

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-539205

(P2013-539205A)

(43) 公表日 平成25年10月17日(2013.10.17)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	D 3K107
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	C 4C063
C07C 211/61 (2006.01)	H05B 33/22	C 4H006
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14	A
C07D 333/76 (2006.01)	C07C 211/61	C S P

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-521715 (P2013-521715)	(71) 出願人	509266480 ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ・コリア・リミテッド 大韓民国, 331-980, チュンチョン ナムードウ, チョナンシ, ソブクーク, ペクソクードン, 736
(86) (22) 出願日	平成23年7月29日 (2011.7.29)	(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月27日 (2013.3.27)	(72) 発明者	イ, ス・ヨン 大韓民国, チュンチョンナムード・331-818, チョナンシ, ソブクーク, ペクソクードン, ブラウン・ストーン・アパートメント, 102-1404
(86) 國際出願番号	PCT/KR2011/005584		
(87) 國際公開番号	W02012/015265		
(87) 國際公開日	平成24年2月2日 (2012.2.2)		
(31) 優先権主張番号	10-2010-0073229		
(32) 優先日	平成22年7月29日 (2010.7.29)		
(33) 優先権主張國	韓国(KR)		

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

新規有機電界発光化合物およびこれを使用する有機電界発光素子が提供される。この有機電界発光化合物を正孔輸送材料または正孔注入材料として使用する有機電界発光素子は良好な発光効率および優れた寿命特性を有するので、その化合物は、優れた駆動寿命を有し、および向上した出力効率のせいでより少ししか電力を消費しないOLED素子を製造するために使用される。

【代表図】なし

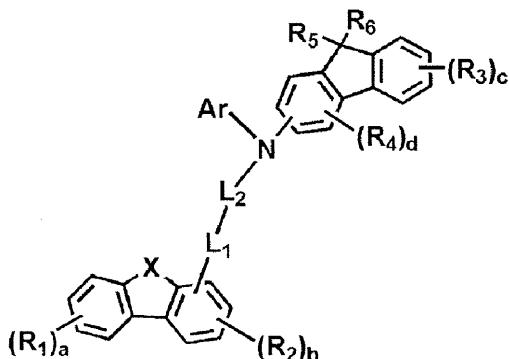
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 によって表される有機電界発光化合物：

【化 1】

[化学式 1]



10

化学式 1 において、

X は -O-、-S-、-C(R₁₁ R₁₂)-、または-Si(R₁₃ R₁₄)-を表し；

R₁₁ および R₁₄ は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)シクロアルキルを表すか、または隣りの置換基に連結されて環を形成していくよく；

R₁~R₄ は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール(C₁-C₃0)アルキル、1以上のシクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した(C₃-C₃0)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシリルを表し、ここで R₁~R₄ が複数存在する場合には、それらは互いに連結されて環構造を形成していくよく；

R₅ および R₆ は水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、または置換されているかもしくは置換されていない5員~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、または隣りの置換基に連結されて環を形成しており；

L₁ および L₂ は独立して、化学結合、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリーレンを表すが、L₁ および L₂ の両方ともが化学結合である場合が除かれ；

Ar は置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール(ただし、カルバゾールを除く)、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、1以上のシクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない

20

30

40

50

(C₆ - C₃₀)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C₃ - C₃₀)ヘテロアリール、または置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはArは、縮合環を有するかもしくは有しない(C₃ - C₃₀)アルキレンもしくは(C₃ - C₃₀)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成していくよく；

a~dは独立して0~4の整数を表す；ここで、a~dが2以上の整数である場合にはR₁、R₂、R₃およびR₄は互いに同じかまたは異なっており、並びに、隣りの置換基に連結されて環を形成しており；並びに

前記ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールはB、N、O、S、P(=O)、SiおよびPから選択される1以上のヘテロ原子を含む。 10

【請求項2】

R₁~R₄、R₅およびR₆、R₁₁~R₁₄、L₁、L₂およびArにおいてさらに置換される置換基が、独立して、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C₁ - C₃₀)アルキル、(C₆ - C₃₀)アリール、(C₆ - C₃₀)アリールで置換されているかもしくは置換されていない(C₃ - C₃₀)ヘテロアリール、5~7員のヘテロシクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキル、(C₃ - C₃₀)シクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した(C₆ - C₃₀)シクロアルキル、R₂₁R₂₂R₂₃Si-、(C₂ - C₃₀)アルケニル、(C₂ - C₃₀)アルキニル、シアノ、カルバゾリル、NR₂₄R₂₅、BR₂₆R₂₇、PR₂₈R₂₉、P(=O)R₃₀R₃₁、(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₃₀)アルキル、(C₁ - C₃₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリール、R₃₂S-、R₃₃O-、R₃₄C(=O)-、R₃₅C(=O)O-、カルボキシル、ニトロ、およびヒドロキシルから選択される1種以上を表し、 20

R₂₁~R₃₃は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁ - C₃₀)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆ - C₃₀)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃ - C₃₀)ヘテロアリール、または置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはそれは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない(C₃ - C₃₀)アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない(C₃ - C₃₀)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており、形成された前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は窒素、酸素および硫黄から選択される1以上のヘテロ原子で置換されていてよく；並びに 30

R₃₄およびR₃₅は(C₁ - C₃₀)アルキル、(C₁ - C₃₀)アルコキシ、(C₆ - C₃₀)アリールまたは(C₆ - C₃₀)アリールオキシを表す；

請求項1に記載の有機電界発光化合物。

【請求項3】

前記化学式1の有機電界発光化合物が下記化学式2~5で表される化合物を含む、請求項1に記載の有機電界発光化合物：

10

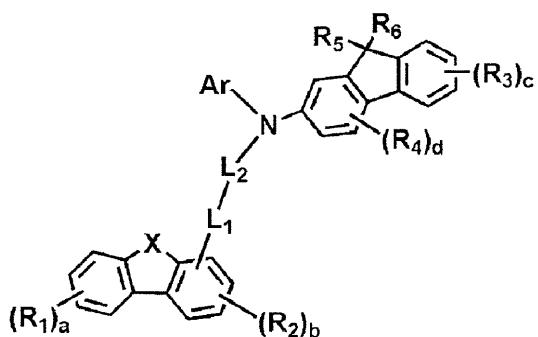
20

30

40

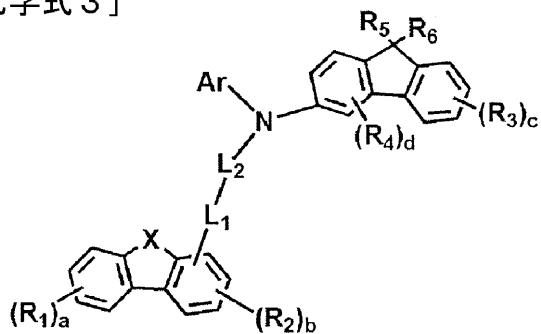
【化 2】

[化学式 2]



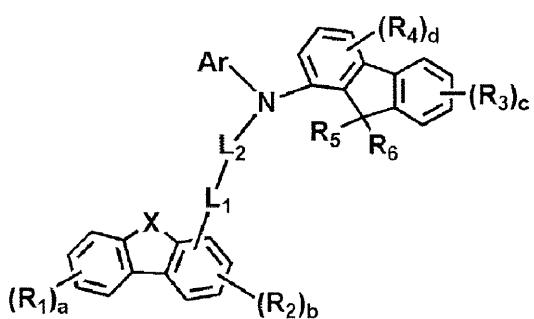
【化 3】

[化学式 3]



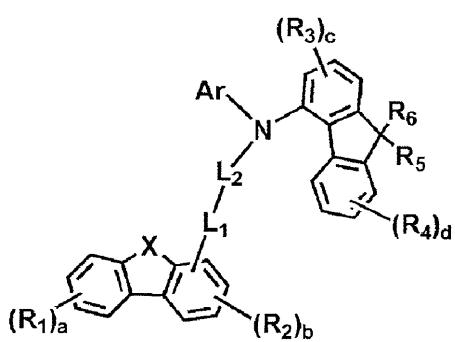
【化 4】

[化学式 4]



【化 5】

[化学式 5]

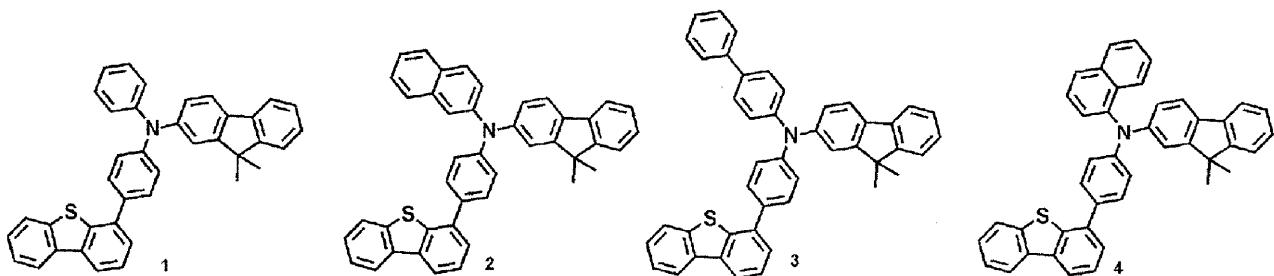


(化学式 2 ~ 5 において、X、R₁ ~ R₄、R₅ および R₆、L₁、L₂、Ar および a ~ d は化学式 1 におけるように定義される)。

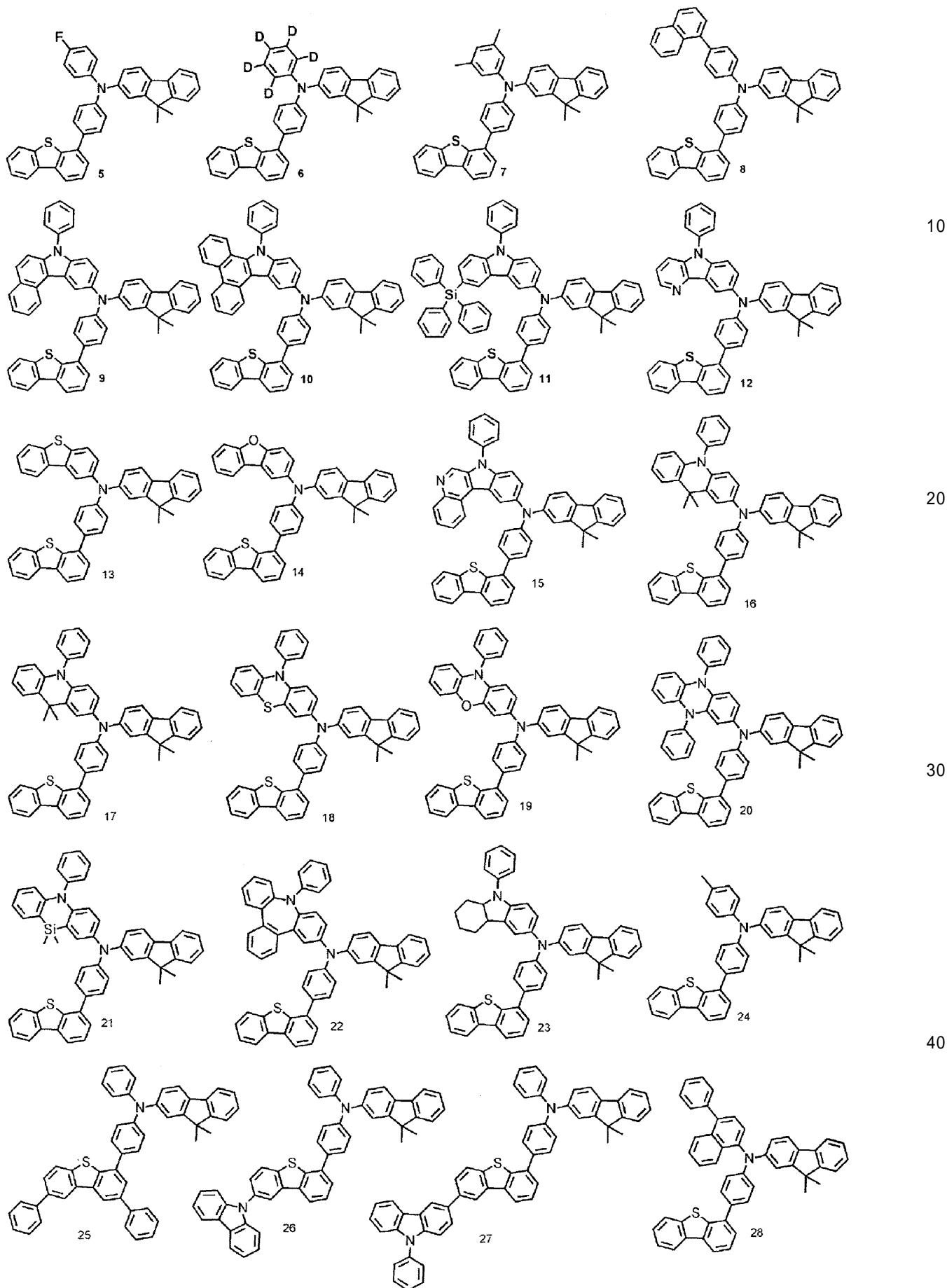
【請求項 4】

前記有機電界発光化合物が下記化合物：

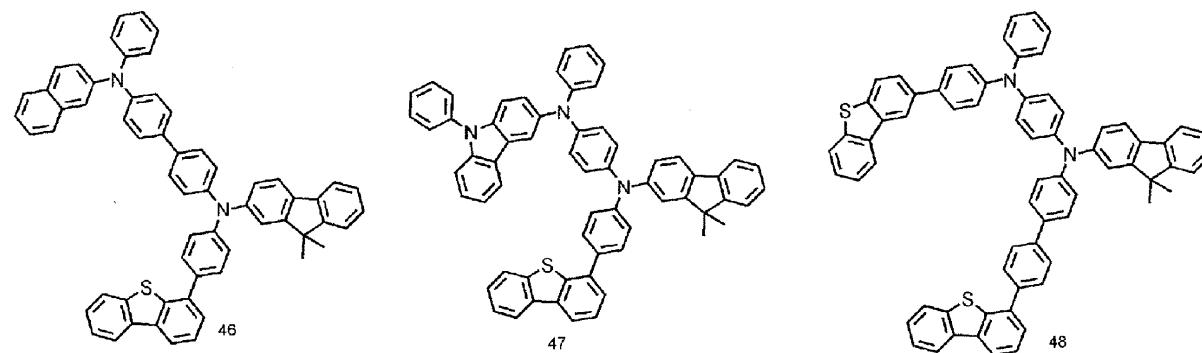
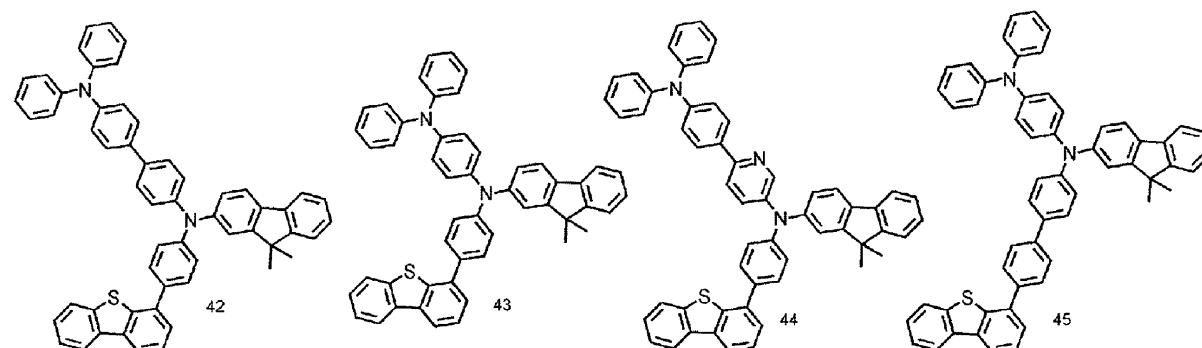
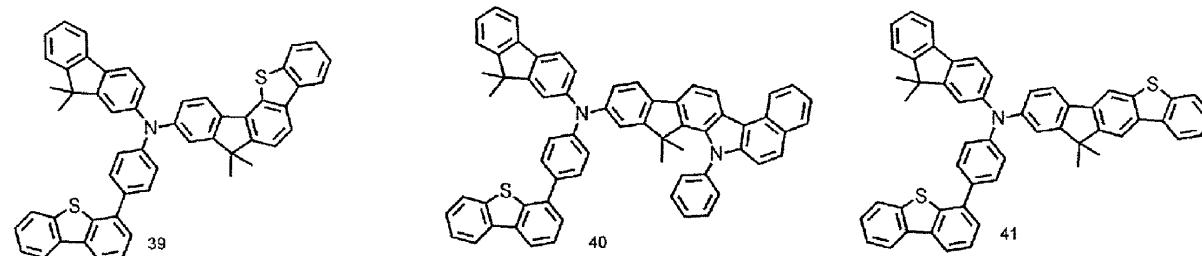
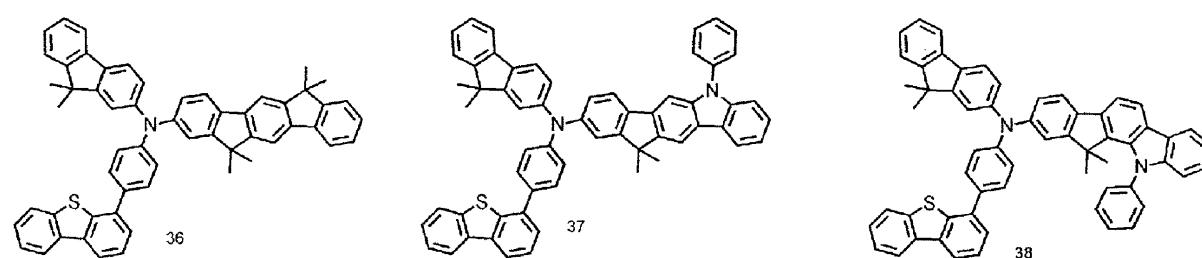
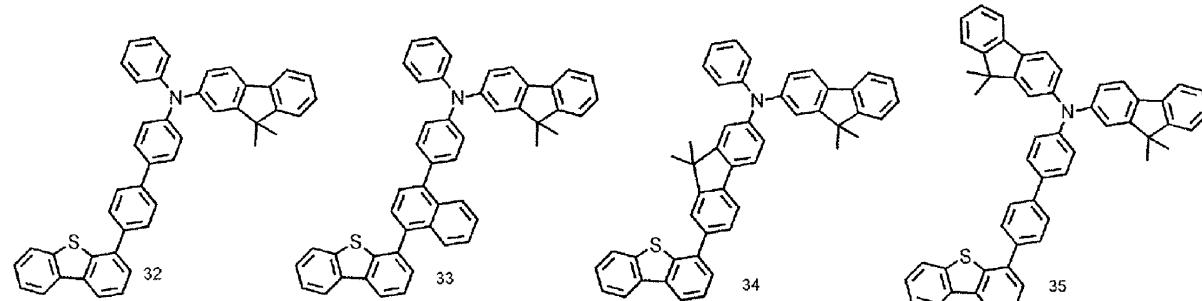
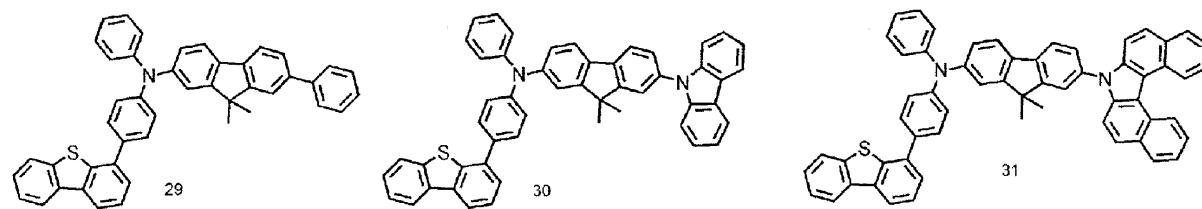
【化 6】



