

(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2021-70681
(P2021-70681A)

(43) 公開日 令和3年5月6日(2021.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 498/04 (2006.01)	C07D 498/04	102Z 3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A 4C072
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/22	D 4H048
C07D 513/04 (2006.01)	H05B 33/12	C 4H049
C07F 7/08 (2006.01)	C07D 513/04	301 4H050

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-27305 (P2020-27305)
 (22) 出願日 令和2年2月20日 (2020.2.20)
 (31) 優先権主張番号 201911046002.3
 (32) 優先日 令和1年10月30日 (2019.10.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 中国 (CN)

(71) 出願人 519333413
 北京夏禾科技有限公司
 中華人民共和国 102308 北京市門
 頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室
 (74) 代理人 110001818
 特許業務法人R&C
 (72) 発明者 崔 至皓
 中華人民共和国 102308 北京市門
 頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室
 (72) 発明者 ▲クアン▼ 志遠
 中華人民共和国 102308 北京市門
 頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室
 (72) 発明者 夏 伝軍
 中華人民共和国 102308 北京市門
 頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室
 最終頁に続く

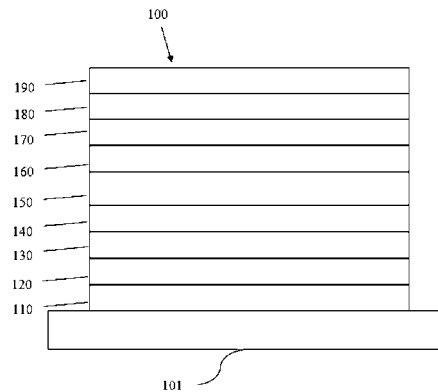
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセント材料および素子

(57) 【要約】

【課題】深いLUMO、高い安定性および高い成膜性の材料を提供する。

【解決手段】有機エレクトロルミネセント材料および素子を開示する。有機エレクトロルミネセント材料は、脱水素ベンゾビスオキサゾール、脱水素ベンゾビスチアゾール、または脱水素ベンゾビスセリナゾール、およびその類似構造の化合物を有し、エレクトロルミネセント素子における電荷輸送材料、電荷注入材料および電荷発生材料として用いることができる。これらの新型な化合物は、有機エレクトロルミネセント素子の電圧および寿命等の性能を大幅に改善できる。本発明は、エレクトロルミネセント素子および化合物の処方方をさらに開示する。

【選択図】 図1

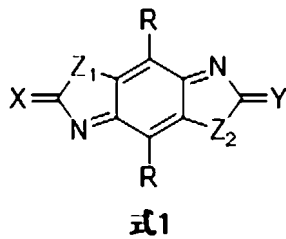


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 を有する化合物。

【化 1】



10

ただし、

X および Y は、出現する毎に同一または異なって C R ' ' R ' ' '、N R '、O、S、または S e から選択され、

Z₁ および Z₂ は、出現する毎に同一または異なって O、S、または S e から選択され、

R、R'、R'' および R''' は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、S C N、O C N、S F₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の 3 ~ 20 個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の 7 ~ 30 個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の 3 ~ 30 個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の 3 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

20

30

各 R は同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R'' および R''' のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基であり、

隣接する置換基は、結合して環を形成していてもよい。

【請求項 2】

X および Y は、出現する毎に同一または異なって C R ' ' R ' ' ' または N R ' から選択され、

R'、R'' および R''' は少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基であり、好ましくは、R、R'、R'' および R''' は少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基である請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 3】

X および Y は、出現する毎に同一または異なって O、S、または S e から選択され、

R のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基であり、好ましくは、R はいずれも少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

前記電子求引性基のハメット定数は 0 . 05 以上であり、好ましくは 0 . 3 以上であり、より好ましくは 0 . 5 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 5】

前記電子求引性基は、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボ

50

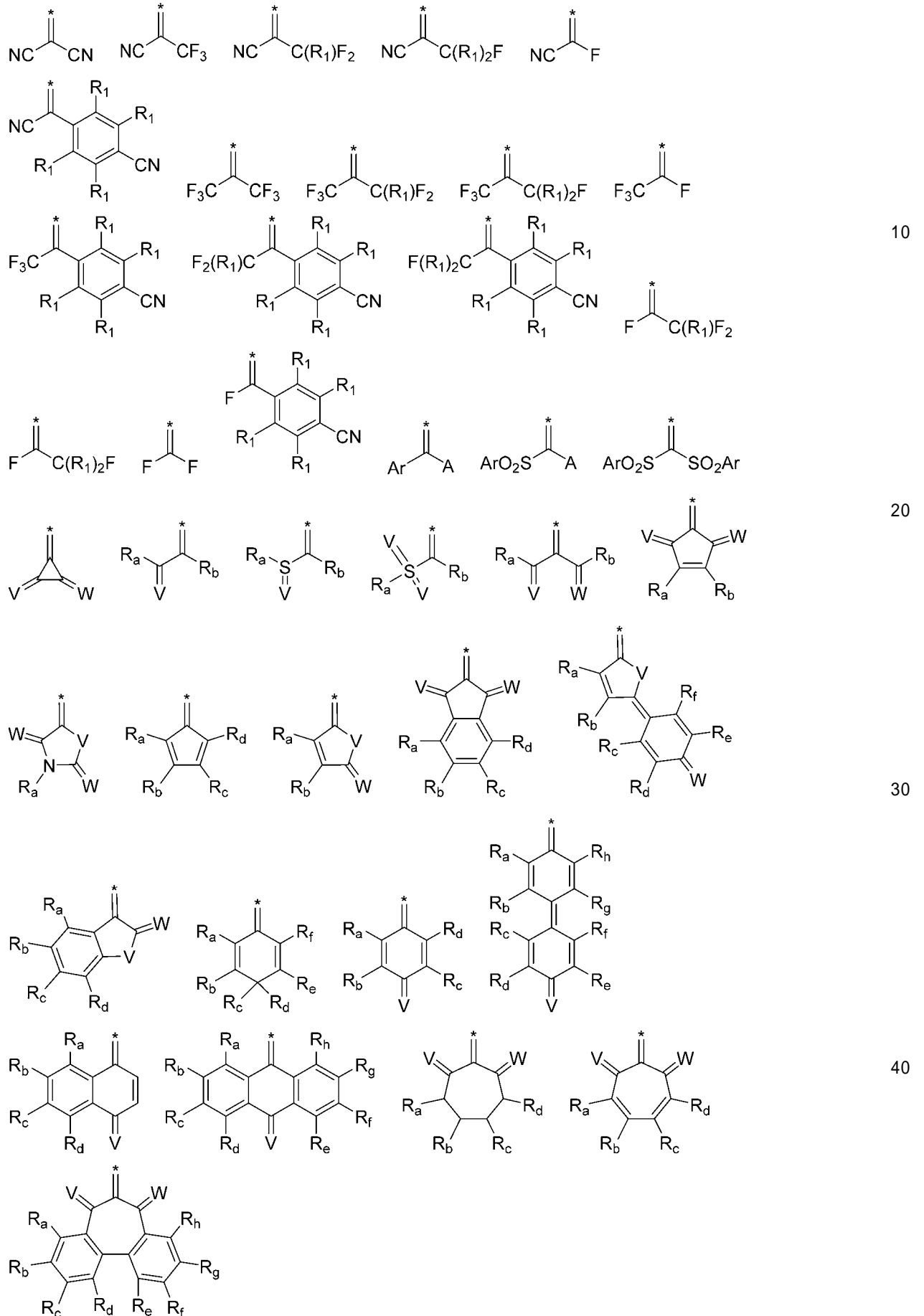
キシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、窒素複素芳香環基、およびハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、窒素複素芳香環基のうちの1つまたは複数により置換された、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、7~30個の炭素原子数を有するアラキル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、6~30個の炭素原子を有するアリール基、3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基のうちの任意の基、およびその組合せからなる群から選択され、

好ましくは、前記電子求引性基は、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択される請求項1~4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

XおよびYは、出現する毎に同一または異なって、O、S、Se、および下式の構造からなる群から選択され、

【化 2】



10

20

30

40

口、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、 SCN 、 OCN 、 SF_5 、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

10

好ましくは、 R_1 は、出現する毎に同一または異なって、 F 、 CF_3 、 OCF_3 、 SF_5 、 SO_2CF_3 、シアノ基、イソシアノ基、 SCN 、 OCN 、ペンタフルオロフェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、テトラフルオロピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択され、

V および W は、出現する毎に同一または異なって CR_VR_W 、 NR_V 、 O 、 S 、 Se から選択され、

Ar は、出現する毎に同一または異なって、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基または置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基から選択され、

20

A 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_v および R_w は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、 SCN 、 OCN 、 SF_5 、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

30

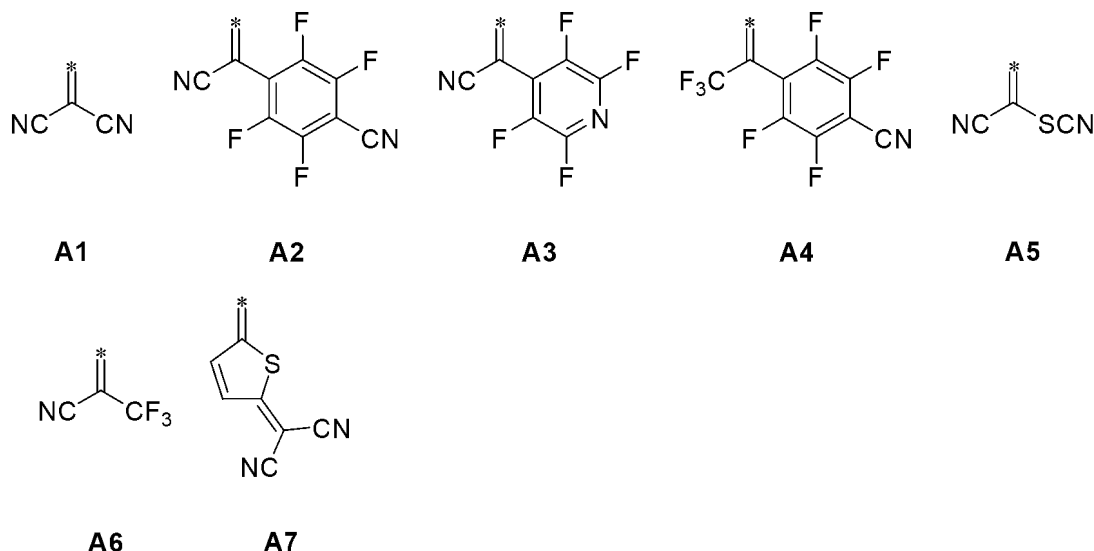
A は少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、且つ、前記任意の構造において、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_v および R_w のうちの1つまたは複数が出現すると、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_v および R_w のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、好ましくは、前記少なくとも1つの電子求引性基を有する基は、 F 、 CF_3 、 OCF_3 、 SF_5 、 SO_2CF_3 、シアノ基、イソシアノ基、 SCN 、 OCN 、ペンタフルオロフェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、テトラフルオロピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択される請求項1、4、および5のいずれか1項に記載の化合物。

40

【請求項7】

X および Y は、出現する毎に同一または異なって、 O 、 S 、 Se 、および下式の構造からなる群から選択される請求項1、4、および5のいずれか1項に記載の化合物。

【化 3】



10

【請求項 8】

R は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、S、CN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、無置換の 3 ~ 20 個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、無置換の 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基、無置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、無置換の 3 ~ 30 個の炭素原子を有するヘテロアリール基、およびハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基のうちの一つまたは複数の基により置換された、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、3 ~ 20 個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基、6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、3 ~ 30 個の炭素原子を有するヘテロアリール基のうちのいずれかの基、およびその組合せからなる群から選択され、

20

30

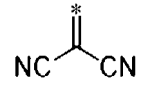
好ましくは、R は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、メチル、イソプロピル、NO₂、SO₂CH₃、SCF₃、C₂F₅、OC₂F₅、OCH₃、ジフェニルメチルシリル基、フェニル基、メトキシフェニル基、p-メチルフェニル、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ピフェニル基、ポリフルオロフェニル基、ジフルオロピリジン基、ニトロフェニル基、ジメチルチアゾール基、CN または CF₃ のうちの一つまたは複数により置換されたビニル基、CN または CF₃ のうちの一つにより置換されたエチニル基、ジメチルホスホノキシ基、ジフェニルホスホノキシ基、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、トリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、F、CN、または CF₃ のうちの一つまたは複数により置換されたフェニル基またはピフェニル基、テトラフルオロピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基、ジフェニルポリル基、オキサボロンアントラニル基、およびその組合せからなる群から選択される請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物。

