

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-218571

(P2009-218571A)

(43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4C034
C07D 263/56 (2006.01)	H05B 33/22 D	4C055
C07D 213/30 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C056
C07D 221/10 (2006.01)	C09K 11/06 660	4C063

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 162 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-397 (P2009-397)
 (22) 出願日 平成21年1月5日 (2009.1.5)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0141997
 (32) 優先日 平成19年12月31日 (2007.12.31)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 508223435
 グラセル・ディスプレイ・インコーポレー
 テッド
 大韓民国, ソウル・133-833, ソン
 ドン・グウ, ソンスー・2ガー・3ドン・2
 84-25, サムヤン・テクノ・タウン・
 フィフス・フロア
 (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, ヒョン
 大韓民国, ソウル・139-873, ノワ
 ン・グウ, ハキエ・2・ドン, 273

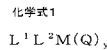
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセント化合物を用いたエレクトロルミネセント素子

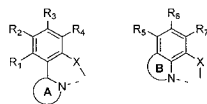
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 色純度及び発光効率に優れているエレクトロル
 ミネセント素子を提供する。

【解決手段】 有機物層は、下記化学式 1 の有機エレクト
 ロルミネセント化合物をホスト材料として 1 以上含むこ
 とを特徴とする。



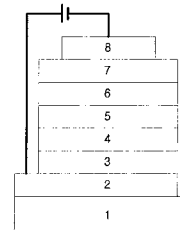
(式中、リガンド L^1 及び L^2 は、互いに独立して、下
 記構造から選ばれる。



Mは、2 価または 3 価金属であり、Mが 2 価金属である
 場合、y は 0 であり、Mが 3 価金属である場合、y は、
 1 であって、Qは、アリーロキシまたはトリアリール
 シリルである。))

【選択図】 図 1

図 1



【特許請求の範囲】

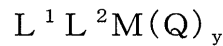
【請求項 1】

第 1 の電極と、
 第 2 の電極と、
 前記第 1 の電極と第 2 の電極との間に設けられる 1 層以上の有機物層とからなるエレクトロルミネセント素子であって、

前記有機物層は、下記化学式 1 :

【化 1】

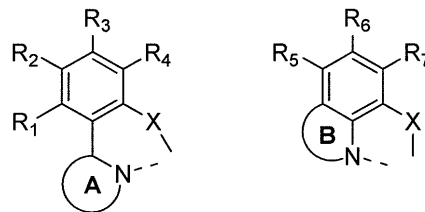
化学式1



10

(式中、リガンド L^1 及び L^2 は、互いに独立して下記構造から選ばれ、

【化 2】



20

M は、2 価または 3 価金属であり、

M が 2 価金属である場合、y は 0 であり、M が 3 価金属である場合、y は 1 であり、

Q は、(C 6 - C 6 0) アリールオキシまたはトリ(C 6 - C 6 0) アリールシリルであって、Q のアリールオキシまたはトリアリールシリルは、(C 1 - C 6 0) アルキルまたは(C 6 - C 6 0) アリールによりさらに置換されていてもよく、

X は、O、S または Se であり、

A 環及び B 環は、互いに独立して、5 員または 6 員のヘテロ芳香族環であるか、(C 6 - C 6 0) 芳香族環が縮合された 5 員または 6 員のヘテロ芳香族環であり、A 環は、 R_1 と化学結合を成して縮合環を形成することができ、前記 A 環及び B 環は、(C 1 - C 6 0) アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、トリ(C 1 - C 3 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 3 0) アルキル(C 6 - C 3 0) アリールシリル、トリ(C 6 - C 3 0) アリールシリル、ジ(C 1 - C 3 0) アルキルアミノ及びジ(C 6 - C 3 0) アリールアミノから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

30

$R_1 \sim R_7$ は、互いに独立して、水素、(C 1 - C 6 0) アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換(C 1 - C 6 0) アルキル、トリ(C 1 - C 3 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 3 0) アルキル(C 6 - C 3 0) アリールシリル、トリ(C 6 - C 3 0) アリールシリル、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、ジ(C 1 - C 3 0) アルキルアミノまたはジ(C 6 - C 3 0) アリールアミノであるか、または $R_1 \sim R_7$ のそれぞれが隣接した置換基とアルキレンもしくはアルケニレンによって結合して、縮合環を形成していてもよく、

40

A 環もしくは B 環に置換されるアリールもしくはヘテロアリール、または $R_1 \sim R_7$ のアリール、ヘテロアリールまたは隣接した置換基とアルキレンもしくはアルケニレンにより結合して形成された縮合環は、(C 1 - C 6 0) アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 3 - C 6 0) シクロアルキル、(C 1 - C 3 0) アルコキシ、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、トリ(C 1 - C 3 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 3 0) アルキル(C 6 - C 3 0) アリールシリル、トリ(C 6 - C 3 0) アリールシリル、ジ(C 1 - C 3 0) アルキルアミノ及びジ(C 6 - C 3 0) アリールアミノからなる群から選択される 1 以上の置換基によりさらに置

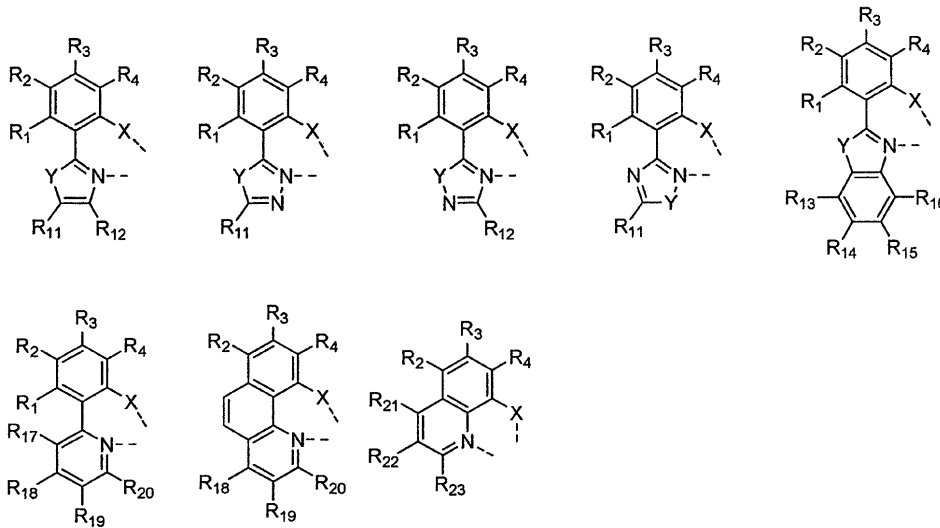
50

換されていてもよい)で表されるホスト化合物を1以上含む、エレクトロルミネセント素子。

【請求項2】

リガンドL¹及びL²が、互いに独立して、下記構造：

【化3】



10

20

30

40

(式中、X、R₁、R₂、R₃及びR₄は、請求項1における定義と同義であり、
Yは、O、SまたはNR₂₄であり、

R₁₁～R₂₃は、互いに独立して、水素、(C₁-C₆₀)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C₁-C₆₀)アルキル、(C₆-C₆₀)アリール、(C₄-C₆₀)ヘテロアリール、トリ(C₁-C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールシリル、トリ(C₆-C₃₀)アリールシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキルアミノもしくはジ(C₆-C₃₀)アリールアミノであるか、またはR₁₃～R₁₆及びR₁₇～R₂₀は、隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンにより結合し、縮合環を形成することができ、前記縮合環は、(C₁-C₆₀)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換された(C₁-C₆₀)アルキル、(C₃-C₆₀)シクロアルキル、(C₁-C₃₀)アルコキシ、(C₆-C₆₀)アリール、(C₄-C₆₀)ヘテロアリール、トリ(C₁-C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールシリル、トリ(C₆-C₃₀)アリールシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキルアミノ及びジ(C₆-C₃₀)アリールアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

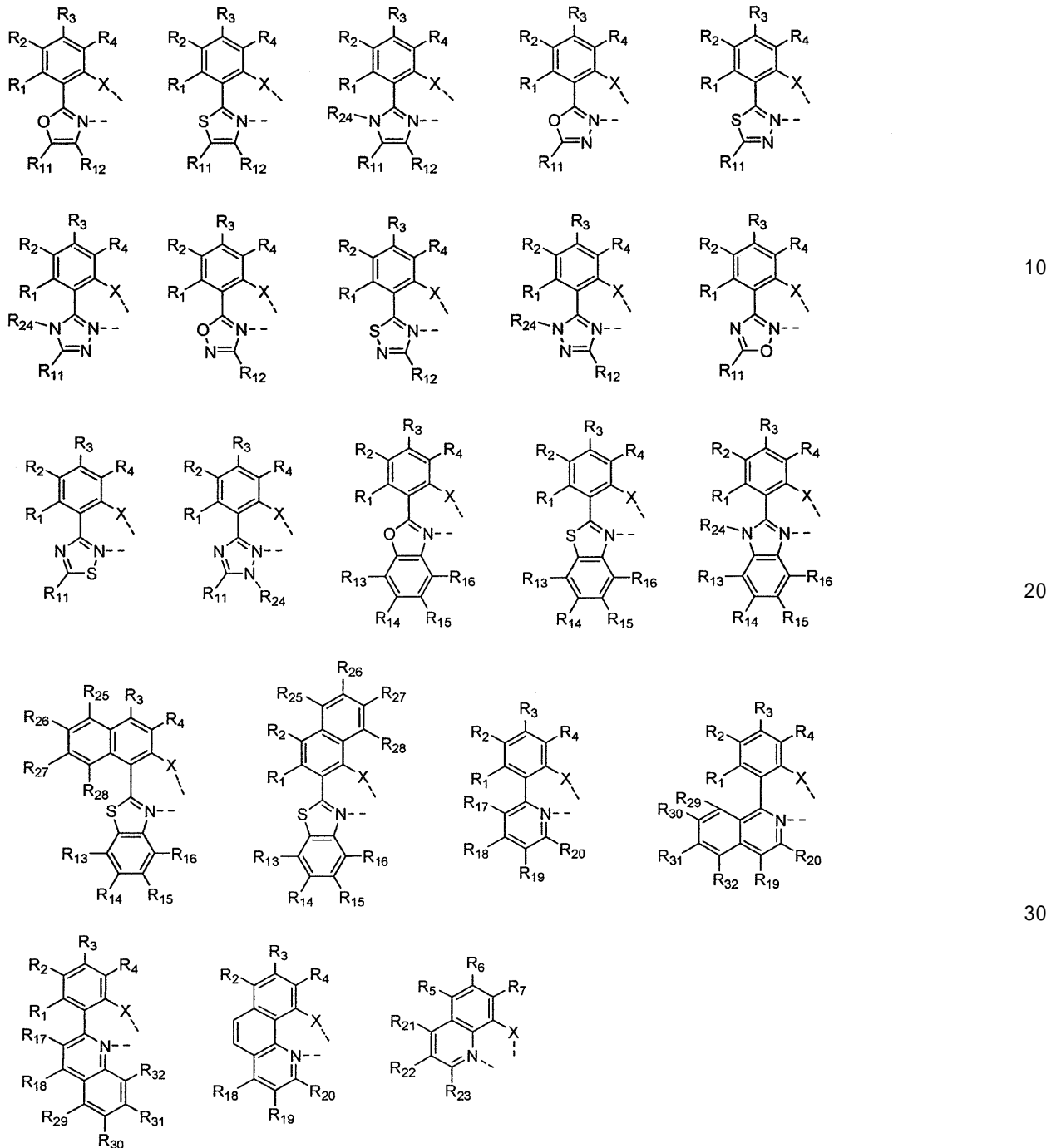
R₂₄は、(C₁-C₆₀)アルキルまたは(C₆-C₆₀)アリールであり、

R₁₁～R₂₄のアリールまたはヘテロアリールは、(C₁-C₆₀)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C₁-C₆₀)アルキル、(C₃-C₆₀)シクロアルキル、(C₁-C₃₀)アルコキシ、(C₆-C₆₀)アリール、(C₄-C₆₀)ヘテロアリール、トリ(C₁-C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールシリル、トリ(C₆-C₃₀)アリールシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキルアミノ及びジ(C₆-C₃₀)アリールアミノから選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい)から選択される、請求項1に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項3】

リガンドL¹及びL²が、互いに独立して、下記構造：

【化 4】



(式中、Xは、請求項1における定義と同義であり、

R₁ ~ R₇は独立して、水素、(C1 - C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C1 - C60)アルキル、トリ(C1 - C30)アルキルシリル、ジ(C1 - C30)アルキル(C6 - C30)アリールシリル、トリ(C6 - C30)アリールシリル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、ジ(C1 - C30)アルキルアミノまたはジ(C6 - C30)アリールアミノであり、

R₁₁ ~ R₂₃は、互いに独立して、水素、(C1 - C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、トリ(C1 - C30)アルキルシリル、ジ(C1 - C30)アルキル(C6 - C30)アリールシリル、トリ(C6 - C30)アリールシリル、ジ(C1 - C30)アルキルアミノまたはジ(C6 - C30)アリールアミノであり、

R₂₄は、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、または(C4 - C60)ヘテロアリールであり、

$R_{25} \sim R_{32}$ は、互いに独立して、水素、(C1 - C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換された(C1 - C60)アルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、(C1 - C30)アルコキシ、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、トリ(C1 - C30)アルキルシリル、ジ(C1 - C30)アルキル(C6 - C30)アリールシリル、トリ(C6 - C30)アリールシリル、ジ(C1 - C30)アルキルアミノまたはジ(C6 - C30)アリールアミノであり、

$R_1 \sim R_7$ 、 $R_{11} \sim R_{23}$ 、 R_{24} 、及び $R_{25} \sim R_{32}$ のアリールまたはヘテロアリールは、(C1 - C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C1 - C60)アルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、(C1 - C30)アルコキシ、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、トリ(C1 - C30)アルキルシリル、ジ(C1 - C30)アルキル(C6 - C30)アリールシリル、トリ(C6 - C30)アリールシリル、ジ(C1 - C30)アルキルアミノ及びジ(C6 - C30)アリールアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよいから選択される、請求項2に記載のエレクトロルミネセント素子。

10

【請求項4】

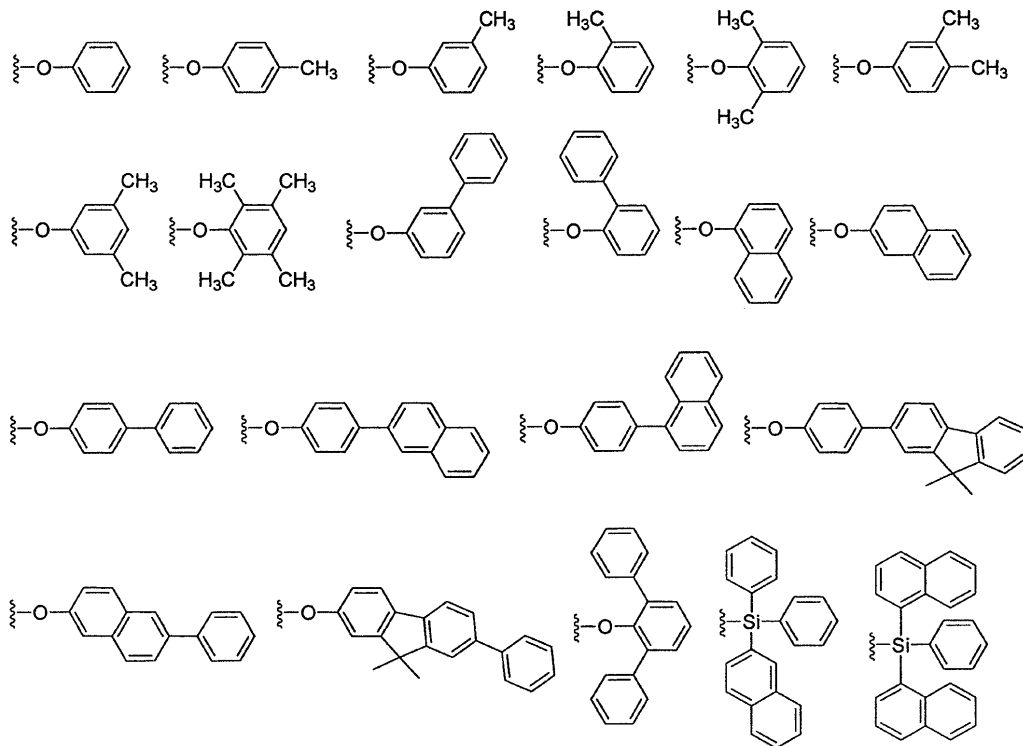
Mが、Be、Zn、Mg、Cu及びNiから選択される2価金属、またはAl、Ga、In及びBから選択される3価金属である、請求項1に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項5】

Qが、下記構造：

20

【化5】



30

40

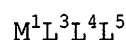
から選択される、請求項1に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項6】

前記有機物層は、発光領域を含み、前記発光領域は、請求項1の化学式1で表されるホスト化合物の1以上と、下記化学式2：

【化6】

化学式2

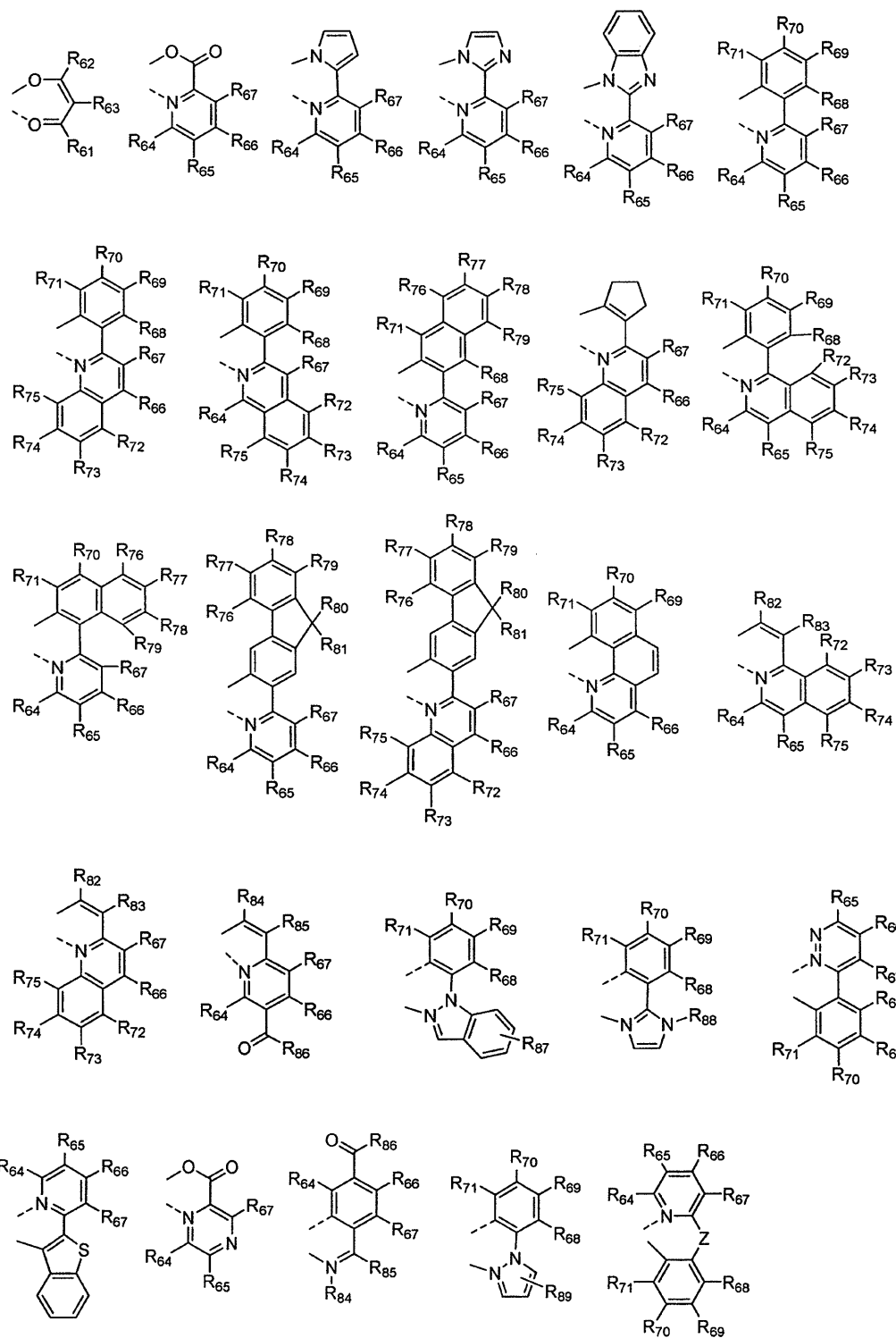


[式中、 M^1 は、7族、8族、9族、10族、11族、13族、14族、15族及び1

50

6族の金属からなる群から選択され、前記リガンドL³、L⁴及びL⁵は、互いに独立して、下記構造：

【化7】



10

20

30

40

(R₆₁ ~ R₆₃ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換もしくはハロゲン非置換の(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₁ - C₆₀)アルキル置換もしくは(C₁ - C₆₀)アルキル非置換の(C₆ - C₆₀)アリールまたはハロゲンであり、

R₆₄ ~ R₇₉ は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₁ - C₃₀)アルコキシ、(C₃ - C₆₀)シクロアルキル、(C₂ - C₃₀)アルケニル、(C₆ - C₆₀)アリール、モノまたはジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノ、モノまたはジ(C₆ - C₃₀)アリールアミノ、SF₅、トリ(C₁ - C₃₀)アルキルシリル、ジ(C

50

1 - C 3 0) アルキル (C 6 - C 3 0) アリールシリル、トリ (C 6 - C 3 0) アリールシリル、シアノまたはハロゲンであり、あるいは $R_{70} \sim R_{76}$ は、隣接した置換基と (C 2 - C 1 2) アルキレンまたは (C 2 - C 1 2) アルケニレンにより結合して、縮合環または多重縮合環を形成することができ、 $R_{64} \sim R_{79}$ のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、またはアルキレンもしくはアルケニレンによる連結により R_{70} 及び R_{76} から形成される縮合環または多重縮合環は、(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリールまたはハロゲンから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されているもよく、

$R_{80} \sim R_{83}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換もしくはハロゲン非置換の (C 1 - C 6 0) アルキル、または (C 1 - C 6 0) アルキル置換もしくは (C 1 - C 6 0) アルキル非置換の (C 6 - C 6 0) アリールであり、

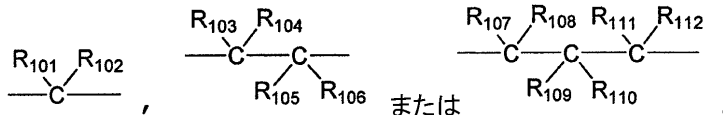
R_{84} 及び R_{85} は、互いに独立して、水素、直鎖または分岐鎖の (C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリールまたはハロゲンであるか、 R_{84} 及び R_{85} は、縮合環を含むか含まない (C 3 - C 1 2) アルキレンまたは (C 3 - C 1 2) アルケニレンにより連結し、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成してもよく、アルキル、アリール、あるいは (C 3 - C 1 2) アルキレンもしくは (C 3 - C 1 2) アルケニレンによる連結により R_{84} 及び R_{85} から形成された脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環は、ハロゲン置換もしくはハロゲン非置換の直鎖または分岐鎖の (C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルコキシ、ハロゲン、トリ (C 1 - C 3 0) アルキルシリル、トリ (C 6 - C 3 0) アリールシリル及び (C 6 - C 6 0) アリールから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されているもよく、

R_{86} は、(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 5 - C 6 0) ヘテロアリールまたはハロゲンであり、

$R_{87} \sim R_{89}$ は、互いに独立して、水素、(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリールまたはハロゲンであり、 $R_{86} \sim R_{89}$ のアルキル及びアリールは、ハロゲンまたは (C 1 - C 6 0) アルキルによりさらに置換されているもよく、

Z は、

【化 8】



であり、ここで、 $R_{101} \sim R_{112}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換もしくはハロゲン非置換の (C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルコキシ、ハロゲン、(C 6 - C 6 0) アリール、シアノ、または (C 5 - C 6 0) シクロアルキルであるか、あるいは $R_{101} \sim R_{112}$ は、隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンにより連結して、(C 5 - C 7) スピロ環または (C 5 - C 9) 縮合環を形成するか、あるいは $R_{101} \sim R_{112}$ は R_{67} または R_{68} とアルキレンもしくはアルケニレンにより連結して、(C 5 - C 7) 縮合環を形成することができる) から選択される] で表される 1 以上の発光ドーパントを含む、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 7】

前記有機物層が、アリールアミン系化合物及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た 1 以上の化合物を含む、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 8】

前記有機物層が、1 族、2 族、第 4 周期、及び第 5 周期遷移金属、ランタン系列金属、並びに d - 遷移元素の有機金属からなる群から選択される 1 以上の金属をさらに含む、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 9】

前記有機物層に 560 nm 以下の波長を発光ピークとして有する化合物をさらに含む有

10

20

30

40

50

機ディスプレイである、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 10】

前記有機物層が、発光層及び電荷生成層を含む、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 11】

一对の電極の、一方または両方の電極の内側表面に、還元性ドーパントと有機物との混合領域、または酸化性ドーパントと有機物との混合領域が配置されている、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 12】

前記発光領域のホストに対する発光ドーパントのドーピング濃度が 1 ~ 20 重量%である、請求項 6 に記載のエレクトロルミネセント素子。

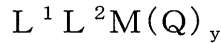
10

【請求項 13】

下記化学式 1 :

【化 9】

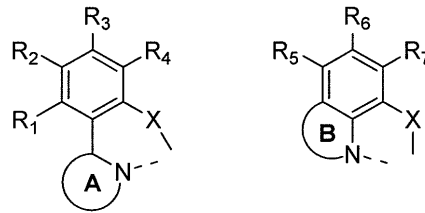
化学式 1



(式中、リガンド L^1 及び L^2 は、互いに独立して、下記構造から選ばれ、

【化 10】

20



M は、2 価または 3 価金属であり、

M が 2 価金属である場合、y は 0 であり、M が 3 価金属である場合、y は 1 であり、

Q は、(C6 - C60) アリールオキシまたはトリ(C6 - C60) アリールシリルであって、Q のアリールオキシまたはトリアリールシリルは、(C1 - C60) アルキルまたは(C6 - C60) アリールによりさらに置換されていてもよく、

30

X は、O、S または Se であり、

A 環及び B 環は、互いに独立して、5 員または 6 員のヘテロ芳香族環であるか、(C6 - C60) 芳香族環が縮合された 5 員または 6 員のヘテロ芳香族環であり、前記 A 環は、 R_1 と化学結合を成して縮合環を形成することができ、前記 A 環または B 環は、(C1 - C60) アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C1 - C60) アルキル、(C6 - C60) アリール、(C4 - C60) ヘテロアリール、トリ(C1 - C30) アルキルシリル、ジ(C1 - C30) アルキル(C6 - C30) アリールシリル、トリ(C6 - C30) アリールシリル、ジ(C1 - C30) アルキルアミノ及びジ(C6 - C30) アリールアミノから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

40

$R_1 \sim R_7$ は、互いに独立して、水素、(C1 - C60) アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C1 - C60) アルキル、トリ(C1 - C30) アルキルシリル、ジ(C1 - C30) アルキル(C6 - C30) アリールシリル、トリ(C6 - C30) アリールシリル、(C6 - C60) アリール、(C4 - C60) ヘテロアリール、ジ(C1 - C30) アルキルアミノまたはジ(C6 - C30) アリールアミノであるか、あるいは $R_1 \sim R_7$ のそれぞれが、隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンにより結合して、縮合環を形成することができ、

前記 A 環もしくは B 環に置換されるアリールもしくはヘテロアリール、または $R_1 \sim R_7$ のアリール、ヘテロアリール、または隣接した置換基とアルキレンもしくはアルケニレ

50

ンにより結合して形成された縮合環は、(C1 - C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換された(C1 - C60)アルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、(C1 - C30)アルコキシ、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、トリ(C1 - C30)アルキルシリル、ジ(C1 - C30)アルキル(C6 - C30)アリールシリル、トリ(C6 - C30)アリールシリル、ジ(C1 - C30)アルキルアミノ及びジ(C6 - C30)アリールアミノから選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい)で表される有機エレクトロルミネセント化合物を含む、有機太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、エレクトロルミネセント化合物(electroluminescent compound)を含有するエレクトロルミネセント素子(electroluminescent device)に関する。

【背景技術】

【0002】

表示素子の中、エレクトロルミネセント素子(electroluminescence device: EL device)は、自己発光型表示素子であって、LCDに比べ、視野角が広くてコントラストに優れるだけではなく、応答速度が速いという長所を有している。

20

【0003】

EL素子は、発光層(emitting layer)形成用材料及び発光メカニズムによって、無機EL素子と有機EL素子とに分けられる。この中、有機EL素子は、無機EL素子に比べ、発光効率、色純度及び駆動電圧の側面で非常に有利な長所を有しており、フルカラーディスプレイの具現が容易であるという長所を有している。

【0004】

一方、1987年Eastman Kodak社では、発光層形成用材料として、低分子の芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を利用している有機EL素子を最初に開発した[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

【0005】

発光材料は、機能的な側面で、ホスト材料とドーパント材料とに分けられるが、一般に、EL特性に最も優れる素子構造としては、ホストにドーパントをドーピングして発光層を形成すると知られている。最近、高効率、長寿命の有機EL素子の開発が切実に求められているが、特に、中大型OLEDパネルで求められているEL特性水準を考慮すると、既存の発光材料に比べ、非常に優れた材料の開発が切実である。このために、固体状態の溶媒及びエネルギー伝達子役割をするホスト物質の好ましい特性は、純度が高く、真空蒸着ができるように適当な分子量を有する必要がある。また、ガラス転移温度と熱分解温度が高くて熱的安定性を確保し、長寿命化のために、高い電気化学的安定性が要求されて、無定形薄膜が形成しやすく、隣接する他の層の材料とは、接着力はよいが、層間移動があってはならない。

30

40

【0006】

OLEDにおいて、発光効率を決定する最も重要な要因として作用する発光材料としては、現在まで蛍光材料が広く使用されているが、エレクトロルミネセントのメカニズム上、燐光材料の開発は、理論的に4倍まで発光効率を改善できる最もよい方法と公知されている。

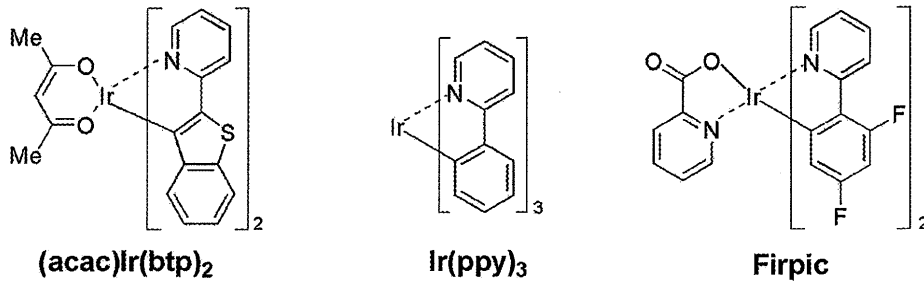
【0007】

現在まで、イリジウム(III)錯体系列の燐光発光材料として、各RGB別には、(acac)Ir(btp)₂、Ir(ppp)₃及びFirpicなどの材料が知られており、近来、韓国、日本、欧米で数多い燐光材料が研究されており、より改善された燐光材料が発表されると期待される。

50

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】



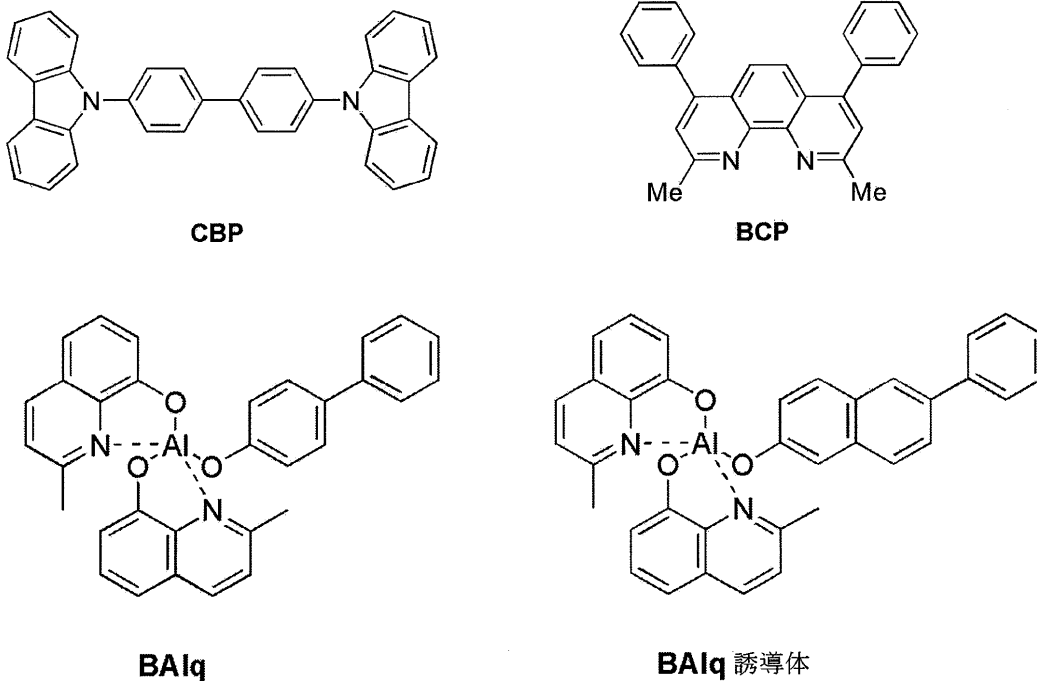
10

【 0 0 0 9 】

燐光発光材料のホスト材料としては、現在まで4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP)が最も広く知られており、BCP及びBALqなどの正孔遮断層を適用した高効率のOLEDが開発されている。また、日本の東北バイオニアなどでは、BALq (Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III))及びその誘導体を燐光発光材料のホストとして利用し、高性能のOLEDを開発した。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



20

30

【 0 0 1 1 】

しかしながら、既存の材料は、発光特性の側面では有利な点があるが、ガラス転移温度が低く、熱的安定性が非常によくないため、真空下で高温蒸着工程を経る時、物質が変わるなどの短所を有している。OLEDにおいて、電力効率 = (/ 電圧) × 電流効率であるため、電力効率は電圧に反比例するが、OLEDの消費電力を低減するためには、電力効率が高くなければならない。実際、燐光発光材料を使用したOLEDは、蛍光発光材料を使用したOLEDに比べ、電流効率 (cd/A) が非常に高いが、燐光発光材料のホストとしてBALqやCBPなどの従来の材料を使用する場合、蛍光材料を使用したOLEDに比べ、駆動電圧が高く、電力効率 (lm/w) の面で大きな利点がなかった。

40

【 0 0 1 2 】

一般的な有機発光素子 (有機エレクトロルミネセント素子) は、陽極 / 有機発光層 (o

50

rganic EL layer) / 陰極構成の積層型を基本とし、これに正孔注入輸送層及び電子注入層を適宜設けたもの、例えば、陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 陰極 ; 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極 ; 及び陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極 ; などの構造が知られている。

【0013】

この積層型素子の電子注入層や電子輸送層などに利用する有機化合物としては、様々なものを使用できる。トリス(8-キノリノレート)アルミニウム(Alq₃)で代表される軽金属錯体や、オキサジアゾール(oxadiazole)、トリアゾール(triazole)、ベンズイミダゾール(benzimidazole)、ベンゾオキサゾール(benzoxazole)、ベンゾチアゾール(benzothiazole)などが挙げられるが、発光輝度、耐久性などの面で十分満足する化合物は得られていない。その中、安定性に優れ、電子親和度の大きいAlq₃が最もよいと報告されたが、青色発光素子に使用する場合、エキシトンの拡散(exciton diffusion)による発光のため、色純度が劣る短所がある。

10

【0014】

このように、エレクトロルミネセント素子の実用化のための最近の進歩は著しくて、その特徴は、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄形のデバイスを得ることであり、より長寿命、高効率の素子のためには、低消費電力が必須的である。

【先行技術文献】

20

【非特許文献】

【0015】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、第1の電極と、第2の電極と、前記第1の電極と第2の電極との間に設けられる1層以上の有機物層とからなるエレクトロルミネセント素子において、前記有機物層に2価または3価金属錯体をホスト材料として、多様な発光ドーパントを含むエレクトロルミネセント素子を提供することである。

30

【0017】

また、本発明の他の目的は、優れた発光効率、優れた色純度、低い駆動電圧及び良好な駆動寿命を有するエレクトロルミネセント素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

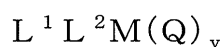
本発明は、エレクトロルミネセント素子に関し、さらに詳細には、本発明によるエレクトロルミネセント素子は、第1の電極と、第2の電極と、前記第1の電極と第2の電極との間に設けられる1層以上の有機物層とからなるエレクトロルミネセント素子であって、前記有機物層は、下記化学式1の有機エレクトロルミネセント化合物をホスト材料として一つ以上含むことを特徴とする。

40

【0019】

【化3】

化学式1

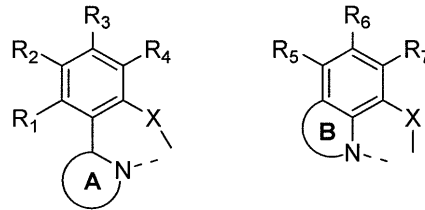


【0020】

(式中、リガンドL¹及びL²は、互いに独立して、下記構造から選ばれ、

【0021】

【化4】



【0022】

Mは、2価または3価金属であり、

Mが2価金属である場合、yは0であり、Mが3価金属である場合、yは1であり、

Qは、(C6-C60)アリアルオキシまたはトリ(C6-C60)アリアルシリルであり、前記Qのアリアルオキシ及びトリアリアルシリルは、(C1-C60)アルキルまたは(C6-C60)アリアルによりさらに置換されていてもよく、

Xは、O、SまたはSeであり、

A環及びB環は、互いに独立して、5員または6員のヘテロ芳香族環であるか、(C6-C60)芳香族環が縮合された5員または6員のヘテロ芳香族環であり、前記A環は、R₁と化学結合を成して縮合環を形成することができ、前記A環及びB環は、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換(C1-C60)アルキル、(C6-C60)アリアル、(C4-C60)ヘテロアリアル、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリアルシリル、トリ(C6-C30)アリアルシリル、ジ(C1-C30)アルキルアミノ及びジ(C6-C30)アリアルアミノから選択される一つ以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

R₁~R₇は、互いに独立して、水素、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換(C1-C60)アルキル、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリアルシリル、トリ(C6-C30)アリアルシリル、(C6-C60)アリアル、(C4-C60)ヘテロアリアル、ジ(C1-C30)アルキルアミノまたはジ(C6-C30)アリアルアミノであるか、またはR₁~R₇はそれぞれが隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンによって結合され、縮合環を形成していてもよく、

前記A環もしくはB環に置換されるアリアルもしくはヘテロアリアル、またはR₁~R₇のアリアル、ヘテロアリアルまたは隣接した置換基とアルキレンもしくはアルケニレンにより結合して形成された縮合環は、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C1-C60)アルキル、(C3-C60)シクロアルキル、(C1-C30)アルコキシ、(C6-C60)アリアル、(C4-C60)ヘテロアリアル、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリアルシリル、トリ(C6-C30)アリアルシリル、ジ(C1-C30)アルキルアミノ及びジ(C6-C30)アリアルアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】OLED素子の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

図面によれば、図1はガラス1、透明電極2、正孔注入層3、正孔伝達層4、発光層(Electroluminescent layer)5、電子伝達層6、電子注入層7、及びA1陰極8を示す。

【0025】

本発明の‘アルキル’または‘アルコキシ’は、直鎖及び分岐鎖アルキル基またはアルコキシ基の全てを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

前記ヘテロ芳香族環は、1以上のN、OまたはS原子を含有する5員または6員の芳香族環であって、例えば、ピロール、ピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジンまたはピリダジンなどがある。また、(C6-C30)芳香族環が縮合された5員乃至6員のヘテロ芳香族環の具体的な例としては、インダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、キノリンまたはイソキノリンなどがある。A環は、好ましくは、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ピリジンまたはキノリンから選択される。

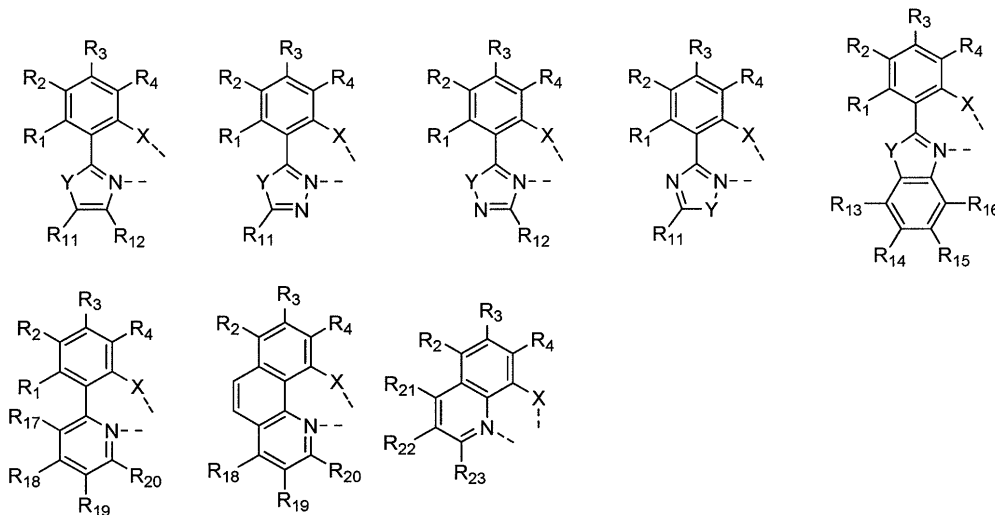
10

【 0 0 2 7 】

前記リガンドL¹及びL²は、互いに独立して、下記構造から選択される。

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】



20

【 0 0 2 9 】

30

(X、R₁、R₂、R₃及びR₄は、前記請求項1における定義と同様であり、

Yは、O、SまたはNR₂₋₄であり、

R₁₋₁ ~ R₂₋₃は、互いに独立して、水素、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C1-C60)アルキル、(C6-C60)アリール、(C4-C60)ヘテロアリール、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、ジ(C1-C30)アルキルアミノまたはジ(C6-C30)アリールアミノであって、R₁₋₃ ~ R₁₋₆及びR₁₋₇ ~ R₂₋₀は、互いに隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンにより結合し、縮合環を形成することができ、前記縮合環は、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C1-C60)アルキル、(C3-C60)シクロアルキル、(C1-C30)アルコキシ、(C6-C60)アリール、(C4-C60)ヘテロアリール、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、ジ(C1-C30)アルキルアミノ及びジ(C6-C30)アリールアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

40

R₂₋₄は、(C1-C60)アルキルまたは(C6-C60)アリールであり、

前記R₁₋₁ ~ R₂₋₄のアリールまたはヘテロアリールは、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換された(C1-C60)アルキル、(C3-C60)シクロアルキル、(C1-C30)アルコキシ、(C6-C60)アリール、(C4-C60)ヘテロアリール、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキ

50

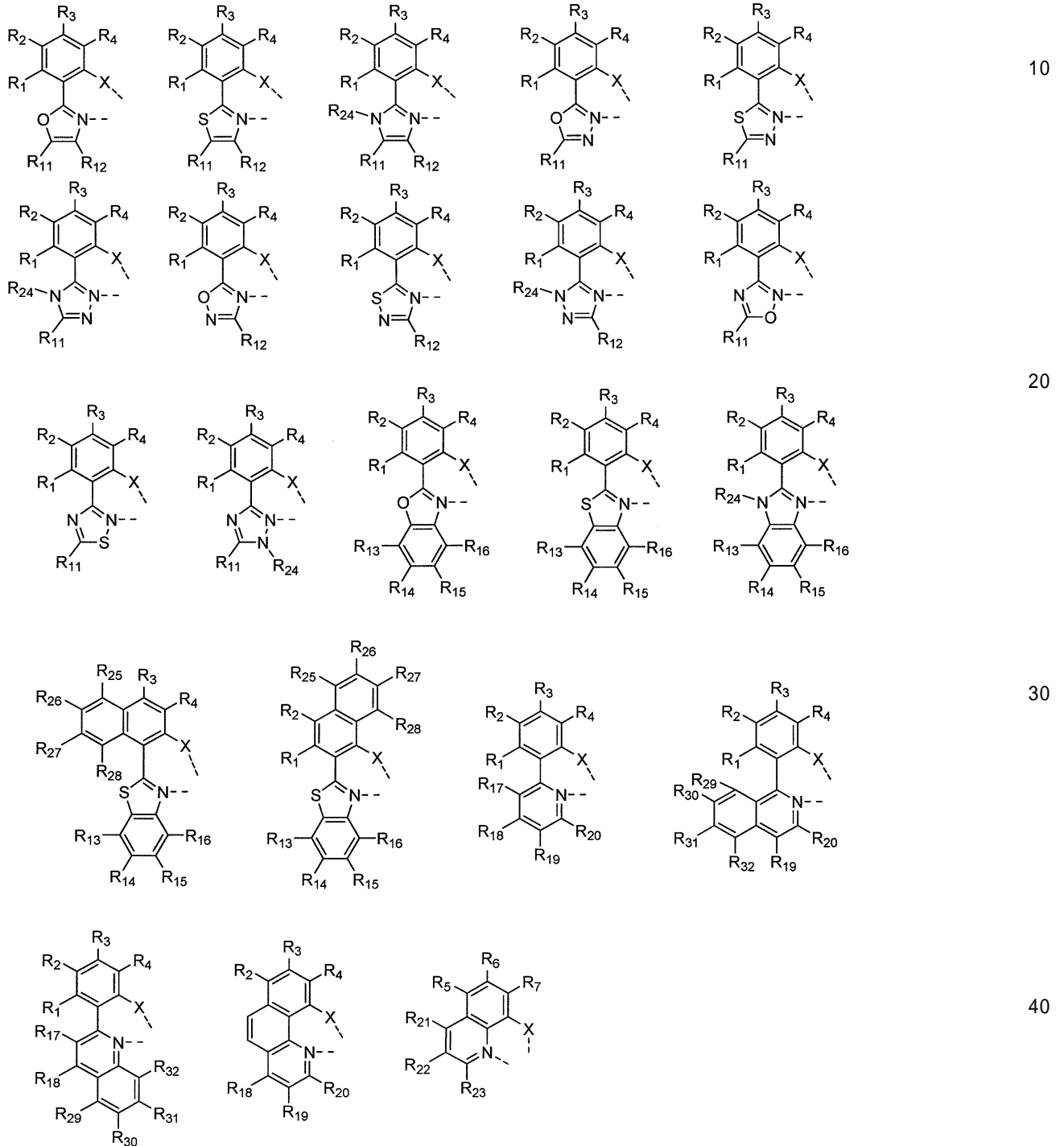
ル(C6-C30)アリールシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、ジ(C1-C30)アルキルアミノ及びジ(C6-C30)アリールアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい)。

【0030】

前記リガンドL¹及びL²は、互いに独立して、下記構造から選択できる。

【0031】

【化6】



【0032】

(Xは、前記請求項1における定義と同義であり、

R₁ ~ R₇は、互いに独立して、水素、(C1-C60)アルキル、ハロゲン、ハロゲンが置換された(C1-C60)アルキル、トリ(C1-C30)アルキルシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C60)アリールシリル、トリ(C6-C30)アリー

10

20

30

40

50

ルシリル、(C₆ - C₆₀)アリアル、(C₄ - C₆₀)ヘテロアリアル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノまたはジ(C₆ - C₃₀)アリアルアミノであり、

R₁₁ ~ R₂₃は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₆₀)アルキル、ハロゲン、ハロゲン置換された(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₆ - C₆₀)アリアル、(C₄ - C₆₀)ヘテロアリアル、トリ(C₁ - C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、トリ(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノまたはジ(C₆ - C₃₀)アリアルアミノであり、

R₂₄は、(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₆ - C₆₀)アリアル、または(C₄ - C₆₀)ヘテロアリアルであり、

R₂₅ ~ R₃₂は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₆₀)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換された(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₃ - C₆₀)シクロアルキル、(C₁ - C₃₀)アルコキシ、(C₆ - C₆₀)アリアル、(C₄ - C₆₀)ヘテロアリアル、トリ(C₁ - C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、トリ(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノまたはジ(C₆ - C₃₀)アリアルアミノであり、

前記R₁ ~ R₇、R₁₁ ~ R₂₃、R₂₄、及びR₂₅ ~ R₃₂のアリアルまたはヘテロアリアルは、(C₁ - C₆₀)アルキル、ハロゲン、シアノ、ハロゲン置換(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₃ - C₆₀)シクロアルキル、(C₁ - C₃₀)アルコキシ、(C₆ - C₆₀)アリアル、(C₄ - C₆₀)ヘテロアリアル、トリ(C₁ - C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、トリ(C₆ - C₃₀)アリアルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノ及びジ(C₆ - C₃₀)アリアルアミノからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

前記アルキルは、直鎖または分岐鎖のアルキルを含む。))

【0033】

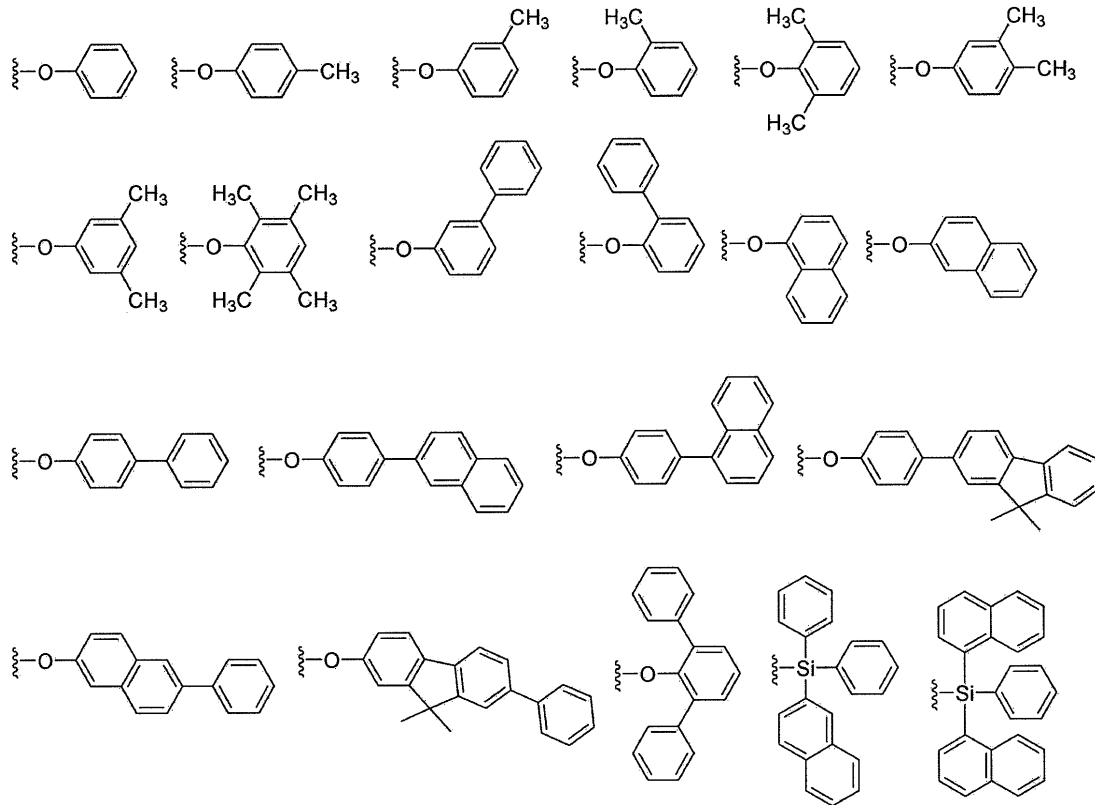
前記化学式1において、Mは、Be、Zn、Mg、Cu及びNiからなる群から選択される2価金属、またはAl、Ga、In及びBからなる群から選択される3価金属であり、Qは、下記構造から選択される。

【0034】

10

20

【化 7】



10

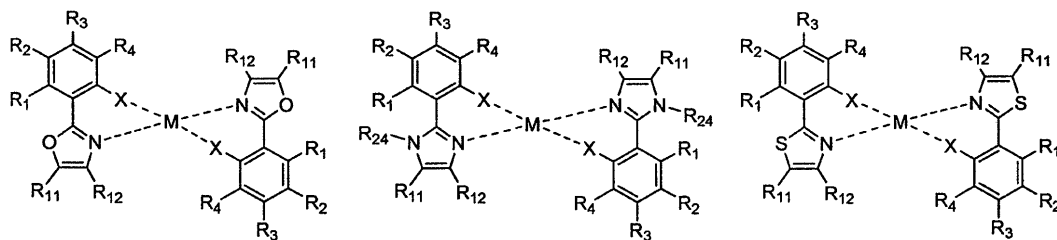
20

【 0 0 3 5 】

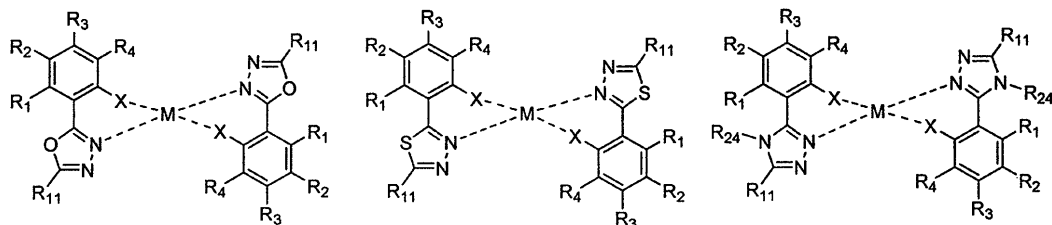
前記化学式 1 において、M が 2 価金属である場合の化合物は、具体的に下記化合物で例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