【化 7】



【化 8】



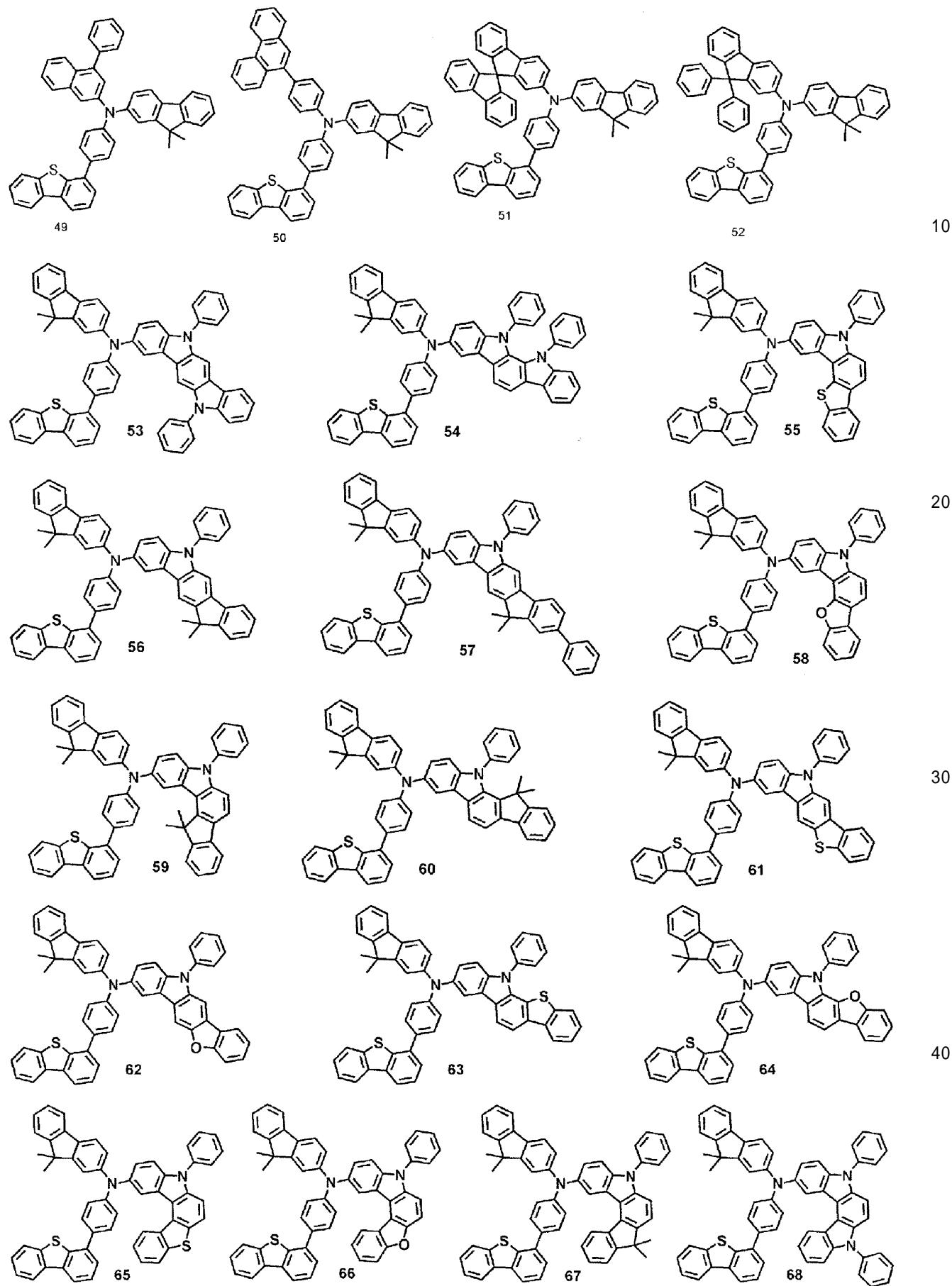
10

20

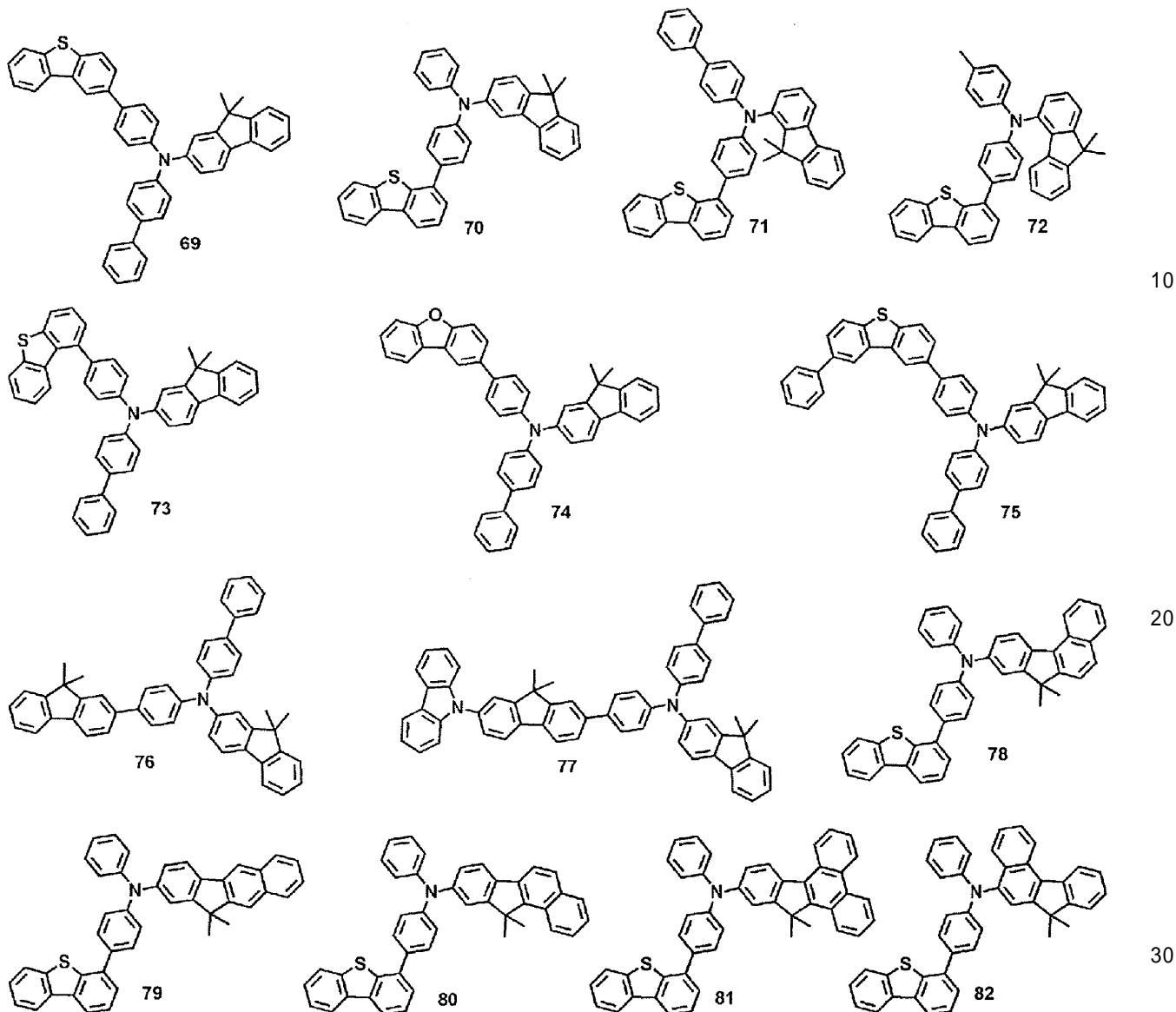
30

40

【化 9】



【化 10】



からなる群から選択される請求項 1 に記載の有機電界発光化合物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項の有機電界発光化合物を含む有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記有機電界発光化合物が正孔注入材料または正孔輸送材料として使用される、請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

有機電界発光素子が、第 1 の電極；第 2 の電極；並びに、前記第 1 の電極と第 2 の電極との間に設けられた 1 以上の有機層；を含み、前記有機層が化学式 1 の有機電界発光化合物の 1 種以上を含む、請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機層が、周期表の第 1 族、第 2 族、第 4 周期および第 5 周期遷移金属、ランタニド金属並びに d - 遷移元素の有機金属からなる群から選択される 1 種以上の金属、または錯化合物をさらに含む、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記有機層が電界発光層と電荷発生層とを両方とも含む請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

40

50

白色光を放射するために、前記有機層が、赤色、緑色もしくは青色光を放射する1以上の有機電界発光層をさらに含む、請求項7に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の有機電界発光化合物(organic electroluminescent compound)、およびこれを含む有機電界発光素子(organic electroluminescent device)に関し、より具体的には、正孔輸送材料もしくは正孔注入材料として使用スルのに適する新規の有機電界発光化合物、およびこれを使用する有機電界発光素子に関する。 10

【背景技術】

【0002】

現在、広く入手可能な液晶ディスプレイ(LCD)は、非放射型ディスプレイ素子であって、これは電力消費が小さくおよび重量が軽いが、複雑な動作システムを有し、かつ満足できない特性、例えば、応答時間およびコントラストを有する。よって、有機電界発光素子が次世代フラットパネルディスプレイとして最近注目を集めており、それについての徹底的な研究が進められている。

【0003】

ディスプレイ素子の中では、電界発光(EL)素子は自己発光型ディスプレイ素子として、それが広い視野角、優れたコントラストおよび速い応答速度を提供するという点で有利である。1987年に、イーストマンコダックが、電界発光層を形成するために、低分子量芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を使用する有機EL素子を初めて開発した[Apol. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。 20

【0004】

有機EL素子の光放射メカニズムは、電子注入電極(カソード)および正孔注入電極(アノード)の間に形成される有機層に電荷が注入され、それにより電子-正孔対を形成し、次いでこの電子-正孔対が消滅して光を放射する。この素子はプラスチックのような可撓性の透明基材上に形成ができ、かつプラズマディスプレイパネルもしくは無機ELディスプレイよりも低い電圧(10V以下)で駆動することができ、かつ比較的少ない電力消費および優れた色を示しうる。 30

【0005】

有機EL素子の有機材料はおおまかに発光材料と電荷発生材料とに分けられる。発光材料は発光色および発光効率に直接関連し、かつそのいくつかの要求事項には、固体相での高い蛍光量子収率、電子および正孔の高移動度、真空蒸着の際の低い分解性、並びに均一で安定な薄膜形成が挙げられる。

【0006】

一方で、正孔注入および輸送材料としては、銅フタロシアニン(CuPc)、NPB、TPD、MTDATA(4',4'',4'''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などが挙げられる。しかし、この材料が正孔注入および輸送層に含まれている素子は問題があるが、その理由は効率および寿命が低下しているからである。この理由は、有機EL素子が高電流で駆動する場合には、アノードと正孔注入層との間に熱応力が発生し、そしてこの熱応力によって素子の寿命が劇的に短くされうることである。さらに、正孔注入層に使用される有機材料は非常に高い正孔移動度を有し、このことが正孔-電子電荷バランスを失わせ、それにより量子効率(cd/A)を低減させる。 40

【0007】

有機EL素子の耐久性を増大させるために、良好な薄膜安定性を有する化合物および高い非結晶化度を有する化合物の使用が、高い薄膜安定性を示すことが報告されている。そのため、ガラス転移温度(Tg)が非結晶性の指標として使用されている。既存のMTDATAは76のTgを有し、よって非結晶性を有すると見なされない。これら材料は、正孔注入および輸送特性に基づいて、有機EL素子の耐久性および発光効率の点で満足で 50

きない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【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】

【0009】

よって、本発明は関連する技術分野において遭遇するこれら課題に留意してなされたものであり、そして本発明の目的は、有機EL化合物の骨格が既存の正孔注入または正孔輸送材料よりも発光効率および素子寿命の点で優れている有機EL化合物を提供すること、並びにこの新規の有機EL化合物を正孔注入層もしくは正孔輸送層として使用している有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

下記化学式1によって表される有機EL化合物、およびこれを含む有機EL素子が提供される。本発明に従った有機EL化合物が有機EL素子の正孔注入層もしくは正孔輸送層に含まれて、それによりその素子の駆動電圧を低下させかつその発光効率を増大させる。

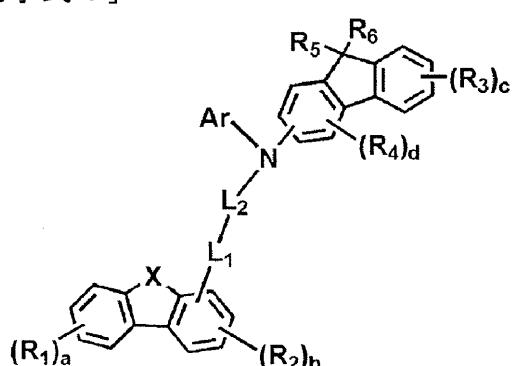
【0011】

ある形態においては、本発明は下記化学式1によって表される有機EL化合物を提供する。

【0012】

【化1】

[化学式1]



【0013】

化学式1において、

Xは-O-、-S-、-C(R₁₁R₁₂)-、または-Si(R₁₃R₁₄)-を表し；

R₁₁およびR₁₄は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)シクロアルキルを表すか、または隣りの置換基に連結されて環を形成していくよく；

R₁~R₄は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C1-C30)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3-C30)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6-C30)アリール(C1-C30)アル

10

20

30

40

50

キル、1以上のシクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した(C₃-C₃0)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシルを表し、ここでR₁~R₄が複数存在する場合には、それらは互いに連結されて環構造を形成していくよく；

R₅およびR₆は水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、または置換されているかもしくは置換されていない5員~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはR₅およびR₆は隣りの置換基に連結されて環を形成しており；

L₁およびL₂は独立して、化学結合、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリーレンを表すが、L₁およびL₂の両方ともが化学結合である場合が除かれ；

A_rは置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール(ただし、カルバゾールを除く)、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキル、1以上のシクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはA_rは、縮合環を有するかもしくは有しない(C₃-C₃0)アルキレンもしくは(C₃-C₃0)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成していくよく；

a~dは独立して0~4の整数を表す；ここで、a~dが2以上の整数である場合にはR₁、R₂、R₃およびR₄は互いに同じかまたは異なっており、並びに、隣りの置換基に連結されて環を形成している；並びに

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

【0014】

R₁~R₄、R₅およびR₆、R₁₁~R₁₄、L₁、L₂およびA_rにおいてさらに置換される置換基は、独立して、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、(C₆-C₃0)アリール、(C₆-C₃0)アリールで置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、5~7員のヘテロシクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した5~7員のヘテロシクロアルキル、(C₃-C₃0)シクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した(C₆-C₃0)シクロアルキル、R₂₁R₂₂R₂₃Si-、(C₂-C₃0)アルケニル、(C₂-C₃0)アルキニル、シアノ、カルバゾリル、NR₂₄R₂₅、BR₂₆R₂₇、PR₂₈R₂₉、P(=O)R₃₀R₃₁、(C₆-C₃0)アリール(C₁-C₃0)アルキル、(C₁-C₃0)アルキル(C₆-C₃0)アリール、R₃₂S-、R₃₃O-、R₃₄C(=O)-、R₃₅C(=O)O-、カルボキシル、ニトロ、およびヒドロキシルから選択される1種以上を表し、

R₂₁~R₃₃は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C₁-C₃0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C₆-C₃0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない5~7員のヘテロシクロアルキルを表すか、またはそれらは縮合環を有するかもしくは有しない置換されているかもしくは置換されていない(C₃-C₃0)アルキレンもしくは置換されているかもしくは

10

20

30

40

50

置換されていない(C₃-C₃₀)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成しており、形成された前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は窒素、酸素および硫黄から選択される1以上のヘテロ原子で置換されていてよく；並びに

R₃₋₄およびR₃₋₅は(C₁-C₃₀)アルキル、(C₁-C₃₀)アルコキシ、(C₆-C₃₀)アリールまたは(C₆-C₃₀)アリールオキシを表す。

【0015】

本発明においては、「アルキル」および「アルキル」部分を含む他の置換基は、線状および分岐の種類の双方を含む。本発明においては、「シクロアルキル」は単環式炭化水素、および多環式炭化水素、例えば、置換されているかもしくは置換されていないアダマンチル、または置換されているかもしくは置換されていない(C₇-C₃₀)ビシクロアルキルを含む。本発明においては、「アリール」は、芳香族炭化水素から1つの水素原子を除去することにより得られる有機基を意味し、4～7員、特に5もしくは6員の単環もしくは縮合環が挙げられることができ、さらには、複数のアリールが単結合で連結されている複数のアリールが挙げられうる。その具体的な例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。ナフチルには、1-ナフチルおよび2-ナフチルが挙げられ、アントリルには1-アントリル、2-アントリル、および9-アントリルが挙げられ、並びにフルオレニルには1-フルオレニル、2-フルオレニル、3-フルオレニル、4-フルオレニルおよび9-フルオレニルが挙げられる。本発明においては、「ヘテロアリール」は、芳香環骨格原子としてB、N、O、S、P、P(=O)、SiおよびSeから選択される1～4個のヘテロ原子を含み、残りの芳香環骨格原子が炭素であるアリール基を意味し、そして5員もしくは6員の単環式ヘテロアリール、および1以上のベンゼン環と縮合した多環式ヘテロアリールで例示され、これらは部分的に飽和されていてよい。ヘテロアリール基には、環内のヘテロ原子が酸化されるかまたは四級化されて、例えば、N-オキシドまたは第四級塩を形成する2価のアリール基が挙げられる。その具体的な例には、単環式ヘテロアリール、例えば、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニルなど；多環式ヘテロアリール、例えば、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、イソベンゾフリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノリジニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニル、ベンゾジオキソリル、ナフチリジニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチオフェニルなど、そのN-オキシド(例えば、ピリジルN-オキシド、キノリルN-オキシドなど)、その第四級塩などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0016】

本発明においては、「(C₁-C₃₀)アルキルもしくは(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₃₀)アルキル」の「アルキル」部分は(C₁-C₂₀)アルキル、より具体的には(C₁-C₁₀)アルキルを含む。「(C₆-C₃₀)アリールおよび(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₃₀)アルキル」のアリール部分は(C₆-C₂₀)アリール、より具体的には(C₆-C₁₂)アリールを含む。また、「(C₃-C₃₀)ヘテロアリール」は(C₃-C₂₀)ヘテロアリール、より具体的には(C₃-C₁₂)ヘテロアリールを含み、並びに「(C₃-C₃₀)シクロアルキル」は(C₃-C₂₀)シクロアルキル、より具体的には(C₃-C₇)シクロアルキルを含む。また、「(C₃-C₃₀)アルキレンもしくはアルケニレン」は(C₃-C₂₀)アルキレンもしくはアルケニレン、より具体的には(C₃-C₁₀)アルキレンもしくはアルケニレンを含む。

