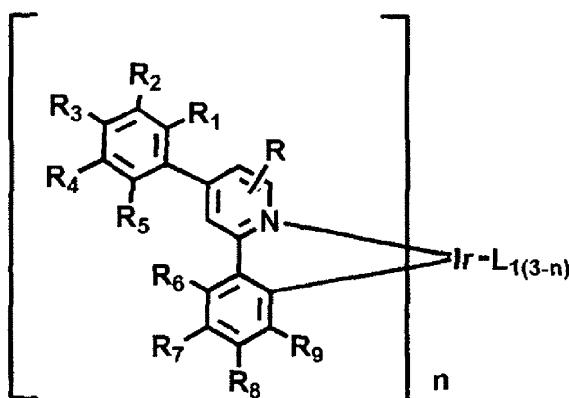
20

30

40

【化13】

[化学式7]



10

【0030】

式中、R、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>、L<sub>1</sub> および n は化学式1において定義されるのと同じである。

【0031】

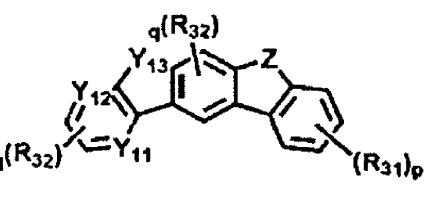
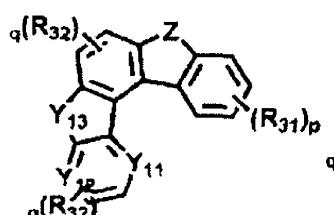
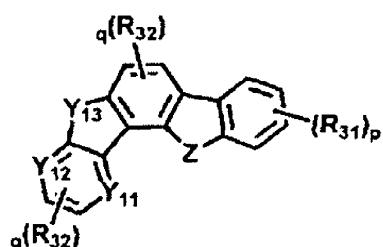
【化14】

[化学式8]

[化学式9]

[化学式10]

20



【0032】

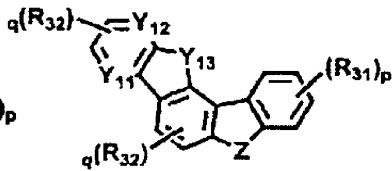
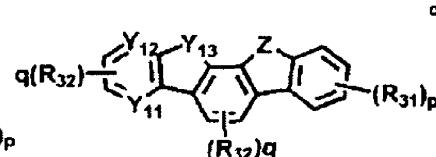
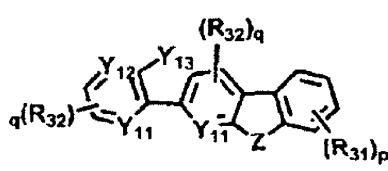
【化15】

[化学式11]

[化学式12]

[化学式13]

30



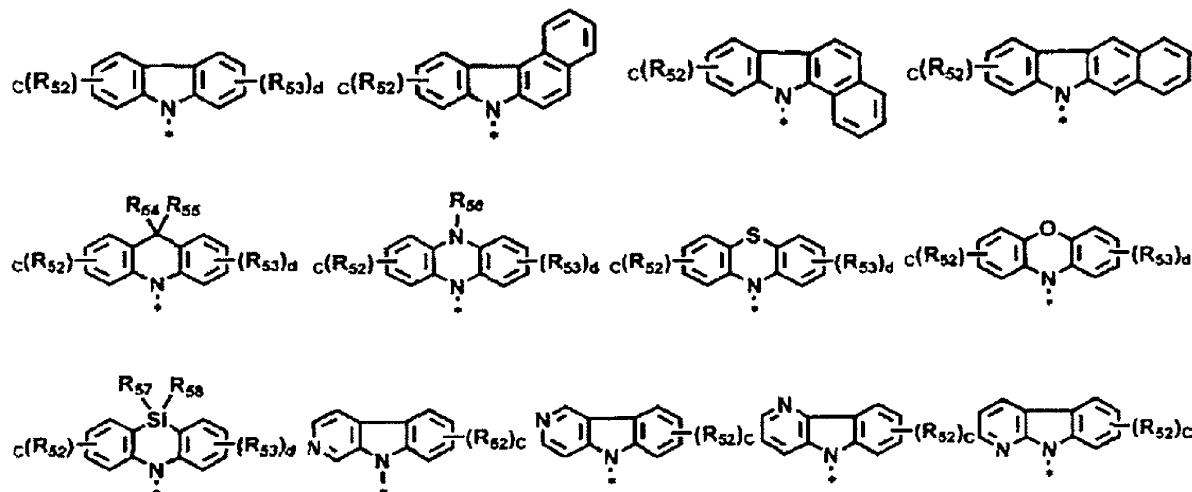
【0033】

式中、R<sub>3-1</sub>、R<sub>3-2</sub>、Y<sub>1-1</sub>～Y<sub>1-3</sub>、Z、p および q は化学式2において定義されるのと同じであり、化学式3～4のCzは下記構造から選択される

【0034】

40

【化 1 6】



10

【 0 0 3 5 】

式中、 $R_{5-2}$ 、 $R_{5-3}$ 、c および d は化学式 3 ~ 4 において定義されるのと同じであり；並びに

$R_{5-4} \sim R_{5-8}$  は独立して、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_1 - C_3 0$ ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_6 - C_3 0$ ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない ( $C_3 - C_3 0$ ) ヘテロアリールまたはカルバゾリルを表す。

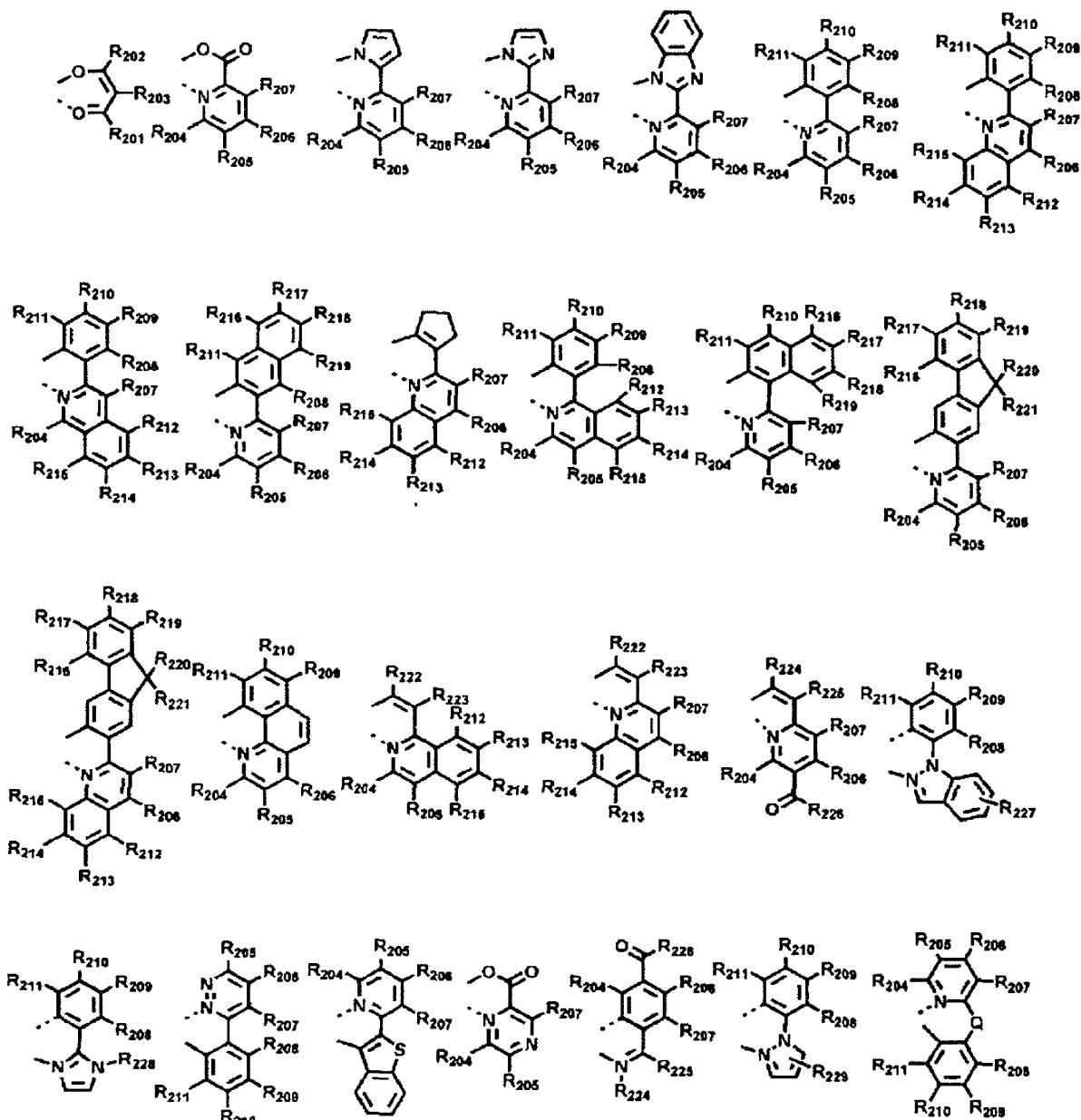
20

【 0 0 3 6 】

さらに、化学式 1 で表される  $L_1$  は下記構造から選択されうるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 7 】

## 【化17】



## 【0038】

式中、R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub>は独立して水素、重水素、ハロゲン置換でされているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、(C1-C30)アルキルで置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、またはハロゲンを表し；

R<sub>204</sub>～R<sub>219</sub>は独立して水素、重水素、置換でされているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換でされているかもしくは置換でない(C1-C30)アルコキシ、置換でているかもしくは置換でない(C3-C30)シクロアルキル、置換でているかもしくは置換でない(C2-C30)アルケニル、置換でているかもしくは置換でない(C6-C30)アリール、置換でているかもしくは置換でないモノ(C1-C30)アルキルアミノ、置換でているかもしくは置換でないジ(C1-C30)アルキルアミノ、置換でているかもしくは置換でないジ(C6-C30)アリールアミノ、SF<sub>5</sub>、置換でているかもしくは置換でないトリ(C1-C30)アルキルシリル、置換でているかもしくは置換でないジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、置換でているかもしくは置換でないトリ(C6-C30)アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表し；

10

20

30

40

50

$R_{220} \sim R_{223}$  は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、または (C1 - C30) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリールを表し；

$R_{224}$  および  $R_{225}$  は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、またはハロゲンを表し、または  $R_{224}$  と  $R_{225}$  は縮合環を有するもしくは有しない (C3 - C12) アルキレンもしくは (C3 - C12) アルケニレンによって連結されて、脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており；

$R_{226}$  は置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C5 - C30) ヘテロアリール、またはハロゲンを表し；

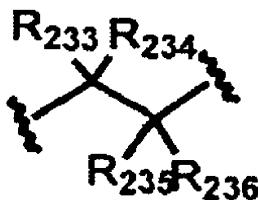
$R_{227} \sim R_{229}$  は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、またはハロゲンを表し；

Q は

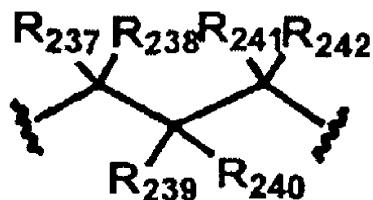
【化18】



,



または



を表し、並びに

$R_{231} \sim R_{242}$  は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、(C1 - C30) アルコキシ、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、シアノ、置換されているかもしくは置換されていない (C5 - C30) シクロアルキルを表し、またはそれらはアルキレンもしくはアルケニレンによって隣の置換基に連結されてスピロ環もしくは縮合環を形成しており、またはアルキレンもしくはアルケニレンによって  $R_{207}$  もしくは  $R_{208}$  に連結されて飽和もしくは不飽和縮合環を形成している。

【0039】

本明細書に記載される場合、「アルキル」、「アルコキシ」および「アルキル」部分を含む置換基の用語は、線状および分岐の種類のいずれも含むことができ、「シクロアルキル」は単環式炭化水素並びに多環式炭化水素、例えば、置換されているかもしくは置換されていないアダマンチル、または置換されているかもしくは置換されていない (C7 - C30) ピシクロアルキルを含みうる。本明細書において記載される場合、用語「アリール」は、芳香族炭化水素から 1 つの水素原子を除去することにより得られる有機基を意味し、適切には 4 ~ 7 個の環原子、好ましくは 5 もしくは 6 個の環原子を含む単環もしくは縮合環を含むことができ、さらには複数のアリールが単結合で連結されている構造も含みうる。その具体的な例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。ナフチルには、1 - ナフチルおよび 2 - ナフチルが挙げられ、アントリルには 1 - アントリル、2 - アントリルおよび 9 - アントリルが挙げられる。フェナントリルには 1 - フェナントリル、2 - フェナントリル、3 - フェナントリル、4 - フェナントリルおよび 9 - フェナントリルが挙げられ、ナフタセニルには、1 - ナフタセニル、2 - ナフタセニルおよび 9 - ナフタセニルが挙げられる。ピレニルには 1 - ピレニル、2 - ピレニルおよび 4 - ピレニルが挙げられ、ビフェニルには 2 - ビフェニル、3 - ビフェニルおよび 4 - ビフェニルが挙げられる。テルフェニルには、p - テルフェニル - 4 - イル基、

10

20

30

40

50

p - テルフェニル - 3 - イル基、p - テルフェニル - 2 - イル基、m - テルフェニル - 4 - イル基、m - テルフェニル - 3 - イル基、およびm - テルフェニル - 2 - イル基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

フルオレニルには1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニルおよび9 - フルオレニルが挙げられる。本明細書において記載される「ヘテロアリール」は、芳香環骨格原子としてB、N、O、S、P (= O)、Si およびP から選択される1 ~ 4 個のヘテロ原子を含み、そして他の残りの芳香環骨格原子が炭素であるアリール基を意味する。ヘテロアリールは、5員もしくは6員の単環式ヘテロアリール、または1以上のベンゼン環と縮合した多環式ヘテロアリールであってよく、部分的に飽和されていてよい。本発明においては、「ヘテロアリール」には、1以上のヘテロアリールが単結合によって結合されている形態が挙げられる。ヘテロアリール基には、環内のヘテロ原子(1つまたは複数)が酸化されるかまたは四級化されて、例えば、N - オキシドまたは第四級塩などを形成することができる2価のアリール基が挙げられる。具体的な例には、单環式ヘテロアリール、例えば、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニルなど；多環式ヘテロアリール、例えば、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、イソベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニル、ベンゾジオキソリル、アクリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニルなど；そのN - オキシド(例えば、ピリジルN - オキシド、キノリルN - オキシド)、その第四級塩などが挙げられるが、これらに限定されない。ピロリルには、1 - ピロリル、2 - ピロリルおよび3 - ピロリルが挙げられ；ピリジルには、2 - ピリジル、3 - ピリジル、および4 - ピリジルが挙げられ；インドリルには、1 - インドリル、2 - インドリル、3 - インドリル、4 - インドリル、5 - インドリル、6 - インドリル、および7 - インドリルが挙げられ；イソインドリルには、1 - イソインドリル、2 - イソインドリル、3 - イソインドリル、4 - イソインドリル、5 - イソインドリル、6 - イソインドリル、および7 - イソインドリルが挙げられ；フリルには、2 - フリルおよび3 - フリルが挙げられ；ベンゾフラニルには、2 - ベンゾフラニル、3 - ベンゾフラニル、4 - ベンゾフラニル、5 - ベンゾフラニル、6 - ベンゾフラニル、および7 - ベンゾフラニルが挙げられ；イソベンゾフラニルには、1 - イソベンゾフラニル、3 - イソベンゾフラニル、4 - イソベンゾフラニル、5 - イソベンゾフラニル、6 - イソベンゾフラニル、および7 - イソベンゾフラニルが挙げられ；キノリルには、3 - キノリル、4 - キノリル、5 - キノリル、6 - キノリル、7 - キノリル、および8 - キノリルが挙げられ；イソキノリルには、1 - イソキノリル、3 - イソキノリル、4 - イソキノリル、5 - イソキノリル、6 - イソキノリル、7 - イソキノリル、および8 - イソキノリルが挙げられ；キノキサリニルには、2 - キノキサリニル、5 - キノキサリニル、および6 - キノキサリニルが挙げられ；カルバゾリルには、1 - カルバゾリル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、4 - カルバゾリルおよび9 - カルバゾリルが挙げられ；フェナントリニルには、1 - フェナントリニル、2 - フェナントリニル、3 - フェナントリニル、4 - フェナントリニル、6 - フェナントリニル、7 - フェナントリニル、8 - フェナントリニル、9 - フェナントリニル、および10 - フェナントリニルが挙げられ；アクリジニルには、1 - アクリジニル、2 - アクリジニル、3 - アクリジニル、4 - アクリジニル、および9 - アクリジニルが挙げられ；フェナントロリニルには、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン

10

20

30

40

50

- 8 - イル基、1 , 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1 , 7 - フェナントロリン - 1  
 0 - イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 3 -  
 イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 5 - イル  
 基、1 , 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、  
 1 , 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1 , 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1  
 , 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1 , 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1 , 9  
 - フェナントロリン - 4 - イル基、1 , 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1 , 9 - フ  
 ェナントロリン - 6 - イル基、1 , 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1 , 9 - フェナ  
 ントロリン - 8 - イル基、1 , 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1 , 10 - フェナ  
 ントロリン - 2 - イル基、1 , 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1 , 10 - フェナ  
 ントロリン - 4 - イル基、1 , 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2 , 9 - フェナ  
 ントロリン - 1 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2 , 9 - フェナントロ  
 リン - 4 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン  
 - 6 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン - 8  
 - イル基、2 , 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2 , 8 - フェナントロリン - 1 -  
 イル基、2 , 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2 , 8 - フェナントロリン - 4 - イル  
 基、2 , 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2 , 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、  
 2 , 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2 , 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2 ,  
 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、2 , 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2 , 7  
 - フェナントロリン - 3 - イル基、2 , 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2 , 7 - フ  
 ェナントロリン - 5 - イル基、2 , 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2 , 7 - フェナ  
 ントロリン - 8 - イル基、2 , 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、および2 , 7 - フェ  
 ナントロリン - 10 - イル基が挙げられ；フェナジニルには、1 - フェナジニル、および  
 2 - フェナジニルが挙げられ；フェノチアジニルには、1 - フェノチアジニル、2 - フェ  
 ノチアジニル、3 - フェノチアジニル、4 - フェノチアジニル、および10 - フェノチア  
 デニルが挙げられ；フェノキサジニルには、1 - フェノキサジニル、2 - フェノキサジニ  
 尔、3 - フェノキサジニル、4 - フェノキサジニルおよび10 - フェノキサジニルが挙げ  
 られ；オキサゾリルには、2 - オキサゾリル、4 - オキサゾリル、および5 - オキサゾ  
 リルが挙げられ；オキサジアゾールには、2 - オキサジアゾール、および5 - オキサジアゾ  
 ルが挙げられ；フラザニルには3 - フラザニルが挙げられ；ジベンゾフラニルには、1  
 - ジベンゾフラニル、2 - ジベンゾフラニル、3 - ジベンゾフラニルおよび4 - ジベンゾ  
 フラニルが挙げられ；並びに、ジベンゾチオフェニルには、1 - ジベンゾチオフェニル、  
 2 - ジベンゾチオフェニル、3 - ジベンゾチオフェニルおよび4 - ジベンゾチオフェニル  
 が挙げられる。上述のように、用語「( C 1 - C 3 0 ) アルキル」は( C 1 - C 2 0 ) ア  
 ルキルまたは( C 1 - C 1 0 ) アルキルを含むことができ、用語「( C 6 - C 3 0 ) アリ  
 ール」は( C 6 - C 2 0 ) アリールまたは( C 6 - C 1 2 ) アリールを含むことができる  
 。用語「( C 3 - C 3 0 ) ヘテロアリール」は( C 3 - C 2 0 ) ヘテロアリールまたは( C  
 3 - C 1 2 ) ヘテロアリールを含むことができ、用語「( C 3 - C 3 0 ) シクロアルキ  
 尔」は( C 3 - C 2 0 ) シクロアルキルまたは( C 3 - C 7 ) シクロアルキルを含むこと  
 ができる。用語「( C 2 - C 3 0 ) アルケニルもしくはアルキニル」は( C 2 - C 2 0 )  
 アルケニルもしくはアルキニル、または( C 2 - C 1 0 ) アルケニルもしくはアルキニル  
 を含むことができる。  
 30  
 40  
 50