40

【請求項 9】

X および Y は、下式の構造で表される請求項 8 に記載の化合物。

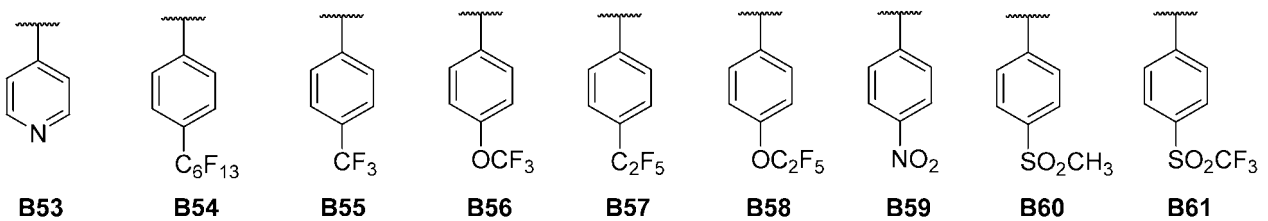
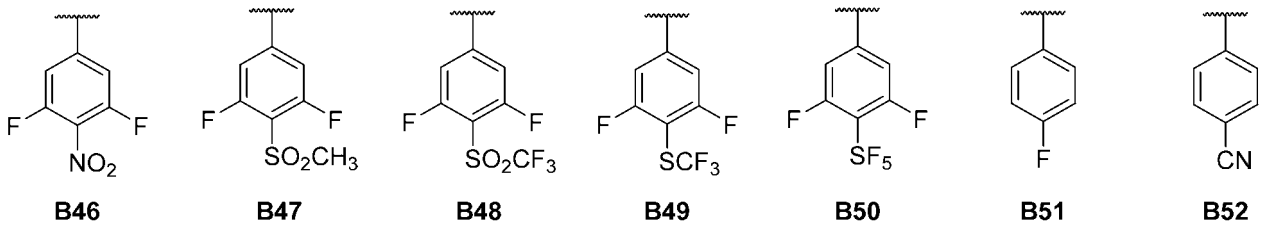
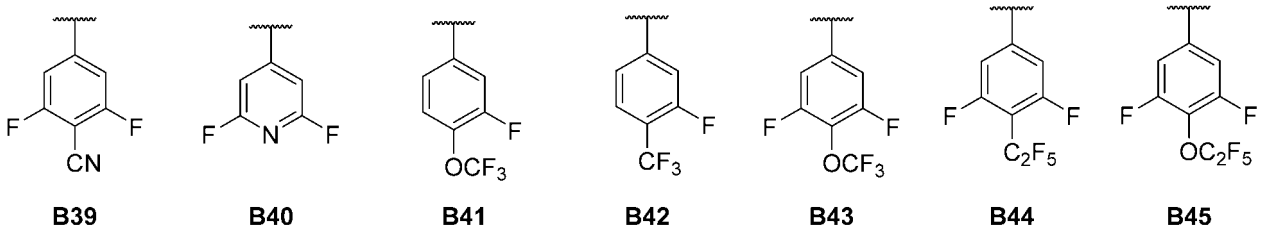
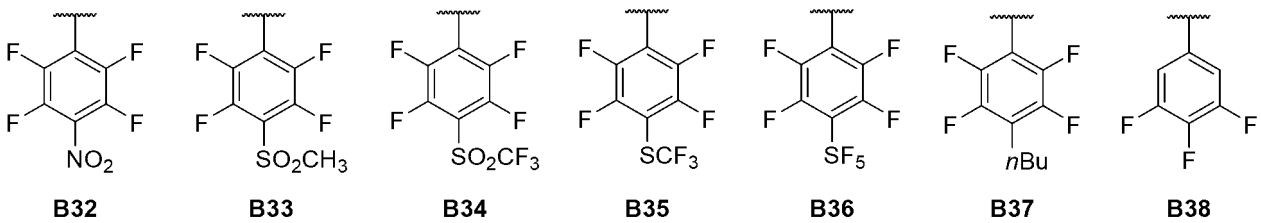
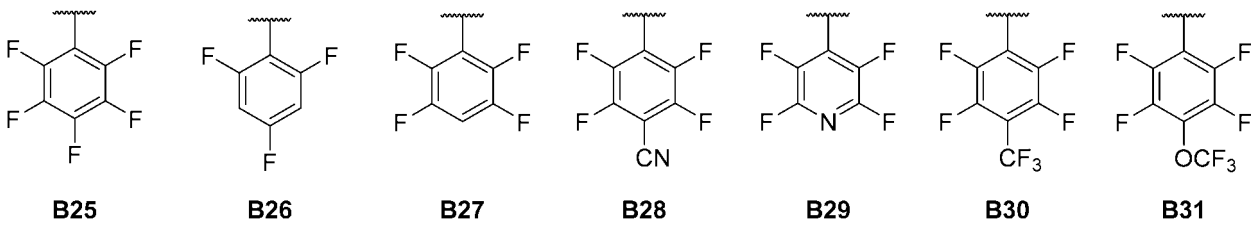
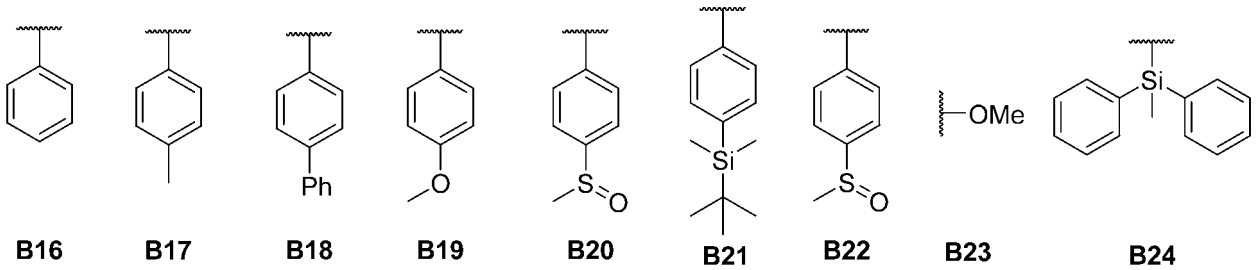
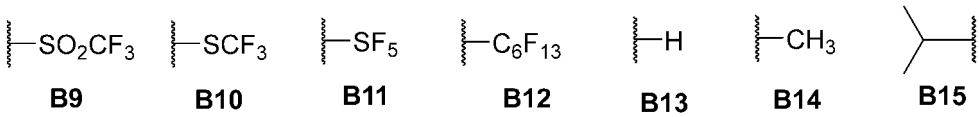
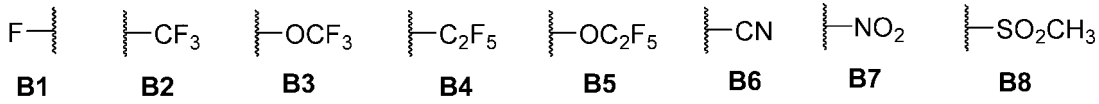
【化 4】



【請求項 10】

R は、出現する毎に同一または異なって、下式の構造からなる群から選択され、

【化5】



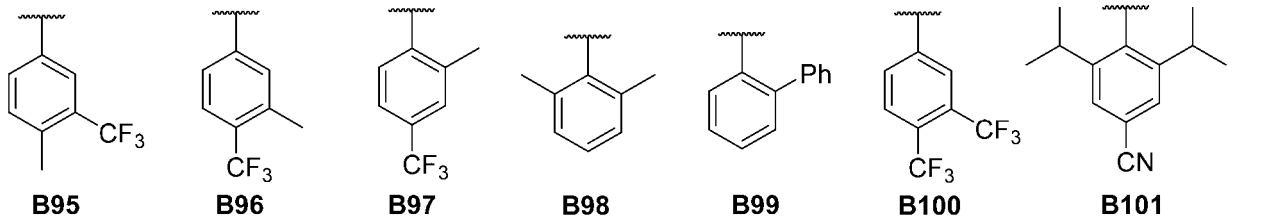
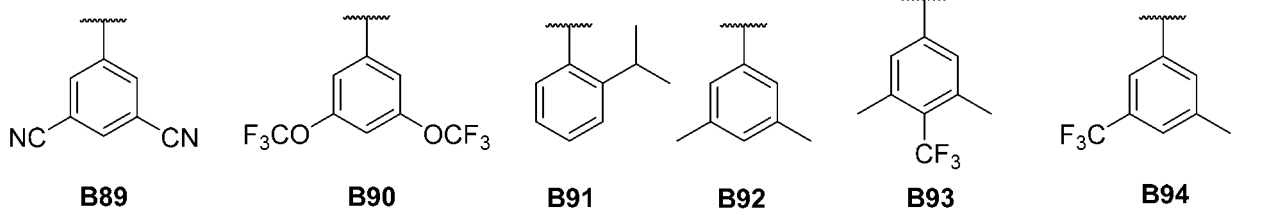
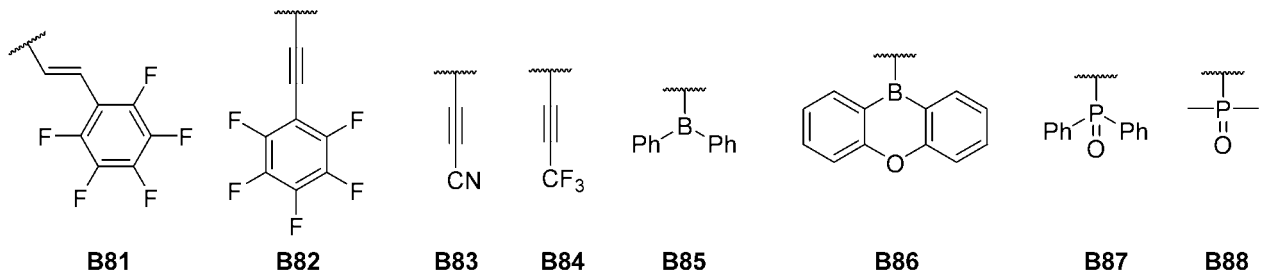
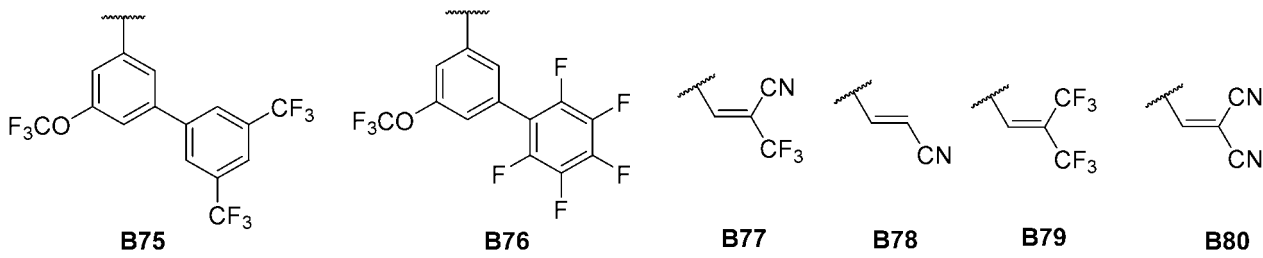
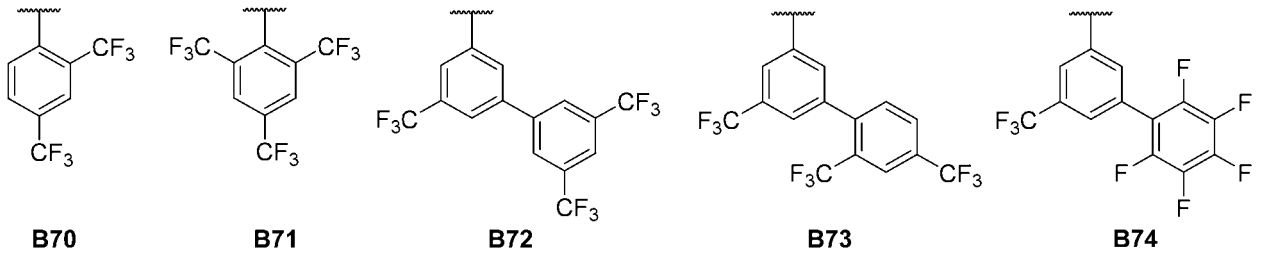
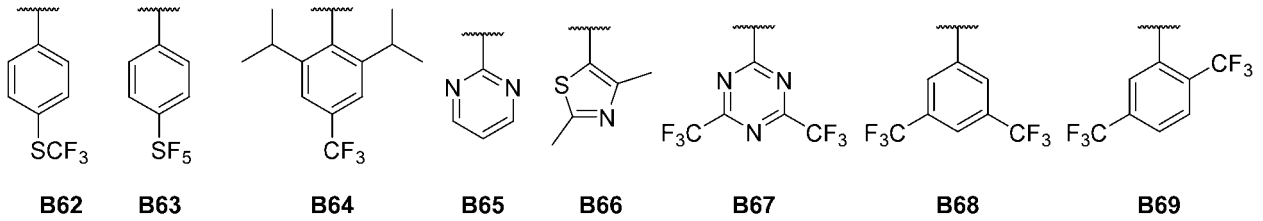
10

20

30

40

【化 6】



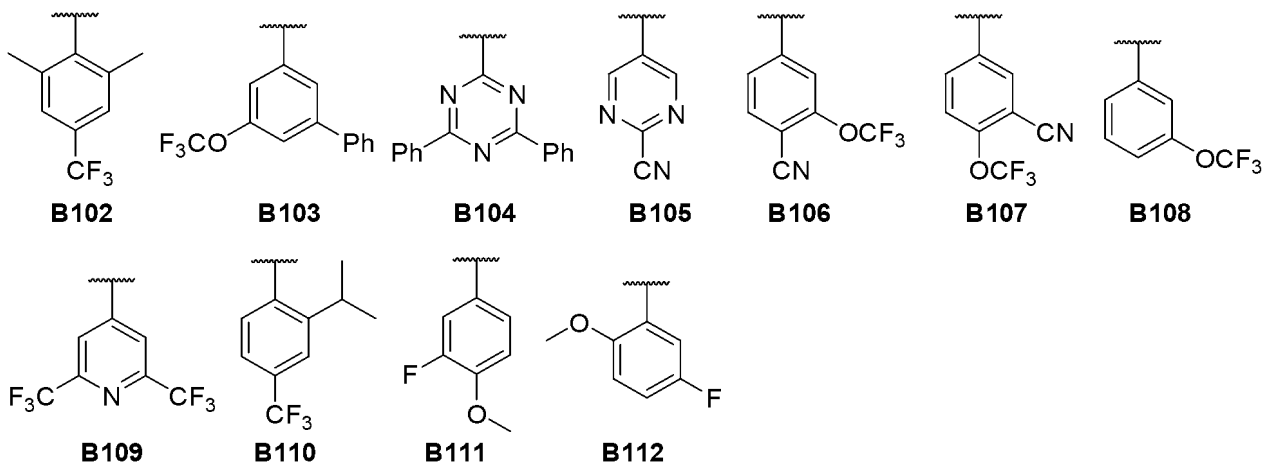
10

20

30

40

【化 7】



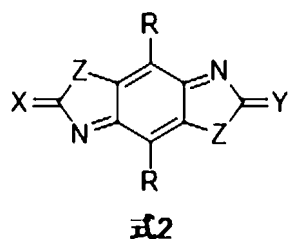
10

好ましくは、1つの式1で表される化合物において、2つのRが同じである請求項1～9のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項 1 1】