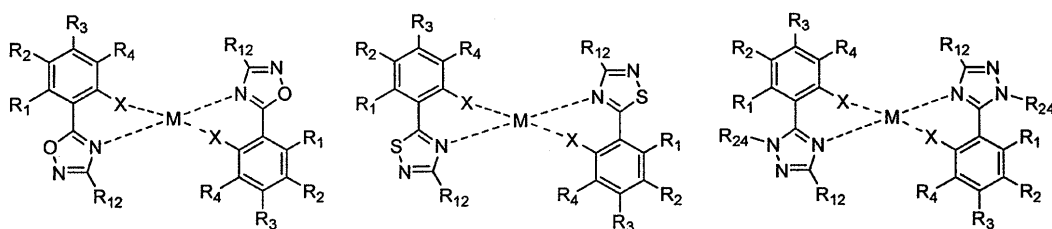
【化 8】



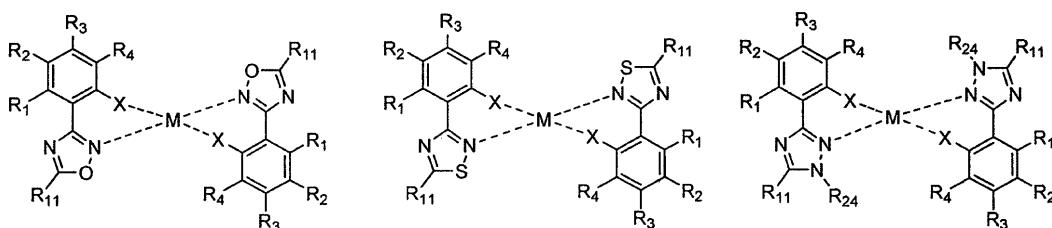
10



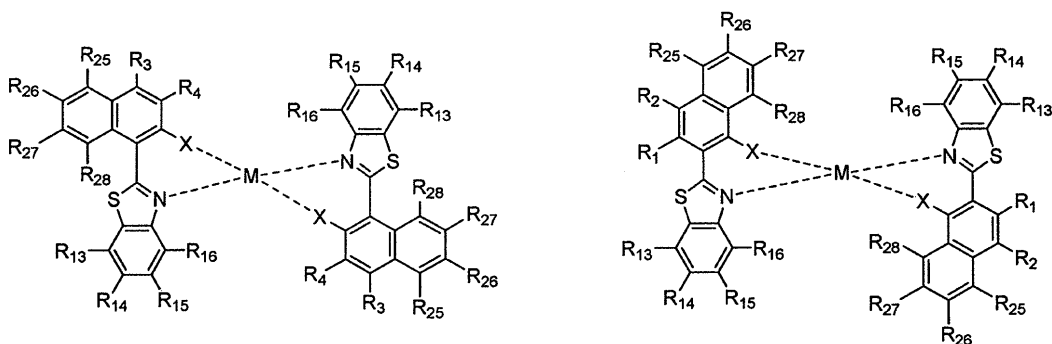
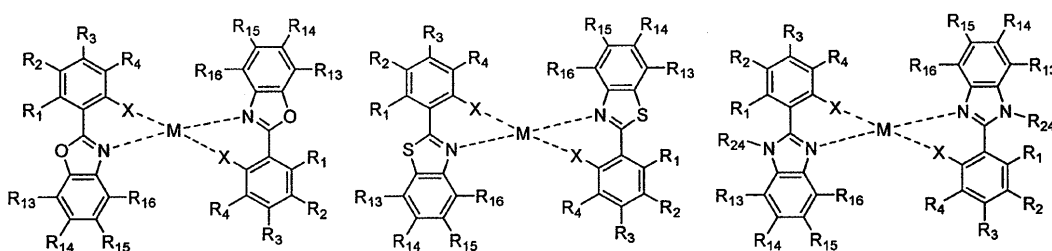
20



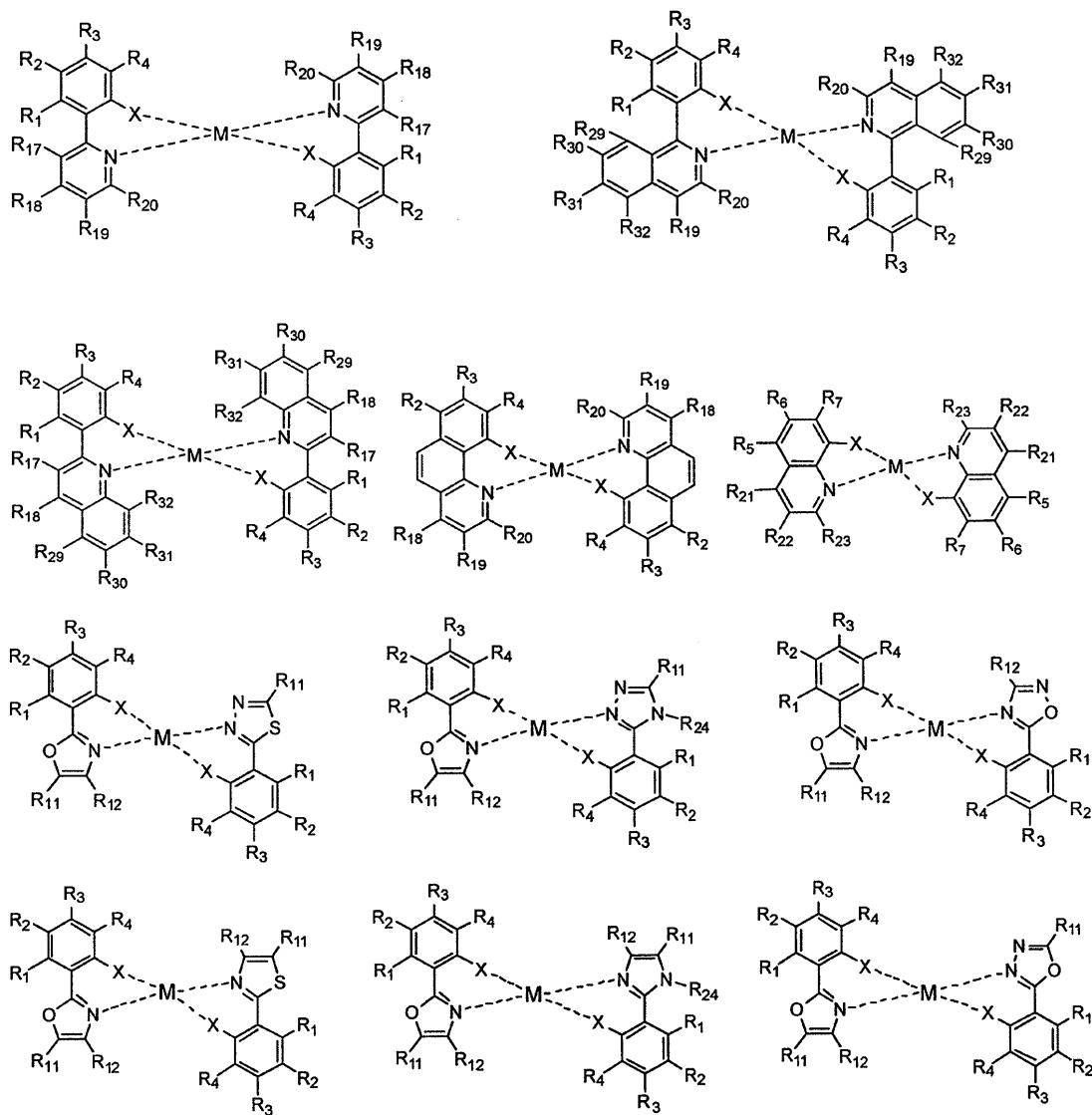
30



40



【化 9】



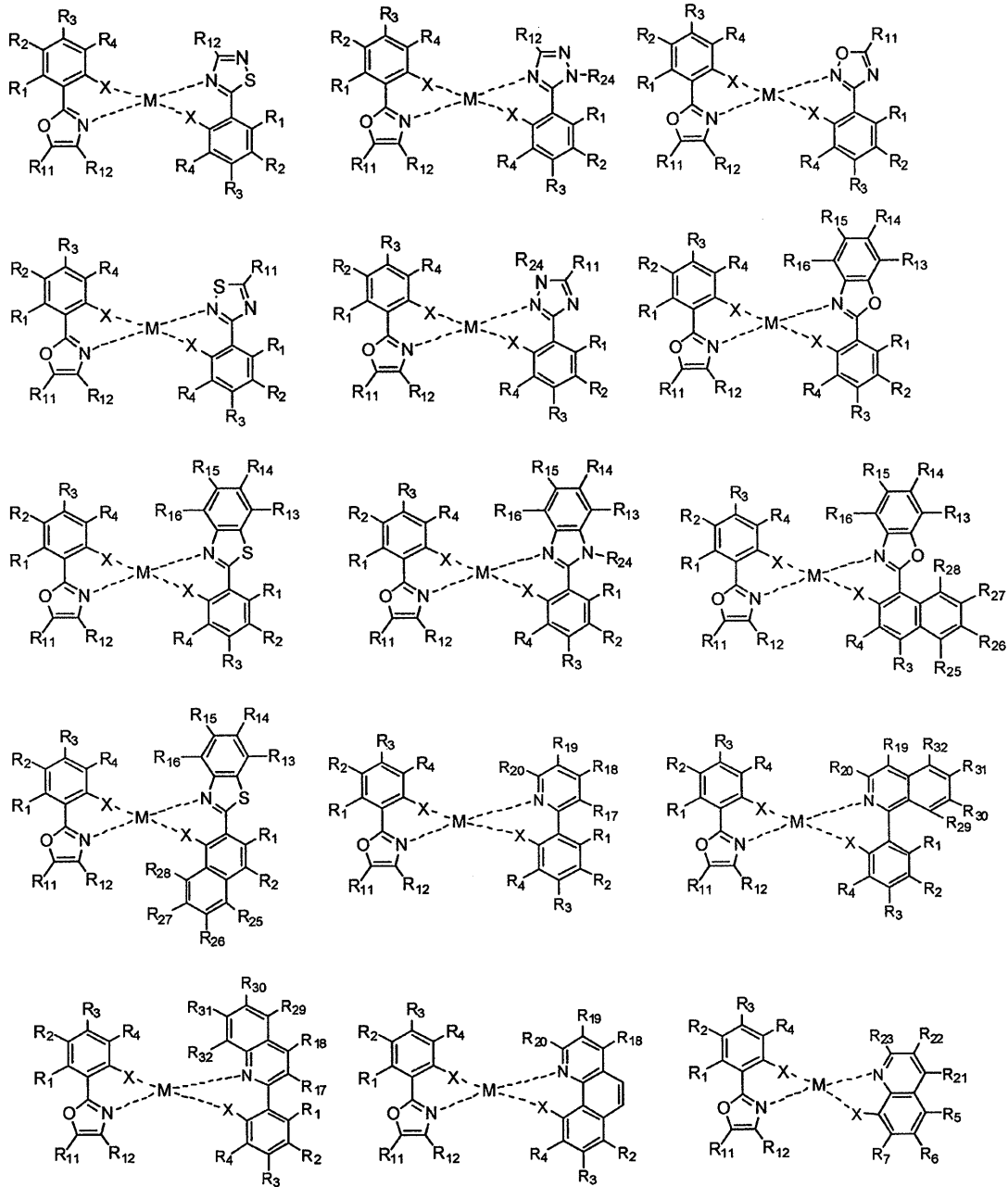
10

20

30

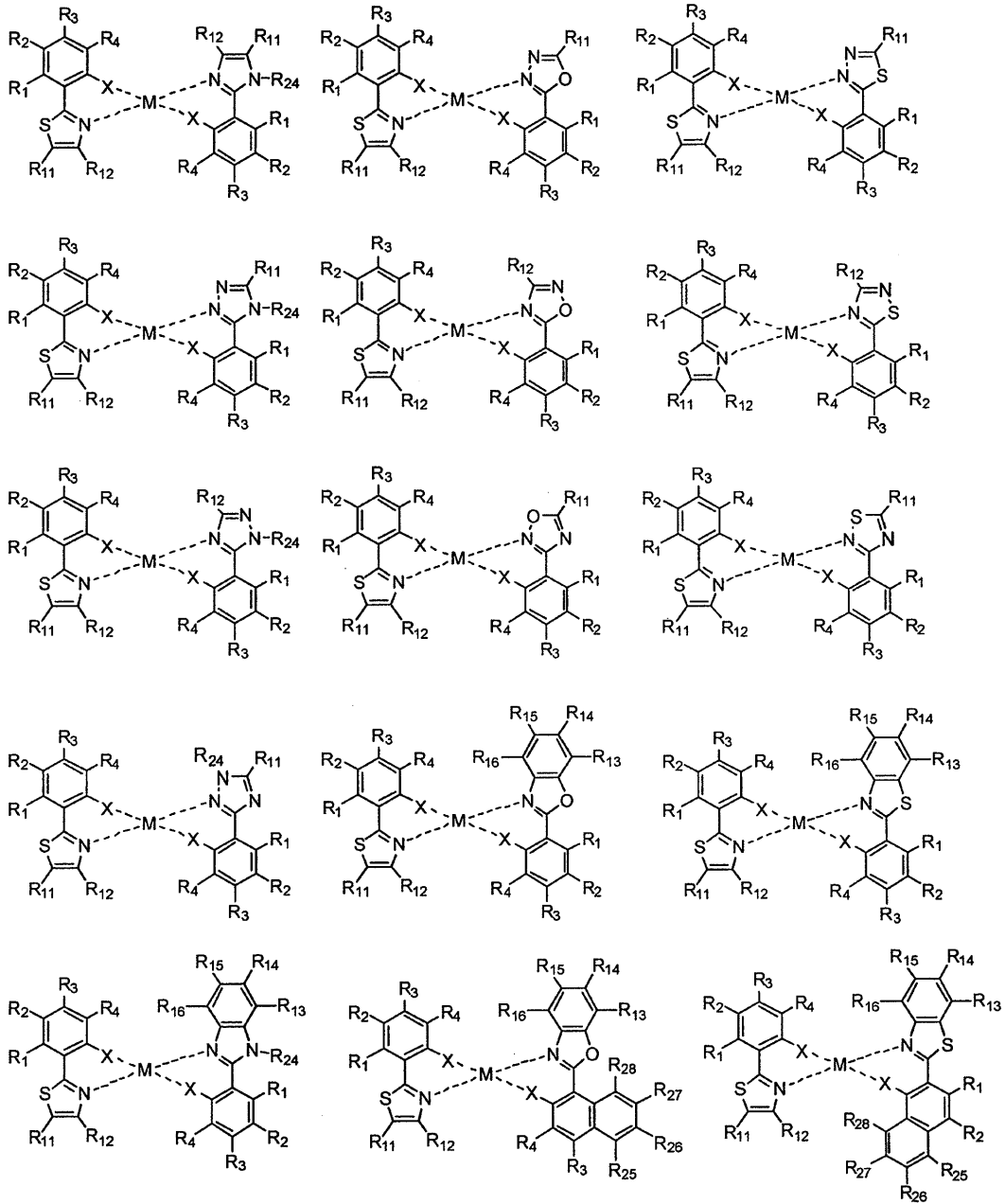
【 0 0 3 8 】

【化 1 0】



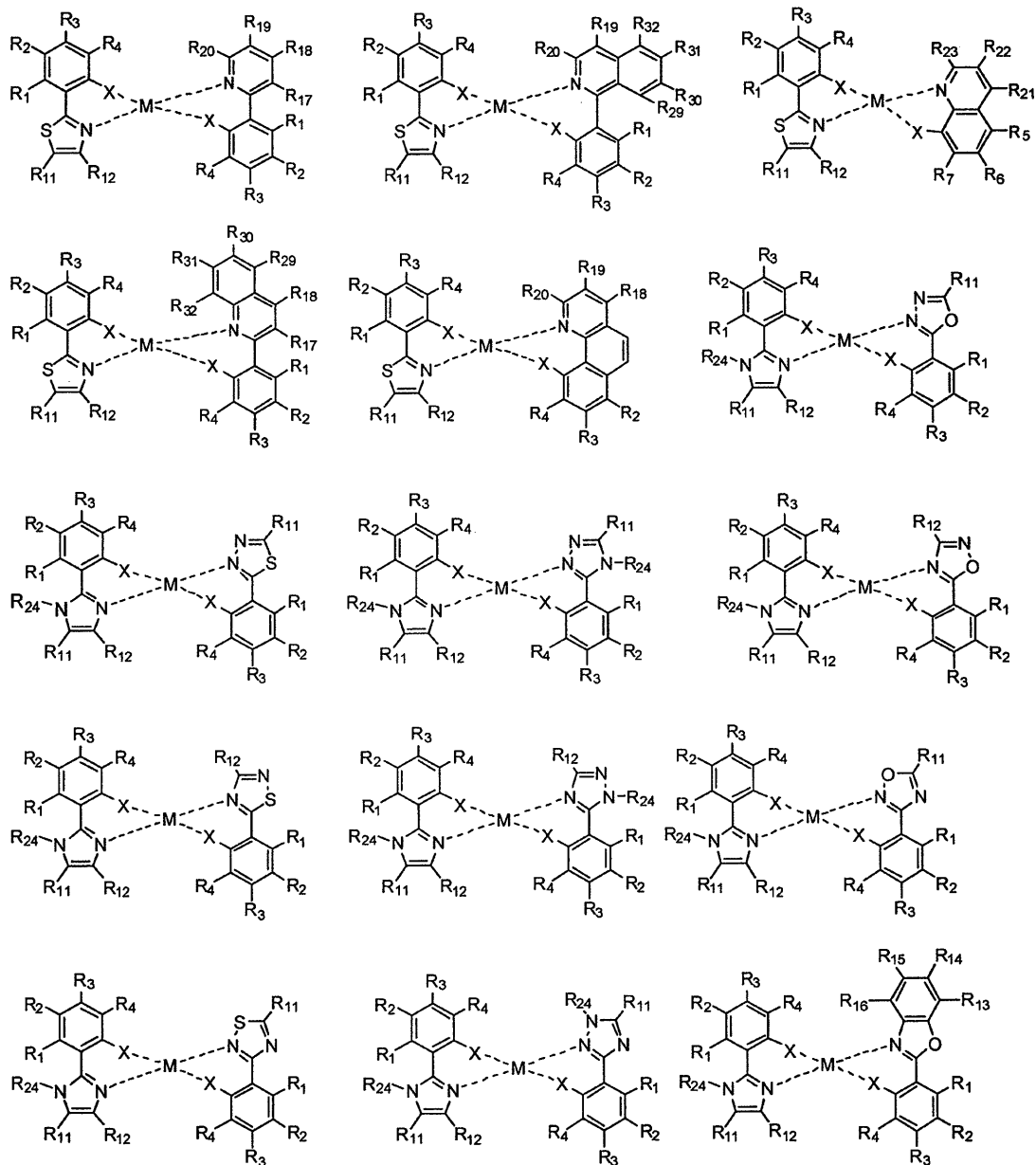
【 0 0 3 9】

【化 1 1】



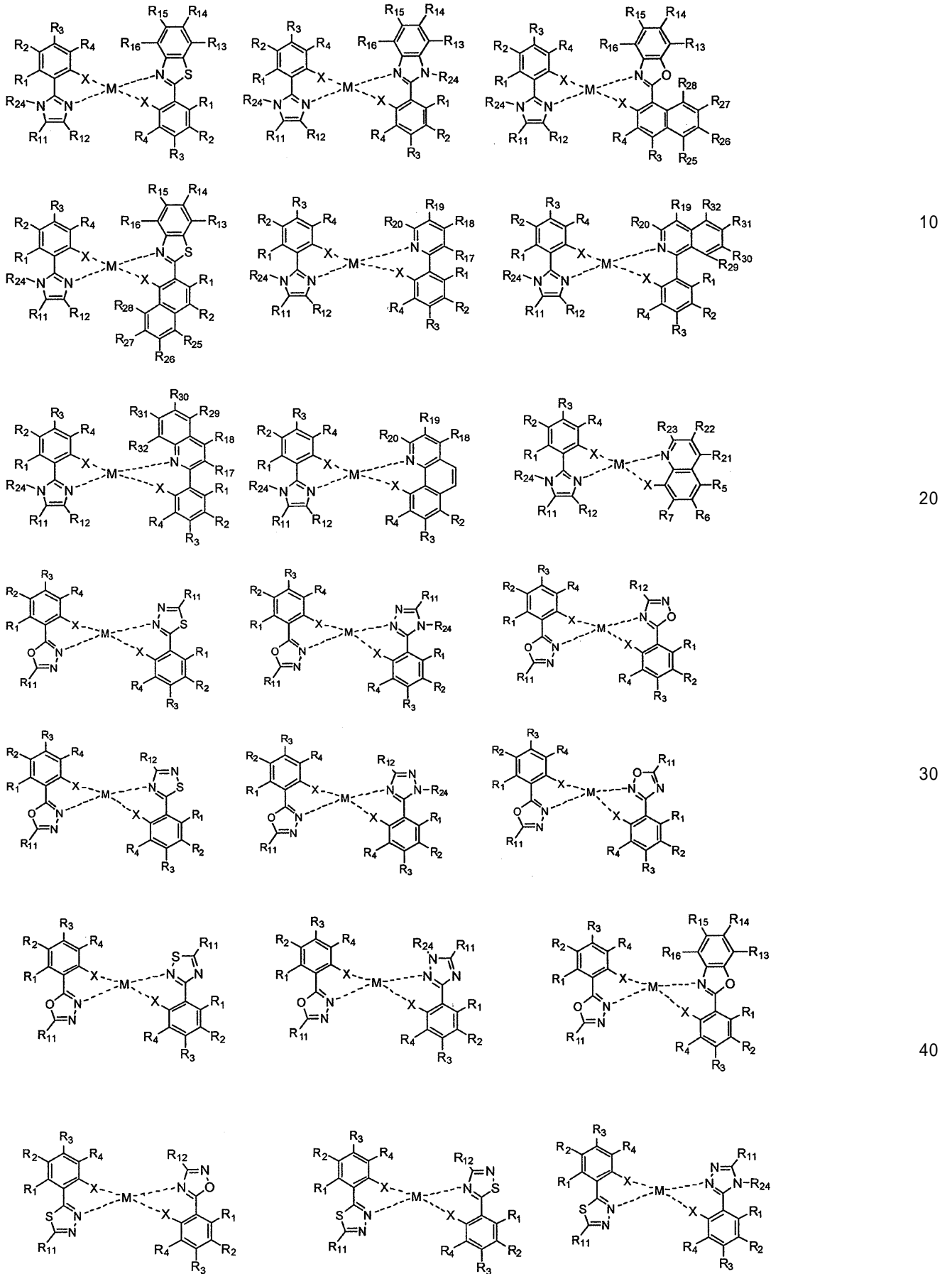
【 0 0 4 0 】

【化 1 2】



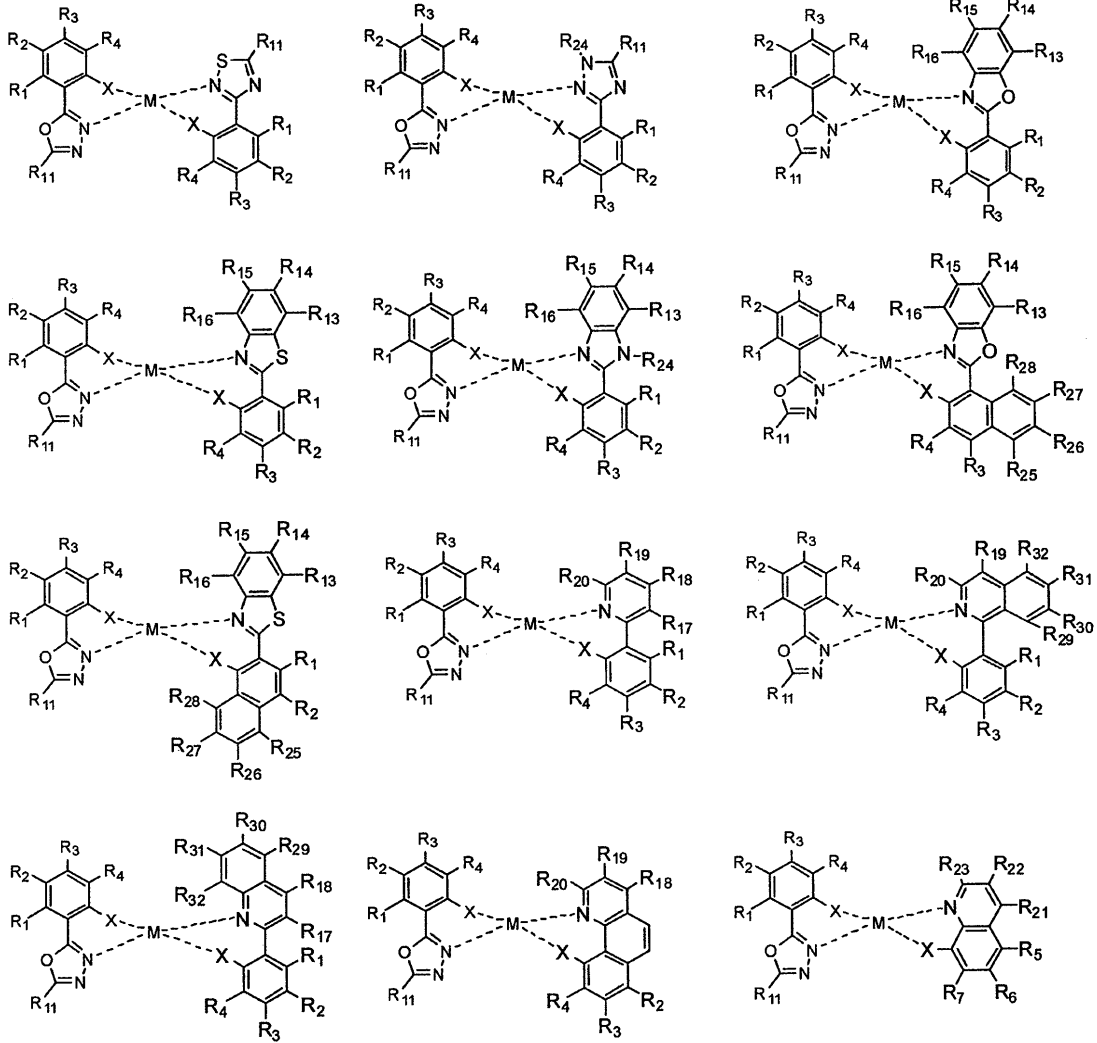
【 0 0 4 1】

【化 1 3】



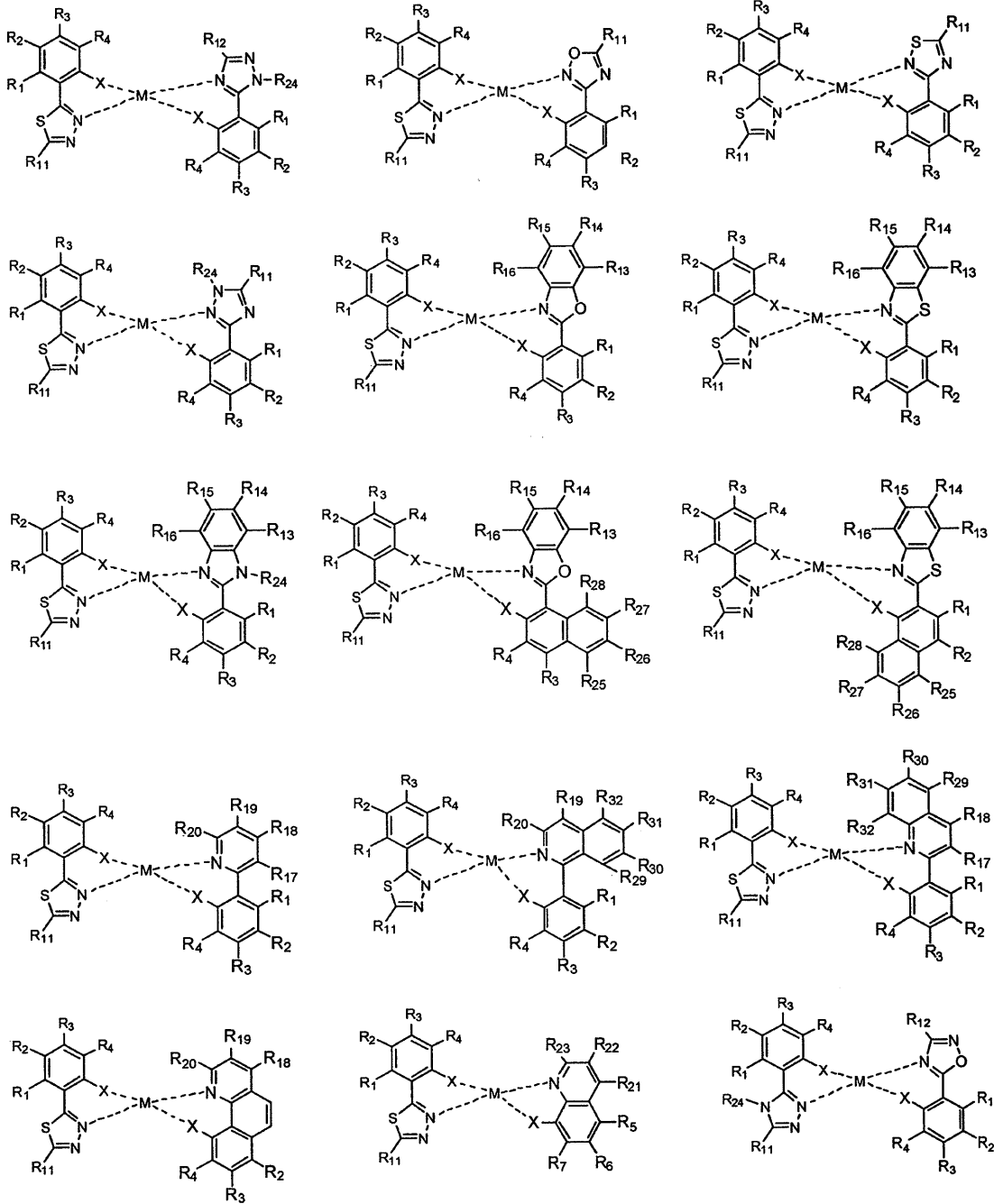
【 0 0 4 2】

【化 1 4】



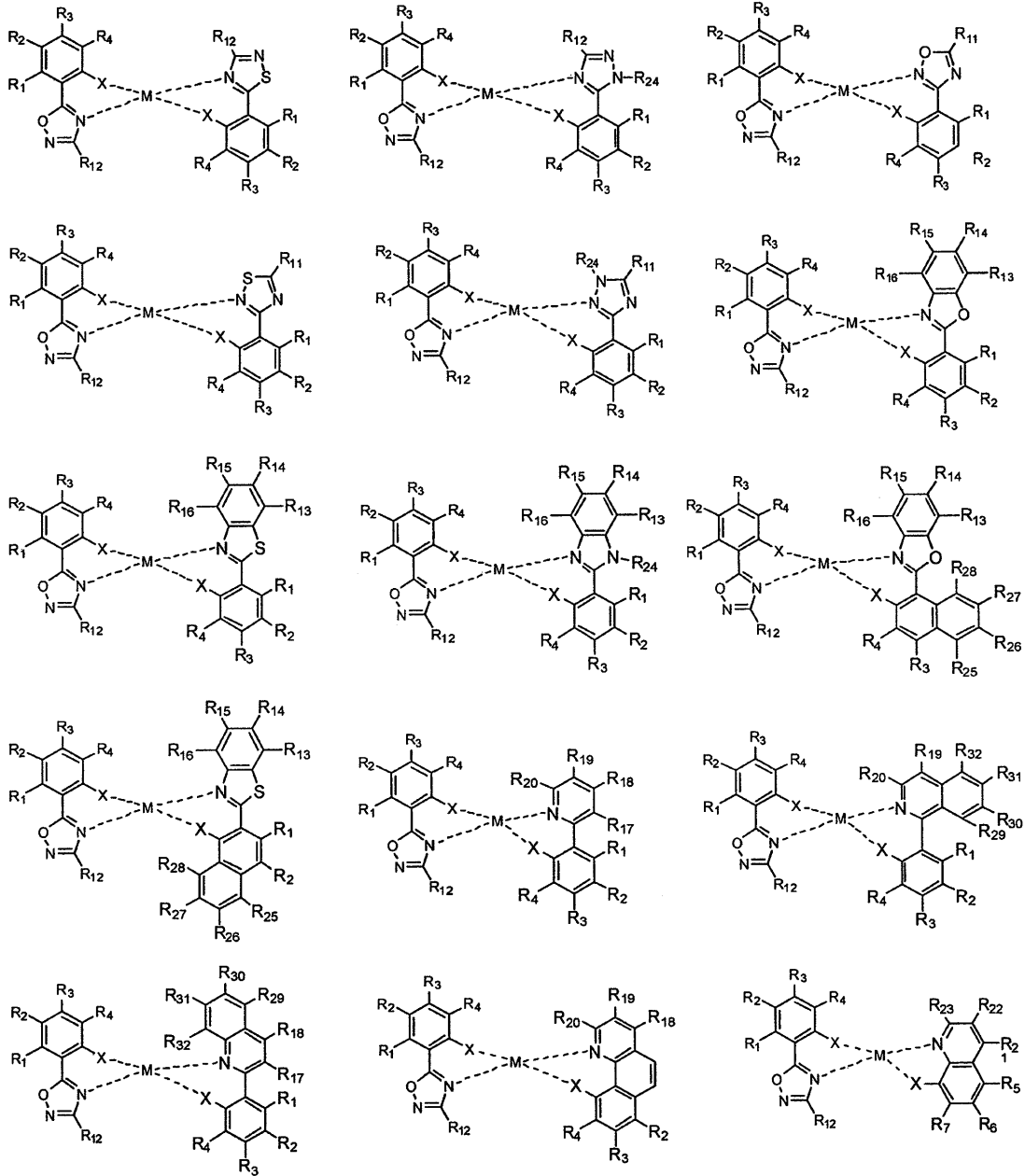
【 0 0 4 3】

【化 1 5】



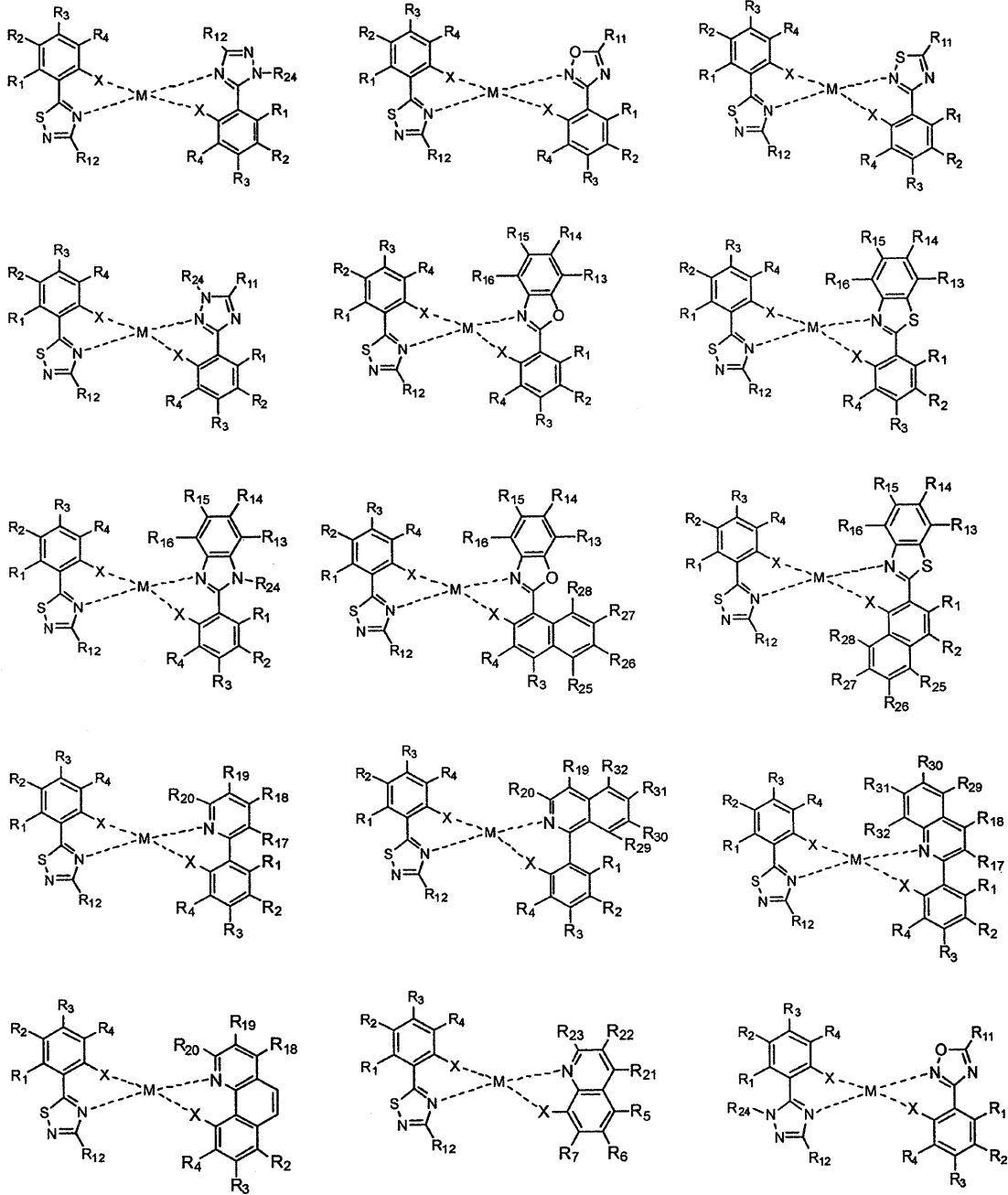
【 0 0 4 4】

【化 17】



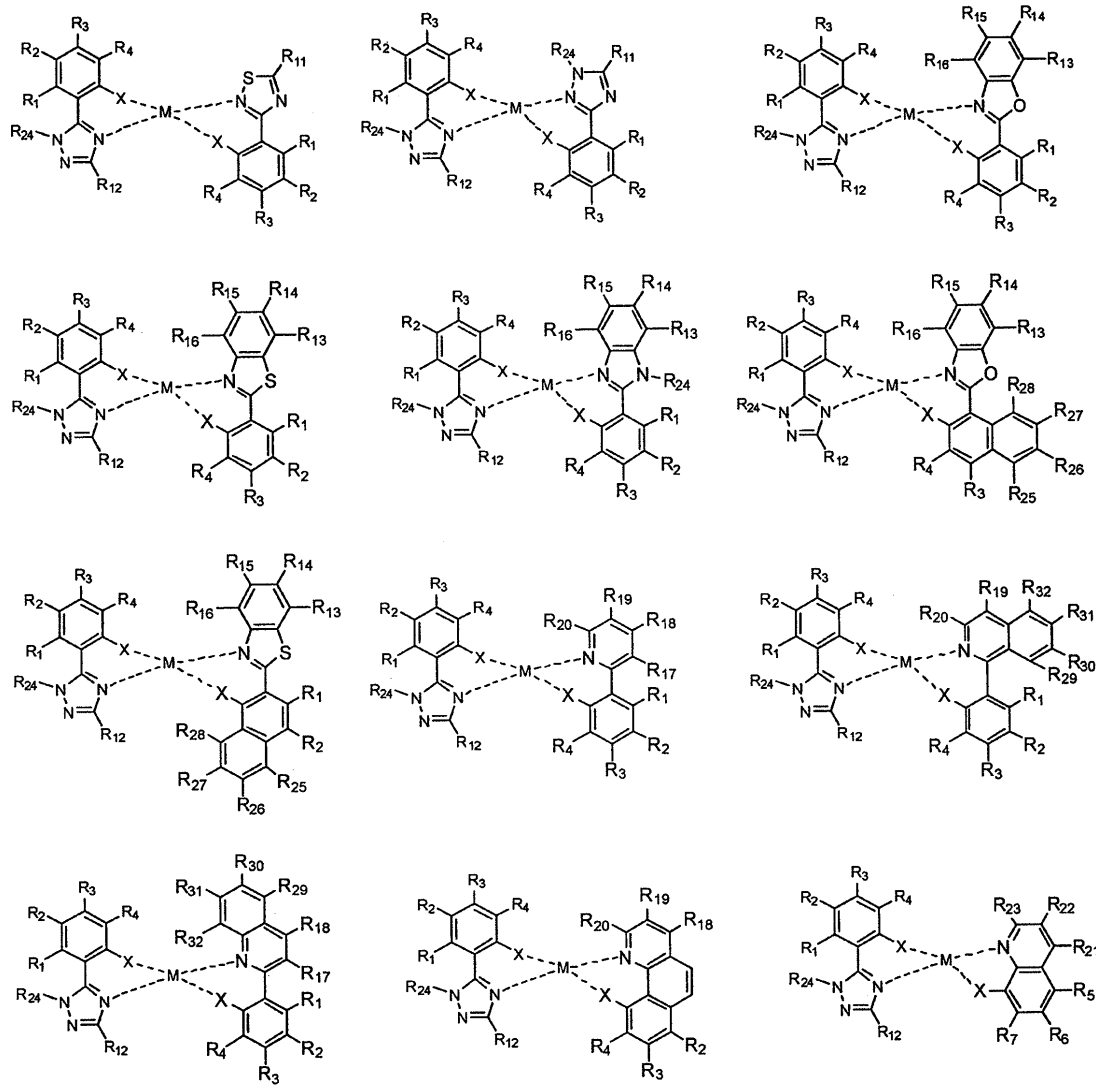
【 0 0 4 6 】

【化 1 8】



【 0 0 4 7】

【化 1 9】



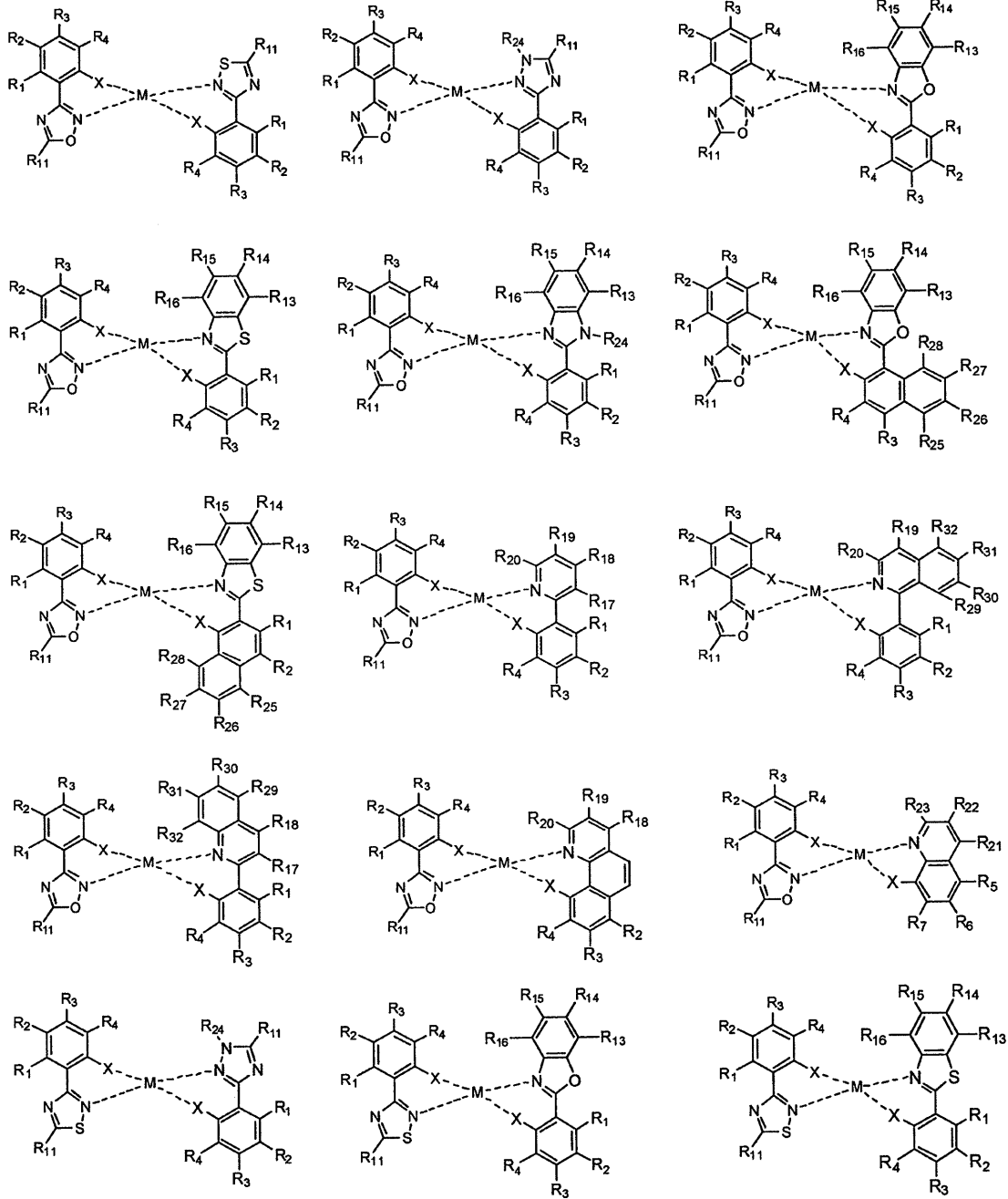
10

20

30

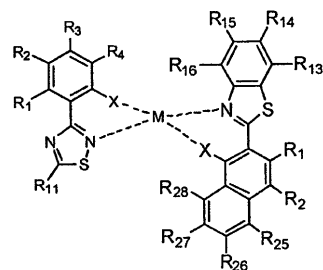
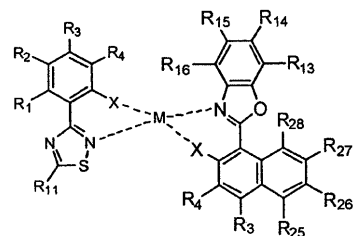
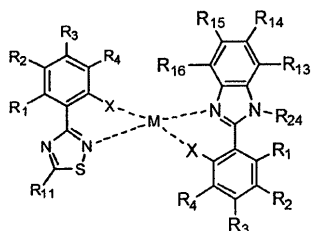
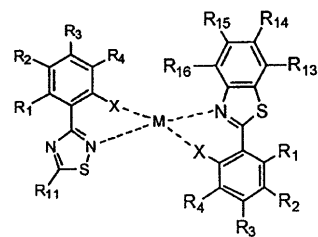
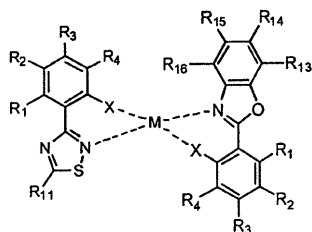
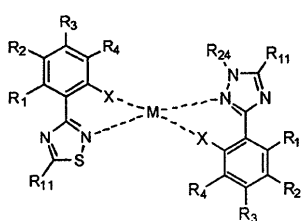
【 0 0 4 8】

【化 2 0】

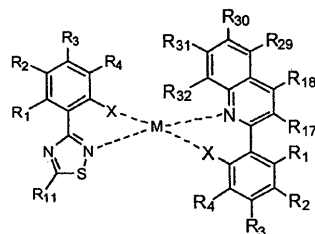
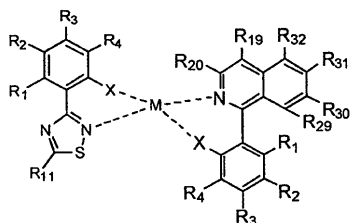
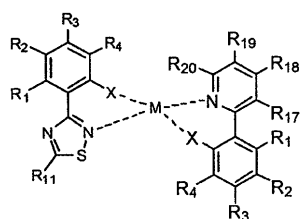


【 0 0 4 9】

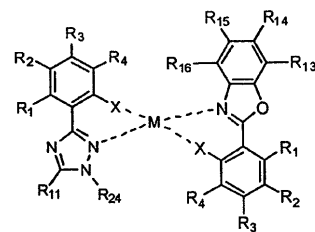
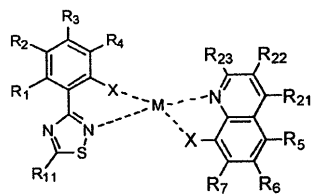
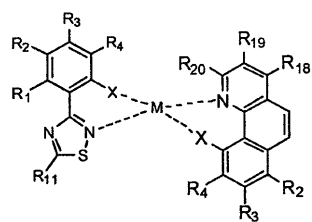
【化 2 1】



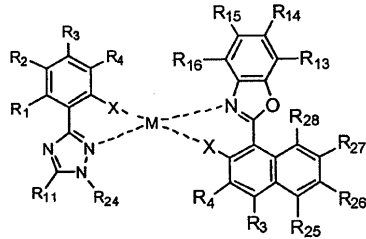
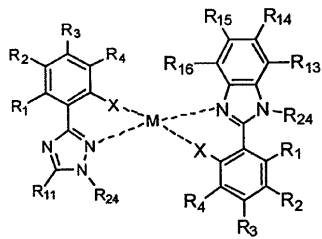
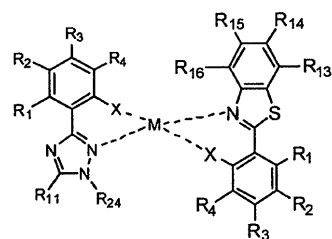
10



20

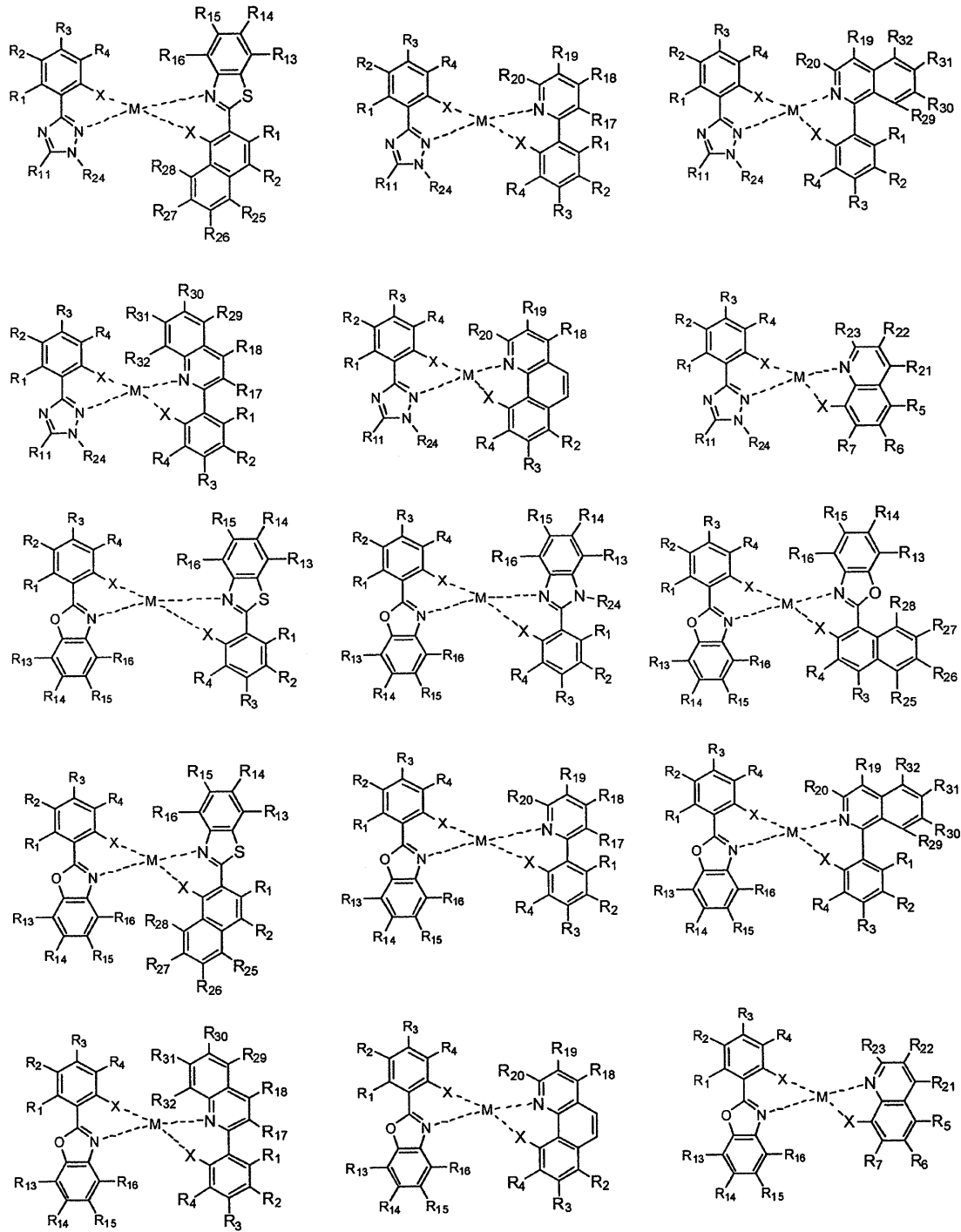


30



【 0 0 5 0】

【化 2 2】



10

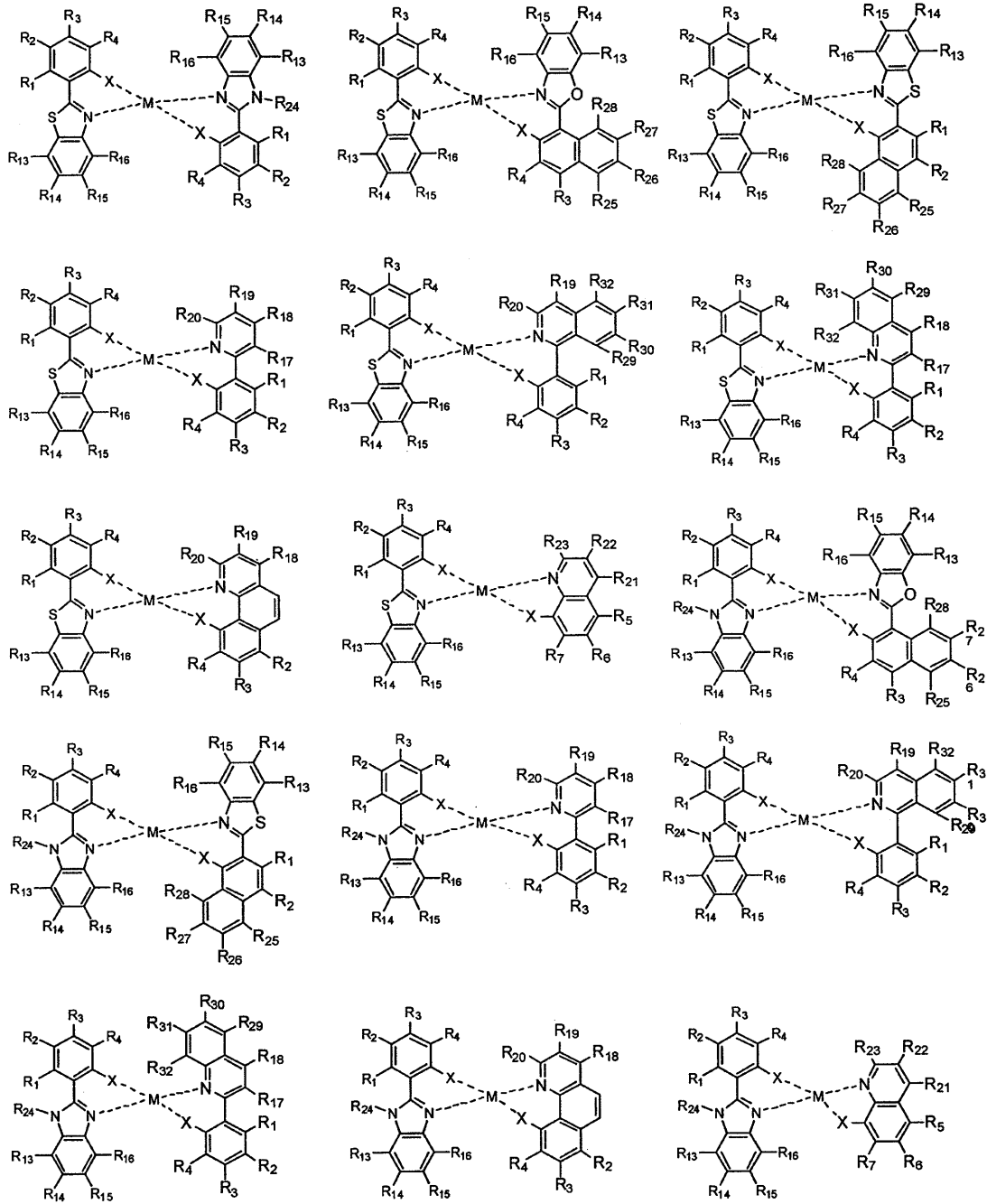
20

30

40

【 0 0 5 1】

【化 2 3】



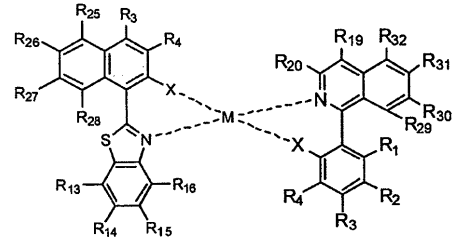
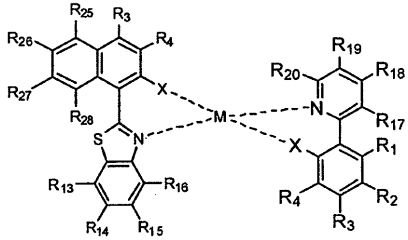
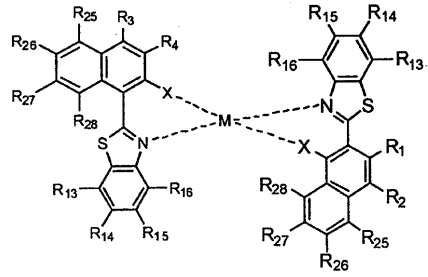
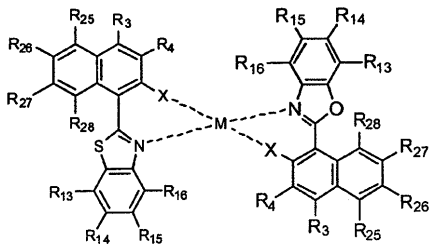
10