#### 【 0 0 4 1 】

本明細書において記載される場合、「置換されているかもしくは置換されていない」に  
 おける「置換されている」の表現は、置換されていない置換基がさらに置換されているこ  
 とを意味する。本明細書において、R、R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub> ~ R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub> ~ R<sub>32</sub>、  
 R<sub>41</sub> ~ R<sub>45</sub>、R<sub>51</sub> ~ R<sub>53</sub>、R<sub>61</sub> ~ R<sub>69</sub>、R<sub>71</sub> ~ R<sub>84</sub>、L<sub>2</sub>、MおよびA  
 r<sub>1</sub>をさらに置換している置換基は独立して、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されて  
 いるかもしくは置換されていない( C 1 - C 3 0 ) アルキル、( C 6 - C 3 0 ) アリール  
 、( C 6 - C 3 0 ) アリールで置換されているかもしくは置換されていない( C 3 - C 3

0) ヘテロアリール、5～7員のヘテロシクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した5～7員のヘテロシクロアルキル、(C3～C30)シクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した(C6～C30)シクロアルキル、R<sub>9,1</sub>R<sub>9,2</sub>R<sub>9,3</sub>Si-、(C2～C30)アルケニル、(C2～C30)アルキニル、シアノ、カルバゾリル、NR<sub>9,4</sub>R<sub>9,5</sub>、BR<sub>9,6</sub>R<sub>9,7</sub>、PR<sub>9,8</sub>R<sub>9,9</sub>、P(=O)R<sub>10,0</sub>R<sub>10,1</sub>、(C6～C30)アリール(C1～C30)アルキル、(C1～C30)アルキル(C6～C30)アリール、R<sub>1,0,2</sub>S-、R<sub>1,0,3</sub>O-、R<sub>1,0,4</sub>C(=O)-、R<sub>1,0,5</sub>C(=O)O-、カルボキシル、ニトロ、またはヒドロキシルからなる群から選択される1以上を表し；R<sub>9,1</sub>～R<sub>1,0,3</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1～C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6～C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3～C30)ヘテロアリール、または置換されているかもしくは置換されていない5～7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない(C3～C30)アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない(C3～C30)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており、この形成された脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、窒素、酸素および硫黄からなる群から選択される1以上のヘテロ原子で置き換えていてよく；並びにR<sub>1,0,4</sub>およびR<sub>1,0,5</sub>は(C1～C30)アルキル、(C1～C30)アルコキシ、(C6～C30)アリール、または(C6～C30)アリールオキシを表す。

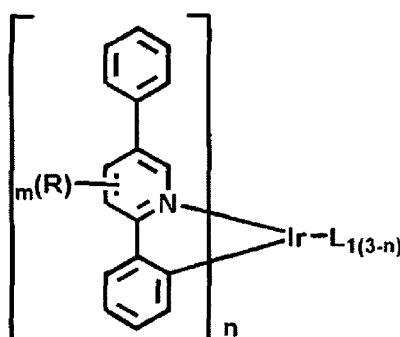
## 【0042】

特に、化学式14の化合物がドーパントとして選択され、そして化学式8および10、化学式11～12および化学式3～5の化合物がホストとして選択される場合には、高効率および長寿命特性を有する高性能有機電界発光素子を得るためのより効果的な発光特性が示されることが確認される。

## 【0043】

## 【化19】

## [化学式14]



## 【0044】

式中、Rは置換されているかもしくは置換されていない(C1～C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6～C30)アリールを表し；L<sub>1</sub>は下記構造

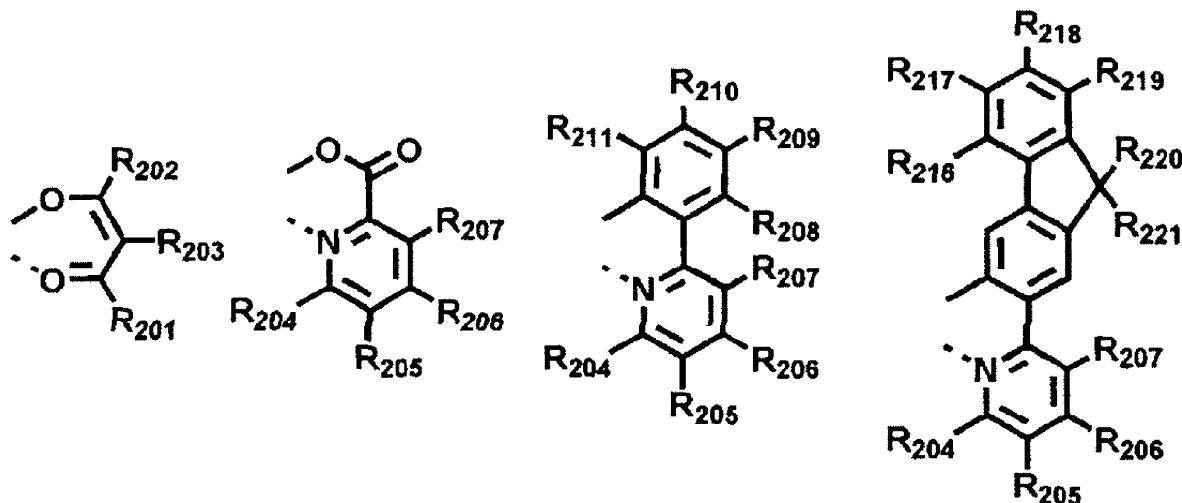
10

20

30

40

【化 2 0】



から選択され、

$R_{201} \sim R_{203}$  は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない ( $C1 - C30$ ) アルキル、( $C1 - C30$ ) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない ( $C6 - C30$ ) アリール、またはハロゲンを表す；

$R_{204} \sim R_{219}$  は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、SF<sub>5</sub>、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C1 - C30) アルキルシリル、置換されているかもしくは置換されていないジ (C1 - C30) アルキル (C6 - C30) アリールシリル、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C6 - C30) アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表す；

$R_{220} \sim R_{221}$  は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1-C30) アルキル、または (C1-C30) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C6-C30) アリールを表し；並びに、

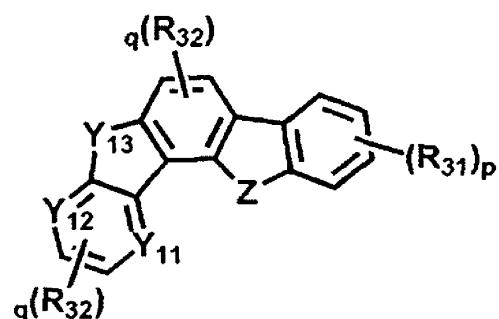
$n$  および  $m$  は独立して 1 ~ 3 の整数を表す。

( 0 0 4 5 )

【化 2 1】

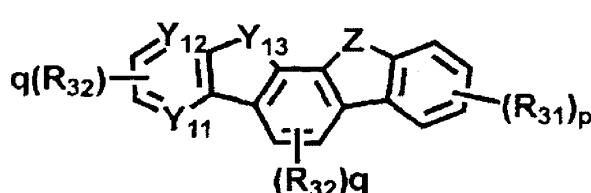
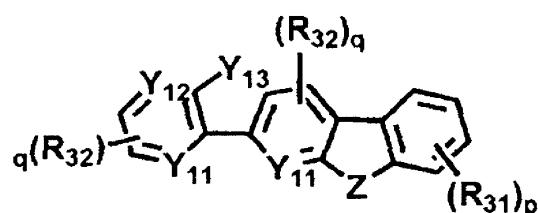
## 「化学式 8」

## 「化学式 10」



### 〔化学式 1 1 〕

### 〔化学式 1 2〕



## 【0046】

式中、Zは-O-、-S-、-C(R<sub>41</sub>R<sub>42</sub>)-、-N(R<sub>45</sub>)-を表し；

Y<sub>11</sub>～Y<sub>12</sub>はCを表し；

Y<sub>13</sub>は-N(R<sub>45</sub>)-を表し；

R<sub>31</sub>およびR<sub>32</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されている(C1-C30)アルキルシリル基、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アリールシリル基、および置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル基を表し；

R<sub>41</sub>～R<sub>42</sub>は独立して、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、および置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリールを表し；

R<sub>45</sub>は置換されている(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、および置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリールを表し；

pおよびqは独立して0～4の整数を表し；pもしくはqが2より大きい整数を表す場合には、それぞれのR<sub>31</sub>およびR<sub>32</sub>は互いに同じかもしくは異なっていてよい。

10

20

## 【0047】

## [化学式3]

(C<sub>z</sub>-L<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-M

## [化学式4]

(C<sub>z</sub>)<sub>b</sub>-L<sub>2</sub>-M

式中、C<sub>z</sub>は下記構造

## 【0048】

## 【化22】



30

## 【0049】

を有し、

R<sub>52</sub>～R<sub>53</sub>は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、R<sub>17</sub>R<sub>18</sub>R<sub>19</sub>Si-を表し；R<sub>17</sub>～R<sub>19</sub>は独立して、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリールを表し；それぞれのR<sub>52</sub>またはR<sub>53</sub>は互いに同じかもしくは異なっていてよく；

L<sub>2</sub>は化学結合、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、および置換されているかもしくは置換されていない(C5-C30)ヘテロアリールを表し；

Mは置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール基、および置換されているかもしくは置換されていない(C5-C30)ヘテロアリールを表し；

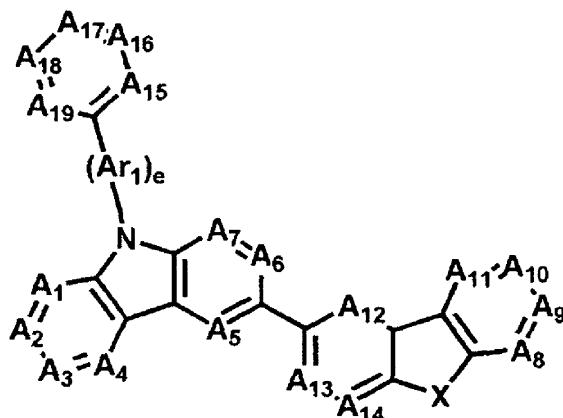
a～dは独立して0～4の整数を表す。

## 【0050】

40

【化 2 3】

[化学式 5]



10

式中、 $A_1 \sim A_{14}$  は  $CR_{6-1}$  を表し；

$A_{15} \sim A_{19}$  は独立して  $CR_{6-1}$  もしくは N を表し；

X は  $-N(R_{6-4})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、および  $-Si(R_{6-5})(R_{6-6})-$  を表し；

$Ar_1$  は置換されているかもしくは置換されていない ( $C_6 - C_{40}$ ) アリーレン、および置換されているかもしくは置換されていない ( $C_3 - C_{40}$ ) ヘテロアリーレンを表すが； $e = 0$  かつ  $A_{15} \sim A_{19}$  が同時に  $CR_{6-1}$  を表す場合を除き；

$R_{6-1}$  および  $R_{6-4} \sim R_{6-6}$  は独立して水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_1 - C_{30}$ ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_6 - C_{30}$ ) アリール、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_3 - C_{30}$ ) ヘテロアリール、 $NR_{7-1}R_{7-2}$ 、および  $R_{7-9}R_{8-0}R_{8-1}Si-$  を表し；

$R_{7-1} \sim R_{7-2}$  は独立して、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_6 - C_{30}$ ) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない ( $C_3 - C_{30}$ ) ヘテロアリールを表し；

$R_{7-9} \sim R_{8-1}$  は独立して、置換されているかもしくは置換されていない ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、または置換されているかもしくは置換されていない ( $C_6 - C_{30}$ ) アリールを表し；並びに

$e$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

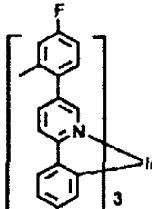
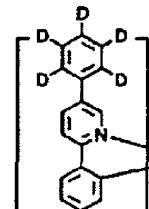
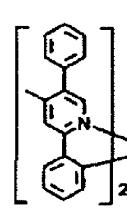
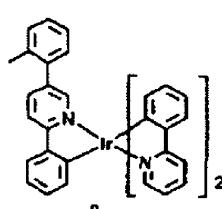
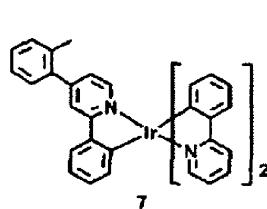
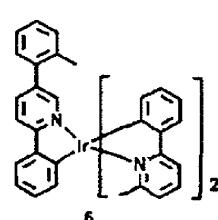
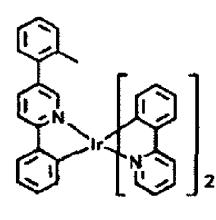
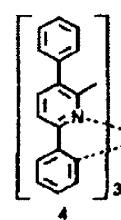
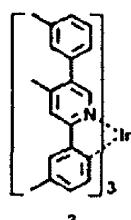
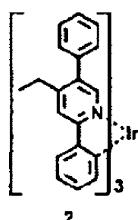
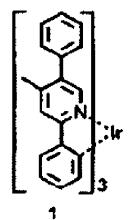
【0051】

化学式 1 の有機電界発光化合物は下記化合物によって例示されうるが、これは本発明を限定することを意図していない。

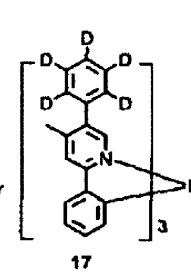
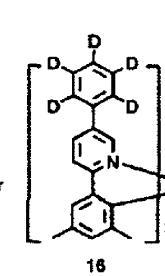
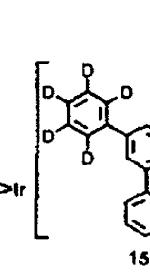
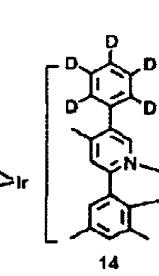
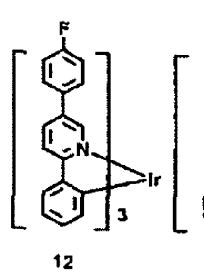
20

30

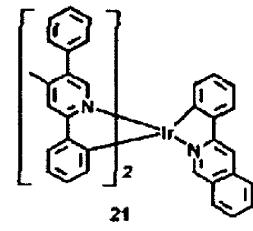
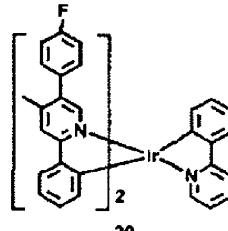
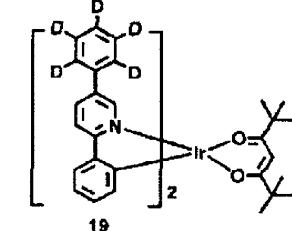
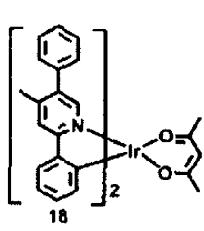
【化 24】



10

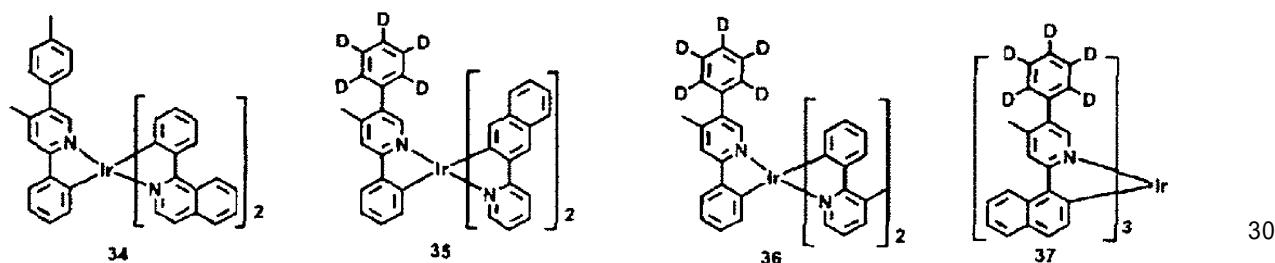
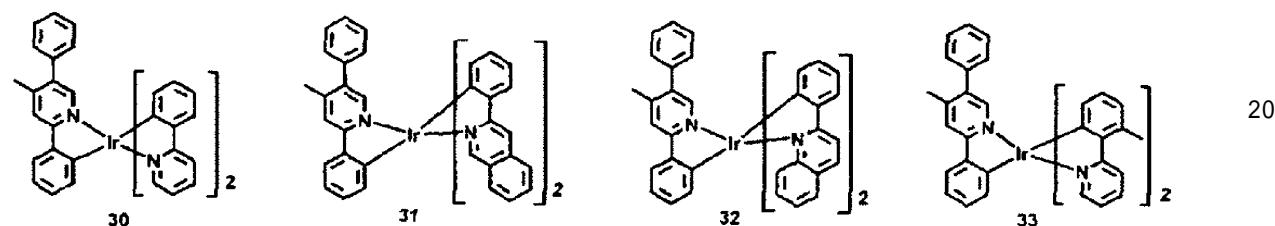
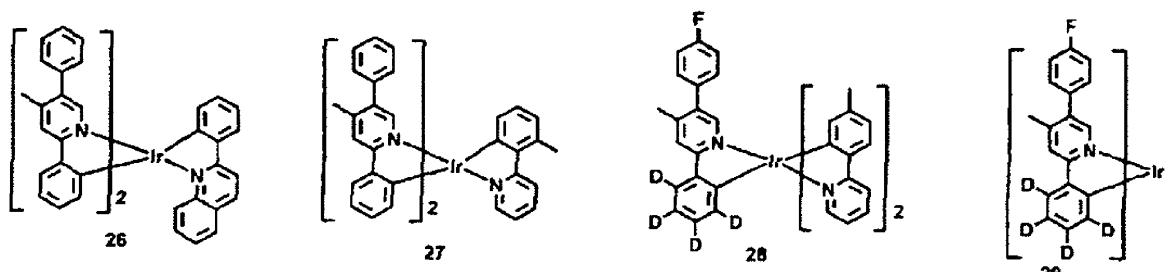
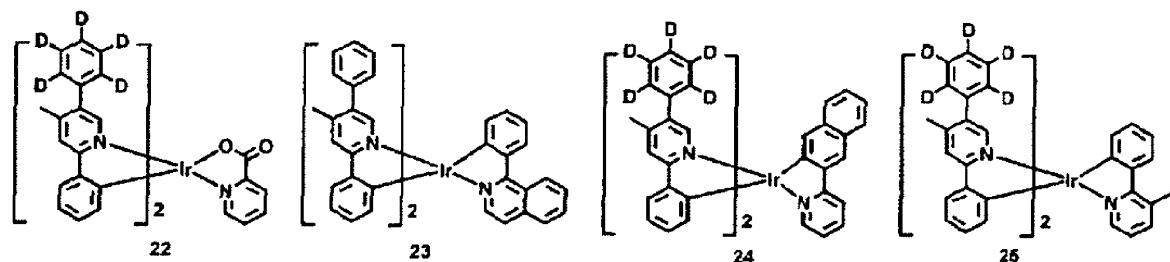