式2で表される構造を有する請求項10に記載の化合物。

【化 8】



20

ただし、

式2における2つのZは構造が同一であり、

2つのRは構造が同一または異なり、且つ、

Z、X、Y、Rは、それぞれ対応して下表に示す原子または基から選択される。

30

【表 1】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
1	O	A1	A1	B1	B1	2	O	A1	A1	B2	B2
3	O	A1	A1	B3	B3	4	O	A1	A1	B4	B4
5	O	A1	A1	B5	B5	6	O	A1	A1	B6	B6
7	O	A1	A1	B7	B7	8	O	A1	A1	B8	B8
9	O	A1	A1	B9	B9	10	O	A1	A1	B10	B10
11	O	A1	A1	B11	B11	12	O	A1	A1	B12	B12
13	O	A1	A1	B13	B13	14	O	A1	A1	B14	B14
15	O	A1	A1	B15	B15	16	O	A1	A1	B16	B16
17	O	A1	A1	B17	B17	18	O	A1	A1	B18	B18
19	O	A1	A1	B19	B19	20	O	A1	A1	B20	B20
21	O	A1	A1	B21	B21	22	O	A1	A1	B22	B22
23	O	A1	A1	B23	B23	24	O	A1	A1	B24	B24
25	O	A1	A1	B25	B25	26	O	A1	A1	B26	B26
27	O	A1	A1	B27	B27	28	O	A1	A1	B28	B28
29	O	A1	A1	B29	B29	30	O	A1	A1	B30	B30
31	O	A1	A1	B31	B31	32	O	A1	A1	B32	B32
33	O	A1	A1	B33	B33	34	O	A1	A1	B34	B34
35	O	A1	A1	B35	B35	36	O	A1	A1	B36	B36
37	O	A1	A1	B37	B37	38	O	A1	A1	B38	B38
39	O	A1	A1	B39	B39	40	O	A1	A1	B40	B40
41	O	A1	A1	B41	B41	42	O	A1	A1	B42	B42
43	O	A1	A1	B43	B43	44	O	A1	A1	B44	B44
45	O	A1	A1	B45	B45	46	O	A1	A1	B46	B46
47	O	A1	A1	B47	B47	48	O	A1	A1	B48	B48
49	O	A1	A1	B49	B49	50	O	A1	A1	B50	B50
51	O	A1	A1	B51	B51	52	O	A1	A1	B52	B52
53	O	A1	A1	B53	B53	54	O	A1	A1	B54	B54
55	O	A1	A1	B55	B55	56	O	A1	A1	B56	B56
57	O	A1	A1	B57	B57	58	O	A1	A1	B58	B58
59	O	A1	A1	B59	B59	60	O	A1	A1	B60	B60
61	O	A1	A1	B61	B61	62	O	A1	A1	B62	B62
63	O	A1	A1	B63	B63	64	O	A1	A1	B64	B64
65	O	A1	A1	B65	B65	66	O	A1	A1	B66	B66
67	O	A1	A1	B67	B67	68	O	A1	A1	B68	B68
69	O	A1	A1	B69	B69	70	O	A1	A1	B70	B70
71	O	A1	A1	B71	B71	72	O	A1	A1	B72	B72
73	O	A1	A1	B73	B73	74	O	A1	A1	B74	B74
75	O	A1	A1	B75	B75	76	O	A1	A1	B76	B76
77	O	A1	A1	B77	B77	78	O	A1	A1	B78	B78
79	O	A1	A1	B79	B79	80	O	A1	A1	B80	B80
81	O	A1	A1	B81	B81	82	O	A1	A1	B82	B82
83	O	A1	A1	B83	B83	84	O	A1	A1	B84	B84
85	O	A1	A1	B85	B85	86	O	A1	A1	B86	B86
87	O	A1	A1	B87	B87	88	O	A1	A1	B88	B88
89	S	A1	A1	B1	B1	90	S	A1	A1	B2	B2

10

20

30

40

【表 2】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
91	S	A1	A1	B3	B3	92	S	A1	A1	B4	B4
93	S	A1	A1	B5	B5	94	S	A1	A1	B6	B6
95	S	A1	A1	B7	B7	96	S	A1	A1	B8	B8
97	S	A1	A1	B9	B9	98	S	A1	A1	B10	B10
99	S	A1	A1	B11	B11	100	S	A1	A1	B12	B12
101	S	A1	A1	B13	B13	102	S	A1	A1	B14	B14
103	S	A1	A1	B15	B15	104	S	A1	A1	B16	B16
105	S	A1	A1	B17	B17	106	S	A1	A1	B18	B18
107	S	A1	A1	B19	B19	108	S	A1	A1	B20	B20
109	S	A1	A1	B21	B21	110	S	A1	A1	B22	B22
111	S	A1	A1	B23	B23	112	S	A1	A1	B24	B24
113	S	A1	A1	B25	B25	114	S	A1	A1	B26	B26
115	S	A1	A1	B27	B27	116	S	A1	A1	B28	B28
117	S	A1	A1	B29	B29	118	S	A1	A1	B30	B30
119	S	A1	A1	B31	B31	120	S	A1	A1	B32	B32
121	S	A1	A1	B33	B33	122	S	A1	A1	B34	B34
123	S	A1	A1	B35	B35	124	S	A1	A1	B36	B36
125	S	A1	A1	B37	B37	126	S	A1	A1	B38	B38
127	S	A1	A1	B39	B39	128	S	A1	A1	B40	B40
129	S	A1	A1	B41	B41	130	S	A1	A1	B42	B42
131	S	A1	A1	B43	B43	132	S	A1	A1	B44	B44
133	S	A1	A1	B45	B45	134	S	A1	A1	B46	B46
135	S	A1	A1	B47	B47	136	S	A1	A1	B48	B48
137	S	A1	A1	B49	B49	138	S	A1	A1	B50	B50
139	S	A1	A1	B51	B51	140	S	A1	A1	B52	B52
141	S	A1	A1	B53	B53	142	S	A1	A1	B54	B54
143	S	A1	A1	B55	B55	144	S	A1	A1	B56	B56
145	S	A1	A1	B57	B57	146	S	A1	A1	B58	B58
147	S	A1	A1	B59	B59	148	S	A1	A1	B60	B60
149	S	A1	A1	B61	B61	150	S	A1	A1	B62	B62
151	S	A1	A1	B63	B63	152	S	A1	A1	B64	B64
153	S	A1	A1	B65	B65	154	S	A1	A1	B66	B66
155	S	A1	A1	B67	B67	156	S	A1	A1	B68	B68
157	S	A1	A1	B69	B69	158	S	A1	A1	B70	B70
159	S	A1	A1	B71	B71	160	S	A1	A1	B72	B72
161	S	A1	A1	B73	B73	162	S	A1	A1	B74	B74
163	S	A1	A1	B75	B75	164	S	A1	A1	B76	B76
165	S	A1	A1	B77	B77	166	S	A1	A1	B78	B78
167	S	A1	A1	B79	B79	168	S	A1	A1	B80	B80
169	S	A1	A1	B81	B81	170	S	A1	A1	B82	B82
171	S	A1	A1	B83	B83	172	S	A1	A1	B84	B84
173	S	A1	A1	B85	B85	174	S	A1	A1	B86	B86
175	S	A1	A1	B87	B87	176	S	A1	A1	B88	B88
177	Se	A1	A1	B1	B1	178	Se	A1	A1	B2	B2
179	Se	A1	A1	B3	B3	180	Se	A1	A1	B4	B4

10

20

30

40

【表 3】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
181	Se	A1	A1	B5	B5	182	Se	A1	A1	B6	B6
183	Se	A1	A1	B7	B7	184	Se	A1	A1	B8	B8
185	Se	A1	A1	B9	B9	186	Se	A1	A1	B10	B10
187	Se	A1	A1	B11	B11	188	Se	A1	A1	B12	B12
189	Sc	A1	A1	B13	B13	190	Sc	A1	A1	B14	B14
191	Se	A1	A1	B15	B15	192	Se	A1	A1	B16	B16
193	Se	A1	A1	B17	B17	194	Se	A1	A1	B18	B18
195	Se	A1	A1	B19	B19	196	Se	A1	A1	B20	B20
197	Se	A1	A1	B21	B21	198	Se	A1	A1	B22	B22
199	Sc	A1	A1	B23	B23	200	Sc	A1	A1	B24	B24
201	Se	A1	A1	B25	B25	202	Se	A1	A1	B26	B26
203	Se	A1	A1	B27	B27	204	Se	A1	A1	B28	B28
205	Se	A1	A1	B29	B29	206	Se	A1	A1	B30	B30
207	Se	A1	A1	B31	B31	208	Se	A1	A1	B32	B32
209	Sc	A1	A1	B33	B33	210	Sc	A1	A1	B34	B34
211	Se	A1	A1	B35	B35	212	Se	A1	A1	B36	B36
213	Se	A1	A1	B37	B37	214	Se	A1	A1	B38	B38
215	Se	A1	A1	B39	B39	216	Se	A1	A1	B40	B40
217	Se	A1	A1	B41	B41	218	Se	A1	A1	B42	B42
219	Sc	A1	A1	B43	B43	220	Sc	A1	A1	B44	B44
221	Se	A1	A1	B45	B45	222	Se	A1	A1	B46	B46
223	Se	A1	A1	B47	B47	224	Se	A1	A1	B48	B48
225	Se	A1	A1	B49	B49	226	Se	A1	A1	B50	B50
227	Se	A1	A1	B51	B51	228	Se	A1	A1	B52	B52
229	Sc	A1	A1	B53	B53	230	Sc	A1	A1	B54	B54
231	Se	A1	A1	B55	B55	232	Se	A1	A1	B56	B56
233	Se	A1	A1	B57	B57	234	Se	A1	A1	B58	B58
235	Se	A1	A1	B59	B59	236	Se	A1	A1	B60	B60
237	Se	A1	A1	B61	B61	238	Se	A1	A1	B62	B62
239	Sc	A1	A1	B63	B63	240	Sc	A1	A1	B64	B64
241	Se	A1	A1	B65	B65	242	Se	A1	A1	B66	B66
243	Se	A1	A1	B67	B67	244	Se	A1	A1	B68	B68
245	Se	A1	A1	B69	B69	246	Se	A1	A1	B70	B70
247	Se	A1	A1	B71	B71	248	Se	A1	A1	B72	B72
249	Sc	A1	A1	B73	B73	250	Sc	A1	A1	B74	B74
251	Se	A1	A1	B75	B75	252	Se	A1	A1	B76	B76
253	Se	A1	A1	B77	B77	254	Se	A1	A1	B78	B78
255	Se	A1	A1	B79	B79	256	Se	A1	A1	B80	B80
257	Se	A1	A1	B81	B81	258	Se	A1	A1	B82	B82
259	Se	A1	A1	B83	B83	260	Se	A1	A1	B84	B84
261	Se	A1	A1	B85	B85	262	Se	A1	A1	B86	B86
263	Se	A1	A1	B87	B87	264	Se	A1	A1	B88	B88
265	O	A2	A2	B1	B1	266	O	A2	A2	B6	B6
267	O	A2	A2	B10	B10	268	O	A2	A2	B16	B16
269	O	A2	A2	B25	B25	270	O	A2	A2	B28	B28

10

20

30

40

【表 4】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
271	O	A2	A2	B29	B29	272	O	A2	A2	B30	B30
273	O	A2	A2	B38	B38	274	O	A2	A2	B39	B39
275	O	A2	A2	B40	B40	276	O	A2	A2	B41	B41
277	O	A2	A2	B43	B43	278	O	A2	A2	B52	B52
279	O	A2	A2	B56	B56	280	O	A2	A2	B67	B67
281	O	A2	A2	B68	B68	282	O	A2	A2	B69	B69
283	O	A2	A2	B70	B70	284	O	A2	A2	B71	B71
285	O	A2	A2	B72	B72	286	O	A2	A2	B74	B74
287	O	A2	A2	B79	B79	288	O	A2	A2	B80	B80
289	O	A2	A2	B82	B82	290	O	A2	A2	B83	B83
291	O	A2	A2	B86	B86	292	O	A2	A2	B88	B88
293	S	A2	A2	B1	B1	294	S	A2	A2	B6	B6
295	S	A2	A2	B10	B10	296	S	A2	A2	B16	B16
297	S	A2	A2	B25	B25	298	S	A2	A2	B28	B28
299	S	A2	A2	B29	B29	300	S	A2	A2	B30	B30
301	S	A2	A2	B38	B38	302	S	A2	A2	B39	B39
303	S	A2	A2	B40	B40	304	S	A2	A2	B41	B41
305	S	A2	A2	B43	B43	306	S	A2	A2	B52	B52
307	S	A2	A2	B56	B56	308	S	A2	A2	B67	B67
309	S	A2	A2	B68	B68	310	S	A2	A2	B69	B69
311	S	A2	A2	B70	B70	312	S	A2	A2	B71	B71
313	S	A2	A2	B72	B72	314	S	A2	A2	B74	B74
315	S	A2	A2	B79	B79	316	S	A2	A2	B80	B80
317	S	A2	A2	B82	B82	318	S	A2	A2	B83	B83
319	S	A2	A2	B86	B86	320	S	A2	A2	B88	B88
321	Se	A2	A2	B1	B1	322	Se	A2	A2	B6	B6
323	Se	A2	A2	B10	B10	324	Se	A2	A2	B16	B16
325	Se	A2	A2	B25	B25	326	Se	A2	A2	B28	B28
327	Se	A2	A2	B29	B29	328	Se	A2	A2	B30	B30
329	Se	A2	A2	B38	B38	330	Se	A2	A2	B39	B39
331	Se	A2	A2	B40	B40	332	Se	A2	A2	B41	B41
333	Se	A2	A2	B43	B43	334	Se	A2	A2	B52	B52
335	Se	A2	A2	B56	B56	336	Se	A2	A2	B67	B67
337	Se	A2	A2	B68	B68	338	Se	A2	A2	B69	B69
339	Se	A2	A2	B70	B70	340	Se	A2	A2	B71	B71
341	Se	A2	A2	B72	B72	342	Se	A2	A2	B74	B74
343	Se	A2	A2	B79	B79	344	Se	A2	A2	B80	B80
345	Se	A2	A2	B82	B82	346	Se	A2	A2	B83	B83
347	Se	A2	A2	B86	B86	348	Se	A2	A2	B88	B88
349	O	A3	A3	B1	B1	350	O	A3	A3	B6	B6
351	O	A3	A3	B10	B10	352	O	A3	A3	B16	B16
353	O	A3	A3	B25	B25	354	O	A3	A3	B28	B28
355	O	A3	A3	B29	B29	356	O	A3	A3	B30	B30
357	O	A3	A3	B38	B38	358	O	A3	A3	B39	B39
359	O	A3	A3	B40	B40	360	O	A3	A3	B41	B41