【0017】

10

20

30

40

50

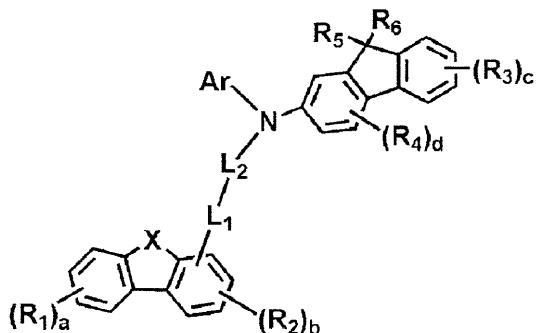
本明細書において使用される「置換されているかもしくは置換されていない」の表現においては、「置換されている」とは置換されていない置換基がさらに置換されていることを意味する。

【0018】

さらに、本発明の有機電界発光化合物は、下記化学式2～5で表される化合物から選択される。

【化2】

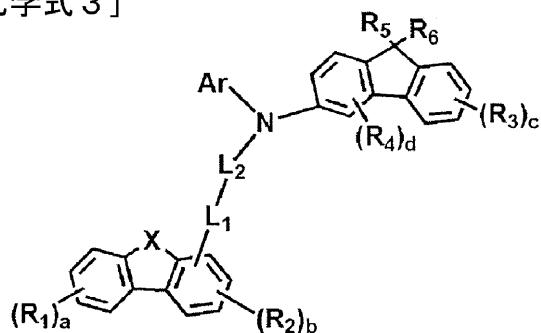
[化学式2]



10

【化3】

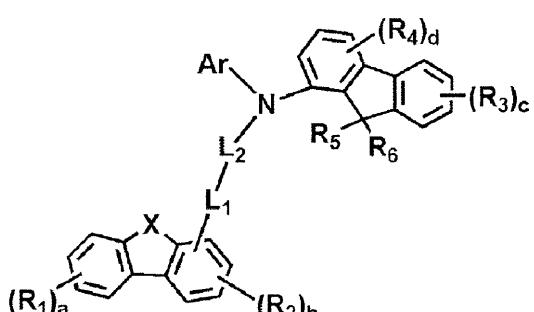
[化学式3]



20

【化4】

[化学式4]

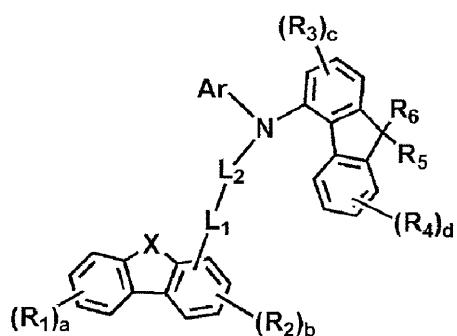


30

40

【化5】

[化学式5]



【0019】

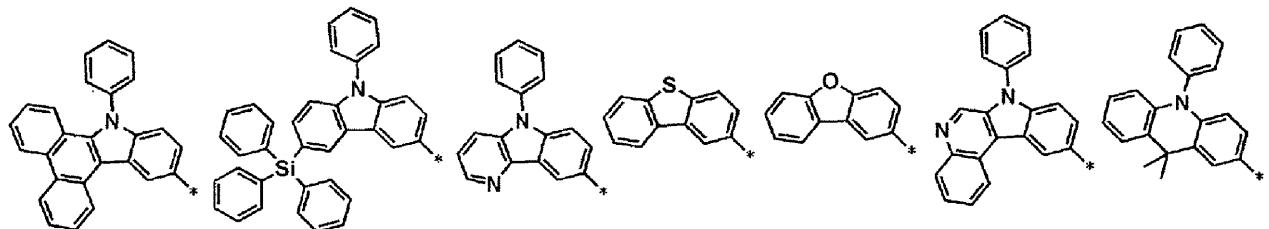
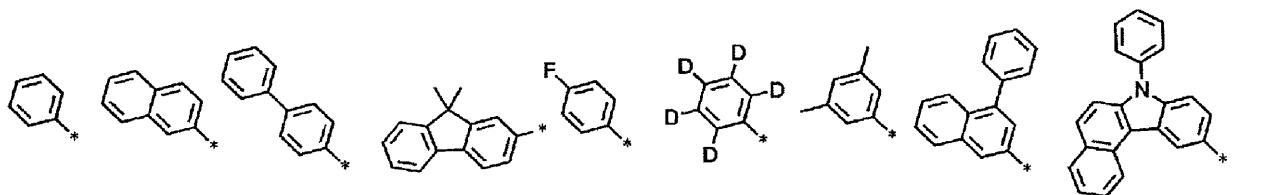
化学式2～5において、X、R₁～R₄、R₅およびR₆、L₁、L₂、Arおよびa～dは化学式1におけるように定義される。

【0020】

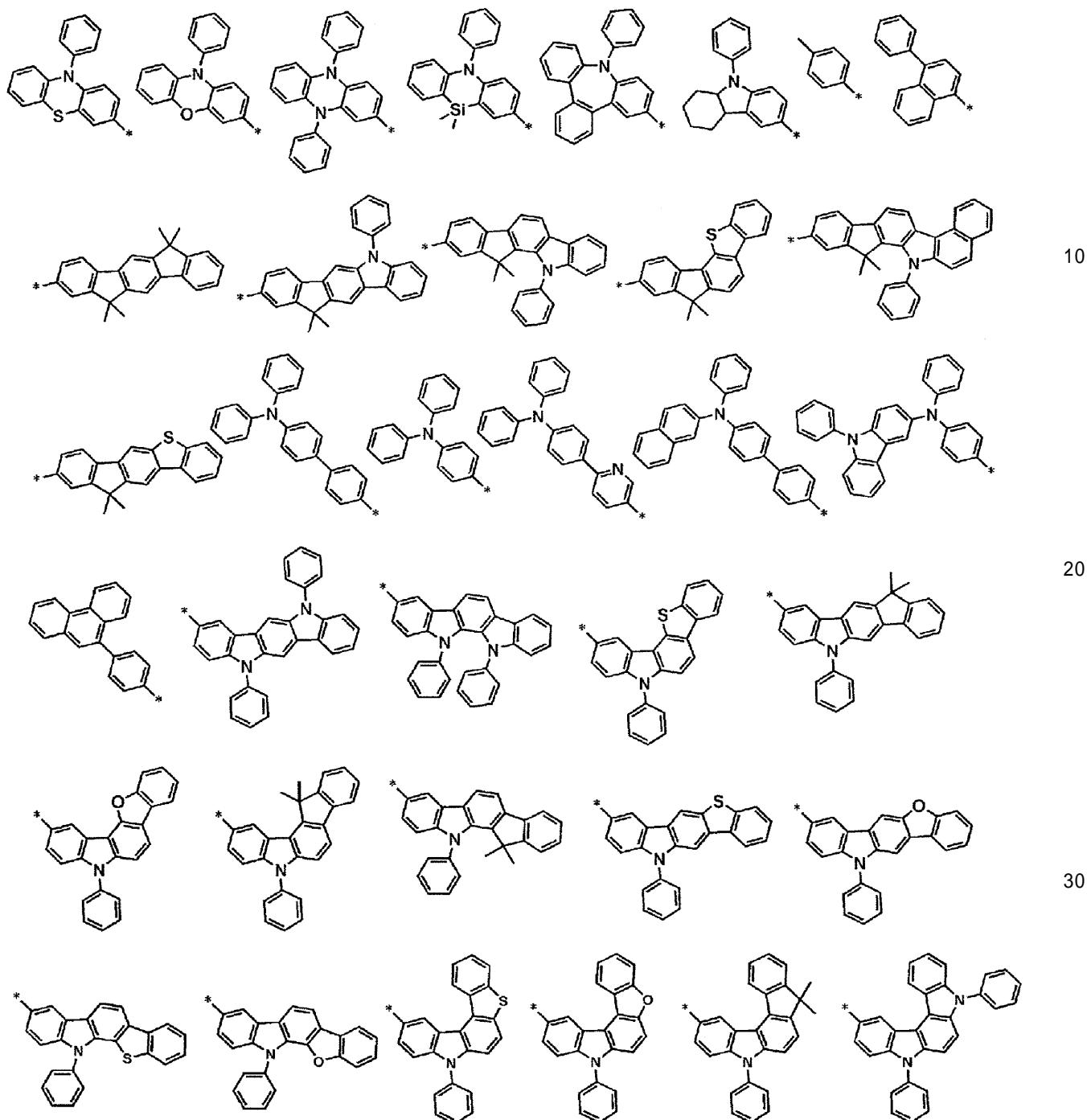
具体的には、Arは下記構造の中から選択されるがこれらに限定されない。

【0021】

【化6】



【化 7】

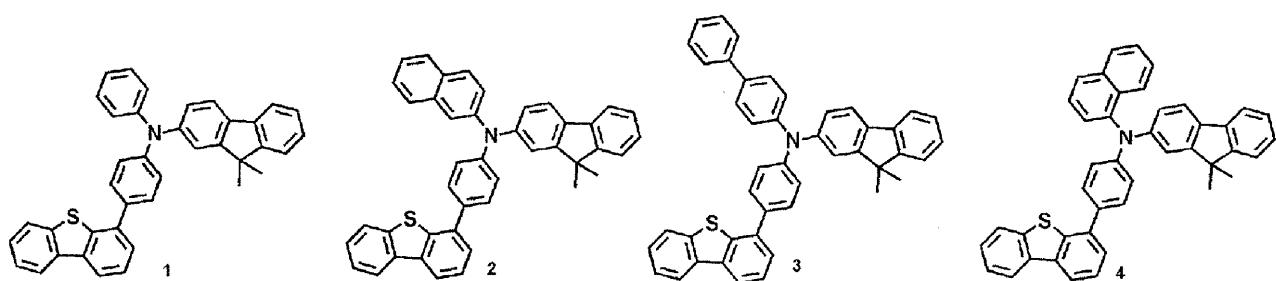


【0022】

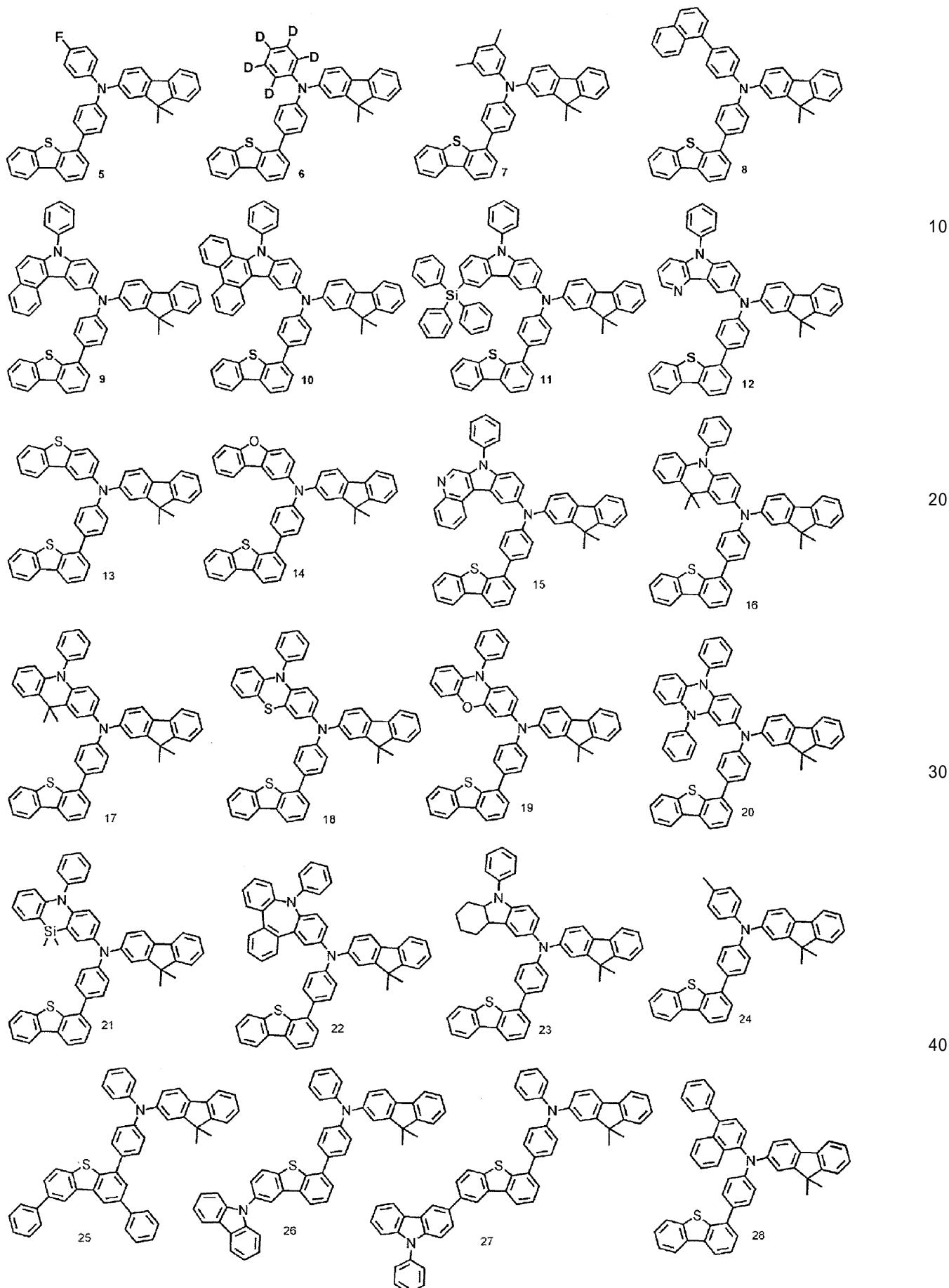
より具体的には、本発明の有機EL化合物は下記化合物で例示されるが、本発明はこれらに限定されない。

【0023】

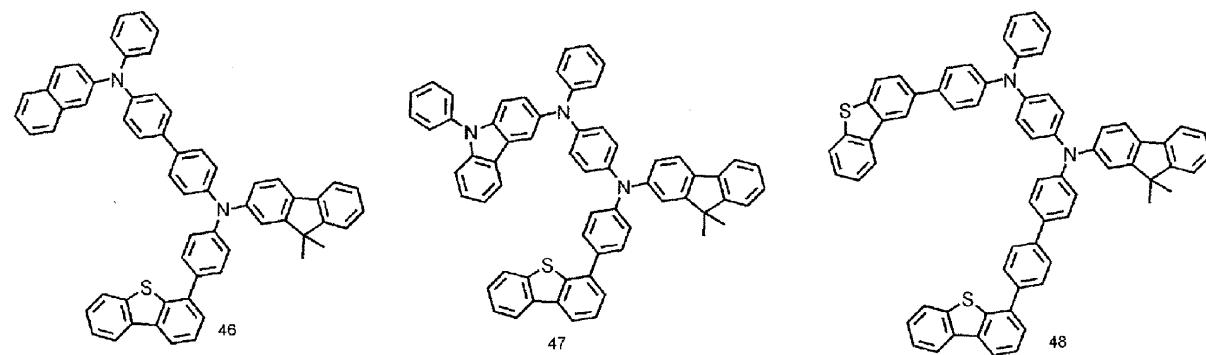
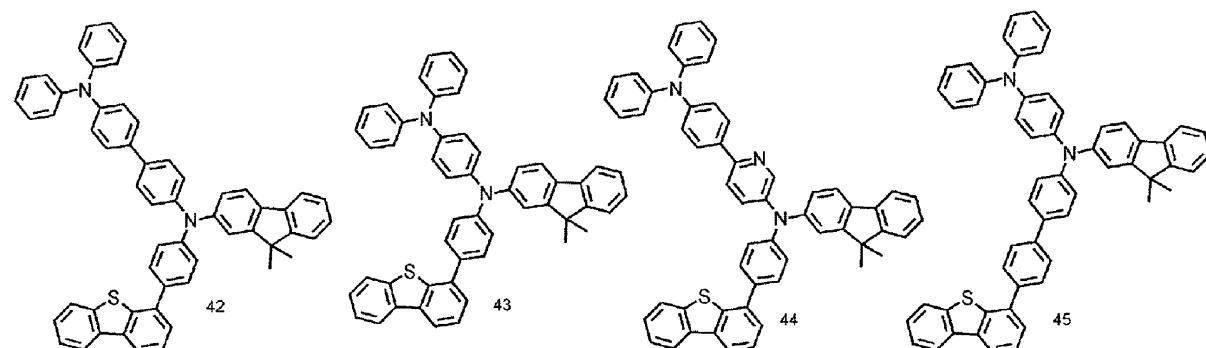
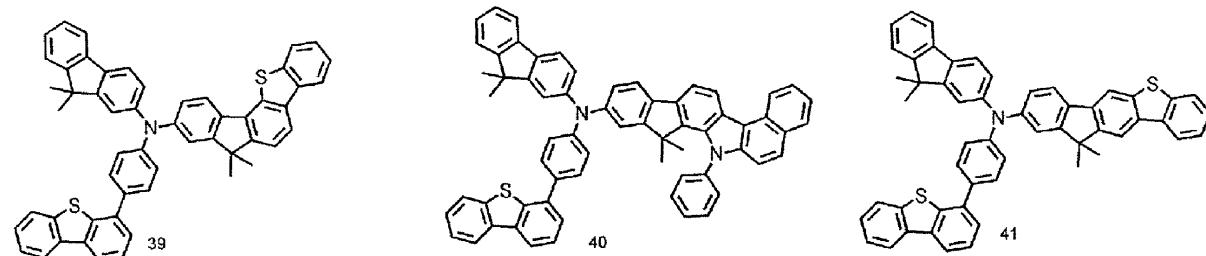
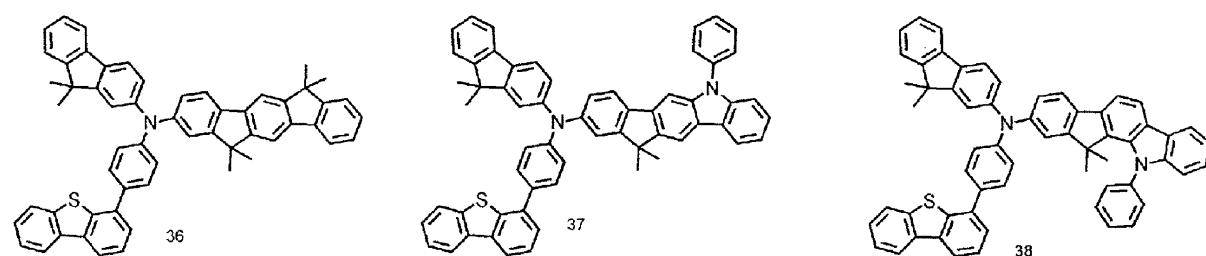
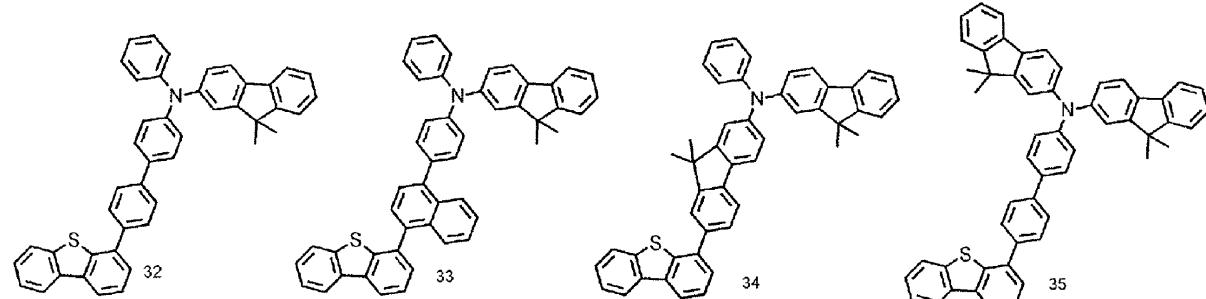
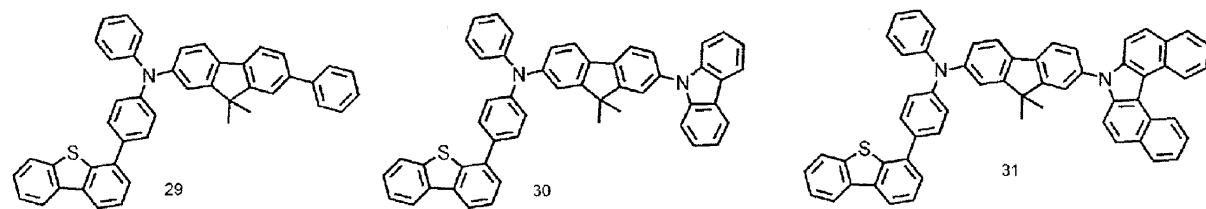
【化 8】