20

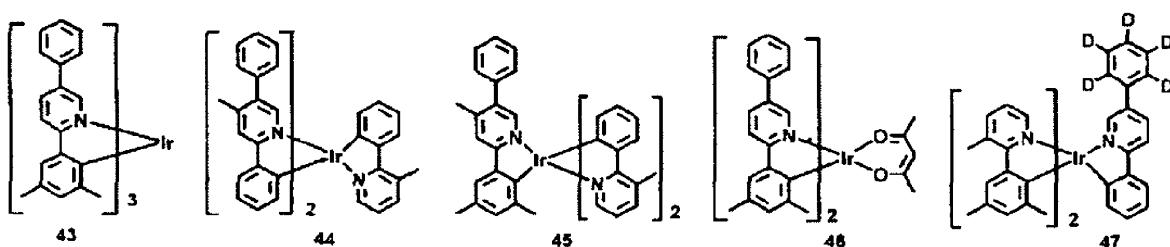
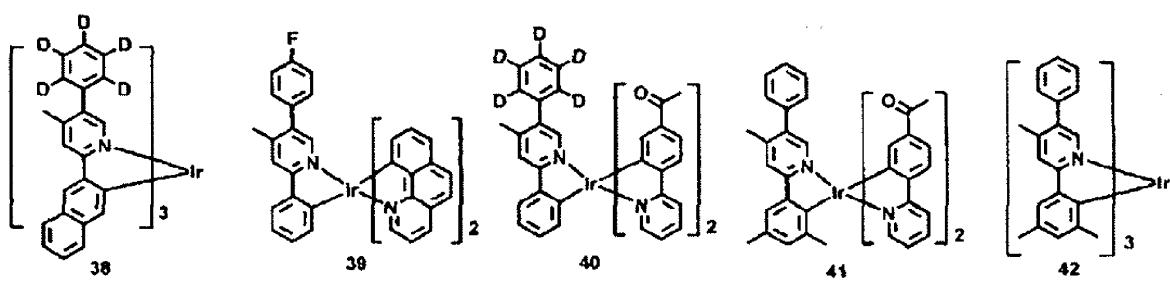


30

## 【化 25】



## 【化 26】



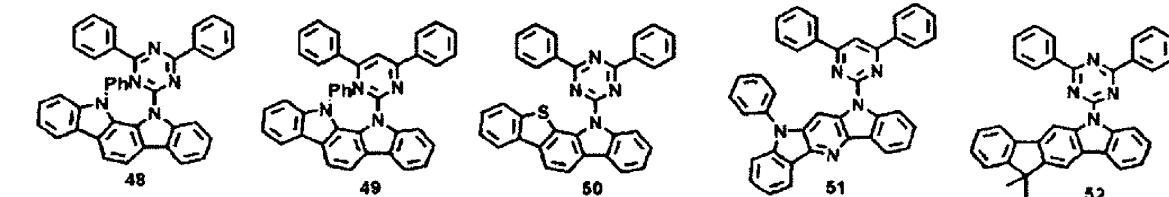
## 【0052】

化学式 2 ~ 5 の有機電界発光化合物は下記化合物によって例示されうるが、これは本発

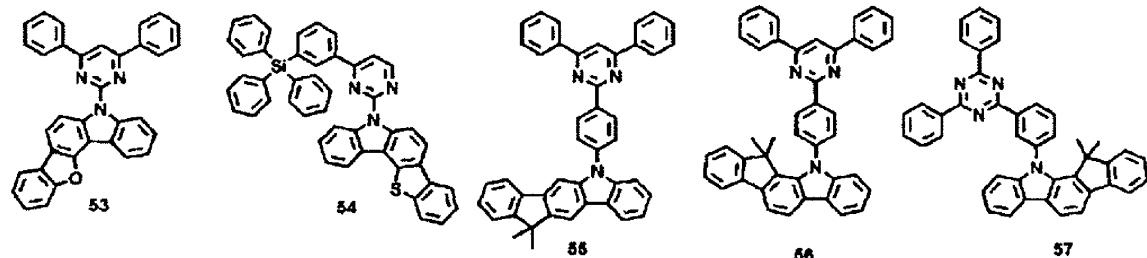
明を限定することを意図していない。

【0053】

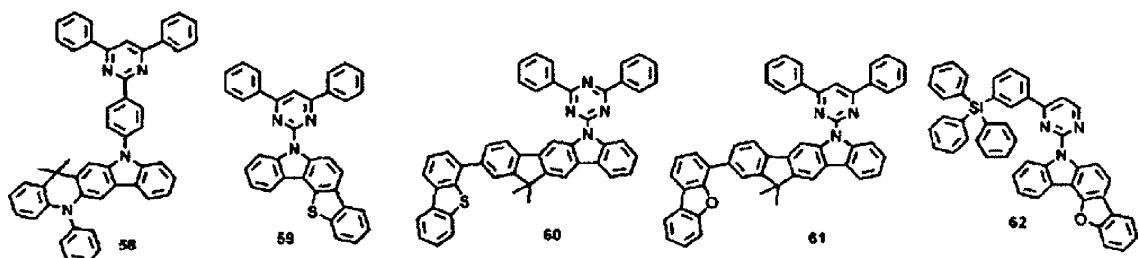
【化27】



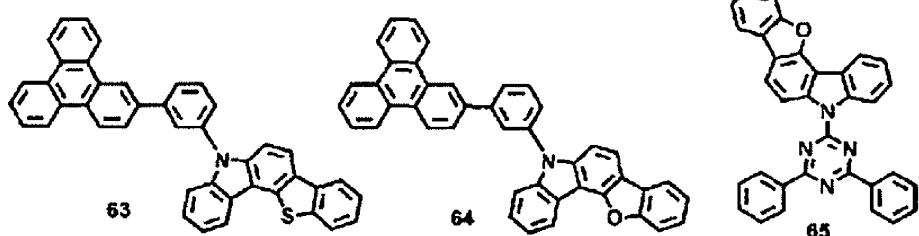
10



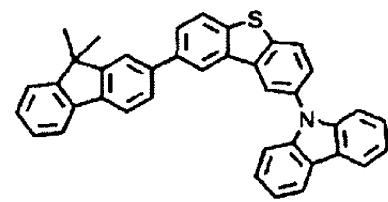
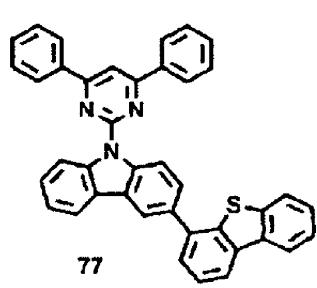
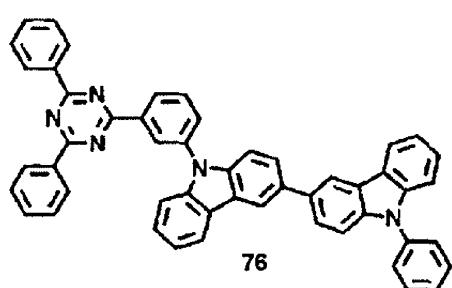
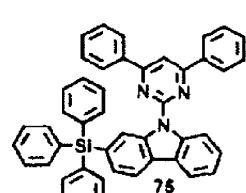
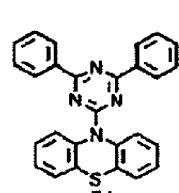
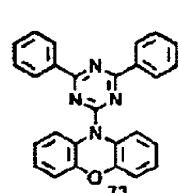
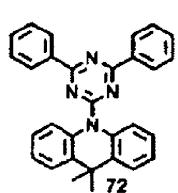
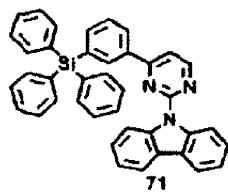
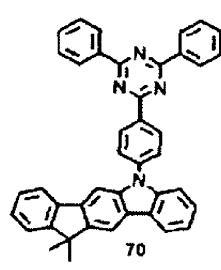
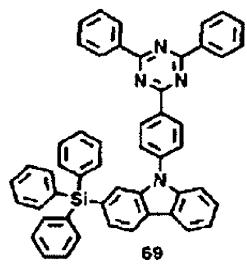
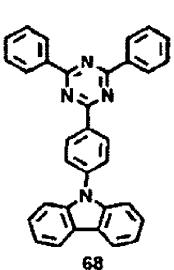
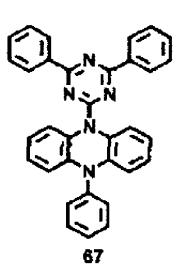
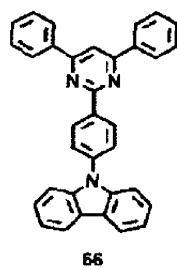
20



30



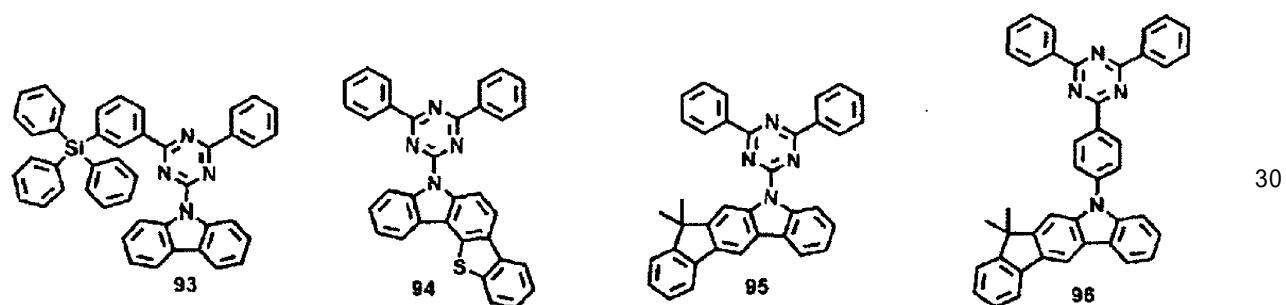
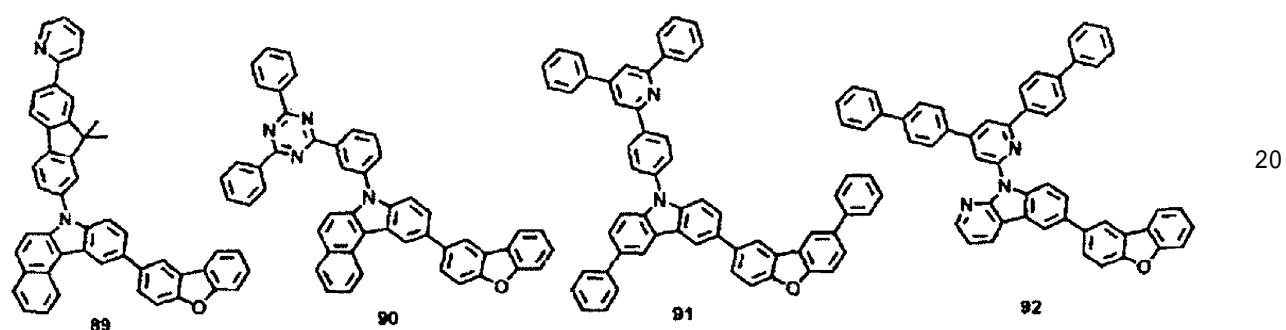
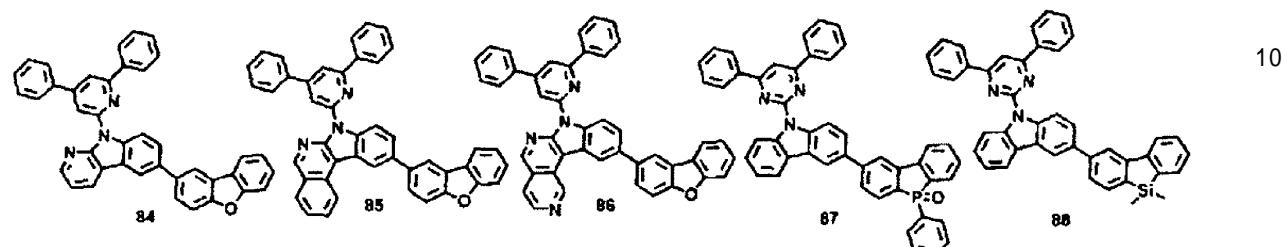
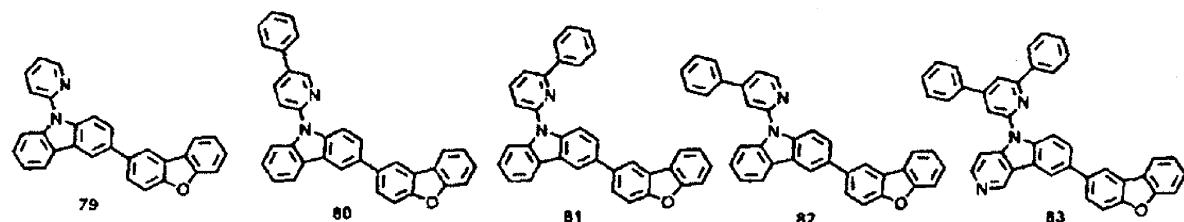
【化 2 8】



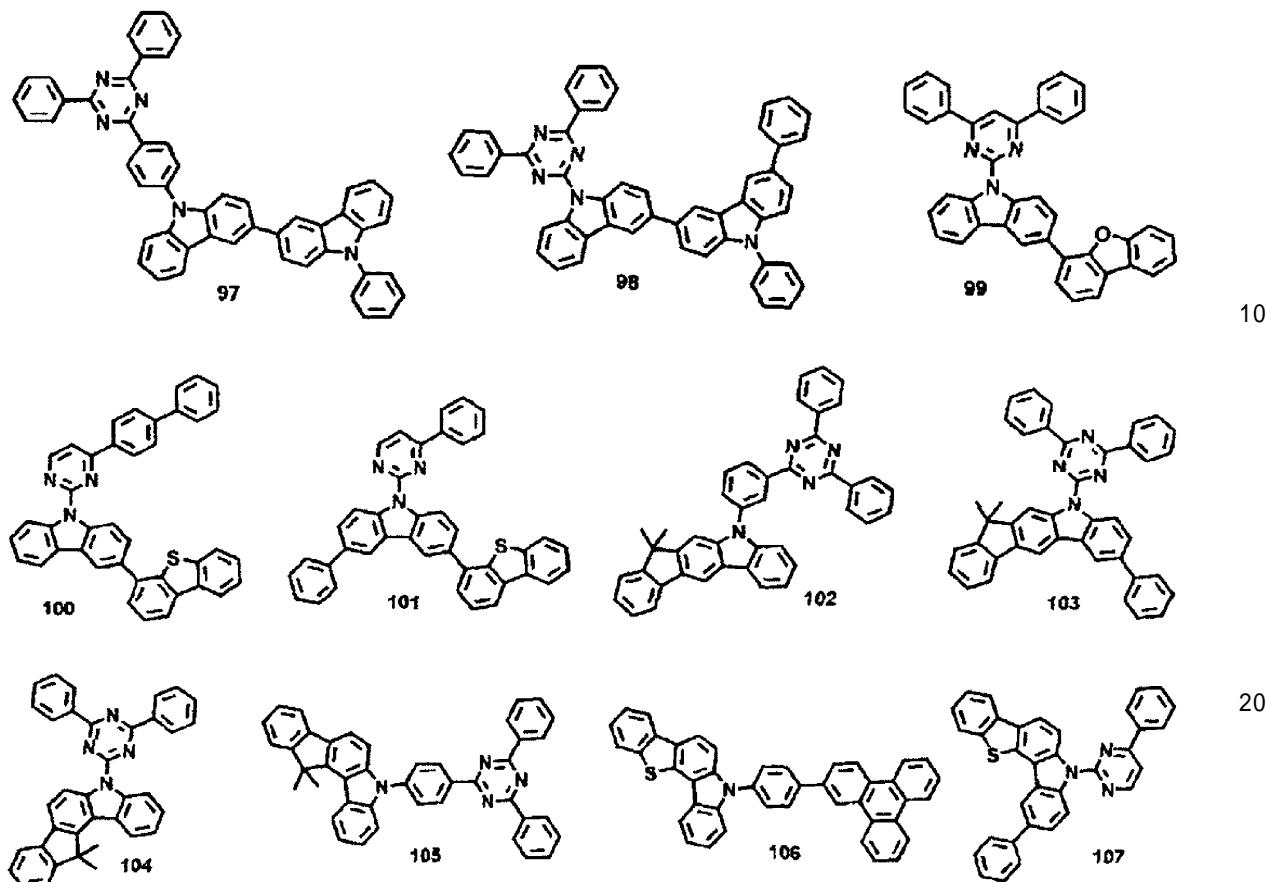
10

20

【化 29】



## 【化30】



## 【0054】

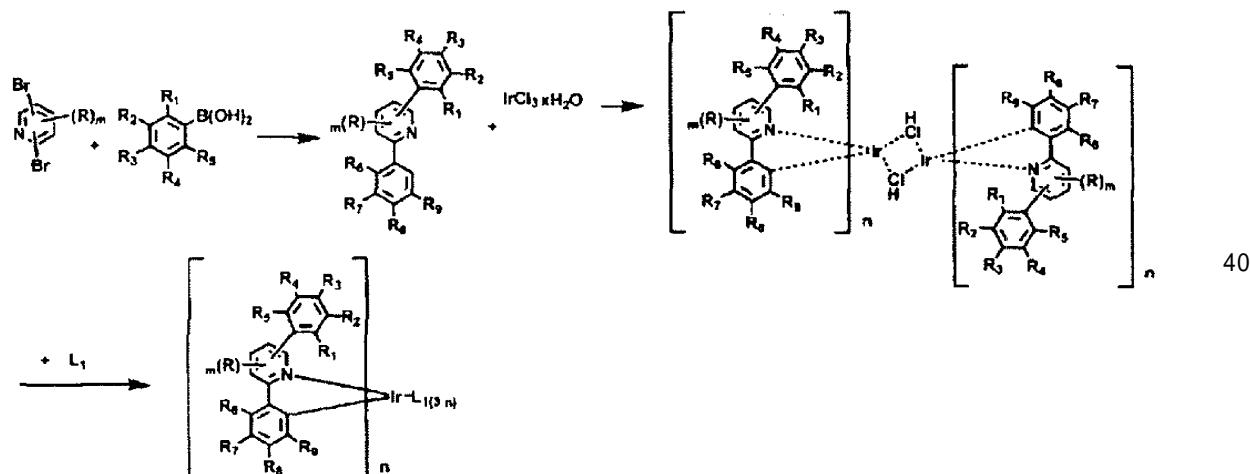
化学式1の化合物はスキーム1に示されるように製造されうる。下記の製造方法は化学式1の有機電界発光化合物を製造する方法を限定することを意図しておらず、かつ下記の製造方法の変更は当業者に自明であろう。