10

20

30

40

【表 5】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
361	O	A3	A3	B43	B43	362	O	A3	A3	B52	B52
363	O	A3	A3	B56	B56	364	O	A3	A3	B67	B67
365	O	A3	A3	B68	B68	366	O	A3	A3	B69	B69
367	O	A3	A3	B70	B70	368	O	A3	A3	B71	B71
369	O	A3	A3	B72	B72	370	O	A3	A3	B74	B74
371	O	A3	A3	B79	B79	372	O	A3	A3	B80	B80
373	O	A3	A3	B82	B82	374	O	A3	A3	B83	B83
375	O	A3	A3	B86	B86	376	O	A3	A3	B88	B88
377	S	A3	A3	B1	B1	378	S	A3	A3	B6	B6
379	S	A3	A3	B10	B10	380	S	A3	A3	B16	B16
381	S	A3	A3	B25	B25	382	S	A3	A3	B28	B28
383	S	A3	A3	B29	B29	384	S	A3	A3	B30	B30
385	S	A3	A3	B38	B38	386	S	A3	A3	B39	B39
387	S	A3	A3	B40	B40	388	S	A3	A3	B41	B41
389	S	A3	A3	B43	B43	390	S	A3	A3	B52	B52
391	S	A3	A3	B56	B56	392	S	A3	A3	B67	B67
393	S	A3	A3	B68	B68	394	S	A3	A3	B69	B69
395	S	A3	A3	B70	B70	396	S	A3	A3	B71	B71
397	S	A3	A3	B72	B72	398	S	A3	A3	B74	B74
399	S	A3	A3	B79	B79	400	S	A3	A3	B80	B80
401	S	A3	A3	B82	B82	402	S	A3	A3	B83	B83
403	S	A3	A3	B86	B86	404	S	A3	A3	B88	B88
405	Se	A3	A3	B1	B1	406	Se	A3	A3	B6	B6
407	Se	A3	A3	B10	B10	408	Se	A3	A3	B16	B16
409	Se	A3	A3	B25	B25	410	Se	A3	A3	B28	B28
411	Se	A3	A3	B29	B29	412	Se	A3	A3	B30	B30
413	Sc	A3	A3	B38	B38	414	Sc	A3	A3	B39	B39
415	Se	A3	A3	B40	B40	416	Se	A3	A3	B41	B41
417	Se	A3	A3	B43	B43	418	Se	A3	A3	B52	B52
419	Se	A3	A3	B56	B56	420	Se	A3	A3	B67	B67
421	Se	A3	A3	B68	B68	422	Se	A3	A3	B69	B69
423	Sc	A3	A3	B70	B70	424	Sc	A3	A3	B71	B71
425	Se	A3	A3	B72	B72	426	Se	A3	A3	B74	B74
427	Se	A3	A3	B79	B79	428	Se	A3	A3	B80	B80
429	Se	A3	A3	B82	B82	430	Se	A3	A3	B83	B83
431	Se	A3	A3	B86	B86	432	Se	A3	A3	B88	B88
433	O	A4	A4	B1	B1	434	O	A4	A4	B6	B6
435	O	A4	A4	B10	B10	436	O	A4	A4	B16	B16
437	O	A4	A4	B25	B25	438	O	A4	A4	B28	B28
439	O	A4	A4	B29	B29	440	O	A4	A4	B30	B30
441	O	A4	A4	B38	B38	442	O	A4	A4	B39	B39
443	O	A4	A4	B40	B40	444	O	A4	A4	B41	B41
445	O	A4	A4	B43	B43	446	O	A4	A4	B52	B52
447	O	A4	A4	B56	B56	448	O	A4	A4	B67	B67
449	O	A4	A4	B68	B68	450	O	A4	A4	B69	B69

10

20

30

40

【表 6】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
451	O	A4	A4	B70	B70	452	O	A4	A4	B71	B71
453	O	A4	A4	B72	B72	454	O	A4	A4	B74	B74
455	O	A4	A4	B79	B79	456	O	A4	A4	B80	B80
457	O	A4	A4	B82	B82	458	O	A4	A4	B83	B83
459	O	A4	A4	B86	B86	460	O	A4	A4	B88	B88
461	S	A4	A4	B1	B1	462	S	A4	A4	B6	B6
463	S	A4	A4	B10	B10	464	S	A4	A4	B16	B16
465	S	A4	A4	B25	B25	466	S	A4	A4	B28	B28
467	S	A4	A4	B29	B29	468	S	A4	A4	B30	B30
469	S	A4	A4	B38	B38	470	S	A4	A4	B39	B39
471	S	A4	A4	B40	B40	472	S	A4	A4	B41	B41
473	S	A4	A4	B43	B43	474	S	A4	A4	B52	B52
475	S	A4	A4	B56	B56	476	S	A4	A4	B67	B67
477	S	A4	A4	B68	B68	478	S	A4	A4	B69	B69
479	S	A4	A4	B70	B70	480	S	A4	A4	B71	B71
481	S	A4	A4	B72	B72	482	S	A4	A4	B74	B74
483	S	A4	A4	B79	B79	484	S	A4	A4	B80	B80
485	S	A4	A4	B82	B82	486	S	A4	A4	B83	B83
487	S	A4	A4	B86	B86	488	S	A4	A4	B88	B88
489	Se	A4	A4	B1	B1	490	Se	A4	A4	B6	B6
491	Sc	A4	A4	B10	B10	492	Sc	A4	A4	B16	B16
493	Se	A4	A4	B25	B25	494	Se	A4	A4	B28	B28
495	Se	A4	A4	B29	B29	496	Se	A4	A4	B30	B30
497	Se	A4	A4	B38	B38	498	Se	A4	A4	B39	B39
499	Se	A4	A4	B40	B40	500	Se	A4	A4	B41	B41
501	Sc	A4	A4	B43	B43	502	Sc	A4	A4	B52	B52
503	Se	A4	A4	B56	B56	504	Se	A4	A4	B67	B67
505	Se	A4	A4	B68	B68	506	Se	A4	A4	B69	B69
507	Se	A4	A4	B70	B70	508	Se	A4	A4	B71	B71
509	Se	A4	A4	B72	B72	510	Se	A4	A4	B74	B74
511	Sc	A4	A4	B79	B79	512	Sc	A4	A4	B80	B80
513	Se	A4	A4	B82	B82	514	Se	A4	A4	B83	B83
515	Se	A4	A4	B86	B86	516	Se	A4	A4	B88	B88
517	O	A5	A5	B1	B1	518	O	A5	A5	B6	B6
519	O	A5	A5	B10	B10	520	O	A5	A5	B16	B16
521	O	A5	A5	B25	B25	522	O	A5	A5	B28	B28
523	O	A5	A5	B29	B29	524	O	A5	A5	B30	B30
525	O	A5	A5	B38	B38	526	O	A5	A5	B39	B39
527	O	A5	A5	B40	B40	528	O	A5	A5	B41	B41
529	O	A5	A5	B43	B43	530	O	A5	A5	B52	B52
531	O	A5	A5	B56	B56	532	O	A5	A5	B67	B67
533	O	A5	A5	B68	B68	534	O	A5	A5	B69	B69
535	O	A5	A5	B70	B70	536	O	A5	A5	B71	B71
537	O	A5	A5	B72	B72	538	O	A5	A5	B74	B74
539	O	A5	A5	B79	B79	540	O	A5	A5	B80	B80

10

20

30

40

【表 7】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
541	O	A5	A5	B82	B82	542	O	A5	A5	B83	B83
543	O	A5	A5	B86	B86	544	O	A5	A5	B88	B88
545	S	A5	A5	B1	B1	546	S	A5	A5	B6	B6
547	S	A5	A5	B10	B10	548	S	A5	A5	B16	B16
549	S	A5	A5	B25	B25	550	S	A5	A5	B28	B28
551	S	A5	A5	B29	B29	552	S	A5	A5	B30	B30
553	S	A5	A5	B38	B38	554	S	A5	A5	B39	B39
555	S	A5	A5	B40	B40	556	S	A5	A5	B41	B41
557	S	A5	A5	B43	B43	558	S	A5	A5	B52	B52
559	S	A5	A5	B56	B56	560	S	A5	A5	B67	B67
561	S	A5	A5	B68	B68	562	S	A5	A5	B69	B69
563	S	A5	A5	B70	B70	564	S	A5	A5	B71	B71
565	S	A5	A5	B72	B72	566	S	A5	A5	B74	B74
567	S	A5	A5	B79	B79	568	S	A5	A5	B80	B80
569	S	A5	A5	B82	B82	570	S	A5	A5	B83	B83
571	S	A5	A5	B86	B86	572	S	A5	A5	B88	B88
573	Se	A5	A5	B1	B1	574	Se	A5	A5	B6	B6
575	Se	A5	A5	B10	B10	576	Se	A5	A5	B16	B16
577	Se	A5	A5	B25	B25	578	Se	A5	A5	B28	B28
579	Se	A5	A5	B29	B29	580	Se	A5	A5	B30	B30
581	Se	A5	A5	B38	B38	582	Se	A5	A5	B39	B39
583	Se	A5	A5	B40	B40	584	Se	A5	A5	B41	B41
585	Se	A5	A5	B43	B43	586	Se	A5	A5	B52	B52
587	Se	A5	A5	B56	B56	588	Se	A5	A5	B67	B67
589	Se	A5	A5	B68	B68	590	Se	A5	A5	B69	B69
591	Se	A5	A5	B70	B70	592	Se	A5	A5	B71	B71
593	Se	A5	A5	B72	B72	594	Se	A5	A5	B74	B74
595	Se	A5	A5	B79	B79	596	Se	A5	A5	B80	B80
597	Se	A5	A5	B82	B82	598	Se	A5	A5	B83	B83
599	Se	A5	A5	B86	B86	600	Se	A5	A5	B88	B88
601	O	A6	A6	B1	B1	602	O	A6	A6	B6	B6
603	O	A6	A6	B10	B10	604	O	A6	A6	B16	B16
605	O	A6	A6	B25	B25	606	O	A6	A6	B28	B28
607	O	A6	A6	B29	B29	608	O	A6	A6	B30	B30
609	O	A6	A6	B38	B38	610	O	A6	A6	B39	B39
611	O	A6	A6	B40	B40	612	O	A6	A6	B41	B41
613	O	A6	A6	B43	B43	614	O	A6	A6	B52	B52
615	O	A6	A6	B56	B56	616	O	A6	A6	B67	B67
617	O	A6	A6	B68	B68	618	O	A6	A6	B69	B69
619	O	A6	A6	B70	B70	620	O	A6	A6	B71	B71
621	O	A6	A6	B72	B72	622	O	A6	A6	B74	B74
623	O	A6	A6	B79	B79	624	O	A6	A6	B80	B80
625	O	A6	A6	B82	B82	626	O	A6	A6	B83	B83
627	O	A6	A6	B86	B86	628	O	A6	A6	B88	B88
629	S	A6	A6	B1	B1	630	S	A6	A6	B6	B6