20

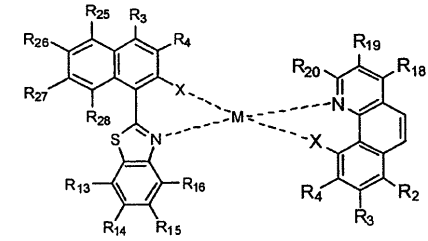
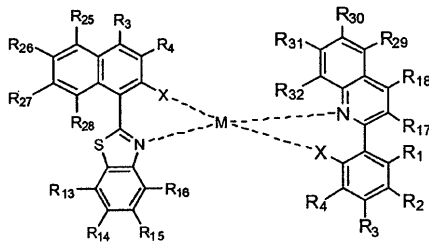
30

【 0 0 5 2】

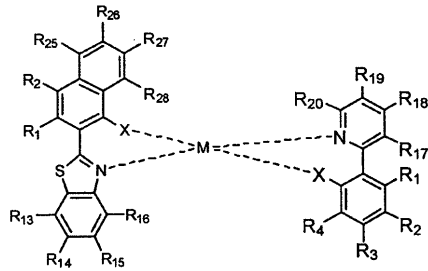
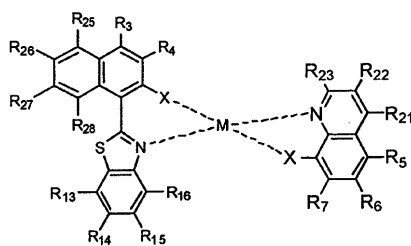
【化 2 4】



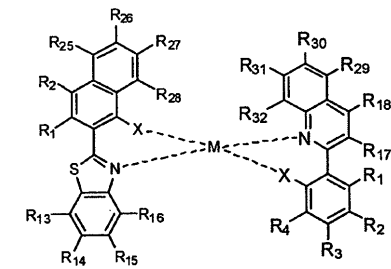
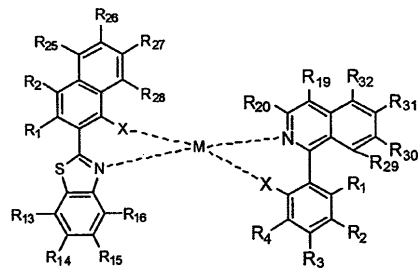
10



20

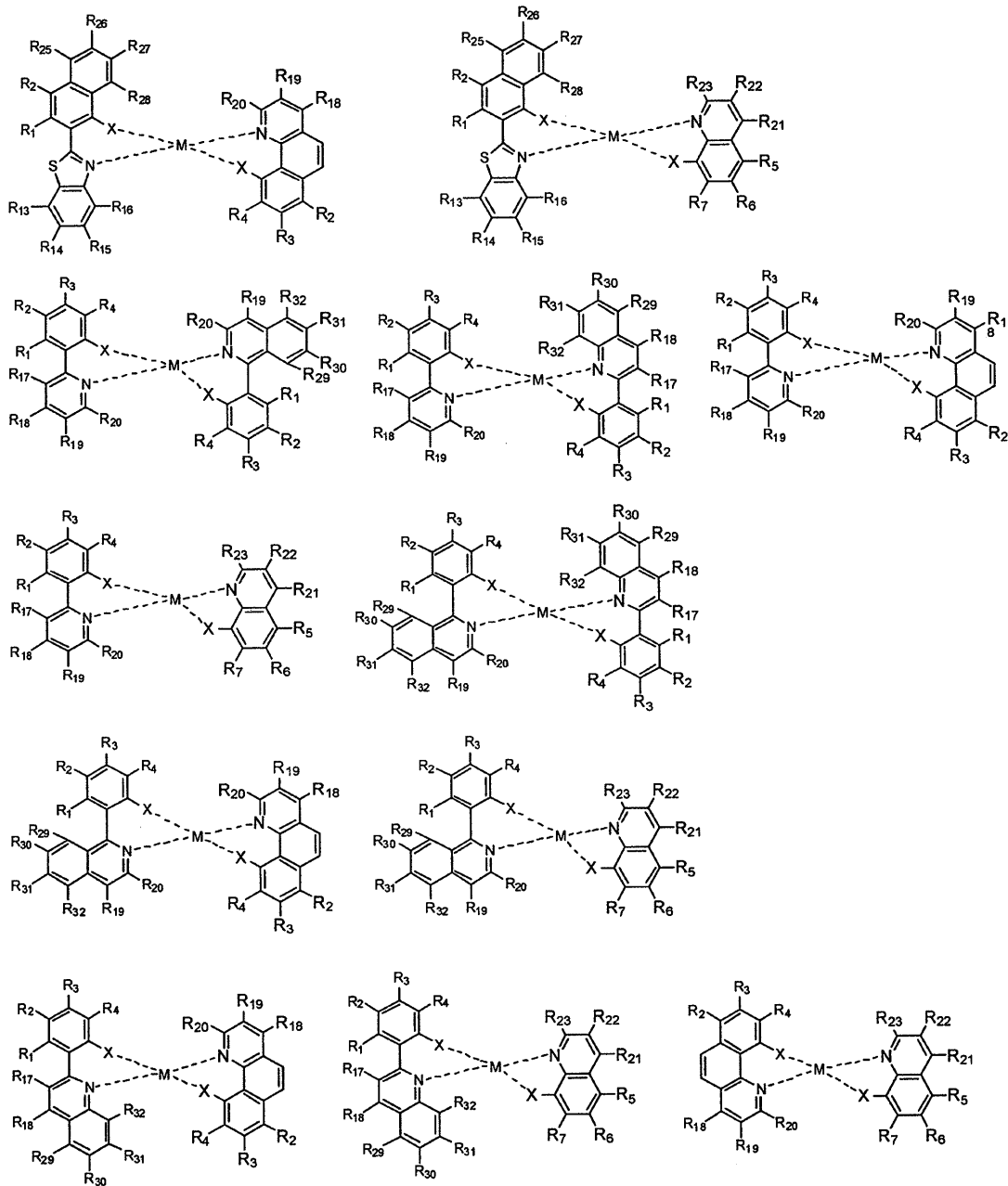


30



【 0 0 5 3 】

【化 2 5】



10

20

30

【 0 0 5 4】

(Xは、O、SまたはSeであり、Mは、Be、Zn、Mg、CuまたはNiであって、
 R₁ ~ R₇は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、
 n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキシル、
 n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ドデシル、ヘ
 キサデシル、フルオル、クロロ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオ
 ロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリメチルシリル、トリエチル
 シリル、トリプロピルシリル、トリ(t-ブチル)シリル、t-ブチルジメチルシリル、
 ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アン
 トリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イ
 ミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、
 ベンゾオキサゾリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり

40

R₁₁ ~ R₂₃は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロ
 ピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキ

50

シル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(*t*-ブチル)シリル、*t*-ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり、

R_{24} は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、またはフルオレニルであり、

$R_{25} \sim R_{32}$ は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、シアノ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(*t*-ブチル)シリル、*t*-ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり、

前記 $R_1 \sim R_7$ 、 $R_{11} \sim R_{23}$ 、 R_{24} 、及び $R_{25} \sim R_{32}$ のフェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、及びベンゾオキサゾリルは、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、シアノ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(*t*-ブチル)シリル、*t*-ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノから選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい)。

【0055】

前記化学式1において、Mが3価金属である場合の化合物は、具体的に下記化合物で例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