## 【0055】

30

## 【化31】

## [スキーム1]



## 【0056】

スキーム1において、 $L_1$ 、 $R$ 、 $R_1 \sim R_9$ 、 $n$  および  $m$  は化学式1において定義されるのと同じである。

## 【0057】

50

電界発光層は電界発光が起こる層を意味する。それは単層、または2以上の中が積層されている複数層を有しうる。ドーパントとホストとの組み合わせが本発明において使用される場合には、発光効率の著しい向上が確認されうる。

【0058】

さらに、電界発光層におけるホスト化合物に基づいたドーパント化合物のドーピング濃度は20重量%未満の範囲である。

【0059】

本発明の有機電界発光素子においては、有機層は化学式1～4の有機電界発光化合物に加えて、元素の周期表における第1族、第2族、第4周期および第5周期遷移金属、ランタニド金属並びにd-遷移元素の有機金属または錯体化合物からなる群から選択される1種以上の金属をさらに含むことができる。有機層は電界発光層および電荷発生層の両方を含むことができる。10

【0060】

本発明の有機電界発光素子においては、有機層は、化学式1～4の有機電界発光化合物を含み、かつアリールアミン系化合物およびスチリルアリールアミン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を同時に含むことができる。このアリールアミン系化合物もしくはスチリルアリールアミン系化合物の具体的な例は韓国特許出願第10-2008-0060393号の明細書における段落<212>～<224>に記載されているが、これに限定されない。化学式2～4の有機電界発光化合物の具体的な例は、韓国特許出願第10-2009-0027221号、第10-2009-0027256号、第10-2009-0037519号、第10-2009-0062882号、第10-2009-0067370号、第10-2009-0073260号、第10-2009-0123174号、第10-2010-0007866号、または第10-2010-0040384号に例示されるが、これらに限定されない。20

【0061】

さらに、有機層は、この有機電界発光化合物に加えて、赤、緑もしくは青色電界発光化合物を含む1以上の有機電界発光層を同時にさらに含むことができ、それにより、白色光を放射する有機電界発光素子を製造することができる。赤色、緑色もしくは青色の光を放射する化合物は韓国特許出願第10-2008-0123276号、第10-2008-0107606号または第10-2008-0118428号に例示されるが、これらに限定されない。30

【0062】

本発明の有機電界発光素子においては、電極の対のうちの少なくとも一方の側の内側表面上に、カルコゲナイト(chalco genide)層、ハロゲン化金属層および金属酸化物層から選択される少なくとも1層(以下、「表面層」という)を配置するのが好ましい。具体的には、電界発光媒体層のアノード表面上にケイ素およびアルミニウム金属のカルコゲナイト(酸化物など)層を配置し、並びに電界発光媒体層のカソード表面上にハロゲン化金属層または金属酸化物層を配置するのが好ましい。このことが駆動安定性が得られるのを可能にする。カルコゲナイトの例としては、SiO\_x(1<x<2)、Al\_x(1<x<1.5)、SiON、SiAlONなどが挙げられることができ、ハロゲン化金属の例としては、LiF、MgF\_2、CaF\_2、希土類金属フッ化物などが挙げられることができ、金属酸化物の例としては、Cs\_2O、Li\_2O、MgO、SrO、BaO、CaOなどが挙げられる。40

【0063】

本発明の有機電界発光素子においては、このように製造される電極の対の少なくとも一方の表面上に、電子輸送化合物と還元性ドーパントとの混合領域、または正孔輸送化合物と酸化性ドーパントとの混合領域を配置するのも好ましい。それにより、電子輸送化合物がアニオンに還元され、これがこの混合領域から電界発光媒体への電子の注入または輸送を容易にする。さらに、正孔輸送化合物は酸化されてカチオンになり、これがこの混合領域から電界発光媒体への正孔の注入または輸送を容易にする。好ましい酸化性ドーパント50

には様々なルイス酸およびアクセプター化合物が挙げられる。好ましい還元性ドーパントには、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属およびこれらの混合物が挙げられる。さらに、2以上の電界発光層を有する白色有機発光電界発光素子を製造するために、還元性ドーパントの層が電荷発生層として使用されうる。

【発明の効果】

【0064】

上述のように、本発明の特定のドーパント・ホスト有機電界発光化合物を使用した有機電界発光素子は、既存の電界発光材料を使用する素子と比較して、より良好な発光効率およびより低い駆動電圧でのより長い駆動寿命を有していた。ドーパントとホストとの特定の組み合わせは、優れた発光効率と長い駆動寿命を示すのに比較的適切な水準のエネルギーを有すると考えられる。

10

【発明を実施するための形態】

【0065】

以下、本発明の有機電界発光化合物、その製造方法、および素子の電解発光特性に関する実施例として本発明の代表的な化合物を採用することにより、本発明がさらに説明されるが、これらの実施例はその実施形態の例示だけのために提供されるのであって、本発明の範囲を限定することを意図していない。

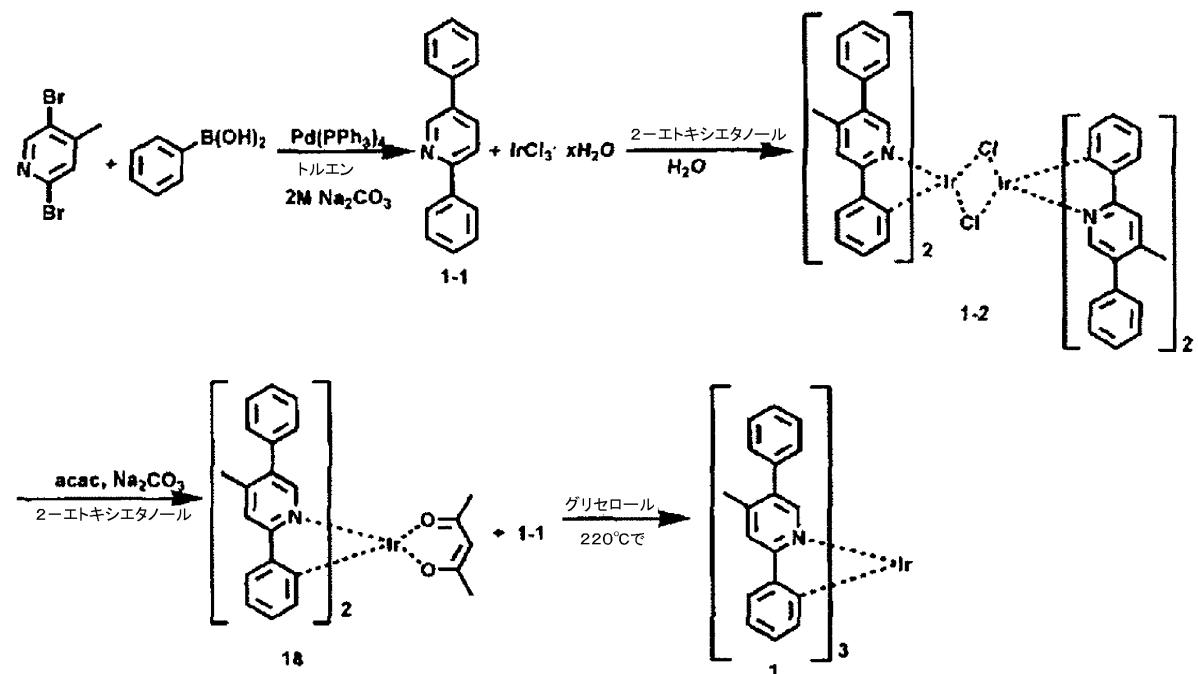
20

【実施例】

【0066】

【製造例1】化合物1の製造

【化32】



【0067】

40

化合物1-1の製造

2,5-ジブロモ-4-メチルピリジン30g (120mmol)、フェニルボロン酸44g (359mmol)、および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  8.3g (7.17mmol)がトルエン400mL、エタノール200mL、および2Mの $\text{Na}_2\text{CO}_3$  300mL中で、窒素の存在下で溶かされ、次いで還流下120で攪拌された。2時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層は $\text{MgSO}_4$ で乾燥させられ、そしてロータリーエバポレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物1-1 (15.3g、61mmol)を得た。

【0068】

50

## 化合物 1 - 2 の製造

化合物 1 - 2 20.1 g (8.2 mmol)、塩化イリジウム (IrCl<sub>3</sub>) 1.1 g (3.7 mmol)、2-エトキシエタノール 450 mL、および蒸留水 150 mL が反応容器に入れられ、次いで還流下で 24 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体物質が濾別された。このようにして得られた固体が水およびメタノールで洗浄され、そしてヘキサンを用いて再結晶化させられて、それにより化合物 1 - 2 1.7 g (1.2 mmol) を得た。

## 【0069】

## 化合物 18 の製造

化合物 1 - 2 1.7 g (1.2 mmol)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 7.6 g (7.1 mmol)、および 2,4-ペンタンジオン 3.7 mL (3.7 mmol) が 2-エトキシエタノール 200 mL に溶かされ、次いで還流下で 5 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いることによって分離され、そして再結晶化させられて、それにより化合物 18 1.3 g (1.7 mmol) を得た。

## 【0070】

## 化合物 1 の製造

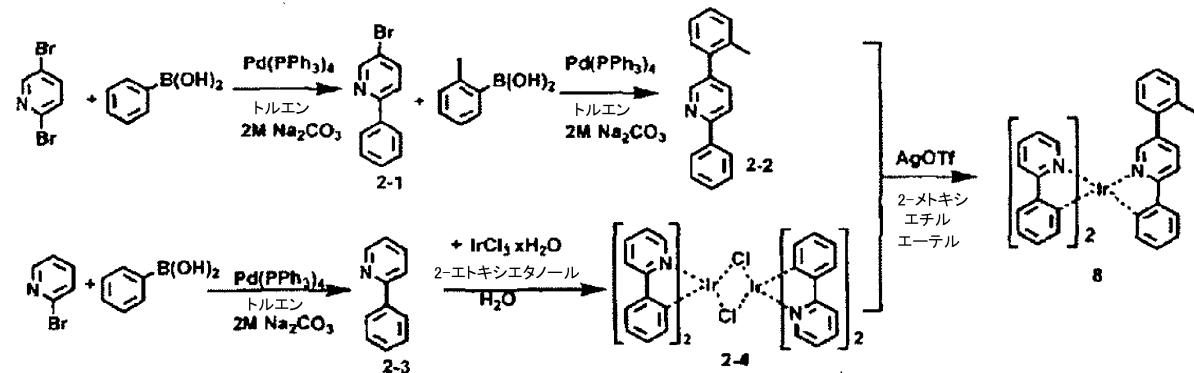
化合物 18 8 g (10.2 mmol)、化合物 1 - 1 5 g (2.0 mmol)、およびグリセロール 100 mL が還流下 220 で 12 時間攪拌され、次いで室温に冷却された。得られた混合物が水およびメタノールで洗浄され、次いで塩化メチレンに溶かされ、次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いる分離が行われて、それによりイリジウム錯化合物の黄色結晶である化合物 1 6 g (7 mmol) を得た。

MS/FAB 測定値 926、計算値 925.15。

## 【0071】

## 【製造例 2】化合物 8 の製造

## 【化 33】



## 【0072】

## 化合物 2 - 1 の製造

2,5-ジブロモピリジン 5 g (2.1 mmol) が化合物 1 - 1 についての製造例 1 の製造方法と同じように処理され、それにより化合物 2 - 1 4 g (1.7 mmol) を得た。

## 【0073】

## 化合物 2 - 2 の製造

化合物 2 - 1 4 g (1.7 mmol)、o-トリルボロン酸 2.8 g (2.0 mmol)、および Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1 g (0.9 mmol) がトルエン 80 mL、エタノール 40 mL、および 2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40 mL に、窒素の存在下で溶かされ、次いで、還流下 120 で攪拌された。2 時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層は MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そしてロータリーエバボレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物 2 - 2 (4 g、1.5 mmol) を得た。

10

20

20

30

40

50

## 【0074】

## 化合物2-3の製造

2-ブロモピリジン5g(21mmol)が化合物1-1についての製造例1の製造方法と同じように処理され、それにより化合物2-3 4g(17mmol)を得た。

## 【0075】

## 化合物2-4の製造

化合物2-3 4g(15mmol)、塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>)2g(6.8mmol)、2-エトキシエタノール90mLおよび蒸留水30mLが一緒にされ、そして還流下で24時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体が水およびメタノールで洗浄され、そしてヘキサンを用いて再結晶化させられて、それにより化合物2-4 3g(2mmol)を得た。

## 【0076】

## 化合物8の製造

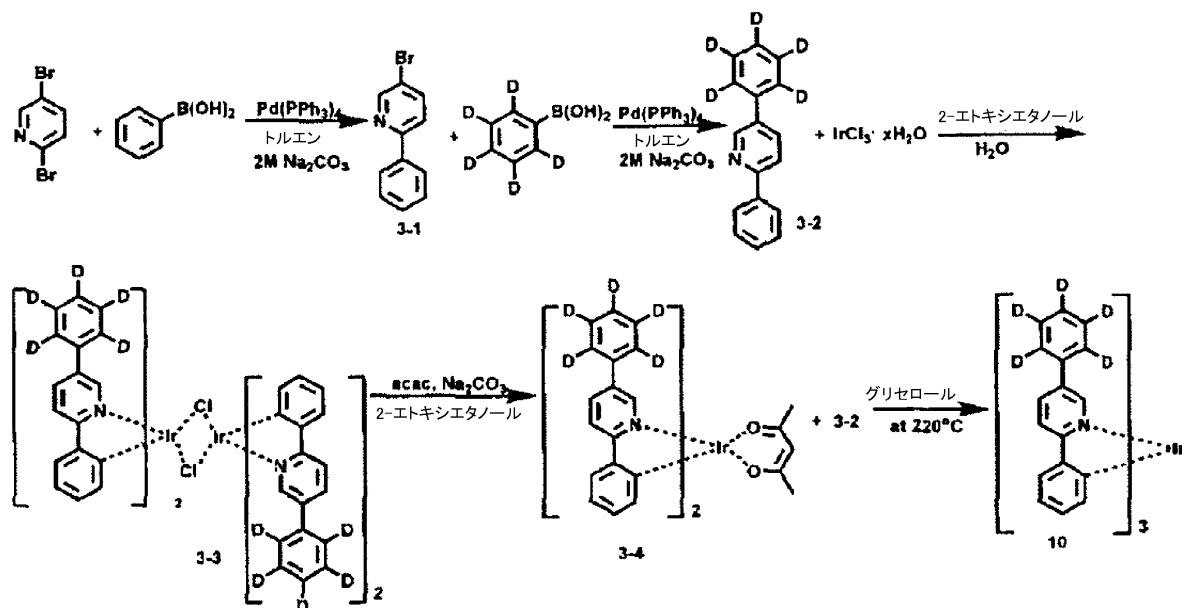
化合物2-4 14g(13mmol)、化合物2-2 9.8g(39mmol)、AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 10g(39mmol)、および2-メトキシ-エチルエーテル50mLが還流下で12時間攪拌され、次いで室温まで冷却された。得られた混合物が水およびメタノールで洗浄され、次いでメタノール中に溶かされ、次いでシリカゲルクロマトグラフィを用いた分離が行われ、それによりイリジウム錯化合物の赤色結晶である化合物8 3.5g(4.5mmol)を得た。

MS/FAB測定値745、計算値744.90。

## 【0077】

## 【製造例3】化合物10の製造

## 【化34】



## 【0078】

## 化合物3-1の製造

2,5-ジブロモピリジン5g(21mmol)が化合物1-1についての製造例1の製造方法と同じように処理され、それにより化合物3-1 2.6g(11mmol)を得た。

## 【0079】

## 化合物3-2の製造

化合物3-1 2.6g(11mmol)、d<sup>5</sup>-フェニルボロン酸1.8g(13mmol)、およびPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.7g(0.6mmol)がトルエン40mL

10

20

30

40

、エタノール 20 mL、および 2 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20 mL に、窒素の存在下で溶かされ、次いで還流下 120 で攪拌された。2 時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層は  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させられ、そしてロータリーエバポレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物 3-2 (2.2 g, 9.3 mmol) を得た。

## 【0080】

## 化合物 3-3 の製造

化合物 3-2 2.2 g (9.3 mmol)、塩化イリジウム ( $\text{IrCl}_3$ ) 1.1 g (4.2 mmol)、2-エトキシエタノール 45 mL、および蒸留水 15 mL が一緒にされ、還流下で 24 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体が水およびメタノールで洗浄され、そしてヘキサンを用いて再結晶化させられて、それにより化合物 3-3 1.9 g (1.4 mmol) を得た。

## 【0081】

## 化合物の製造 3-4

化合物 3-3 1.9 g (1.4 mmol)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.82 g (8.4 mmol)、および 2,4-ペンタンジオン 2.3 mL (4.2 mmol) が 2-エトキシエタノール 30 mL に溶かされ、次いで還流下で 5 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体はシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離され、そして再結晶化させられて、黄色結晶の化合物 3-4 0.67 g (0.9 mmol) を得た。