【化 9】



【化 10】



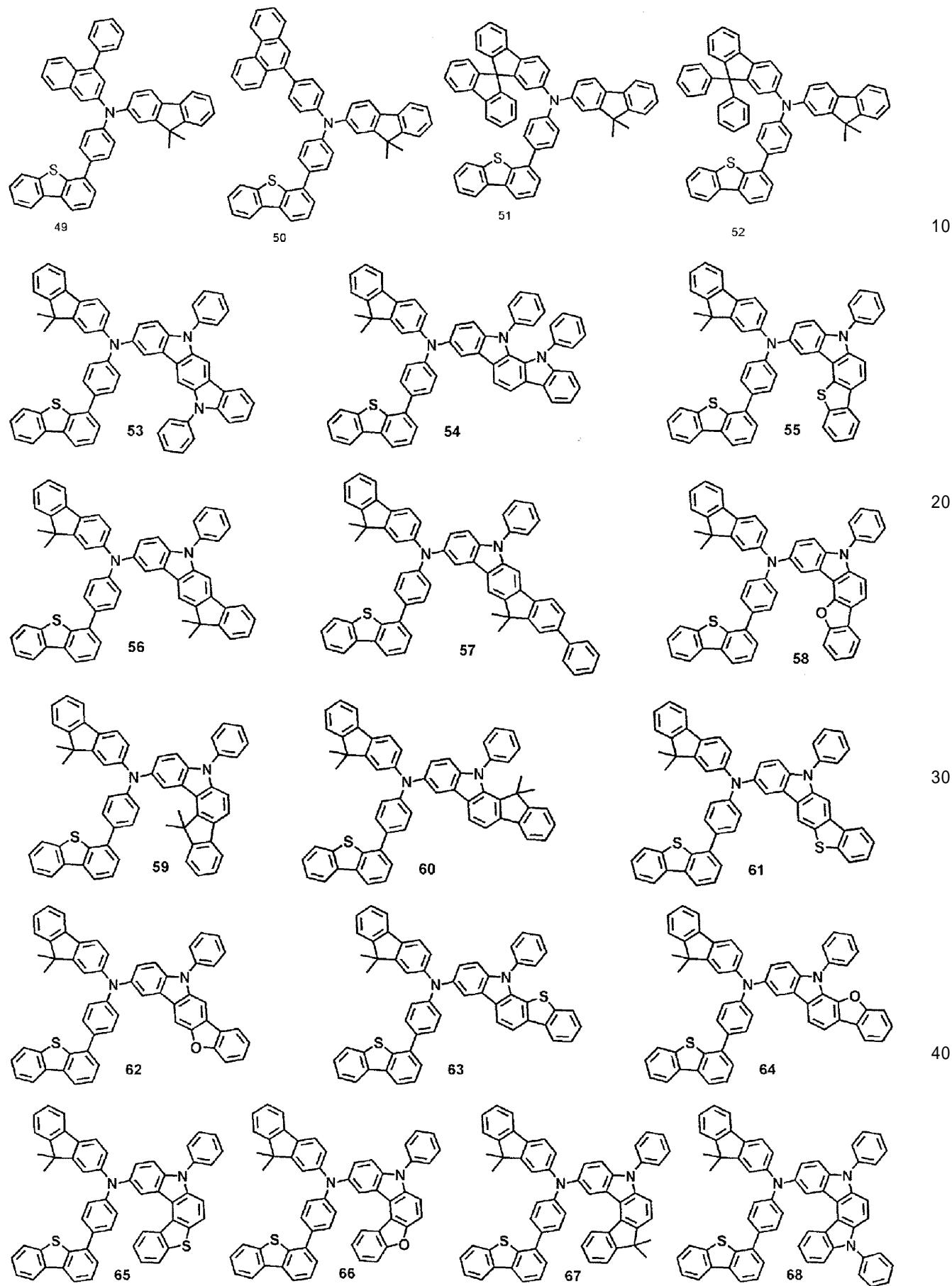
10

20

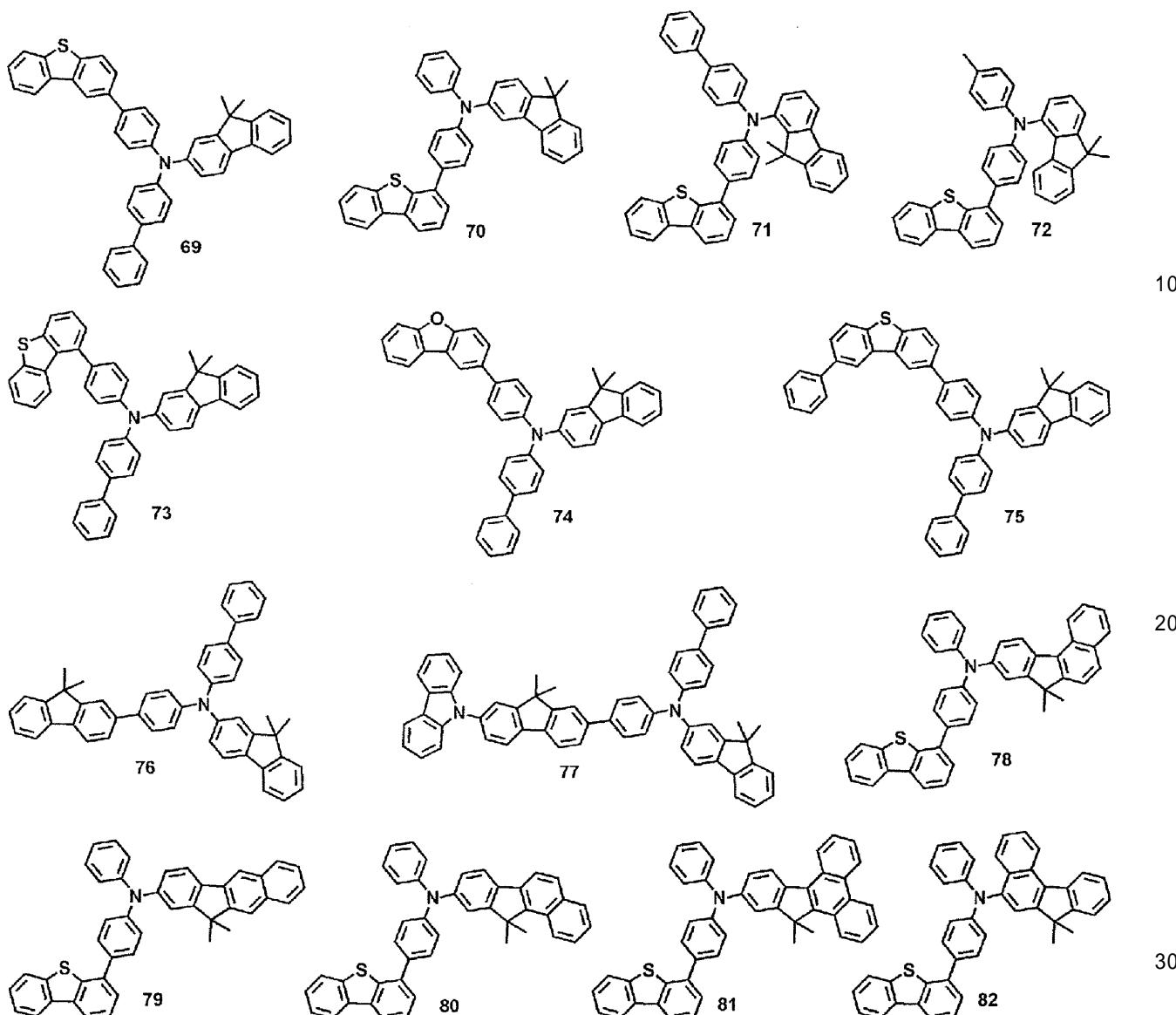
30

40

【化 11】



【化12】



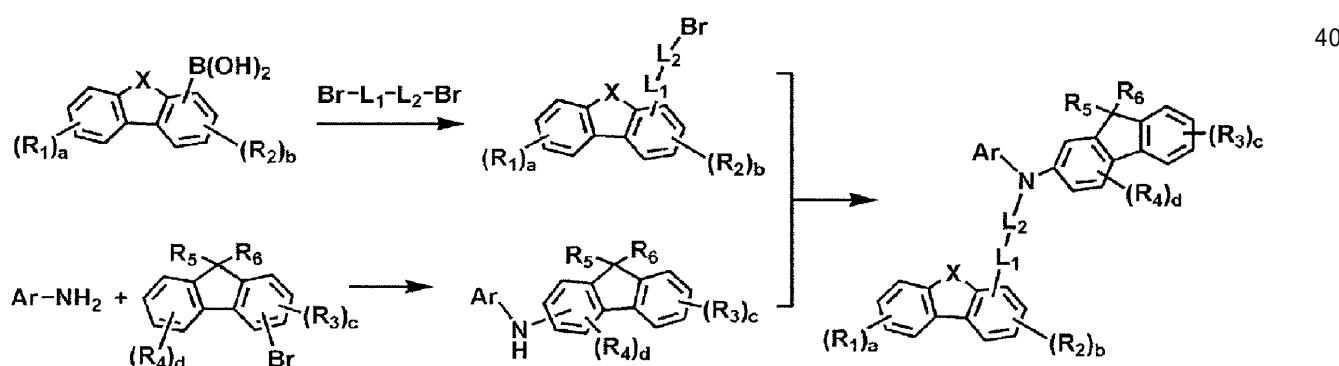
【0024】

本発明の有機EL化合物は、例えば、以下のスキーム1に示される様に製造されうるが、下記スキームに限定されない。

【0025】

【化13】

【スキーム1】



【0026】

スキーム1において、X、R₁～R₄、R₅およびR₆、L₁、L₂、Arおよびa～dは化学式1におけるように定義される。

【0027】

さらに、本発明は有機EL素子を提供し、この素子において、本発明の有機EL化合物は正孔注入材料または正孔輸送材料として使用される。

【0028】

本発明の有機EL素子は、第1の電極；第2の電極；並びに、第1の電極と第2の電極との間に設けられた1以上の有機層；を含み、この有機層は、化学式1の有機EL化合物の1種以上を含む。

【0029】

本発明の有機EL素子は化学式1の有機EL化合物を含み、かつアリールアミン系化合物およびスチリルアミン系化合物から選択される1種以上の化合物をさらに含むことができ、そして、このアリールアミン系化合物またはスチリルアミン系化合物の具体的な例は、韓国特許出願第10-2008-0060393号における段落<212>～<224>に説明されているが、これに限定されない。

【0030】

本発明の有機EL素子においては、有機層は、化学式1の有機EL化合物に加えて、周期表の第1族、第2族、第4周期および第5周期遷移金属、ランタニド金属並びにd-遷移元素の有機金属からなる群から選択される1種以上の金属、または錯化合物をさらに含むことができる。有機層は電界発光層および電荷発生層を含むことができる。

【0031】

独立発光方式のピクセル構造を有する有機EL素子が具体化されることができ、この素子においては、化学式1で表される有機EL化合物を含む有機EL素子がサブピクセルとして採用され、およびIr、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、AuおよびAgから選択される1種以上の金属化合物を含む1以上のサブピクセルが同時に並列にパターン形成されている。

【0032】

さらに、有機層は、白色光放射有機EL素子を具体化するために、有機EL化合物以外に、赤色、緑色もしくは青色光を放射する1以上の有機電界発光層を含むことができる。赤色、緑色もしくは青色光を放射する化合物は韓国特許出願第10-2008-0123276号、第10-2008-0107606号または第10-2008-0118428号に説明される化合物によって例示されうるが、これらに限定されない。

【0033】

本発明の有機EL素子においては、電極の対のうちの少なくとも一方の内側表面上に、カルコゲナイト(chalcogenide)層、ハロゲン化金属層および金属酸化物層から選択される層(以下、「表面層」という)を配置されうる。より具体的には、電界発光媒体層のアノードの表面上にケイ素またはアルミニウムのカルコゲナイト(酸化物など)層が配置されることができ、並びに電界発光媒体層のカソードの表面上にハロゲン化金属層または金属酸化物層が配置されることができ、それにより駆動安定性を達成することができる。カルコゲナイトには、例えば、SiO_x(1×2)、AlO_x(1×1.5)、SiON、SiAlONなどを挙げることができる。ハロゲン化金属には、LiF、MgF₂、CaF₂、希土類金属フッ化物などを挙げることができる。金属酸化物には、Cs₂O、Li₂O、MgO、SrO、BaO、CaOなどを挙げができる。

【0034】

本発明の有機EL素子においては、このように製造される電極の対の少なくとも一方の表面上に、電子輸送化合物と還元性ドーパントとの混合領域、または正孔輸送化合物と酸化性ドーパントとの混合領域が配置されるのも好ましい。この場合には、電子輸送化合物がアニオンに還元され、それがこの混合領域から電界発光媒体へ電子を注入および輸送するのを容易にする。さらに、正孔輸送化合物はカチオンに酸化されるので、これがこの混

10

20

30

40

50

合領域から電界発光媒体へ正孔を注入および輸送するのを容易にする。好ましい酸化性ドーパントには様々なルイス酸およびアクセプター化合物が挙げられる。好ましい還元性ドーパントには、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属およびこれらの混合物が挙げられる。さらに、還元性ドーパント層を電荷発生層として使用することにより、2以上の電界発光層を有する白色光放射有機EL素子が製造されうる。

【発明の効果】

【0035】

本発明に従って、有機EL化合物が正孔輸送材料または正孔注入材料として使用できることができる、その結果、得られる有機EL素子は良好な発光効率を示すことができ、かつ材料の優れた寿命特性を有することができ、そして非常に優れた駆動寿命を有するOLED素子を製造するために使用されうる。

10

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下で、本発明の有機EL化合物、その製造方法、およびそれを使用する素子の電界発光特性について、本発明がさらに説明される。しかし、以下の実施例は例示目的のためだけに提供されるのであり、本発明の範囲を限定することを意図していない。

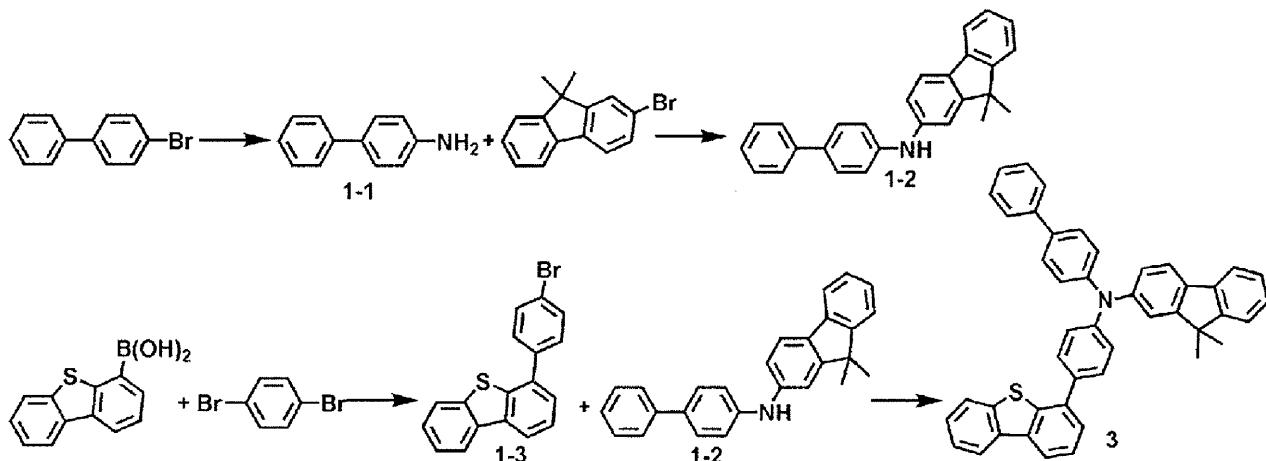
【実施例】

【0037】

[製造例1] 化合物3の製造

【化14】

20



30

【0038】

化合物1-1の製造

30 g (128.7 mmol) の4-ブロモビフェニル、27 mL (772 mmol) のアンモニア水、2.45 g (12.87 mmol) のCuI、12.9 mL (128.7 mmol) のアセチルアセトン、83.9 g (257.4 mmol) のCs₂CO₃、および1000 mLのDMFが100度加熱しつつ12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより15.2 g (88.64 mmol) の化合物1-1を得た。

40

【0039】

化合物1-2の製造

15 g (88.64 mmol) の化合物1-1、24.1 g (88.64 mmol) の2-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、0.6 g (2.7 mmol) のPd(OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) のP(t-Bu)₃、25.5 g (266 mmol) のNaOt-Bu、および1000 mLのトルエンが100度加熱しつつ12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで

50

抽出され、その後で、得られた有機層が $MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 11.2 g (30.98 mmol) の化合物 1-2 を得た。

【0040】

化合物 1-3 の製造

10 10 g (44 mmol) の 4-ジベンゾチオフェンボロン酸、31 g (132 mmol) の 1,4-ジブロモベンゼン、2.5 g (2.2 mmol) の $Pd(PPh_3)_4$ 、132 mL (132 mmol) の 1M Na_2CO_3 、500 mL のトルエン、および 200 mL のエタノールが還流下 120 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が $MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 6.7 g (19.8 mmol) の化合物 1-3 を得た。