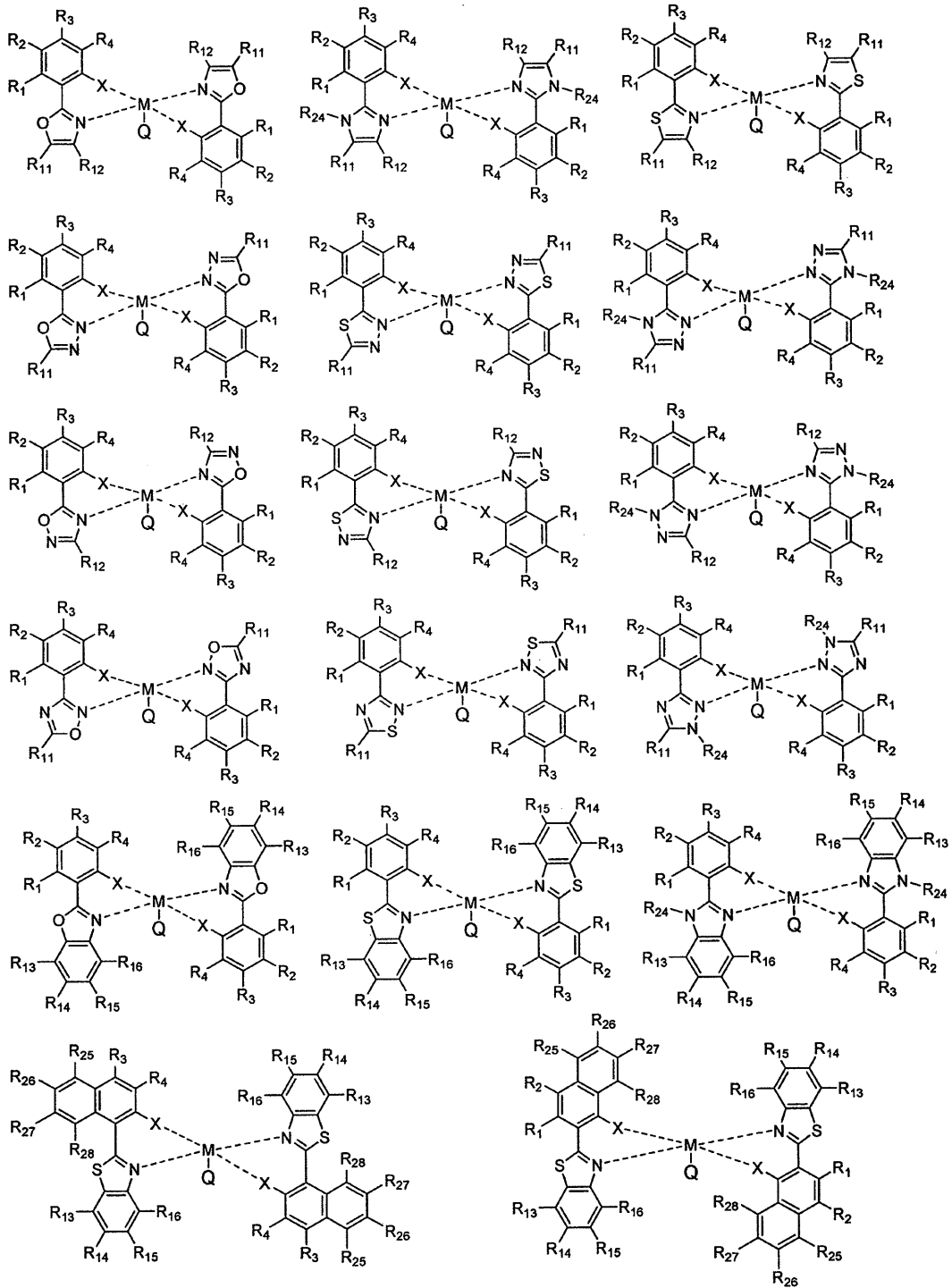
10

20

30

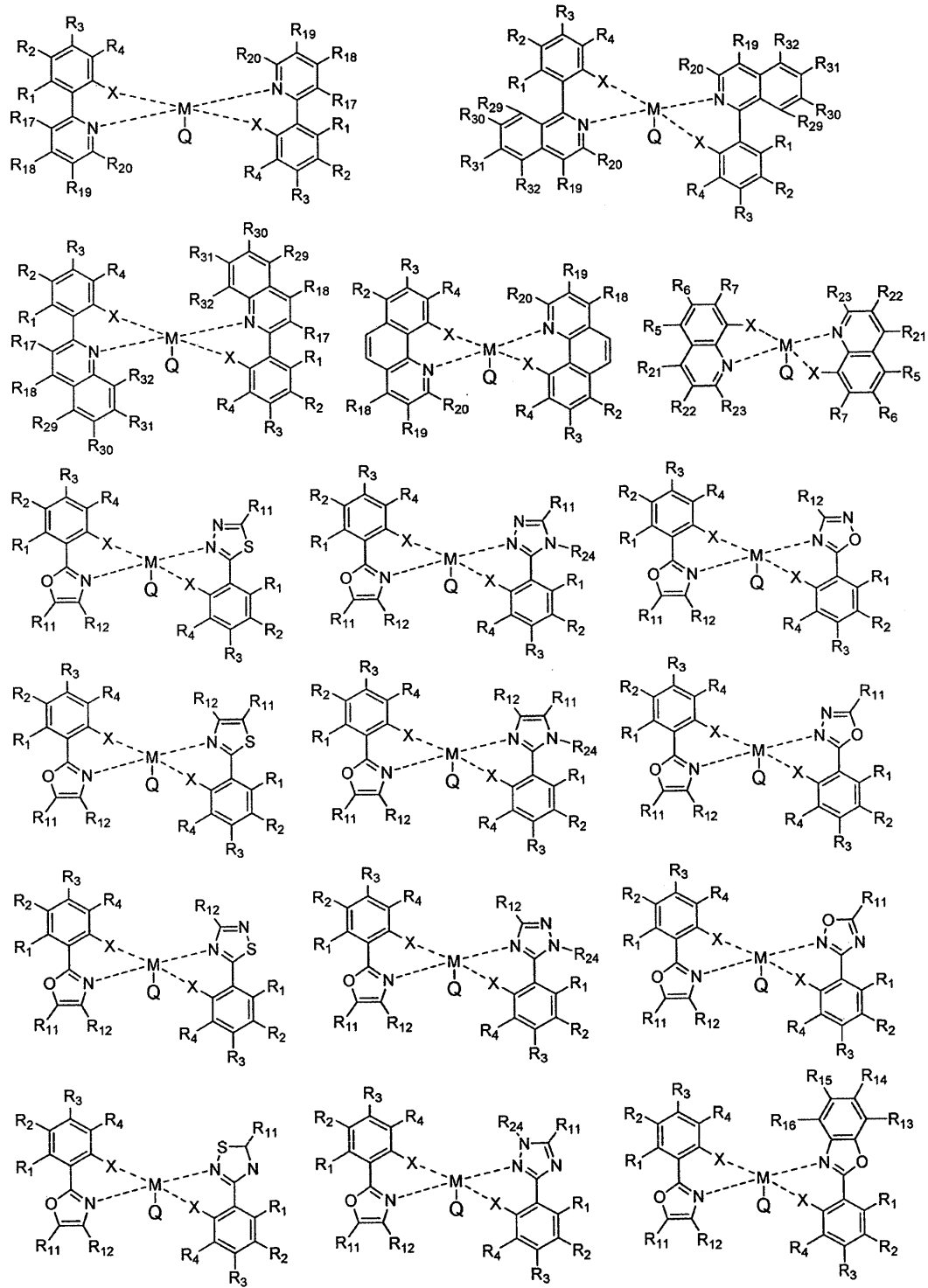
40

【化 2 6】



【0057】

【化 27】



10

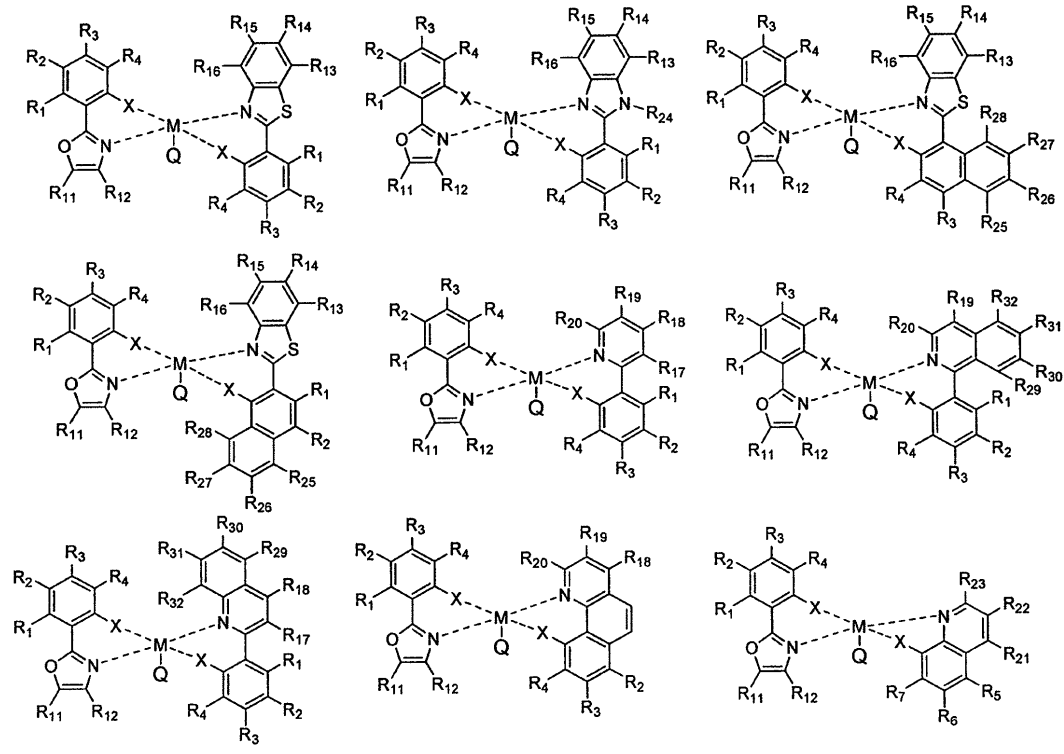
20

30

40

【 0 0 5 8 】

【化 2 8】

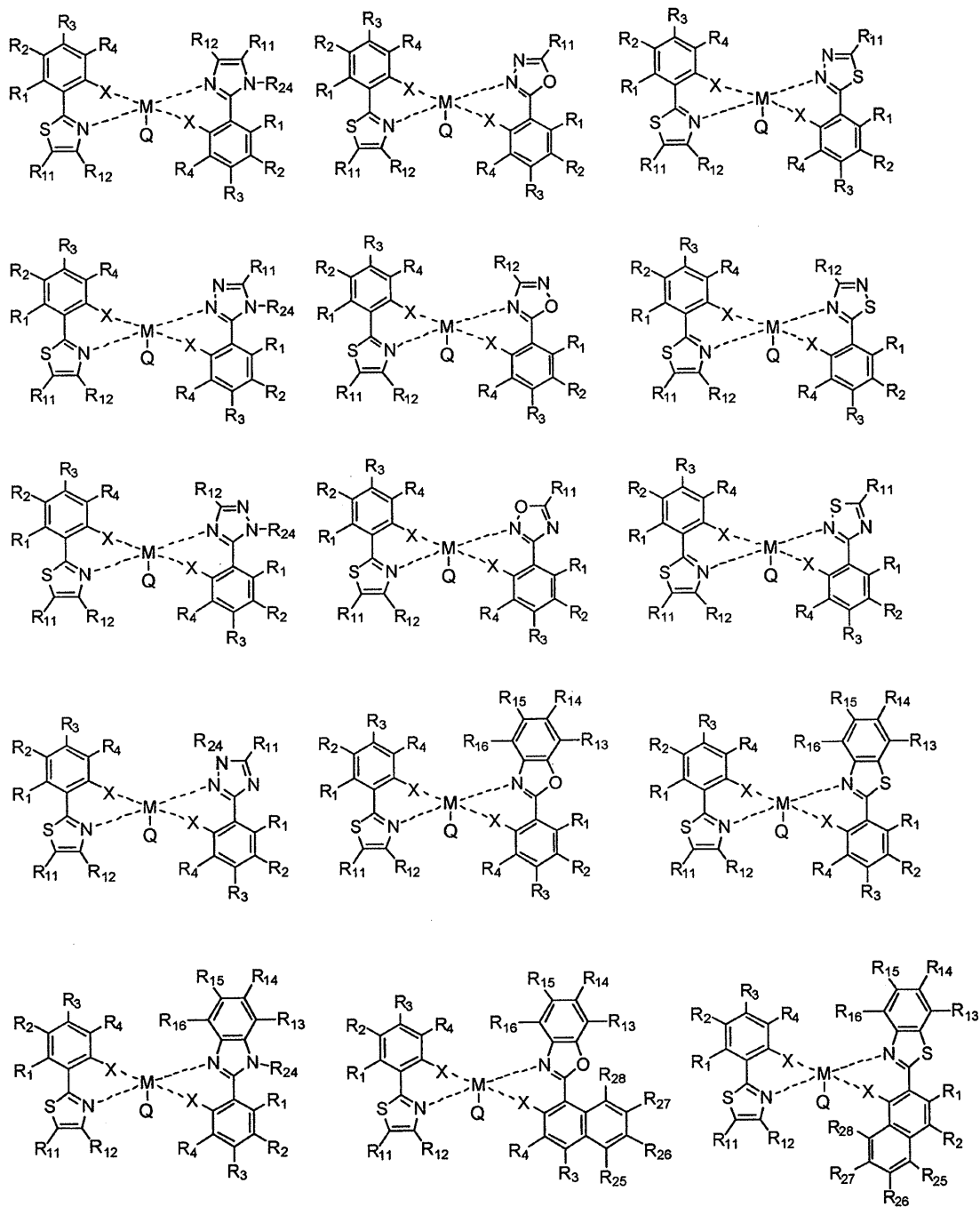


10

20

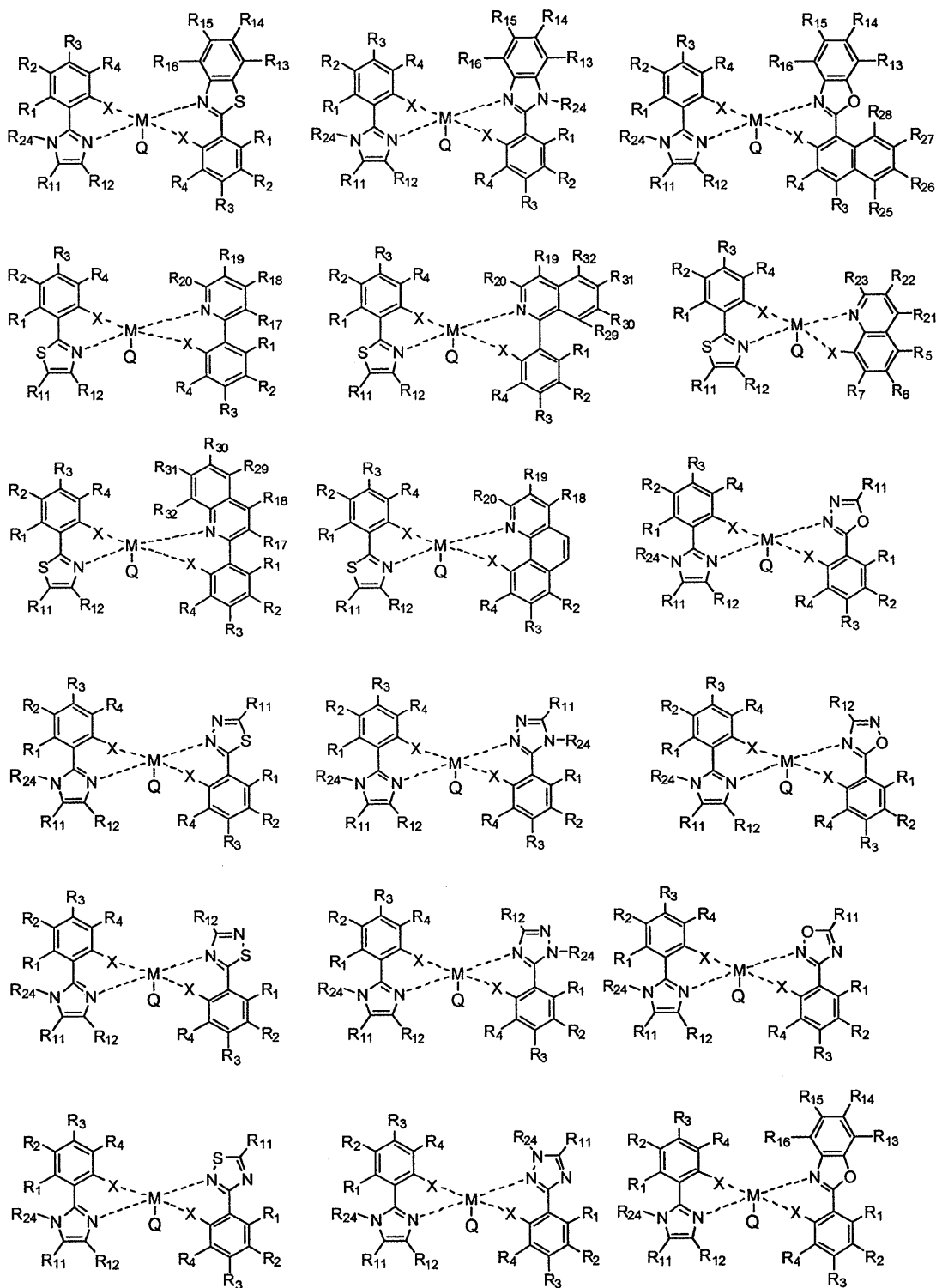
【 0 0 5 9】

【化 2 9】



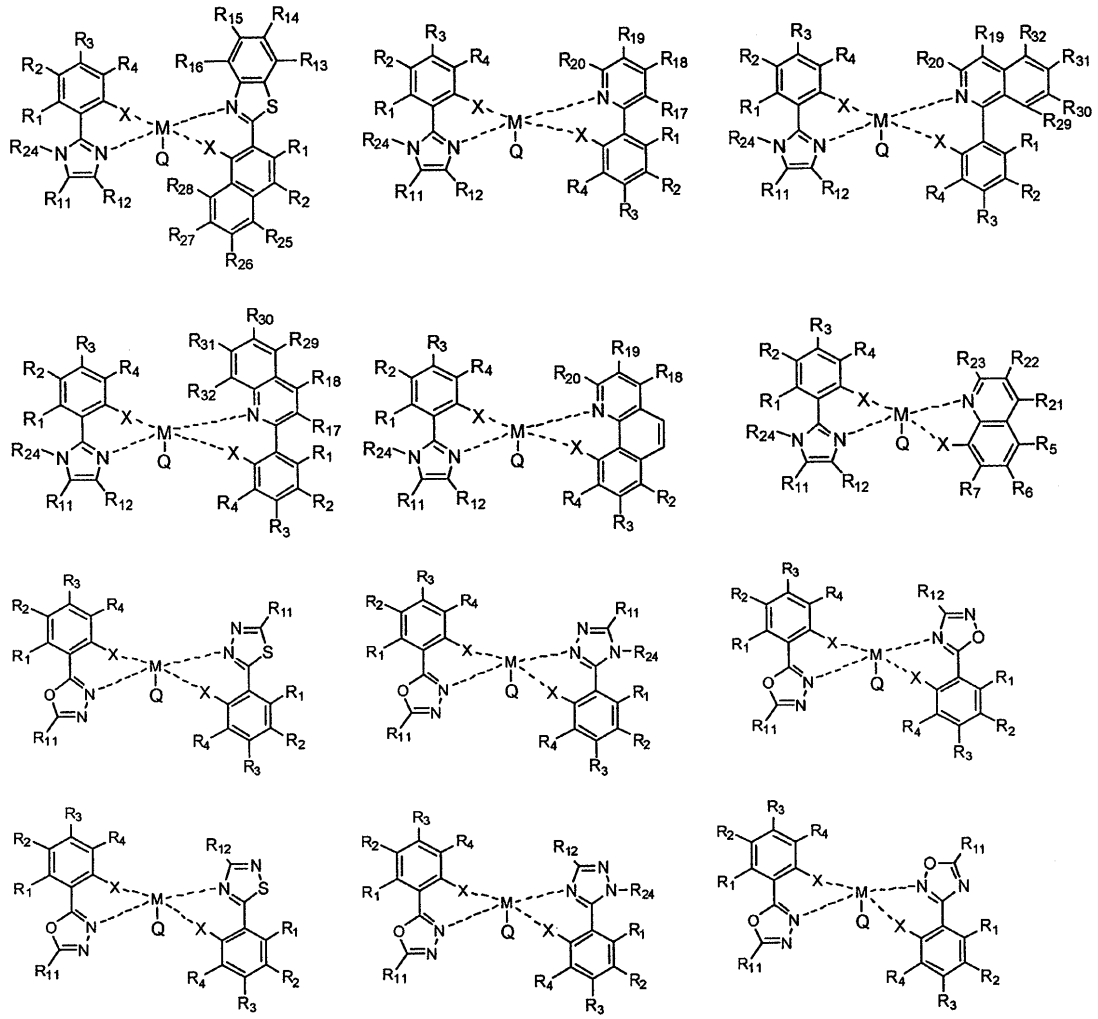
【 0 0 6 0 】

【化 3 0】



【 0 0 6 1】

【化 3 1】



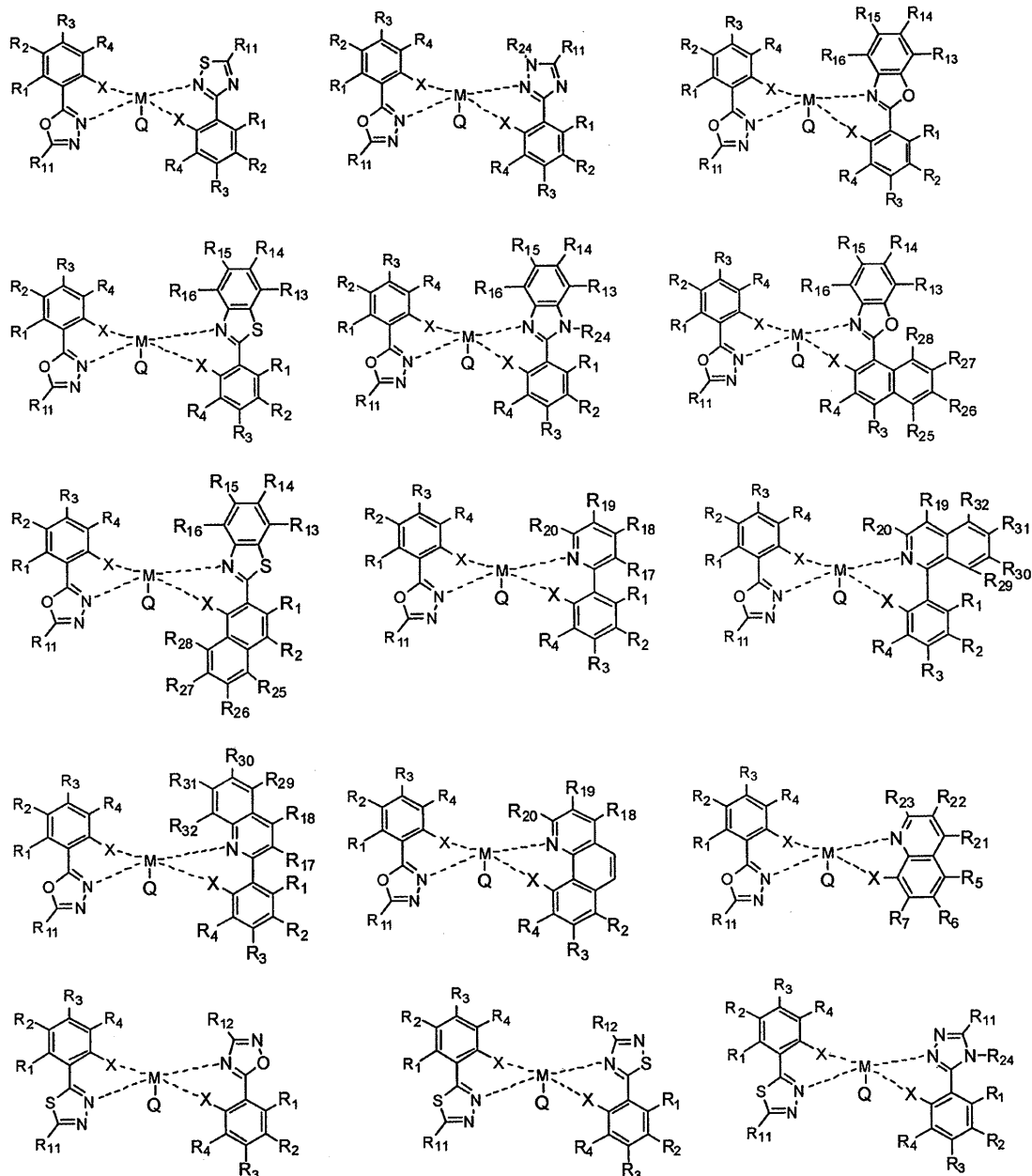
10

20

【 0 0 6 2】

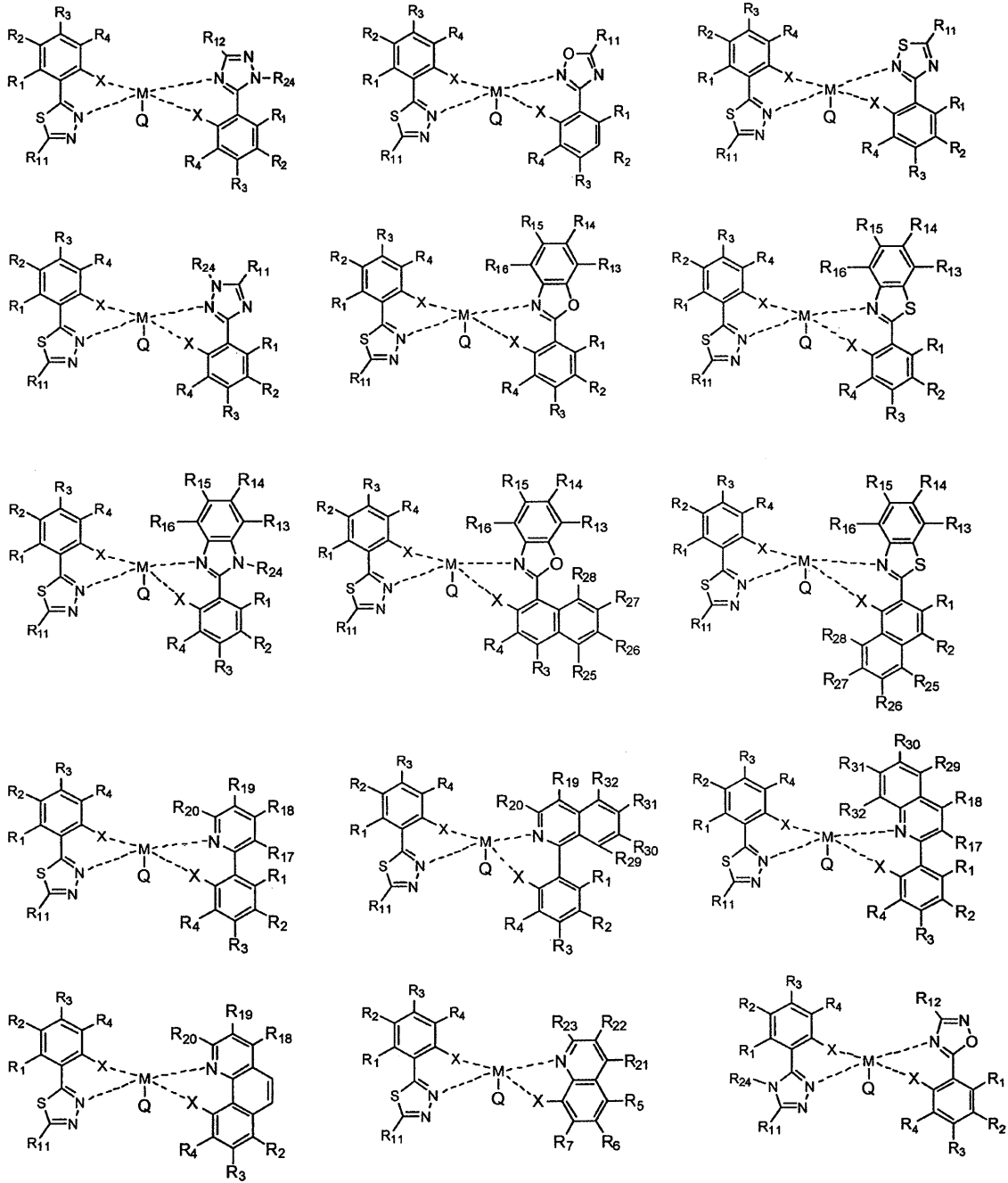
30

【化 3 2】



【 0 0 6 3 】

【化 3 3】



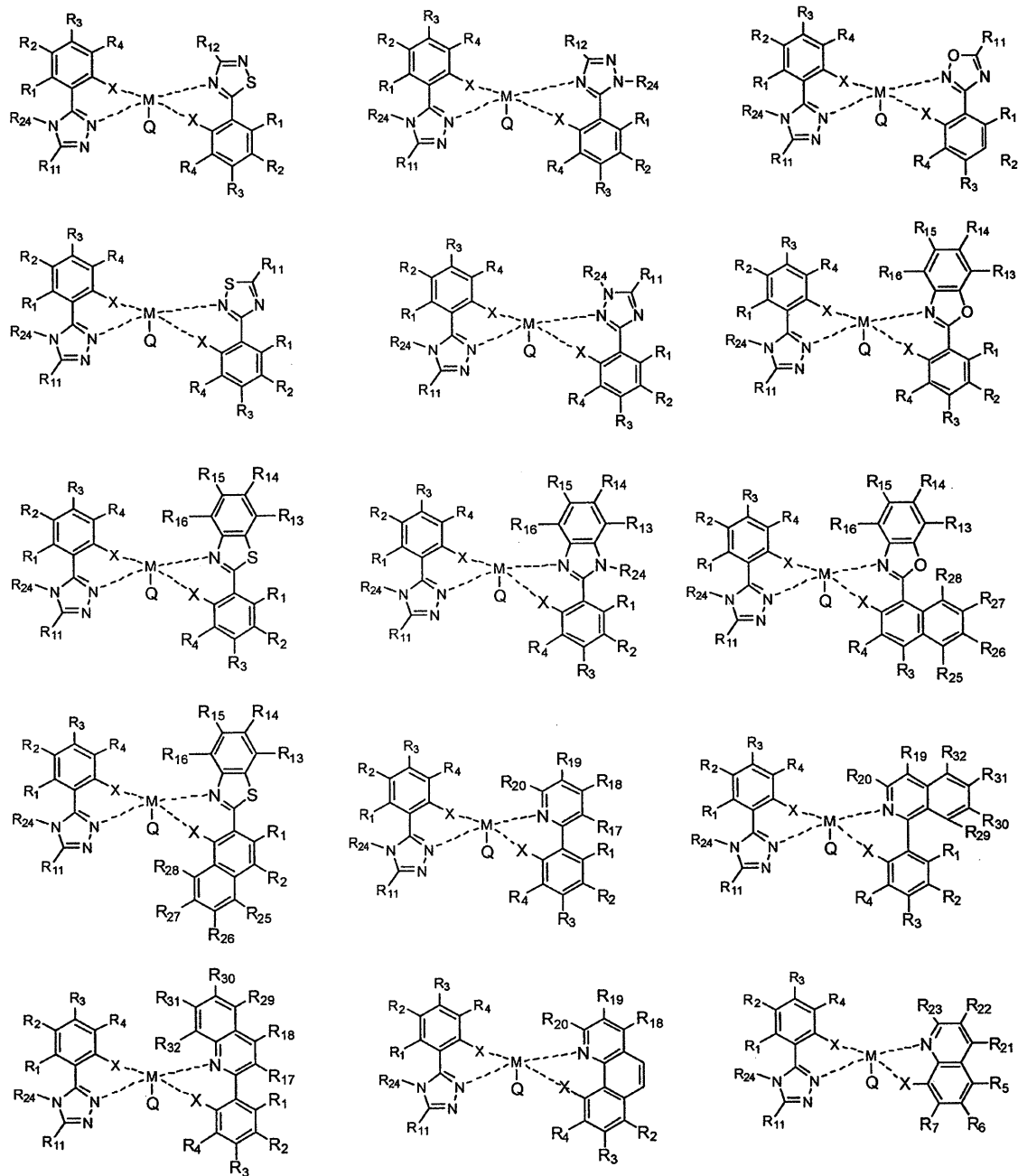
10

20

30

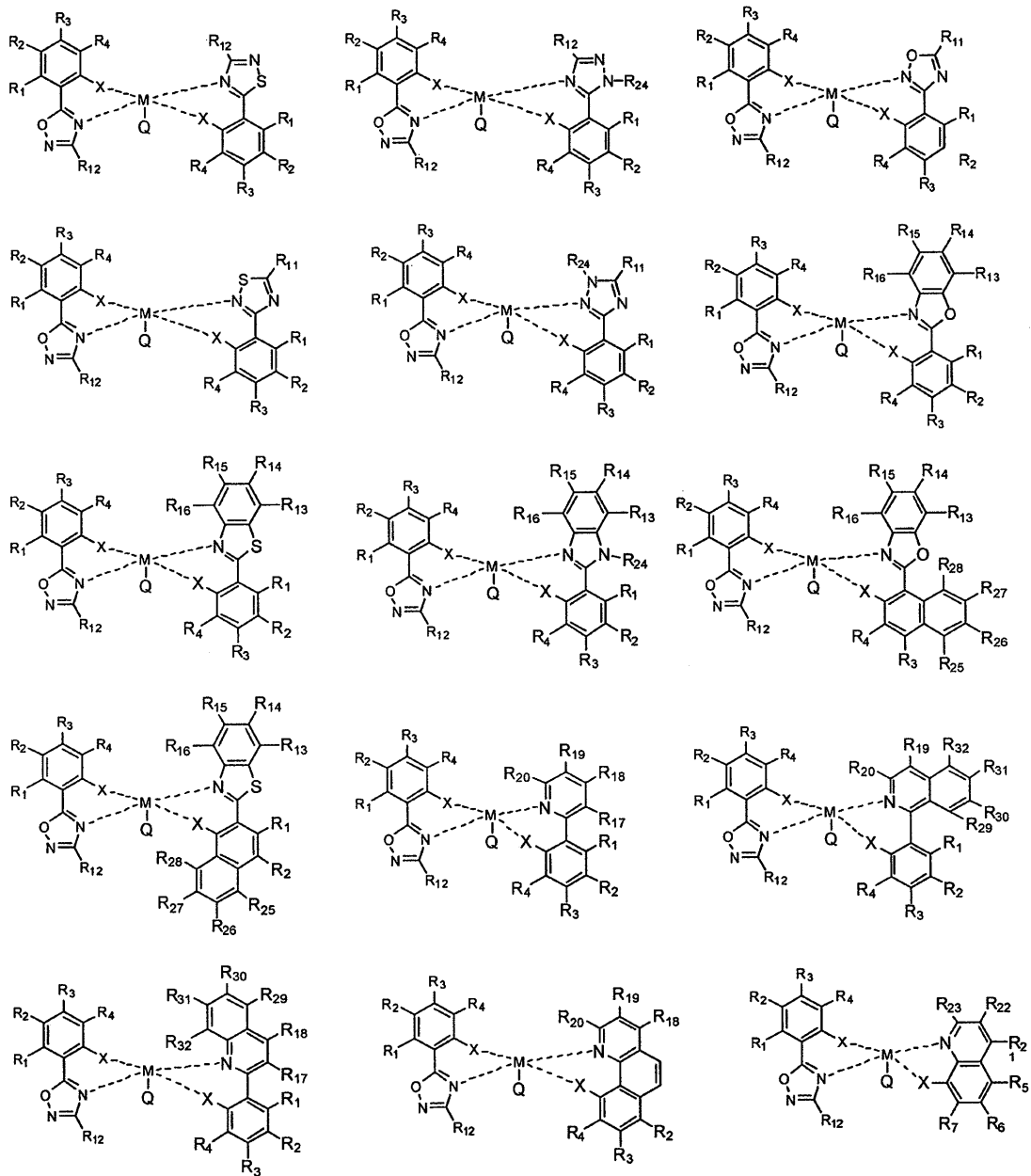
【 0 0 6 4】

【化 3 4】



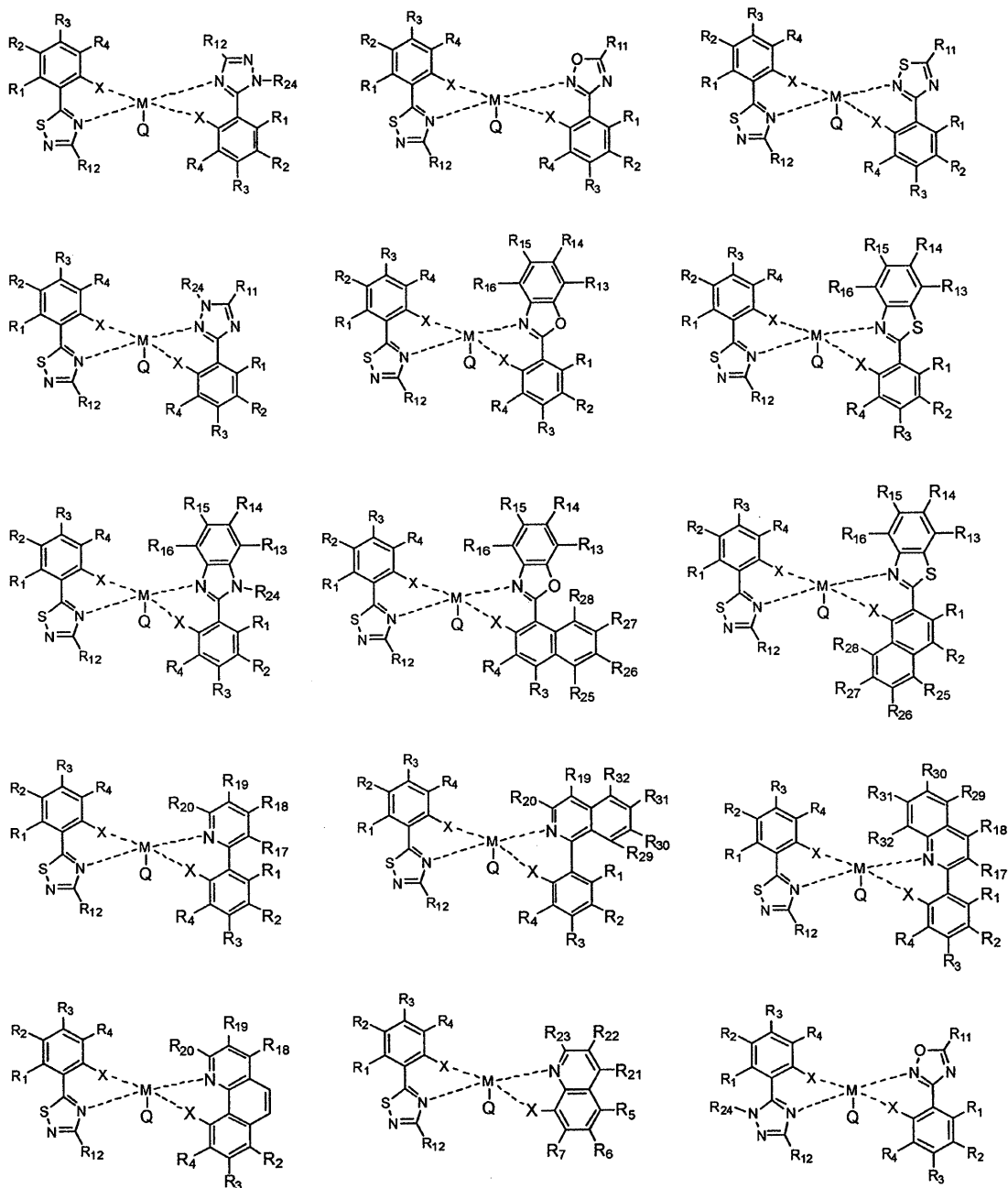
【 0 0 6 5】

【化 3 5】



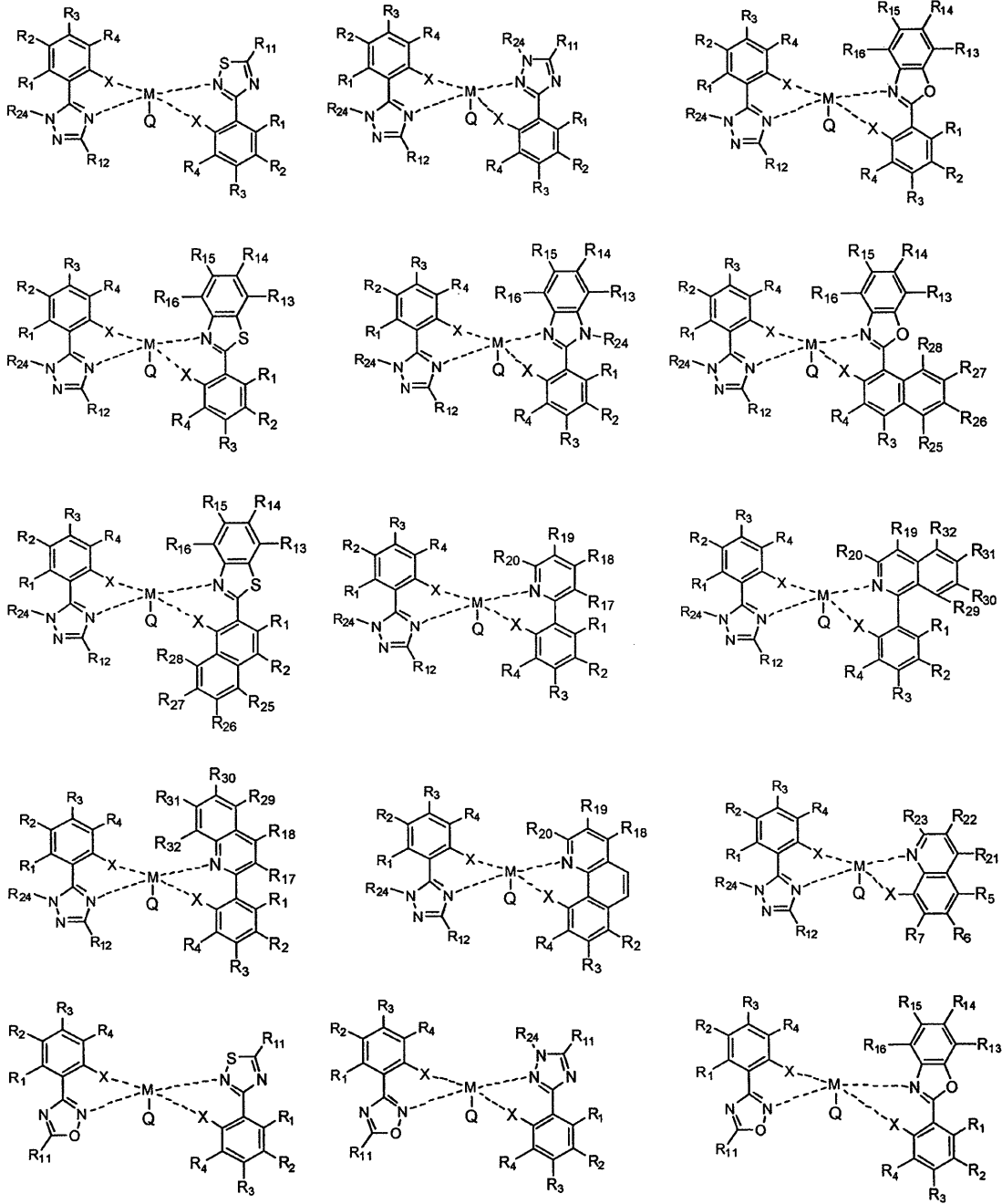
【 0 0 6 6】

【化 3 6】



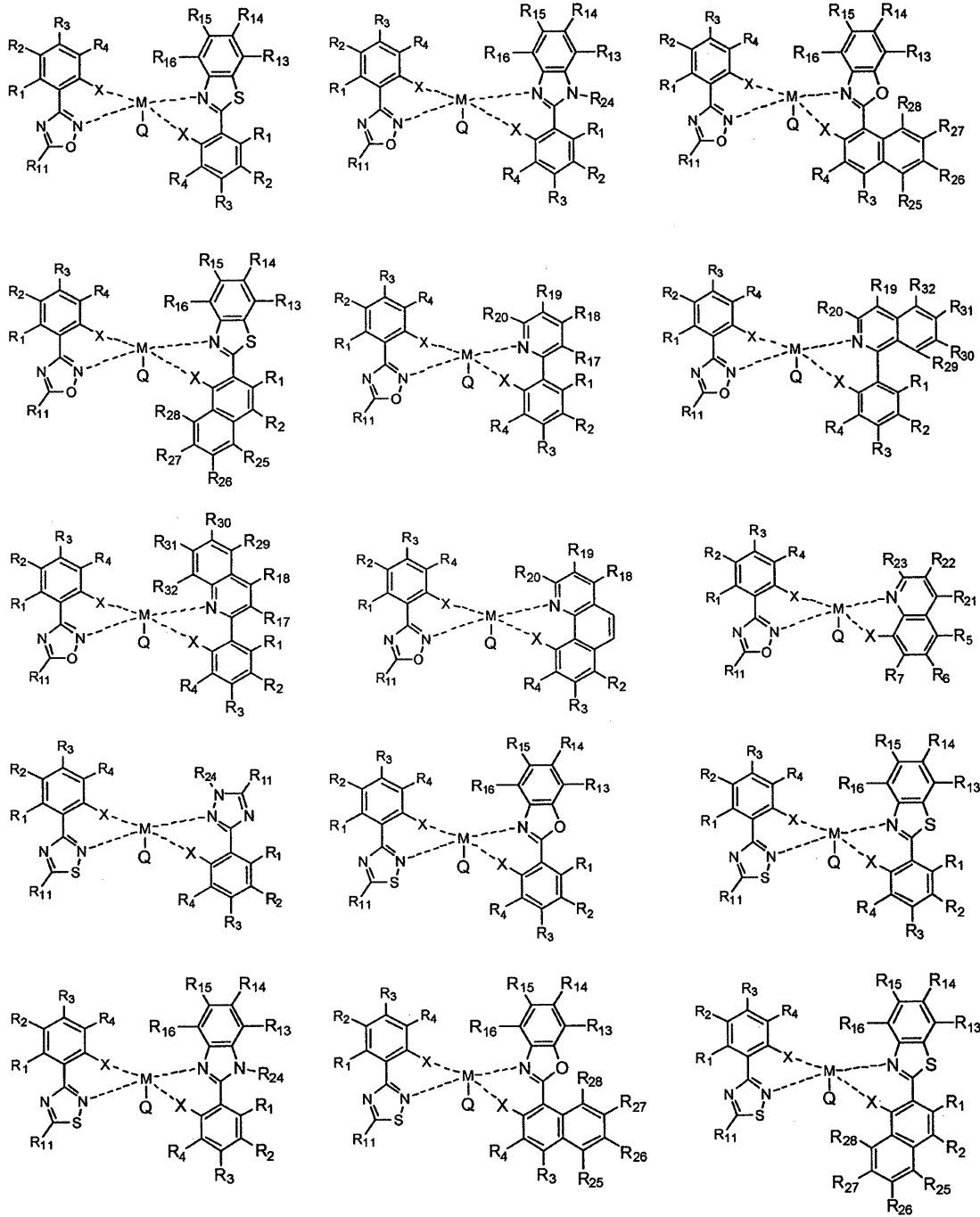
【 0 0 6 7】

【化 3 7】



【 0 0 6 8 】

【化 3 8】



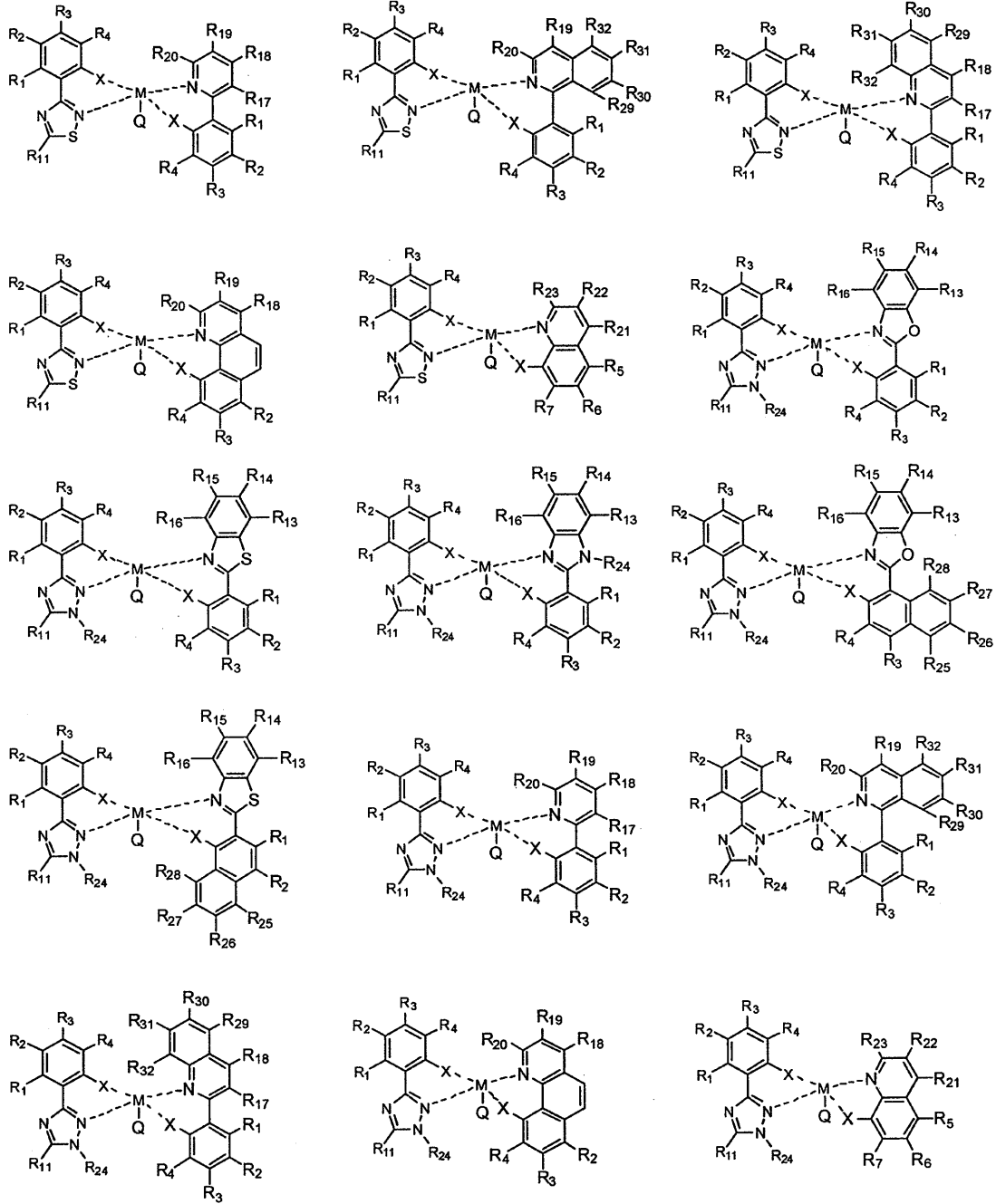
10

20

30

【 0 0 6 9】

【化 3 9】



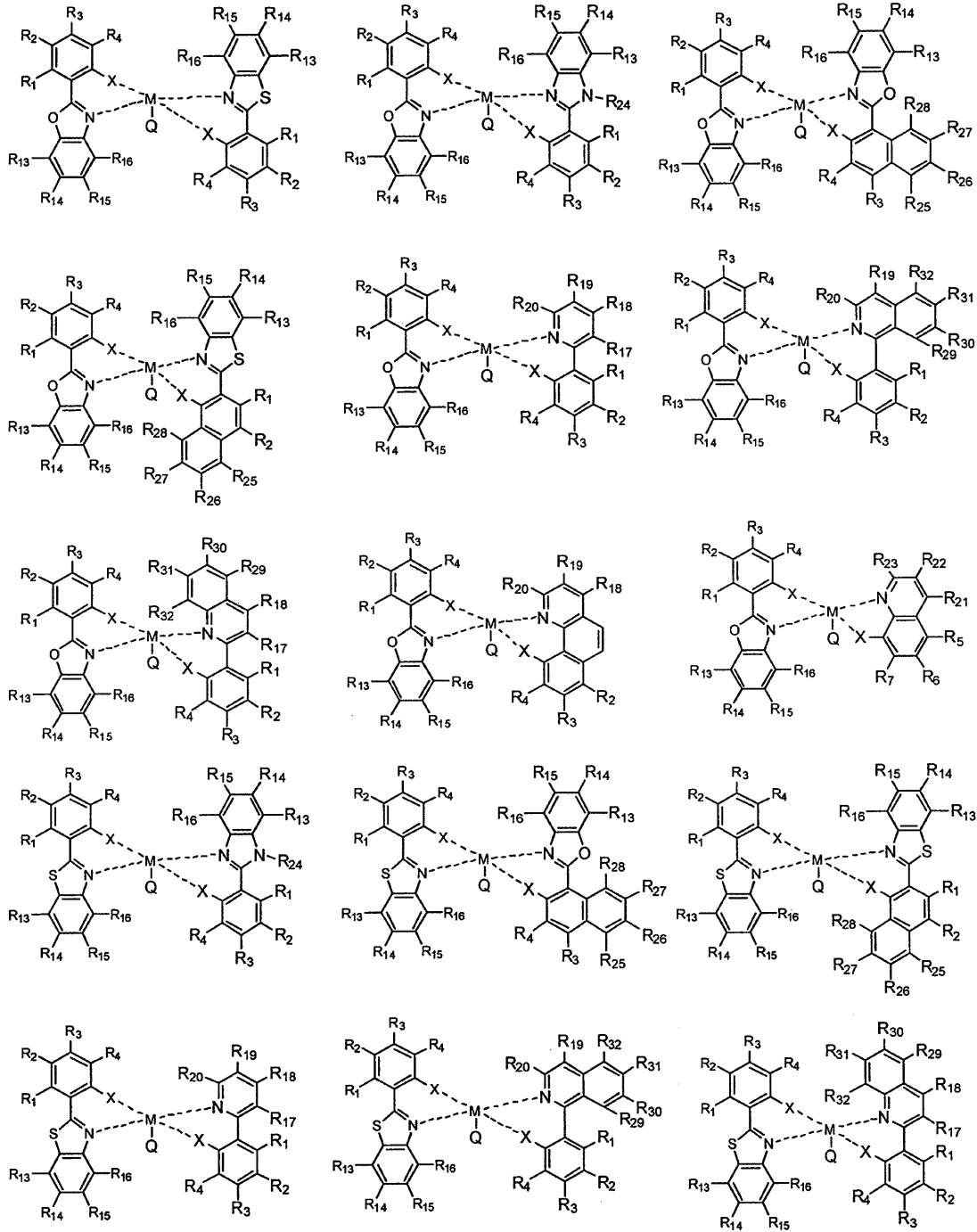
10

20

30

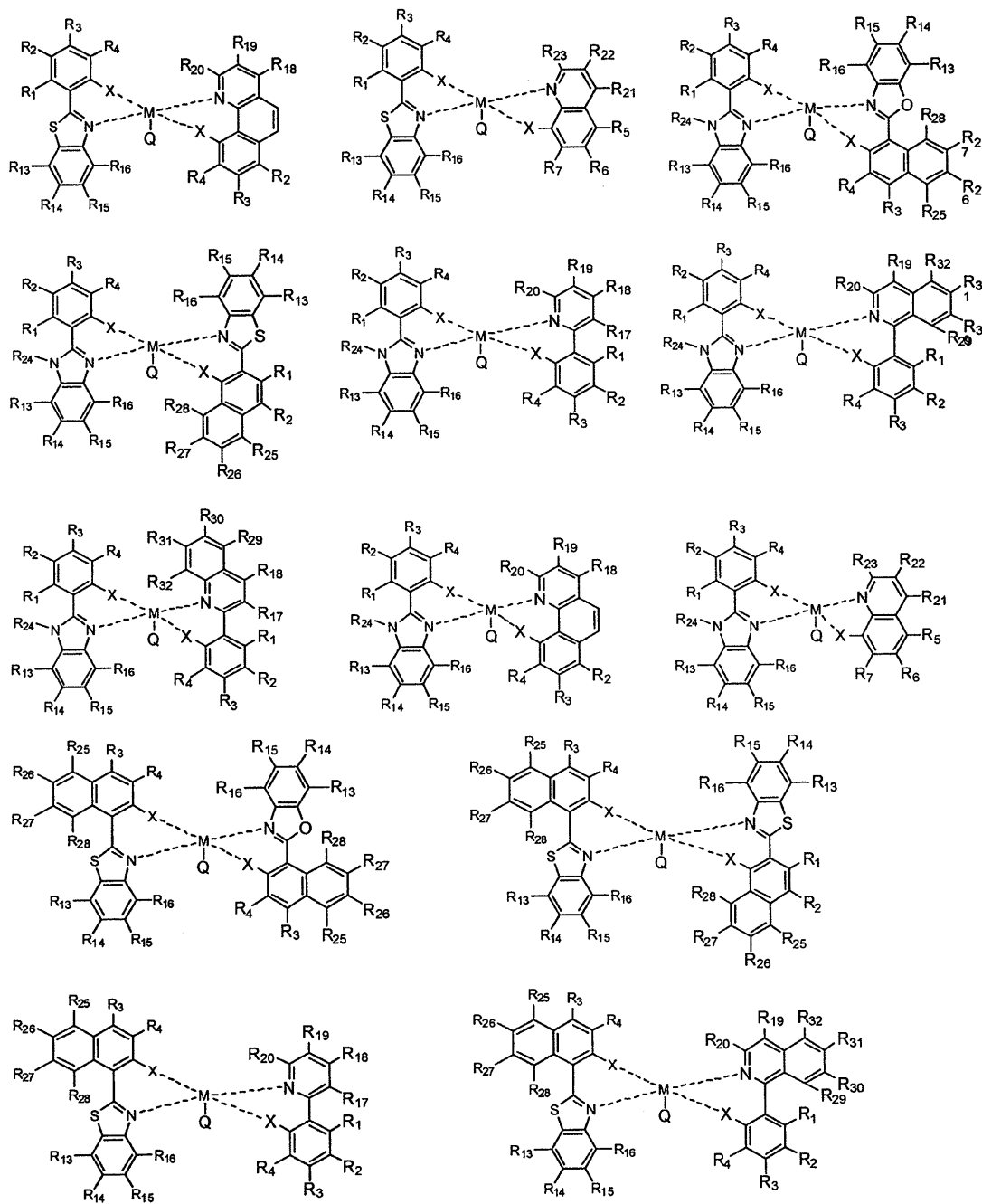
【 0 0 7 0】

【化 4 0】



【 0 0 7 1】

【化 4 1】



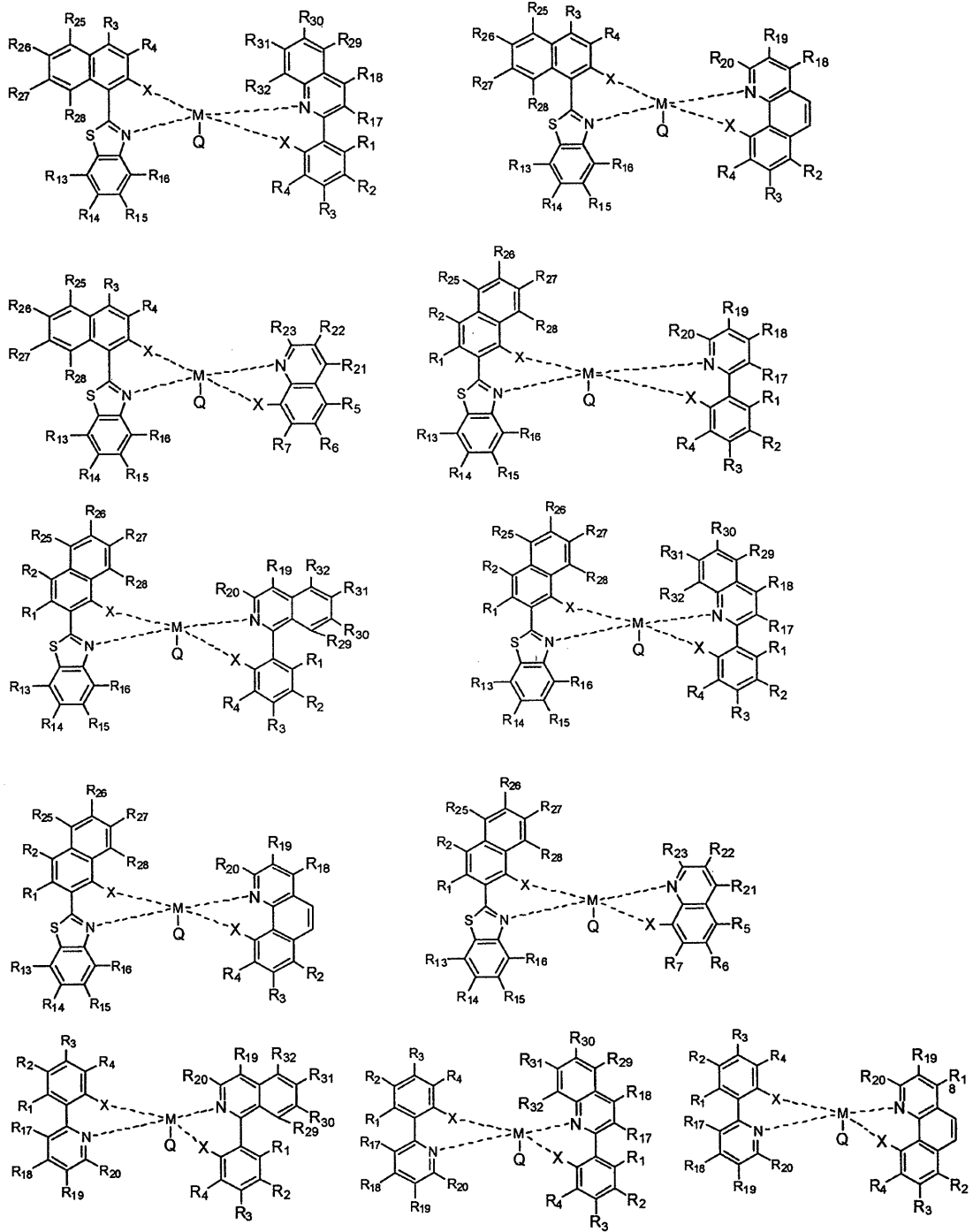
10

20

30

【 0 0 7 2 】

【化 4 2】



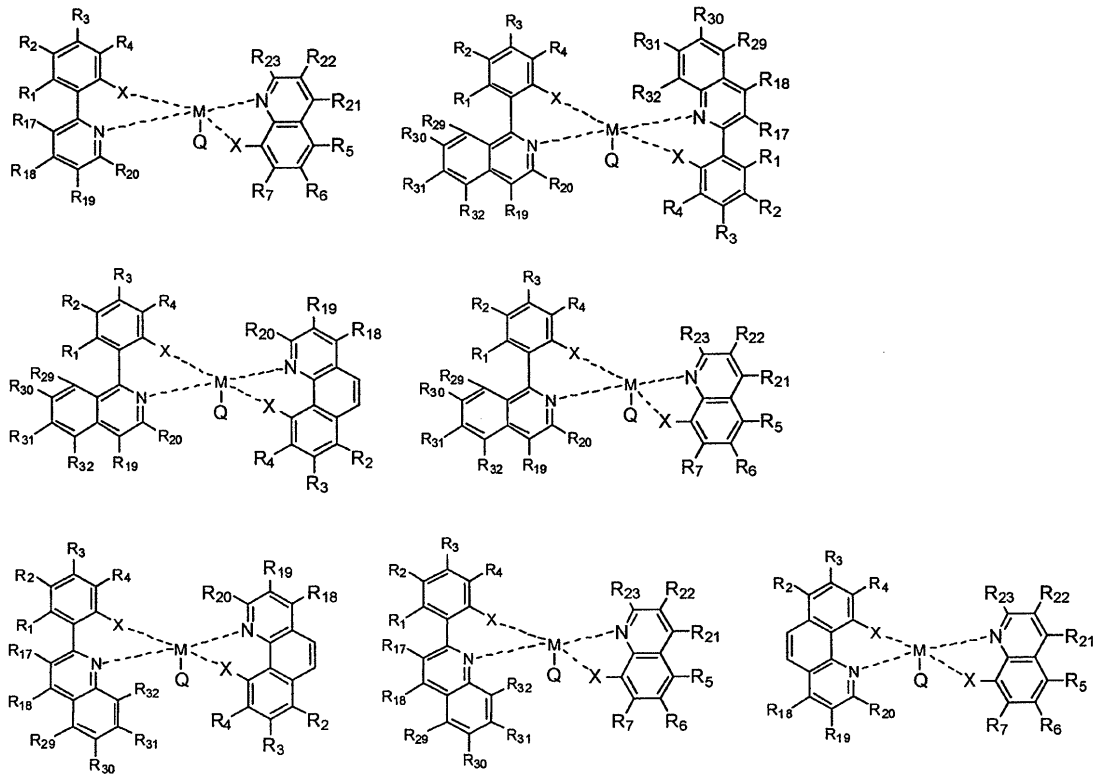
10

20

30

【 0 0 7 3 】

【化 4 3】



10

20

【0074】

(Xは、O、SまたはSeであり、Mは、Al、Ga、InまたはBであり、Qは、(C6-C60)アリアルオキシまたはトリ(C6-C60)アリアルシリルであり、前記Qのアリアルオキシ及びトリアリアルシリルは、(C1-C60)アルキルまたは(C6-C60)アリアルによりさらに置換されていてもよく、

R₁ ~ R₇は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(t-ブチル)シリル、t-ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり、

30

R₁₁ ~ R₂₃は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(t-ブチル)シリル、t-ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり、

40

R₂₄は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、

50

t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、またはフルオレニルであって、

$R_{25} \sim R_{32}$ は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、シアノ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(t - ブチル)シリル、t - ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノであり、

前記 $R_1 \sim R_7$ 、 $R_{11} \sim R_{23}$ 、 R_{24} 、及び $R_{25} \sim R_{32}$ のフェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、及びベンゾオキサゾリルは、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フルオル、クロロ、シアノ、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル、フルオレニル、ピリジル、キノリル、フラニル、チオフェニル、チアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ(t - ブチル)シリル、t - ブチルジメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノから選択される1以上の置換基によりさらに置換されていともよい)。

【0075】

前記化学式1の化合物は、好ましくは下記化合物から選択されるが、これらに限定されるものではない。

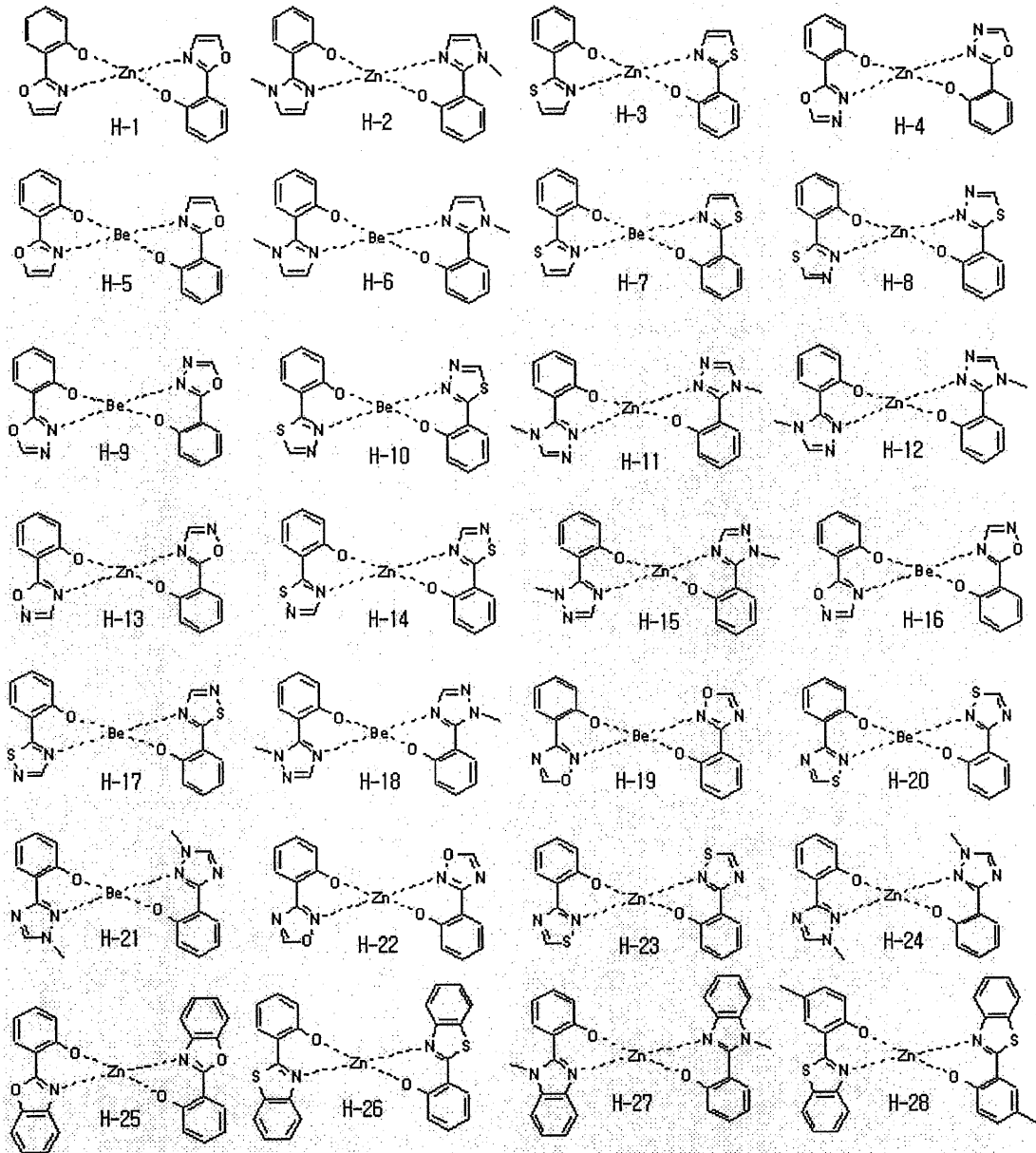
【0076】

10

20

30

【化 4 4】



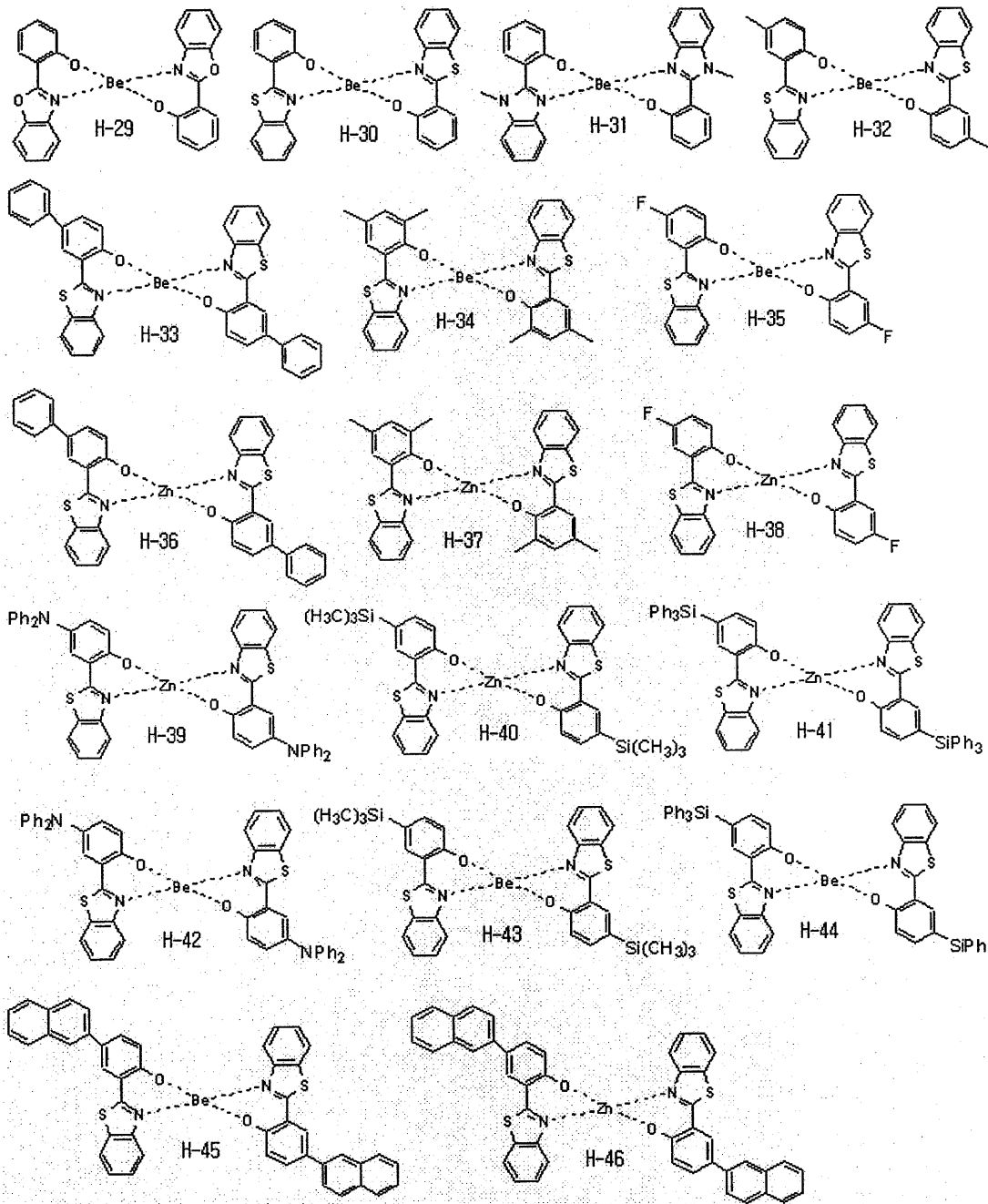
10

20

30

【 0 0 7 7 】

【化 4 5】



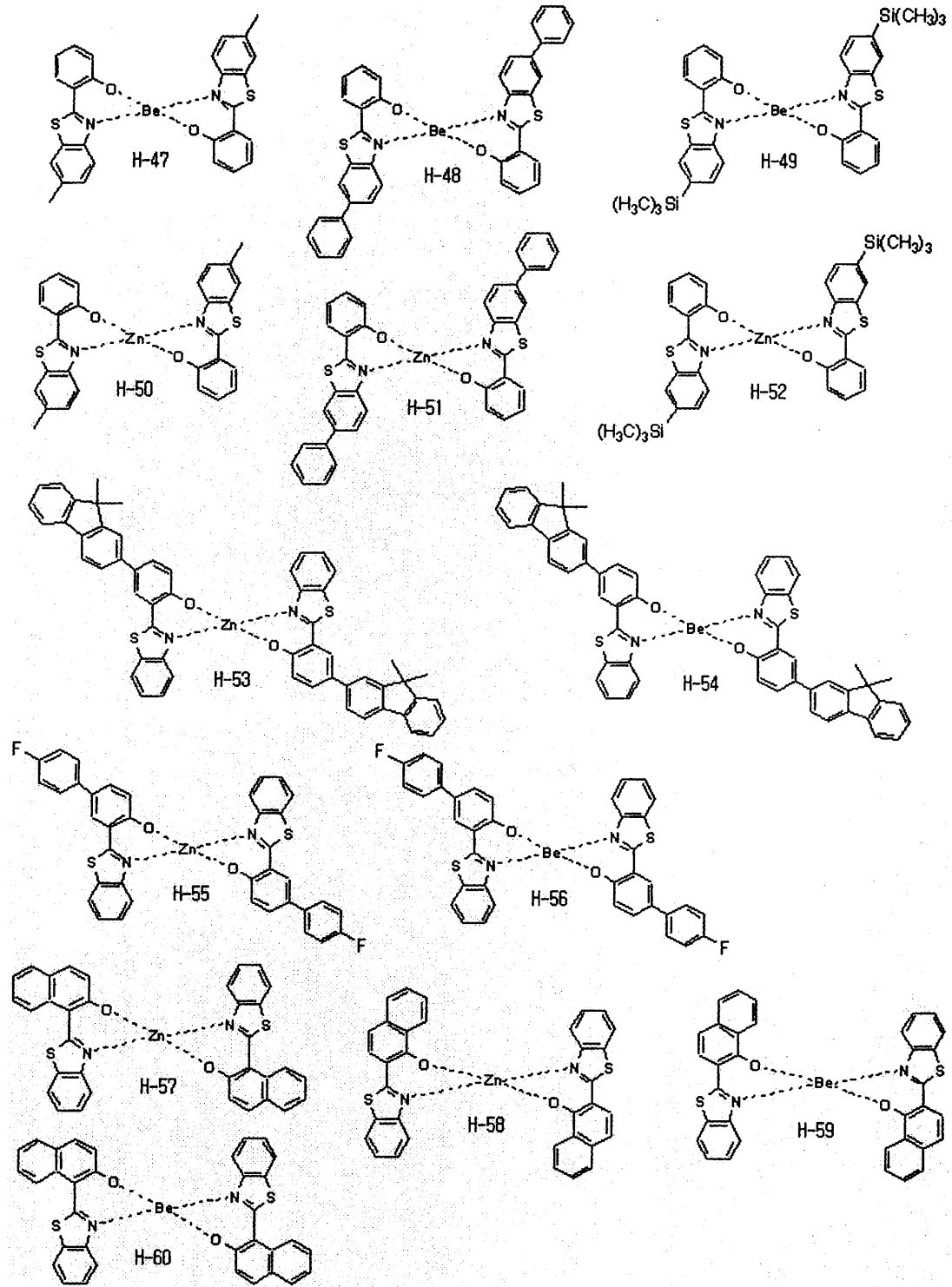
10

20

30

【 0 0 7 8 】

【化 4 6】



10

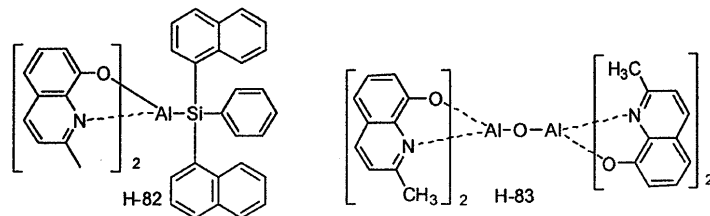
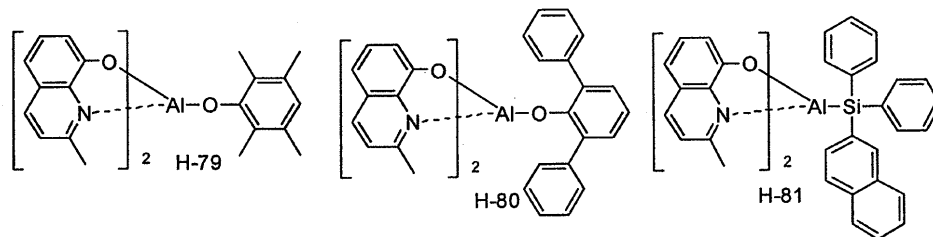
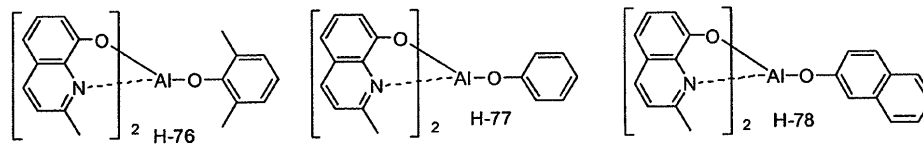
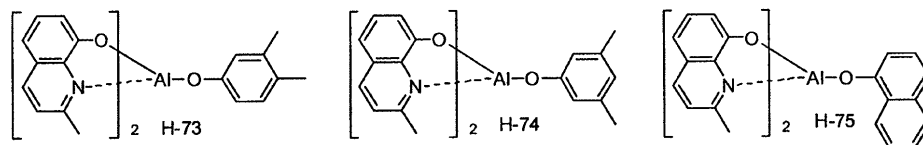
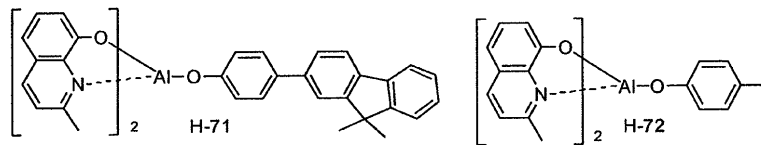
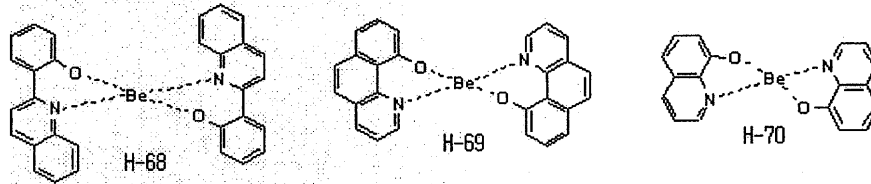
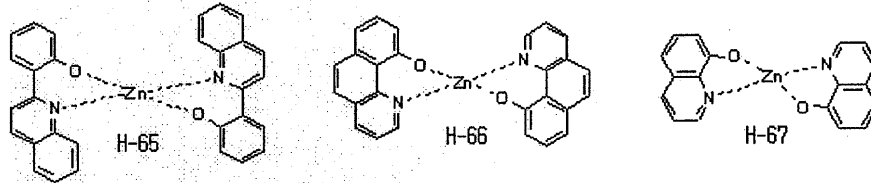
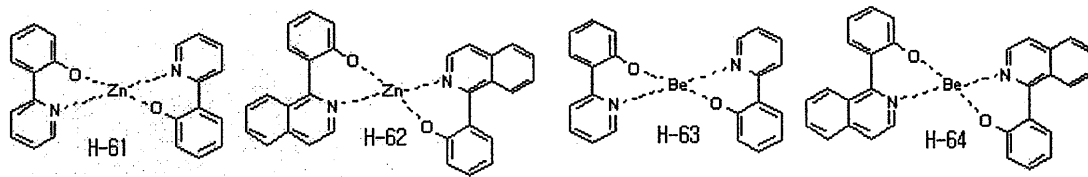
20

30

40

【 0 0 7 9 】

【化 4 7】



10

20

30

40

【0080】

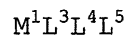
本発明によるエレクトロルミネセント素子は、前記有機物層が発光領域を含み、前記発光領域は、前記化学式1の1以上のエレクトロルミネセント化合物を発光ホストとして、1以上の発光ドーパントを1～20重量%含むことを特徴とし、本発明のエレクトロルミネセント素子に適用される発光ドーパントは、特に制限はないが、下記化学式2で表される化合物で例示できる。

【0081】

50

【化48】

化学式2

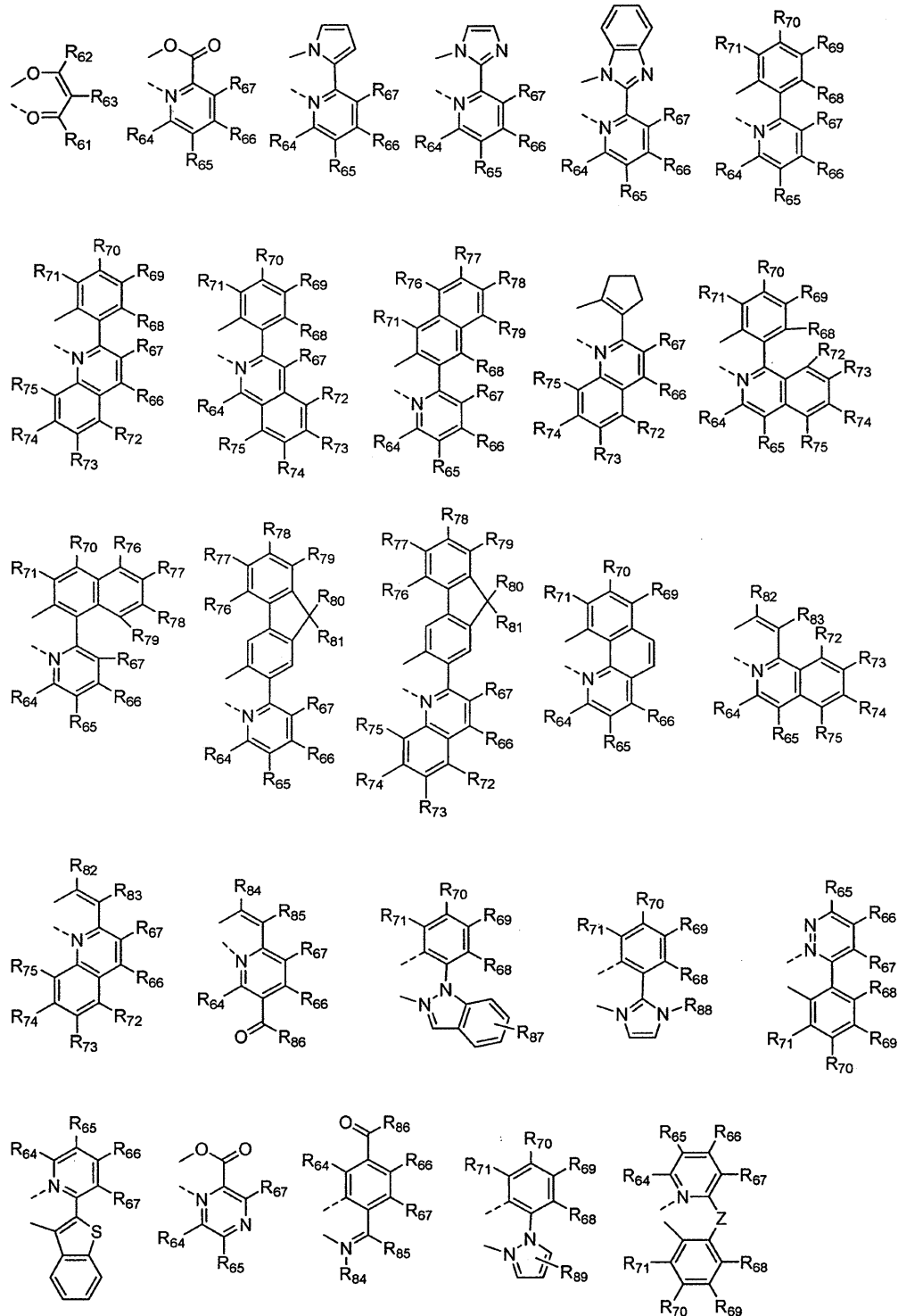


【0082】

ここで、 M^1 は、7族、8族、9族、10族、11族、13族、14族、15族及び16族の金属からなる群から選択され、前記リガンド L^3 、 L^4 及び L^5 は、互いに独立して、下記構造から選択される。

【0083】

【化49】



【0084】

10

20

30

40

50

($R_{61} \sim R_{63}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換またはハロゲン非置換の ($C1 - C60$) アルキル、($C1 - C60$) アルキル置換または ($C1 - C60$) アルキル非置換の ($C6 - C60$) アリールまたはハロゲンであり、

$R_{64} \sim R_{79}$ は、互いに独立して、水素、($C1 - C60$) アルキル、($C1 - C30$) アルコキシ、($C3 - C60$) シクロアルキル、($C2 - C30$) アルケニル、($C6 - C60$) アリール、モノまたはジ ($C1 - C30$) アルキルアミノ、モノまたはジ ($C6 - C30$) アリールアミノ、 SF_5 、トリ ($C1 - C30$) アルキルシリル、ジ ($C1 - C30$) アルキル ($C6 - C30$) アリールシリル、トリ ($C6 - C30$) アリールシリル、シアノまたはハロゲンであり、 R_{70} 及び R_{76} は、隣接した置換基と ($C2 - C12$) アルキレンまたは ($C2 - C12$) アルケニレンにより結合し、縮合環または多重縮合環を形成することができ、前記 $R_{64} \sim R_{79}$ のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、またはアルキレンもしくはアルケニレンによる連結により R_{70} 及び R_{76} から形成される縮合環または多重縮合環は、($C1 - C60$) アルキル、($C6 - C60$) アリールまたはハロゲンから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

$R_{80} \sim R_{83}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換またはハロゲン非置換の ($C1 - C60$) アルキル、または ($C1 - C60$) アルキル置換または ($C1 - C60$) アルキル非置換の ($C6 - C60$) アリールであり、

R_{84} 及び R_{85} は、互いに独立して、水素、直鎖または分岐鎖の ($C1 - C60$) アルキル、($C6 - C60$) アリールまたはハロゲンであるが、 R_{84} 及び R_{85} は、縮合環を含むか含まない ($C3 - C12$) アルキレンまたは ($C3 - C12$) アルケニレンで連結され、脂環族環及び単環または多環の芳香族環を形成して、前記 R_{84} 及び R_{85} のアルキル、アリール、または縮合環を含むか含まない ($C3 - C12$) アルキレンまたは ($C3 - C12$) アルケニレンで連結されて形成された脂環族環及び単環または多環の芳香族環は、ハロゲン置換または非置換の直鎖または分岐鎖の ($C1 - C60$) アルキル、($C1 - C30$) アルコキシ、ハロゲン、トリ ($C1 - C30$) アルキルシリル、トリ ($C6 - C30$) アリールシリル及び ($C6 - C60$) アリールから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

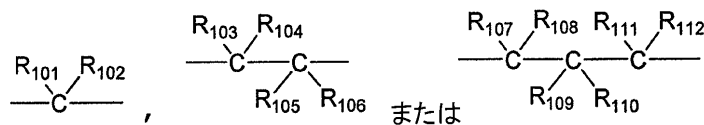
R_{86} は、($C1 - C60$) アルキル、($C6 - C60$) アリール、($C5 - C60$) ヘテロアリールまたはハロゲンであり、

$R_{87} \sim R_{89}$ は、互いに独立して、水素、($C1 - C60$) アルキル、($C6 - C60$) アリールまたはハロゲンであり、前記 $R_{86} \sim R_{89}$ のアルキル及びアリールは、ハロゲンまたは ($C1 - C60$) アルキルによりさらに置換されていてもよく、

Z は、

【0085】

【化50】



【0086】

であり、 $R_{101} \sim R_{112}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換またはハロゲン非置換の ($C1 - C60$) アルキル、($C1 - C30$) アルコキシ、ハロゲン、($C6 - C60$) アリール、シアノ、($C5 - C60$) シクロアルキルであるが、 $R_{101} \sim R_{112}$ は、互いに隣接した置換基とアルキレンまたはアルケニレンで連結されて、($C5 - C7$) スピロ環または ($C5 - C9$) 縮合環を形成するか、 R_{67} または R_{68} とアルキレンまたはアルケニレンで連結され、($C5 - C7$) 縮合環を形成することができる。)

【0087】

前記 M^1 は、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 及び Ag からなる群から選択されて、前記化学式 2 の化合物のリガンド

10

20

30

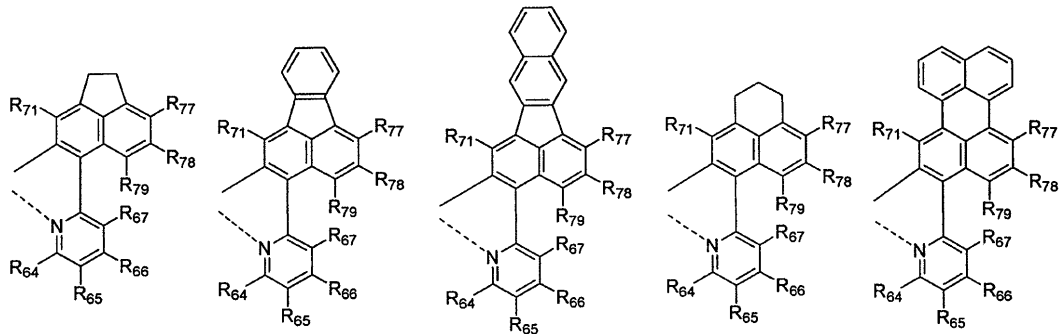
40

50

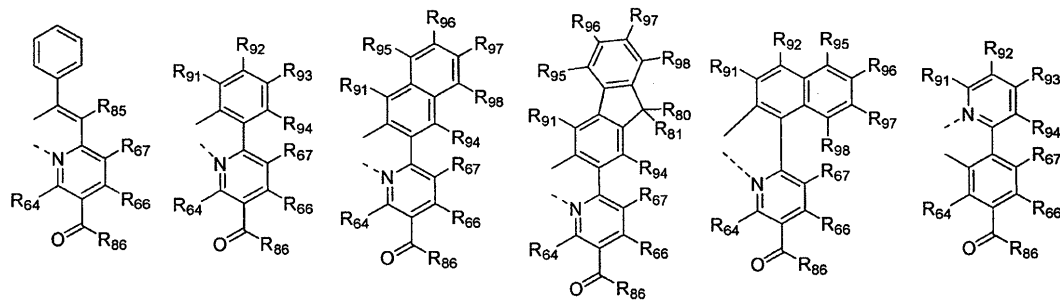
L³、L⁴、及びL⁵は、互いに独立して、下記構造から選択されるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

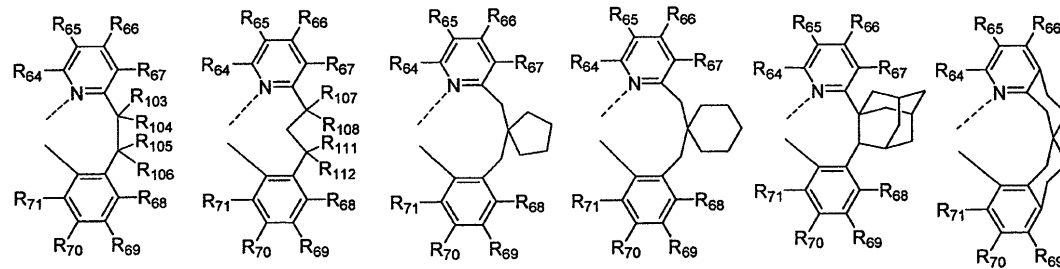
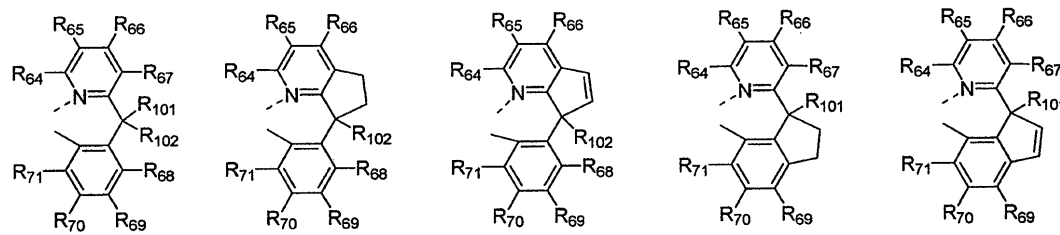
【化51】



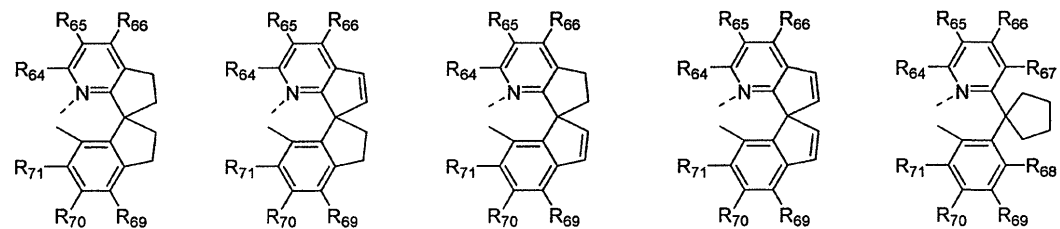
10



20



30



40

【0089】

(R₆₄ ~ R₇₉は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₆₀)アルキル、(C₁ - C₃₀)アルコキシ、(C₃ - C₆₀)シクロアルキル、(C₂ - C₁₂)アルケニル、(C₆ - C₆₀)アリール、モノまたはジ(C₁ - C₃₀)アルキルアミノ、モノまたはジ(C₆ - C₃₀)アリールアミノ、SF₅、トリ(C₁ - C₃₀)アルキルシリル、ジ(C₁ - C₃₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリールシリル、トリ(C₆ - C₃₀)アリールシリル、シアノまたはハロゲンであり、

50

前記 R₆₄ ~ R₇₉ のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールは、(C₁ - C₆₀) アルキル、(C₆ - C₆₀) アリールまたはハロゲンから選択される 1 以上の置換基でさらに置換されていてもよく、

R₈₀ ~ R₈₁ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換またはハロゲン非置換の (C₁ - C₆₀) アルキル、または (C₁ - C₆₀) アルキル置換または (C₁ - C₆₀) アルキル非置換の (C₆ - C₆₀) アリールであり、

R₈₅ は、水素、直鎖または分岐鎖の (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₆ - C₆₀) アリールまたはハロゲンであり、前記 R₈₅ のアルキルまたはアリールは、ハロゲン置換または非置換の直鎖または分岐鎖の (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₁ - C₃₀) アルコキシ、ハロゲン、トリ (C₁ - C₃₀) アルキルシリル、トリ (C₆ - C₃₀) アリールシリル及び (C₆ - C₆₀) アリールから選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

R₈₆ は、(C₁ - C₆₀) アルキル、(C₆ - C₆₀) アリールまたはハロゲンであり、前記 R₈₆ のアルキル及びアリールは、ハロゲンまたは (C₁ - C₆₀) アルキルによりさらに置換されていてもよく、

R₉₁ ~ R₉₈ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換または非置換の直鎖または分岐鎖の (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₁ - C₃₀) アルコキシ、ハロゲン、トリ (C₁ - C₃₀) アルキルシリル、トリ (C₆ - C₃₀) アリールシリルまたは (C₆ - C₆₀) アリールであり、

R₁₀₁ ~ R₁₀₈、R₁₁₁ 及び R₁₁₂ は、互いに独立して、水素、ハロゲン置換またはハロゲン非置換の (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₁ - C₃₀) アルコキシ、ハロゲン、(C₆ - C₆₀) アリール、シアノ、(C₅ - C₆₀) シクロアルキルである)。