## 【0082】

## 化合物 10 の製造

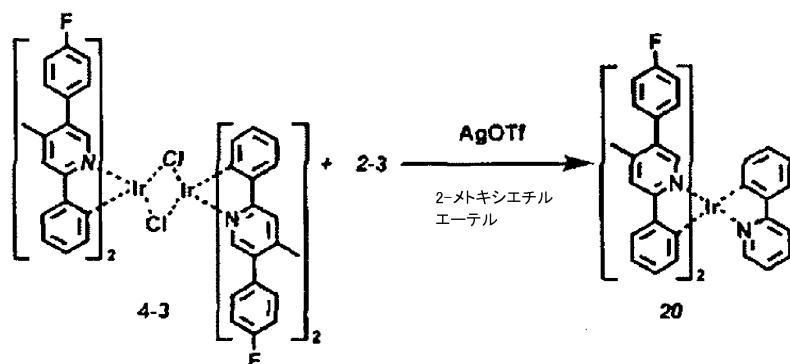
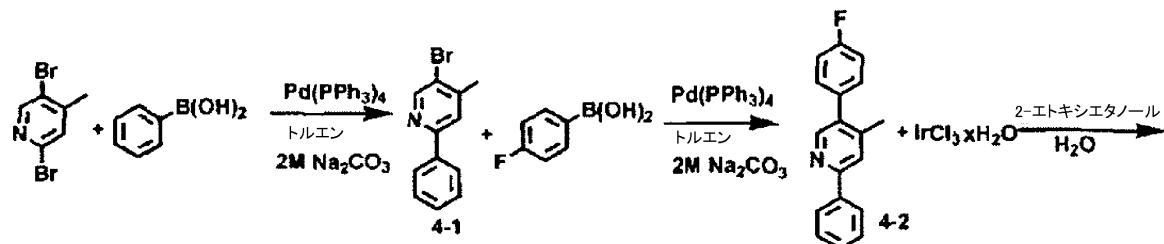
化合物 3-4 1.4 g (1.8 mmol)、化合物 3-2 0.85 g (3.6 mmol) およびグリセロール 20 mL が還流下 220 で 12 時間攪拌され、そして室温まで冷却された。この混合物は水およびメタノールで洗浄され、塩化メチレンに溶かされ、シリカゲルカラムクロマトグラフィによって分離され、それにより、黄色結晶のイリジウム錯化合物である化合物 10 0.8 g (0.9 mmol) を得た。

M S / F A B 測定値 899、計算値 898.16。

## 【0083】

## [製造例 4] 化合物 20 の製造

## 【化 35】



10

20

30

40

50

## 【0084】

## 化合物4-1の製造

2,5-ジブロモ-4-メチルピリジン5g(21mmol)が化合物1-1についての製造例1の製造方法と同じように処理され、それにより化合物4-1 4g(17mmol)を得た。

## 【0085】

## 化合物4-2の製造

化合物4-1 4g(17mmol)、4-フルオロフェニルボロン酸2.8g(20mmol)、およびPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1g(0.9mmol)がトルエン80mL、エタノール40mL、および2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40mLに、窒素の存在下で溶かされ、次いで還流下120°で攪拌された。2時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そしてロータリーエバポレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物4-2(4g、15mmol)を得た。

10

## 【0086】

## 化合物4-3の製造

化合物4-2 4g(15mmol)、塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>) 2g(6.8mmol)、2-エトキシエタノール90mL、および蒸留水30mLが一緒にされ、そして還流下で24時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体が水およびメタノールで洗浄され、そしてヘキサンを用いて再結晶化させて、それにより化合物4-3 3g(2mmol)を得た。

20

## 【0087】

## 化合物20の製造

化合物4-3 14g(13mmol)、化合物2-3 9.8g(39mmol)、AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 10g(39mmol)、2-メトキシ-エチルエーテル50mLが還流下で12時間攪拌され、そして室温に冷却された。得られた物質は水およびメタノールで洗浄され、メタノールに溶かされ、そしてシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いることにより分離され、それにより赤色結晶のイリジウム錯化合物である化合物20 3.5g(4.5mmol)を得た。

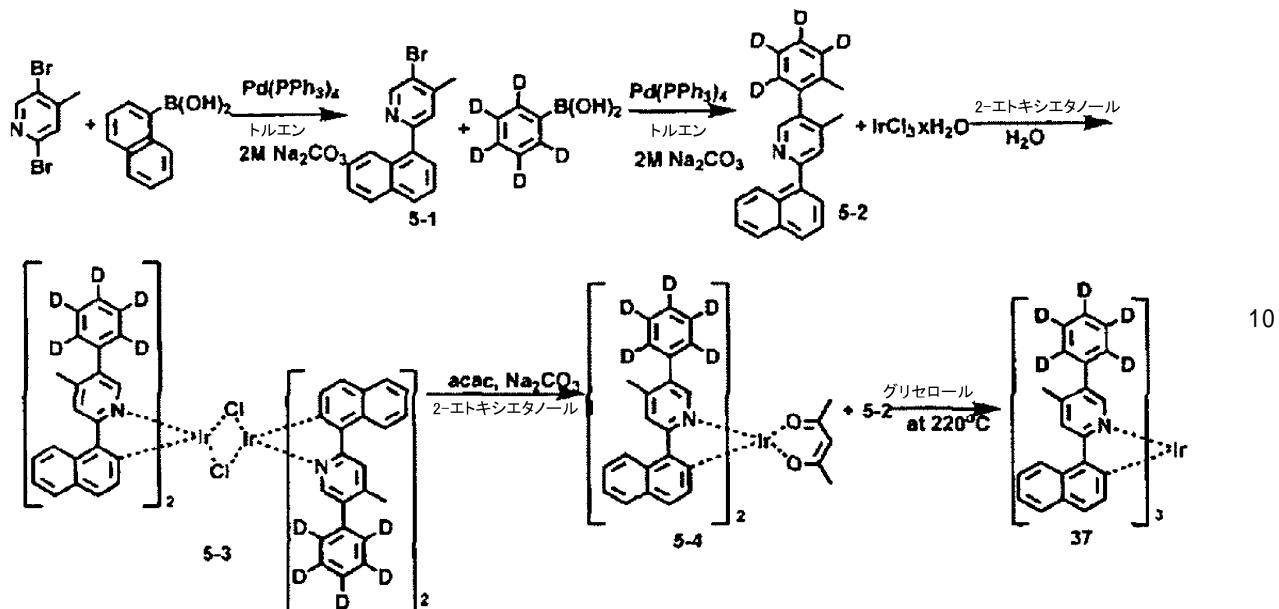
30

MS/FAB測定値782、計算値871.01。

## 【0088】

## [製造例5] 化合物37の製造

## 【化36】



## 【0089】

## 化合物5-1の製造

2,5-ジブロモ-4-メチルピリジン5g(21mmol)、ナフタレン-1-イルボロン酸2.6g(21mmol)、およびPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.3g(1.1mmol)がトルエン50mL、エタノール25mL、および2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25mLに、窒素の存在下で溶かされ、次いで還流下120で攪拌された。2時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そしてロータリーエバポレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物5-1(2.6g、11mmol)を得た。

## 【0090】

## 化合物5-2の製造

化合物5-1 2.6g(11mmol)、d<sup>5</sup>-フェニルボロン酸1.8g(1.3mmol)、およびPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.7g(0.6mmol)が、トルエン40mL、エタノール20mLおよび2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20mLに、窒素の存在下で溶かされ、次いで還流下120で攪拌された。2時間後反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そしてロータリーエバポレータによって溶媒が除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製が行われて、それにより化合物5-2(2.2g、9.3mmol)を得た。

## 【0091】

## 化合物5-3の製造

化合物5-2 2.2g(9.3mmol)、塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>) 1.1g(4.2mmol)、2-エトキシエタノール45mL、および蒸留水15mLが一緒にされ、そして還流下で24時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体が水およびメタノールで洗浄され、そしてヘキサンを用いて再結晶化させられて、それにより化合物5-3 1.9g(1.4mmol)を得た。

## 【0092】

## 化合物5-4の製造

化合物5-3 1.9g(1.4mmol)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.82g(8.4mmol)、および2,4-ペンタンジオン2.3mL(4.2mmol)が、2-エトキ

10

20

30

40

50

シエタノール 30 mL に溶かされ、次いで還流下で 5 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が室温に冷却され、沈殿した固体が濾別された。このようにして得られた固体は、シリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離され、そして再結晶化させられて、それにより黄色結晶である化合物 5-4 0.67 g (0.9 mmol) を得た。

## 【0093】

## 化合物 37 の製造

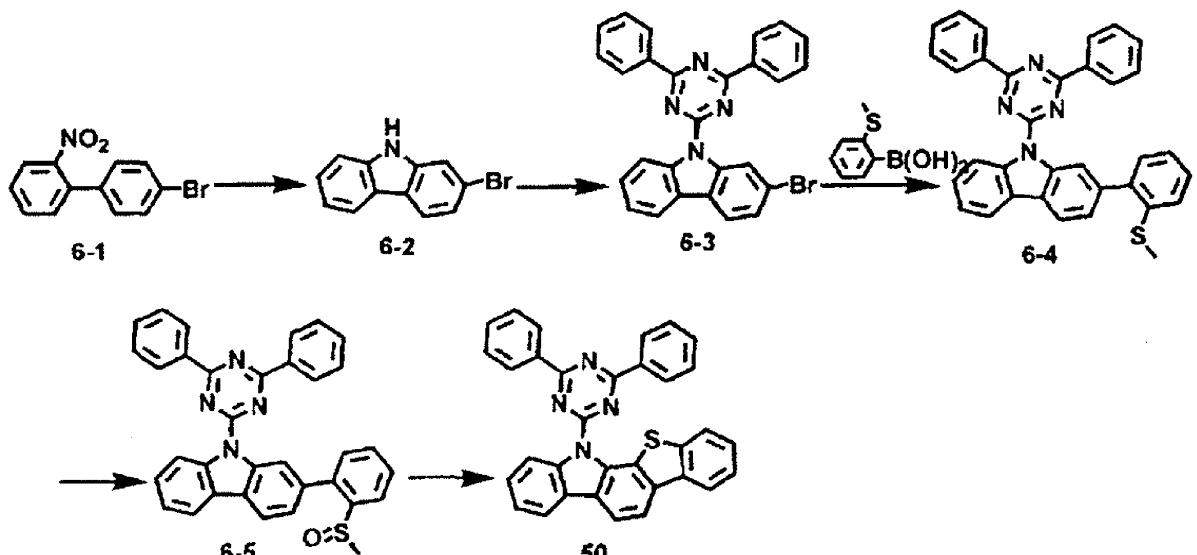
化合物 5-4 1.4 g (1.8 mmol)、化合物 5-2、およびグリセロール 20 mL が還流下 220°で 12 時間攪拌され、そして室温に冷却された。この混合物は水およびメタノールで洗浄され、塩化メチレンに溶かされ、そしてシリカゲルカラムクロマトグラフィによって分離されて、それによりイリジウム錯化合物の黄色結晶である化合物 37 0.8 g (0.9 mmol) を得た。

MS/FAB 測定値 1091、計算値 1090.42。

## 【0094】

## [製造例 6] 化合物 50 の製造

## 【化 37】



## 【0095】

## 化合物 6-2 の製造

化合物 6-1 2.8 g (100.68 mmol) がトリエチルホスフィット 300 mL と混合され、次いでこの混合物が 150°で攪拌された。6 時間後、得られた物質は室温に冷却され、次いで減圧下で蒸留され、その後 EA での抽出が行われ、そして蒸留水での洗浄が行われた。次いで、硫酸マグネシウムでの乾燥、減圧下での蒸留、次いでカラム分離が行われ、それにより化合物 6-2 1.1 g (44.69 mmol、44.38%) を得た。

## 【0096】

## 化合物 6-3 の製造

化合物 6-2 1.1 g (44.69 mmol)、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 1.823 g (89.39 mmol)、CuI 4.25 g (22.34 mmol)、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2.84 g (134.09 mmol)、トルエン 200 mL が混合され、次いでこの混合物が 50°に加熱された。エチレンジアミン 3.01 mL (44.69 mmol) がその中に入れられ、そして還流下で攪拌された。14 時間後、得られた物質が室温まで冷却され、次いでこれに蒸留水が加えられ、その後、EA での抽出および硫酸マグネシウムでの乾燥が行われた。得られた物質は減圧下で蒸留され、次いでカラム分離を行い、それにより化合物 6-3 1.2 g (37.24 mmol、83.32%) を得た。

## 【0097】

10

20

30

40

50

## 化合物 6 - 4 の製造

化合物 6 - 3 12 g (37.42 mmol)、2-(メチルチオ)フェニルボロン酸 7.5 g (44.69 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.15 g (1.6 mmol)、2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 45 mL、および THF 200 mL が混合され、次いで還流下で攪拌された。5 時間後、得られた物質が室温まで冷却され、次いで EA で抽出され、その後蒸留水での洗浄を行った。次いで、硫酸マグネシウムでの乾燥、減圧下での蒸留、次いでカラム分離が行われ、それにより化合物 6 - 4 10 g (27.36 mmol)、73.47 % を得た。

## 【0098】

## 化合物 6 - 5 の製造

化合物 6 - 4 10 g (27.36 mmol) が酢酸 100 mL に添加され、そしてその中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.65 mL (30.09 mmol, 35%) がゆっくりと添加された。混合物が室温で 12 時間攪拌され、そしてこの酢酸が減圧下で蒸留された。残留物はジクロロメタンで抽出され、そして NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で中和された。次いで、硫酸マグネシウムでの乾燥、および減圧下での蒸留が行われ、それにより化合物 6 - 5 10 g (26.21 mmol, 95.79%) を得た。

## 【0099】

## 化合物 50 の製造

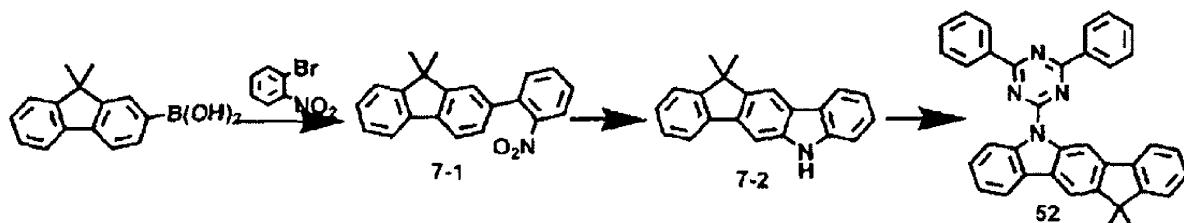
化合物 6 - 5 10 g (26.21 mmol) がトリフルオロメタンスルホン酸 70 mL と混合され、次いでこの混合物が 100 mL で攪拌された。5 時間後、得られた物質は室温に冷却され、次いでピリジン - 蒸留水 (1 : 5 の比率) 100 mL に添加された。得られた物質は還流下で 1 時間攪拌され、そして室温まで冷却された。生じた固体は減圧下で濾別され、次いでカラム分離を行い、それにより化合物 50 6 g (17.16 mmol, 65.47%) を得た。

MS/FAB 測定値 505、計算値 504.60。

## 【0100】

## 【製造例 7】化合物 52 の製造

## 【化 38】



## 【0101】

## 化合物 7 - 1 の製造

1-ブロモ-2-ニトロベンゼン 15 g (0.074 mol) が 1 L の 2 つ口 RBF に入れられ、この中に 9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 23 g (0.096 mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 4.2 g (0.003 mol)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M) 111 mL、および EtOH 111 mL が添加され、そしてトルエン 200 mL がこの中に添加された。次いで、得られた混合物が 120 °C に加熱され、次いで 3 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質が蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。この有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレタによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィーを用いる精製が行われて、それにより化合物 7 - 1 2.2 g (95%) を得た。

## 【0102】

## 化合物 7 - 2 の製造

化合物 7 - 1 2.4 g (0.076 mol) が 1 L の 2 つ口 RBF に入れられ、そしてこれに、トリエチルホスフィット 200 mL および 1,2-ジクロロベンゼン 200 mL

10

20

30

40

50

が添加された。生じた混合物は 140℃ に加熱されて、次いで 12 時間攪拌された。反応の完了時に、溶媒が蒸留され、次いで蒸留水での洗浄、および酢酸エチルでの抽出が行われた。この有機層が  $MgSO_4$  で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いる精製が行われて、それにより化合物 7-2 7 g (33%) を得た。

## 【0103】

## 化合物 52 の製造

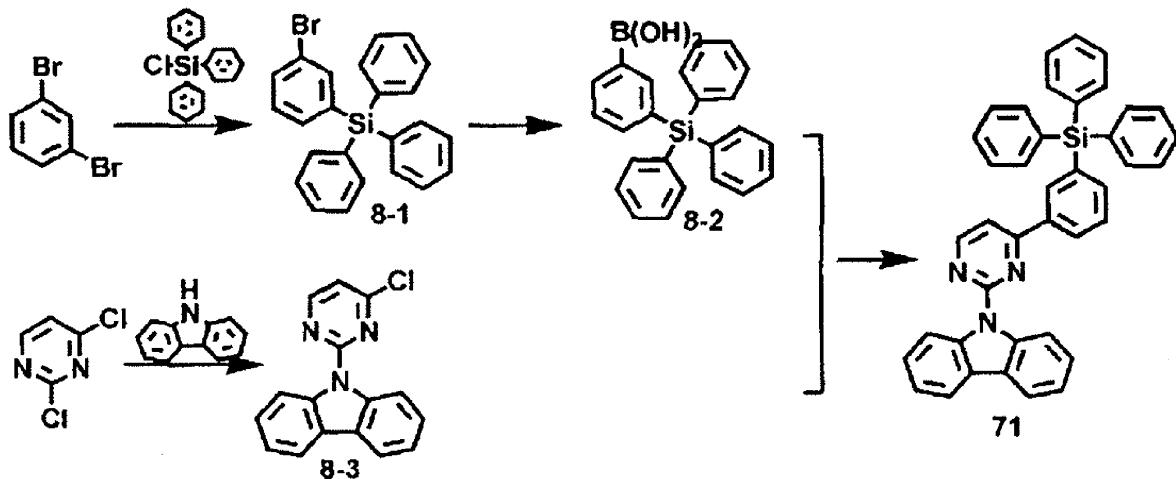
$NaH$  (鉛油中 60%) 575 mg (14.38 mmol) が DMF 30 mL 中で蒸留された。化合物 7-2 2.5 g (11.50 mmol) が DMF 20 mL に溶かされ、そして得られた溶液が上記希釈された溶液に添加された。次いで、この混合溶液が室温で 1 時間攪拌された。2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 3.0 g (11.50 mmol) が DMF 20 mL に溶かされ、次いで、この溶液が上記攪拌された溶液に添加された。得られた混合物は室温で 3 時間攪拌され、そして、水 500 mL がこれに添加された。生じた固体が減圧下で濾別され、そしてこのようにして得られた固体は DMF および EA で再結晶化させられ、それにより化合物 52 2.8 g (54%) を得た。