【0041】

化合物 3 の製造

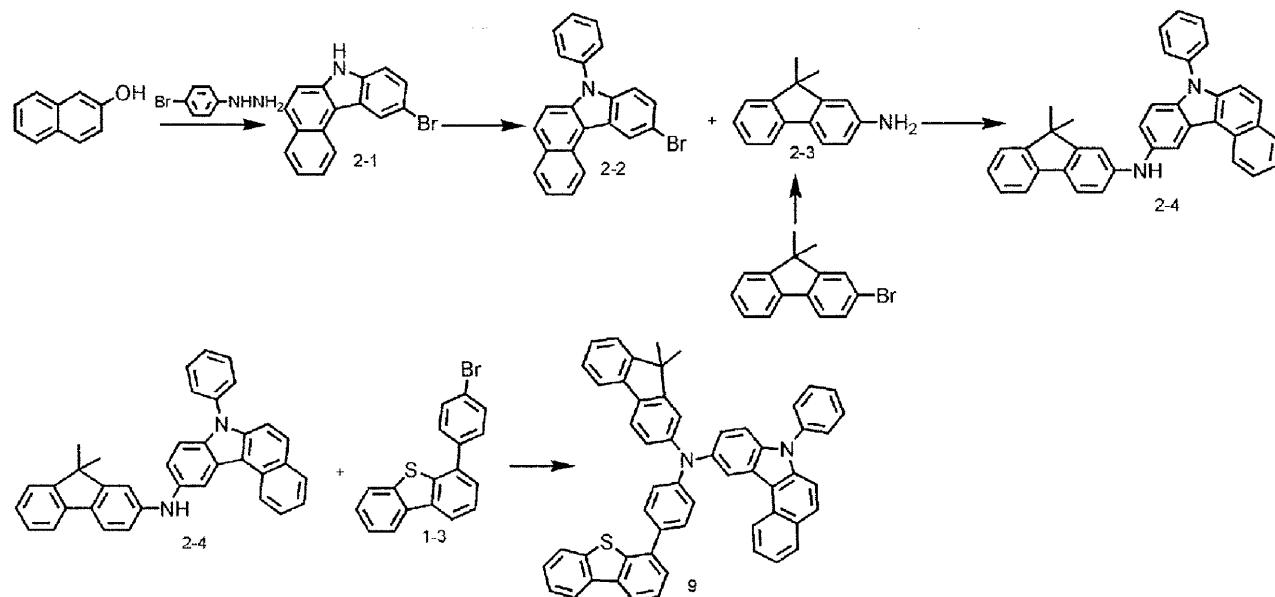
20 7.9 g (23.28 mmol) の化合物 1-3、7 g (19.4 mmol) の化合物 1-2、0.13 g (0.58 mmol) の $Pd(OAc)_2$ 、0.94 mL (2.32 mmol) の $P(t-Bu)_3$ 、6.7 g (69.84 mmol) の $NaOt-Bu$ 、および 500 mL のトルエンが還流下 100 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が $MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、カラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化されて、これにより 8.0 g (12.9 mmol、66%) の化合物 3 を得た。

1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、6.58 (1H, m)、6.69~6.75 (5H, m)、7.28 (1H, m)、7.38~7.41 (2H, m)、7.5~7.62 (13H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.2 (1H, m)、8.41~8.45 (2H, m)；MS / FAB 測定値 620、計算値 619.82。

【0042】

[製造例 2] 化合物 9 の製造

【化15】



【0043】

化合物 2-1 の製造

20.0 g (138.8 mmol) の 2-ナフトール、28.8 g (277.4 mmol)

10

20

30

40

50

1) の NaHSO₃、160 mL の蒸留水、および 31.2 mL (166.4 mmol) の 4-ブロモフェニルヒドラジンが 120 に加熱された。12 時間後、この反応混合物が蒸留水に添加され、そして生じた固体が真空ろ過された。このようにして得られた固体が塩酸水溶液に添加され、そして 100 に加熱された。1 時間後、生じた生成物がジクロロメタンで抽出され、蒸留水および水性 NaOH で洗浄され、そしてカラム分離によって精製され、このようにして、9.2 g (31.0 mmol) の化合物 2-1 が得られた。

【0044】

化合物 2-2 の製造

9.2 g (31.0 mmol) の化合物 2-1、2.0 g (31.0 mmol) の Cu、0.4 g (1.6 mmol) の 18-クラウン-6、12.8 g (93.2 mmol) の K₂CO₃、および 100 mL の 1,2-ジクロロベンゼンが混合され、還流下 180 で 12 時間攪拌された。反応混合物は室温まで冷却され、真空蒸留され、ジクロロメタンで抽出され、次いで蒸留水で洗浄され、次いで MgSO₄ を用いた乾燥、真空蒸留、およびカラム分離を行って、これにより 7.6 g (20.4 mmol) の化合物 2-2 を得た。

【0045】

化合物 2-3 の製造

35.2 g (128.7 mmol) の 2-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、27 mL (772 mmol) のアンモニア水、2.45 g (12.87 mmol) の CuI、12.9 mL (128.7 mmol) のアセチルアセトン、83.9 g (257.4 mmol) の Cs₂CO₃、および 1000 mL の DMF が 100 で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより 11.3 g (54 mmol) の化合物 2-3 を得た。

【0046】

化合物 2-4 の製造

18.5 g (88.64 mmol) の化合物 2-3、33 g (88.64 mmol) の化合物 2-2、0.6 g (2.7 mmol) の Pd(OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) の P(t-Bu)₃、25.5 g (266 mmol) の NaOt-Bu、および 1000 mL のトルエンが 100 で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより 14.2 g (28.4 mmol) の化合物 2-4 を得た。

【0047】

化合物 9 の製造

7.9 g (23.28 mmol) の化合物 1-3、9.7 g (19.4 mmol) の化合物 2-4、0.13 g (0.58 mmol) の Pd(OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 500 mL のトルエンが 100 で還流下 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製され、再結晶化させて、これにより 7.3 g (9.62 mmol、50%) の化合物 9 を得た。

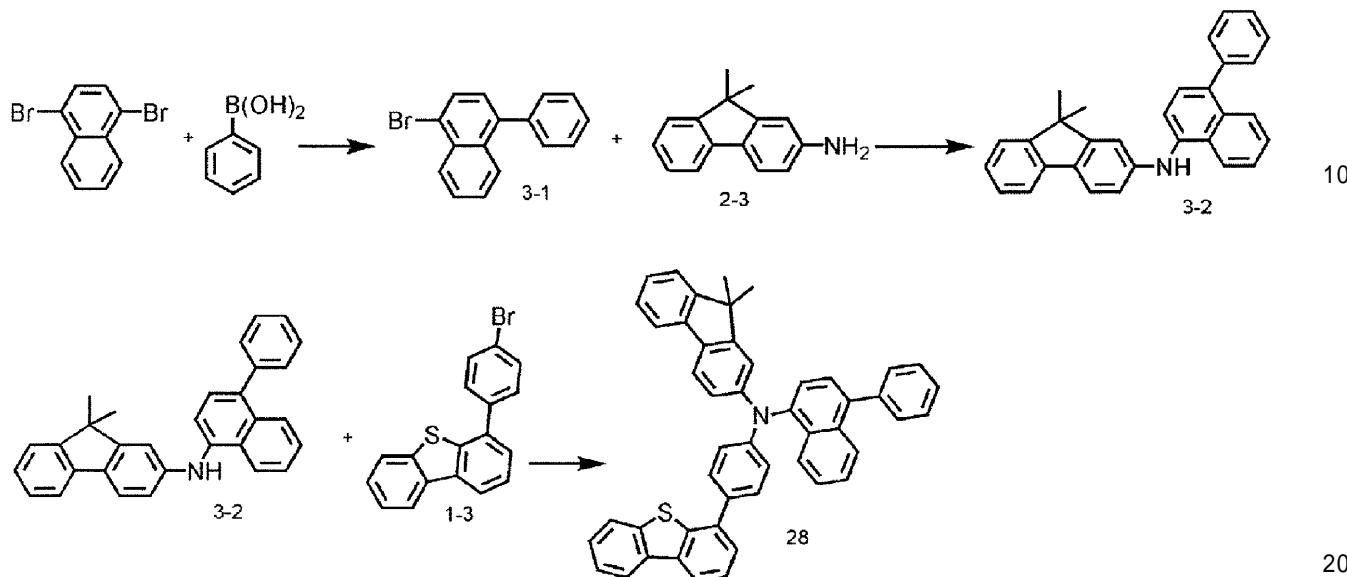
¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、5.93 (1H, m)、6.58 (1H, m)、6.69 ~ 6.75 (3H, m)、7.28 (1H, m)、7.38 (1H, m)、7.45 (1H, m)、7.5 (3H, m)、7.52 (1H, m)、7.54 ~ 7.62 (13H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.05 (1H, m)、8.12 (1H, m)、8.18 (1H, m)、8.25 (1H, m)、8.32 (1H, m)、8.38 (1H, m)、8.45 (1H, m)、8.52 (1H, m)、8.58 (1H, m)、8.65 (1H, m)、8.72 (1H, m)、8.78 (1H, m)、8.85 (1H, m)、8.92 (1H, m)、8.98 (1H, m)、9.05 (1H, m)、9.12 (1H, m)、9.18 (1H, m)、9.25 (1H, m)、9.32 (1H, m)、9.38 (1H, m)、9.45 (1H, m)、9.52 (1H, m)、9.58 (1H, m)、9.65 (1H, m)、9.72 (1H, m)、9.78 (1H, m)、9.85 (1H, m)、9.92 (1H, m)、9.98 (1H, m)、10.05 (1H, m)、10.12 (1H, m)、10.18 (1H, m)、10.25 (1H, m)、10.32 (1H, m)、10.38 (1H, m)、10.45 (1H, m)、10.52 (1H, m)、10.58 (1H, m)、10.65 (1H, m)、10.72 (1H, m)、10.78 (1H, m)、10.85 (1H, m)、10.92 (1H, m)、10.98 (1H, m)、11.05 (1H, m)、11.12 (1H, m)、11.18 (1H, m)、11.25 (1H, m)、11.32 (1H, m)、11.38 (1H, m)、11.45 (1H, m)、11.52 (1H, m)、11.58 (1H, m)、11.65 (1H, m)、11.72 (1H, m)、11.78 (1H, m)、11.85 (1H, m)、11.92 (1H, m)、11.98 (1H, m)、12.05 (1H, m)、12.12 (1H, m)、12.18 (1H, m)、12.25 (1H, m)、12.32 (1H, m)、12.38 (1H, m)、12.45 (1H, m)、12.52 (1H, m)、12.58 (1H, m)、12.65 (1H, m)、12.72 (1H, m)、12.78 (1H, m)、12.85 (1H, m)、12.92 (1H, m)、12.98 (1H, m)、13.05 (1H, m)、13.12 (1H, m)、13.18 (1H, m)、13.25 (1H, m)、13.32 (1H, m)、13.38 (1H, m)、13.45 (1H, m)、13.52 (1H, m)、13.58 (1H, m)、13.65 (1H, m)、13.72 (1H, m)、13.78 (1H, m)、13.85 (1H, m)、13.92 (1H, m)、13.98 (1H, m)、14.05 (1H, m)、14.12 (1H, m)、14.18 (1H, m)、14.25 (1H, m)、14.32 (1H, m)、14.38 (1H, m)、14.45 (1H, m)、14.52 (1H, m)、14.58 (1H, m)、14.65 (1H, m)、14.72 (1H, m)、14.78 (1H, m)、14.85 (1H, m)、14.92 (1H, m)、14.98 (1H, m)、15.05 (1H, m)、15.12 (1H, m)、15.18 (1H, m)、15.25 (1H, m)、15.32 (1H, m)、15.38 (1H, m)、15.45 (1H, m)、15.52 (1H, m)、15.58 (1H, m)、15.65 (1H, m)、15.72 (1H, m)、15.78 (1H, m)、15.85 (1H, m)、15.92 (1H, m)、15.98 (1H, m)、16.05 (1H, m)、16.12 (1H, m)、16.18 (1H, m)、16.25 (1H, m)、16.32 (1H, m)、16.38 (1H, m)、16.45 (1H, m)、16.52 (1H, m)、16.58 (1H, m)、16.65 (1H, m)、16.72 (1H, m)、16.78 (1H, m)、16.85 (1H, m)、16.92 (1H, m)、16.98 (1H, m)、17.05 (1H, m)、17.12 (1H, m)、17.18 (1H, m)、17.25 (1H, m)、17.32 (1H, m)、17.38 (1H, m)、17.45 (1H, m)、17.52 (1H, m)、17.58 (1H, m)、17.65 (1H, m)、17.72 (1H, m)、17.78 (1H, m)、17.85 (1H, m)、17.92 (1H, m)、17.98 (1H, m)、18.05 (1H, m)、18.12 (1H, m)、18.18 (1H, m)、18.25 (1H, m)、18.32 (1H, m)、18.38 (1H, m)、18.45 (1H, m)、18.52 (1H, m)、18.58 (1H, m)、18.65 (1H, m)、18.72 (1H, m)、18.78 (1H, m)、18.85 (1H, m)、18.92 (1H, m)、18.98 (1H, m)、19.05 (1H, m)、19.12 (1H, m)、19.18 (1H, m)、19.25 (1H, m)、19.32 (1H, m)、19.38 (1H, m)、19.45 (1H, m)、19.52 (1H, m)、19.58 (1H, m)、19.65 (1H, m)、19.72 (1H, m)、19.78 (1H, m)、19.85 (1H, m)、19.92 (1H, m)、19.98 (1H, m)、20.05 (1H, m)、20.12 (1H, m)、20.18 (1H, m)、20.25 (1H, m)、20.32 (1H, m)、20.38 (1H, m)、20.45 (1H, m)、20.52 (1H, m)、20.58 (1H, m)、20.65 (1H, m)、20.72 (1H, m)、20.78 (1H, m)、20.85 (1H, m)、20.92 (1H, m)、20.98 (1H, m)、21.05 (1H, m)、21.12 (1H, m)、21.18 (1H, m)、21.25 (1H, m)、21.32 (1H, m)、21.38 (1H, m)、21.45 (1H, m)、21.52 (1H, m)、21.58 (1H, m)、21.65 (1H, m)、21.72 (1H, m)、21.78 (1H, m)、21.85 (1H, m)、21.92 (1H, m)、21.98 (1H, m)、22.05 (1H, m)、22.12 (1H, m)、22.18 (1H, m)、22.25 (1H, m)、22.32 (1H, m)、22.38 (1H, m)、22.45 (1H, m)、22.52 (1H, m)、22.58 (1H, m)、22.65 (1H, m)、22.72 (1H, m)、22.78 (1H, m)、22.85 (1H, m)、22.92 (1H, m)、22.98 (1H, m)、23.05 (1H, m)、23.12 (1H, m)、23.18 (1H, m)、23.25 (1H, m)、23.32 (1H, m)、23.38 (1H, m)、23.45 (1H, m)、23.52 (1H, m)、23.58 (1H, m)、23.65 (1H, m)、23.72 (1H, m)、23.78 (1H, m)、23.85 (1H, m)、23.92 (1H, m)、23.98 (1H, m)、24.05 (1H, m)、24.12 (1H, m)、24.18 (1H, m)、24.25 (1H, m)、24.32 (1H, m)、24.38 (1H, m)、24.45 (1H, m)、24.52 (1H, m)、24.58 (1H, m)、24.65 (1H, m)、24.72 (1H, m)、24.78 (1H, m)、24.85 (1H, m)、24.92 (1H, m)、24.98 (1H, m)、25.05 (1H, m)、25.12 (1H, m)、25.18 (1H, m)、25.25 (1H, m)、25.32 (1H, m)、25.38 (1H, m)、25.45 (1H, m)、25.52 (1H, m)、25.58 (1H, m)、25.65 (1H, m)、25.72 (1H, m)、25.78 (1H, m)、25.85 (1H, m)、25.92 (1H, m)、25.98 (1H, m)、26.05 (1H, m)、26.12 (1H, m)、26.18 (1H, m)、26.25 (1H, m)、26.32 (1H, m)、26.38 (1H, m)、26.45 (1H, m)、26.52 (1H, m)、26.58 (1H, m)、26.65 (1H, m)、26.72 (1H, m)、26.78 (1H, m)、26.85 (1H, m)、26.92 (1H, m)、26.98 (1H, m)、27.05 (1H, m)、27.12 (1H, m)、27.18 (1H, m)、27.25 (1H, m)、27.32 (1H, m)、27.38 (1H, m)、27.45 (1H, m)、27.52 (1H, m)、27.58 (1H, m)、27.65 (1H, m)、27.72 (1H, m)、27.78 (1H, m)、27.85 (1H, m)、27.92 (1H, m)、27.98 (1H, m)、28.05 (1H, m)、28.12 (1H, m)、28.18 (1H, m)、28.25 (1H, m)、28.32 (1H, m)、28.38 (1H, m)、28.45 (1H, m)、28.52 (1H, m)、28.58 (1H, m)、28.65 (1H, m)、28.72 (1H, m)、28.78 (1H, m)、28.85 (1H, m)、28.92 (1H, m)、28.98 (1H, m)、29.05 (1H, m)、29.12 (1H, m)、29.18 (1H, m)、29.25 (1H, m)、29.32 (1H, m)、29.38 (1H, m)、29.45 (1H, m)、29.52 (1H, m)、29.58 (1H, m)、29.65 (1H, m)、29.72 (1H, m)、29.78 (1H, m)、29.85 (1H, m)、29.92 (1H, m)、29.98 (1H, m)、30.05 (1H, m)、30.12 (1H, m)、30.18 (1H, m)、30.25 (1H, m)、30.32 (1H, m)、30.38 (1H, m)、30.45 (1H, m)、30.52 (1H, m)、30.58 (1H, m)、30.65 (1H, m)、30.72 (1H, m)、30.78 (1H, m)、30.85 (1H, m)、30.92 (1H, m)、30.98 (1H, m)、31.05 (1H, m)、31.12 (1H, m)、31.18 (1H, m)、31.25 (1H, m)、31.32 (1H, m)、31.38 (1H, m)、31.45 (1H, m)、31.52 (1H, m)、31.58 (1H, m)、31.65 (1H, m)、31.72 (1H, m)、31.78 (1H, m)、31.85 (1H, m)、31.92 (1H, m)、31.98 (1H, m)、32.05 (1H, m)、32.12 (1H, m)、32.18 (1H, m)、32.25 (1H, m)、32.32 (1H, m)、32.38 (1H, m)、32.45 (1H, m)、32.52 (1H, m)、32.58 (1H, m)、32.65 (1H, m)、32.72 (1H, m)、32.78 (1H, m)、32.85 (1H, m)、32.92 (1H, m)、32.98 (1H, m)、33.05 (1H, m)、33.12 (1H, m)、33.18 (1H, m)、33.25 (1H, m)、33.32 (1H, m)、33.38 (1H, m)、33.45 (1H, m)、33.52 (1H, m)、33.58 (1H, m)、33.65 (1H, m)、33.72 (1H, m)、33.78 (1H, m)、33.85 (1H, m)、33.92 (1H, m)、33.98 (1H, m)、34.05 (1H, m)、34.12 (1H, m)、34.18 (1H, m)、34.25 (1H, m)、34.32 (1H, m)、34.38 (1H, m)、34.45 (1H, m)、34.52 (1H, m)、34.58 (1H, m)、34.65 (1H, m)、34.72 (1H, m)、34.78 (1H, m)、34.85 (1H, m)、34.92 (1H, m)、34.98 (1H, m)、35.05 (1H, m)、35.12 (1H, m)、35.18 (1H, m)、35.25 (1H, m)、35.32 (1H, m)、35.38 (1H, m)、35.45 (1H, m)、35.52 (1H, m)、35.58 (1H, m)、35.65 (1H, m)、35.72 (1H, m)、35.78 (1H, m)、35.85 (1H, m)、35.92 (1H, m)、35.98 (1H, m)、36.05 (1H, m)、36.12 (1H, m)、36.18 (1H, m)、36.25 (1H, m)、36.32 (1H, m)、36.38 (1H, m)、36.45 (1H, m)、36.52 (1H, m)、36.58 (1H, m)、36.65 (1H, m)、36.72 (1H, m)、36.78 (1H, m)、36.85 (1H, m)、36.92 (1H, m)、36.98 (1H, m)、37.05 (1H, m)、37.12 (1H, m)、37.18 (1H, m)、37.25 (1H, m)、37.32 (1H, m)、37.38 (1H, m)、37.45 (1H, m)、37.52 (1H, m)、37.58 (1H, m)、37.65 (1H, m)、37.72 (1H, m)、37.78 (1H, m)、37.85 (1H, m)、37.92 (1H, m)、37.98 (1H, m)、38.05 (1H, m)、38.12 (1H, m)、38.18 (1H, m)、38.25 (1H, m)、38.32 (1H, m)、38.38 (1H, m)、38.45 (1H, m)、38.52 (1H, m)、38.58 (1H, m)、38.65 (1H, m)、38.72 (1H, m)、38.78 (1H, m)、38.85 (1H, m)、38.92 (1H, m)、38.98 (1H, m)、39.05 (1H, m)、39.12 (1H, m)、39.18 (1H, m)、39.25 (1H, m)、39.32 (1H, m)、39.38 (1H, m)、39.45 (1H, m)、39.52 (1H, m)、39.58 (1H, m)、39.65 (1H, m)、39.72 (1H, m)、39.78 (1H, m)、39.85 (1H, m)、39.92 (1H, m)、39.98 (1H, m)、40.05 (1H, m)、40.12 (1H, m)、40.18 (1H, m)、40.25 (1H, m)、40.32 (1H, m)、40.38 (1H, m)、40.45 (1H, m)、40.52 (1H, m)、40.58 (1H, m)、40.65 (1H, m)、40.72 (1H, m)、40.78 (1H, m)、40.85 (1H, m)、40.92 (1H, m)、40.98 (1H, m)、41.05 (1H, m)、41.12 (1H, m)、41.18 (1H, m)、41.25 (1H, m)、41.32 (1H, m)、41.38 (1H, m)、41.45 (1H, m)、41.52 (1H, m)、41.58 (1H, m)、41.65 (1H, m)、41.72 (1H, m)、41.78 (1H, m)、41.85 (1H, m)、41.92 (1H, m)、41.98 (1H, m)、42.05 (1H, m)、42.12 (1H, m)、42.18 (1H, m)、42.25 (1H, m)、42.32 (1H, m)、42.38 (1H, m)、42.45 (1H, m)、42.52 (1H, m)、42.58 (1H, m)、42.65 (1H, m)、42.72 (1H, m)、42.78 (1H, m)、42.85 (1H, m)、42.92 (1H, m)、42.98 (1H, m)、43.05 (1H, m)、43.12 (1H, m)、43.18 (1H, m)、43.25 (1H, m)、43.32 (1H, m)、43.38 (1H, m)、43.45 (1H, m)、43.52 (1H, m)、43.58 (1H, m)、43.65 (1H, m)、43.72 (1H, m)、43.78 (1H, m)、43.85 (1H, m)、43.92 (1H, m)、43.98 (1H, m)、44.05 (1H, m)、44.12 (1H, m)、44.18 (1H, m)、44.25 (1H, m)、44.32 (1H, m)、44.38 (1H, m)、44.45 (1H, m)、44.52 (1H, m)、44.58 (1H, m)、44.65 (1H, m)、44.72 (1H, m)、44.78 (1H, m)、44.85 (1H, m)、44.92 (1H, m)、44.98 (1H, m)、45.05 (1H, m)、45.12 (1H, m)、45.18 (1H, m)、45.25 (1H, m)、45.32 (1H, m)、45.38 (1H, m)、45.45 (1H, m)、45.52 (1H, m)、45.58 (1H, m)、45.65 (1H, m)、45.72 (1H, m)、45.78 (1H, m)、45.85 (1H, m)、45.92 (1H, m)、45.98 (1H, m)、46.05 (1H, m)、46.12 (1H, m)、46.18 (1H, m)、46.25 (1H, m)、46.32 (1H, m)、46.38 (1H, m)、46.45 (1H, m)、46.52 (1H, m)、46.58 (1H, m)、46.65 (1H, m)、46.72 (1H, m)、46.78 (1H, m)、46.85 (1H, m)、46.92 (1H, m)、46.98 (1H, m)、47.05 (1H, m)、47.12 (1H, m)、47.18 (1H, m)、47.25 (1H, m)、47.32 (1H, m)、47.38 (1H, m)、47.45 (1H, m)、47.52 (1H, m)、47.58 (1H, m)、47.65 (1H, m)、47.72 (1H, m)、47.78 (1H, m)、47.85 (1H, m)、47.92 (1H, m)、47.98 (1H, m)、48.05 (1H, m)、48.12 (1H, m)、48.18 (1H, m)、48.25 (1H, m)、48.32 (1H, m)、48.38 (1H, m)、48.45 (1H, m)、48.52 (1H, m)、48.58 (1H, m)、48.65 (1H, m)、48.72 (1H, m)、48.78 (1H, m)、48.85 (1H, m)、48.92 (1H, m)、48.98 (1H, m)、49.05 (1H, m)、49.12 (1H, m)、49.18 (1H, m)、49.25 (1H, m)、49.32 (1H, m)、49.38 (1H, m)、49.45 (1H, m)、49.52 (1H, m)、49.58 (1H, m)、49.65 (1H, m)、49.72 (1H, m)、49.78 (1H, m)、49.85 (1H, m)、49.92 (1H, m)、49.98 (1H, m)、50.05 (1H, m)、50.12 (1H, m)、50.18 (1H, m)、50.25 (1H, m)、50.32 (1H, m)、50.38 (1H, m)、50.45 (1H, m)、50.52 (1H, m)、50.58 (1H, m)、50.65 (1H, m)、50.72 (1H, m)、50.78 (1H, m)、50.85 (1H, m)、50.92 (1H, m)、50.98 (1H, m)、51.05 (1H, m)、51.12 (1H, m)、51.18 (1H, m)、51.25 (1H, m)、51.32 (1H, m)、51.38 (1H, m)、51.45 (1H, m)、51.52 (1H, m)、51.58 (1H, m)、51.65 (1H, m)、51.72 (1H, m)、51.78 (1H, m)、51.85 (1H, m)、51.92 (1H, m)、51.98 (1H, m)、52.05 (1H, m)、52.12 (1H, m)、52.18 (1H, m)、52.25 (1H, m)、52.32 (1H, m)、52.38 (1H, m)、52.45 (1H, m)、52.52 (1H, m)、52.58 (1H, m)、52.65 (1H, m)、52.72 (1H, m)、52.78 (1H, m)、52.85 (1H, m)、52.92 (1H, m)、52.98 (1H, m)、53.05 (1H, m)、53.12 (1H, m)、53.18 (1H, m)、53.25 (1H, m)、53.32 (1H, m)、53.38 (1H, m)、53.45 (1H, m)、53.52 (1H, m)、53.58 (1H, m)、53.65 (1H, m)、53.72 (1H, m)、53.78 (1H, m)、53.85 (1H, m)、53.92 (1H, m)、53.98 (1H, m)、54.05 (1H, m)、54.12 (1H, m)、54.18 (1H, m)、54.25 (1H, m)、54.32 (1H, m)、54.38 (1H, m)、54.45 (1H, m)、54.52 (1H, m)、54.58 (1H, m)、54.65 (1H, m)、54.72 (1H, m)、54.78 (1H, m)、54.85 (1H, m)、54.92 (1H, m)、54.98 (1H, m)、55.05 (1H, m)、55.12 (1H, m)、55.18 (1H, m)、55.25 (1H, m)、55.32 (1H, m)、55.38 (1H, m)、55.45 (1H, m)、55.52 (1H, m)、55.58 (1H, m)、55.65 (1H, m)、55.72 (1H, m)、55.78 (1H, m)、55.85 (1H, m)、55.92 (1H, m)、55.98 (1H, m)、56.05 (1H, m)、56.12 (1H, m)、56.18 (1H, m)、56.25 (1H, m)、56.32 (1H, m)、56.38 (1H, m)、56.45 (1H, m)、56.52 (1H, m)、56.58 (1H, m)、56.65 (1H, m)、56.72 (1H, m)、56.78 (1H, m)、56.85 (1H, m)、56.92 (1H, m)、56.98 (1H, m)、57.05 (1H, m)、57.12 (1H, m)、57.18 (1H, m)、57.25 (1H, m)、57.32 (1H, m)、57.38 (1H, m)、57.45 (1H, m)、57.52 (1H, m)、57.58 (1H, m)、57.65 (1H, m)、57.72 (1H, m)、57.78 (1H, m)、57.85 (1H, m)、57.92 (1H, m)、57.98 (1H, m)、58.05 (1H, m)、58.12 (1H, m)、58.18 (1H, m)、58.25 (1H, m)、58.32 (1H, m)、58.38 (1H, m)、58.45 (1H, m)、58.52 (1H, m)、58.58 (1H, m)、58.65 (1H, m)、58.72 (1H, m)、58.78 (1H, m)、58.85 (1H, m)、58.92 (1H, m)、58.98 (1H, m)、59.05 (