【0090】

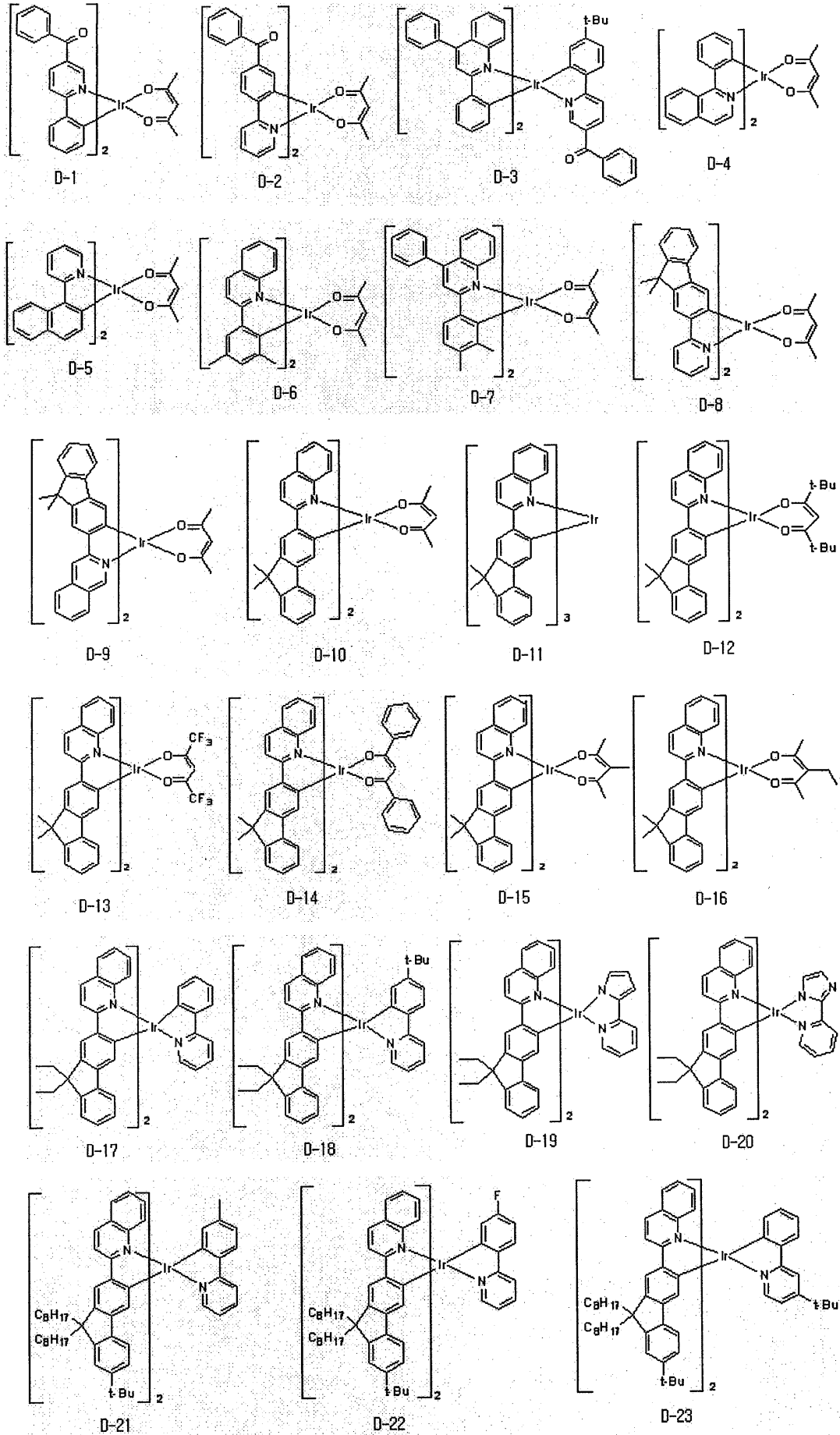
上記化学式 2 のドーパント化合物は、具体的に下記構造の化合物で例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

10

20

【化 5 2】



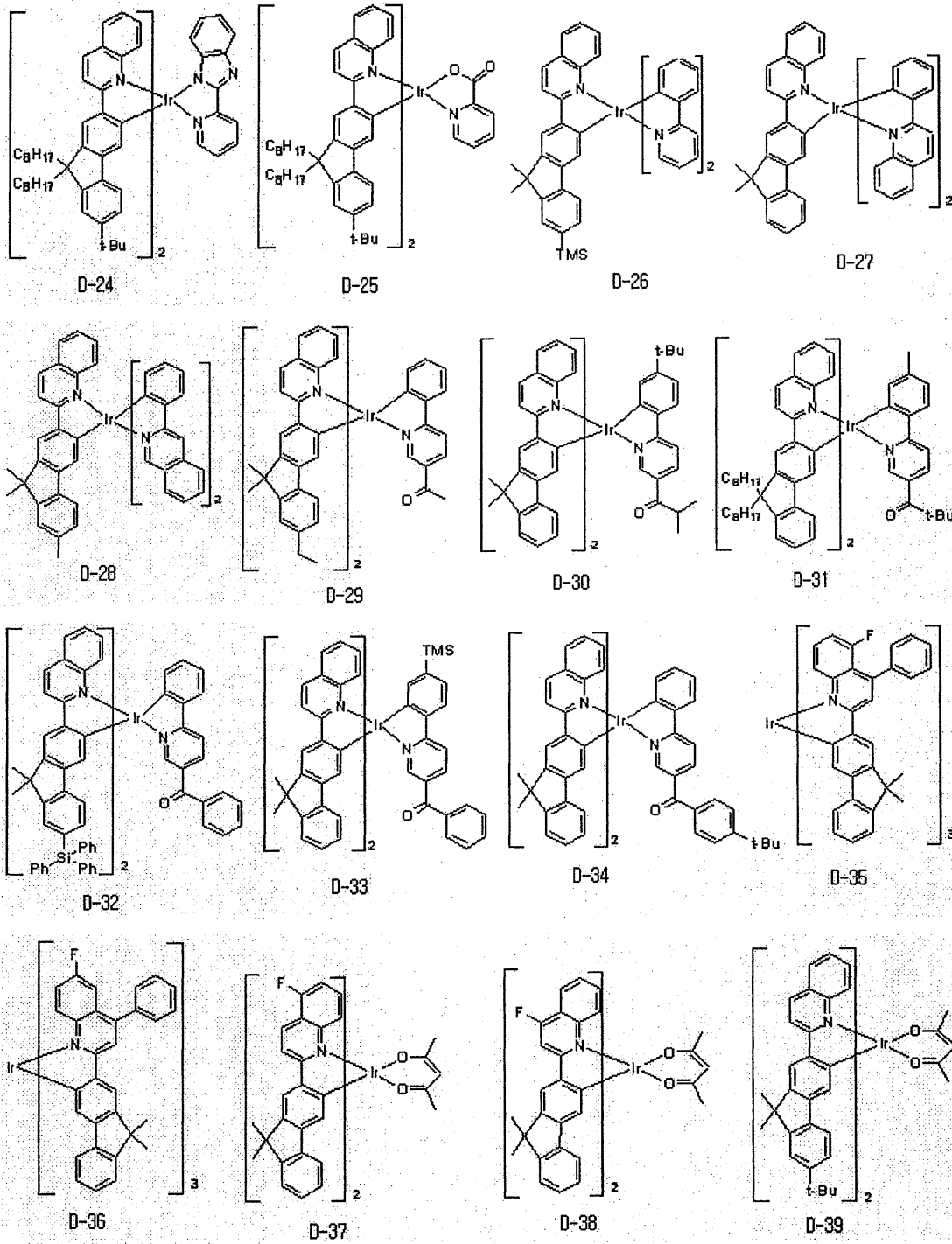
10

20

30

40

【化 5 3】



10

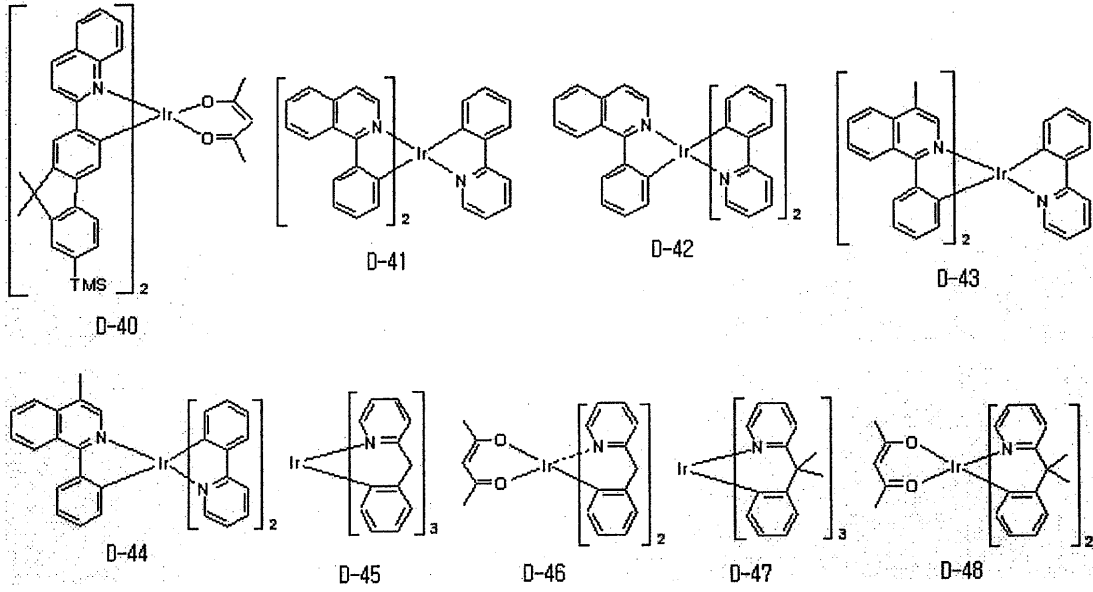
20

30

【 0 0 9 3 】

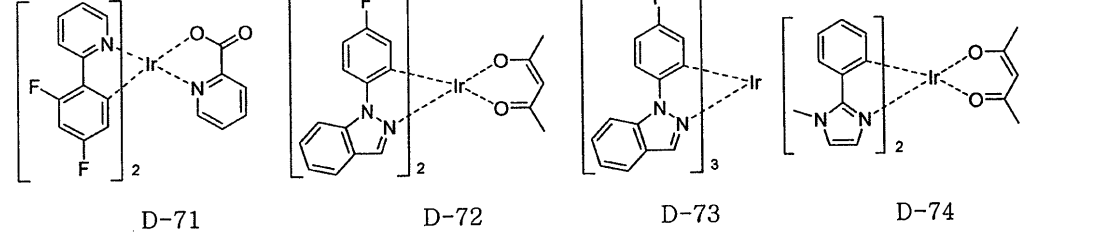
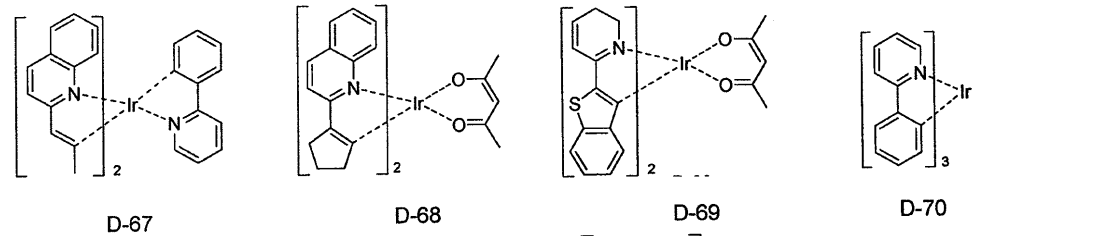
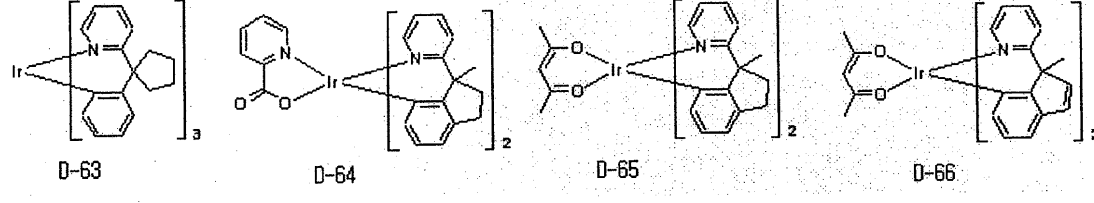
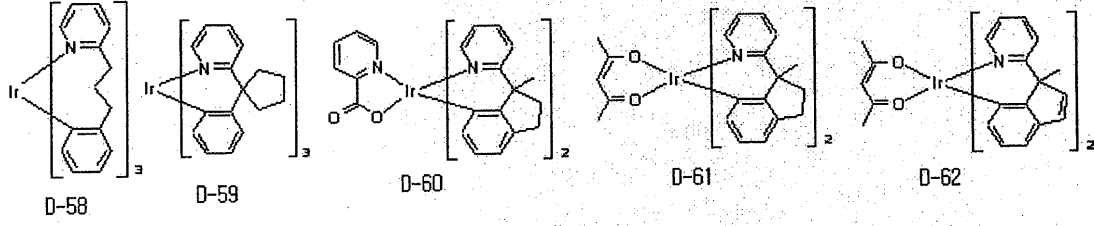
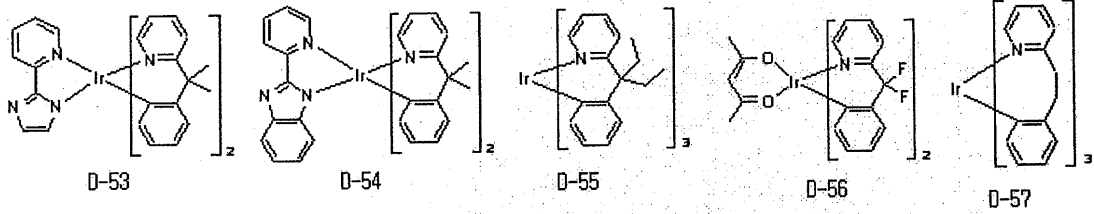
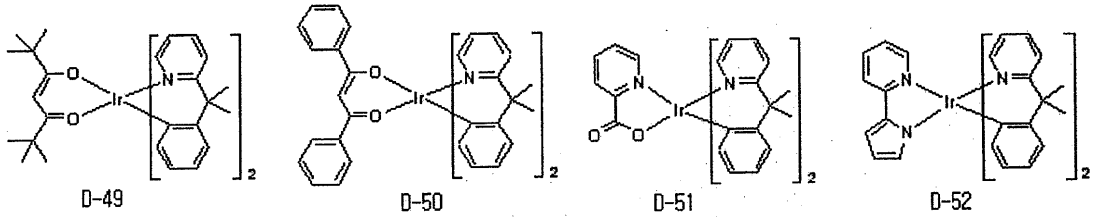
40

【化 5 4】



【 0 0 9 4 】

【化 5 5】



【 0 0 9 5 】

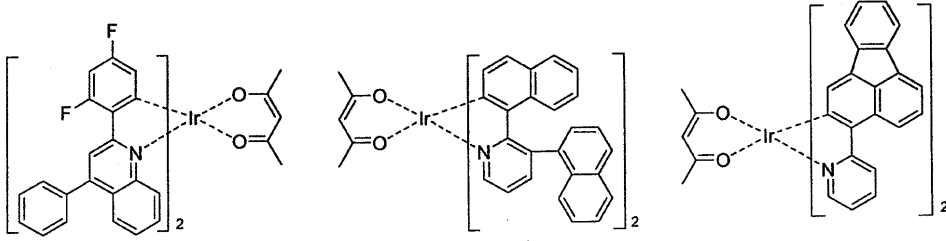
10

20

30

40

【化 5 7】

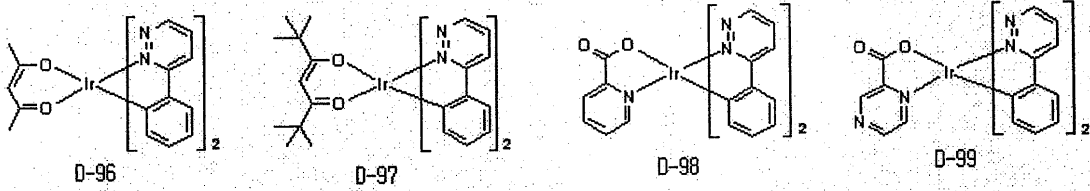


D-93

D-94

D-95

10

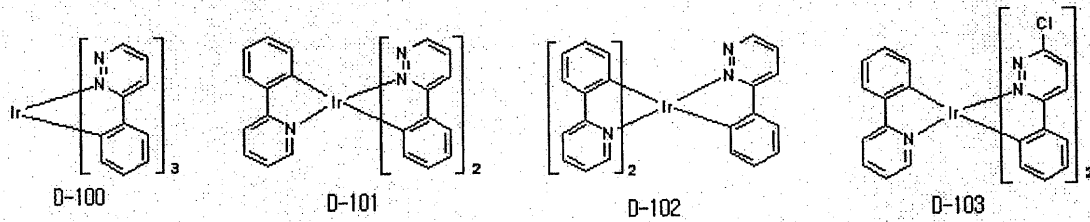


D-96

D-97

D-98

D-99



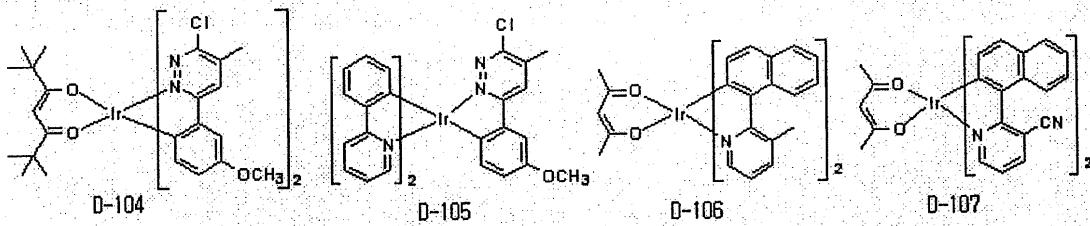
D-100

D-101

D-102

D-103

20

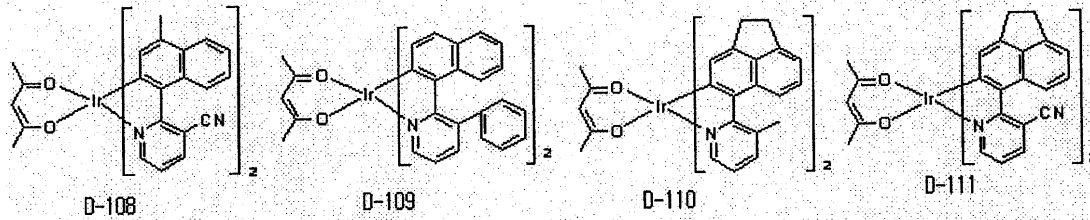


D-104

D-105

D-106

D-107



D-108

D-109

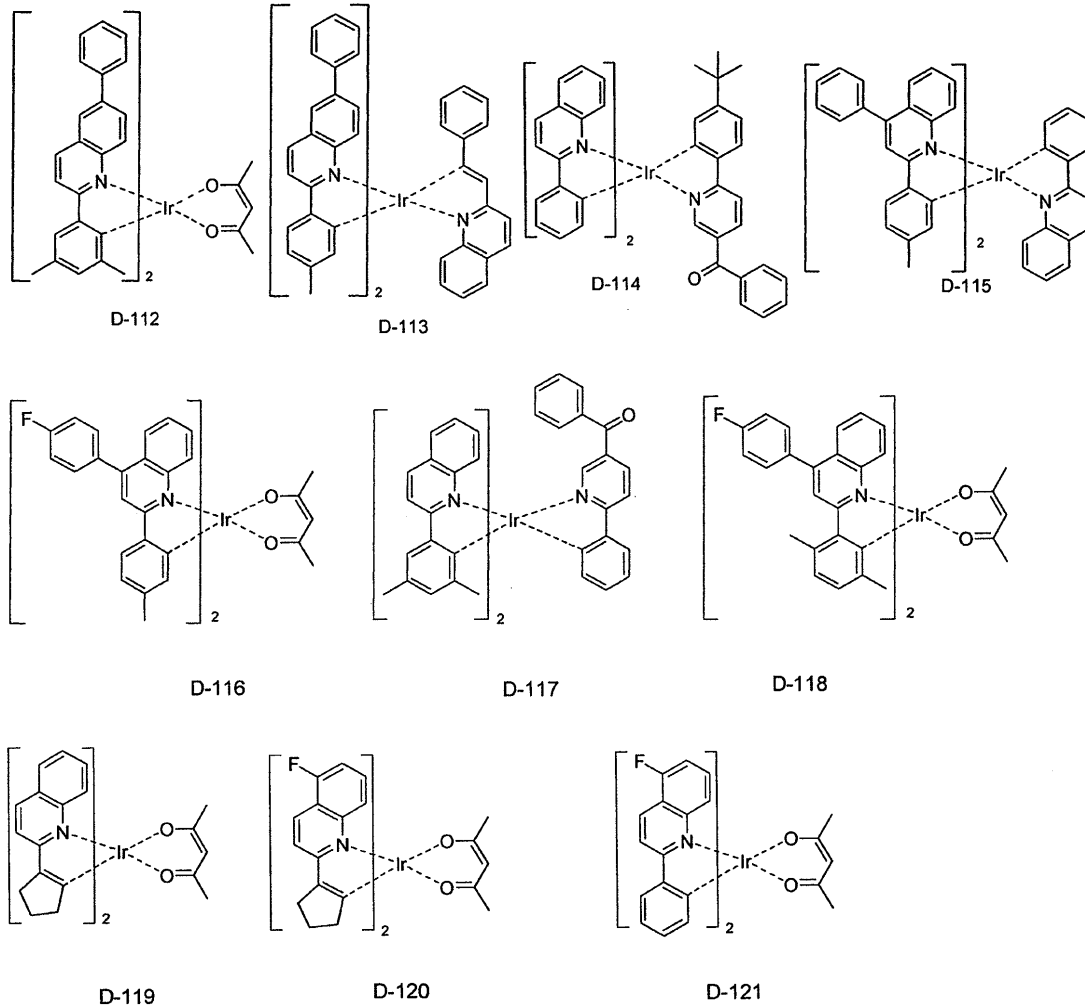
D-110

D-111

30

【 0 0 9 7 】

【化58】



10

20

【0098】

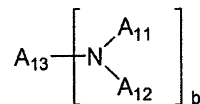
30

本発明のエレクトロルミネセント素子において、化学式1の有機エレクトロルミネセント化合物を含み、且つアリールアミン系化合物または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た1以上の化合物を含むことができ、アリールアミン系化合物またはスチリルアリールアミン系化合物の例として、下記の化学式3の化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0099】

【化59】

化学式3



40

【0100】

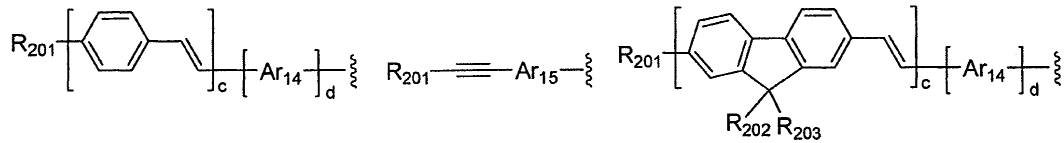
(式中、 Ar_{11} 及び Ar_{12} は、互いに独立して、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、(C6 - C60)アリールアミノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、または(C3 - C60)シクロアルキルであり、 Ar_{11} 及び Ar_{12} は、縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成して、

50

b が 1 である場合、 Ar_{13} は、(C6 - C60) アリールまたは (C4 - C60) ヘテロアリールまたは下記構造から選択される置換基であり、

【0101】

【化60】

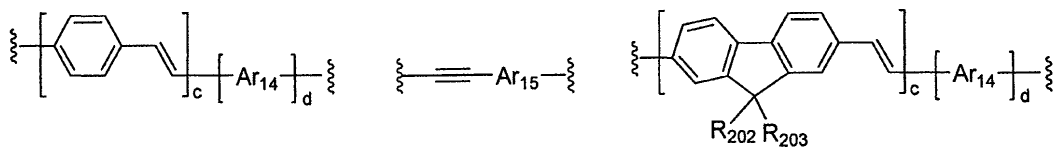


【0102】

b が 2 である場合、 Ar_{13} は、(C6 - C60) アリレン、(C4 - C60) ヘテロアリレンまたは下記構造から選択される置換基であり、

【0103】

【化61】



【0104】

Ar_{14} 及び Ar_{15} は、互いに独立して、(C6 - C60) アリレンまたは (C4 - C60) ヘテロアリレンであり、

$R_{201} \sim R_{203}$ は、互いに独立して、水素、重水素、(C1 - C60) アルキルまたは (C6 - C60) アリールであって、

c は、1 ~ 4 の整数、d は、0 または 1 の整数であり、

前記 Ar_{11} 及び Ar_{12} のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアミノ、アルキルアミノ、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキル、または前記 Ar_{13} のアリール、ヘテロアリール、アリレンまたはヘテロアリレン、または前記 Ar_{14} 及び Ar_{15} のアリレン及びヘテロアリレン、または $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキルまたはアリールは、重水素、ハロゲン、(C1 - C60) アルキル、(C6 - C60) アリール、(C4 - C60) ヘテロアリール、N、O 及び S から選択された 1 以上を含む 5 員または 6 員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60) シクロアルキル、トリ(C1 - C60) アルキルシリル、ジ(C1 - C60) アルキル(C6 - C60) アリールシリル、トリ(C6 - C60) アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60) ビシクロアルキル、(C2 - C60) アルケニル、(C2 - C60) アルキニル、シアノ、(C1 - C60) アルキルアミノ、(C6 - C60) アリールアミノ、(C6 - C60) アル(C1 - C60) アルキル、(C6 - C60) アリールオキシ、(C1 - C60) アルキルオキシ、(C6 - C60) アリールチオ、(C1 - C60) アルキルチオ、(C1 - C60) アルコキシカルボニル、(C1 - C60) アルキルカルボニル、(C6 - C60) アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシからなる群から選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよい。

【0105】

上記アリールアミン系化合物またはスチリルアリールアミン系化合物は、より具体的に下記の化合物で例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

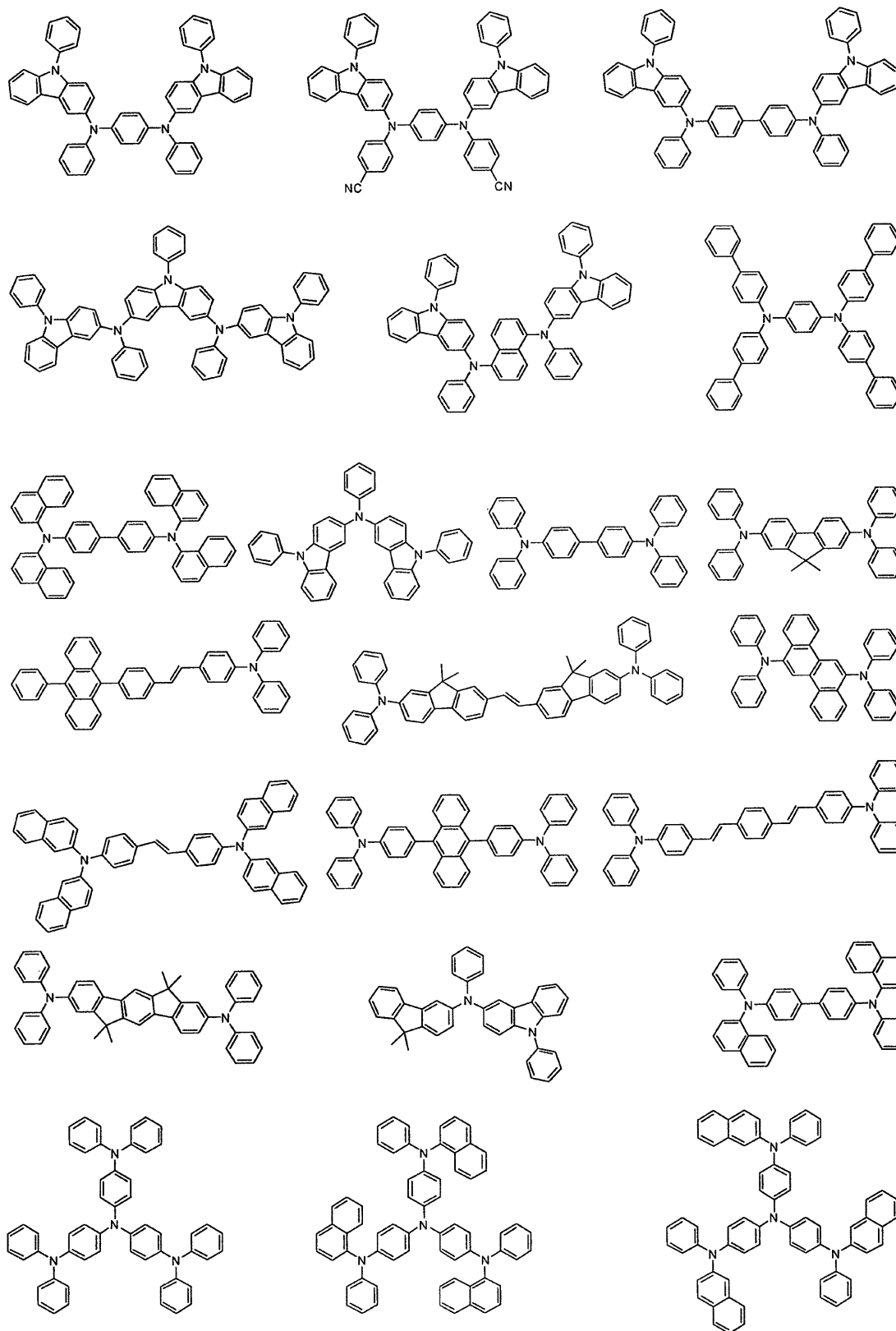
10

20

30

40

【化 6 2】



【0107】

また、本発明の有機エレクトロルミネセント素子において、有機物層に、前記化学式1の有機エレクトロルミネセント化合物の他に、1族、2族、第4周期、及び第5周期遷移金属、ランタン系列金属、並びにd-遷移元素の有機金属からなる群から選択される1以上の金属をさらに含むこともでき、前記有機物層は、発光層と電荷生成層とを同時に含むことができる。

【0108】

本発明の化学式1の化合物を含む有機エレクトロルミネセント素子をサブピクセルとし、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au及びAgからなる群から選択された1以上の金属化合物を含むサブピクセルの1以上を同時に並列にパターンニングした独立発光方式のピクセル構造を有するエレクトロルミネセント素子を具現することもできる。

【0109】

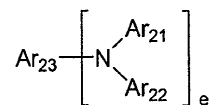
また、前記有機物層に、前記有機エレクトロルミネセント化合物の他に、560nm以下の波長を発光ピークとして有する化合物から選択される1以上を同時に含めて有機ディスプレイを形成することができ、560nm以下の波長を発光ピークとして有する化合物は、下記化学式4~9で例示できるが、これらに限定されるものではない。

10

【0110】

【化63】

化学式4



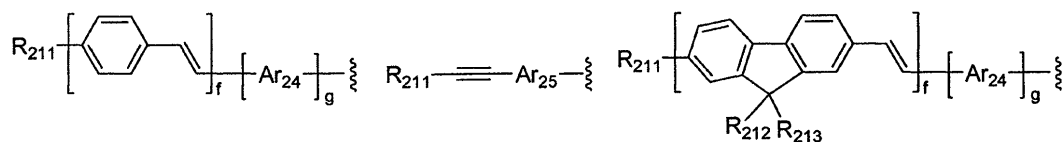
【0111】

(式中、Ar₂₁及びAr₂₂は、互いに独立して、(C1-C60)アルキル、(C6-C60)アリール、(C4-C60)ヘテロアリール、(C6-C60)アリールアミノ、(C1-C60)アルキルアミノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキルまたは(C3-C60)シクロアルキルであり、Ar₂₁及びAr₂₂は、縮合環を含むか含まない(C3-C60)アルキレンまたは(C3-C60)アルケニレンで連結され、脂環式環及び単環または多環の芳香族環を形成して、eが1である場合、Ar₂₃は、(C6-C60)アリールまたは(C4-C60)ヘテロアリールまたは下記構造から選択される置換基であり、

20

【0112】

【化64】



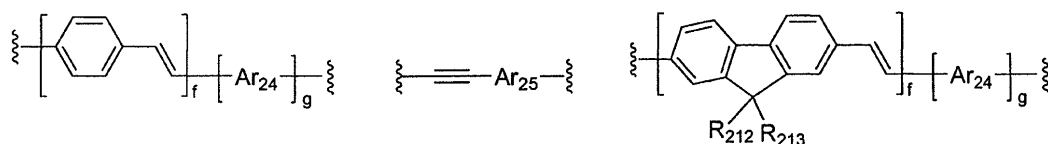
30

【0113】

eが2である場合、Ar₂₃は、(C6-C60)アリレン、(C4-C60)ヘテロアリレンまたは下記構造から選択される置換基であり、

【0114】

【化65】



40

【0115】

Ar₂₄及びAr₂₅は、互いに独立して、(C6-C60)アリレンまたは(C4-C60)ヘテロアリレンであり、

R₂₁₁~R₂₁₃は、互いに独立して、水素、重水素、(C1-C60)アルキルまたは(C6-C60)アリールであって、

fは、1~4の整数、gは、0または1の整数であり、

50

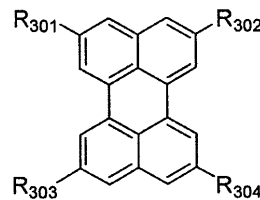
前記 Ar_{21} 及び Ar_{22} のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアミノ、アルキルアミノ、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキル、または前記 Ar_{23} のアリール、ヘテロアリール、アリレンまたはヘテロアリレン、または前記 Ar_{24} 及び Ar_{25} のアリレン及びヘテロアリレン、または $R_{211} \sim R_{213}$ のアルキルまたはアリールは、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリールオキシ、(C1 - C60)アルキルオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルキルチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、(C1 - C60)アルキルカルボニル、(C6 - C60)アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシからなる群から選択される1以上の置換基によりさらに置換されていてもよい。

10

【0116】

【化66】

化学式5



20

【0117】

(式中、 $R_{301} \sim R_{304}$ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、(C1 - C60)アルコキシ、シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリールオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、カルボキシル酸、ニトロ、またはヒドロキシであるが、 $R_{301} \sim R_{304}$ は、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができて、

30

40

前記 $R_{301} \sim R_{304}$ のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールシリル、アルキルシリル、アルキルアミノ、アリールアミノ及び隣接した置換基と縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結されて形成された脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環は、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、(C4 - C60)ヘテロアリール、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、(

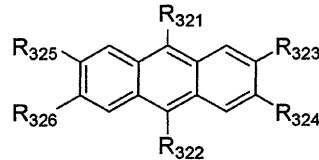
50

C 1 - C 6 0) アルコキシ、シアノ、(C 1 - C 6 0) アルキルアミノ、(C 6 - C 6 0) アリールアミノ、(C 6 - C 6 0) アル(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 6 - C 6 0) アリールオキシ、(C 6 - C 6 0) アリールチオ、(C 1 - C 6 0) アルコキシカルボニル、カルボキシル酸、ニトロ、またはヒドロキシから選択された 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよい)。

【 0 1 1 8 】

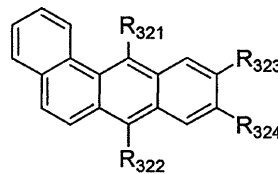
【 化 6 7 】

化学式6



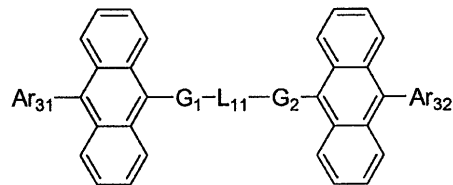
10

化学式7



20

化学式8



【 0 1 1 9 】

(前記化学式 6 ~ 8 において、 R_{321} 及び R_{322} は、互いに独立して、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、N、O 及び S から選択された 1 以上を含む 5 員または 6 員のヘテロシクロアルキルまたは (C 3 - C 6 0) シクロアルキルであり、前記 R_{321} 及び R_{322} のアリールまたはヘテロアリールは、重水素、(C 1 - C 6 0) アルキル、ハロ(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 6 0) アルコキシ、(C 3 - C 6 0) シクロアルキル、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、ハロゲン、シアノ、トリ(C 1 - C 6 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 6 0) アルキル(C 6 - C 6 0) アリールシリルまたはトリ(C 6 - C 6 0) アリールシリルからなる群から選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

30

$R_{323} \sim R_{326}$ は、互いに独立して、水素、重水素、(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 6 0) アルコキシ、ハロゲン、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリール、(C 5 - C 6 0) シクロアルキルまたは (C 6 - C 6 0) アリールであり、前記 $R_{323} \sim R_{326}$ のヘテロアリール、シクロアルキルまたはアリールは、重水素、ハロゲンが置換または非置換の(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 6 0) アルコキシ、(C 3 - C 6 0) シクロアルキル、ハロゲン、シアノ、トリ(C 1 - C 6 0) アルキルシリル、ジ(C 1 - C 6 0) アルキル(C 6 - C 6 0) アリールシリルまたはトリ(C 6 - C 6 0) アリールシリルからなる群から選択される 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

40

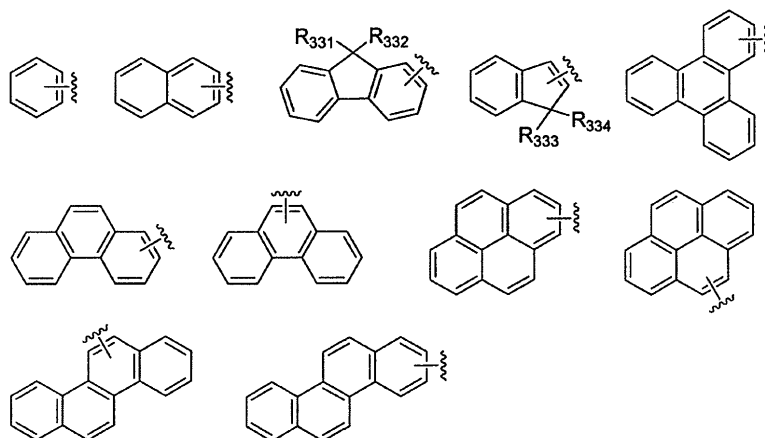
G_1 及び G_2 は、互いに独立して、化学結合であるか、(C 1 - C 6 0) アルキル、(C 1 - C 6 0) アルコキシ、(C 6 - C 6 0) アリール、(C 4 - C 6 0) ヘテロアリールまたはハロゲンから選択された 1 以上が置換または非置換の(C 6 - C 6 0) アリレンであり、

50

Ar₃₁ 及び Ar₃₂ は、(C4 - C60) ヘテロアリールまたは下記構造から選択されるアリールであって、

【0120】

【化68】



10

【0121】

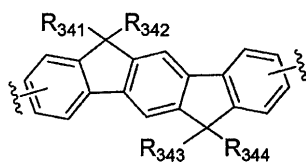
前記 Ar₃₁ 及び Ar₃₂ のアリールまたはヘテロアリールは、重水素、(C1 - C60) アルキル、(C1 - C60) アルコキシ、(C6 - C60) アリールまたは (C4 - C60) ヘテロアリールから選択された1以上の置換基により置換されていてもよく、

20

L₁₁ は、(C6 - C60) アリレン、(C4 - C60) ヘテロアリレンまたは下記構造の化合物であり、

【0122】

【化69】



30

【0123】

前記 L₁₁ のアリレンまたはヘテロアリレンは、重水素、(C1 - C60) アルキル、(C1 - C60) アルコキシ、(C6 - C60) アリール、(C4 - C60) ヘテロアリールまたはハロゲンから選択された1以上の置換基により置換されていてもよく、

R₃₃₁ ~ R₃₃₄ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60) アルキルまたは (C6 - C60) アリールであるか、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない (C3 - C60) アルキレンまたは (C3 - C60) アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができて、

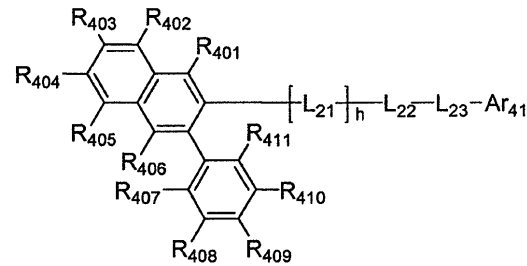
R₃₄₁ ~ R₃₄₄ は、互いに独立して、水素、重水素、(C1 - C60) アルキル、(C1 - C60) アルコキシ、(C6 - C60) アリール、(C4 - C60) ヘテロアリールまたはハロゲンであるか、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない (C3 - C60) アルキレンまたは (C3 - C60) アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができる。))

40

【0124】

【化70】

化学式9



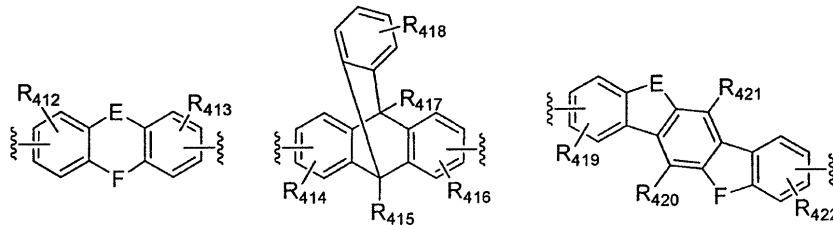
10

【0125】

(式中、 L_{21} は、(C6 - C60)アリレン、またはN、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリレンであるか、下記構造から選択される2価基であり、

【0126】

【化71】



20

【0127】

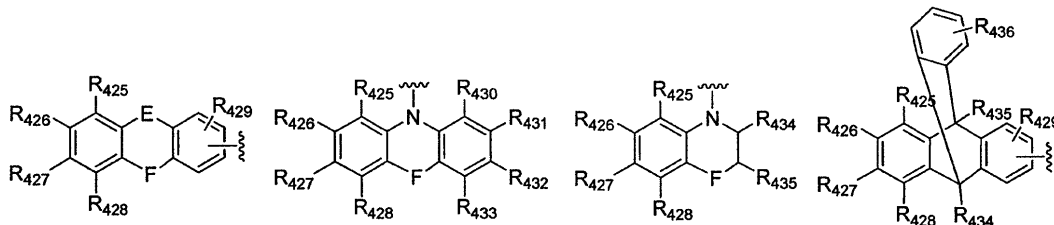
L_{22} 及び L_{23} は、互いに独立して、化学結合であるか、(C1 - C60)アルキレンオキシ、(C1 - C60)アルキレンチオ、(C6 - C60)アリレンオキシ、(C6 - C60)アリレンチオ、(C6 - C60)アリレン、またはN、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリレンであり、

Ar_{41} は、 $NR_{423}R_{424}$ 、(C6 - C60)アリール、N、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリール、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、アダマンチル、(C7 - C60)ビスシクロアルキルであるか、下記構造から選択される置換基であり、

30

【0128】

【化72】



40

【0129】

$R_{401} \sim R_{411}$ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、N、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ビスシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、

50

シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C1 - C60)アルキルオキシ、(C1 - C60)アルキルチオ、(C6 - C60)アリールオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、(C1 - C60)アルキルカルボニル、(C6 - C60)アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシであるか、 $R_{401} \sim R_{411}$ は、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができ、

$R_{412} \sim R_{422}$ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、N、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C1 - C60)アルキルオキシ、(C1 - C60)アルキルチオ、(C6 - C60)アリールオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、(C1 - C60)アルキルカルボニル、(C6 - C60)アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシであるか、 $R_{412} \sim R_{422}$ は、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができ、

R_{423} 及び R_{424} は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、N、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C1 - C60)アルキルオキシ、(C1 - C60)アルキルチオ、(C6 - C60)アリールオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、(C1 - C60)アルキルカルボニル、(C6 - C60)アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシであるか、 R_{423} と R_{424} は、縮合環を含むか含まない(C3 - C60)アルキレンまたは(C3 - C60)アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができ、

$R_{425} \sim R_{436}$ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C1 - C60)アルキル、(C6 - C60)アリール、N、O及びSから選択された1以上を含む(C3 - C60)ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O及びSから選択された1以上を含む5員または6員のヘテロシクロアルキル、(C3 - C60)シクロアルキル、トリ(C1 - C60)アルキルシリル、ジ(C1 - C60)アルキル(C6 - C60)アリールシリル、トリ(C6 - C60)アリールシリル、アダマンチル、(C7 - C60)ピシクロアルキル、(C2 - C60)アルケニル、(C2 - C60)アルキニル、シアノ、(C1 - C60)アルキルアミノ、(C6 - C60)アリールアミノ、(C6 - C60)アル(C1 - C60)アルキル、(C1 - C60)アルキルオキシ、(C1 - C60)アルキルチオ、(C6 - C60)アリールオキシ、(C6 - C60)アリールチオ、(C1 - C60)アルコキシカルボニル、(C1 - C60)アルキルカルボニル、(C6 - C60)アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシであるか、R

10

20

30

40

50

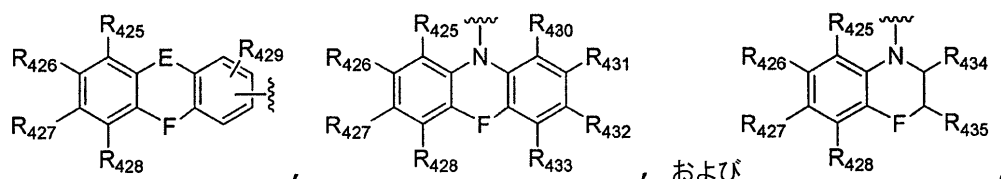
4₂₅ ~ R₄₃₆ は、隣接した置換基と縮合環を含むか含まない (C₃ - C₆₀) アルキレンまたは (C₃ - C₆₀) アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができ、

E 及び F は、互いに独立して、化学結合であるか、 - (C R₄₃₇ R₄₃₂)_i -、 - N (R₄₃₃) -、 - S -、 - O -、 - Si (R₄₃₄) (R₄₃₅) -、 - P (R₄₃₆) -、 - C (=O) -、 - B (R₄₃₇) -、 - In (R₄₃₈) -、 - Se -、 - Ge (R₄₃₉) (R₄₄₀) -、 - Sn (R₄₄₁) (R₄₄₂) -、 - Ga (R₄₄₃) - または - (R₄₄₄) C = C (R₄₄₅) - であり、

R₄₃₇ ~ R₄₄₅ は、互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン、(C₁ - C₆₀) アルキル、(C₆ - C₆₀) アリール、N、O 及び S から選択された 1 以上を含む (C₃ - C₆₀) ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O 及び S から選択された 1 以上を含む 5 員または 6 員のヘテロシクロアルキル、(C₃ - C₆₀) シクロアルキル、トリ (C₁ - C₆₀) アルキルシリル、ジ (C₁ - C₆₀) アルキル (C₆ - C₆₀) アリールシリル、トリ (C₆ - C₆₀) アリールシリル、アダマンチル、(C₇ - C₆₀) ビシクロアルキル、(C₂ - C₆₀) アルケニル、(C₂ - C₆₀) アルキニル、シアノ、(C₁ - C₆₀) アルキルアミノ、(C₆ - C₆₀) アリールアミノ、(C₆ - C₆₀) アル (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₁ - C₆₀) アルキルオキシ、(C₁ - C₆₀) アルキルチオ、(C₆ - C₆₀) アリールオキシ、(C₆ - C₆₀) アリールチオ、(C₁ - C₆₀) アルコキシカルボニル、(C₁ - C₆₀) アルキルカルボニル、(C₆ - C₆₀) アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロまたはヒドロキシであるか、R₄₃₁ と R₄₃₂、R₄₃₄ と R₄₃₅、R₄₃₉ と R₄₄₀、R₄₄₁ と R₄₄₂、及び R₄₄₄ と R₄₄₅ は、縮合環を含むか含まない (C₃ - C₆₀) アルキレンまたは (C₃ - C₆₀) アルケニレンで連結され、脂環式環または単環もしくは多環の芳香族環を形成することができ、

L₂₁ ~ L₂₃ のアリレンまたはヘテロアリレン、Ar₄₁ のアリールまたはヘテロアリール、R₄₀₁ ~ R₄₁₁、R₄₁₂ ~ R₄₂₂、R₄₂₃、R₄₂₄、R₄₂₅ ~ R₄₃₆、R₄₃₇ ~ R₄₄₅ のアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロシクロアルキル、シクロアルキル、トリアルキルシリル、ジアルキルアリールシリル、トリアリールシリル、アルケニル、アルキニル、アルキルアミノまたはアリールアミノは、互いに独立して、重水素、ハロゲン、(C₁ - C₆₀) アルキル、ハロ (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₆ - C₆₀) アリール、(C₆ - C₆₀) アリール置換または非置換の N、O 及び S から選択された 1 以上を含む (C₃ - C₆₀) ヘテロアリール、モルフォリノ、チオモルフォリノ、N、O 及び S から選択された 1 以上を含む 5 員または 6 員のヘテロシクロアルキル、(C₃ - C₆₀) シクロアルキル、トリ (C₁ - C₆₀) アルキルシリル、ジ (C₁ - C₆₀) アルキル (C₆ - C₆₀) アリールシリル、トリ (C₆ - C₆₀) アリールシリル、アダマンチル、(C₇ - C₆₀) ビシクロアルキル、(C₂ - C₆₀) アルケニル、(C₂ - C₆₀) アルキニル、シアノ、(C₁ - C₆₀) アルキルアミノ、(C₆ - C₆₀) アリールアミノ、(C₆ - C₆₀) アル (C₁ - C₆₀) アルキル、(C₁ - C₆₀) アルキルオキシ、(C₁ - C₆₀) アルキルチオ、(C₆ - C₆₀) アリールオキシ、(C₆ - C₆₀) アリールチオ、(C₁ - C₆₀) アルコキシカルボニル、(C₁ - C₆₀) アルキルカルボニル、(C₆ - C₆₀) アリールカルボニル、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシ、

【化 7 3】



から選ばれた 1 以上の置換基によりさらに置換されていてもよく、

h は、1 ~ 4 の整数であって、

10

20

30

40

50

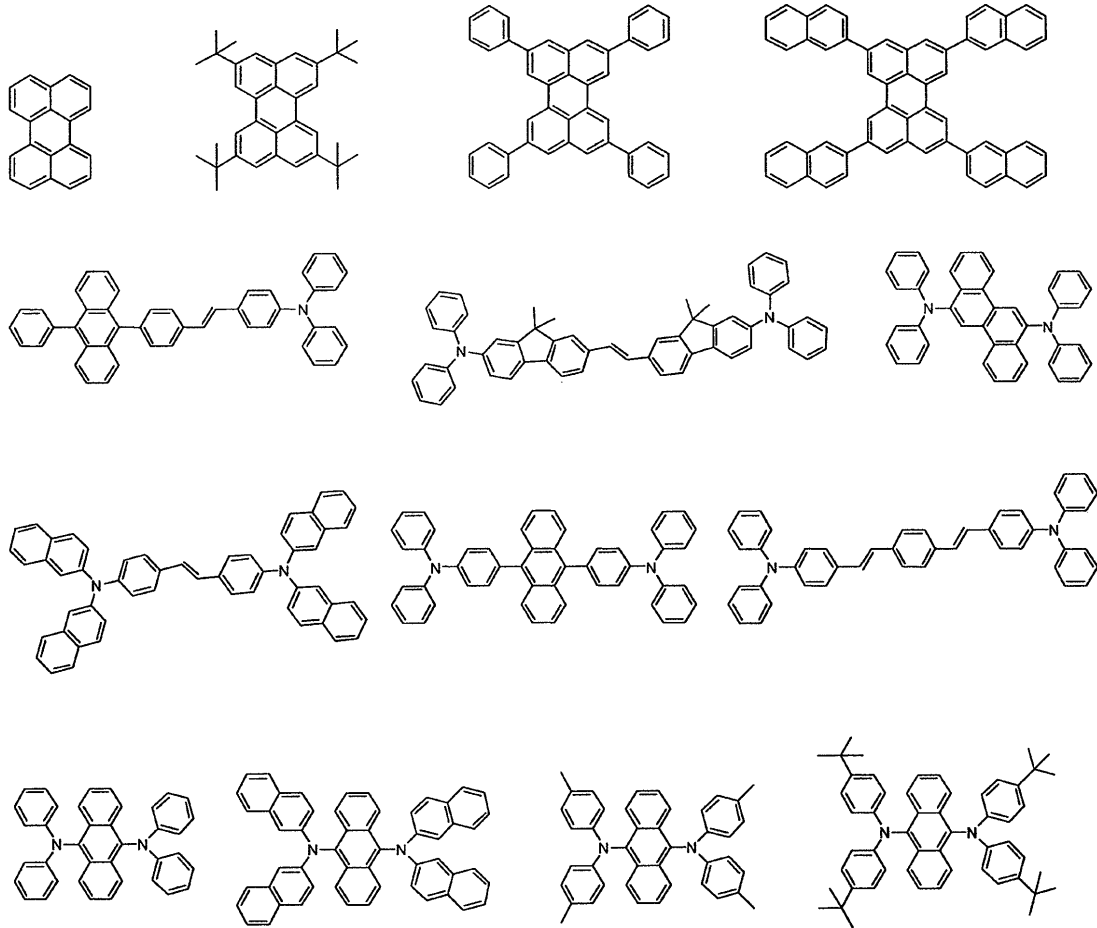
i は、1 ~ 4 の整数である。)

【0130】

前記560nm以下の波長を発光ピークとして有する化合物は、下記化合物で例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0131】