MS/FAB 測定値 515、計算値 514.62。

## 【0104】

## [製造例 8] 化合物 71 の製造

## 【化 39】



## 【0105】

## 化合物 8-1 の製造

1,3-ジブロモベンゼン 20 g (84.77 mmol) が THF 500 mL に溶かされ、次いで -78℃ の温度に冷却された。これに  $n\text{-BuLi}$  2.5 M 33.9 mL (84.77 mmol) がゆっくりと添加され、次いで、-78℃ の温度で 1 時間攪拌された。クロロトリフェニルシラン ( $(C_6H_5)_3SiCl$ ) 29.9 g が THF 100 mL に溶かされ、そしてこの溶液が上記反応混合物に添加された。得られた混合物は室温までゆっくりと暖められ、そして 12 時間攪拌された。次いで、EA での抽出、蒸留水および  $NaCl$  水溶液での洗浄、 $MgSO_4$  での乾燥、減圧下での蒸留、および  $MC\text{-MeOH}$  (1:10 の比率) を用いた再結晶化が逐次行われ、それにより化合物 8-1 1.8 g (95%) を得た。

## 【0106】

## 化合物 8-2 の製造

化合物 8-1 20 g (90.06 mmol) が THF 600 mL に溶かされ、次いで -78℃ に冷却された。これに、 $n\text{-BuLi}$  2.5 M 43.2 mL (108.08 mmol) がゆっくりと添加され、次いで -78℃ で 1 時間攪拌された。これにホウ酸トリメチル 16.06 mL (144.11 mmol) が添加された。得られた混合物は室温

10

20

30

40

50

までゆっくりと暖められ、そして12時間攪拌された。次いで、EAでの抽出、蒸留水およびNaCl水溶液での洗浄、MgSO<sub>4</sub>での乾燥、減圧下での蒸留、およびMC-MeOH(1:10の比率)を用いた再結晶化が逐次行われ、それにより化合物8-2 1.2g(35%)を得た。

#### 【0107】

##### 化合物8-3の製造

NaH(鉱油中60%)3.3g(83.90mmol)がDMF10mL中に希釈された。カルバゾール11.2g(67.12mmol)がDMF60mL中に溶かされ、そしてこの溶液が上記反応液に添加され、次いで室温で1時間攪拌された。2,4-ジクロロピリミジン10g(67.12mmol)がDMF60mLに溶かされ、そしてこの溶液が上記反応液に添加された。得られた材料は室温で4時間攪拌され、次いでこれに40mLの蒸留水が添加された。次いで、MCでの抽出、蒸留水およびNaCl水溶液での洗浄、MgSO<sub>4</sub>での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラムクロマトグラフィを用いた精製が逐次行われ、それにより化合物8-3 4.0g(21%)を得た。

#### 【0108】

##### 化合物71の製造

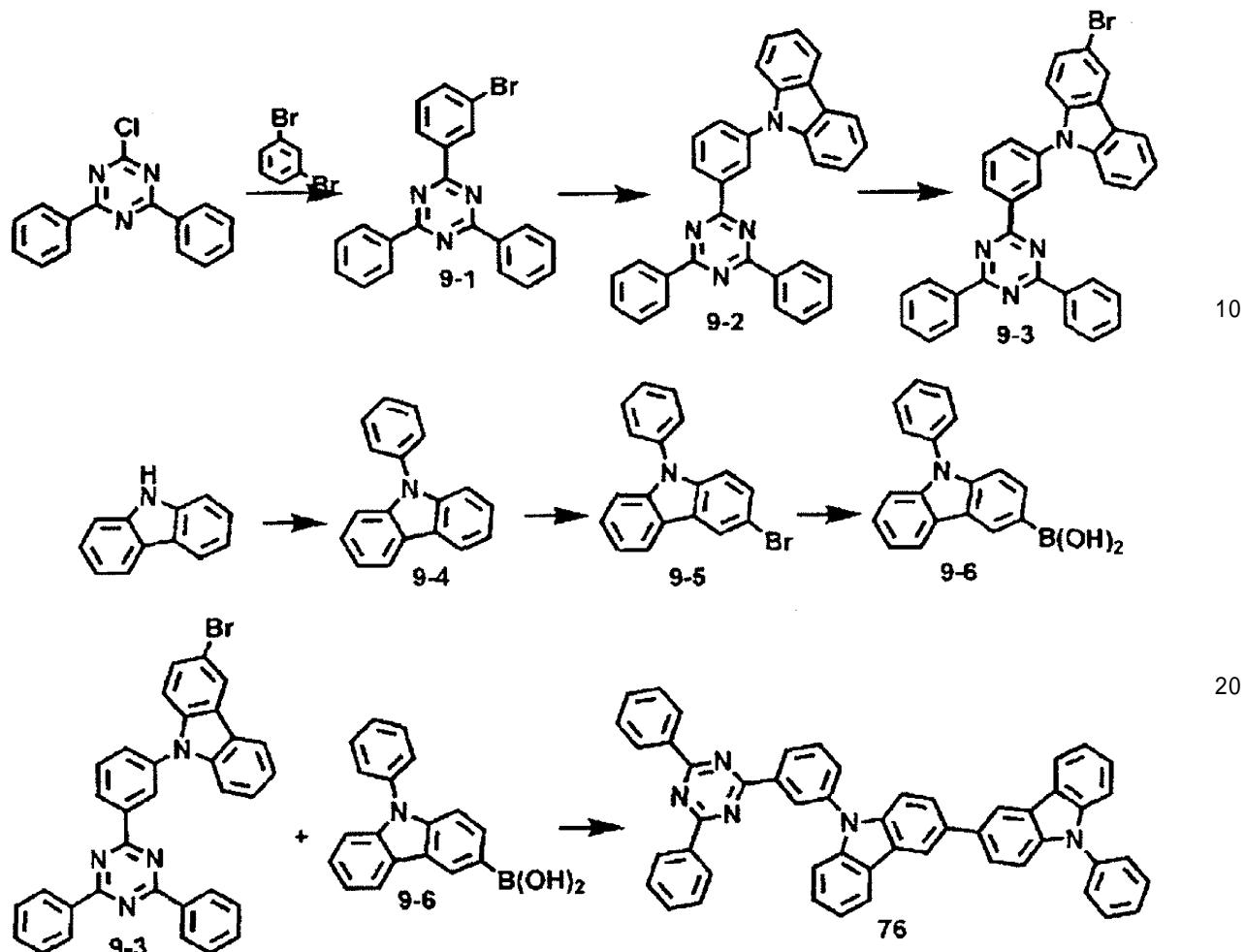
化合物8-3 3.8g(13.58mmol)、化合物8-2 6.2g(16.30mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 784mg(0.67mmol)、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液70mL、EtOH 50mL、およびトルエン200mLが投入され、次いで還流下120°で12時間攪拌された。得られた物質は室温まで冷却され、次いでEAでの抽出、蒸留水およびNaCl水溶液での洗浄、EAを用いた再結晶化を行い、それにより化合物71 5.5g(69%)を得た。

MS/FAB測定値580、計算値579.76。

#### 【0109】

##### [製造例9] 化合物76の製造

## 【化40】



## 【0110】

## 化合物9-1の製造

1,3-ジブロモベンゼン 28 g (0.119 mol) が THF 600 mL に溶かされ、次いでこれに、n-BuLi 47.5 mL がゆっくりと滴下添加され、次いで、1時間攪拌を行った。2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 47.5 mL がこれにゆっくりと滴下添加され、温度がゆっくりと上昇した後、得られた混合物が室温で5時間攪拌された。反応が完了した後で、EA および蒸留水での抽出、並びにカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物9-1 15.7 g (40.43 mmol, 40.4%)を得た。

## 【0111】

## 化合物9-2の製造

9H-カルバゾール 10 g (41.10 mmol) および化合物9-1 15.7 g (40.43 mmol) が、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.46 g, NaOt-bu 7.9 g (82.20 mmol)、トルエン 100 mL、およびP(t-bu)<sub>3</sub> 2 mL (4.11 mmol、トルエン中50%) に添加され、そして還流下で攪拌された。10時間後、得られた物質は室温まで冷却された。それに蒸留水が添加され、次いでEAでの抽出が行われ、MgSO<sub>4</sub> での乾燥を行い、減圧下で乾燥させ、そしてカラム分離を行って、それにより化合物9-2 12.5 g (26.34 mmol, 65.2%)を得た。

## 【0112】

## 化合物9-3の製造

化合物9-2 12.5 g (26.34 mmol) が1つ口フラスコに入れられ、これは次いで真空雰囲気下でアルゴンで満たされた。テトラヒドロフラン 500 mL がこれに添加され、次いで0°で10分間攪拌された。これに、NBS 7.35 g (40.78 mmol)

mmol) が添加され、室温で1日間攪拌された。反応の完了時に、得られた反応物質が蒸留水およびEAで抽出された。有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いで、展開溶媒としてヘキサンおよびEAを用いたカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物9-3 9.8g (17.71mmol, 67.3%)を得た。

#### 【0113】

##### 化合物9-4の製造

9H-カルバゾール70g (0.42mmol)、ヨードベンゼン46mL、Cu 40g、炭酸カリウム174g、18-クラウン-6 9g、および1,2-ジクロロベンゼン2Lが全て入れられ、次いで、還流下で12時間攪拌された。反応の完了時に、EAでの抽出、MgSO<sub>4</sub>での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラムクロマトグラフィが逐次的に行われ、それにより化合物9-4 63.4g (260.58mmol, 62%)を得た。  
10

#### 【0114】

##### 化合物9-5の製造

化合物9-4 63.4g (260.58mmol) が1つ口フラスコに入れられ、次いでこれは真空雰囲気下でアルゴンで満たされた。これに、テトラヒドロフラン500mLが添加され、次いで0°で10分間攪拌された。これに、NBS 7.35g (40.78mmol) が添加され、室温で1日間攪拌された。反応の完了時に、得られた反応物質が蒸留水およびEAで抽出された。有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いで、展開溶媒としてヘキサンおよびEAを用いたカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物9-5 52.4g (162.63mmol, 62.4%)を得た。  
20

#### 【0115】

##### 化合物9-6の製造

化合物9-5 52.4g (162.63mmol) が1つ口フラスコに入れられ、次いでこれは真空雰囲気下でアルゴンで満たされた。これに、テトラヒドロフラン500mLが添加され、次いで-78°で10分間攪拌された。これに、n-BuLi (ヘキサン中2.5M) 15.8mL (39.45mmol) が滴下添加され、次いで-78°で1時間30分間攪拌された。これに、ホウ酸トリメチル4.85mL (39.45mmol) が-78°で添加され、次いで-78°で30分間攪拌され、次いで、室温で4時間攪拌された。反応の完了時に、得られた反応物質が蒸留水およびEAで抽出された。有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いで、展開溶媒としてヘキサンおよびEAを用いたカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物11-6 20.3g (70.70mmol, 43%)を得た。  
30

#### 【0116】

##### 化合物76の製造

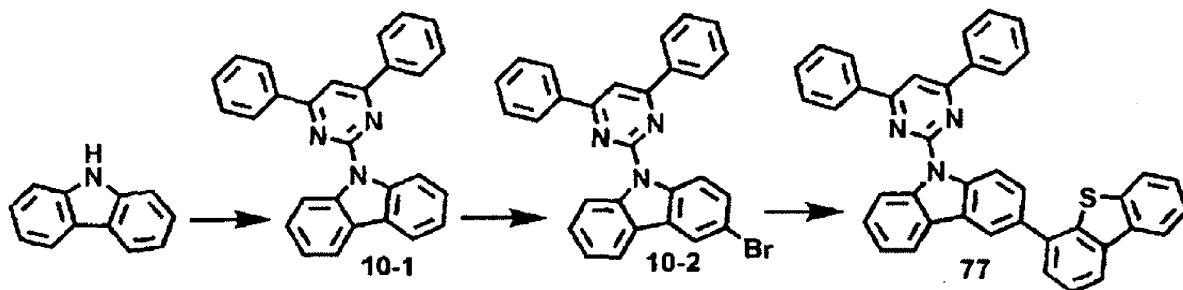
化合物9-3 9.8g (17.71mmol)、化合物9-6 20.3g (70.70mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.8g (0.7mmol)、2MのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液20mL、トルエン100mLおよびエタノール50mLが投入され、次いで、還流下で12時間攪拌された。次いで、蒸留水での洗浄、EAでの抽出、MgSO<sub>4</sub>での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物76 5.7g (7.96mmol, 50%)を得た。  
40

MS/FAB測定値716、計算値715.84。

#### 【0117】

##### [製造例10] 化合物77の製造

## 【化41】



## 【0118】

10

## 化合物10-1の製造

$\text{NaH}$  1.57 g (39.36 mmol, 鉛油中60%) が  $\text{DMF}$  70 mL と混合され、そして2-クロロ-4,6-ジフェニルピリミジン 7 g (26.24 mmol) が  $\text{DMF}$  60 mL に溶かされた。1時間後、9H-カルバゾールが  $\text{DMF}$  70 mL に溶かされ、次いで10時間攪拌された。次いで、水の添加、EAでの抽出、 $\text{MgSO}_4$ での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物10-1 7 g (14.78 mmol, 56.33%)を得た。

## 【0119】

20

## 化合物10-2の製造

化合物10-1 7 g (14.78 mmol) が1つロフラスコに入れられ、次いで、それは真空雰囲気下でアルゴンで満たされた。これに、テトラヒドロフラン 500 mL が添加され、次いで0°で10分間攪拌された。これに、 $\text{NBS}$  7.35 g (40.78 mmol) が添加され、室温で1日間攪拌された。反応の完了時に、得られた反応物質が蒸留水およびEAで抽出された。有機層は $\text{MgSO}_4$ で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いで、展開溶媒としてヘキサンおよびEAを用いたカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物10-2 5.7 g (11.97 mmol, 80.9%)を得た。

## 【0120】

30

## 化合物77の製造

化合物10-2 5.0 g (17.4 mmol)、ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イルボロン酸 5.2 g (20.88 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  0.8 g (0.7 mmol)、2Mの $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液 20 mL、トルエン 100 mL およびエタノール 50 mL が投入され、次いで還流下で12時間攪拌された。次いで、蒸留水での洗浄、EAでの抽出、 $\text{MgSO}_4$ での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物77 4.3 g (10.48 mmol, 60%)を得た。

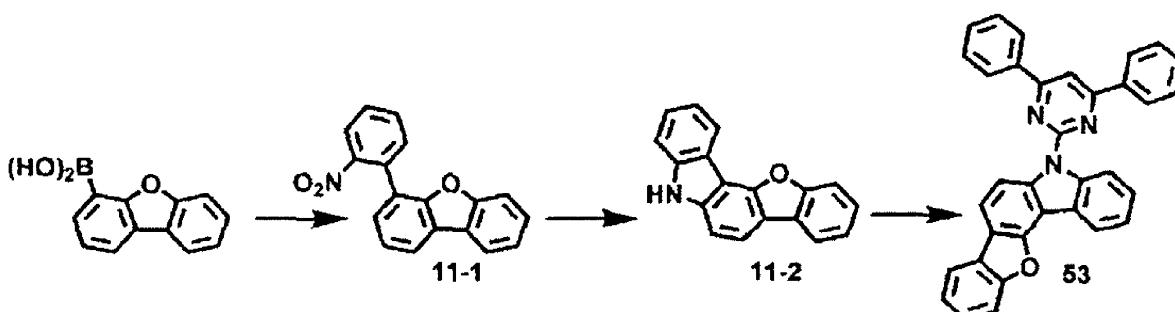
MS/FAB測定値 580、計算値 579.71。

## 【0121】

## [製造例11] 化合物53の製造

## 【化42】

40



## 【0122】

50

## 化合物11-1の製造

ジベンゾ[*b*,*d*]フラン-4-イルボロン酸10g(43.84mmol)、プロモニトロベンゼン8.85g(43.84mmol)、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液70ml、トルエン200mlおよびエタノール70mlが混合され、次いで還流下で攪拌された。5時間後、得られた物質が室温まで冷却され、次いで、EAで抽出され、次いで、蒸留水での洗浄が行われた。次いで、硫酸マグネシウムでの乾燥、減圧下での蒸留、およびカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物11-1 10g(32.74mmol、74.68%)を得た。

## 【0123】

## 化合物11-2の製造

化合物11-1 10g(32.74mmol)がトリエチルホスフィット100mlと混合され、次いで、この混合物が150℃で7時間攪拌された。得られた物質は室温まで冷却され、減圧下で蒸留され、EAで再結晶化させられて、それにより化合物11-2 7g(25.60mmol、78.19%)を得た。

## 【0124】

## 化合物53の製造

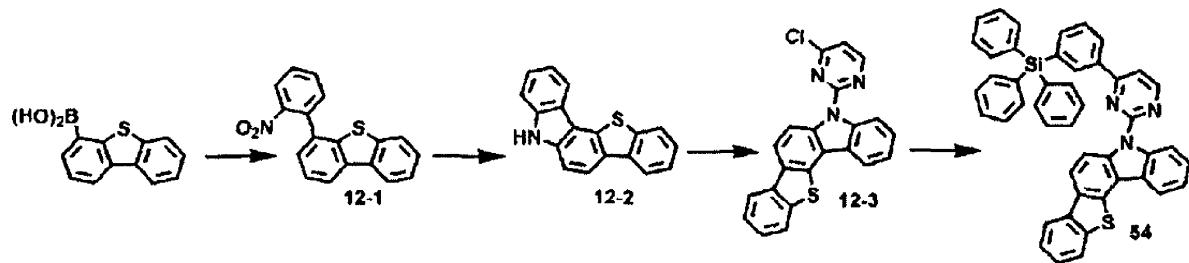
NaH(鉱油中60%)3.3g(83.90mmol)がDMF10mL中に希釈された。化合物11-2 18.3g(67.12mmol)がDMF60mLに溶かされ、そしてこの溶液が上記反応液に添加され、次いで室温で1時間攪拌された。2-クロロ-4,6-ジフェニルピリミジン10g(67.12mmol)がDMF60mLに溶かされ、そしてこの溶液が上記反応液に添加された。得られた物質は室温で4時間攪拌され、次いで、これに蒸留水40mLが添加された。次いで、MCでの抽出、蒸留水およびNaCl水溶液での洗浄、MgSO<sub>4</sub>での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラムクロマトグラフィを用いた精製が逐次的に行われ、それにより化合物53 5.4g(14.0mmol、21%)を得た。

MS/FAB測定値504、計算値503.62。

## 【0125】

## 【製造例12】化合物54の製造

## 【化43】



## 【0126】

## 化合物12-1の製造

ジベンゾ[*b*,*d*]チオフェン-4-イルボロン酸10g(43.84mmol)、プロモニトロベンゼン8.85g(43.84mmol)、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液70ml、トルエン200mlおよびエタノール70mlが混合され、次いで、還流下で攪拌された。5時間後、得られた物質が室温まで冷却され、次いで、EAで抽出され、次いで、蒸留水での洗浄が行われた。次いで、硫酸マグネシウムでの乾燥、減圧下での蒸留、およびカラム分離が逐次的に行われ、それにより化合物12-1 10g(32.74mmol、74.68%)を得た。