H, m)、8.16~8.2(2H, m)、8.41~8.45(2H, m)、8.54
(1H, m); MS/FAB測定値759、計算値758.97。

【0048】

[製造例3] 化合物28の製造

【化16】



【0049】

化合物3-1の製造

5.4g(44mmol)のフェニルボロン酸、18.9g(66mmol)の1,4-ジブロモナフタレン、2.0g(1.76mmol)のPd(PPh₃)₄、14.0g(132mmol)のNa₂CO₃、200mLのトルエン、および100mLのエタノールが還流下120°で12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、カラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより9.1g(32.14mmol)の化合物3-1を得た。

【0050】

化合物3-2の製造

18.6g(88.64mmol)の化合物2-3、25g(88.64mmol)の化合物3-1、0.6g(2.7mmol)のPd(OAc)₂、3.6mL(8.9mmol)のP(t-Bu)₃、25.5g(266mmol)のNaOt-Bu、および1000mLのトルエンが100°で加熱しつつ12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより14.2g(34.5mmol)の化合物3-2を得た。

【0051】

化合物28の製造

7.9g(23.28mmol)の化合物1-3、8.0g(19.4mmol)の化合物3-2、0.13g(0.58mmol)のPd(OAc)₂、0.94mL(2.32mmol)のP(t-Bu)₃、6.7g(69.84mmol)のNaOt-Bu、および500mLのトルエンが還流下100°で12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製され、次いで再結晶化せら

10

20

30

40

50

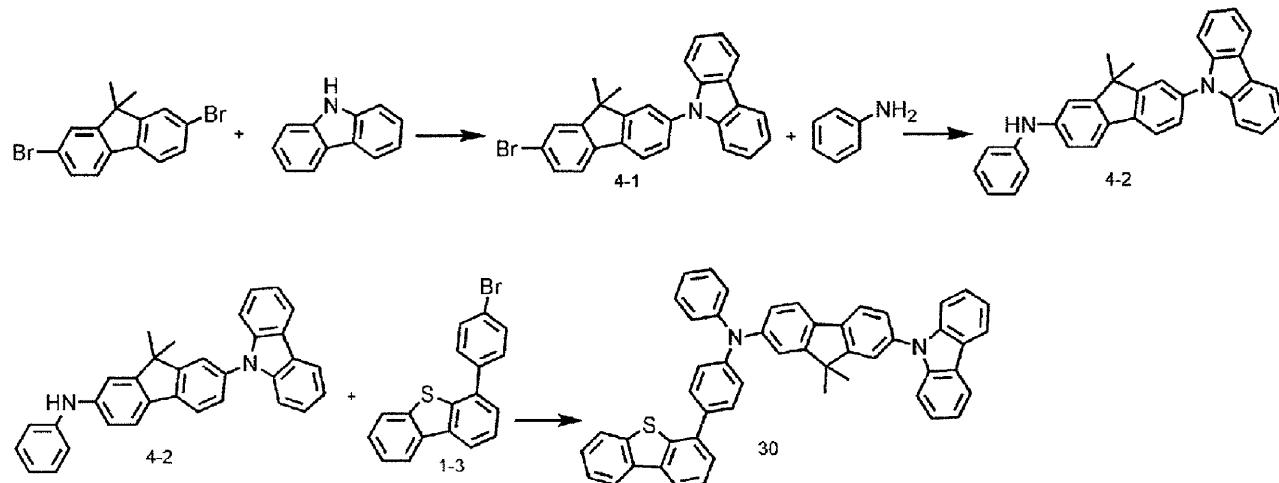
れて、これにより 7.3 g (10.9 mmol、45%) の化合物 28 を得た。

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、6.58 (1H, m)、6.69~6.75 (3H, m)、7.04 (1H, m)、7.28 (1H, m)、7.38~7.41 (2H, m)、7.5~7.53 (11H, m)、7.78~7.79 (3H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.07 (1H, m)、8.2 (1H, m)、8.41~8.49 (3H, m); MS/FAB 測定値 670、計算値 669.87。

【0052】

[製造例4] 化合物30の製造

【化17】



【0053】

化合物4-1の製造

8.2 g (23.28 mmol) の 2,7 -ジブロモ -9,9 -ジメチル -9H -フルオレン、3.2 g (19.4 mmol) のカルバゾール、0.13 g (0.58 mmol) の Pd(OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 200 mL のトルエンが還流下 100 で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製され、次いで再結晶化させられて、これにより 5.8 g (13.2 mmol) の化合物 4-1 を得た。

【0054】

化合物4-2の製造

8.3 g (88.64 mmol) のアニリン、38.9 g (88.64 mmol) の化合物 4-1、0.6 g (2.7 mmol) の Pd(OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) の P(t-Bu)₃、25.5 g (266 mmol) の NaOt-Bu、および 800 mL のトルエンが 100 で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィーを用いて精製されて、これにより 17.2 g (38.2 mmol) の化合物 4-2 を得た。

【0055】

化合物30の製造

7.9 g (23.28 mmol) の化合物 1-3、8.7 g (19.4 mmol) の化合物 4-2、0.13 g (0.58 mmol) の Pd(OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 500 mL のトルエンが還流下 100 で 12 時間攪拌された。反応が完了した

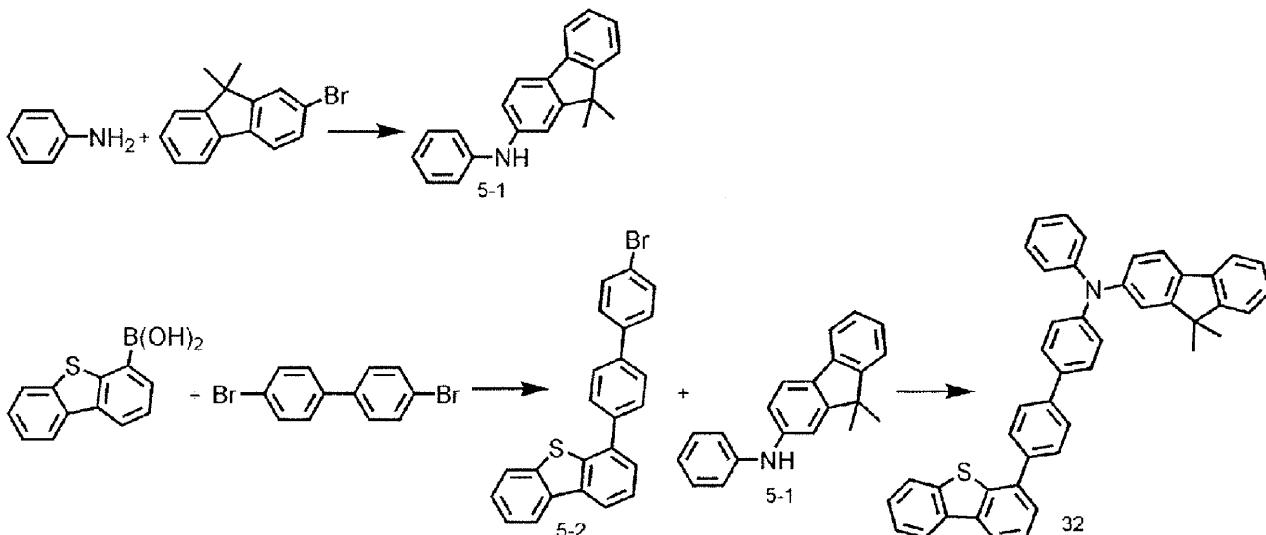
後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、次いで再結晶化させられて、これにより 7.0 g (9.9 mmol, 50%) の化合物 30 を得た。

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (6H, s), 6.37 (1H, m), 6.54 (1H, m), 6.63 (2H, m), 6.69 (2H, m), 6.81 (1H, m), 7.17 ~ 7.34 (7H, m), 7.5 ~ 7.63 (8H, m), 7.87 (1H, m), 7.94 ~ 7.98 (2H, m), 8.12 (1H, m), 8.2 (1H, m), 8.41 ~ 8.45 (2H, m), 8.55 (1H, m); MS/FA B 測定値 709、計算値 708.91。 10

【0056】

[製造例 5] 化合物 32 の製造

【化 18】



【0057】

化合物 5 - 1 の製造

8.3 g (88.64 mmol) のアニリン、24.1 g (88.64 mmol) の 2 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9H - フルオレン、0.6 g (2.7 mmol) の Pd (OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) の P(t-Bu)₃、25.5 g (266 mmol) の NaOt - Bu、および 800 mL のトルエンが 100 度で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 14.2 g (49.8 mmol) の化合物 5 - 1 を得た。 30

【0058】

化合物 5 - 2 の製造

10 g (44 mmol) の 4 - ジベンゾチオフェンボロン酸、41.2 g (132 mmol) の 1 , 4 - ジブロモビフェニル、2.5 g (2.2 mmol) の Pd (PPh₃)₄、132 mL (132 mmol) の 1M Na₂CO₃、500 mL のトルエン、および 200 mL のエタノールが還流下 120 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 15.3 g (36.8 mmol) の化合物 5 - 2 を得た。 40

【0059】

化合物 32 の製造

10

20

30

40

50

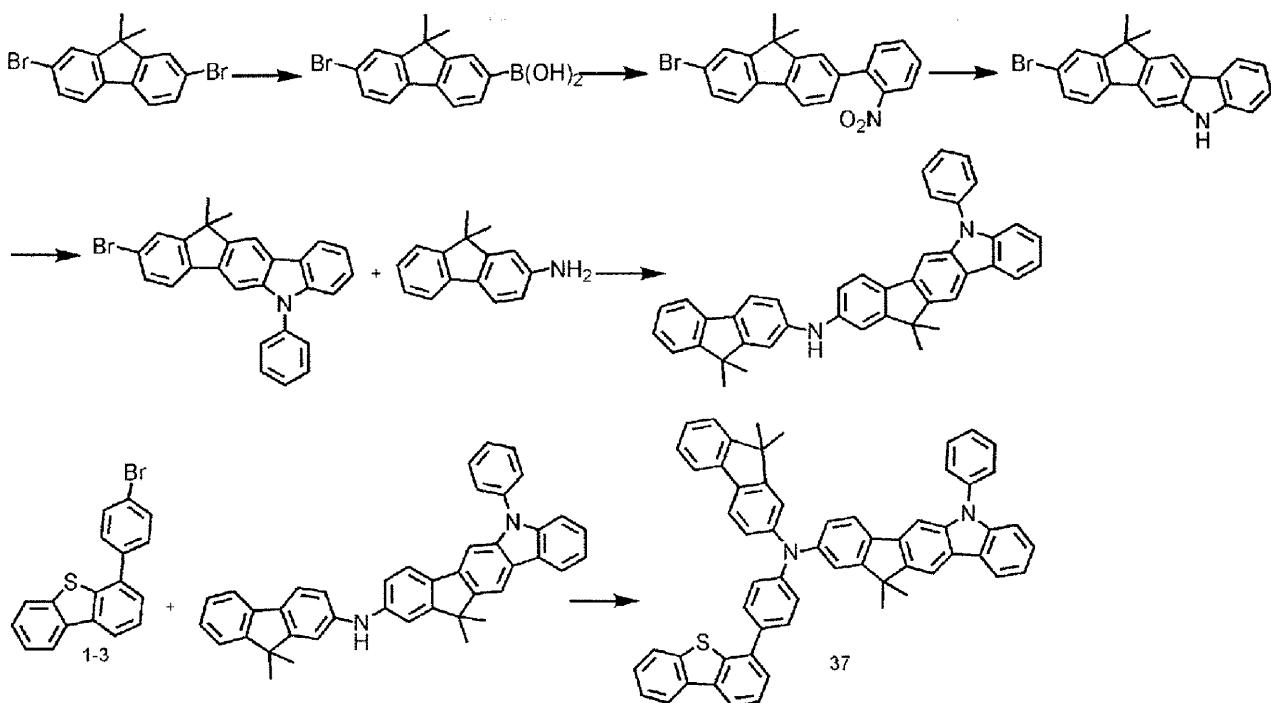
9.7 g (23.28 mmol) の化合物 5-2、5.54 g (19.4 mmol) の化合物 5-1、0.13 g (0.58 mmol) の $Pd(OAc)_2$ 、0.94 mL (2.32 mmol) の $P(t-Bu)_3$ 、6.7 g (69.84 mmol) の $NaOt-Bu$ 、および 500 mL のトルエンが還流下 100 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が $MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化せられて、これにより 5.8 g (9.4 mmol, 48%) の化合物 32 を得た。