【化74】



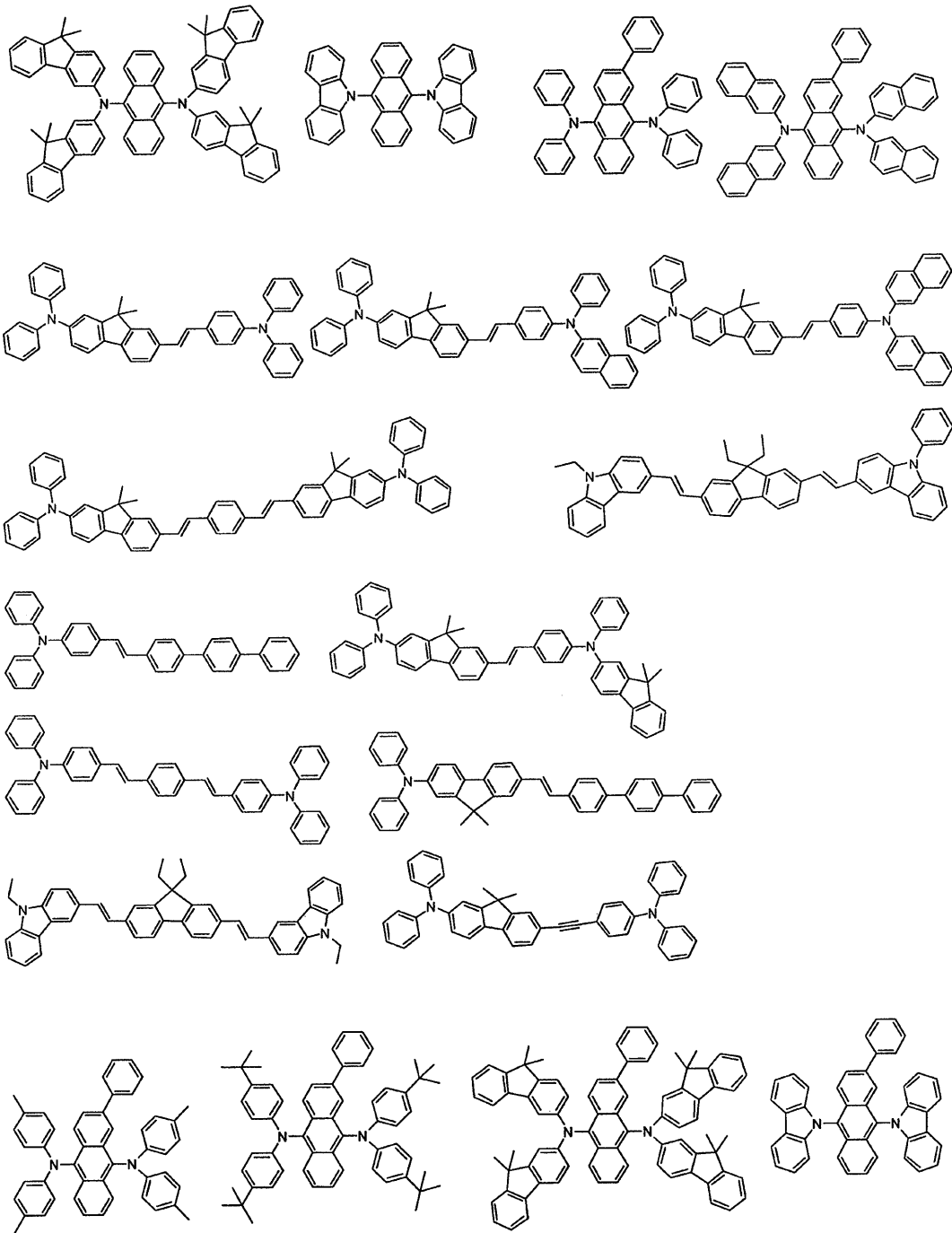
10

20

30

【0132】

【化 7 5】



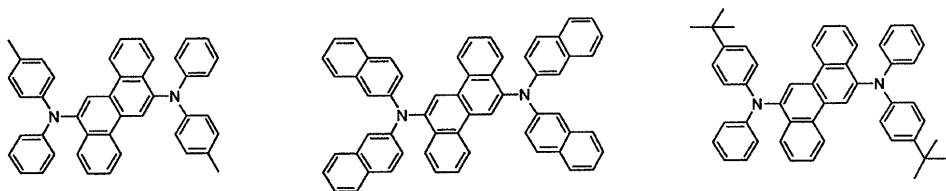
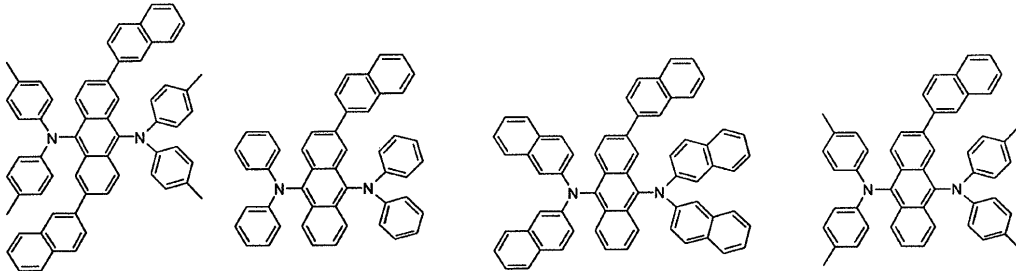
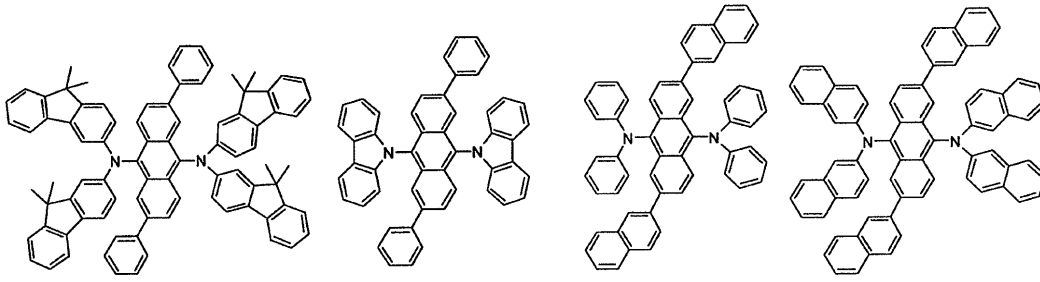
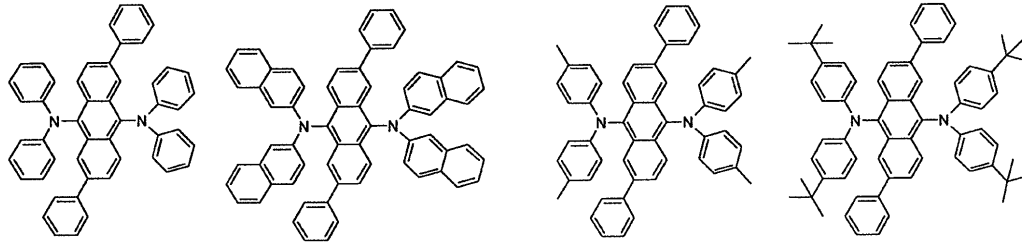
10

20

30

【 0 1 3 3】

【化 7 6】



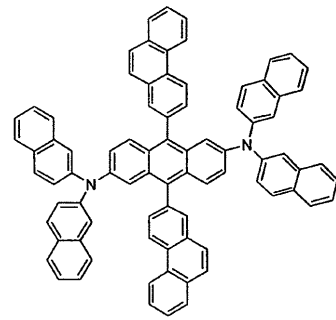
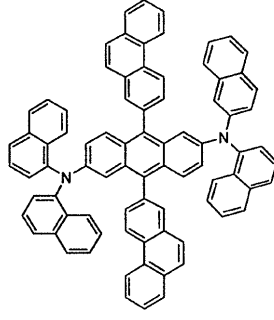
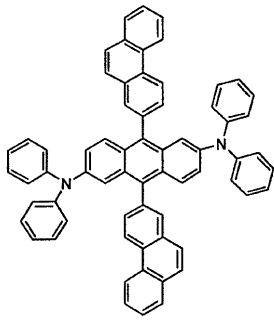
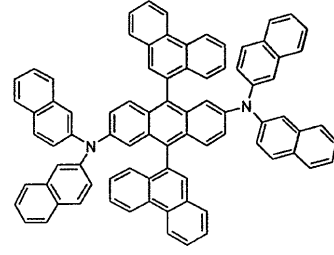
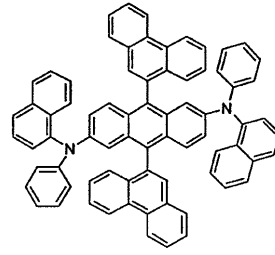
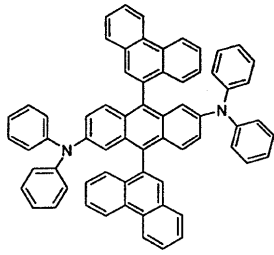
10

20

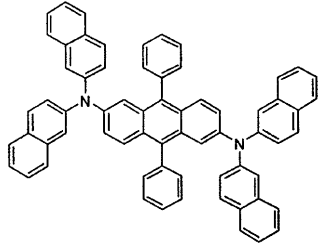
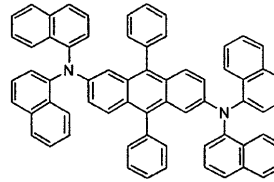
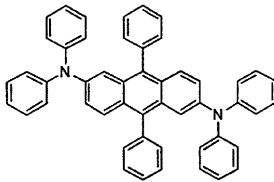
30

【 0 1 3 4】

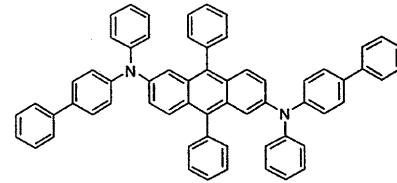
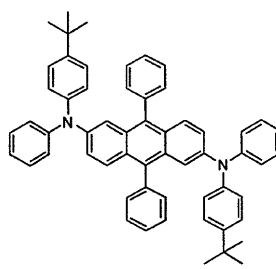
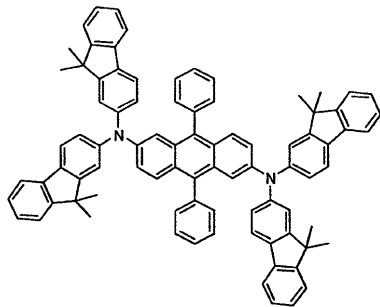
【化 7 7】



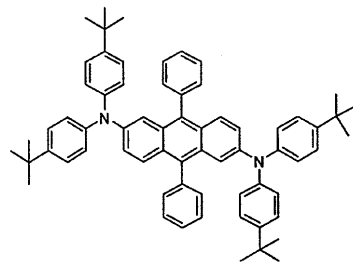
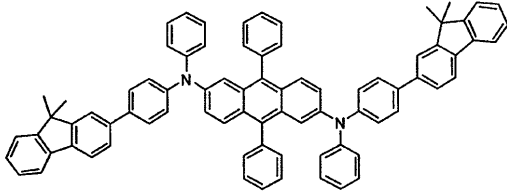
10



20



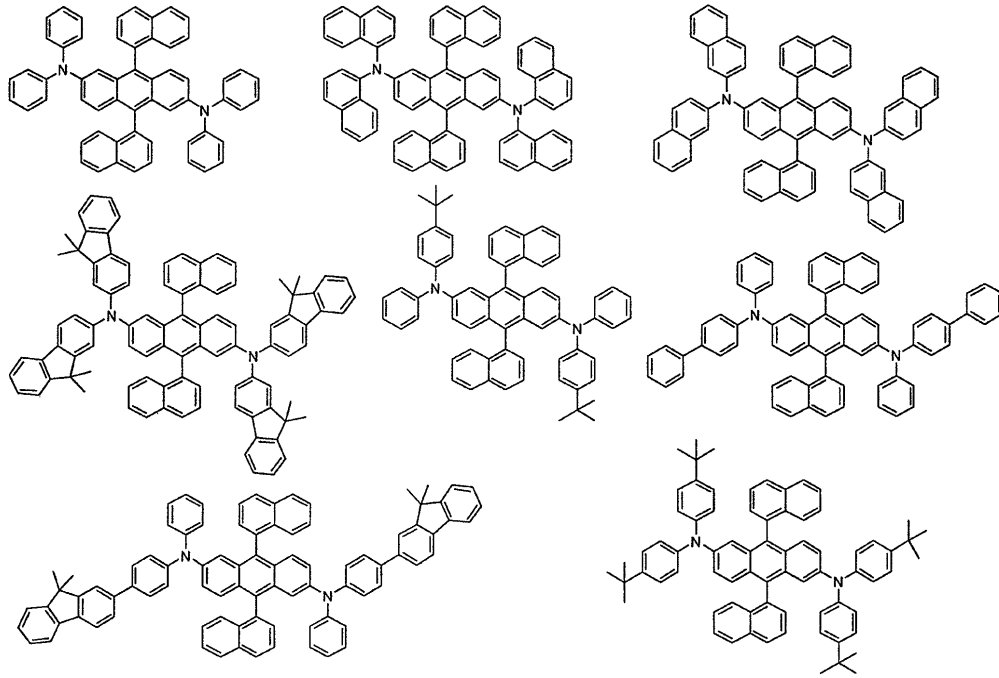
30



【 0 1 3 5】

40

【化 7 8】

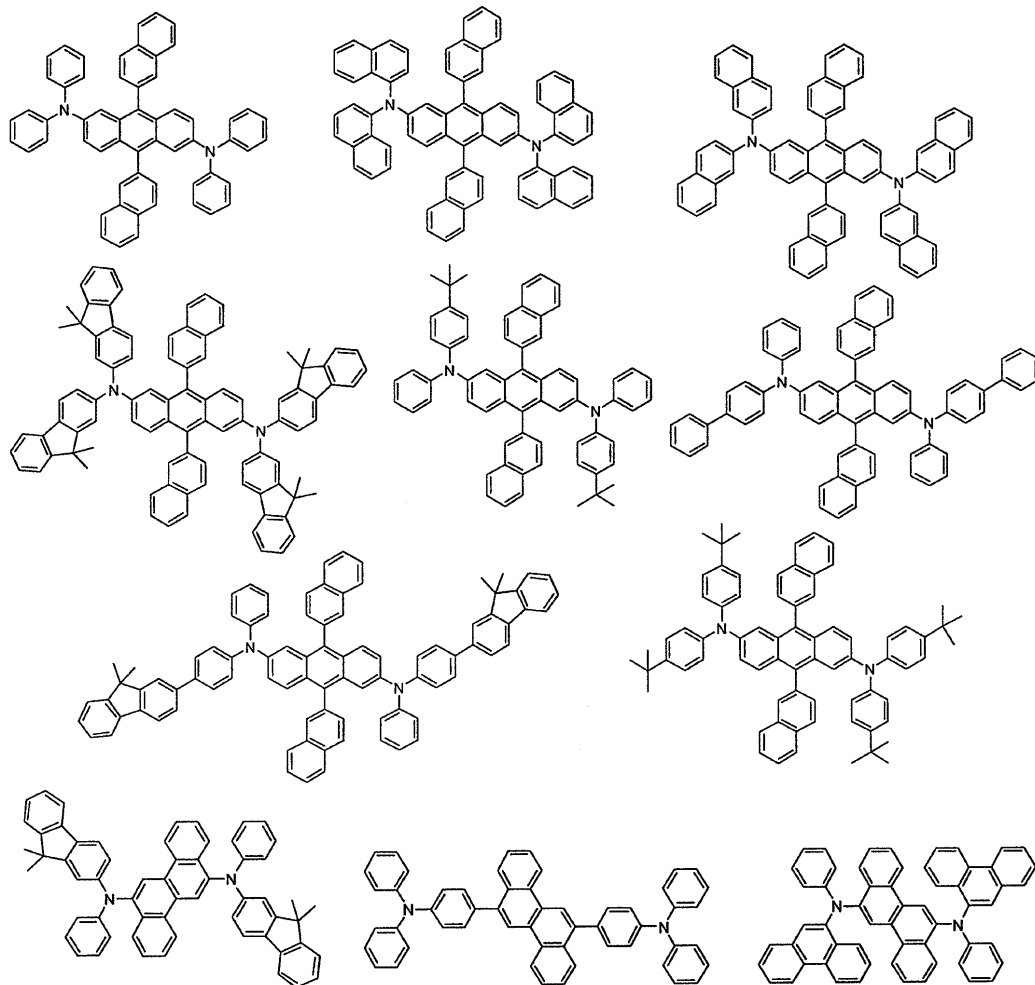


10

20

【 0 1 3 6】

【化 7 9】



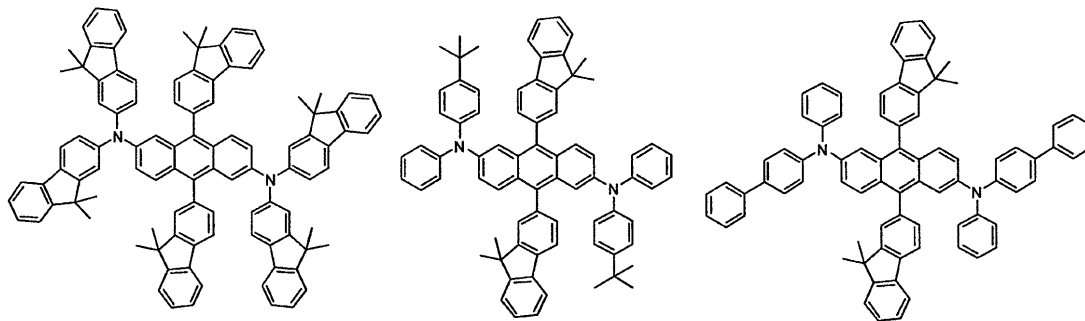
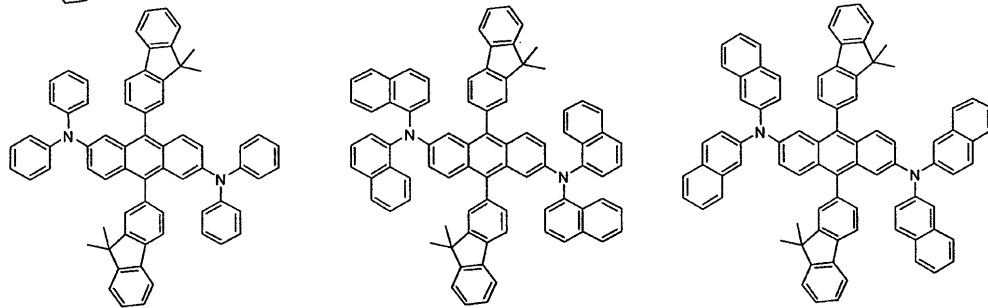
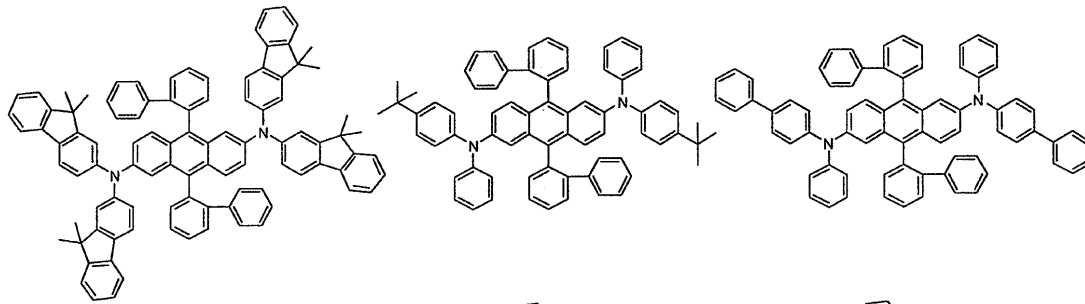
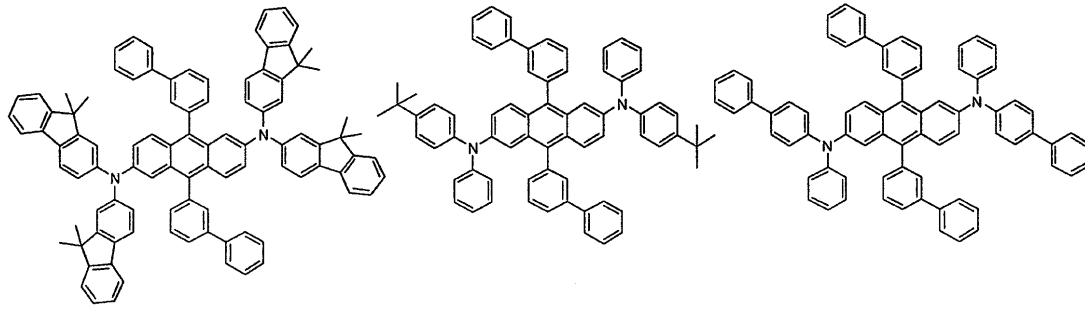
30

40

【 0 1 3 7】

50

【化 8 0】



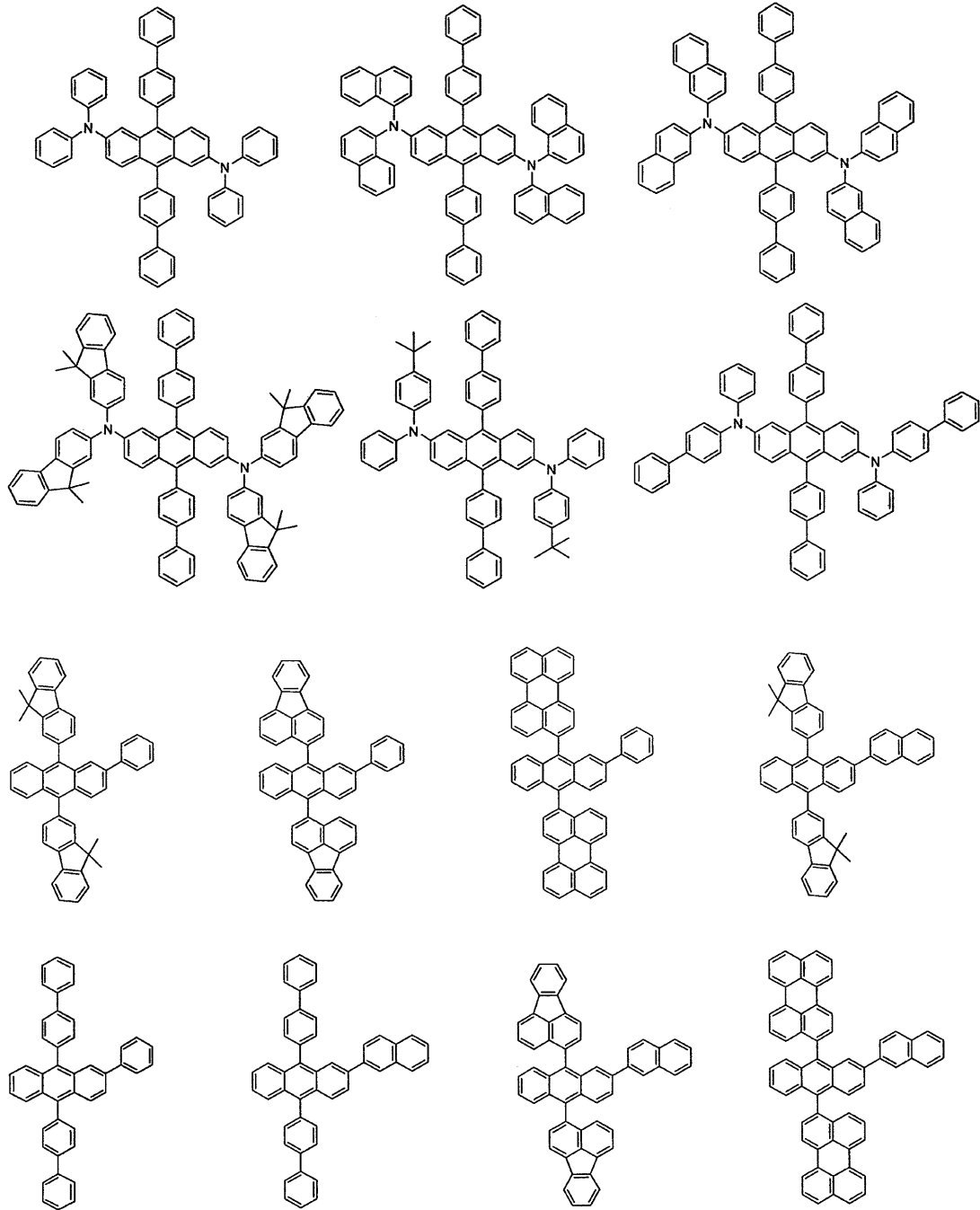
10

20

30

【 0 1 3 8】

【化 8 1】



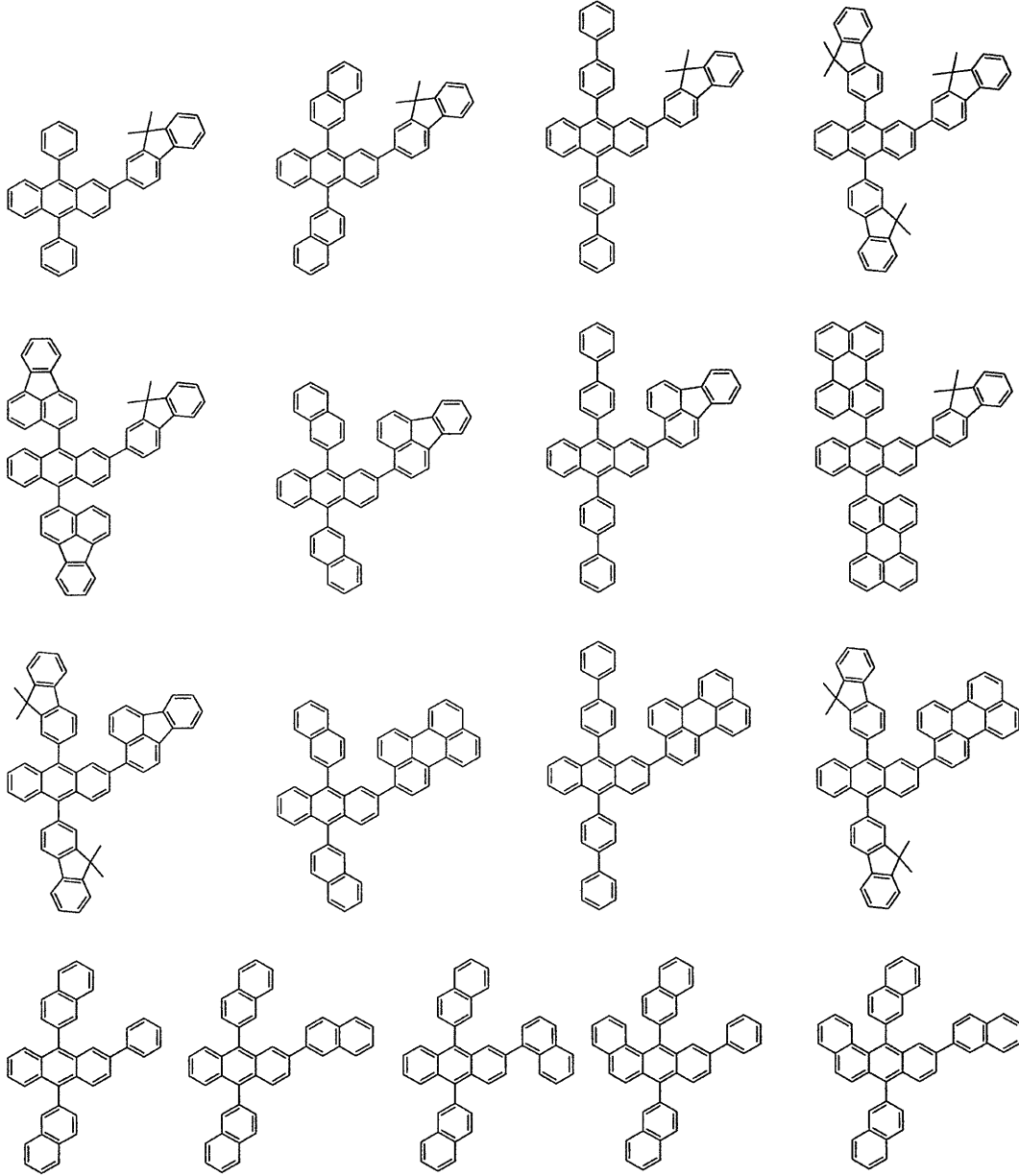
10

20

30

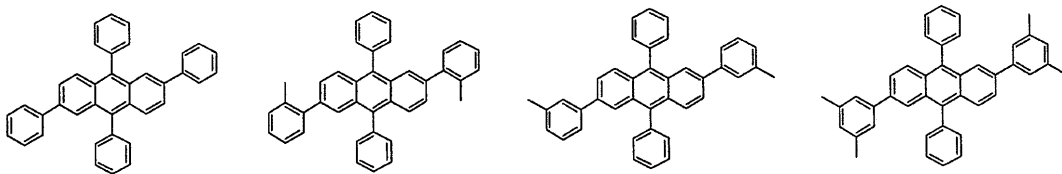
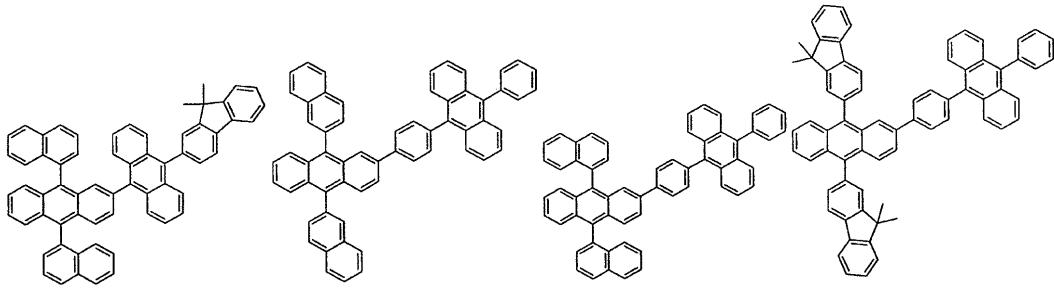
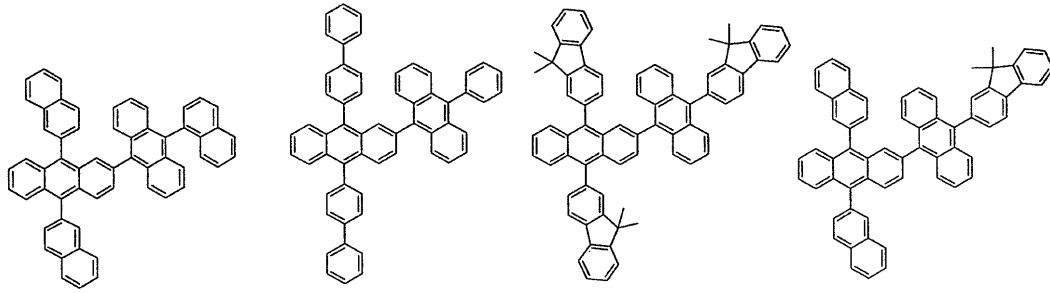
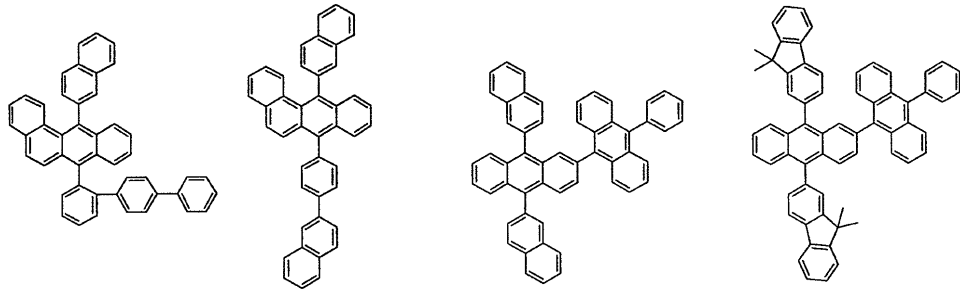
【 0 1 3 9 】

【化 8 2】



【 0 1 4 0 】

【化 8 4】



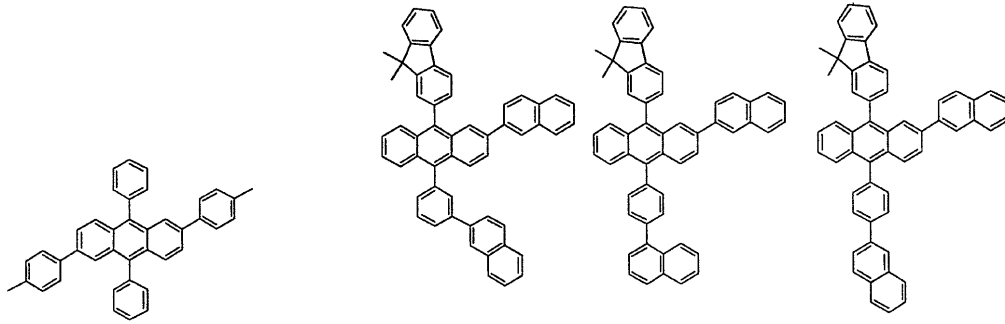
10

20

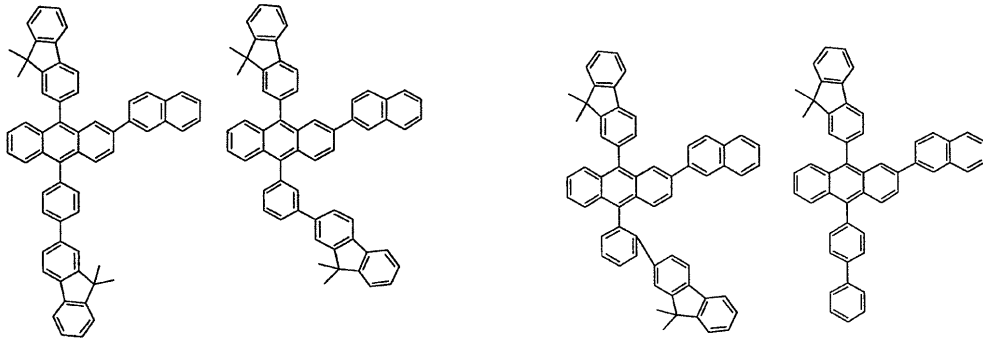
30

【 0 1 4 2 】

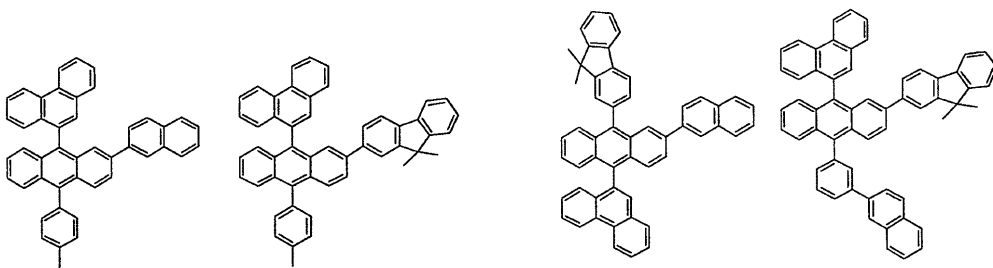
【化 8 5】



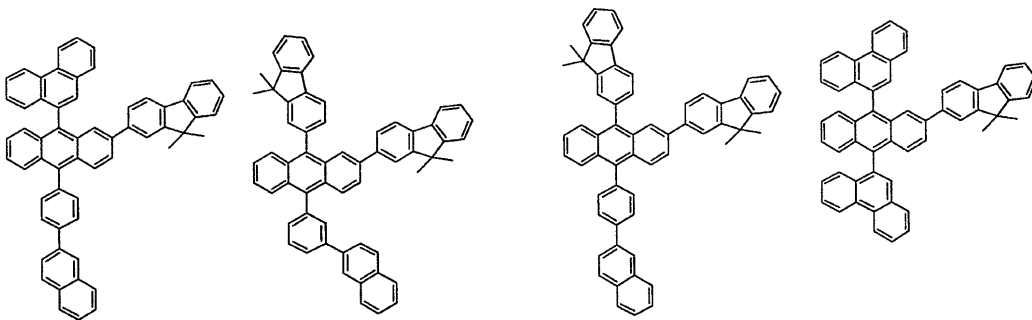
10



20



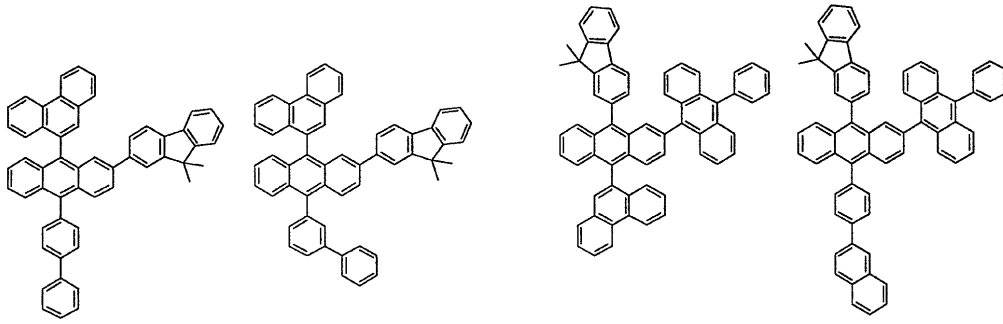
30



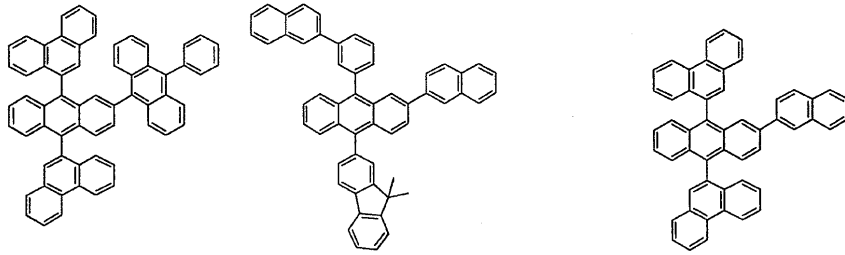
40

【 0 1 4 3 】

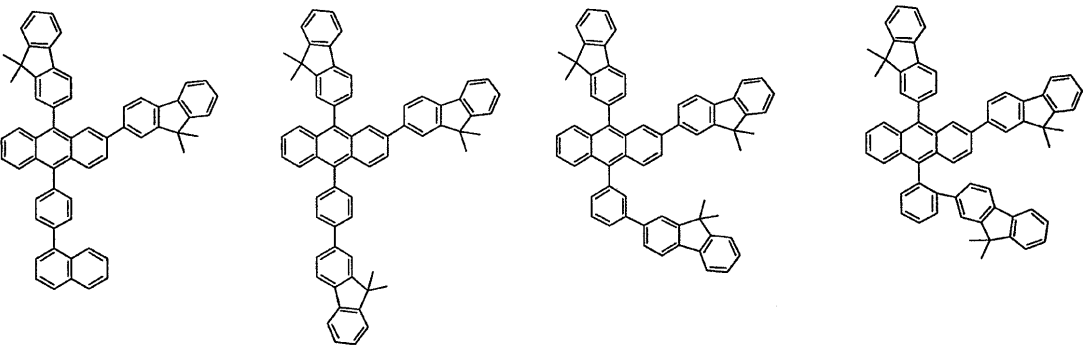
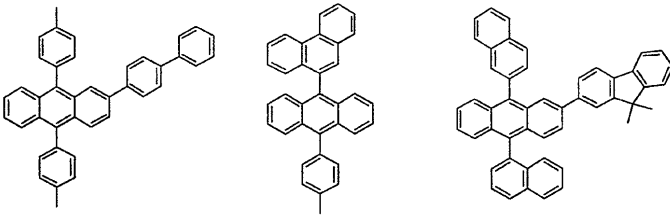
【化 8 6】



10



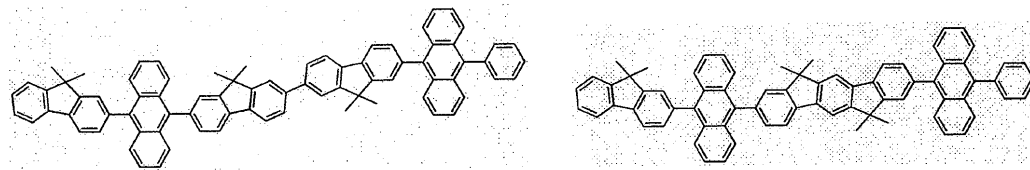
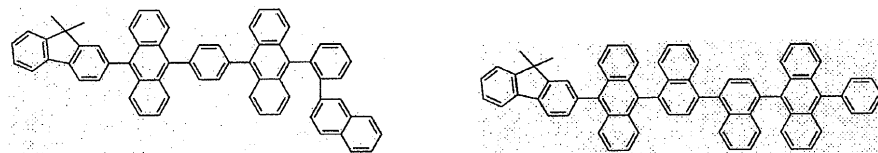
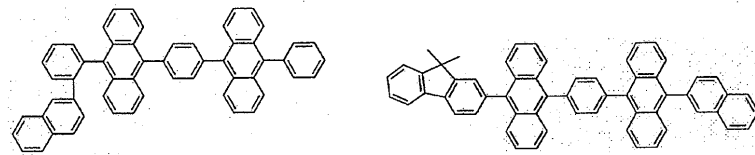
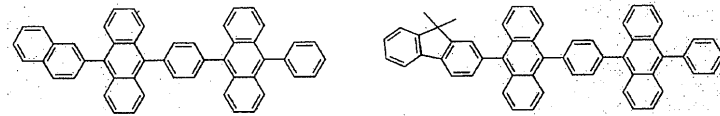
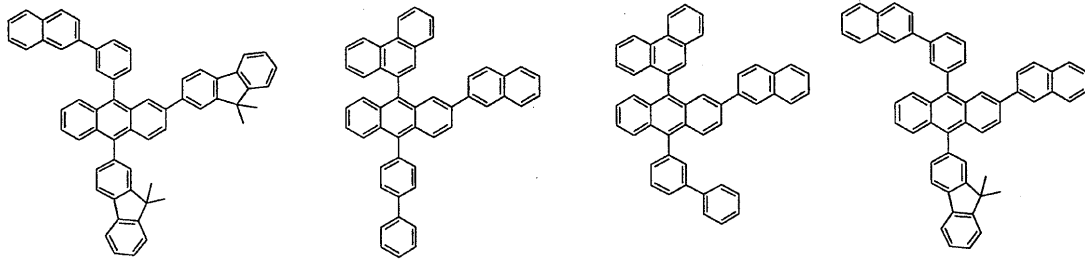
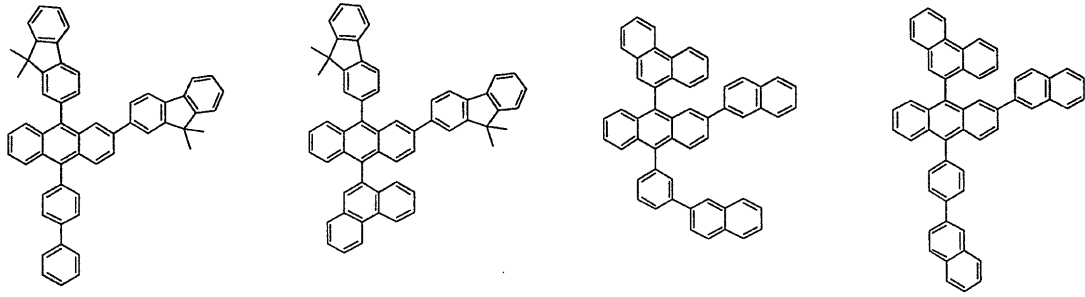
20



30

【 0 1 4 4 】

【化 8 7】



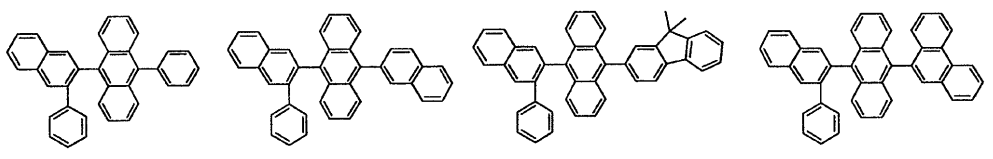
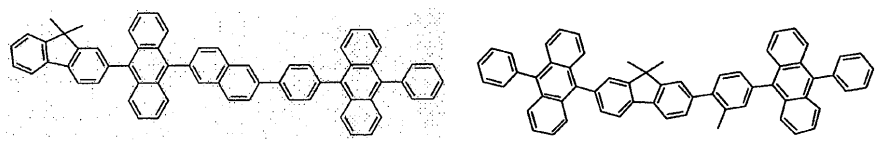
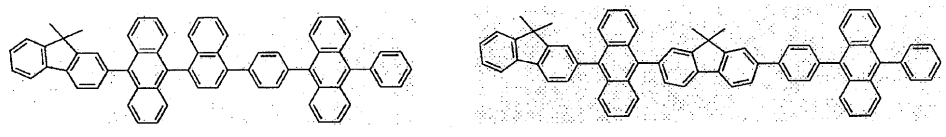
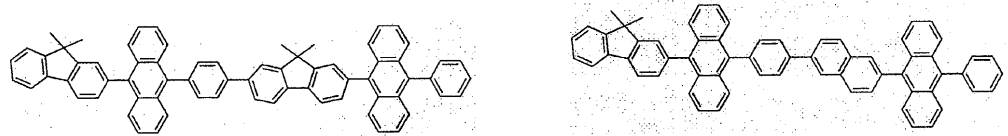
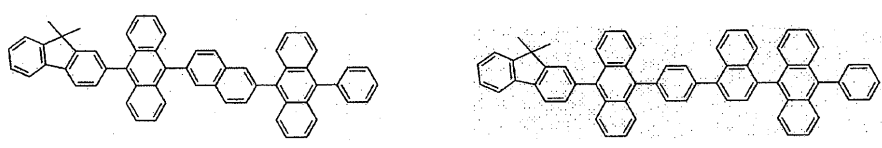
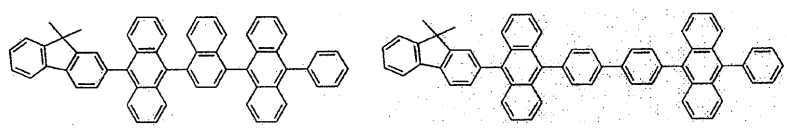
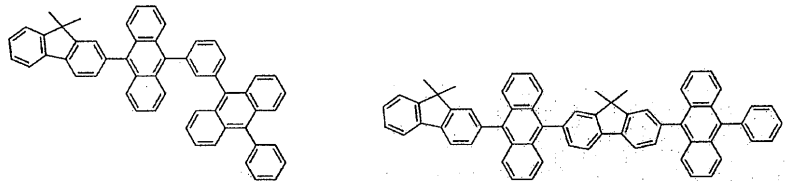
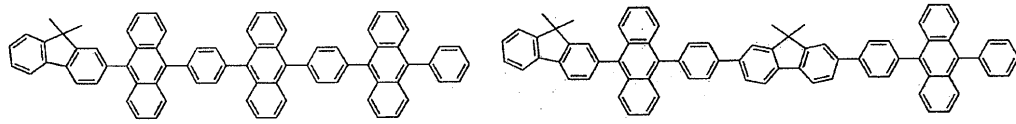
10

20

30

【 0 1 4 5 】

【化 8 8】



10

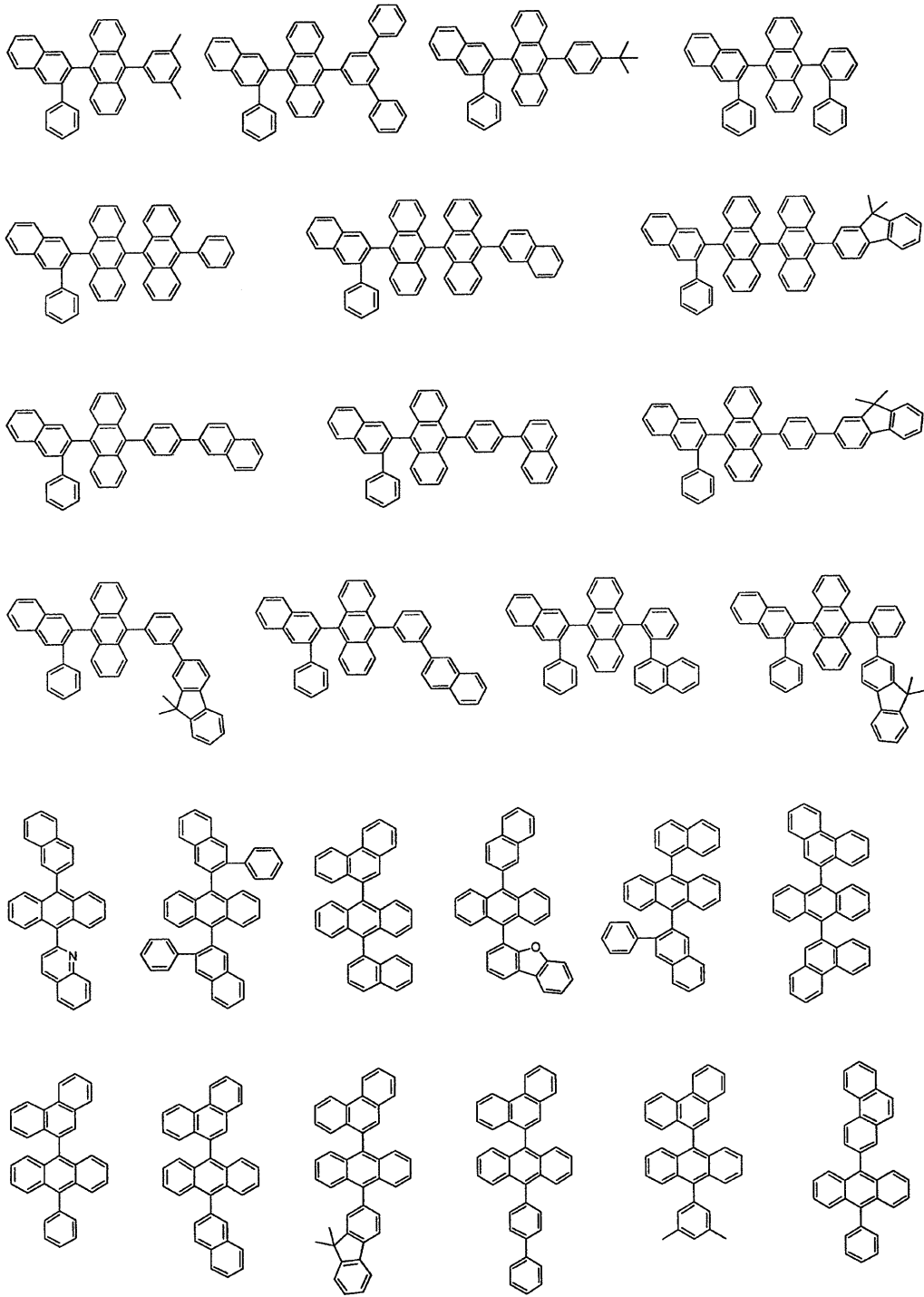
20

30

40

【 0 1 4 6】

【化 8 9】



10

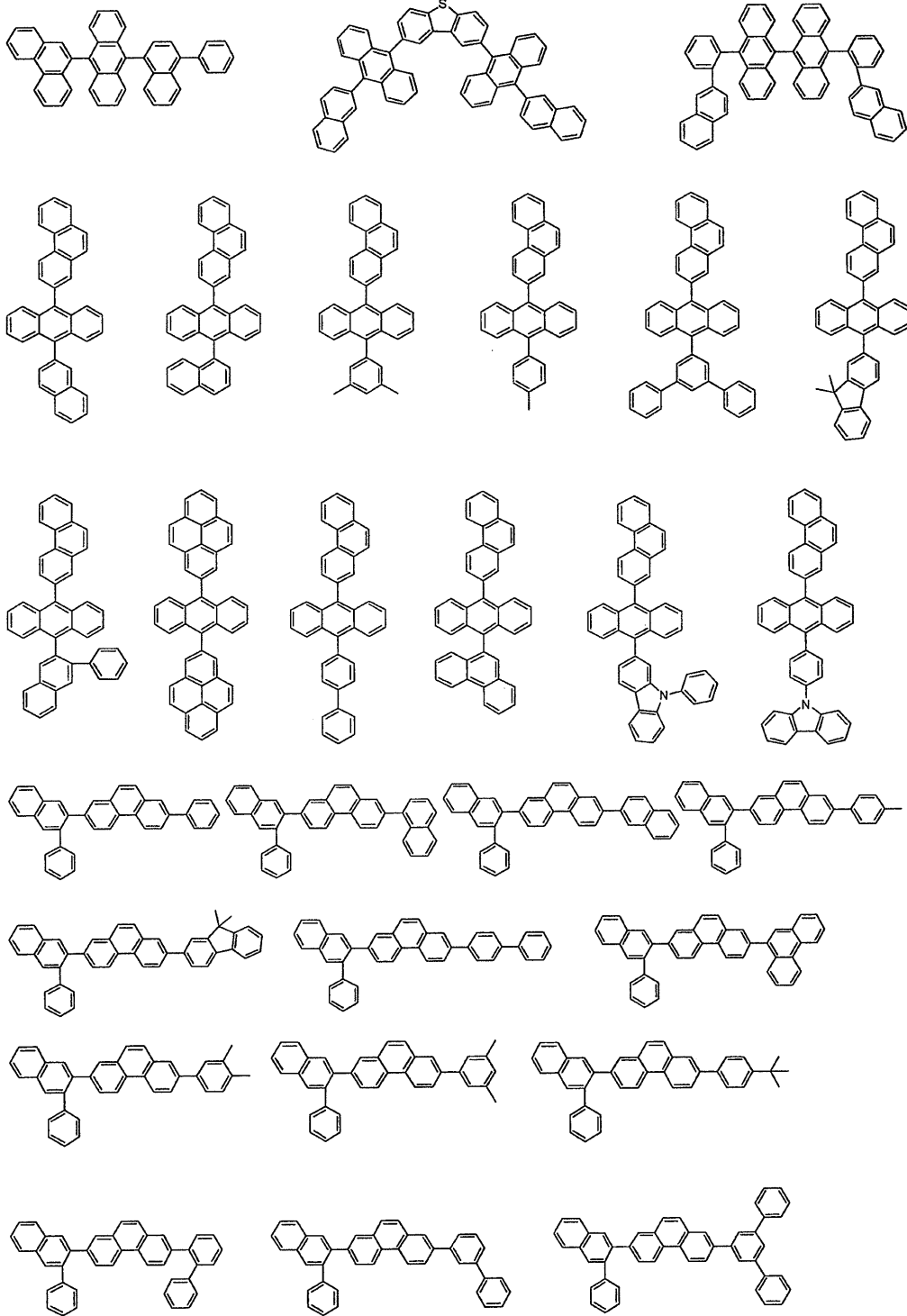
20

30

40

【 0 1 4 7 】

【化 9 0】



10

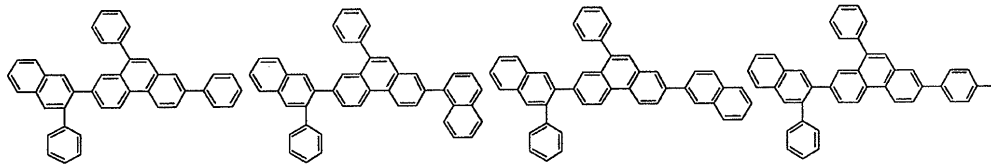
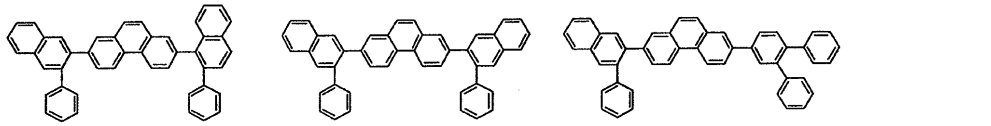
20

30

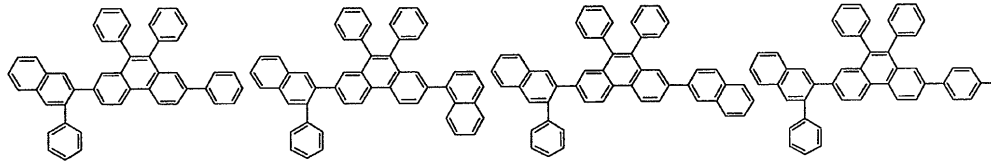
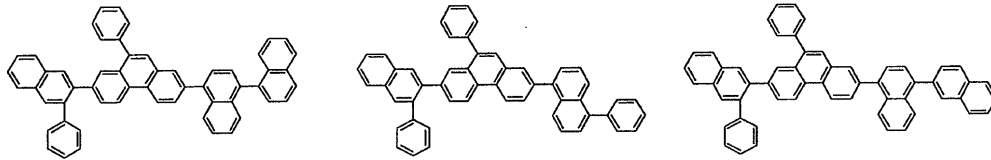
40

【 0 1 4 8】

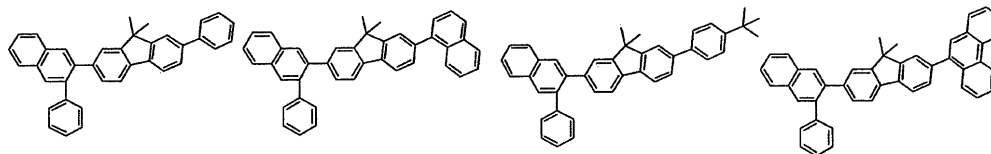
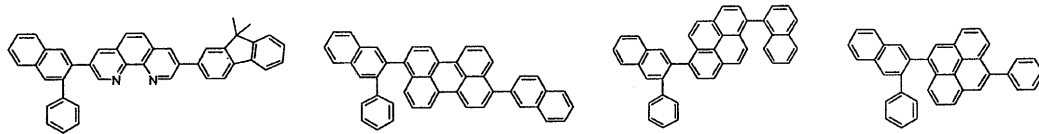
【化 9 1】