## 【0127】

## 化合物12-2の製造

化合物12-1 10g(32.74mmol)がトリエチルホスフィット100mlと混合され、次いで、この混合物が150℃で7時間攪拌された。得られた物質が室温まで冷却され、減圧下で蒸留され、そしてEAを用いて再結晶化させられて、それにより化

化合物 12-2 7 g (25.60 mmol, 78.19%)を得た。

【0128】

化合物 12-3 の製造

NaH (鉱油中 60%) 3.3 g (83.90 mmol) が DMF 10 mL 中に希釈された。化合物 12-2 18.3 g (67.12 mmol) が DMF 60 mL に溶かされ、この溶液が上記反応液に添加され、次いで 1 時間攪拌された。2,4-ジクロロピリミジン 10 g (67.12 mmol) が DMF 60 mL 中に溶かされ、そしてこの溶液は上記反応液に添加された。得られた物質は室温で 4 時間攪拌され、次いでこれに蒸留水 40 mL が添加された。次いで、EA での抽出、蒸留水および NaCl 水溶液での洗浄、MgSO<sub>4</sub> での乾燥、減圧下での蒸留、およびカラムクロマトグラフィを用いた精製が逐次的に行われ、それにより化合物 12-3 5.4 g (14.0 mmol, 21%)を得た。

【0129】

化合物 54 の製造

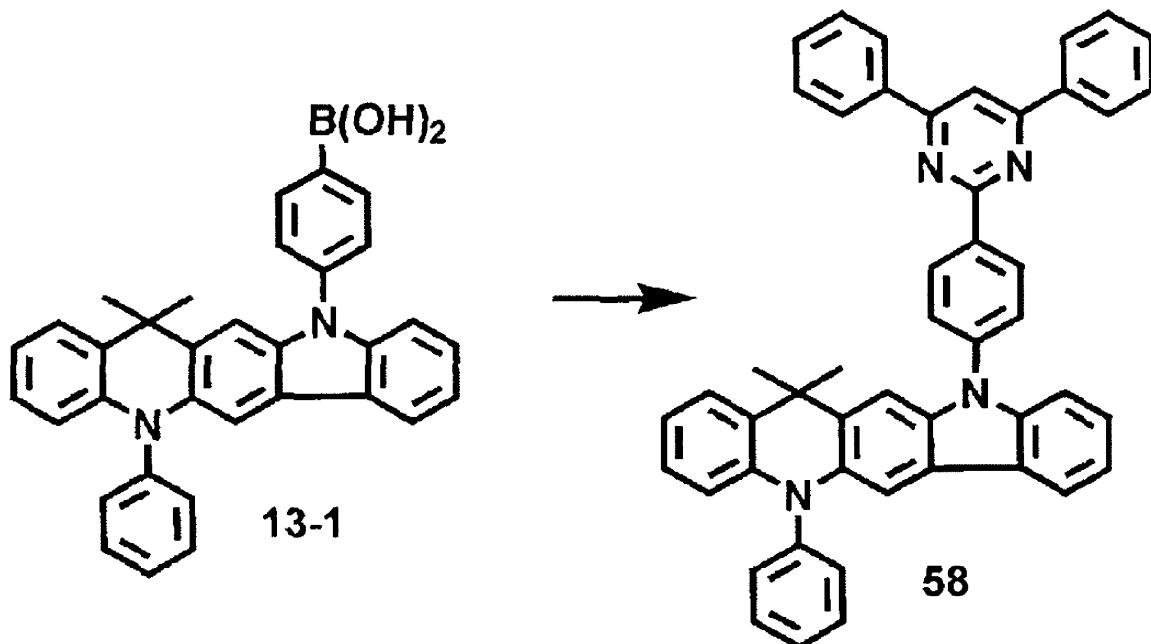
化合物 12-3 5.2 g (13.58 mmol)、化合物 8-2 6.2 g (16.30 mmol)、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 784 mg (0.67 mmol)、2M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 70 mL、エタノール 50 mL およびトルエン 200 mL が投入され、次いで、還流下 120 度、12 時間攪拌された。得られた物質は室温まで冷却され、次いで、EA での抽出、蒸留水および NaCl 水溶液での洗浄、および EA を用いた再結晶化が逐次的に行われ、それにより化合物 54 6.4 g (69%)を得た。

MS/FAB 測定値 686、計算値 685.91。

【0130】

[製造例 13] 化合物 58 の製造

【化44】



【0131】

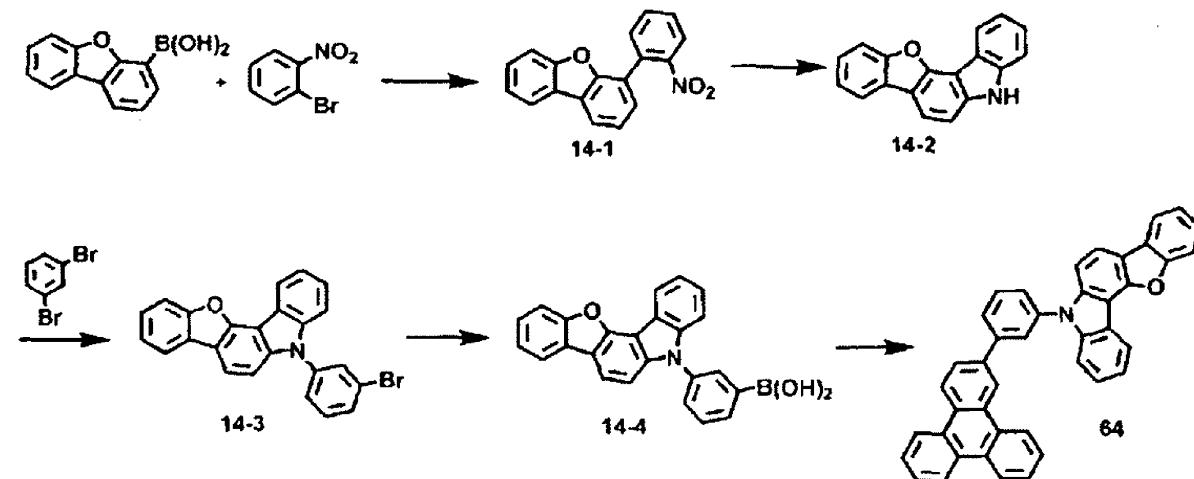
化合物 58 の製造

2-クロロ-4,6-ジフェニルピリミジン 2.7 g (10.11 mmol)、化合物 13-1 5 g (10.11 mmol)、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 584 mg (0.50 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2M) 15 mL および EtOH 15 mL がトルエン 30 mL に溶解させられ、次いで 120 度に加熱された。得られた物質は 3 時間攪拌され、次いで、反応の完了時に、得られた反応物質は蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバボレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 58

50

5 g (72%)を得た。  
M S / F A B 測定値 681、計算値 680.84。

【0132】  
[製造例14] 化合物64の製造  
【化45】



【0133】  
化合物14-1の製造  
ジベンゾ[b,d]フラン-4-イルボロン酸 4.5 g (0.21 mol)、1-ブロモ-2-ニトロベンゼン 3.9 g (0.19 mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 11.1 g (0.0096 mol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M) 290 mL、およびエタノール 290 mL が 1 L の 2 つ口 RBF に投入され、そしてこれにトルエン 580 mL が添加された。得られた混合物は 120 に加熱され、次いで 4 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質は蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 14-1 4.7 g (85%) を得た。

【0134】  
化合物14-2の製造  
化合物14-1 4.7 g (0.16 mol)、トリエチルホスフィット 600 mL、および 1,2-ジクロロベンゼン 300 mL が 1 L の 2 つ口 RBF に投入された。得られた混合物は 150 に加熱され、次いで 12 時間攪拌された。反応の完了時に、溶媒は蒸留され、次いで蒸留水での洗浄、そして酢酸エチルでの抽出を行った。有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 14-2 3.9 g (81%) を得た。

【0135】  
化合物14-3の製造  
化合物14-2 1.5 g (0.058 mol)、1,3-ジブリニベンゼン 8.2 g (0.349 mol)、CuI 5.5 g (2.91 mmol)、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2.5 g (0.11 mol)、エチレンジアミン 4 mL (0.058 mol)、およびトルエン 500 mL が 1 L の 2 つ口 RBF に投入された。得られた混合物が 75 に加熱され、次いで 12 時間攪拌された。反応完了時に、得られた反応物質は濾別されて Cu を除去し、次いで、蒸留水での洗浄、そして酢酸エチルでの抽出を行った。有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 14-3 1.71 g (71%) を得た。

【0136】  
化合物14-4の製造  
化合物14-3 1.71 g (0.058 mol)、1,4-dibromobiphenyl 1.71 g (0.058 mol)、CuI 5.5 g (2.91 mmol)、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2.5 g (0.11 mol)、エチレンジアミン 4 mL (0.058 mol)、およびトルエン 500 mL が 1 L の 2 つ口 RBF に投入された。得られた混合物が 75 に加熱され、次いで 12 時間攪拌された。反応完了時に、得られた反応物質は濾別されて Cu を除去し、次いで、蒸留水での洗浄、そして酢酸エチルでの抽出を行った。有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 14-4 1.71 g (71%) を得た。

化合物 14-3 17 g (0.041 mol) が 1 L の 2 つ口 RBF に投入され、次いで、真空条件下で乾燥させ、次いで、窒素ガスで満たされた。これに、THF 300 mL が添加され、次いで、得られた混合物が -78 まで冷却された。これに、n-BuLi (2.5 M) 24.7 mL (0.061 mol) がゆっくりと添加され、次いで低温状態を維持しつつ 1 時間攪拌された。これに、B(i-pro)3 14.2 mL (0.061 mol) が -78 で添加され、次いで 12 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた反応物質に 1 M の HCl が添加され、次いで 10 分後に、EA での抽出が行われた。有機層が MgSO4 で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行って、それにより化合物 14-4 13.8 g (90%) を得た。

10

## 【0137】

## 化合物 64 の製造

2-ブロモトリフェニレン 7.2 g (23.44 mmol)、化合物 14-4 13.2 g (35.16 mmol)、Pd(oAc)2 790 mg (3.51 mmol)、P(t-Bu)3 4.7 mL (7.03 mmol)、および K3PO4 (2 M) 46 mL (93.76 mmol) が 500 mL の 2 つ口 RBF に投入され、そしてこれにエタノール 46 mL およびトルエン 200 mL が添加された。得られた混合物は 120 に加熱され、次いで 2 時間攪拌された。反応の完了時に、得られた物質は蒸留水で洗浄され、そして酢酸エチルで抽出された。有機層が MgSO4 で乾燥させられ、そして溶媒がロータリーエバポレータによって除去され、次いでカラムクロマトグラフィを用いた精製を行つて、それにより化合物 64 5.8 g (44%) を得た。

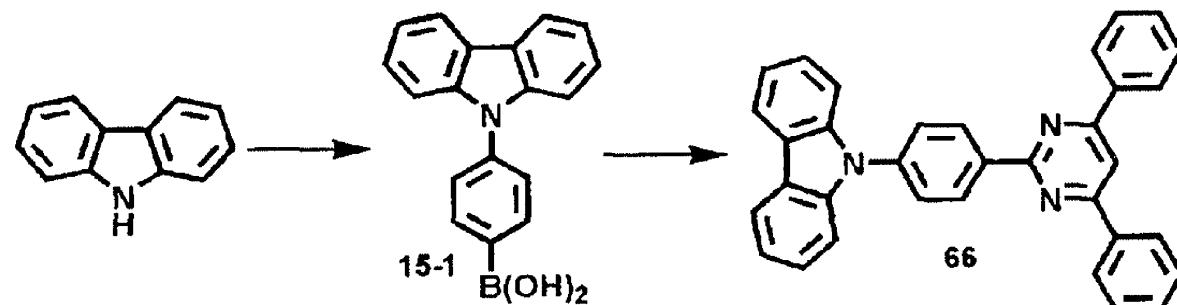
20

MS/FAB 測定値 560、計算値 559.65。

## 【0138】

## [製造例 15] 化合物 66 の製造

## 【化46】



30

## 【0139】

## 化合物 15-1 の製造

カルバゾール (30 g、0.18 mol)、1,4-ジブロモベンゼン (85 g、0.36 mol)、CuI (34 g、0.18 mol)、K3PO4 (114 g、0.54 mol)、およびトルエン (1200 mL) が 500 mL の丸底フラスコに投入され、そして得られた混合物が 120 で 10 分間攪拌された。次いで、この中にエチレンジアミン (24 mL、0.36 mol) が添加され、次いで 120 で 12 時間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いでカラムクロマトグラフィが行われ、それにより化合物を得た。この化合物 (13 g、0.04 mol) が、無水条件の 1000 mL の丸底フラスコに投入され、次いで、これに乾燥 THF (200 mL) の添加が行われ、次いで、窒素下で攪拌しつつ -78 で、これに n-BuLi (20 mL、ヘキサン中 2.25 M の溶液) がゆっくりと添加された。得られた混合物は -78 で 1 時間攪拌され、次いで、-78 でその中の B(OMe)3 (6.7 mL、0.06 mol) のゆっくりとした添加を行い、次いでその温度が室温まで上げられ、次いで 12 時間にわたって反応させた。この反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで有機層が MgSO4 で乾燥させられ、次いでろ過が行われた。

40

50

。溶媒が減圧下で除去され、次いでカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物 15-1 (8.5 g, 73%) を白色固体として得た。

【0140】

化合物 66 の製造

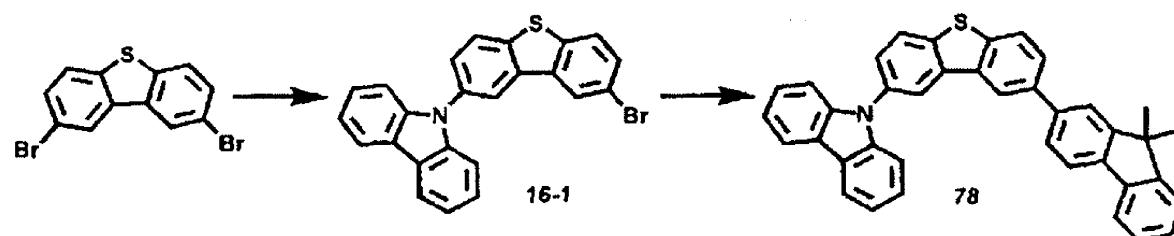
2-クロロ-4,6-ジフェニルピリミジン (5.0 g, 0.02 mol)、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.0 g, 0.0009 mol)、2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 mL)、トルエン (200 mL)、および EtOH (70 mL) が化合物 15-1 (6.4 g, 0.02 mol) に添加され、得られた混合物が 120 で 12 時間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、次いでろ過が行われた。溶媒が減圧下で除去され、次いで DMF を用いた再結晶化を行って、それにより化合物 66 (3.7 g, 41%) を得た。

MS/FAB 測定値 474、計算値 473.57。

【0141】

[製造例 16] 化合物 78 の製造

【化47】



10

20

【0142】

化合物 16-1 の製造

2,8-ジブロモジベンゾ[b,d]チオフェン 20 g (0.12 mol)、カルバゾール 82 g (2 eq)、CuI 11.4 g (0.5 eq) および K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 76.1 g (3 eq) が 2 つ口フラスコに入れられ、次いで、これは真空雰囲気下で窒素で満たされた。次いで、トルエン mL (0.1 M) がこれに添加され、次いで、還流下 80 で攪拌された。温度が 80 に到達した時に、この中にエチレンジアミン 8 mL (1 eq) が添加され、次いで、還流下 120 で 12 時間攪拌された。反応の完了後、この中に NH<sub>4</sub>Cl (aq) 100 mL が添加され、Cu が除去された。有機層は EA および H<sub>2</sub>O で抽出され、次いで、MgSO<sub>4</sub> での乾燥を行って、次いで得られた有機層が減圧下で蒸留された。このようにして得られた有機層がカラムクロマトグラフィによって分離され、それにより化合物 16-1 36 g (70% 収率) を得た。

30

【0143】

化合物 78 の製造

化合物 16-1 13.8 g (0.03 mol)、9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 11.5 g (1.5 eq)、PdCl<sub>2</sub> (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2.3 g (1.5 eq)、2.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15.4 g、アリコート (Aliquat) 336.5 mL、トルエン 160 mL、EtOH 80 mL、および H<sub>2</sub>O 73 mL が一緒にされ、次いで還流下 110 で 3 時間 30 分間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して EA および蒸留水での抽出が行われ、次いで、MgSO<sub>4</sub> での乾燥を行って、CHCl<sub>3</sub> に溶解させ、そしてシリカろ過を行った。有機層が集められ、次いでロータリーエバポレータを用いることによって固体が生じさせられた。生じた固体は DMF を用いて再結晶化させて、次いで、その固体のシリカろ過を行った。ロータリーエバポレータによって固体を生じさせるために、有機層が再び使用され、次いで、EA および THF を用いて再結晶化させられ、それにより化合物 78 8 g (49% 収率) を得た。

40

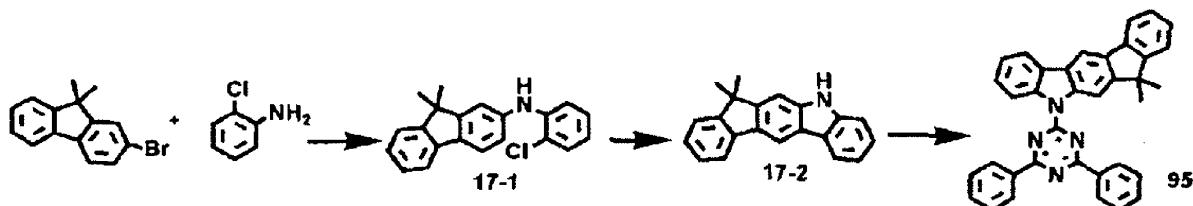
MS/FAB 測定値 542、計算値 541.70。

【0144】

[製造例 17] 化合物 95 の製造

50

【化 4 8】



( 0 1 4 5 )

## 化合物 17-1 の製造

2 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン ( 5 0 g, 0 . 1 8 3 m o l ) 、 2 - クロロアニリン ( 5 7 m l, 0 . 5 4 9 m o l ) 、 P d ( O A c ) <sub>2</sub> ( 1 . 6 g, 0 . 0 0 7 m o l ) 、 N a O - t - B u ( 4 4 g, 0 . 4 5 8 m o l ) 、 トルエン ( 5 0 0 m l ) 、 および P ( t - B u ) <sub>3</sub> ( 7 . 2 m l, 0 . 0 1 4 6 m o l ) が 1 0 0 0 m L の丸底フラスコに入れられ、得られた混合物は 1 2 0 ° で 1 2 時間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで、有機層が M g S O <sub>4</sub> で乾燥させられ、次いで、ろ過が行われた。溶媒が減圧下で除去され、次いでカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物 1 7 - 1 ( 3 2 g, 5 5 % ) を白色固体として得た。