10

20

30

40

【表 8】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
631	S	A6	A6	B10	B10	632	S	A6	A6	B16	B16
633	S	A6	A6	B25	B25	634	S	A6	A6	B28	B28
635	S	A6	A6	B29	B29	636	S	A6	A6	B30	B30
637	S	A6	A6	B38	B38	638	S	A6	A6	B39	B39
639	S	A6	A6	B40	B40	640	S	A6	A6	B41	B41
641	S	A6	A6	B43	B43	642	S	A6	A6	B52	B52
643	S	A6	A6	B56	B56	644	S	A6	A6	B67	B67
645	S	A6	A6	B68	B68	646	S	A6	A6	B69	B69
647	S	A6	A6	B70	B70	648	S	A6	A6	B71	B71
649	S	A6	A6	B72	B72	650	S	A6	A6	B74	B74
651	S	A6	A6	B79	B79	652	S	A6	A6	B80	B80
653	S	A6	A6	B82	B82	654	S	A6	A6	B83	B83
655	S	A6	A6	B86	B86	656	S	A6	A6	B88	B88
657	Se	A6	A6	B1	B1	658	Se	A6	A6	B6	B6
659	Se	A6	A6	B10	B10	660	Se	A6	A6	B16	B16
661	Se	A6	A6	B25	B25	662	Se	A6	A6	B28	B28
663	Se	A6	A6	B29	B29	664	Se	A6	A6	B30	B30
665	Se	A6	A6	B38	B38	666	Se	A6	A6	B39	B39
667	Se	A6	A6	B40	B40	668	Se	A6	A6	B41	B41
669	Se	A6	A6	B43	B43	670	Se	A6	A6	B52	B52
671	Se	A6	A6	B56	B56	672	Se	A6	A6	B67	B67
673	Se	A6	A6	B68	B68	674	Se	A6	A6	B69	B69
675	Se	A6	A6	B70	B70	676	Se	A6	A6	B71	B71
677	Se	A6	A6	B72	B72	678	Se	A6	A6	B74	B74
679	Se	A6	A6	B79	B79	680	Se	A6	A6	B80	B80
681	Se	A6	A6	B82	B82	682	Se	A6	A6	B83	B83
683	Se	A6	A6	B86	B86	684	Se	A6	A6	B88	B88
685	O	A7	A7	B1	B1	686	O	A7	A7	B6	B6
687	O	A7	A7	B10	B10	688	O	A7	A7	B16	B16
689	O	A7	A7	B25	B25	690	O	A7	A7	B28	B28
691	O	A7	A7	B29	B29	692	O	A7	A7	B30	B30
693	O	A7	A7	B38	B38	694	O	A7	A7	B39	B39
695	O	A7	A7	B40	B40	696	O	A7	A7	B41	B41
697	O	A7	A7	B43	B43	698	O	A7	A7	B52	B52
699	O	A7	A7	B56	B56	700	O	A7	A7	B67	B67
701	O	A7	A7	B68	B68	702	O	A7	A7	B69	B69
703	O	A7	A7	B70	B70	704	O	A7	A7	B71	B71
705	O	A7	A7	B72	B72	706	O	A7	A7	B74	B74
707	O	A7	A7	B79	B79	708	O	A7	A7	B80	B80
709	O	A7	A7	B82	B82	710	O	A7	A7	B83	B83
711	O	A7	A7	B86	B86	712	O	A7	A7	B88	B88
713	S	A7	A7	B1	B1	714	S	A7	A7	B6	B6
715	S	A7	A7	B10	B10	716	S	A7	A7	B16	B16
717	S	A7	A7	B25	B25	718	S	A7	A7	B28	B28
719	S	A7	A7	B29	B29	720	S	A7	A7	B30	B30

10

20

30

40

【表 9】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
721	S	A7	A7	B38	B38	722	S	A7	A7	B39	B39
723	S	A7	A7	B40	B40	724	S	A7	A7	B41	B41
725	S	A7	A7	B43	B43	726	S	A7	A7	B52	B52
727	S	A7	A7	B56	B56	728	S	A7	A7	B67	B67
729	S	A7	A7	B68	B68	730	S	A7	A7	B69	B69
731	S	A7	A7	B70	B70	732	S	A7	A7	B71	B71
733	S	A7	A7	B72	B72	734	S	A7	A7	B74	B74
735	S	A7	A7	B79	B79	736	S	A7	A7	B80	B80
737	S	A7	A7	B82	B82	738	S	A7	A7	B83	B83
739	S	A7	A7	B86	B86	740	S	A7	A7	B88	B88
741	Sc	A7	A7	B1	B1	742	Sc	A7	A7	B6	B6
743	Se	A7	A7	B10	B10	744	Se	A7	A7	B16	B16
745	Se	A7	A7	B25	B25	746	Se	A7	A7	B28	B28
747	Se	A7	A7	B29	B29	748	Se	A7	A7	B30	B30
749	Se	A7	A7	B38	B38	750	Se	A7	A7	B39	B39
751	Sc	A7	A7	B40	B40	752	Sc	A7	A7	B41	B41
753	Se	A7	A7	B43	B43	754	Se	A7	A7	B52	B52
755	Se	A7	A7	B56	B56	756	Se	A7	A7	B67	B67
757	Se	A7	A7	B68	B68	758	Se	A7	A7	B69	B69
759	Se	A7	A7	B70	B70	760	Se	A7	A7	B71	B71
761	Sc	A7	A7	B72	B72	762	Sc	A7	A7	B74	B74
763	Se	A7	A7	B79	B79	764	Se	A7	A7	B80	B80
765	Se	A7	A7	B82	B82	766	Se	A7	A7	B83	B83
767	Se	A7	A7	B86	B86	768	Se	A7	A7	B88	B88
769	O	O	O	B1	B1	770	O	O	O	B6	B6
771	O	O	O	B10	B10	772	O	O	O	B22	B22
773	O	O	O	B25	B25	774	O	O	O	B28	B28
775	O	O	O	B29	B29	776	O	O	O	B30	B30
777	O	O	O	B38	B38	778	O	O	O	B39	B39
779	O	O	O	B40	B40	780	O	O	O	B41	B41
781	O	O	O	B43	B43	782	O	O	O	B52	B52
783	O	O	O	B56	B56	784	O	O	O	B67	B67
785	O	O	O	B68	B68	786	O	O	O	B69	B69
787	O	O	O	B70	B70	788	O	O	O	B71	B71
789	O	O	O	B72	B72	790	O	O	O	B74	B74
791	O	O	O	B79	B79	792	O	O	O	B80	B80
793	O	O	O	B82	B82	794	O	O	O	B83	B83
795	O	O	O	B86	B86	796	O	O	O	B88	B88
797	S	O	O	B1	B1	798	S	O	O	B6	B6
799	S	O	O	B10	B10	800	S	O	O	B22	B22
801	S	O	O	B25	B25	802	S	O	O	B28	B28
803	S	O	O	B29	B29	804	S	O	O	B30	B30
805	S	O	O	B38	B38	806	S	O	O	B39	B39
807	S	O	O	B40	B40	808	S	O	O	B41	B41
809	S	O	O	B43	B43	810	S	O	O	B52	B52

10

20

30

40

【表 10】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
811	S	O	O	B56	B56	812	S	O	O	B67	B67
813	S	O	O	B68	B68	814	S	O	O	B69	B69
815	S	O	O	B70	B70	816	S	O	O	B71	B71
817	S	O	O	B72	B72	818	S	O	O	B74	B74
819	S	O	O	B79	B79	820	S	O	O	B80	B80
821	S	O	O	B82	B82	822	S	O	O	B83	B83
823	S	O	O	B86	B86	824	S	O	O	B88	B88
825	Se	O	O	B1	B1	826	Se	O	O	B6	B6
827	Se	O	O	B10	B10	828	Se	O	O	B22	B22
829	Se	O	O	B25	B25	830	Se	O	O	B28	B28
831	Se	O	O	B29	B29	832	Se	O	O	B30	B30
833	Se	O	O	B38	B38	834	Se	O	O	B39	B39
835	Se	O	O	B40	B40	836	Se	O	O	B41	B41
837	Se	O	O	B43	B43	838	Se	O	O	B52	B52
839	Se	O	O	B56	B56	840	Se	O	O	B67	B67
841	Se	O	O	B68	B68	842	Se	O	O	B69	B69
843	Se	O	O	B70	B70	844	Se	O	O	B71	B71
845	Se	O	O	B72	B72	846	Se	O	O	B74	B74
847	Se	O	O	B79	B79	848	Se	O	O	B80	B80
849	Se	O	O	B82	B82	850	Se	O	O	B83	B83
851	Se	O	O	B86	B86	852	Se	O	O	B88	B88
853	O	S	S	B1	B1	854	O	O	O	B6	B6
855	O	S	S	B10	B10	856	O	S	S	B22	B22
857	O	S	S	B25	B25	858	O	S	S	B28	B28
859	O	S	S	B29	B29	860	O	S	S	B30	B30
861	O	S	S	B38	B38	862	O	S	S	B39	B39
863	O	S	S	B40	B40	864	O	S	S	B41	B41
865	O	S	S	B43	B43	866	O	S	S	B52	B52
867	O	S	S	B56	B56	868	O	S	S	B67	B67
869	O	S	S	B68	B68	870	O	S	S	B69	B69
871	O	S	S	B70	B70	872	O	S	S	B71	B71
873	O	S	S	B72	B72	874	O	S	S	B74	B74
875	O	S	S	B79	B79	876	O	S	S	B80	B80
877	O	S	S	B82	B82	878	O	S	S	B83	B83
879	O	S	S	B86	B86	880	O	S	S	B88	B88
881	S	S	S	B1	B1	882	S	S	S	B6	B6
883	S	S	S	B10	B10	884	S	S	S	B22	B22
885	S	S	S	B25	B25	886	S	S	S	B28	B28
887	S	S	S	B29	B29	888	S	S	S	B30	B30
889	S	S	S	B38	B38	890	S	S	S	B39	B39
891	S	S	S	B40	B40	892	S	S	S	B41	B41
893	S	S	S	B43	B43	894	S	S	S	B52	B52
895	S	S	S	B56	B56	896	S	S	S	B67	B67
897	S	S	S	B68	B68	898	S	S	S	B69	B69
899	S	S	S	B70	B70	900	S	S	S	B71	B71

10

20

30

40

【表 1 1】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
901	S	S	S	B72	B72	902	S	S	S	B74	B74
903	S	S	S	B79	B79	904	S	S	S	B80	B80
905	S	S	S	B82	B82	906	S	S	S	B83	B83
907	S	S	S	B86	B86	908	S	S	S	B88	B88
909	Se	S	S	B1	B1	910	Se	S	S	B6	B6
911	Se	S	S	B10	B10	912	Se	S	S	B22	B22
913	Se	S	S	B25	B25	914	Se	S	S	B28	B28
915	Se	S	S	B29	B29	916	Se	S	S	B30	B30
917	Se	S	S	B38	B38	918	Se	S	S	B39	B39
919	Se	S	S	B40	B40	920	Se	S	S	B41	B41
921	Se	S	S	B43	B43	922	Se	S	S	B52	B52
923	Se	S	S	B56	B56	924	Se	S	S	B67	B67
925	Se	S	S	B68	B68	926	Se	S	S	B69	B69
927	Se	S	S	B70	B70	928	Se	S	S	B71	B71
929	Se	S	S	B72	B72	930	Se	S	S	B74	B74
931	Se	S	S	B79	B79	932	Se	S	S	B80	B80
933	Se	S	S	B82	B82	934	Se	S	S	B83	B83
935	Se	S	S	B86	B86	936	Se	S	S	B88	B88
937	O	Se	Se	B1	B1	938	O	Se	Se	B6	B6
939	O	Se	Se	B10	B10	940	O	Se	Se	B22	B22
941	O	Se	Se	B25	B25	942	O	Se	Se	B28	B28
943	O	Se	Se	B29	B29	944	O	Se	Se	B30	B30
945	O	Se	Se	B38	B38	946	O	Se	Se	B39	B39
947	O	Se	Se	B40	B40	948	O	Se	Se	B41	B41
949	O	Se	Se	B43	B43	950	O	Se	Se	B52	B52
951	O	Se	Se	B56	B56	952	O	Se	Se	B67	B67
953	O	Se	Se	B68	B68	954	O	Se	Se	B69	B69
955	O	Se	Se	B70	B70	956	O	Se	Se	B71	B71
957	O	Se	Se	B72	B72	958	O	Se	Se	B74	B74
959	O	Se	Se	B79	B79	960	O	Se	Se	B80	B80
961	O	Se	Se	B82	B82	962	O	Se	Se	B83	B83
963	O	Se	Se	B86	B86	964	O	Se	Se	B88	B88
965	S	Se	Se	B1	B1	966	S	Se	Se	B6	B6
967	S	Se	Se	B10	B10	968	S	Se	Se	B22	B22
969	S	Se	Se	B25	B25	970	S	Se	Se	B28	B28
971	S	Se	Se	B29	B29	972	S	Se	Se	B30	B30
973	S	Se	Se	B38	B38	974	S	Se	Se	B39	B39
975	S	Se	Se	B40	B40	976	S	Se	Se	B41	B41
977	S	Se	Se	B43	B43	978	S	Se	Se	B52	B52
979	S	Se	Se	B56	B56	980	S	Se	Se	B67	B67
981	S	Se	Se	B68	B68	982	S	Se	Se	B69	B69
983	S	Se	Se	B70	B70	984	S	Se	Se	B71	B71
985	S	Se	Se	B72	B72	986	S	Se	Se	B74	B74
987	S	Se	Se	B79	B79	988	S	Se	Se	B80	B80
989	S	Se	Se	B82	B82	990	S	Se	Se	B83	B83