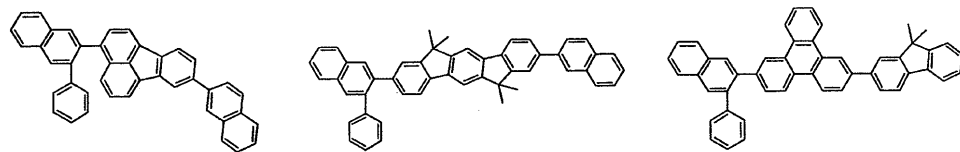
10



20

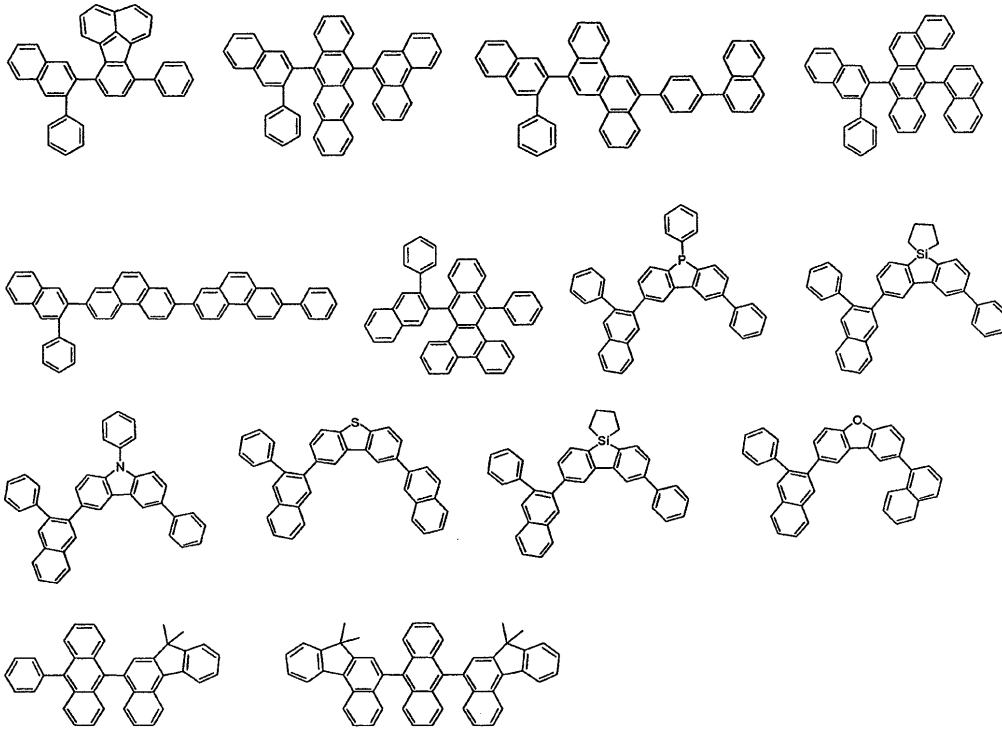


30



【 0 1 4 9 】

【化 9 2】



10

20

【0150】

本発明の有機エレクトロルミネセント素子において、一对の電極の少なくとも一方の内側表面に、カルコゲナイド (chalcogenide) 層、ハロゲン化金属層、及び金属酸化物層からなる群から選択される一層 (以下、これらを '表面層' という) 以上を配置することが好ましい。具体的に、発光媒体層側の陽極表面に珪素及びアルミニウムの金属のカルコゲナイド (酸化物を含む) 層を、また発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層または金属酸化物層を配置することが好ましい。これにより、駆動の安定化が得られる。

30

【0151】

前記カルコゲナイドとしては、例えば、 SiO_x ($1 < x < 2$)、 AlO_x ($1 < x < 1.5$)、 $SiON$ 、 $SiAlON$ などが好ましく挙げられて、ハロゲン化金属としては、例えば、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば、 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などが好ましく挙げられる。

【0152】

また、本発明の有機エレクトロルミネセント素子において、このように制作された一对の電極の少なくとも一方の表面に、電子伝達化合物と還元性ドーパント (dopant) との混合領域、または正孔伝達化合物と酸化性ドーパントとの混合領域を配置することも好ましい。このような方式により、電子伝達化合物がアニオンに還元されるため、混合領域から発光媒体に電子を注入及び伝達することが容易になる。また、正孔伝達化合物は、酸化されてカチオンになるため、混合領域から発光媒体に正孔を注入及び伝達することが容易になる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸及びアクセプター (acceptor) 化合物が挙げられる。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの混合物が挙げられる。

40

【0153】

本発明によるエレクトロルミネセント素子は、発光効率と色純度に優れており、駆動電圧を低めて、且つ駆動寿命が非常に良好である。

【実施例】

50

【0154】

以下、製造例及び実施例に基づき、本発明による新規なエレクトロルミネセント素子の発光特性を例示するが、下記の実施例は、本発明に対する理解を助けるためのもので、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

【0155】

[製造例]

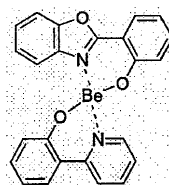
下記製造例1～18は、大韓民国登録特許第0684109号に記載されている。

【0156】

[製造例1] 化合物1の製造

【0157】

【化93】



化合物1

10

【0158】

2-ピリジン-2-イル-フェノール(2-pyridin-2-yl-phenol) 1.0 g (5.84 mmol) をメタノール50 mLに溶かした後、1 M水酸化ナトリウム水溶液10 mLを添加した。前記混合溶液に1.05 g (5.93 mmol) の硫酸ベリリウム四水和物を溶かしたメタノール水溶液10 mL (メタノール7 mL : 水3 mL) を滴加した後、常温で2時間攪拌した。攪拌が完了した後、メタノール50 mLに溶かした2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール(2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.54 g (7.30 mmol) を徐々に添加した。前記反応溶液を常温で2時間攪拌した後、50℃まで昇温し、10時間攪拌した。攪拌が完了した後、生成された沈殿をろ過して、水50 mL、アセトン50 mLで洗浄して、乾燥し、表題化合物の化合物1 0.80 g (2.04 mmol、収率34%) を収得した。

20

MS/FAB: 391 (found), 391.43 (calculated)

30

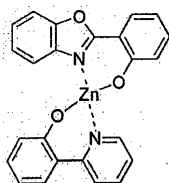
EA: C 73.55%, H 4.59%, N 7.05%, O 12.41%

【0159】

[製造例2] 化合物2の製造

【0160】

【化94】



化合物2

40

【0161】

2-ピリジン-2-イル-フェノール(2-pyridin-2-yl-phenol) 1.0 g (5.84 mmol) をメタノール50 mLに溶かした後、1 M水酸化ナトリウム水溶液10 mLを添加した。前記混合溶液に1.95 g (5.18 mmol) の亜鉛アセテートを溶かしたメタノール溶液10 mLを滴加した後、常温で2時間攪拌した。攪拌が完了した後、メタノール50 mLに溶かした2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール(2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.50 g (7.10 mmol) を徐々に添加した後、常温で10時間攪拌した。攪拌が完了した

50

後、生成された沈殿をろ過して、水50mL、アセトン50mLで洗浄して、乾燥し、表題化合物の化合物2 0.72g (1.61mmol、収率27%)を収得した。

MS/FAB: 447 (found), 447.79 (calculated)

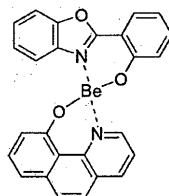
EA: C 64.22%, H 4.01%, N 6.05%, O 10.95%

【0162】

[製造例3] 化合物3の製造

【0163】

【化95】



化学式3

10

【0164】

2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール (2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.23g (5.82 mmol)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (10-hydroxybenzo[h]quinoline) 1.48g (7.58 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1.05g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例1と同様な方法により、表題化合物の化合物3 0.35g (0.84 mmol、収率14%)を収得した。

20

MS/FAB: 415 (found), 415.46 (calculated)

EA: C 75.02%, H 4.27%, N 6.64%, O 11.65%

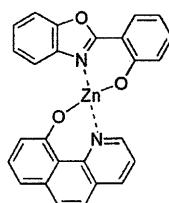
%

【0165】

[製造例4] 化合物4の製造

【0166】

【化96】



化学式4

30

【0167】

2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール (2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.23g (5.82 mmol)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (10-hydroxybenzo[h]quinoline) 1.48g (7.58 mmol) 及び亜鉛アセテート 0.95g (5.18 mmol) を使用して、前記製造例2と同様な方法により、表題化合物の化合物4 0.52g (1.10 mmol、収率19%)を収得した。

40

MS/FAB: 471 (found), 471.81 (calculated)

EA: C 66.08%, H 3.79%, N 5.84%, O 10.30%

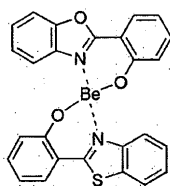
%

【0168】

[製造例5] 化合物5の製造

【0169】

【化97】



化合物5

【0170】

2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール(2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.23 g (5.82 mmol)、2-ヒドロキシ-フェニルベンズチアゾール(2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.72 g (7.57 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1.05 g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例1と同様な方法により、表題化合物の化合物5 0.96 g (2.15 mmol、収率37%) を取得した。

MS/FAB: 447 (found), 447.52 (calculated)

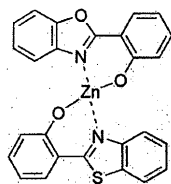
EA: C 69.68%, H 4.01%, N 6.16%, O 10.85% S 7.05%

【0171】

[製造例6] 化合物6の製造

【0172】

【化98】



化学式6

【0173】

2-ヒドロキシ-フェニルベンズオキサゾール(2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.23 g (5.82 mmol)、2-ヒドロキシ-フェニルベンズチアゾール(2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.72 g (7.57 mmol) 及び亜鉛アセテート 0.95 g (5.18 mmol) を使用して、前記製造例2と同様な方法により、表題化合物の化合物6 1.36 g (2.70 mmol、収率46%) を取得した。

MS/FAB: 503 (found), 503.88 (calculated)

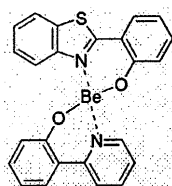
EA: C 61.88%, H 3.54%, N 5.46%, O 9.73%, S 6.26%

【0174】

[製造例7] 化合物7の製造

【0175】

【化99】



化学式7

【0176】

2-ヒドロキシ-フェニルベンズチアゾール(2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、2-ピリジン-2-イル

10

20

30

40

50

- フェノール 1.30 g (7.59 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1.05 g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例 1 と同様な方法により、表題化合物の化合物 7 0.59 g (1.45 mmol、収率 25%) を収得した。

MS/FAB: 407 (found), 407.50 (calculated)

EA: C 70.64%, H 4.35%, N 6.76%, O 7.96%, S 7.75%

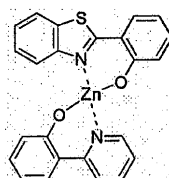
【0177】

[製造例 8] 化合物 8 の製造

【0178】

【化100】

10



化学式8

【0179】

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾチアゾール (2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、2-ピリジン-2イル-フェノール 1.30 g (7.59 mmol) 及び亜鉛アセテート 0.95 g (5.18 mmol) を使用して、前記製造例 2 と同様な方法により、表題化合物の化合物 8 0.83 g (1.79 mmol、収率 31%) を収得した。

20

MS/FAB: 463 (found), 463.86 (calculated)

EA: C 62.04%, H 3.82%, N 5.98%, O 7.02%, S 6.83%

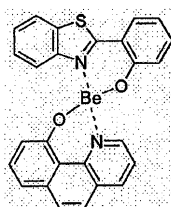
【0180】

[製造例 9] 化合物 9 の製造

【0181】

【化101】

30



化学式9

【0182】

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾチアゾール (2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、2-ヒドロキシ-フェニルベンゾオキサゾールの代わりに 10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (10-hydroxybenzo[h]quinoline) 1.48 g (7.58 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1.05 g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例 1 と同様な方法により、表題化合物の化合物 9 0.98 g (2.27 mmol、収率 39%) を収得した。

40

MS/FAB: 431 (found), 431.52 (calculated)

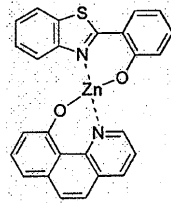
EA: C 72.22%, H 4.10%, N 6.40%, O 7.62%, S 7.33%

【0183】

[製造例 10] 化合物 10 の製造

【0184】

【化102】



化学式10

【0185】

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾチアゾール(2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン(10-hydroxybenzo[h]quinoline) 1.48 g (7.58 mmol) 及び亜鉛アセテート0.95 g (5.18 mmol) を使用して、前記製造例4と同様な方法により、表題化合物の化合物10 1.22 g (2.50 mmol、収率43%) を取得した。

10

MS/FAB: 487 (found), 487.88 (calculated)

EA: C 63.93%, H 3.65%, N 5.64%, O 6.70%, S 6.44%

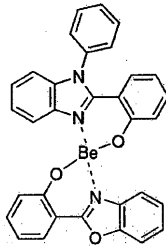
【0186】

[製造例11] 化合物11の製造

【0187】

20

【化103】



化合物11

【0188】

30

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾオキサゾール(2-hydroxy-phenyl benzoxazole) 1.23 g (5.82 mmol)、2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-フェノール(2-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenol) 2.17 g (7.58 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物1.05 g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例1と同様な方法により、表題化合物の化合物11 0.56 g (1.11 mmol、収率19%) を取得した。

MS/FAB: 506 (found), 506.57 (calculated)

EA: C 75.67%, H 4.50%, N 8.20%, O 9.68%

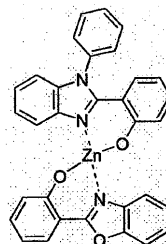
【0189】

40

[製造例12] 化合物12の製造

【0190】

【化104】



化合物12

【0191】

50

2 - ヒドロキシ - フェニルベンズオキサゾール (2 - h y d r o x y - p h e n y l b e n z o x a z o l e) 1 . 2 3 g (5 . 8 2 m m o l) 、 2 - (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル) - フェノール (2 - (1 - p h e n y l - 1 H - b e z o i m i d a z o l - 2 - y l) - p h e n o l) 2 . 1 7 g (7 . 5 8 m m o l) 及び垂鉛アセテート 0 . 9 5 g (5 . 1 8 m m o l) を使用して、前記製造例 2 と同様な方法により、表題化合物の化合物 1 2 0 . 7 2 g (1 . 2 8 m m o l 、 収率 2 2 %) を取得した。

MS / FAB : 5 6 2 (f o u n d) , 5 6 2 . 9 3 (c a l c u l a t e d)

EA : C 6 8 . 1 6 % , H 4 . 0 5 % , N 7 . 3 6 % , O 8 . 6 8 %

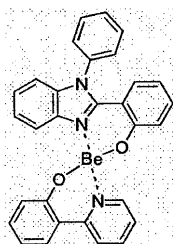
【 0 1 9 2 】

10

[製造例 1 3] 化合物 1 3 の製造

【 0 1 9 3 】

【 化 1 0 5 】



化合物13

20

【 0 1 9 4 】

2 - (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル) - フェノール (2 - (1 - p h e n y l - 1 H - b e z o i m i d a z o l - 2 - y l) - p h e n o l) 1 . 6 7 g (5 . 8 3 m m o l) 、 2 - ピリジン - 2 イル - フェノール 1 . 3 0 g (7 . 5 9 m m o l) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1 . 0 5 g (5 . 9 3 m m o l) を使用して、前記製造例 1 と同様な方法により、表題化合物の化合物 1 3 0 . 8 4 g (1 . 8 0 m m o l 、 収率 3 1 %) を取得した。

MS / FAB : 4 6 6 (f o u n d) , 4 6 6 . 5 5 (c a l c u l a t e d)

EA : C 7 7 . 0 8 % , H 4 . 8 7 % , N 8 . 9 0 % , O 6 . 9 8 %

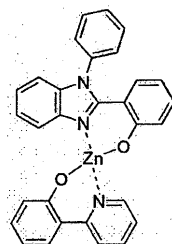
【 0 1 9 5 】

30

[製造例 1 4] 化合物 1 4 の製造

【 0 1 9 6 】

【 化 1 0 6 】



化合物14

40

【 0 1 9 7 】

2 - (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル) - フェノール (2 - (1 - p h e n y l - 1 H - b e z o i m i d a z o l - 2 - y l) - p h e n o l) 1 . 6 7 g (5 . 8 3 m m o l) 、 2 - ピリジン - 2 イル - フェノール 1 . 3 0 g (7 . 5 9 m m o l) 及び垂鉛アセテート 0 . 9 5 g (5 . 1 8 m m o l) を使用して、前記製造例 2 と同様な方法により、表題化合物の化合物 1 4 0 . 8 8 g (1 . 6 8 m m o l 、 収率 2 9 %) を取得した。

MS / FAB : 5 2 2 (f o u n d) , 5 2 2 . 9 1 (c a l c u l a t e d)

EA : C 6 8 . 8 1 % , H 4 . 3 3 % , N 7 . 9 2 % , O 6 . 3 2 %

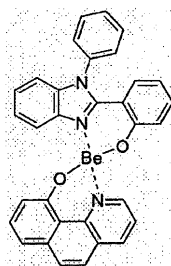
【 0 1 9 8 】

50

[製造例 15] 化合物 15 の製造

【 0 1 9 9 】

【 化 1 0 7 】



化合物15

10

【 0 2 0 0 】

2 - (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル) - フェノール (2 - (1 - p h e n y l - 1 H - b e z o i m i d a z o l - 2 - y l) - p h e n o l) 1 . 6 7 g (5 . 8 3 m m o l) 、 1 0 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリン (1 0 - h y d r o x y b e n z o [h] q u i n o l i n e) 1 . 5 0 g (7 . 6 8 m m o l) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1 . 0 5 g (5 . 9 3 m m o l) を使用して、前記製造例 1 と同様な方法により、表題化合物の化合物 1 5 0 . 2 6 g (0 . 5 3 m m o l 、 収率 9 %) を取得した。

M S / F A B : 4 9 0 (f o u n d) , 4 9 0 . 5 7 (c a l c u l a t e d)

E A : C 7 8 . 2 0 % , H 4 . 6 8 % , N 8 . 4 2 % , O 6 . 7 0 %

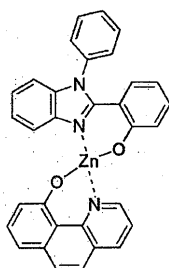
20

【 0 2 0 1 】

[製造例 16] 化合物 16 の製造

【 0 2 0 2 】

【 化 1 0 8 】



化学式16

30

【 0 2 0 3 】

2 - (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル) - フェノール (2 - (1 - p h e n y l - 1 H - b e z o i m i d a z o l - 2 - y l) - p h e n o l) 1 . 6 7 g (5 . 8 3 m m o l) 、 1 0 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリン (1 0 - h y d r o x y b e n z o [h] q u i n o l i n e) 1 . 5 0 g (7 . 6 8 m m o l) 及び亜鉛アセテート 0 . 9 5 g (5 . 1 8 m m o l) を使用して、前記製造例 2 と同様な方法により、表題化合物の化合物 1 6 0 . 4 2 g (0 . 7 7 m m o l 、 収率 1 3 %) を取得した。

M S / F A B : 5 4 6 (f o u n d) , 5 4 6 . 9 3 (c a l c u l a t e d)

E A : C 7 0 . 1 3 % , H 4 . 1 6 % , N 7 . 5 8 % , O 5 . 9 8 %

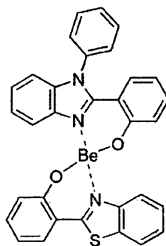
40

【 0 2 0 4 】

[製造例 17] 化合物 17 の製造

【 0 2 0 5 】

【化109】



化学式17

【0206】

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾチアゾール (2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-フェノール (2-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenol) 2.17 g (7.58 mmol) 及び硫酸ベリリウム四水和物 1.05 g (5.93 mmol) を使用して、前記製造例 1 と同様な方法により、表題化合物の化合物 17 0.64 g (1.22 mmol、収率 21%) を取得した。

MS/FAB: 522 (found), 522.64 (calculated)

EA: C 73.42%, H 4.34%, N 7.97%, O 6.25%, S 6.04%

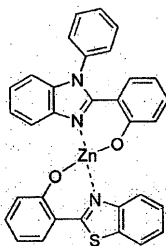
10

【0207】

[製造例18] 化合物18の製造

【0208】

【化110】



化学式18

20

30

【0209】

2-ヒドロキシ-フェニルベンゾチアゾール (2-hydroxy-phenyl benzothiazole) 1.32 g (5.80 mmol)、2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-フェノール (2-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenol) 2.17 g (7.58 mmol) 及び亜鉛アセテート 0.95 g (5.18 mmol) を使用して、前記製造例 2 と同様な方法により、表題化合物の化合物 18 0.94 g (1.62 mmol、収率 28%) を取得した。

MS/FAB: 578 (found), 578.99 (calculated)

EA: C 66.22%, H 3.94%, N 7.16%, O 5.70%, S 5.49%

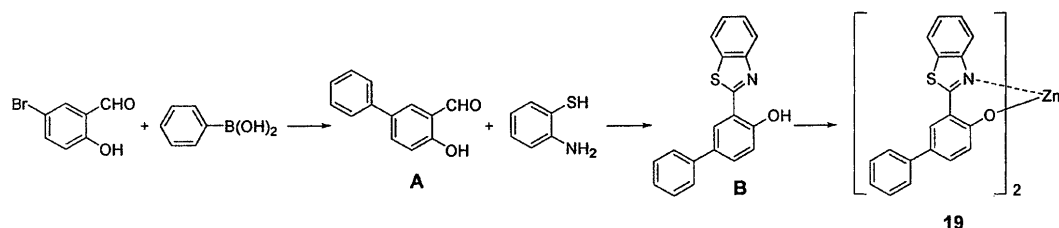
40

【0210】

[製造例19] 化合物19の製造

【0211】

【化 1 1 1】



【0 2 1 2】

化合物 A の製造

5 - ブロモ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド (5 - b r o m o - 2 - h y d r o x y b e n z a l d e h y d e) (2 0 . 0 g 、 9 9 . 5 m m o l) 、 フェニルボロン酸 (1 3 . 4 g 、 1 0 9 . 5 m m o l) 、 テトラキスパラジウム (0) トリフェニルホスフィン ($Pd(PPh_3)_4$) (5 . 8 g 、 5 . 0 m m o l) を、ジメチルエチレングリコール (2 0 0 m L) とエタノール (1 0 0 m L) に溶かした後、2 M 炭酸カリウム水溶液 (1 3 2 m L) を加えて、9 0 ° で 4 時間還流攪拌した。反応が終了すると、水 (1 0 0 m L) で quenching し、エチルアセテート (2 0 0 m L) で抽出、減圧乾燥した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - H e x a n e : M C = 1 : 5) で分離し、化合物 A (1 2 . 0 g 、 6 1 . 0 m m o l) を得た。

【0 2 1 3】

化合物 B の製造

2 - アミノベンゼンチオール (2 - a m i n o b e n z e n e t h i o l) (3 . 8 g 、 3 0 . 2 m m o l) 、 化合物 A (5 . 0 g 、 2 5 . 2 m m o l) を 1 , 4 - ジオキサン (1 2 m L) に溶かして、1 0 0 ° で 1 2 時間加圧攪拌した。反応が終了すると、室温に冷やして、ジクロロメタン (1 0 0 m L) と水 (1 0 0 m L) で抽出、減圧乾燥した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - H e x a n e : M C = 3 : 1) で分離し、化合物 B (4 . 5 g 、 4 . 8 m m o l) を得た。

【0 2 1 4】

化合物 1 9 の製造

化合物 B (4 . 5 g 、 1 4 . 8 m m o l) と水酸化ナトリウム (0 . 6 g 、 1 4 . 8 m m o l) を入れて、エタノール (1 0 0 m L) に溶解した後、3 0 分間攪拌し、 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1 . 8 g 、 8 . 2 m m o l) を徐々に添加した。その後、室温で 1 2 時間攪拌した。反応が終了した後、水 (2 0 0 m L) 、エタノール (2 0 0 m L) 、及びヘキサン (2 0 0 m L) でそれぞれ洗浄し、減圧乾燥して、表題化合物 1 9 (4 . 5 g 、 6 . 7 m m o l 、 4 5 %) を得た。

【0 2 1 5】

[製造例 2 0] 化合物 1 7 8 の製造

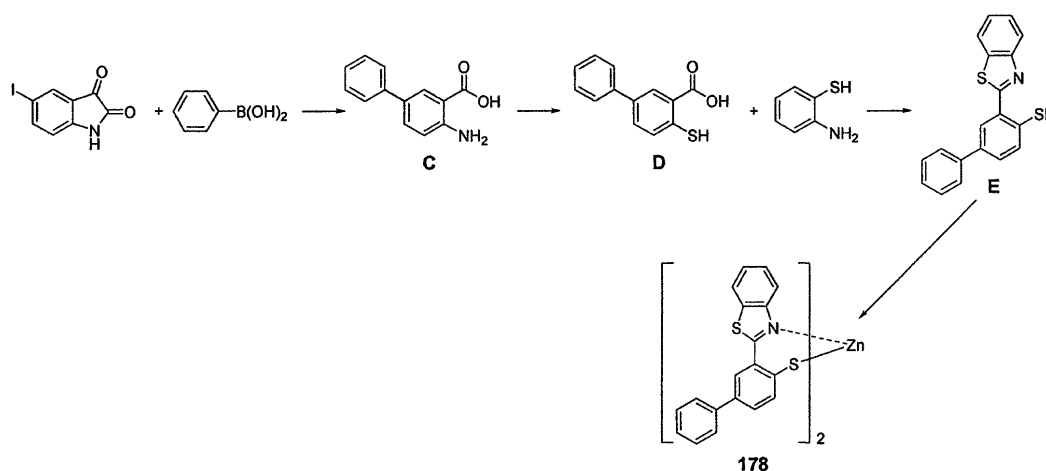
【0 2 1 6】

10

20

30

【化 1 1 2】



10

【0217】

化合物 C の製造

5-ヨードインドリン-2,3-ジオン (5-iodoindoline-2,3-dione) (10.0 g、36.6 mmol) とフェニルボロン酸 (5.4 g、43.9 mmol) をジメチレングリコール (600 mL) に溶解した後、テトラキスパラジウム (O) トリフェニルホスフィン (Pd(PPh₃)₄) (2.1 g、1.8 mmol)、2 M 炭酸水素ナトリウム水溶液 (120 mL) を添加した。この混合物を 12 時間還流攪拌した後、反応が終了すると、溶媒を除去し、残りの濾液に 5% 水酸化ナトリウム水溶液 120 mL を入れて、室温で攪拌した。この水溶液をジクロロメタンで抽出し、水層を集めた後、30% 過酸化水素水 120 mL を添加し 50 まで温度を上げ、30 分間攪拌した。室温に冷やした後、水溶液に 1 N 塩酸水溶液を徐々に添加し pH 4 まで合わせた。この際、固体が生成されるが、これを減圧濾過乾燥し、化合物 C (5.5 g、26.0 mmol) を得た。

20

【0218】

化合物 D の製造

化合物 C (7.1 g、33.3 mmol) を、水 (18 mL) と濃い塩酸 (7 mL) に溶解した後、室温で攪拌した。10 分後、温度を 0 に下げて、水 (10 mL) に溶けている硝酸ナトリウム (sodium nitrate: NaNO₃) (2.3 g、33.3 mmol) を徐々に添加した。その後、0 を維持しながら攪拌した。他の反応容器に硫化ナトリウム 9 水和物 (sodium sulfide nonahydrate: Na₂S · 9H₂O) (9.6 g、39.9 mmol) と硫黄 (1.3 g、39.9 mmol) とを水 (10 mL) に溶かした後、10 M 水酸化ナトリウム水溶液 4 mL を添加した。これを 0 で反応混合物に添加した後、室温に上げて、ガスが発生しないまで攪拌した。反応が終了すると、固体が生成されるまで、濃い塩酸を添加した後、減圧濾過した。得られた固体を炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) 水溶液 (85 mL) に入れて、20 分間還流攪拌して室温に冷やした後、溶けていない固体 (不純物) を除去した後、水溶液に濃い塩酸を入れて再び固体を形成した。これを減圧濾過して得た固体を再びエタノール (30 mL) に入れて、20 分間還流攪拌した。溶けていない固体 (不純物) を除去して、濾液を濃縮した。これに、亜鉛 (2.2 g、33.3 mmol) と氷酢酸 (30 mL) を入れて、48 時間還流攪拌した。反応が終了すると、室温に冷やした後、生成された固体を集め、5 M 水酸化ナトリウム水溶液 (63 mL) に入れて 30 分間還流攪拌した。溶けていない固体 (不純物) を除去し、水溶液に濃い塩酸を少しずつ入れて酸性化した。この際、固体が生成されるが、これを集め再びエタノール (20 mL) に入れて 30 分間還流攪拌した。溶けていない固体 (不純物) を除去し、濾液を濃縮して化合物 D (1.8 g、7.6 mmol) を得た。

30

40

【0219】

50

化合物 E の製造

化合物 E (5.0 g、21.7 mmol)、2-アミノベンゼンチオール (2-aminobenzenethiol) (2.1 mL、19.5 mmol) とポリリン酸 (20 g) を入れて 140 で 24 時間還流攪拌した。反応が終了すると、室温に冷やした後、飽和水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、pH を中性に合わせた。この際、固体が生成されるが、これを減圧濾過して固体を得た。得られた固体をエタノールで洗浄、乾燥し、化合物 E (5.4 g, 17.1 mmol) を得た。

【0220】

化合物 178 の製造

化合物 E (5.0 g、15.6 mmol) と水酸化ナトリウム (0.6 g、15.6 mmol) とをエタノール (100 mL) に溶解した後、30 分間攪拌し、Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O (1.9 g、8.7 mmol) を徐々に加え、室温で 12 時間攪拌した。反応が終了した後、水 (200 mL)、エタノール (200 mL)、及びヘキサン (200 mL) でそれぞれ洗浄し、減圧乾燥して、表題化合物 178 (7.1 g、10.1 mmol、65%) を得た。

10

【0221】

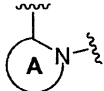
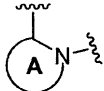
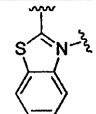
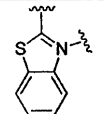
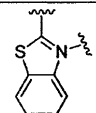
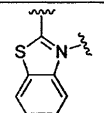
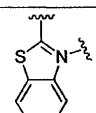
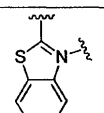
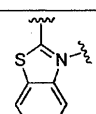
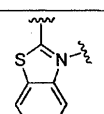
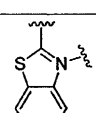
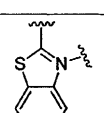
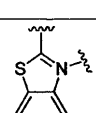
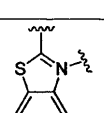
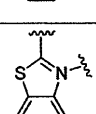
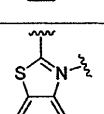
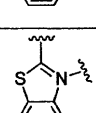
前記製造例 19 及び 20 と同様な方法により、下記表 1 の化合物 19 ~ 336 を製造して、下記表 2 に ¹H NMR 及び MS / FAB を示した。下記表 1 の化合物は、M が 2 価金属である化合物である。

【0222】

20

【表 1】

表1

L ¹ L ² M							M
化合物 番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		X	
19	H		H	H		O	Zn
20		H	H	H		O	Zn
21	H	H		H		O	Zn
22	H	H	H			O	Zn
23	H		H	H		O	Zn
24	H	H		H		O	Zn
25	H	H	H			O	Zn
26		H	H	H		O	Zn

10

20

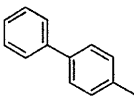
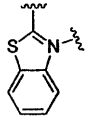
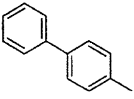
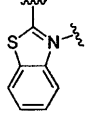
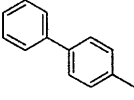
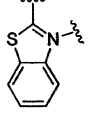
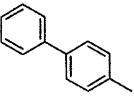
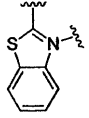
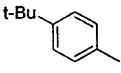
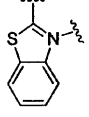
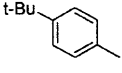
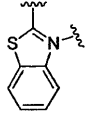
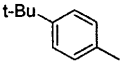
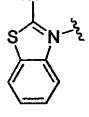
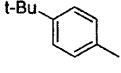
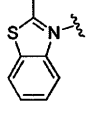
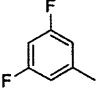
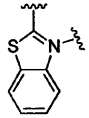
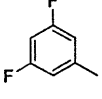
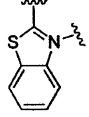
30

40

【 0 2 2 3 】

【表 2】

表1の続き

27	H		H	H		O	Zn
28		H	H	H		O	Zn
29	H	H		H		O	Zn
30	H	H	H			O	Zn
31	H	H		H		O	Zn
32	H		H	H		O	Zn
33	H	H		H		O	Zn
34		H	H	H		O	Zn
35	H	H		H		O	Zn
36	H		H	H		O	Zn

10

20

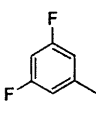
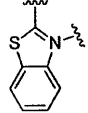
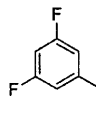
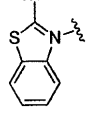
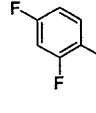
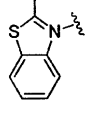
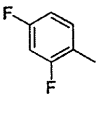
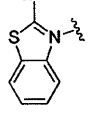
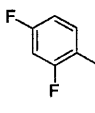
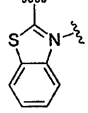
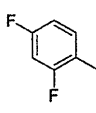
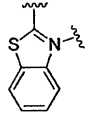
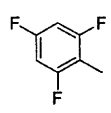
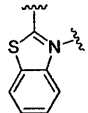
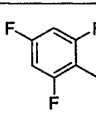
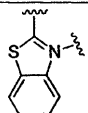
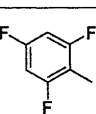
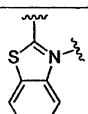
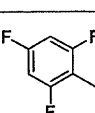
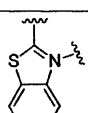
30

【 0 2 2 4 】

40

【表 3】

表1の続き

37	H	H	H			O	Zn
38		H	H	H		O	Zn
39	H		H	H		O	Zn
40	H	H	H			O	Zn
41	H	H		H		O	Zn
42		H	H	H		O	Zn
43		H	H	H		O	Zn
44	H		H	H		O	Zn
45	H	H	H			O	Zn
46	H	H		H		O	Zn

10

20


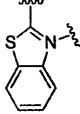

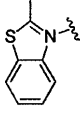

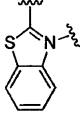

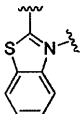

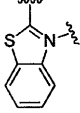

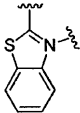

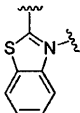

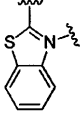

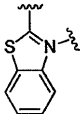

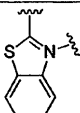
30

【 0 2 2 5 】

40

【表4】

表1の続き

47		H	H	H		O	Zn
48	H		H	H		O	Zn
49	H	H		H		O	Zn
50	H	H	H			O	Zn
51	H		H	H		O	Zn
52	H	H		H		O	Zn
53	H	H	H			O	Zn
54		H	H	H		O	Zn
55	H		H	H		O	Zn
56	H	H		H		O	Zn

10

20


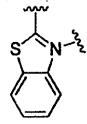

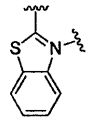
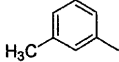
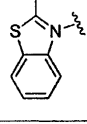
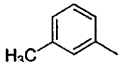
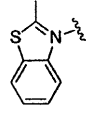
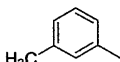
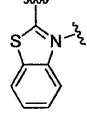
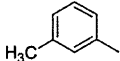
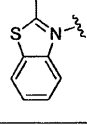
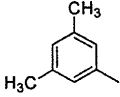
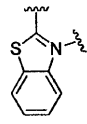
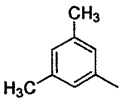
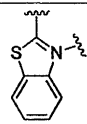
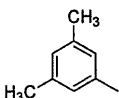
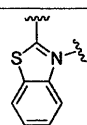
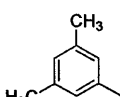
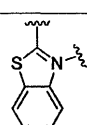
30

【0226】

40

【表 5】

表1の続き

57		H	H	H		O	Zn
58	H	H	H			O	Zn
59	H		H	H		O	Zn
60	H	H		H		O	Zn
61	H	H	H			O	Zn
62		H	H	H		O	Zn
63		H	H	H		O	Zn
64	H		H	H		O	Zn
65	H	H		H		O	Zn
66	H	H	H			O	Zn

10

20

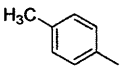
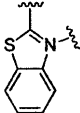
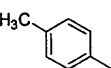
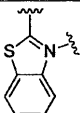
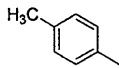
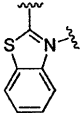
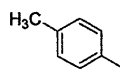
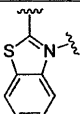
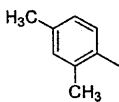
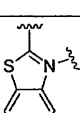
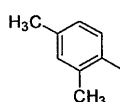
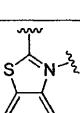
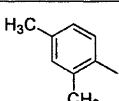
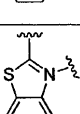
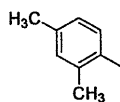
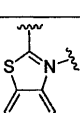
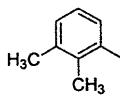
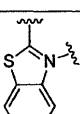
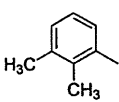
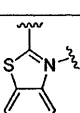
30

【 0 2 2 7 】

40

【表 6】

表1の続き

67	H		H	H		O	Zn
68	H	H		H		O	Zn
69		H	H	H		O	Zn
70	H	H	H			O	Zn
71	H	H		H		O	Zn
72	H		H	H		O	Zn
73		H	H	H		O	Zn
74	H	H	H			O	Zn
75	H		H	H		O	Zn
76	H	H		H		O	Zn

10

20

30

【 0 2 2 8 】

40

【表7】

表1の続き

77		H	H	H		O	Zn
78	H	H	H			O	Zn
79		H	H	H		O	Zn
80	H	H		H		O	Zn
81	H		H	H		O	Zn
82	H	H	H			O	Zn
83	H		H	H		O	Zn
84	H	H		H		O	Zn
85	H	H	H			O	Zn
86		H	H	H		O	Zn

10

20

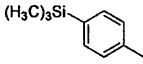
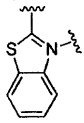
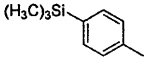
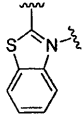
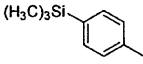
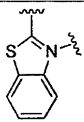
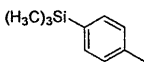
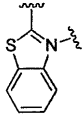

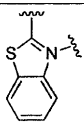

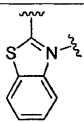

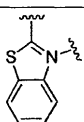

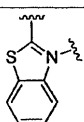
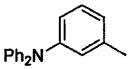
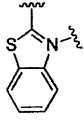
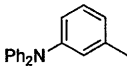
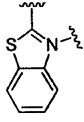
30

【0229】

40

【表 8】

表1の続き

87	H		H	H		O	Zn
88		H	H	H		O	Zn
89	H	H		H		O	Zn
90	H	H	H			O	Zn
91	H	H		H		O	Zn
92	H		H	H		O	Zn
93	H	H	H			O	Zn
94		H	H	H		O	Zn
95		H	H	H		O	Zn
96	H		H	H		O	Zn

10

20

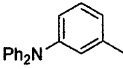
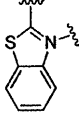
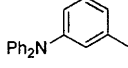
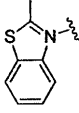
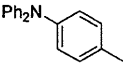
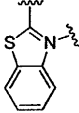
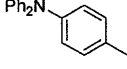
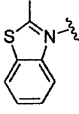
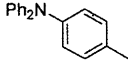
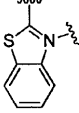
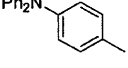
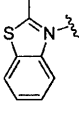
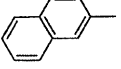
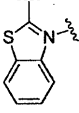
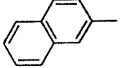
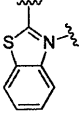
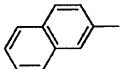
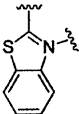
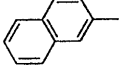
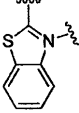
30

【 0 2 3 0 】

40

【表 9】

表1の続き

97	H	H		H		O	Zn
98	H	H	H			O	Zn
99	H	H		H		O	Zn
100	H		H	H		O	Zn
101	H	H	H			O	Zn
102		H	H	H		O	Zn
103	H		H	H		O	Zn
104	H	H		H		O	Zn
105		H	H	H		O	Zn
106	H	H	H			O	Zn

10

20


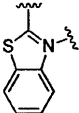

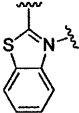

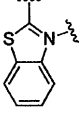

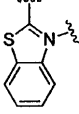
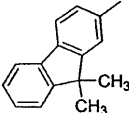
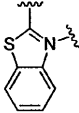
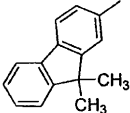
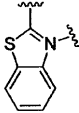
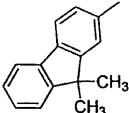
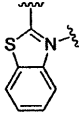
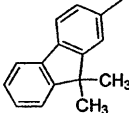
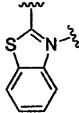

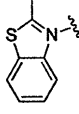

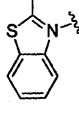
30

【 0 2 3 1 】

40

【表 10】

表1の続き

107	H	H		H		O	Zn
108	H	H	H			O	Zn
109	H		H	H		O	Zn
110		H	H	H		O	Zn
111	H		H	H		O	Zn
112	H	H		H		O	Zn
113		H	H	H		O	Zn
114	H	H	H			O	Zn
115	H		H	H		O	Zn
116	H	H		H		O	Zn

10

20


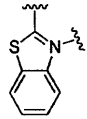

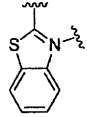
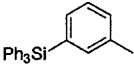
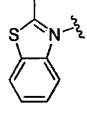
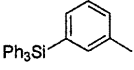
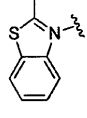
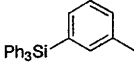
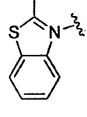
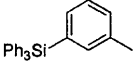
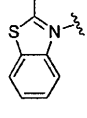
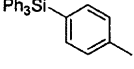
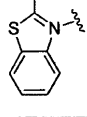
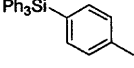
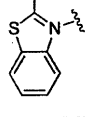
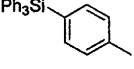
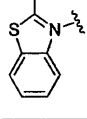
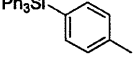
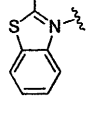
30

【 0 2 3 2 】

40

【表 1 1】

表1の続き

117		H	H	H		O	Zn
118	H	H	H			O	Zn
119	H	H		H		O	Zn
120	H	H	H			O	Zn
121	H		H	H		O	Zn
122		H	H	H		O	Zn
123		H	H	H		O	Zn
124	H		H	H		O	Zn
125	H	H		H		O	Zn
126	H	H	H			O	Zn

10

20

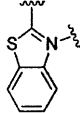
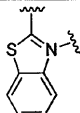
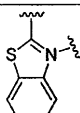
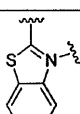
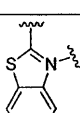
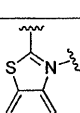
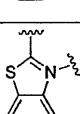
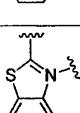
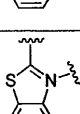
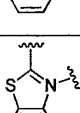
30

【 0 2 3 3 】

40

【表 1 2】

表1の続き

127	H	H	-CH ₃	H		O	Zn
128	H	-CH ₃	H	H		O	Zn
129	H	H	H	-CH ₃		O	Zn
130	-CH ₃	H	H	H		O	Zn
131	H	-CH ₃	H	-CH ₃		O	Zn
132	-CH ₃	H	-CH ₃	H		O	Zn
133	H	-CH ₃	-CH ₃	H		O	Zn
134	H	H	-CH ₃	-CH ₃		O	Zn
135	-CH ₃	-CH ₃	H	H		O	Zn
136	-CH ₃	H	H	-CH ₃		O	Zn

10

20

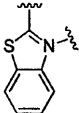
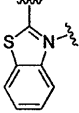
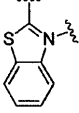
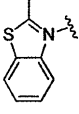
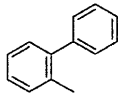
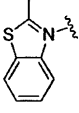
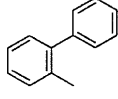
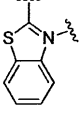
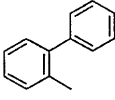
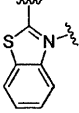
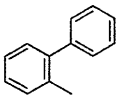
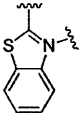
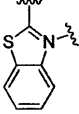
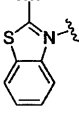
30

【 0 2 3 4 】

40

【表 1 3】

表1の続き

137	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H	H		O	Zn
138	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H		O	Zn
139	H	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H		O	Zn
140	H	H	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		O	Zn
141		H	H	H		O	Zn
142	H	H		H		O	Zn
143	H	H	H			O	Zn
144	H		H	H		O	Zn
145	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	$-\text{CH}_3$		O	Zn
146	H	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		O	Zn

10

20


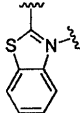

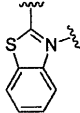

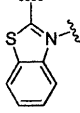

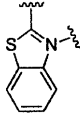

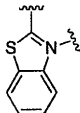

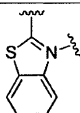
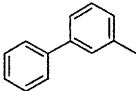
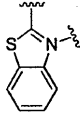
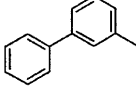
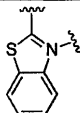
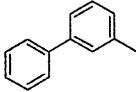
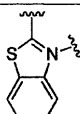
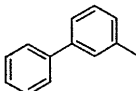
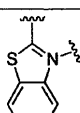
30

【 0 2 3 5 】

40

【表 1 4】

表1の続き

147	H		H	H		O	Zn
148	H	H		H		O	Zn
149	H		H	H		O	Zn
150	H	H		H		O	Zn
151	H		H	-CH ₃		O	Zn
152	H	-CH ₃	H			O	Zn
153		H	H	H		O	Zn
154	H		H	H		O	Zn
155	H	H		H		O	Zn
156	H	H	H			O	Zn

10

20

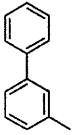
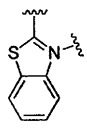
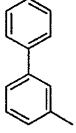
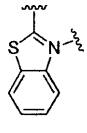
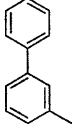
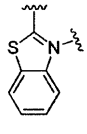
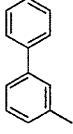
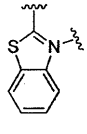
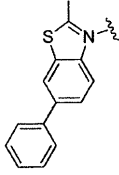
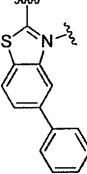
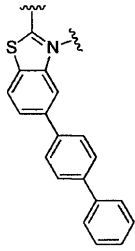
30

【 0 2 3 6 】

40

【表 15】

表1の続き

157	H	H		H		O	Zn
158	H		H	H		O	Zn
159	H	H	H			O	Zn
160		H	H	H		O	Zn
161	H	H	H	H		O	Zn
162	H	H	H	H		O	Zn
163	H	H	H	H		O	Zn

10

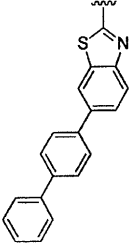
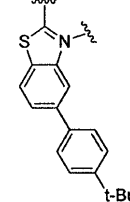
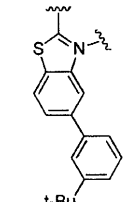
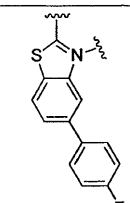
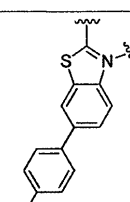
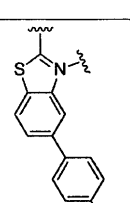
20

30

【 0 2 3 7 】

【表 16】

表1の続き

164	H	H	H	H		O	Zn
165	H	H	H	H		O	Zn
166	H	H	H	H		O	Zn
167	H	H	H	H		O	Zn
168	H	H	H	H		O	Zn
169	H	H	H	H		O	Zn

10

20

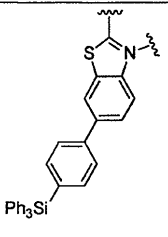
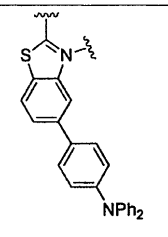
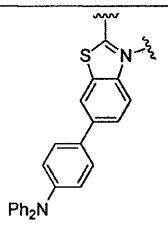
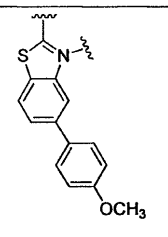
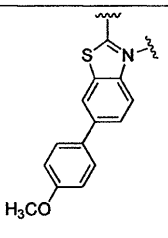
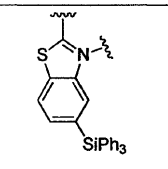
30

40

【 0 2 3 8 】

【表 17】

表1の続き

170	H	H	H	H		O	Zn
171	H	H	H	H		O	Zn
172	H	H	H	H		O	Zn
173	H	H	H	H		O	Zn
174	H	H	H	H		O	Zn
175	H	H	H	H		O	Zn

10

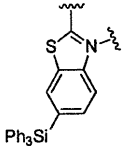
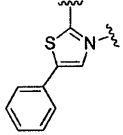

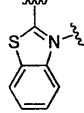

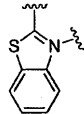

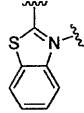

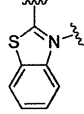

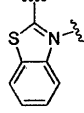

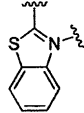

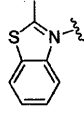

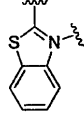
20

30

【 0 2 3 9 】

【表 18】

表1の続き

176	H	H	H	H		O	Zn
177	H	H	H	H		O	Zn
178	H		H	H		S	Zn
179		H	H	H		S	Zn
180	H	H		H		S	Zn
181	H	H	H			S	Zn
182	H		H	H		S	Zn
183	H	H		H		S	Zn
184	H	H	H			S	Zn
185		H	H	H		S	Zn

10

20

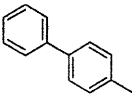
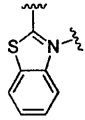
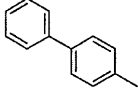
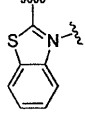
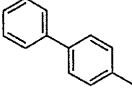
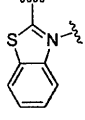
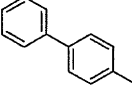
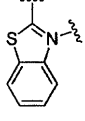
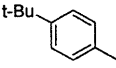
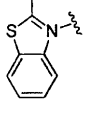
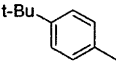
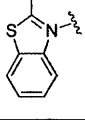
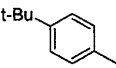
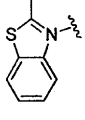
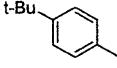
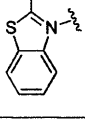

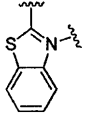

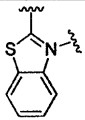
30

40

【 0 2 4 0 】

【表 19】

表1の続き

186	H		H	H		S	Zn
187		H	H	H		S	Zn
188	H	H		H		S	Zn
189	H	H	H			S	Zn
190	H	H		H		S	Zn
191	H		H	H		S	Zn
192	H	H		H		S	Zn
193		H	H	H		S	Zn
194	H	H		H		S	Zn
195	H		H	H		S	Zn

10

20


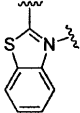

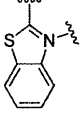

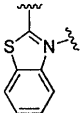

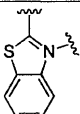

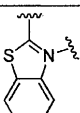

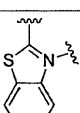

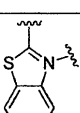

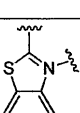

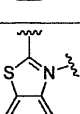

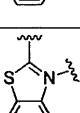
30

【 0 2 4 1 】

40

【表 2 0】

表1の続き

196	H	H	H			S	Zn
197		H	H	H		S	Zn
198	H		H	H		S	Zn
199	H	H	H			S	Zn
200	H	H		H		S	Zn
201		H	H	H		S	Zn
202		H	H	H		S	Zn
203	H		H	H		S	Zn
204	H	H	H			S	Zn
205	H	H		H		S	Zn

10

20


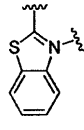

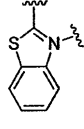

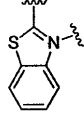

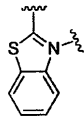
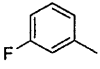
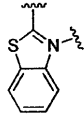
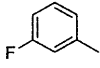
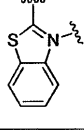
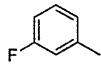
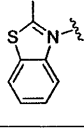
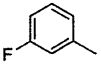
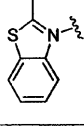

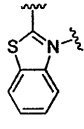

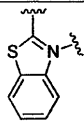
30

【 0 2 4 2 】

40

【表 2 1】

表1の続き

206		H	H	H		S	Zn
207	H		H	H		S	Zn
208	H	H		H		S	Zn
209	H	H	H			S	Zn
210	H		H	H		S	Zn
211	H	H		H		S	Zn
212	H	H	H			S	Zn
213		H	H	H		S	Zn
214	H		H	H		S	Zn
215	H	H		H		S	Zn

10

20

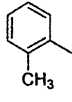
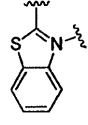
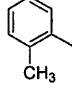
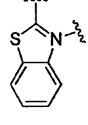
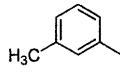
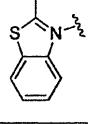
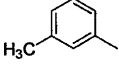
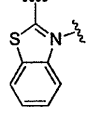
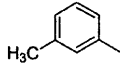
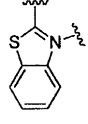
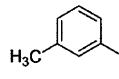
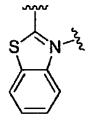
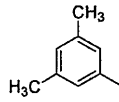
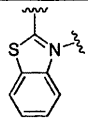
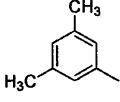
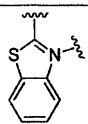
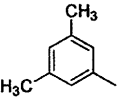
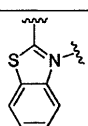
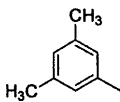
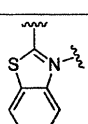
30

【 0 2 4 3 】

40

【表 2 2】

表1の続き

216		H	H	H		S	Zn
217	H	H	H			S	Zn
218	H		H	H		S	Zn
219	H	H		H		S	Zn
220	H	H	H			S	Zn
221		H	H	H		S	Zn
222		H	H	H		S	Zn
223	H		H	H		S	Zn
224	H	H		H		S	Zn
225	H	H	H			S	Zn