[ 0 1 4 6 ]

## 化合物 17 - 2 の製造

化合物 17-1 (3.2 g, 0.1 mol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> (1.1 g, 0.005 mol)、ジ-tert-ブチルメチルホスфин、HBF<sub>4</sub> (2.48 g, 0.01 mol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.2 g, 0.30 mol)、およびDMA (55.0 ml) が一緒にされ、次いで 200 度で 12 時間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで、有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、次いで、ろ過が行われた。溶媒が減圧下で除去され、次いでカラムクロマトグラフィを行って、それにより化合物 17-2 (1.4 g, 47%) を得た。

【 0 1 4 7 】

## 化合物 95 の製造

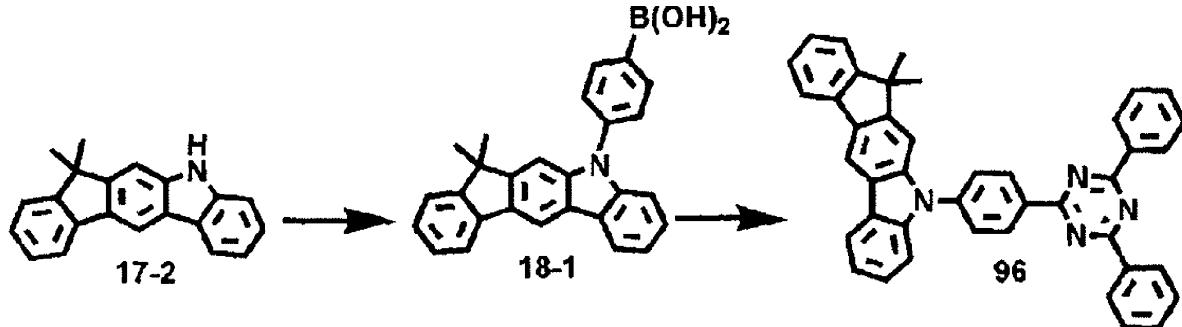
化合物 17-2 (5 g, 17.64 mmol) および 2-クロロ-4,6-ジフェニルトリアジン (5.6 g, 21.17 mmol) が DMF (100 ml) 中に溶解させられた。これに、NaH (1.05 g, 26.46 mmol) がゆっくりと添加され、次いで室温で 12 時間攪拌された。これに蒸留水が添加され、減圧下で固体がろ過されて、次いでカラムクロマトグラフィが行われ、それにより化合物 95 (3.9 g, 42.96 %)を得た。

M S / F A B 測定值 5 1 4 、 計算值 5 1 4 . 6 2 。

【 0 1 4 8 】

### [ 製造例 1 8 ] 化合物 9 6 の製造

【化 4 9】



〔 0 1 4 9 〕

### 化合物 18 - 1 の製造

化合物 17 - 2 ( 3.2 g、0.11 mol )、1 - プロモ - 4 - ヨードベンゼン ( 9.5 . 8 g、0.339 mol )、CuI ( 1.3 g、0.068 mol )、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( 8.6 . 3 g、0.41 mol )、およびトルエン ( 700 mL ) が 500 mL の丸底フラスコに入れられ、そして得られた混合物が 80 度で 10 分間攪拌された。次いで、これにエチレンジアミン ( 18.3 mL、0.27 mol ) が添加され、次いで、140 度で 12 時間攪拌を行った。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いでカラムクロマトグラフィが行われ、それにより化合物を得た。この化合物 ( 4.6 g、0.10 mol ) が、無水条件の 2000 mL の丸底フラスコに入れられ、次いで、この中に乾燥 THF ( 800 mL ) の添加が行われ、次いで、窒素下で攪拌しつつ -78 度で、この中に n - BuLi ( 6.3 mL、ヘキサン中 2.25 M の溶液 ) が添加された。得られた混合物は -78 度で 1 時間攪拌され、次いで、-78 度その中の B ( O - iPr )<sub>3</sub> ( 4.8 mL、0.21 mol ) のゆっくりとした添加を行い、次いでその温度が室温まで上げられ、次いで 12 時間にわたって反応させた。この反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、次いでろ過が行われた。溶媒が減圧下で除去され、次いで再結晶化を行って、それにより化合物 18 - 1 ( 3.2 . 8 g、78% ) を白色固体として得た。  
10

## 【0150】

## 化合物 96 の製造

化合物 18 - 1 ( 3.2 . 8 g、0.08 mol )、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン ( 26.1 g、0.098 mol )、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( 4 . 7 g、0.004 mol )、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( 33.7 g、0.244 mol )、トルエン ( 410 mL )、EtOH ( 100 mL )、および H<sub>2</sub>O ( 120 mL ) が一緒にされ、そして得られた混合物が 120 度で 12 時間攪拌された。反応の完了後、得られた物質に対して酢酸エチルでの抽出が行われ、次いで有機層が MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、次いで、ろ過が行われた。溶媒が減圧下で除去され、次いで再結晶化を行って、それにより化合物 96 ( 1.2 g、30% ) を得た。  
20

MS / FAB 測定値 591、計算値 590.71。

## 【0151】

## [実施例 1] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

本発明の電界発光材料を使用することにより OLED 素子が製造された。まず、OLED 用ガラス ( サムスンコーニングにより製造 ) から得られた透明電極 ITO 薄膜 ( 15 / ) がトリクロロエチレン、アセトン、エタノールおよび蒸留水を順に使用した超音波洗浄にかけられ、使用までイソプロパノール中に貯蔵された。次に、真空蒸着装置の基体ホルダに ITO 基体を取り付け、この真空蒸着装置のセル内に N<sub>1</sub> , N<sub>1</sub>' - ( ビフェニル - 4 , 4' - ジイル ) ピス ( N<sub>1</sub> - ( ナフタレン - 2 - イル ) - N<sub>4</sub> , N<sub>4</sub> - ジフェニルベンゼン - 1 , 4 - ジアミン ) を入れ、次いで、この装置はこのチャンバー内の真空度が 10<sup>-6</sup> torr に到達するまで脱気された。次いで、このセルに電流を適用して気化を行い、それにより、ITO 基体上に 120 nm の厚みを有する正孔注入層を形成させた。次いで、真空蒸着装置の他のセルに N<sub>4</sub> , N<sub>4</sub> , N<sub>4</sub>' , N<sub>4</sub>' - テトラ ( ビフェニル - 4 - イル ) ビフェニル - 4 , 4' - ジアミンを入れ、このセルに電流を適用して気化を行い、それにより正孔注入層上に 20 nm の厚みを有する正孔輸送層を形成させた。正孔注入層および正孔輸送層を形成した後で、形成された層上に電界発光層が以下のように形成された。ホストとしての化合物 53 が真空蒸着装置内的一方のセルに入れられそしてドーパントとしての化合物 1 がもう一方のセルに入れられた。次いで、20 重量 % 未満のドーピングを行うように、これら 2 種類の材料は異なる速度で蒸発させられ、それにより、正孔輸送層上に 40 nm の厚さを有する電界発光層を形成させた。その後、2 - ( 4 - ( 9 , 10 - ジ ( ナフタレン - 2 - イル ) アントラセン - 2 - イル ) フェニル ) - 1 - フェニル - 1H - ベンゾ [ d ] イミダゾールが真空蒸着装置の一方のセルに入れられ、そしてリチウムキノラートが真空蒸着装置の別のセルに入れられた。次いで、これら 2 つの材料は 30 重量 % ~ 70 重量 % のドーピングを行うような異なる速度で蒸発させられて、そ  
30  
40  
50

れにより電界発光層上に 30 nm の厚さを有する電子輸送層を形成させた。次いで、電子注入層として、リチウムキノラートが 1~2 nm の厚みで堆積させられ、次いで、そして別の真空蒸着装置を使用して、150 nm の厚みを有するように A1 カソードが堆積させられ、それにより OLED 素子を製造した。これら材料のそれぞれの化合物は  $10^{-6}$  t orr での真空昇華によって精製されていた。

【0152】

結果として、3.0 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 4.0 V の電圧で流れ、そして 2038 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。

【0153】

[実施例 2]

本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 54 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、2.0 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.6 V の電圧で流れ、そして 1035 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。

【0154】

[実施例 3] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 59 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、1.56 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.7 V の電圧で流れ、そして 1020 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。15000 nit の輝度でルミネセンスを 90% 低下させるのに 40 時間かかった。

【0155】

[実施例 4] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 62 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、1.91 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.7 V の電圧で流れ、そして 1105 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。

【0156】

[実施例 5] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 63 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、1.9 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.0 V の電圧で流れ、そして 1070 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。

【0157】

[実施例 6] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 63 および 48 が同じ速度で蒸発させられ、そしてホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、1.73 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.0 V の電圧で流れ、そして 760 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。15000 nit の輝度でルミネセンスを 90% 低下させるのに 35 時間かかった。

【0158】

[実施例 7] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光材料として化合物 65 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果的に、2.3 mA/cm<sup>2</sup> の電流が 3.4 V の電圧で流れ、そして 1220 cd/m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。

【0159】

[実施例 8] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

10

20

30

40

50

電界発光材料として化合物 6 6 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $3.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $4.0 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1760 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。  $15000 \text{ nit}$  の輝度でルミネセンスを  $90\%$  低下させるのに 32 時間かかった。

#### 【 0 1 6 0 】

[ 実施例 9 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 7 1 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $2.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $4.1 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1030 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。 10

#### 【 0 1 6 1 】

[ 実施例 1 0 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 7 7 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $2.08 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $3.7 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1020 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。

#### 【 0 1 6 2 】

[ 実施例 1 1 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 7 8 および 4 8 が同じ速度で蒸発させられ、そしてホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。 20

結果的に、 $1.6 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $4.3 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $820 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。  $15000 \text{ nit}$  の輝度でルミネセンスを  $90\%$  低下させるのに 33 時間かかった。

#### 【 0 1 6 3 】

[ 実施例 1 2 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 9 4 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $1.92 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $3.8 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1060 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。 30

#### 【 0 1 6 4 】

[ 実施例 1 3 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 9 5 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $2.81 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $3.3 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1315 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。

#### 【 0 1 6 5 】

[ 実施例 1 4 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 9 6 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。 40

結果的に、 $2.49 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $2.8 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $860 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。

#### 【 0 1 6 6 】

[ 実施例 1 5 ] 本発明の有機電界発光化合物を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として化合物 9 7 がホストとして使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、 $2.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流が  $3.5 \text{ V}$  の電圧で流れ、そして  $1018 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色光が放射されたことが確認された。

#### 【 0 1 6 7 】

## [ 比較例 1 ] 先行技術の電界発光材料を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として、ホストとして C B P [ 4 , 4 ' - N , N ' - ジカルバゾール - ビフェニル ] およびドーパントとして I r ( p p y ) 3 [ トリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウム ] を使用することにより、正孔輸送層上に 30 nm の厚さを有する電界発光層が堆積され、並びに B A 1 q [ ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリナート ) ( p - フェニルフェノラト ) アルミニウム ( I I I ) ] を使用することにより 10 nm の厚さを有する正孔プロッキング層が堆積されること以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、5.0 mA / cm<sup>2</sup> の電流が 6.0 V の電圧で流れ、そして 1183 cd / m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。15000 nit の輝度でルミネセンスを 90 % 低下させるのに 0.5 時間かかった。 10

## 【 0168 】

## [ 比較例 2 ] 先行技術の電界発光材料を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として、ホストとして化合物 66 およびドーパントとして I r ( p p y ) 3 [ トリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウム ] を使用することにより正孔輸送層上に 30 nm の厚さを有する電界発光層が堆積されること以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、1.89 mA / cm<sup>2</sup> の電流が 4.6 V の電圧で流れ、そして 920 cd / m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。15000 nit の輝度でルミネセンスを 90 % 低下させるのに 1.1 時間かかった。 20

## 【 0169 】

## [ 比較例 3 ] 先行技術の電界発光材料を使用した O L E D 素子の製造

電界発光材料として、ホストとして化合物 66 およびドーパントとして化合物 30 を使用することにより正孔輸送層上に 30 nm の厚さを有する電界発光層が堆積されること以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって O L E D 素子が製造された。

結果的に、2.0 mA / cm<sup>2</sup> の電流が 4.4 V の電圧で流れ、そして 1120 cd / m<sup>2</sup> の緑色光が放射されたことが確認された。15000 nit の輝度でルミネセンスを 90 % 低下させるのに 2.8 時間かかった。 20

## 【 0170 】

この試験データは、典型的な実施形態に従う特定のホストおよびトリス ( 4 - メチル - 2 , 5 - ジフェニルピリジン ) イリジウムが電界発光層において一緒に使用された場合には、優れた発光効率および長い駆動寿命が示されたことを確認した。さらに、典型的な実施形態のドーパントは、2 種類のホストと共に使用された場合に、優れた特性を示した。 30

## フロントページの続き

- (72)発明者 イ , ス・ヨン  
大韓民国 , チュンチヨンナム - ド・331-818 , チョナン - シ , ソブク - ク , ペクソク - ドン , ブラウン・ストーン・アパートメント , 102-1404
- (72)発明者 キム , ヨン・ジル  
大韓民国 , キョンギ - ド・440-320 , スウォン - シ , チャンアン - ク , ユルチヨン - ドン , ジエイル・オフィス텔 , 304
- (72)発明者 イ , ヒヨ・ジュン  
大韓民国 , キョンギ - ド・445-853 , ファソン - シ , ソク - ドン , ウミリン・ジエイル・ブンギヨンチャ・アパートメント , イエタン・マウル , 117-1301
- (72)発明者 イ , ス・ヒヨン  
大韓民国 , キョンギ - ド・440-709 , スウォン - シ , チャンアン - ク , チョウォン・2 - ドン , ハニル・タウン・アパートメント , 141-501
- (72)発明者 キム , ヒヨン  
大韓民国 , キョンギ - ド・443-470 , スウォン - シ , ヨントン - ク , ヨントン - ドン , 963-2 , シンナムジル・サンヨン・アパートメント , 542-1504
- (72)発明者 チヨ , ヨン・ジュン  
大韓民国 , キョンギ - ド・463-892 , ソンナム - シ , プンダン - ク , サムピヨン - ドン , ポットドゥルマウル・2 - タンジ , イージー・ジ・ワン・アパートメント , 204-701
- (72)発明者 クォン , ヒヨク・ジュ  
大韓民国 , ソウル・135-877 , カンナム - ク , サムソン - ドン , ヒルステイト , 105-2003
- (72)発明者 イ , キヨン・ジュ  
大韓民国 , ソウル・121-773 , マポ - ク , ドファ - ドン , ヒュンダイ・ホームタウン , 210-1001
- (72)発明者 キム , ポン・オク  
大韓民国 , ソウル・135-877 , カンナム - ク , サムソン - ドン , 50 , ヒルステイト , 208-401
- (72)発明者 キム , ソン・ミン  
大韓民国 , ソウル・158-766 , ヤンチヨン - ク , モク・1 - ドン , トラパレイス・ウェスタン , ビー・1801

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 国際公開第2010/028151 (WO , A1)  
国際公開第2009/148062 (WO , A1)  
国際公開第2009/148015 (WO , A1)  
国際公開第2007/029798 (WO , A1)  
特開2010-040830 (JP , A)  
特開2009-283787 (JP , A)  
国際公開第2005/076669 (WO , A1)  
国際公開第03/080760 (WO , A1)  
国際公開第2009/136595 (WO , A1)  
国際公開第2008/056746 (WO , A1)  
国際公開第2011/136755 (WO , A1)  
特表2013-530515 (JP , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01L 51/50

C 0 9 K 1 1 / 0 6  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	使用电致发光化合物作为发光材料的电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP6543211B2</a>	公开(公告)日	2019-07-10
申请号	JP2016087969	申请日	2016-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
[标]发明人	キムチシク イスヨン キムヨンジル イヒヨジュン イスヒヨン キムヒヨン チヨヨンジュン クォンヒヨクジュ イキヨンジュ キムポンオク キムソンミン		
发明人	キム,チ・シク イス・ヨン キム,ヨン・ジル イ,ヒヨ・ジュン イス・ヒヨン キム,ヒヨン チヨ,ヨン・ジュン クォン,ヒヨク・ジュ イ,キヨン・ジュ キム,ポン・オク キム,ソン・ミン		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06		
CPC分类号	C07B59/00 C07D209/82 C07D403/04 C07D403/10 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/04 C07D471/04 C07D487/04 C07D491/04 C07D495/04 C07F15/0033 C09B17/00 C09B21/00 C09B57/00 C09B57/10 C09B69/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0054 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/0077 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 H01L2251/308 H05B33/14 Y02B20/181 H01L2251/30		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/12.C C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF14		
审查员(译)	岩井良子		
优先权	1020110075593 2011-07-29 KR 1020100074290 2010-07-30 KR		
其他公开文献	JP2016189468A		

## 摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件，其表现出有效的主体-掺杂剂能量转移机制，因此，基于改善的电子密度分布，表现出一定的高效电致发光性能。该有机电致发光器件还克服了低初始效率和短操作寿命性能，并且确保了高性能电致发光性能，并且每种颜色具有高效率和长寿命性能。

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6543211号  
(P6543211)

(45) 発行日 令和1年7月10日 (2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日 (2019.6.21)

(51) Int.Cl.

H01L	51/50	(2006.01)
H05B	33/12	(2006.01)
C09K	11/06	(2006.01)

F 1

H05B	33/14	B
H05B	33/12	C
C09K	11/06	660
C09K	11/06	690

請求項の数 7 (全 58 頁)

(21) 出願番号

特願2016-87969 (P2016-87969)

(22) 出願日 平成28年4月26日 (2016.4.26)

(62) 分割の表示 特願2013-521717 (P2013-521717)

の分割

(63) 原出願日 平成23年7月29日 (2011.7.29)

(65) 公開番号 特開2016-189468 (P2016-189468A)

(43) 公開日 平成28年1月4日 (2016.1.4)

(45) 審査請求日 平成28年4月26日 (2016.4.26)

(31) 優先権主張番号 10-2011-0075593

(32) 優先日 平成23年7月29日 (2011.7.29)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(31) 優先権主張番号 10-2010-0074290

(32) 優先日 平成22年7月30日 (2010.7.30)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 508266480

ローム・アンド・ハース・エレクトロニク

・マテリアルズ・コリア・リミテッド

大韓民国 331-980 チュンチョン

ナムード チヨナン-シ ソブク-ル 3

コンダン 1-ロ 56

(74) 代理人 11000058

特許業務法人センタ国際特許事務所

(72) 発明者 キム、チ・シク

大韓民国、キヨンギード・445-752

、ファソン-ジ、バンソントン、ソルビ

ット・マウル・サンヨン、イエガ・アバ

ートメント、441-1201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発光材料として電界発光化合物を使用する電界発光素子