10

20

30

40

【表 1 2】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
991	S	Se	Se	B86	B86	992	S	Se	Se	B88	B88
993	Se	Se	Se	B1	B1	994	Se	Se	Se	B6	B6
995	Se	Se	Se	B10	B10	996	Se	Se	Se	B22	B22
997	Se	Se	Se	B25	B25	998	Se	Se	Se	B28	B28
999	Se	Se	Se	B29	B29	1000	Se	Se	Se	B30	B30
1001	Se	Se	Se	B38	B38	1002	Se	Se	Se	B39	B39
1003	Se	Se	Se	B40	B40	1004	Se	Se	Se	B41	B41
1005	Se	Se	Se	B43	B43	1006	Se	Se	Se	B52	B52
1007	Sc	Sc	Sc	B56	B56	1008	Sc	Sc	Sc	B67	B67
1009	Se	Se	Se	B68	B68	1010	Se	Se	Se	B69	B69
1011	Se	Se	Se	B70	B70	1012	Se	Se	Se	B71	B71
1013	Se	Se	Se	B72	B72	1014	Se	Se	Se	B74	B74
1015	Se	Se	Se	B79	B79	1016	Se	Se	Se	B80	B80
1017	Sc	Sc	Sc	B82	B82	1018	Sc	Sc	Sc	B83	B83
1019	Se	Se	Se	B86	B86	1020	Se	Se	Se	B88	B88
1021	O	A1	A1	B1	B6	1022	O	A1	A1	B2	B6
1023	O	A1	A1	B25	B26	1024	O	A1	A1	B27	B28
1025	O	A1	A1	B29	B30	1026	O	A1	A1	B39	B40
1027	O	A1	A1	B54	B41	1028	O	A1	A1	B54	B52
1029	O	A1	A1	B52	B56	1030	O	A1	A1	B55	B56
1031	O	A1	A1	B64	B56	1032	O	A1	A1	B68	B69
1033	O	A1	A1	B69	B70	1034	O	A1	A1	B71	B72
1035	O	A1	A1	B68	B80	1036	O	A1	A1	B68	B83
1037	S	A1	A1	B1	B6	1038	S	A1	A1	B2	B6
1039	S	A1	A1	B25	B26	1040	S	A1	A1	B27	B28
1041	S	A1	A1	B29	B30	1042	S	A1	A1	B39	B40
1043	S	A1	A1	B54	B41	1044	S	A1	A1	B54	B52
1045	S	A1	A1	B52	B56	1046	S	A1	A1	B55	B56
1047	S	A1	A1	B64	B56	1048	S	A1	A1	B68	B69
1049	S	A1	A1	B69	B70	1050	S	A1	A1	B71	B72
1051	S	A1	A1	B68	B80	1052	S	A1	A1	B68	B83
1053	Se	A1	A1	B1	B6	1054	Se	A1	A1	B2	B6
1055	Se	A1	A1	B25	B26	1056	Se	A1	A1	B27	B28
1057	Sc	A1	A1	B29	B30	1058	Sc	A1	A1	B39	B40
1059	Se	A1	A1	B54	B41	1060	Se	A1	A1	B54	B52
1061	Se	A1	A1	B52	B56	1062	Se	A1	A1	B55	B56
1063	Se	A1	A1	B64	B56	1064	Se	A1	A1	B68	B69
1065	Se	A1	A1	B69	B70	1066	Se	A1	A1	B71	B72
1067	Sc	A1	A1	B68	B80	1068	Sc	A1	A1	B68	B83
1069	O	A2	A2	B1	B6	1070	O	A2	A2	B2	B6
1071	O	A2	A2	B25	B26	1072	O	A2	A2	B27	B28
1073	O	A2	A2	B29	B30	1074	O	A2	A2	B39	B40
1075	O	A2	A2	B54	B41	1076	O	A2	A2	B54	B52
1077	O	A2	A2	B52	B56	1078	O	A2	A2	B55	B56
1079	O	A2	A2	B64	B56	1080	O	A2	A2	B68	B69

10

20

30

40

【表 1 3】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
1081	O	A2	A2	B69	B70	1082	O	A2	A2	B71	B72
1083	O	A2	A2	B68	B80	1084	O	A2	A2	B68	B83
1085	S	A2	A2	B1	B6	1086	S	A2	A2	B2	B6
1087	S	A2	A2	B25	B26	1088	S	A2	A2	B27	B28
1089	S	A2	A2	B29	B30	1090	S	A2	A2	B39	B40
1091	S	A2	A2	B54	B41	1092	S	A2	A2	B54	B52
1093	S	A2	A2	B52	B56	1094	S	A2	A2	B55	B56
1095	S	A2	A2	B64	B56	1096	S	A2	A2	B68	B69
1097	S	A2	A2	B69	B70	1098	S	A2	A2	B71	B72
1099	S	A2	A2	B68	B80	1100	S	A2	A2	B68	B83
1101	Se	A2	A2	B1	B6	1102	Se	A2	A2	B2	B6
1103	Se	A2	A2	B25	B26	1104	Se	A2	A2	B27	B28
1105	Se	A2	A2	B29	B30	1106	Se	A2	A2	B39	B40
1107	Se	A2	A2	B54	B41	1108	Se	A2	A2	B54	B52
1109	Se	A2	A2	B52	B56	1110	Se	A2	A2	B55	B56
1111	Se	A2	A2	B64	B56	1112	Se	A2	A2	B68	B69
1113	Se	A2	A2	B69	B70	1114	Se	A2	A2	B71	B72
1115	Se	A2	A2	B68	B80	1116	Se	A2	A2	B68	B83
1117	O	A3	A3	B1	B1	1118	O	A3	A3	B6	B6
1119	O	A3	A3	B25	B25	1120	O	A3	A3	B28	B28
1121	O	A3	A3	B29	B29	1122	O	A3	A3	B30	B30
1123	O	A3	A3	B56	B56	1124	O	A3	A3	B67	B67
1125	O	A3	A3	B68	B68	1126	O	A3	A3	B69	B69
1127	O	A3	A3	B70	B70	1128	O	A3	A3	B71	B71
1129	O	A3	A3	B72	B72	1130	O	A3	A3	B74	B74
1131	O	A3	A3	B80	B80	1132	O	A3	A3	B83	B83
1133	S	A3	A3	B1	B1	1134	S	A3	A3	B6	B6
1135	S	A3	A3	B25	B25	1136	S	A3	A3	B28	B28
1137	S	A3	A3	B29	B29	1138	S	A3	A3	B30	B30
1139	S	A3	A3	B56	B56	1140	S	A3	A3	B67	B67
1141	S	A3	A3	B68	B68	1142	S	A3	A3	B69	B69
1143	S	A3	A3	B70	B70	1144	S	A3	A3	B71	B71
1145	S	A3	A3	B72	B72	1146	S	A3	A3	B74	B74
1147	S	A3	A3	B80	B80	1148	S	A3	A3	B83	B83
1149	Se	A3	A3	B1	B1	1150	Se	A3	A3	B6	B6
1151	Se	A3	A3	B25	B25	1152	Se	A3	A3	B28	B28
1153	Se	A3	A3	B29	B29	1154	Se	A3	A3	B30	B30
1155	Se	A3	A3	B56	B56	1156	Se	A3	A3	B67	B67
1157	Se	A3	A3	B68	B68	1158	Se	A3	A3	B69	B69
1159	Se	A3	A3	B70	B70	1160	Se	A3	A3	B71	B71
1161	Se	A3	A3	B72	B72	1162	Se	A3	A3	B74	B74
1163	Se	A3	A3	B80	B80	1164	Se	A3	A3	B83	B83
1165	O	O	A1	B1	B1	1166	O	O	A1	B6	B6
1167	O	O	A1	B25	B25	1168	O	O	A1	B28	B28
1169	O	O	A1	B29	B29	1170	O	O	A1	B30	B30

10

20

30

40

【表 1 4】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
1171	O	O	A1	B56	B56	1172	O	O	A1	B67	B67
1173	O	O	A1	B68	B68	1174	O	O	A1	B69	B69
1175	O	O	A1	B70	B70	1176	O	O	A1	B71	B71
1177	O	O	A1	B72	B72	1178	O	O	A1	B74	B74
1179	O	O	A1	B80	B80	1180	O	O	A1	B83	B83
1181	S	O	A1	B1	B1	1182	S	O	A1	B6	B6
1183	S	O	A1	B25	B25	1184	S	O	A1	B28	B28
1185	S	O	A1	B29	B29	1186	S	O	A1	B30	B30
1187	S	O	A1	B56	B56	1188	S	O	A1	B67	B67
1189	S	O	A1	B68	B68	1190	S	O	A1	B69	B69
1191	S	O	A1	B70	B70	1192	S	O	A1	B71	B71
1193	S	O	A1	B72	B72	1194	S	O	A1	B74	B74
1195	S	O	A1	B80	B80	1196	S	O	A1	B83	B83
1197	Se	O	A1	B1	B1	1198	Se	O	A1	B6	B6
1199	Se	O	A1	B25	B25	1200	Se	O	A1	B28	B28
1201	Se	O	A1	B29	B29	1202	Se	O	A1	B30	B30
1203	Se	O	A1	B56	B56	1204	Se	O	A1	B67	B67
1205	Se	O	A1	B68	B68	1206	Se	O	A1	B69	B69
1207	Se	O	A1	B70	B70	1208	Se	O	A1	B71	B71
1209	Se	O	A1	B72	B72	1210	Se	O	A1	B74	B74
1211	Se	O	A1	B80	B80	1212	Se	O	A1	B83	B83
1213	O	A1	A2	B1	B1	1214	O	A1	A2	B6	B6
1215	O	A1	A2	B25	B25	1216	O	A1	A2	B28	B28
1217	O	A1	A2	B29	B29	1218	O	A1	A2	B30	B30
1219	O	A1	A2	B56	B56	1220	O	A1	A2	B67	B67
1221	O	A1	A2	B68	B68	1222	O	A1	A2	B69	B69
1223	O	A1	A2	B70	B70	1224	O	A1	A2	B71	B71
1225	O	A1	A2	B72	B72	1226	O	A1	A2	B74	B74
1227	O	A1	A2	B80	B80	1228	O	A1	A2	B83	B83
1229	S	A1	A2	B1	B1	1230	S	A1	A2	B6	B6
1231	S	A1	A2	B25	B25	1232	S	A1	A2	B28	B28
1233	S	A1	A2	B29	B29	1234	S	A1	A2	B30	B30
1235	S	A1	A2	B56	B56	1236	S	A1	A2	B67	B67
1237	S	A1	A2	B68	B68	1238	S	A1	A2	B69	B69
1239	S	A1	A2	B70	B70	1240	S	A1	A2	B71	B71
1241	S	A1	A2	B72	B72	1242	S	A1	A2	B74	B74
1243	S	A1	A2	B80	B80	1244	S	A1	A2	B83	B83
1245	Se	A1	A2	B1	B1	1246	Se	A1	A2	B6	B6
1247	Se	A1	A2	B25	B25	1248	Se	A1	A2	B28	B28
1249	Se	A1	A2	B29	B29	1250	Se	A1	A2	B30	B30
1251	Se	A1	A2	B56	B56	1252	Se	A1	A2	B67	B67
1253	Se	A1	A2	B68	B68	1254	Se	A1	A2	B69	B69
1255	Se	A1	A2	B70	B70	1256	Se	A1	A2	B71	B71
1257	Se	A1	A2	B72	B72	1258	Se	A1	A2	B74	B74
1259	Se	A1	A2	B80	B80	1260	Se	A1	A2	B83	B83

10

20

30

40

【表 15】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
1261	O	A1	A3	B1	B1	1262	O	A1	A3	B6	B6
1263	O	A1	A3	B25	B25	1264	O	A1	A3	B28	B28
1265	O	A1	A3	B29	B29	1266	O	A1	A3	B30	B30
1267	O	A1	A3	B56	B56	1268	O	A1	A3	B67	B67
1269	O	A1	A3	B68	B68	1270	O	A1	A3	B69	B69
1271	O	A1	A3	B70	B70	1272	O	A1	A3	B71	B71
1273	O	A1	A3	B72	B72	1274	O	A1	A3	B74	B74
1275	O	A1	A3	B80	B80	1276	O	A1	A3	B83	B83
1277	S	A1	A3	B1	B1	1278	S	A1	A3	B6	B6
1279	S	A1	A3	B25	B25	1280	S	A1	A3	B28	B28
1281	S	A1	A3	B29	B29	1282	S	A1	A3	B30	B30
1283	S	A1	A3	B56	B56	1284	S	A1	A3	B67	B67
1285	S	A1	A3	B68	B68	1286	S	A1	A3	B69	B69
1287	S	A1	A3	B70	B70	1288	S	A1	A3	B71	B71
1289	S	A1	A3	B72	B72	1290	S	A1	A3	B74	B74
1291	S	A1	A3	B80	B80	1292	S	A1	A3	B83	B83
1293	Se	A1	A3	B1	B1	1294	Se	A1	A3	B6	B6
1295	Se	A1	A3	B25	B25	1296	Se	A1	A3	B28	B28
1297	Se	A1	A3	B29	B29	1298	Se	A1	A3	B30	B30
1299	Se	A1	A3	B56	B56	1300	Se	A1	A3	B67	B67
1301	Se	A1	A3	B68	B68	1302	Se	A1	A3	B69	B69
1303	Se	A1	A3	B70	B70	1304	Se	A1	A3	B71	B71
1305	Se	A1	A3	B72	B72	1306	Se	A1	A3	B74	B74
1307	Se	A1	A3	B80	B80	1308	Se	A1	A3	B83	B83
1309	O	A2	A6	B1	B1	1310	O	A2	A6	B6	B6
1311	O	A2	A6	B25	B25	1312	O	A2	A6	B28	B28
1313	O	A2	A6	B29	B29	1314	O	A2	A6	B30	B30
1315	O	A2	A6	B56	B56	1316	O	A2	A6	B67	B67
1317	O	A2	A6	B68	B68	1318	O	A2	A6	B69	B69
1319	O	A2	A6	B70	B70	1320	O	A2	A6	B71	B71
1321	O	A2	A6	B72	B72	1322	O	A2	A6	B74	B74
1323	O	A2	A6	B80	B80	1324	O	A2	A6	B83	B83
1325	S	A2	A6	B1	B1	1326	S	A2	A6	B6	B6
1327	S	A2	A6	B25	B25	1328	S	A2	A6	B28	B28
1329	S	A2	A6	B29	B29	1330	S	A2	A6	B30	B30
1331	S	A2	A6	B56	B56	1332	S	A2	A6	B67	B67
1333	S	A2	A6	B68	B68	1334	S	A2	A6	B69	B69
1335	S	A2	A6	B70	B70	1336	S	A2	A6	B71	B71
1337	S	A2	A6	B72	B72	1338	S	A2	A6	B74	B74
1339	S	A2	A6	B80	B80	1340	S	A2	A6	B83	B83
1341	Se	A2	A6	B1	B1	1342	Se	A2	A6	B6	B6
1343	Se	A2	A6	B25	B25	1344	Se	A2	A6	B28	B28
1345	Se	A2	A6	B29	B29	1346	Se	A2	A6	B30	B30
1347	Se	A2	A6	B56	B56	1348	Se	A2	A6	B67	B67
1349	Se	A2	A6	B68	B68	1350	Se	A2	A6	B69	B69