10

20

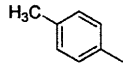
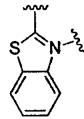
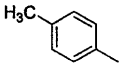
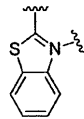
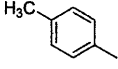
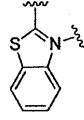
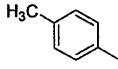
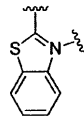
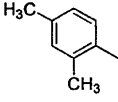
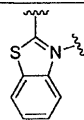
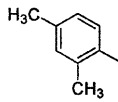
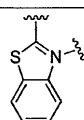
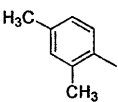
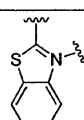
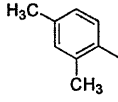
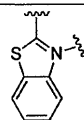
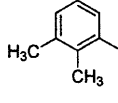
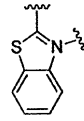
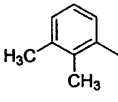
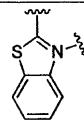
30

【 0 2 4 4 】

40

【表 2 3】

表1の続き

226	H		H	H		S	Zn
227	H	H		H		S	Zn
228		H	H	H		S	Zn
229	H	H	H			S	Zn
230	H	H		H		S	Zn
231	H		H	H		S	Zn
232		H	H	H		S	Zn
233	H	H	H			S	Zn
234	H		H	H		S	Zn
235	H	H		H		S	Zn

10

20

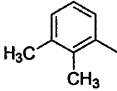
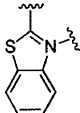
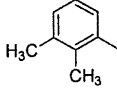
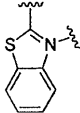

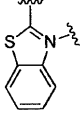

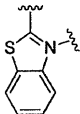

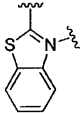

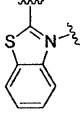
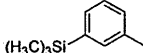
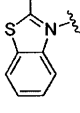
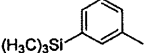
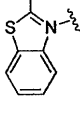
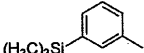
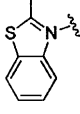
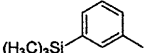
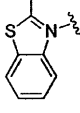
30

【 0 2 4 5 】

40

【表 2 4】

表1の続き

236		H	H	H		S	Zn
237	H	H	H			S	Zn
238		H	H	H		S	Zn
239	H	H		H		S	Zn
240	H		H	H		S	Zn
241	H	H	H			S	Zn
242	H		H	H		S	Zn
243	H	H		H		S	Zn
244	H	H	H			S	Zn
245		H	H	H		S	Zn

10

20

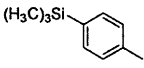
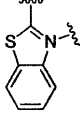
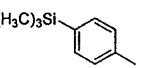
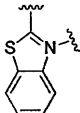
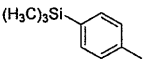
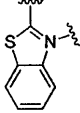
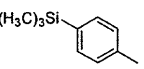
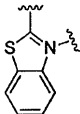
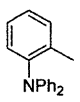
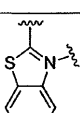
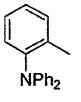
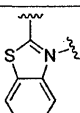
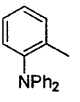
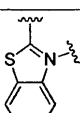
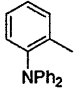
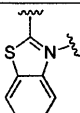
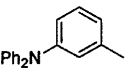
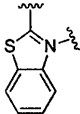
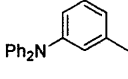
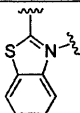
30

【 0 2 4 6 】

40

【表 25】

表1の続き

246	H		H	H		S	Zn
247		H	H	H		S	Zn
248	H	H		H		S	Zn
249	H	H	H			S	Zn
250	H	H		H		S	Zn
251	H		H	H		S	Zn
252	H	H	H			S	Zn
253		H	H	H		S	Zn
254		H	H	H		S	Zn
255	H		H	H		S	Zn

10

20

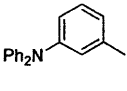
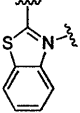
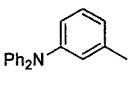
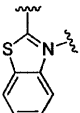
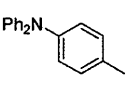
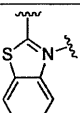
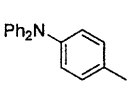
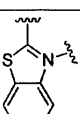
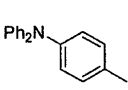
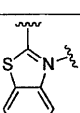
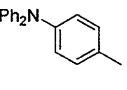
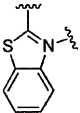
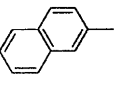
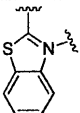
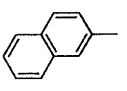
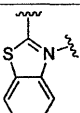
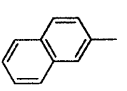
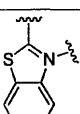
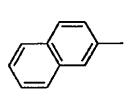
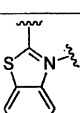
30

【0247】

40

【表 2 6】

表1の続き

256	H	H		H		S	Zn
257	H	H	H			S	Zn
258	H	H		H		S	Zn
259	H		H	H		S	Zn
260	H	H	H			S	Zn
261		H	H	H		S	Zn
262	H		H	H		S	Zn
263	H	H		H		S	Zn
264		H	H	H		S	Zn
265	H	H	H			S	Zn

10

20


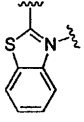

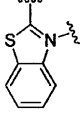

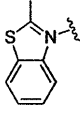

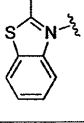
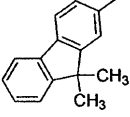
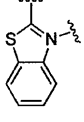
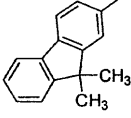
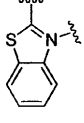
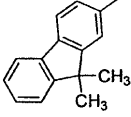
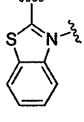
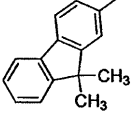
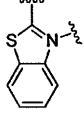

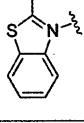

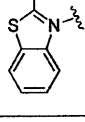
30

【 0 2 4 8 】

40

【表 27】

表1の続き

266	H	H		H		S	Zn
267	H	H	H			S	Zn
268	H		H	H		S	Zn
269		H	H	H		S	Zn
270	H		H	H		S	Zn
271	H	H		H		S	Zn
272		H	H	H		S	Zn
273	H	H	H			S	Zn
274	H		H	H		S	Zn
275	H	H		H		S	Zn

10

20


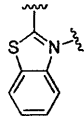

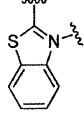
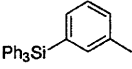
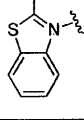
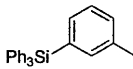
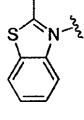
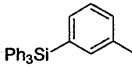
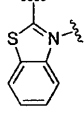
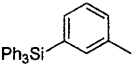
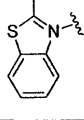
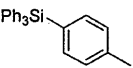
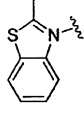
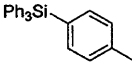
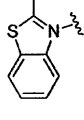
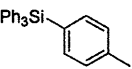
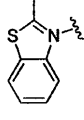
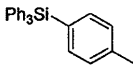
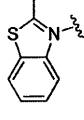
30

40

【 0 2 4 9 】

【表 28】

表1の続き

276		H	H	H		S	Zn
277	H	H	H			S	Zn
278	H	H		H		S	Zn
279	H	H	H			S	Zn
280	H		H	H		S	Zn
281		H	H	H		S	Zn
282		H	H	H		S	Zn
283	H		H	H		S	Zn
284	H	H		H		S	Zn
285	H	H	H			S	Zn

10

20

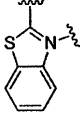
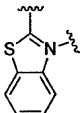
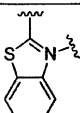
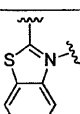
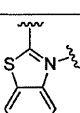
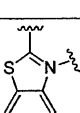
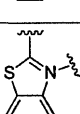
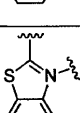
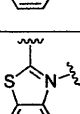
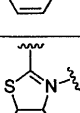
30

【0250】

40

【表 29】

表1の続き

286	H	H	-CH ₃	H		S	Zn
287	H	-CH ₃	H	H		S	Zn
288	H	H	H	-CH ₃		S	Zn
289	-CH ₃	H	H	H		S	Zn
290	H	-CH ₃	H	-CH ₃		S	Zn
291	-CH ₃	H	-CH ₃	H		S	Zn
292	H	-CH ₃	-CH ₃	H		S	Zn
293	H	H	-CH ₃	-CH ₃		S	Zn
294	-CH ₃	-CH ₃	H	H		S	Zn
295	-CH ₃	H	H	-CH ₃		S	Zn

10

20

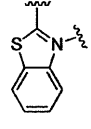
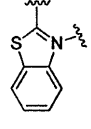
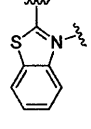
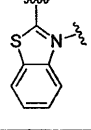
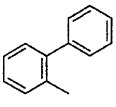
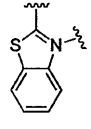
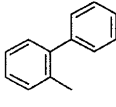
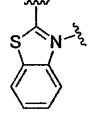
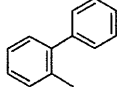
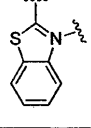
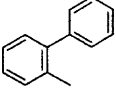
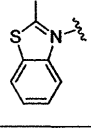
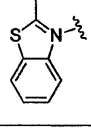
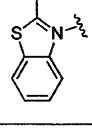
30

【 0 2 5 1 】

40

【表 3 0】

表1の続き

296	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H	H		S	Zn
297	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H		S	Zn
298	H	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H		S	Zn
299	H	H	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		S	Zn
300		H	H	H		S	Zn
301	H	H		H		S	Zn
302	H	H	H			S	Zn
303	H		H	H		S	Zn
304	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	$-\text{CH}_3$		S	Zn
305	H	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		S	Zn

10

20


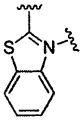

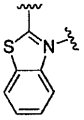

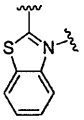

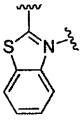

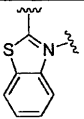

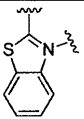
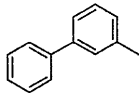
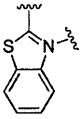
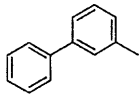
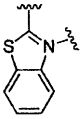
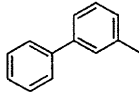
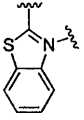
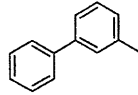
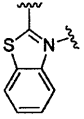
30

【 0 2 5 2 】

40

【表 3 1】

表1の続き

306	H		H	H		S	Zn
307	H	H		H		S	Zn
308	H		H	H		S	Zn
309	H	H		H		S	Zn
310	H		H	-CH ₃		S	Zn
311	H	-CH ₃	H			S	Zn
312		H	H	H		S	Zn
313	H		H	H		S	Zn
314	H	H		H		S	Zn
315	H	H	H			S	Zn

10

20

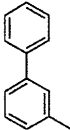
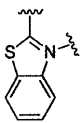
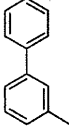
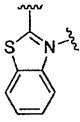
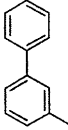
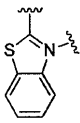
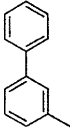
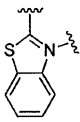
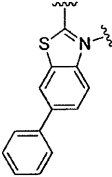
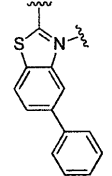
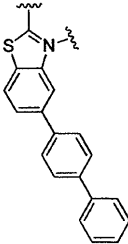
30

【 0 2 5 3 】

40

【表 3 2】

表1の続き

316	H	H		H		S	Zn
317	H		H	H		S	Zn
318	H	H	H			S	Zn
319		H	H	H		S	Zn
320	H	H	H	H		S	Zn
321	H	H	H	H		S	Zn
322	H	H	H	H		S	Zn

10

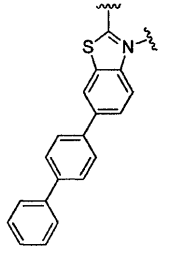
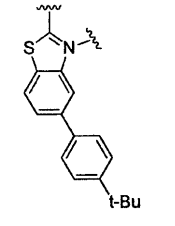
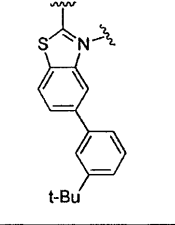
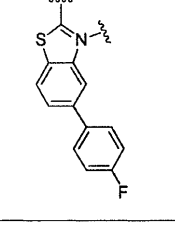
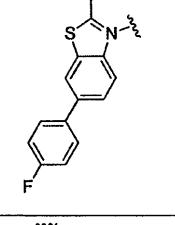
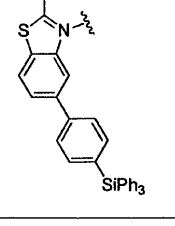
20

30

【 0 2 5 4 】

【表 3 3】

表1の続き

323	H	H	H	H		S	Zn
324	H	H	H	H		S	Zn
325	H	H	H	H		S	Zn
326	H	H	H	H		S	Zn
327	H	H	H	H		S	Zn
328	H	H	H	H		S	Zn

10

20

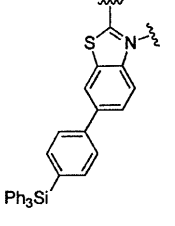
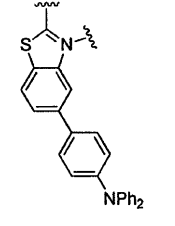
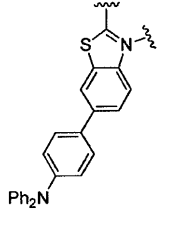
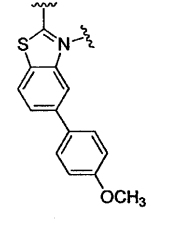
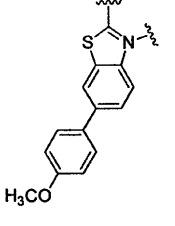
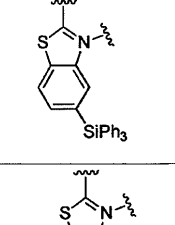
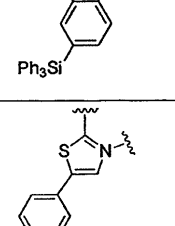

30

40

【 0 2 5 5 】

【表 3 4】

表1の続き

329	H	H	H	H		S	Zn
330	H	H	H	H		S	Zn
331	H	H	H	H		S	Zn
332	H	H	H	H		S	Zn
333	H	H	H	H		S	Zn
334	H	H	H	H		S	Zn
335	H	H	H	H		S	Zn
336	H	H	H	H		S	Zn

10

20

30

40

【表 3 5】

表2

化合物 番号	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz)	MS/FAB	
		実測値	計算値
19	δ = 6.85(d, 2H), 7.22-7.32(m, 8H), 7.48-7.55(m, 10H), 8.12-8.23(dd, 4H)	668.1	670.1
21	δ = 6.85(m, 2H), 7.27-7.38(m, 8H), 7.54-7.67(m, 14H), 8.13-8.25(m, 4H)	668.1	670.1
23	δ = 6.85(m, 2H), 7.27-7.32(m, 8H), 7.48-7.55(m, 18H), 8.12-8.23(m, 4H)	704.0	706.1
25	δ = 7.03-7.10(m, 8H), 7.37(m, 2H), 7.46-7.55(m, 8H), 8.12-8.25(m, 4H)	704.0	706.1
27	δ = 6.85(m, 2H), 7.27-7.32(m, 8H), 7.48-7.55(m, 18H), 8.12-8.23(m, 4H)	820.1	822.3
29	δ = 7.05(m, 2H), 7.10(m, 2H), 7.22(m, 2H), 7.32-7.37(m, 6H), 7.46-7.56(m, 16H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)	820.1	822.3
32	δ = 1.34(s, 18H), 6.85(m, 2H), 7.27(m, 2H), 7.35-7.40(m, 8H), 7.53-7.56(m, 6H), 8.12-8.23(dd, 4H)	780.2	782.3
33	δ = 1.34(s, 18H), 7.01-7.10(m, 4H), 7.35-7.40(m, 10H), 7.55(m, 4H), 8.14-8.25(m, 4H)	780.2	782.3
36	δ = 6.64(m, 2H), 6.85(m, 2H), 6.96(m, 4H), 7.27(m, 2H), 7.53-7.55(m, 6H), 8.24-8.25(m, 4H)	740.0	742.1

10

20

【 0 2 5 7 】

30

【表 3 6】

表2の続き

39	$\delta = 6.74-6.85$ (m, 6H), 7.27 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.53-7.55 (m, 6H), 8.12-8.23 (m, 4H)	740.0	742.1
44	$\delta = 6.51$ (m, 4H), 6.85 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.52-7.54 (m, 6H), 8.12 (m, 2H), 8.24 (m, 2H)	776.0	778.1
99	$\delta = 6.46-6.52$ (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 7.01 (m, 12H), 7.23 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.55 (m, 4H), 8.12 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)	1002.2	1004.5
100	$\delta = 6.46-6.52$ (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.85 (m, 2H), 7.01 (m, 8H), 7.23-7.27 (m, 6H), 7.53-7.55 (m, 6H), 8.23-8.25 (m, 4H)	1002.2	1004.5
103	$\delta = 6.85$ (m, 2H), 7.27-7.32 (m, 6H), 7.52-7.56 (m, 8H), 7.67-7.73 (m, 6H), 7.89 (m, 2H), 8.12-8.23 (m, 4H)	768.1	770.2
109	$\delta = 6.85$ (m, 2H), 7.27-7.38 (m, 8H), 7.54-7.67 (m, 14H), 8.13-8.25 (m, 4H)	768.1	770.2
111	$\delta = 1.67$ (s, 12H), 7.27-7.28 (m, 4H), 7.38 (m, 2H), 7.55-7.60 (m, 10H), 7.77 (m, 2H), 7.84-7.90 (m, 4H), 8.13-8.25 (m, 4H)	900.2	902.4
124	$\delta = 6.85$ (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.36 (m, 18H), 7.53-7.60 (m, 26H), 8.15-8.25 (m, 4H)	1184.2	1186.9
125	$\delta = 7.01$ (s, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.36-7.37 (m, 20H), 7.54-7.60 (m, 24H), 8.12 (d, 2H), 8.24 (d, 2H)	1184.2	1186.9
161	$\delta = 6.79-6.88$ (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 8.29-8.34 (m, 4H)	668.1	670.1
162	$\delta = 6.79-6.88$ (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.45 (m, 2H)	668.1	670.1
163	$\delta = 7.79$ (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.31-7.32 (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 12H), 7.77 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.43 (m, 2H)	820.1	822.3
164	$\delta = 6.78-6.80$ (m, 4H), 7.04 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.31-7.32 (m, 6H), 7.48-7.54 (m, 12H), 7.77 (m, 2H), 8.30-8.33 (m, 4H)	820.1	822.3
165	$\delta = 1.36$ (s, 18H), 6.78-6.89 (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.31-7.40 (m, 10H), 7.78 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 8.50 (m, 2H)	780.2	782.3
166	$\delta = 1.34$ (s, 18H), 6.70 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 7.31-7.40 (m, 10H), 7.77 (m, 2H), 8.28-8.32 (m, 4H)	780.2	782.3
167	$\delta = 6.80-6.90$ (m, 4H), 7.03-7.05 (m, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.45 (m, 2H)	704.0	706.1

10

20

30

40

【 0 2 5 8 】

【表 3 7】

表2の続き

168	$\delta = 6.80-6.90$ (m, 4H), 7.03-7.08 (m, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 8.29-8.34 (m, 4H)	704.0	706.1
169	$\delta = 6.79$ (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.31-7.36 (m, 20H), 7.54-7.60 (m, 20H), 7.77 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.46 (m, 2H)	1184.2	1186.9
170	$\delta = 6.79$ (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.31-7.36 (m, 20H), 7.54-7.60 (m, 20H), 7.77 (m, 2H), 8.30-8.34 (m, 4H)	1184.2	1186.9
171	$\delta = 6.46-6.52$ (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.79 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.01-7.05 (m, 10H), 7.23-7.31 (m, 6H), 7.77 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.46 (m, 2H)	1002.2	1004.5
172	$\delta = 6.46-6.52$ (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.79-6.88 (m, 4H), 7.01-7.05 (m, 10H), 7.23 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 7.77 (m, 2H), 8.30-8.34 (m, 4H)	1002.2	1004.5
178	$\delta = 8.23$ (d, 2H), 8.13 (d, 2H), 7.55-7.20 (m, 20H)	700.1	700.0
191	$\delta = 1.34$ (s, 18H), 7.28-7.30 (m, 4H), 7.35-7.40 (m, 4H), 7.54 (m, 6H), 8.12 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)	814.1	812.1
194	$\delta = 6.64$ (m, 2H), 6.96 (m, 4H), 7.32-7.38 (m, 4H), 7.55 (m, 4H), 8.12 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)	773.9	771.9
223	$\delta = 2.35$ (s, 12H), 6.82 (d, 2H), 7.09 (s, 4H), 7.28-7.30 (m, 4H), 7.55 (m, 6H), 8.15-8.24 (m, 4H)	758.0	756.1
259	$\delta = 6.46-6.52$ (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 7.02 (m, 8H), 7.24-7.30 (m, 8H), 7.56 (m, 6H), 8.13 (t, 2H), 8.23 (t, 2H)	1035.1	1034.2
283	$\delta = 7.30-7.36$ (m, 22H), 7.54-7.60 (m, 26H), 8.12 (m, 2H), 8.24 (m, 2H)	1219.2	1216.3
287	$\delta = 2.34$ (s, 6H), 6.86 (m, 2H), 7.12 (d, 4H), 7.57 (m, 4H), 8.13-8.25 (m, 4H)	577.9	575.9
291	$\delta = 2.36$ (s, 12H), 6.70 (s, 2H), 6.85 (s, 2H), 7.55 (m, 4H), 8.14-8.25 (m, 4H)	606.0	604.5
311	$\delta = 2.36$ (s, 6H), 7.08 (s, 4H), 7.22 (m, 2H), 7.32 (m, 4H), 7.48 (m, 8H), 8.20 (m, 4H)	730.0	728.4
320	$\delta = 7.06-7.10$ (m, 4H), 7.24-7.32 (m, 10H), 7.48 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 8.29-8.34 (m, 4H)	702.1	700.1
336	$\delta = 7.06-7.12$ (m, 4H), 7.22-7.34 (m, 10H), 7.48 (m, 4H), 8.00 (s, 2H)	601.9	599.9

10

20

30

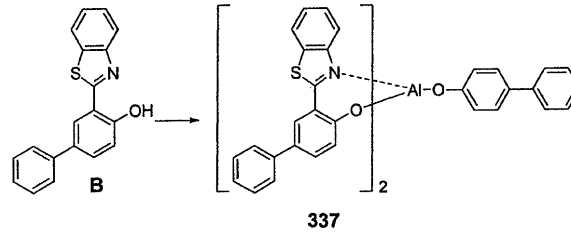
40

【 0 2 5 9 】

[製造例 3] 化合物 3 3 7 の製造

【 0 2 6 0 】

【化 1 1 3】



【0 2 6 1】

化合物 B (4 . 5 g、14 . 8 mmol) とアルミニウムイソプロポキシド (3 . 0 g、14 . 8 mmol) を、クロロホルム (50 mL) / イソプロピルアルコール (150 mL) に溶解した後、60 で 3 時間攪拌し、溶液が透明になると、これに 4 - フェニルフェノール (3 . 0 g、17 . 8 mmol) を添加し、80 で 3 時間還流攪拌した。そして、再び化合物 B (4 . 5 g、14 . 8 mmol) をさらに添加して 12 時間還流攪拌した。反応が終了した後、室温で冷やし、生成された固体を減圧濾過して得て、これを再びイソプロピルアルコール (500 mL)、メタノール (300 mL) 及びエチルエーテル (250 mL) でそれぞれ洗浄し、表題化合物 337 (3 . 8 g、7 . 6 mmol、51%) を取得した。

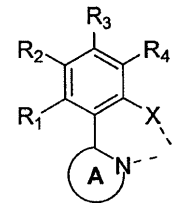
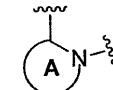


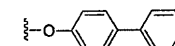


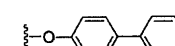












【0 2 6 2】

前記製造例 2 1 と同様な方法により、下記表 3 の化合物 337 ~ 426 を製造し、下記表 4 に ^1H NMR 及び MS / FAB を示した。下記表 3 の化合物は、M が 3 価金属である化合物である。

【0 2 6 3】

【表 3 8】

表3

L ¹ L ² M(Q) _y									
 L ¹ = L ² =						M	Q	y	
番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		X			
337	H		H	H		O	Al		1
338		H	H	H		O	Al		1
339	H	H		H		O	Al		1
340	H	H	H			O	Al		1
341	H		H	H		O	Al		1
342	H	H		H		O	Al		1

10

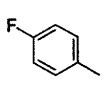

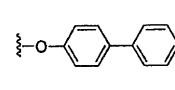


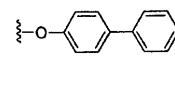
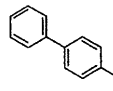

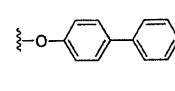
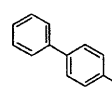

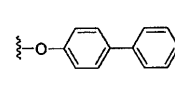
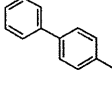

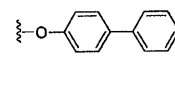
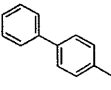

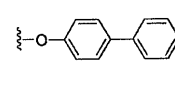
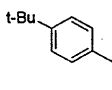


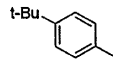

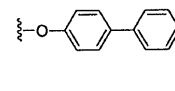
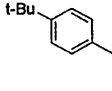


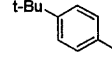

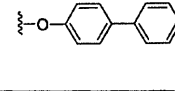


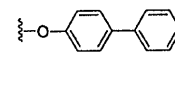


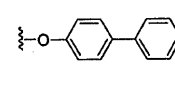
20

30

【 0 2 6 4 】

【表 3 9】

表3の続き

343	H	H	H			O	Al		1
344		H	H	H		O	Al		1
345	H		H	H		O	Al		1
346		H	H	H		O	Al		1
347	H	H		H		O	Al		1
348	H	H	H			O	Al		1
349	H	H		H		O	Al		1
350	H		H	H		O	Al		1
351	H	H		H		O	Al		1
352		H	H	H		O	Al		1
353	H		H	H		O	Al		1
354	H	H		H		O	Al		1

10

20



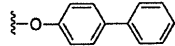


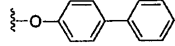


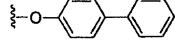


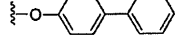


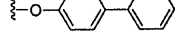


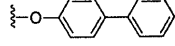
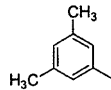

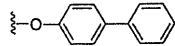
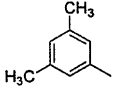

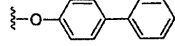
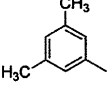

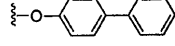
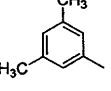

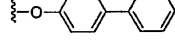
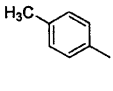

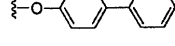
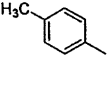

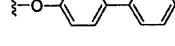
30

40

【 0 2 6 5 】

【表 40】

表3の続き

355		H	H	H		O	Al		1
356	H	H	H			O	Al		1
357	H		H	H		O	Al		1
358	H	H		H		O	Al		1
359	H	H	H			O	Al		1
360		H	H	H		O	Al		1
361		H	H	H		O	Al		1
362	H		H	H		O	Al		1
363	H	H		H		O	Al		1
364	H	H	H			O	Al		1
365	H		H	H		O	Al		1
366	H	H		H		O	Al		1

10

20

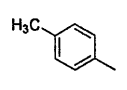

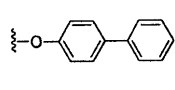
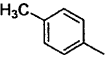

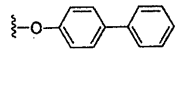
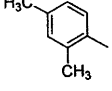

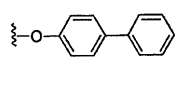
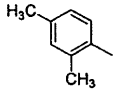

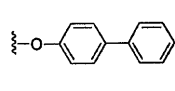
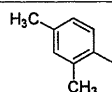

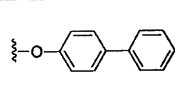
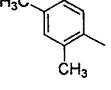

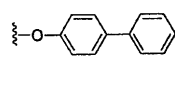
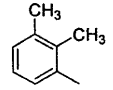

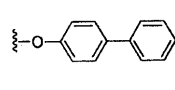
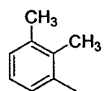

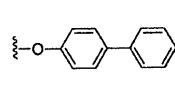
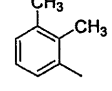

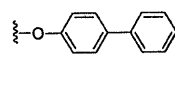
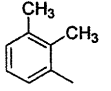

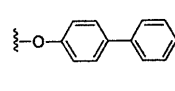


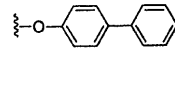


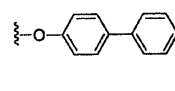
30

40

【 0 2 6 6 】

【表 4 1】

表3の続き

367		H	H	H		O	Al		1
368	H	H	H			O	Al		1
369	H	H		H		O	Al		1
370	H		H	H		O	Al		1
371		H	H	H		O	Al		1
372	H	H	H			O	Al		1
373	H		H	H		O	Al		1
374	H	H		H		O	Al		1
375		H	H	H		O	Al		1
376	H	H	H			O	Al		1
377	H		H	H		O	Al		1
378	H	H		H		O	Al		1

10

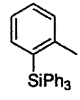
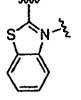
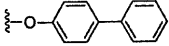
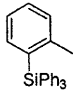
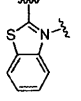
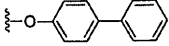
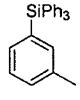
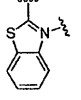
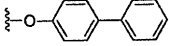
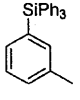
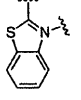
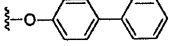
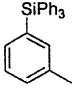
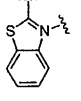
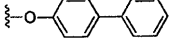
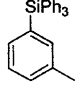
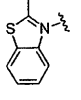
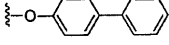
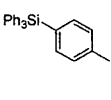
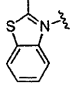
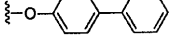
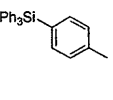
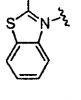
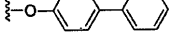
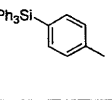
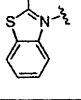
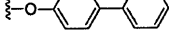
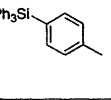
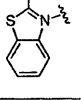
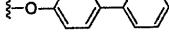
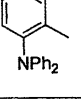
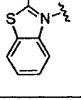
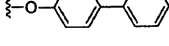
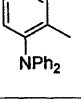
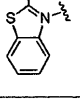
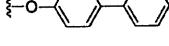
20

30

40

【 0 2 6 7 】

【表 4 2】
表3の続き

379		H	H	H		O	Al		1
380	H	H	H			O	Al		1
381	H	H		H		O	Al		1
382	H	H	H			O	Al		1
383	H		H	H		O	Al		1
384		H	H	H		O	Al		1
385		H	H	H		O	Al		1
386	H		H	H		O	Al		1
387	H	H		H		O	Al		1
388	H	H	H			O	Al		1
389	H	H		H		O	Al		1
390	H		H	H		O	Al		1

10

20

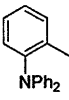
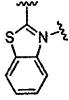
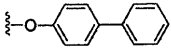
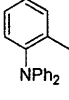
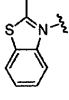
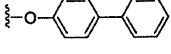



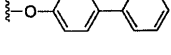
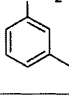
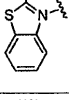
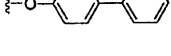
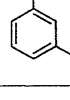
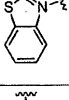
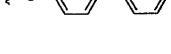


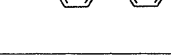
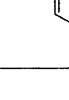
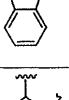



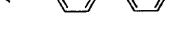


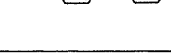
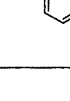
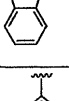
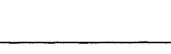

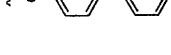
30

40

【 0 2 6 8 】

【表 4 3】

表3の続き

391	H	H	H			O	A1		1
392		H	H	H		O	A1		1
393		H		H		O	A1		1
394	H		H	H		O	A1		1
395	H	H		H		O	A1		1
396	H	H	H			O	A1		1
397	H	H		H		O	A1		1
398	H		H	H		O	A1		1
399	H	H	H			O	A1		1
400		H	H	H		O	A1		1
401	H	H	H	H		O	A1		1

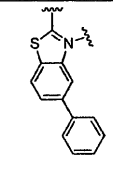
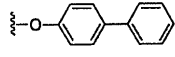
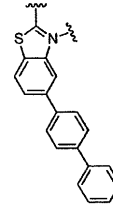
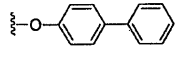
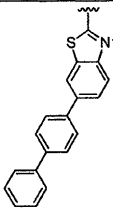
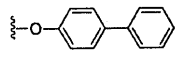
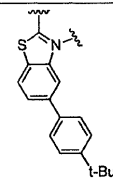
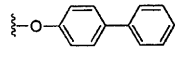
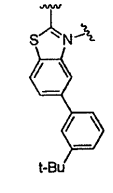
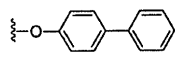
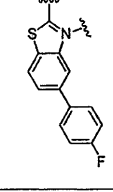
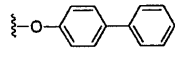
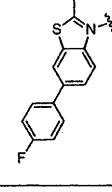
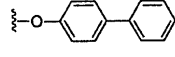
10

20

30

【 0 2 6 9 】

【表 4 4】
表3の続き

402	H	H	H	H		O	Al		1
403	H	H	H	H		O	Al		1
404	H	H	H	H		O	Al		1
405	H	H	H	H		O	Al		1
406	H	H	H	H		O	Al		1
407	H	H	H	H		O	Al		1
408	H	H	H	H		O	Al		1

10

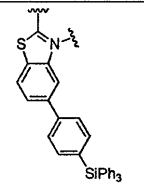
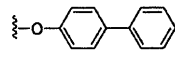
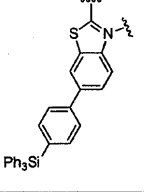
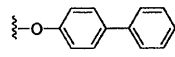
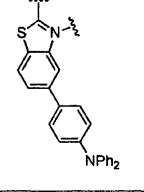
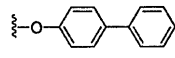
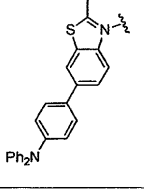
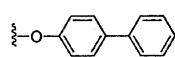
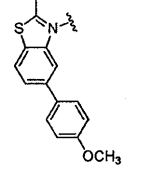
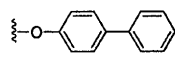
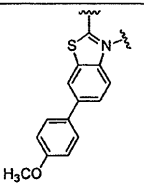
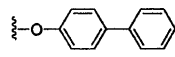
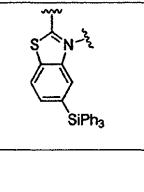
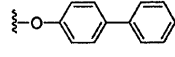
20

30

40

【 0 2 7 0 】

【表 4 5】

409	H	H	H	H		O	Al		1
410	H	H	H	H		O	Al		1
411	H	H	H	H		O	Al		1
412	H	H	H	H		O	Al		1
413	H	H	H	H		O	Al		1
414	H	H	H	H		O	Al		1
415	H	H	H	H		O	Al		1

10

20

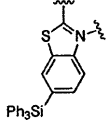
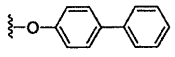
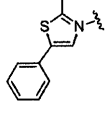
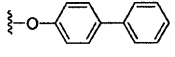
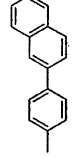
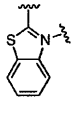
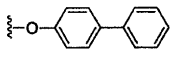
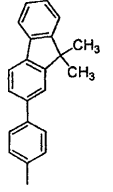
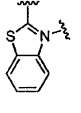
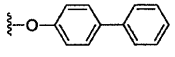
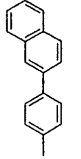
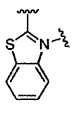
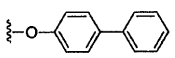
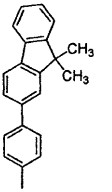
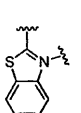
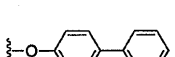

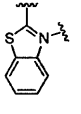
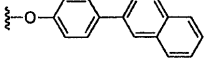

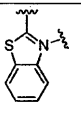
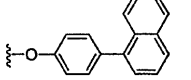

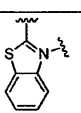
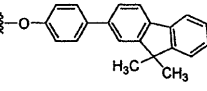

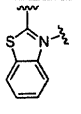
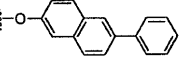

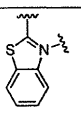
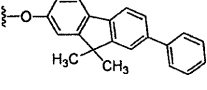
30

【 0 2 7 1 】

40

【表 4 6】

表3の続き

416	H	H	H	H		O	Al		1
417	H	H	H	H		O	Al		1
418	H		H	H		O	Al		1
419	H		H	H		O	Al		1
420	H	H		H		O	Al		1
421	H	H		H		O	Al		1
422	H		H	H		O	Al		1
423	H		H	H		O	Al		1
424	H		H	H		O	Al		1
425	H		H	H		O	Al		1
426	H		H	H		O	Al		1

10

20

30

40

【 0 2 7 2 】

【表 4 7】

表4

化合物 番号	$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$	MS/FAB	
		実測値	計算値
337	$\delta = 6.79-6.85 (\text{m}, 4\text{H}), 7.27-7.32 (\text{m}, 18\text{H}), 7.48-7.56 (\text{m}, 12\text{H}), 8.12-8.25 (\text{m}, 4\text{H})$	801.2	800.2
340	$\delta = 6.79-6.85 (\text{m}, 4\text{H}), 7.03 (\text{m}, 4\text{H}), 7.22-7.32 (\text{m}, 7\text{H}), 7.46-7.56 (\text{m}, 12\text{H}), 8.14-8.25 (\text{m}, 4\text{H})$	837.2	836.2
350	$\delta = 1.37 (\text{s}, 18\text{H}), 6.79-6.90 (\text{m}, 4\text{H}), 7.22-7.40 (\text{m}, 15\text{H}), 7.48-7.55 (\text{m}, 8\text{H}), 8.14-8.25 (\text{m}, 4\text{H})$	913.3	912.3
359	$\delta = 2.37 (\text{s}, 6\text{H}), 6.79 (\text{d}, 2\text{H}), 6.94-7.02 (\text{m}, 4\text{H}), 7.20-7.32 (\text{m}, 15\text{H}), 7.48-7.55 (\text{m}, 6\text{H}), 8.15-8.23 (\text{m}, 4\text{H})$	829.2	828.2
362	$\delta = 2.38 (\text{s}, 12\text{H}), 6.79-6.84 (\text{m}, 6\text{H}), 7.09 (\text{s}, 4\text{H}), 7.19-7.34 (\text{m}, 7\text{H}), 7.48-7.54 (\text{m}, 8\text{H}), 8.13-8.26 (\text{m}, 4\text{H})$	857.2	856.2
365	$\delta = 2.24 (\text{s}, 6\text{H}), 6.85 (\text{m}, 4\text{H}), 7.12 (\text{m}, 4\text{H}), 7.28-7.32 (\text{m}, 11\text{H}), 7.49-7.55 (\text{m}, 8\text{H}), 8.21 (\text{m}, 4\text{H})$	829.2	828.2
398	$\delta = 6.46-6.52 (\text{m}, 12\text{H}), 6.62 (\text{m}, 4\text{H}), 6.80 (\text{m}, 4\text{H}), 7.01 (\text{m}, 8\text{H}), 7.20-7.33 (\text{m}, 11\text{H}), 7.50-7.54 (\text{m}, 8\text{H}), 8.10-8.20 (\text{m}, 4\text{H})$	1135.3	1134.3

10

20

30

【 0 2 7 3 】

【表 4 8】

表4の続き

401	$\delta = 6.79$ (m, 4H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.20-7.35 (m, 13H), 7.48 (m, 6H), 7.77 (m, 2H), 8.29-8.34 (m, 4H)	800.9	800.1
416	$\delta = 6.79$ (m, 4H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.31-7.36 (m, 11H), 7.48-7.54 (m, 14H), 7.83 (m, 2H), 8.33 (dd, 2H), 8.46 (m, 2H)	1165.5	1164.2
417	$\delta = 6.79$ (m, 4H), 6.88 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.22-7.32 (m, 13H), 7.48 (m, 6H), 8.01 (s, 2H)	700.8	700.1
422	$\delta = 6.79-6.85$ (m, 4H), 7.21-7.33 (m, 12H), 7.50- 7.55 (m, 11H), 7.67-7.73 (m, 3H), 7.89 (s, 1H), 8.12-8.23 (m, 4H)	851.1	850.1
423	$\delta = 6.79-7.85$ (m, 4H), 7.25-7.38 (m, 13H), 7.49- 7.67 (m, 14H), 8.13-8.21 (m, 4H)	851.1	850.1
424	$\delta = 1.67$ (s, 6H), 6.79-6.85 (m, 4H), 7.22-7.38 (m, 12H), 7.49-7.56 (m, 12H), 7.77 (d, 1H), 7.84- 7.90 (m, 2H), 8.12 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)	917.0	916.2
425	$\delta = 6.85$ (m, 2H), 6.97-6.98 (m, 2H), 7.23-7.32 (m, 11H), 7.48-7.62 (m, 15H), 7.85 (d, 1H), 8.13- 8.25 (m, 4H)	850.9	850.1
426	$\delta = 1.68$ (s, 6H), 6.85 (t, 3H), 7.02 (d, 1H), 7.22-7.32 (m, 11H), 7.48-7.67 (m, 14H), 7.77 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.13-8.26 (m, 4H)	917.0	916.2

10

20

30

【0274】

[実施例1] OLED素子の製作

本発明による赤色燐光化合物を使用し、OLED素子を制作した。

【0275】

まず、OLED用ガラス(三星-コーニング社製造)1から得られた透明電極ITO薄膜(15 /)2を、トリクロロエチレン、アセトン、エタノール、蒸留水を順に使用して超音波洗浄を行った後、イソプロパノールに入れて保管した後使用した。

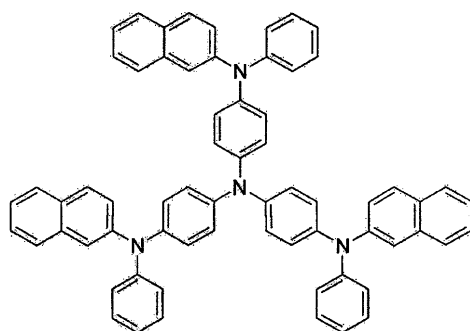
【0276】

次に、真空蒸着装置の基板フォルダにITO基板を設けて、真空蒸着装置内のセルに下記構造の4, 4', 4''-トリス(N, N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(4, 4', 4''-tris(N, N-(2-naphthyl)-phenylamino) triphenylamine; 2-TNATA)を入れて、チャンパー内の真空度が 10^{-6} torrに至るまで排気した後、セルに電流を印加して2-TNATAを蒸発させて、ITO基板上に60nm厚の正孔注入層3を蒸着した。

40

【0277】

【化 1 1 4】



2-TNATA

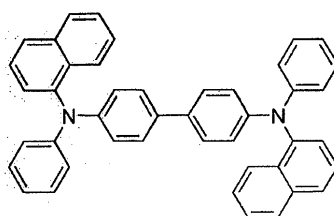
10

【 0 2 7 8】

次いで、真空蒸着装置内の他のセルに、N, N' - ビス(- ナフチル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミン (N, N' - bis(- naphthyl) - N, N' - diphenyl - 4, 4' - diamine; NPB) を入れて、セルに電流を印加し NPB を蒸発させて、正孔注入層上に 20 nm 厚の正孔伝達層 4 を蒸着した。

【 0 2 7 9】

【化 1 1 5】



NPB

20

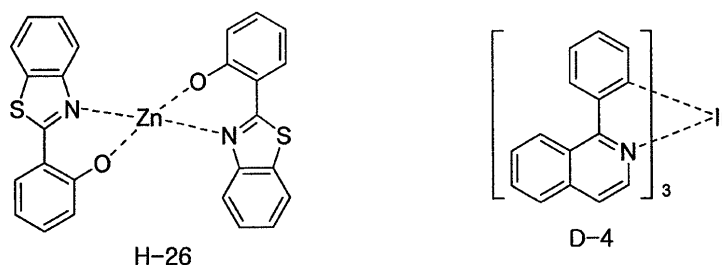
【 0 2 8 0】

また、前記真空蒸着装置内の他のセルに、本発明による発光ホスト材料である H - 2 6 を入れて、また他のセルには、本発明による赤色燐光化合物の化合物 D - 4 を入れた後、二つの物質を異なる速度で蒸発させてドーピングすることにより、前記正孔伝達層上に 30 nm 厚の発光層 5 を蒸着した。この時のドーピング濃度は、ホスト基準に 4 ~ 10 重量% が好ましい。

30

【 0 2 8 1】

【化 1 1 6】



H-26

D-4

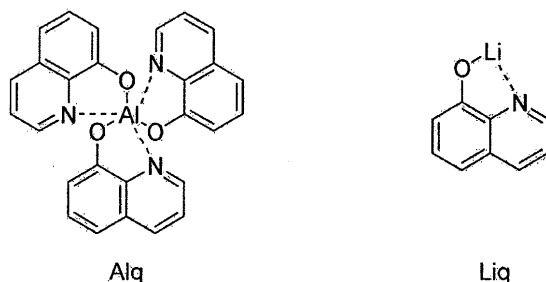
40

【 0 2 8 2】

次いで、電子伝達層 6 としてトリス(8 - ヒドロキシキノリン) - アルミニウム (III) (tris(8 - hydroxyquinoline) - aluminum (III); Alq) を 20 nm 厚に蒸着した。次に、電子注入層 7 にリチウムキノレート (lithium quinolate; Liq) を 1 ~ 2 nm 厚に蒸着した後、別の真空蒸着装置を利用して、Al 陰極 8 を 150 nm 厚に蒸着して OLED を制作した。

【 0 2 8 3】

【化 1 1 7】



【 0 2 8 4】

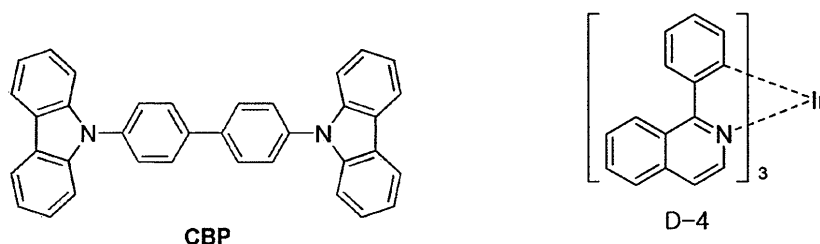
10

[比較例 1] 既存の燐光ホストを利用した素子の製作

実施例 1 と同様な方法により、正孔注入層、正孔伝達層を形成した後、その上に発光層を次のように蒸着した。前記真空蒸着装置内の他のセルに、発光ホスト材料である 4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ピフェニル (CBP) を入れて、また他のセルには、本発明による赤色燐光化合物 D-4 を入れた後、二つの物質を異なる速度で蒸発させてドーピングすることにより、前記正孔伝達層上に 30 nm 厚の発光層 5 を蒸着した。この時のドーピング濃度は、CBP 基準に 4 ~ 10 重量% が好ましい。

【 0 2 8 5】

【化 1 1 8】



20

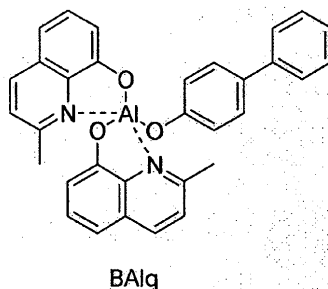
【 0 2 8 6】

次いで、NPB と同様な方法により、前記発光層上に正孔遮断層として Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BALq) を 10 nm 厚に蒸着して、次いで、電子伝達層 6 として トリス(8-ヒドロキシキノリン)-アルミニウム(III) (tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III); Alq) を 20 nm 厚に蒸着した。次に、電子注入層 7 として リチウムキノレート (lithium quinolate; Liq) を 1 ~ 2 nm 厚に蒸着した後、別の真空蒸着装置を利用して、Al 陰極 8 を 150 nm 厚に蒸着して OLED を制作した。

30

【 0 2 8 7】

【化 1 1 9】



40

【 0 2 8 8】

[実験例 1] 製造された OLED 素子の特性確認

本発明によるエレクトロルミネセント化合物を含有する実施例 1 の OLED 素子と、比較例 1 で製造された従来の発光化合物 (エレクトロルミネセント化合物) を含有する OLED 素子の性能を確認するために、10 mA/cm² で OLED の発光効率を測定して、

50

下記表 5 に多様な特性を示した。

【 0 2 8 9 】

【 表 4 9 】

表5

材料	ホスト	正孔遮断層	発光色	駆動電圧	最大発光効率 (cd/A)
D-4	H-26	-	赤色	7.5	7.8
D-6	H-25	-	赤色	7.3	12.6
D-10	H-28	-	赤色	7.5	8.4
D-112	H-30	-	赤色	7.3	9.0
D-113	H-36	-	赤色	7.1	11.4
D-114	H-57	-	赤色	7.2	7.2
D-115	H-58	-	赤色	7.0	11.6
D-116	H-59	-	赤色	7.1	10.5
D-117	H-78	-	赤色	7.4	13.6
D-118	化合物 19	-	赤色	7.1	11.1
D-119	化合物 128	-	赤色	7.4	12.3
D-120	化合物 133	-	赤色	7.3	11.3
D-121	化合物 286	-	赤色	7.1	11.7
比較例 (D-4)	CBP	BA1q	赤色	8.3	6.5

10

20

30

40

【 0 2 9 0 】

本発明によるホストとドーパントを使用して素子を製作した時、最高 12.6 cd/A の高効率を有する赤色燐光発光素子を製作することができ、正孔遮断層を使わず、本発明のホストを使用する場合、既存の燐光発光ホストである CBP の発光効率と同等以上の効率を示して、0.9 ~ 1.7 V の駆動電圧の低減により、OLED 素子の消費電力を著しく節減できる効果があって、且つ、OLED 素子の量産に適用すると、量産時間も画期的に減らすことができ、商業化に大きく役に立つと期待される。

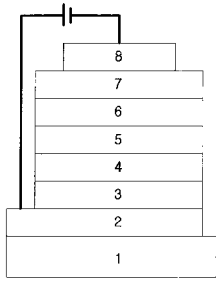
【 符号の説明 】

【 0 2 9 1 】

- 1 ガラス
- 2 透明電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔伝達層
- 5 発光層
- 6 電子伝達層
- 7 電子注入層
- 8 A1陰極

【 図 1 】

図1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 277/66	(2006.01)	C 0 7 D 263/56	4 H 0 4 8
C 0 7 D 235/18	(2006.01)	C 0 7 D 213/30	4 H 0 5 0
C 0 7 D 417/10	(2006.01)	C 0 7 D 221/10	
C 0 7 F 3/00	(2006.01)	C 0 7 D 277/66	
C 0 7 F 3/06	(2006.01)	C 0 7 D 235/18	
C 0 7 F 15/00	(2006.01)	C 0 7 D 417/10	
C 0 7 F 5/06	(2006.01)	C 0 7 F 3/00	D
		C 0 7 F 3/06	
		C 0 7 F 15/00	E
		C 0 7 F 5/06	E

- (72)発明者 ユム, サン・チン
大韓民国, ソウル・152-053, グロ-グウ, グロ・3-ドン・1274, シンサン・ミソジ
ウム・104-805
- (72)発明者 チョー, ヤン・チュン
大韓民国, ソウル・136-060, ソンブク-グウ, ドナム-ドン・15-1, サムスン・アパ
ートメント・101-1111
- (72)発明者 クォン, ヒョク・チュー
大韓民国, ソウル・130-100, ドンデムン-グウ, チャンガン・ドン, サムスン・レミアン
・2・チャ・アパートメント・224-2001
- (72)発明者 キム, ボン・ゴク
大韓民国, ソウル・135-090, ガンナム-グウ, サムソン-ドン・4, ハンソル・アパ
ートメント・101-1108
- (72)発明者 キム, ソン・ミン
大韓民国, ソウル・157-886, カンソ-グウ, ファゴク-8・ドン・392-27, サーレ
ムハウス・102-ホ
- (72)発明者 ユーン, スン・スー
大韓民国, ソウル・135-884, ガンナム-グウ, スソ-ドン, サミク・アパートメント・4
05-1409

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC07 CC12 CC22 CC42 DD53 DD54
DD64 DD67 DD68 DD69 DD73 DD76 DD78 FF13 FF14
4C034 CE01
4C055 AA15 BA02 BA08 BA16 BB13 CA01 DA01 GA02
4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03 CA06 CC08 CD01
4C063 AA01 BB06 CC92 DD62 EE10
4H048 AA03 AB92 VA22 VA32 VA42 VB10
4H050 AA03 AB92 WB11 WB14

【外国語明細書】

2009218571000001.pdf

2009218571000002.pdf

2009218571000003.pdf

2009218571000004.pdf

专利名称(译)	使用电致发光化合物的电致发光元件		
公开(公告)号	JP2009218571A	公开(公告)日	2009-09-24
申请号	JP2009000397	申请日	2009-01-05
申请(专利权)人(译)	Guraseru显示公司		
[标]发明人	キムヒョン ユムサンチン チョーヤンチュン クォンヒョクチュウ キムボンゴク キムソンミン ユーンスンスー		
发明人	キム,ヒョン ユム,サン・チン チョー,ヤン・チュン クォン,ヒョク・チュウ キム,ボン・ゴク キム,ソン・ミン ユーン,スン・スー		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D263/56 C07D213/30 C07D221/10 C07D277/66 C07D235/18 C07D417/10 C07F3/00 C07F3/06 C07F15/00 C07F5/06		
CPC分类号	H01L51/0084 C09K11/06 C09K2211/1003 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1059 C09K2211/186 C09K2211/188 H01L51/0077 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D263/56 C07D213/30 C07D221/10 C07D277/66 C07D235/18 C07D417/10 C07F3/00.D C07F3/06 C07F15/00.E C07F5/06.E		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC42 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD73 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/FF14 4C034/CE01 4C055/AA15 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA16 4C055/BB13 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD03 4C056/AE03 4C056/CA06 4C056/CC08 4C056/CD01 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC92 4C063/DD62 4C063/EE10 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA22 4H048/VA32 4H048/VA42 4H048/VB10 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14		
优先权	1020070141997 2007-12-31 KR		
其他公开文献	JP2009218571A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供色纯度和发光效率优异的电致发光元件。有机材料层的特征在于包含至少一种由以下化学式1表示的有机电致发光化合物作为主体材料。（在式中，配体L1和L2独立地选自以下结构。M为二价或三价金属，当M为二价金属时，y为0，当M为三价金属且Q为芳氧基或y时，y为1。它是三芳基甲硅烷基。）[选型图]图1

Fig. 1