1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、6.58~6.63 (3H, m)、6.69~6.81 (4H, m)、7.2~7.28 (7H, m)、7.38 (1H, m)、7.5~7.62 (7H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.2 (1H, m)、8.41~8.45 (2H, m); MS/FA B 測定値 620、計算値 619.82。

【0060】

[製造例 6] 化合物 37 の製造

【化19】



【0061】

化合物 6-1 の製造

150 g (426 mmol) の 2,7-ジブロモ-9,9-ジメチルフルオレンが 2.1 L のテトラヒドロフランに溶かされ、-78 度に冷却され、その後、これに、170 mL (ヘキサン中 2.5 M, 426 mmol) の $n-BuLi$ がゆっくりと滴下添加され、1 時間攪拌された。

これに 53 mL (469 mmol) のホウ酸トリメチルが添加され、そして 12 時間攪拌された反応が完了した後で、この反応は 2 M HCl で停止させられ、そして反応生成物は EA/H₂O で抽出され、 $MgSO_4$ で脱水され、真空蒸留され、そしてカラム分離されて、これにより 70 g (220.8 mmol) の化合物 6-1 を得た。

【0062】

化合物 6-2 の製造

70 g (220 mmol) の化合物 6-1、50 g (200 mmol) の 2-ヨードニトロベンゼン、7 g (6 mmol) の $Pd(PPh_3)_4$ 、64 g (600 mmol) の Na_2CO_3 、1 L のトルエン、0.5 L のエタノール、および 0.3 L の水が 90 度で

10

20

30

40

50

7.5時間攪拌された。反応が完了した後で、この反応生成物はEA/H₂Oで抽出され、MgSO₄で脱水され、そして真空蒸留されて、このようにして化合物6-2を得て、これは、次いで、さらなる精製を行うことなく、直ちにその後の手順にかけられた。

【0063】

化合物6-3の製造

90gの化合物6-2および750mLのP(OEt)₃が750mLの1,2-ジクロロベンゼンに溶かされ、そして150℃で9時間攪拌され、その後、攪拌された溶液が蒸留水で洗浄され、そしてこの溶媒を除去するように処理され、次いで得られた赤色液体がカラム分離され、これにより26g(79.69mmol)の化合物6-3を得た。

10

【0064】

化合物6-4の製造

2.6g(23.28mmol)のクロロベンゼン、7.0g(19.4mmol)の化合物6-3、0.13g(0.58mmol)のPd(OAc)₂、0.94mL(2.32mmol)のP(t-Bu)₃、6.7g(69.84mmol)のNaOt-Bu、200mLのトルエンが還流下100℃で12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化させて、これにより6.8g(15.5mmol)の化合物6-4を得た。

20

【0065】

化合物6-5の製造

18.6g(88.64mmol)の化合物2-3、38.9g(88.64mmol)の化合物6-4、0.6g(2.7mmol)のPd(OAc)₂、3.6mL(8.9mmol)のP(t-Bu)₃、25.5g(266mmol)のNaOt-Bu、および800mLのトルエンが100℃で加熱しつつ12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより15.6g(27.5mmol)の化合物6-5を得た。

30

【0066】

化合物37の製造

7.9g(23.28mmol)の化合物1-3、11g(19.4mmol)の化合物6-5、0.13g(0.58mmol)のPd(OAc)₂、0.94mL(2.32mmol)のP(t-Bu)₃、6.7g(69.84mmol)のNaOt-Bu、および500mLのトルエンが還流下100℃で12時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層がMgSO₄で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化させて、これにより6.9g(8.4mmol, 43%)の化合物37を得た。

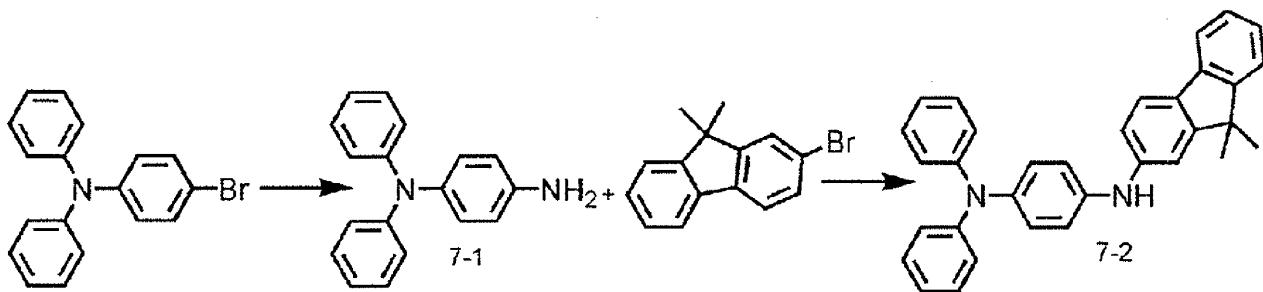
40

¹H NMR(CDC13, 200MHz) = 1.72(12H, s), 6.58~6.81(6H, m), 7.28~7.29(2H, m), 7.38(1H, m), 7.45~7.52(6H, m), 7.54(3H, s), 7.54~7.63(6H, m), 7.84~7.87(2H, m), 7.98(1H, m), 8.12(1H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(2H, m), 8.85(1H, s), (H,) ; MS/FAB測定値825、計算値825.07。

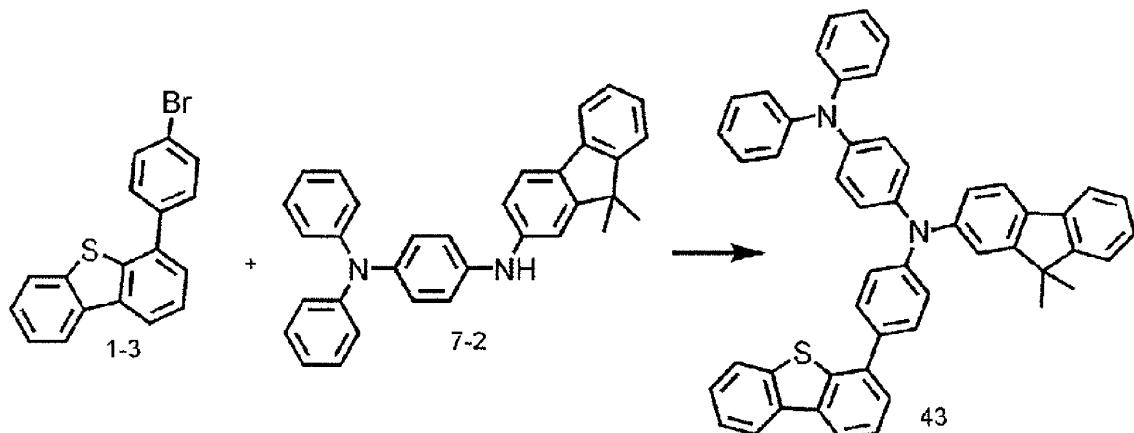
【0067】

[製造例7] 化合物43の製造

【化 2 0】



10



20

【0 0 6 8】

化合物 7 - 1 の製造

41.7 g (128.7 mmol) の 4 - ブロモ - N , N - ジフェニルアニリン、27 mL (77.2 mmol) のアンモニア水、2.45 g (12.87 mmol) の CuI、12.9 mL (128.7 mmol) のアセチルアセトン、83.9 g (257.4 mmol) の Cs₂CO₃、および 1000 mL の DMF が 100 度で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 12.2 g (46.9 mmol) の化合物 7 - 1 を得た。

30

【0 0 6 9】

化合物 7 - 2 の製造

23.1 g (88.64 mmol) の化合物 7 - 1、24.1 g (88.64 mmol) の 2 - ブロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9H - フルオレン、0.6 g (2.7 mmol) の Pd(OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) の P(t-Bu)₃、25.5 g (26.6 mmol) の NaOt-Bu、および 1000 mL のトルエンが 100 度で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 18.4 g (40.65 mmol) の化合物 7 - 2 を得た。

40

【0 0 7 0】

化合物 43 の製造

7.9 g (23.28 mmol) の化合物 1 - 3、8.8 g (19.4 mmol) の化合物 7 - 2、0.13 g (0.58 mmol) の Pd(OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 500 mL のトルエンが還流下 100 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機

50

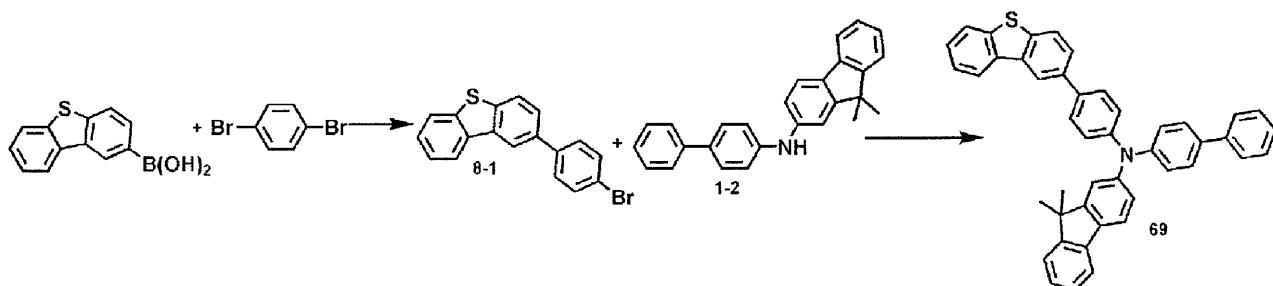
層が Mg SO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化させられて、これにより 5.7 g (8.0 mmol, 41%) の化合物 43 を得た。

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、6.38 (4H, m)、6.58~6.63 (5H, m)、6.69~6.81 (5H, m)、7.2 (4H, m)、7.28 (1H, m)、7.38 (1H, m)、7.5~7.62 (7H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.2 (1H, m)、8.41~8.45 (2H, m)；MS / FAB 測定値 711、計算値 710.93。

【0071】

化合物 69 の製造

【化21】



【0072】

化合物 8 - 1 の製造

10 g (44 mmol) の 2 - ジベンゾチオフェンボロン酸、31 g (132 mmol) の 1 , 4 - ジブロモベンゼン、2.5 g (2.2 mmol) の Pd(PPh₃)₄、132 mL (132 mmol) の 1M Na₂CO₃、500 mL のトルエンおよび 200 mL のエタノールが還流下 120° で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が Mg SO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 12.9 g (38.0 mmol) の化合物 8 - 1 を得た。

【0073】

化合物 69 の製造

7.9 g (23.28 mmol) の化合物 8 - 1、7 g (19.4 mmol) の化合物 1 - 2、0.13 g (0.58 mmol) の Pd(OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 500 mL のトルエンが還流下 100° で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が Mg SO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化させて、これにより 7.1 g (11.5 mmol, 59%) の化合物 69 を得た。

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (6H, s)、5.93 (1H, m)、6.38 (4H, m)、6.58~6.63 (3H, m)、6.69~6.81 (2H, m)、7.2 (2H, m)、7.28~7.29 (2H, m)、7.38 (1H, m)、7.45~7.54 (15H, m)、7.69 (1H, m)、7.87 (1H, m)、7.98 (1H, m)、8.12 (1H, m)、8.2 (1H, m)、8.41~8.45 (2H, m)；MS / FAB 測定値 620、計算値 619.82。

【0074】

[製造例 9] 化合物 76 の製造

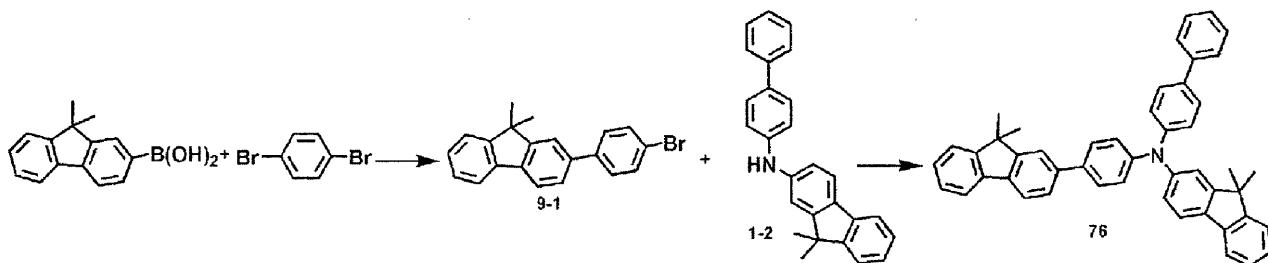
10

20

30

40

【化22】



【0075】

10

化合物9-1の製造

10.5 g (44 mmol) の 9,9 - デミチル - 9H - フルオレン - 2 - イルボロン酸、31 g (132 mmol) の 1,4 - デブロモベンゼン、2.5 g (2.2 mmol) の Pd (PPh₃)₄、132 mL (132 mmol) の 1M Na₂CO₃、500 mL のトルエン、および 200 mL のエタノールが還流下 120 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 11.5 g (32.9 mmol) の化合物 9-2 を得た。

【0076】

20

化合物76の製造

8.1 g (23.28 mmol) の化合物 9-1、8.7 g (19.4 mmol) の化合物 1-2、0.13 g (0.58 mmol) の Pd (OAc)₂、0.94 mL (2.32 mmol) の P(t-Bu)₃、6.7 g (69.84 mmol) の NaOt-Bu、および 500 mL のトルエンが還流下 100 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化させて、これにより 6.5 g (9.0 mmol, 47%) の化合物 76 を得た。

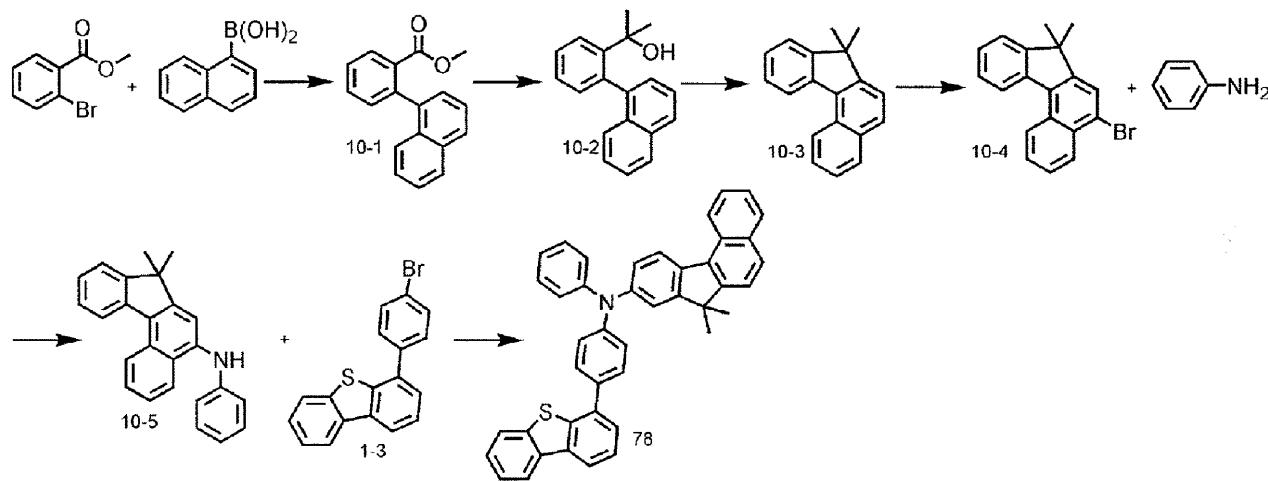
¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) = 1.72 (12H, s)、6.58 (1H, m)、6.69 ~ 6.75 (5H, m)、7.28 (2H, m)、7.38 ~ 7.41 (3H, m)、7.51 ~ 7.55 (10H, m)、7.62 ~ 7.63 (2H, m)、7.77 (1H, m)、7.87 ~ 7.93 (3H, m)；MS / FAB 測定値 630、計算値 629.83。

【0077】

30

[製造例 10] 化合物 78 の製造

【化23】



40

50

【0078】

化合物10-1の製造

40 g (152.6 mmol) の 2 - プロモ安息香酸メチル、31.5 g (183.2 mmol) のナフタレン - 1 - イルボロン酸、および 8.8 g (7.62 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム [Pd(PPh₃)₄] が 2 つ口フラスコ内に入れられた。これに 1 L のトルエンが添加されつつ、攪拌が行われ、そしてこれに 228 mL (458 mmol) の 2 M 炭酸カリウムおよび 228 mL のエタノールが添加された。100 °C で 5 時間の還流が行われた。反応の停止後、反応生成物が室温まで冷却され、そして蒸留水および酢酸エチルで抽出された。得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでヘキサンおよび酢酸エチルを展開溶媒として使用したカラムクロマトグラフィにかけられて、これにより 35 g (87%) の化合物 10-1 を得た。

10

【0079】

化合物10-2の製造

24 g (91.49 mmol) の化合物 10-1 が 1 つ口フラスコに入れられ、そしてそのフラスコは真空にされ、そしてアルゴンで満たされた。1 L のテトラヒドロフランがこれに添加され、-75 °C で 10 分間攪拌が行われた。その後、これに 257 mL (0.41 mol) の MeLi (ヘキサン中 1.6 M) が添加され、-75 °C で 10 分間攪拌され、そして室温で 3 時間攪拌された。反応の停止後、反応生成物が蒸留水および酢酸エチルで抽出された。得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでヘキサンおよび酢酸エチルを展開溶媒として使用したカラムクロマトグラフィにかけられて、これにより 20 g (83%) の化合物 10-2 を得た。

20

【0080】

化合物10-3の製造

20 g (76.23 mmol) の化合物 10-2 が 1 つ口フラスコに入れられ、そしてこれに 300 mL の AcOH が添加され、そして 0 °C で 10 分間攪拌された。この反応混合物は 400 mL の H₃PO₄ と一緒にされ、そして室温で 1 時間攪拌された。反応の停止後、反応生成物は NaOH で中和され、そして蒸留水および酢酸エチルで抽出された。得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでヘキサンおよび酢酸エチルを展開溶媒として使用したカラムクロマトグラフィにかけられて、これにより 13.5 g (72%) の化合物 10-3 を得た。