10

20

30

40

【表 16】

化合物 番号	Z	X	Y	R	R	化合物 番号	Z	X	Y	R	R
1351	Se	A2	A6	B70	B70	1352	Se	A2	A6	B71	B71
1353	Se	A2	A6	B72	B72	1354	Se	A2	A6	B74	B74
1355	Se	A2	A6	B80	B80	1356	Se	A2	A6	B83	B83
1357	O	A1	A1	B89	B89	1358	O	A1	A1	B90	B90
1359	O	A1	A1	B91	B91	1360	O	A1	A1	B92	B92
1361	O	A1	A1	B93	B93	1362	O	A1	A1	B94	B94
1363	O	A1	A1	B95	B95	1364	O	A1	A1	B96	B96
1365	O	A1	A1	B97	B97	1366	O	A1	A1	B98	B98
1367	O	A1	A1	B99	B99	1368	O	A1	A1	B100	B100
1369	O	A1	A1	B101	B101	1370	O	A1	A1	B102	B102
1371	O	A1	A1	B103	B103	1372	O	A1	A1	B104	B104
1373	O	A1	A1	B105	B105	1374	O	A1	A1	B106	B106
1375	O	A1	A1	B107	B107	1376	O	A1	A1	B108	B108
1377	O	A1	A1	B109	B109	1378	O	A1	A1	B110	B110
1379	O	A1	A1	B111	B111	1380	O	A1	A1	B112	B112
1381	S	A1	A1	B89	B89	1382	S	A1	A1	B90	B90
1383	S	A1	A1	B91	B91	1384	S	A1	A1	B92	B92
1385	S	A1	A1	B93	B93	1386	S	A1	A1	B94	B94
1387	S	A1	A1	B95	B95	1388	S	A1	A1	B96	B96
1389	S	A1	A1	B97	B97	1390	S	A1	A1	B98	B98
1391	S	A1	A1	B99	B99	1392	S	A1	A1	B100	B100
1393	S	A1	A1	B101	B101	1394	S	A1	A1	B102	B102
1395	S	A1	A1	B103	B103	1396	S	A1	A1	B104	B104
1397	S	A1	A1	B105	B105	1398	S	A1	A1	B106	B106
1399	S	A1	A1	B107	B107	1400	S	A1	A1	B108	B108
1401	S	A1	A1	B109	B109	1402	S	A1	A1	B110	B110
1403	S	A1	A1	B111	B111	1404	S	A1	A1	B112	B112
1405	Se	A1	A1	B89	B89	1406	Se	A1	A1	B90	B90
1407	Se	A1	A1	B91	B91	1408	Se	A1	A1	B92	B92
1409	Se	A1	A1	B93	B93	1410	Se	A1	A1	B94	B94
1411	Se	A1	A1	B95	B95	1412	Se	A1	A1	B96	B96
1413	Se	A1	A1	B97	B97	1414	Se	A1	A1	B98	B98
1415	Se	A1	A1	B99	B99	1416	Se	A1	A1	B100	B100
1417	Se	A1	A1	B101	B101	1418	Se	A1	A1	B102	B102
1419	Se	A1	A1	B103	B103	1420	Se	A1	A1	B104	B104
1421	Se	A1	A1	B105	B105	1422	Se	A1	A1	B106	B106
1423	Se	A1	A1	B107	B107	1424	Se	A1	A1	B108	B108
1425	Se	A1	A1	B109	B109	1426	Se	A1	A1	B110	B110
1427	Se	A1	A1	B111	B111	1428	Se	A1	A1	B112	B112

10

20

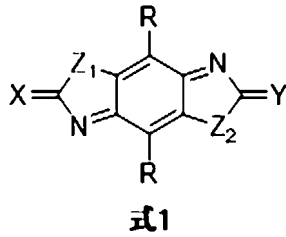
30

40

【請求項 12】

陽極と、陰極と、式 1 を有する化合物を含む、前記陽極と陰極との間に設けられた有機層と、を備えるエレクトロルミネセント素子。

【化 9】



ただし、

X および Y は、出現する毎に同一または異なって C R ' ' R ' ' '、N R '、O、S、または S e から選択され、

Z₁ および Z₂ は、出現する毎に同一または異なって O、S、または S e から選択され、

R、R'、R'' および R''' は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の 3 ~ 20 個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の 7 ~ 30 個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の 2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の 3 ~ 30 個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の 3 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

各 R は同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R'' および R''' のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの電子求引性基を有する基であり、

隣接する置換基は、結合して環を形成していてもよい。

【請求項 13】

前記有機層は、前記化合物により単独で形成される正孔注入層である請求項 12 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 14】

前記有機層は、ドーピングを含む前記化合物により形成される正孔注入層であり、

前記ドーピングは、少なくとも 1 種の正孔輸送材料を含み、

前記正孔輸送材料は、トリアリールアミン単位を有する化合物、スピロピフルオレン化合物、ペンタセン化合物、オリゴチオフェン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニル化合物、オリゴフルオレン化合物、ポルフィリン錯体または金属フタロシアニン錯体を含み、

前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10000 : 1 ~ 1 : 10000 であり、好ましくは、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10 : 1 ~ 1 : 100 である請求項 12 に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項 15】

前記エレクトロルミネセント素子は、陽極と陰極との間に積層された複数の層を含み、前記層は第 1 発光層および第 2 発光層を含み、第 1 層は第 1 発光層を含み、第 2 層は第 2 発光層を含み、電荷発生層は第 1 層と第 2 層との間に設けられ、電荷発生層は p 型電荷発生層および n 型電荷発生層を含み、

前記式 1 を有する化合物を含む有機層は p 型電荷発生層であり、好ましくは、前記 p 型

10

20

30

40

50

電荷発生層は少なくとも1種の正孔輸送材料をさらに含んでもよく、前記p型電荷発生層は、前記化合物を前記少なくとも1種の正孔輸送材料にドーピングすることにより形成され、前記正孔輸送材料は、トリアリールアミン単位を有する化合物、スピロビフルオレン化合物、ペンタセン化合物、オリゴチオフエン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニル化合物、オリゴフルオレン化合物、ポルフィリン錯体または金属フタロシアニン錯体を含み、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10000:1~1:10000であり、好ましくは、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10:1~1:100である請求項12に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項16】

前記電荷発生層は、p型電荷発生層とn型電荷発生層との間に設けられた緩衝層をさらに含み、前記緩衝層は前記化合物を含む請求項15に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項17】

請求項1~11のいずれか1項に記載の化合物を含む化合物の処方。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電子素子に用いられる化合物に関し、例えば、有機発光素子に関する。特に、脱水素ベンゾビスオキサゾール、脱水素ベンゾビスチアゾール、または脱水素ベンゾビスセレナゾール、およびその類似構造を有する新型な化合物、当該化合物を含む有機エレクトロルミネセント素子および化合物の処方に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電子素子は、有機発光ダイオード(OLEDs)、有機電界効果トランジスタ(OFTs)、有機発光トランジスタ(OLETs)、有機起電セル(OPVs)、色素増感太陽電池(DSSCs)、有機光検出器、有機感光装置、有機電界効果素子(OFQDs)、発光電気化学セル(LECs)、有機レーザーダイオードおよび有機プラズマ発光素子を含むが、それに限定されない。

【0003】

1987年、イーストマンコダック(Eastman Kodak)のTangおよびvan Slykeにより、電子輸送層および発光層として、アリールアミン正孔輸送層とトリス-8-ヒドロキシキノリナート-アルミニウム層とを含む二層有機エレクトロルミネセント素子が報告されている(Applied Physics Letters, 1987, 51(12):913-915(非特許文献1))。素子に対してバイアスが一旦印加されると、緑色光が素子から発射される。この発明は、現代の有機発光ダイオード(OLEDS)の発展の基礎を築き上げている。最も先進的なOLEDSは、電荷注入・輸送層、電荷・励起子プロッキング層、および陰極と陽極との間の1つまたは複数の発光層などの複数の層を含んでもよい。OLEDSは、自発光性ソリッドステート素子であるので、表示および照明の適用に対して極めて大きな潜在力を提供している。また、有機材料の固有な特性、例えばそれらの可撓性は、可撓性基板で行った製造などの特殊な適用に非常に適合するようになっている。

【0004】

OLEDSは、その発光メカニズムに応じて、3種の異なるタイプに分けられている。Tangおよびvan Slykeにより発明されたOLEDSは、蛍光OLEDSであり、一重項発光のみを使用する。素子において生成した三重項が非輻射減衰通路により浪費され、蛍光OLEDSの内部量子効率(IQE)が25%に過ぎないため、この制限はOLEDSの商業化を妨害している。1997年、ForrestおよびThompsonにより、錯体含有重金属からの三重項発光を発光体として用いるりん光OLEDSが報告されている。そのため、一重項および三重項を収穫し、100%のIQEを実現できる。その効率が高いため、りん光OLEDSの発見および発展は、直接的にアクティブマトリクスOLEDS(AMOLED)の商業化に

10

20

30

40

50

貢献する。最近、Adachiは、有機化合物の熱活性化遅延蛍光（TADF）によって高効率を実現している。これらの発光体は、小さい一重項 - 三重項ギャップを有するため、励起子が三重項から一重項に戻るトランジションが可能となる。TADF素子において、三重項励起子がリバースシステム間で貫通すること（逆項間交差）によって一重項励起子を生成することに起因してIQEが高くなっている。

【0005】

OLEDsは、さらに、所用材料の形態に応じて、小分子OLEDとポリマーOLEDとに分けられてもよい。小分子とは、ポリマーではない、有機または有機金属のいずれかの材料を指し、精確な構造を有すれば、小分子の分子量が大きくてもよい。明確な構造を有する dendrimer は、小分子と認められている。ポリマーOLEDは、共役ポリマーと、側鎖の発光基を有する非共役ポリマーとを含む。製造過程において後重合が発生すると、小分子OLEDがポリマーOLEDになり得る。

10

【0006】

様々なOLEDの製造方法が公知である。小分子OLEDは、一般的に、真空熱蒸発により製造されるものである。ポリマーOLEDは、例えばスピンコート、インクジェット印刷およびノズル印刷などの溶液法により製造されるものである。材料が溶剤に溶解または分散することが可能であれば、小分子OLEDも溶液法により製造されることができ

【0007】

有機発光表示装置は、正孔注入層および電子注入層を用いて電荷注入を促進する。ここで、正孔注入層は、単一の材料または1つ以上の材料で形成された機能層である。単一の材料の方法は、一般的にLUMOが深い材料を用い、1つ以上の材料の方法は、P型、LUMOが深い材料を正孔輸送材料にドーピングすることにより形成する。両者の共通点は、LUMOが深い材料を用いる必要があることである。

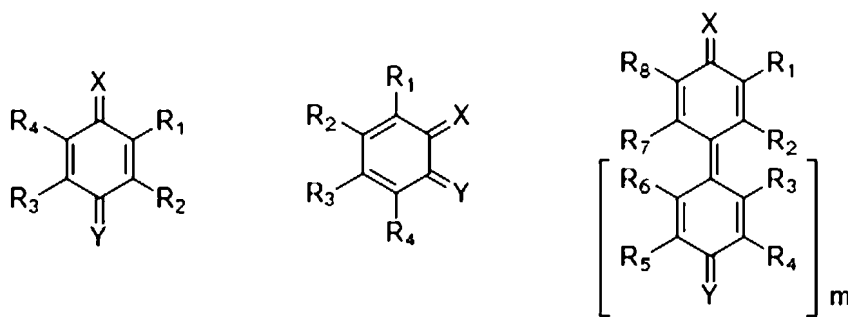
20

【0008】

米国特許出願公開第20050121667号明細書（特許文献1）には、有機介在型化合物を有機ドーパントとして有機半導電性の基体材料をドーピングしてその電気的性能を変更する応用が開示され、当該介在型化合物はキノンまたはキノン誘導体であり、同じ蒸発条件でF4-TCNQよりも低い揮発性を有する。その開示された一般式構造は以下を含む。

30

【化1】



40

【0009】

当該出願は、主にキノンまたはキノンの誘導体がドーパントとして有する独特な性能に注目するが、任意の本発明と類似する母核構造を有する化合物の特質および応用を開示または示唆するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0121667号明細書

【特許文献2】米国特許第7279704号明細書

【特許文献3】米国特許第5844363号明細書

50

- 【特許文献4】米国特許出願公開第2003/0230980号明細書
 【特許文献5】米国特許第6303238号明細書
 【特許文献6】米国特許第5703436号明細書
 【特許文献7】米国特許第5707745号明細書
 【特許文献8】米国特許第6097147号明細書
 【特許文献9】米国特許出願公開第2004/0174116号明細書
 【特許文献10】米国特許第7968146号明細書
 【特許文献11】米国特許出願公開第2016/0359122号明細書
 【特許文献12】米国特許出願公開第2015/0349273号明細書
 【非特許文献】

10

【0011】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 1987, 51(12):913-915

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、LUMOが深い材料は、強い電子求引性置換基を有するため、合成が難しく、さらに、深いLUMO、高い安定性、および高い成膜性等の特質を同時に有しにくい。例えば、F4-TCNQ（P型正孔注入材料）は、深いLUMOを有するが、蒸着温度が低すぎ、積層の制御、生産性の再現性および素子の熱安定性に影響を及ぼす。また、例えば、HATCNは結晶性が強いため、素子において成膜性の問題が存在し、さらにLUMO