30

【0081】

化合物10-4の製造

13.5 g (55.25 mmol) の化合物 10-3 が 1 つ口フラスコに入れられ、そしてそのフラスコは真空にされ、そしてアルゴンで満たされた。500 mL のテトラヒドロフランがこれに添加され、0 °C で 10 分間攪拌が行われた。その後、反応混合物は 19.6 g (0.11 mol) の NBS と一緒にされ、そして室温で 1 日間攪拌された。反応の停止後、反応生成物が蒸留水および酢酸エチルで抽出された。得られた有機層が MgSO₄ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでヘキサンおよび酢酸エチルを展開溶媒として使用したカラムクロマトグラフィにかけられて、これにより 13 g (73%) の化合物 10-4 を得た。

40

【0082】

化合物10-5の製造

8.3 g (88.64 mmol) のアニリン、28.6 g (88.64 mmol) の化合物 10-4、0.6 g (2.7 mmol) の Pd(OAc)₂、3.6 mL (8.9 mmol) の P(t-Bu)₃、25.5 g (266 mmol) の NaOt-Bu、および 800 mL のトルエンが 100 °C で加熱しつつ 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が

50

$MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製されて、これにより 10.1 g (30.1 mmol) の化合物 10-5 を得た。

【0083】

化合物 78 の製造

7.9 g (23.28 mmol) の化合物 1-3、6.5 g (19.4 mmol) の化合物 10-5、0.13 g (0.58 mmol) の $Pd(OAc)_2$ 、0.94 mL (2.32 mmol) の $P(t-Bu)_3$ 、6.7 g (69.84 mmol) の $NaOt-Bu$ 、および 500 mL のトルエンが還流下 100 度で 12 時間攪拌された。反応が完了した後で、反応生成物が蒸留水で洗浄され、酢酸エチルで抽出され、その後で、得られた有機層が $MgSO_4$ で乾燥させられ、溶媒を除去するためにロータリーエバポレータを用いて蒸発させられ、次いでカラムクロマトグラフィを用いて精製され、そして再結晶化せられて、これにより 6.0 g (10.1 mmol、52%) の化合物 78 を得た。

1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) = 1.78 (6 H, s)、6.63 ~ 6.69 (5 H, m)、6.81 (2 H, m)、7.14 (1 H, m)、7.2 (2 H, m)、7.5 ~ 7.58 (7 H, m)、7.84 (1 H, m)、7.98 (2 H, m)、8.09 (1 H, m)、8.2 (1 H, m)、8.41 ~ 8.45 (2 H, m)、8.52 (1 H, m)；MS / FAB 測定値 594、計算値 593.78。

【0084】

[実施例 1] 本発明の有機 E-L 化合物を使用した OLED 素子の製造

本発明の発光材料を使用することにより OLED 素子が製造された。まず、OLED 用ガラス（サムスンコーニングにより製造）から得られた透明電極 ITO 薄膜（15 / ）がトリクロロエチレン、アセトン、エタノールおよび蒸留水を順に使用した超音波洗浄にかけられ、使用までイソプロパノール中に貯蔵された。次に、真空蒸着装置の基体ホルダに ITO 基体を取り付け、この真空蒸着装置のセル内に 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 (2TNATA) を入れ、次いで、この装置はこのチャンバー内の真空度が 10^{-6} torr に到達するまで脱気された。次いで、このセルに電流を適用して、2-TNATA を蒸発させて、それにより、ITO 基体上に 60 nm の厚みを有する正孔注入層を堆積させた。次いで、真空蒸着装置の他のセルに本発明の化合物 13 を入れ、このセルに電流を適用して化合物 13 を蒸発させて、それにより正孔注入層上に 20 nm の厚みを有する正孔輸送層を堆積させた。正孔注入層および正孔輸送層を形成した後で、形成された層上に電界発光層が堆積された。具体的には、4, 4' - N, N' - ジカルバゾール - ビフェニル (CBP) ホストが真空蒸着装置内的一方のセルに入れられ、そしてビス - (1 - フェニルイソキノリル) イリジウム (III) アセチルアセトナート (pic)₂Ir(acac) ドーパントが別のセルに入れられた。次いで、4 ~ 10 重量 % でドーピングされるように、これら 2 種類の材料は異なる速度で蒸発させられ、それにより、正孔輸送層上に 30 nm の厚さを有する電界発光層を堆積させた。その後、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナート) (p - フェニルフェノラート) アルミニウム (III) (BA1q) を含む正孔ブロッキング層が電界発光層上に 10 nm の厚さで堆積させられ、その後、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) - アルミニウム (III) (A1q) を含む 20 nm の厚みの電子輸送層が堆積させられた。次いで、電子注入層として、リチウムキノラート (Liq) が 1 ~ 2 nm の厚みで堆積させられ、そして別の真空蒸着装置を使用して、150 nm の厚みで A1 カソードが堆積され、それにより OLED 素子を製造した。

【0085】

発光材料として OLED 素子に使用されるそれぞれの化合物は 10^{-6} torr での真空昇華によって精製された。

【0086】

結果として、15.3 mA/cm² の電流が 7.0 V の電圧で流れ、そして 1120 cd/m² の赤色ルミネセンスが得られた。

10

20

30

40

50

【0087】

[実施例2] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物3が使用されたこと以外は、実施例1と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、15.1mA/cm²の電流が7.2Vの電圧で流れ、そして1075cd/m²の赤色ルミネセンスが得られた。

【0088】

[実施例3] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物35が使用されたこと以外は、実施例1と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、16.3mA/cm²の電流が7.3Vの電圧で流れ、そして1115cd/m²の赤色ルミネセンスが得られた。

【0089】

[実施例4] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物49が使用され、かつ有機イリジウム錯体トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)が電界発光層におけるドーパントとして使用されたこと以外は、実施例1と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、4.0mA/cm²の電流が6.8Vの電圧で流れ、そして1160cd/m²の緑色ルミネセンスが得られた。

【0090】

[実施例5] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物58が使用されたこと以外は、実施例4と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、4.2mA/cm²の電流が7.1Vの電圧で流れ、そして1230cd/m²の緑色ルミネセンスが得られた。

【0091】

[実施例6] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物4が使用されたこと以外は、実施例4と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、5.0mA/cm²の電流が7.2Vの電圧で流れ、そして1570cd/m²の緑色ルミネセンスが得られた。

【0092】

[実施例7] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

正孔輸送材料として本発明の化合物61が使用されたこと以外は、実施例4と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、3.9mA/cm²の電流が7.0Vの電圧で流れ、そして1300cd/m²の緑色ルミネセンスが得られた。

【0093】

[実施例8] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

2-TNATA(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)の代わりに本発明の化合物42が正孔注入材料として使用されたこと以外は、実施例1と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、13.5mA/cm²の電流が6.8Vの電圧で流れ、そして1040cd/m²の赤色ルミネセンスが得られた。

【0094】

[実施例9] 本発明の有機EL化合物を使用したOLED素子の製造

2-TNATA(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)の代わりに本発明の化合物45が正孔注入材料として使用されたこと以外は、実施例4と同じようにOLED素子が製造された。

結果として、4.0mA/cm²の電流が6.6Vの電圧で流れ、そして1235cd/m²の緑色ルミネセンスが得られた。

10

20

30

40

50

/ m² の緑色ルミネセンスが得られた。

【 0 0 9 5 】

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

2 - T N A T A (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) の代わりに本発明の化合物 4 6 が正孔注入材料として使用されたこと以外は、実施例 1 と同じように O L E D 素子が製造された。

結果として、 1 3 . 7 mA / cm² の電流が 7 . 2 V の電圧で流れ、そして 1 0 0 5 cd / m² の赤色ルミネセンスが得られた。

【 0 0 9 6 】

[比較例 1] 従来の発光材料を使用した O L E D の発光特性

真空蒸着装置の一方のセル内の正孔輸送材料として、本発明の化合物の代わりに N , N ' - ビス (- ナフチル) - N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (N P B) が使用されたこと以外は、実施例 1 と同じように O L E D 素子が製造された。

結果として、 1 5 . 3 mA / cm² の電流が 7 . 5 V の電圧で流れ、そして 1 0 0 0 cd / m² の赤色ルミネセンスが得られた。

【 0 0 9 7 】

[比較例 2] 従来の発光材料を使用した O L E D の発光特性

真空蒸着装置の一方のセル内の正孔輸送材料として、本発明の化合物の代わりに N , N ' - ビス (- ナフチル) - N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (N P B) が使用されたこと以外は、実施例 4 と同じように O L E D 素子が製造された。

結果として、 3 . 8 mA / cm² の電流が 7 . 5 V の電圧で流れ、そして 1 0 0 0 cd / m² の緑色ルミネセンスが得られた。

【 0 0 9 8 】

本発明の有機 E L 化合物は、従来の材料と比較してより優れた発光特性を有する。さらに、本発明の有機 E L 化合物を正孔輸送材料または正孔注入材料として使用した有機 E L 素子は、 L U M O (最低空分子軌道) および三重項を増大させることができ、これにより、正孔ブロッキング効果を強化し、結果的に、良好な発光効率、および材料の優れた寿命特性を生じさせうる。さらに、駆動電圧が低下させられることができ、かつ電力効率が増加させられ、それにより優れた O L E D 素子を製造できる。

【 0 0 9 9 】

例示目的のために本発明の好ましい実施形態が開示されたが、当業者は、特許請求の範囲に開示された発明の範囲および真意から逸脱することなく、さまざまな改変、追加、および置換が可能であることを認識するであろう。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/005584
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
<p><i>C07D 333/76</i> (2006.01) <i>C07D 409/12</i> (2006.01) <i>C07D 487/04</i> (2006.01) <i>C07D 209/86</i> (2006.01) <i>C07D 413/12</i> (2006.01) <i>C07D 491/048</i> (2006.01) <i>C07D 307/91</i> (2006.01) <i>C07D 417/12</i> (2006.01) <i>C07D 495/04</i> (2006.01) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01)</p>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN: Registry and CAPLUS databases – structure search based on Chemical Formula 1.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/050778 A1 (GRACEL DISPLAY INC.) 6 May 2010 <1>, <170>, <172> and <245>. Compounds having CAS Registry Nos: 1225236-02-1 and 1225263-86-4.	1-3, 5-10
X	WO 2010/044130 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 April 2010 [Translation using http://translate.google.com.au/]. [0080], [0097] and [0134]. Compounds having CAS Registry Nos: 1222634-18-5, 1222634-61-8, 1222634-62-9, 1222634-63-0, 1222634-64-1, 1222634-65-2, 1222634-66-3, 1222634-67-4, 1222634-68-5, 1222634-69-6, 1222634-70-9, 1222634-72-1, 1222634-86-7, 1222635-01-9, 1222635-09-7, 1222635-16-6, 1222635-88-2, 1222635-94-0 and 1222636-00-1.	1-3, 5-10
X	EP 2145936 A2 (GRACEL DISPLAY INC.) 20 January 2010 [0003], [0008], [0036], and [0045]. Compounds having CAS Registry Nos: 1204682-84-7, 1204692-00-1 and 1204680-04-5	1-3, 5-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 November 2011		Date of mailing of the international search report 16 November 2011
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer KIERAN HADLER AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 2 6283 2951

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/KR2011/005584
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2075309 A2 (GRACEL DISPLAY INC.) 01 July 2009 [0024], [0035], [0036] and [0045]. Compounds having CAS Registry Nos: 1167495-83-1, 1167515-09-4, 1167515-16-3, 1167631-18-6, 1167635-15-5, 1167635-21-3, 1167635-32-6, 1167514-70-6 and 1167634-67-4.	1-3, 5-10
X	EP 2067767 A1 (GRACEL DISPLAY INC.) 10 June 2009 [0042], [0043], [0053] and claims 4 and 8. Compounds having CAS Registry Nos: 1159021-42-7, 1159024-43-7, 1159030-02-0, 1159032-67-3, 1159036-30-2, 1159036-31-3, 1159041-28-7, 1159046-05-5, 1159048-25-5, 1159051-08-7, 1159052-87-5, 1159056-06-0, 1159058-60-2, 1159061-44-5, 1159062-01-7, 1159065-45-8, 1159067-45-4, 1159424-91-5 and 131054-41-6.	1-3, 5-10
X	US 2009/0066235 A1 (YABUNOUCHI, <i>et al.</i>) 12 March 2009 [0031], [0111]-[0126] and [0137]-[0142]. Compound having CAS Registry No: 1116039-64-5.	1-3, 5-10
X	US 2008/0124573 A1 (NEGISHI) 29 May 2008 [0020] and [0044]. Compound having CAS Registry No: 1028562-25-5.	1-3, 5-10
X	US 2007/0252519 A1 (OHBA, <i>et al.</i>) 01 November 2007 [0016], [0161], [0170], [0171] and [0186]. Compound having CAS Registry No: 953843-10-2.	1-3, 5-10
X	US 2007/0228399 A1 (IWAWAKI, <i>et al.</i>) 4 October 2007 [0013], [0047], [0039], [0045], [0071], [0072] and claims 5 and 6. Compound having CAS Registry No: 943020-13-1	1-3, 5-10
X	US 2007/0228941 A1 (ABE, <i>et al.</i>) 4 October 2007 [0010], [0024], [0025] and [0067]. Compounds having CAS Registry Nos: 951378-14-6, 951378-15-7 and 951378-16-8.	1-3, 5-10
X	Rogers, J. E, <i>et al.</i> "Insight into the Nonlinear Absorbance of Two Related Series of Two-Photon Absorbing Chromophores", Journal of Physical Chemistry A. 2007, vol. 111, pages 1899-1906. Abstract and compound having CAS Registry No: 934373-85-0.	1-3, 5-10
X	US 2006/0121312 A1 (YAMADA, <i>et al.</i>) 08 June 2006 [0025], [0026], [0099] and [0102]. Compound having CAS Registry No: 889658-10-0.	1-3, 5-10
P,X	WO 2011/059099 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 May 2011 [0001], [0002], [0014], [0071], [0072] and [0082]. Formula I. Compounds having CAS Registry Nos: 1306786-15-1, 1306786-16-2, 1306786-32-2, 1306786-33-3, 1306786-35-5 and 1306786-36-6.	1-10
P,X	WO 2011/040607 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 07 April 2011 [0001]-[0006], [0008], [0091] and [0093]. Compounds having CAS Registry Nos: 1285719-86-9, 1285719-88-1 and 1285720-26-4.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/005584
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2011/021520 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 24 February 2011 [0001], [0002], [0127], [0134] and [0139]. Compounds having CAS Registry Nos: 1267248-12-3, 1267248-14-5, 1267248-15-6, 1267248-17-8, 1267248-19-0, 1267248-21-4, 1267248-22-5, 1267248-24-7, 1267248-29-2, 1267248-30-5, 1267248-55-4, 1267248-57-6, 1267248-59-8, 1267248-63-4, 1267248-66-7, 1267248-67-8, 1267248-70-3, 1267248-74-7, 1267248-75-8, 1267248-77-0, 1267248-79-2, 1267248-80-5, 1267248-82-7, 1267248-84-9, 1267248-87-2, 1267248-88-3, 1267248-90-7, 1267248-90-7, 1267248-94-1, 1267248-96-3, 1267248-97-4, 1267248-99-6, 1267249-01-3, 1267249-04-6, 1267249-05-7, 1267249-07-9, 1267249-09-1.	1-3, 5-10
P,X	US 2011/0031483 A1 (KWAK, <i>et al.</i>) 10 February 2011 [0007], [0021]-[0025] and [0085]. Compounds having CAS Registry Nos: 1265177-29-4, 1265177-31-8, 1265177-34-1 and 1265177-36-3.	1-3, 5-10
P,X	WO 2010/110553 A2 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 30 September 2010 [3]-[5], [67] and [68]. Compound having CAS Registry No: 1246561-36-3.	1-3, 5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2011/005584

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Member				
WO	2010050778	CN	102203212	EP	2182040	KR	20100048447
WO	2010044130	CN	102186819	EP	2348017	US	2011198581
EP	2145936	CN	101659593	JP	2010059147	KR	20100007780
		TW	201009046	US	2010032658		
EP	2075309	CN	101508649	JP	2009215281	KR	20090073925
		US	2010019657				
EP	2067767	CN	101575259	JP	2009185024	KR	20090058063
		US	2009200926				
US	2009066235	CN	101687837	EP	2177516	KR	20100038193
		TW	200914445	US	7998596	WO	2009020095
US	2008124573	JP	2008133213	US	7807277		
US	2007252519	JP	2007291017	JP	2007294692	KR	20070105237
		US	7659410	US	2010137553	US	7902382
		US	2010133995	US	7910748		
US	2007228399	JP	2007265763	US	7799442		
US	2007228941	JP	2007291064	US	7960039	US	2011198576
US	2006121312	JP	2006151845	US	7785719		
WO	2011059099	NONE					
WO	2011040607	NONE					
WO	2011021520	NONE					
US	2011031483	CN	101993410	EP	2292603	JP	2011037826
		KR	20110016031				
WO	2010110553	KR	20100106014	TW	201105770		
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

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 409/12 (2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 5 5
	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	C 0 7 D 333/76	
	C 0 7 D 409/12	

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

(72)発明者 チョ,ヨン・ジュン

大韓民国,キョンギ-ド・463-892,ソンナム-シ,プンダン-ク,サムピョン-ドン,ボットドゥルマウル-2-タンジ,イージー・ジ・ワン・アパートメント,204-701

(72)発明者 キム,ポン・オク

大韓民国,ソウル・135-877,カンナム-ク,サムソン-ドン,50,ヒルステイト,208-401

(72)発明者 キム,ソン・ミン

大韓民国,ソウル・158-766,ヤンチョン-ク,モク・1-ドン,トラバレイス・ウェスター,ビー-1801

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC09 CC21 DD51 DD52 DD58 DD71 DD72

DD78

4C063 AA01 BB09 CC94 DD08 EE10

4H006 AA01 AA03 AB91 AB92

专利名称(译)	新型有机电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2013539205A	公开(公告)日	2013-10-17
申请号	JP2013521715	申请日	2011-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
[标]发明人	イスヨン チヨヨンジュン キムポンオク キムソンミン		
发明人	イ,ス・ヨン チヨ,ヨン・ジュン キム,ポン・オク キム,ソン・ミン		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C07C211/61 C09K11/06 C07D333/76 C07D409/12		
CPC分类号	C07D209/86 C07C211/61 C07C2603/18 C07D307/91 C07D333/76 C07D409/04 C07D409/12 C07D413/12 C07D417/12 C07D471/04 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0061 H01L51/0074 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/10		
F1分类号	H05B33/22.D H05B33/12.C H05B33/22.C H05B33/14.A C07C211/61.CSP C09K11/06.655 C09K11/06.620 C09K11/06.690 C07D333/76 C07D409/12		
F-Term分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC09 3K107/CC21 3K107/DD51 3K107/DD52 3K107/DD58 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD78 4C063/AA01 4C063/BB09 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/EE10 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/AB92		
优先权	1020100073229 2010-07-29 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

化学式 1]

提供了一种新颖的有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。由于使用该有机电致发光化合物作为空穴传输材料或空穴注入材料的有机电致发光器件具有良好的发光效率和优异的寿命特性，因此该化合物具有优异的驱动寿命和改善的寿命。它用于制造由于功率效率而消耗较少功率的OLED设备。[代表图]无