20

が十分に深くなく、P型ドーピングとして使用できない。正孔注入層がOLED素子の電圧、効率および寿命のいずれにも大きく影響するため、深いLUMO、高い安定性および高い成膜性の材料の研究開発は、業界で非常に重要であり差し迫っている。

【0013】

本発明は、一連の脱水素ベンゾピスオキサゾール、脱水素ベンゾピスチアゾール、または脱水素ベンゾピスセレナゾール、その類似構造を有する新型な化合物を提供して少なくとも一部の上記問題を解決することを目的とする。この化合物は、有機エレクトロルミネセント素子における電荷輸送材料および電荷注入材料として用いることができる。これらの新型な化合物は、有機エレクトロルミネセント素子の電圧および寿命等の性能を大幅に改善できる。

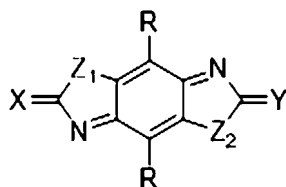
30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一実施例によれば、式1の構造を有する化合物を開示する。

【化2】



式1

40

ただし、

XおよびYは、出現する毎に同一または異なってCR'、R''、NR'、O、S、またはSeから選択され、

Z₁およびZ₂は、出現する毎に同一または異なってO、S、またはSeから選択され、

R、R'、R''およびR'''は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スル

50

ホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3～20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7～30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3～30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3～20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6～20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

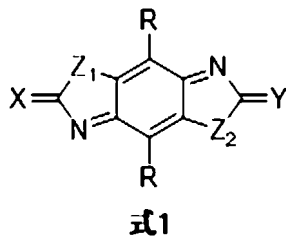
各Rは同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R''およびR'''のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、

隣接する置換基は、結合して環を形成していてもよい。

【0015】

本発明の別の実施例によれば、陽極と、陰極と、式1を有する化合物を含む、前記陽極と陰極との間に設けられた有機層と、を備えるエレクトロルミネセント素子をさらに開示する。

【化3】



ただし、

XおよびYは、出現する毎に同一または異なってCR''R''', NR', O, S, またはSeから選択され、

Z₁およびZ₂は、出現する毎に同一または異なってO, S, またはSeから選択され、

R、R'、R''およびR'''は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3～20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7～30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3～30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3～20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6～20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

隣接する置換基は、任意に結合して環を形成することができ、

各Rは同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R''およびR'''のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明の別の実施例によれば、式 1 の構造を有する前記化合物を含む化合物の処方をさらに開示する。

【発明の効果】

【0017】

本発明に開示された脱水素ベンゾビスオキサゾール、脱水素ベンゾビスチアゾール、または脱水素ベンゾビスセレナゾール、およびその類似構造を有する新型な化合物は、エレクトロルミネセント素子における電荷輸送材料および電荷注入材料として用いることができる。これらの新型な化合物は、有機エレクトロルミネセント素子の電圧および寿命等の性能を大幅に改善できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明に開示された化合物および化合物の処方を含有可能な有機発光装置の模式図

【図 2】本発明に開示された化合物および化合物の処方を含有可能な直列連結された有機発光装置の模式図

【図 3】本発明に開示された化合物および化合物の処方を含有可能な別の直列連結された有機発光装置の模式図

【図 4】本発明に開示された化合物を示す構造式 1

【発明を実施するための形態】

【0019】

OLED は、ガラス、プラスチック、および金属などの様々な基板で製造できる。図 1 は、有機発光装置 100 を例示的に制限せず示している。図面に対して、必ずしも縮尺どおりに製作するわけではなく、図において、必要に応じて一部の層構造を省略してもよい。装置 100 には、基板 101、陽極 110、正孔注入層 120、正孔輸送層 130、電子ブロッキング層 140、発光層 150、正孔ブロッキング層 160、電子輸送層 170、電子注入層 180 および陰極 190 が含まれてもよい。装置 100 は、記載される層を順に積層することにより製造されてもよい。各層の性質、機能および例示的な材料については、米国特許第 7279704 号明細書（特許文献 2）の第 6～10 欄においてより詳細に記載されており、そのすべての内容を本明細書に援用する。

【0020】

これらの層のそれぞれには、より多くの実例がある。例示的には、全文を援用するように組み込まれた米国特許第 5844363 号明細書（特許文献 3）において、可撓性で透明な基板 - 陽極の組合せが開示されている。例えば、全文を援用するように組み込まれた米国特許出願公開第 2003/0230980 号明細書（特許文献 4）において、p 型ドーピングの正孔輸送層の実例は 50 : 1 のモル比で F4 - TCNQ がドーピングされた m - MTDATA であることが開示されている。全文を援用するように組み込まれた、トンプソン（Thompson）らによる米国特許第 6303238 号明細書（特許文献 5）において、ホスト材料の実例が開示されている。例えば、全文を援用するように組み込まれた特許文献 4 において、n 型ドーピングの電子輸送層の実例は 1 : 1 のモル比で Li がドーピングされた BPhen であることが開示されている。全文を援用するように組み込まれた米国特許第 5703436 号明細書（特許文献 6）および米国特許第 5707745 号明細書（特許文献 7）において、例えば Mg : Ag などの金属薄層と、その上に被覆された、スパッタ積層された透明な導電 ITO 層とを有する複合陰極を含む陰極の実例が開示されている。全文を援用するように組み込まれた米国特許第 6097147 号明細書（特許文献 8）および特許文献 4 において、より詳細に、ブロッキング層の原理と使用が記載されている。全文を援用するように組み込まれた米国特許出願公開第 2004/0174116 号明細書（特許文献 9）において注入層の実例が提供されている。全文を援用するように組み込まれた特許文献 9 において、保護層が記載されている。

【0021】

非限定的な実施例により上述した分層構造が提供される。上述した各種の層を組み合わせ

10

20

30

40

50

せることによってOLEDの機能が実現することができ、或いは、一部の層を完全に省略できる。それは、明確に記載されていない他の層を含んでもよい。それぞれの層内に、最適な性能を実現するように、単一の材料または多種の材料の混合物を使用できる。機能層はいずれも、複数のサブ層を含んでもよく、例えば、発光層は、所望の発光スペクトルを実現するように、2層の異なる発光材料を有してもよい。

【0022】

一実施例において、OLEDは、陰極と陽極との間に設けられた「有機層」を有すると記載されてもよい。当該有機層は、1つまたは複数の層を含んでもよい。

【0023】

一実施例において、2つおよび2つ以上のOLEDユニットを直列連結して直列連結されたOLEDを形成することができ、例えば、図2は、直列連結された有機発光装置500を例示的に制限せずに示している。装置500は、基板101、陽極110、第1ユニット100、電荷発生層300、第2ユニット200、および陰極290を備えてもよい。ここで、第1ユニット100は、正孔注入層120、正孔輸送層130、電子ブロッキング層140、発光層150、正孔ブロッキング層160、および電子輸送層170を備え、第2ユニット200は、正孔注入層220、正孔輸送層230、電子ブロッキング層240、発光層250、正孔ブロッキング層260、電子輸送層270、および電子注入層280を備え、電荷発生層300は、N型電荷発生層310およびP型電荷発生層320を備える。装置500は、記載される層を順に積層することにより製造できる。

10

【0024】

OLEDにもカプセル化層が必要であり、図3に示すように、有機発光装置600が例示的に制限せずに示されている。図2との相違点は、水分および酸素などの外界からの有害物質を防止するように、陰極290上にカプセル化層102を含んでもよい。ガラス、または有機-無機混合層などのカプセル化機能を提供可能ないかなる材料も、カプセル化層として用いられてもよい。カプセル化層は、OLED素子の外部に、直接、または間接的に配置されるべきである。多層薄膜カプセル化については、米国特許第7968146号明細書(特許文献10)において記載されており、そのすべての内容を本明細書に援用する。

20

【0025】

本発明の実施例により製造される素子は、当該素子の1つまたは複数の電子部材モジュール(或いは、ユニット)を有する各種の消費製品に組み込まれてもよい。これらの消費製品は、例えば、フラットパネルディスプレイ、モニタ、医療用モニタ、テレビ、ビルボード、室内または室外用照明ランプおよび/または信号ランプ、ヘッドアップディスプレイ、全部または一部透明のディスプレイ、可撓性ディスプレイ、スマートフォン、フラットパネルコンピューター、フラットパネル携帯電話、ウェアラブル素子、スマートウォッチ、ラップトップコンピューター、デジタルカメラ、携帯型ビデオカメラ、ファインダー、マイクロディスプレイ、3-Dディスプレイ、車載ディスプレイおよびテールライトを含む。

30

【0026】

本明細書に記載される材料および構造は、上述にて列挙されている他の有機電子素子にも用いられてもよい。

40

【0027】

本明細書において、「頂部」の用語は、基板から最も遠いことを意味し、「底部」の用語は、基板から最も近いことを意味する。第1層が第2層「上」に設けられていると記載されている場合、第1層が基板から相対的に遠いように設けられている。第1層が第2層「と」「接触する」ことを規定していない限り、第1層と第2層との間に他の層が存在してもよい。例示的には、陰極と陽極との間に各種の有機層が存在しても、依然として、陰極が陽極「上」に設けられていると記載されることができる。

【0028】

本明細書において、「溶液が処理可能である」とは、溶液または懸濁液の形態で液体媒

50

体に溶解、分散または輸送可能であり、および/または液体媒体から積層可能であることを意味する。

【0029】

配位子は、直接的に発射材料の感光性を促成すると、「感光性」と呼ばれてもよいことが信じられている。配位子は、発射材料の感光性を促成しないと、「補助性」と呼ばれてもよい。しかし、補助性の配位子は、感光性配位子の性質を変更できることが信じられている。

【0030】

蛍光OLEDの内部量子効率(IQE)は、遅延蛍光の存在によって25%のスピ統計による制限を超えてもよいことが信じられている。遅延蛍光は、一般的に2つのタイプ、すなわちP型遅延蛍光およびE型遅延蛍光に分けられてもよい。P型遅延蛍光は、三重項-三重項消滅(TTA)により生成される。

10

【0031】

一方、E型遅延蛍光は、2つの三重項の衝突ではなく、三重項と一重項との励起状態の変換に依存する。E型遅延蛍光を生成可能な化合物は、エネルギー状態の変換を行うように、極めて小さい一重項-三重項ギャップを有することが必要である。熱エネルギーは、三重項から一重項までの遷移を活性化できる。このようなタイプの遅延蛍光は、熱活性化遅延蛍光(TADF)とも呼ばれる。TADFの顕著な特徴は、遅延成分が温度の上昇と伴って向上することにある。リバースシステム(RISC)間の貫通(逆項間交差)の速度が十分に速いと、三重項からの非輻射減衰を最小化させ、バックフィルした一重項の励起状態の割合は75%に達することができる。一重項の合計割合は100%であってもよく、エレクトロによる励起子のスピ統計の25%をはるかに超えている。

20

【0032】

E型遅延蛍光の特徴は、励起複合物系または単一の化合物から見える。理論に限定されず、E型遅延蛍光は、発光材料が小さい一重項-三重項エネルギーギャップ($E_S - T$)を有する必要がある。有機非金属含有の供与体・受容体発光材料は、この点を実現する可能性がある。これらの材料の発射は、通常、供与体・受容体電荷遷移(CT)型発射であると特徴付けられる。これらの供与体・受容体型化合物において、HOMOとLUMOとの空間分離は、一般的に小さい $E_S - T$ を生成することになる。これらの状態は、CT状態を含んでもよい。通常、供与体・受容体発光材料は、電子供与体部分(例えば、アミン基またはカルバゾール誘導体)と電子受容体部分(例えば、N含有の六員芳香族環)を結合することにより構築される。

30

【0033】

[置換基の専門用語の定義について]

ハロゲンまたはハロゲン化物とは、本明細書に用いられるように、フッ素、クロロ、臭素およびヨウ素を含む。

【0034】

アルキル基とは、直鎖および分岐鎖のアルキル基を含む。アルキル基の実例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、ネオペンチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-ペンチルヘキシル、1-ブチルペンチル、1-ヘプチルオクチル、および3-メチルペンチルを含む。また、アルキル基は、置換されていてもよい。アルキル基鎖における炭素は、他のヘテロ原子で置換されてもよい。そのうち、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチルおよびネオペンチルであることが好ましい。

40

【0035】

シクロアルキル基とは、本明細書に用いられるように、環状アルキル基を含む。好まし

50

いシクロアルキル基は、環炭素原子数 4 ~ 10 のシクロアルキル基であり、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル、4 , 4 - ジメチルシクロヘキシル、1 - アダマンチル、2 - アダマンチル、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基などを含む。また、シクロアルキル基は、置換されていてもよい。環における炭素は、他のヘテロ原子で置換されてもよい。

【0036】

アルケニル基とは、本明細書に用いられるように、直鎖および分岐鎖のオレフィン基を含む。好ましいアルケニル基は、炭素原子数 2 ~ 15 のアルケニル基である。アルケニル基の実施例は、ビニル基、アリル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 , 3 - ブタジエニル基、1 - メチルビニル基、スチリル基、2 , 2 - ジフェニルビニル基、1 , 2 - ジフェニルビニル基、1 - メチルアリル基、1 , 1 - ジメチルアリル基、2 - メチルアリル基、1 - フェニルアリル基、2 - フェニルアリル基、3 - フェニルアリル基、3 , 3 - ジフェニルアリル基、1 , 2 - ジメチルアリル基、1 - フェニル - 1 - ブテニル基および 3 - フェニル - 1 - ブテニル基を含む。また、アルケニル基は、置換されていてもよい。

10

【0037】

アルキニル基とは、本明細書に用いられるように、直鎖および分岐鎖のアルキニル基を含む。好ましいアルキニル基は、炭素原子数 2 ~ 15 のアルキニル基である。また、アルキニル基は、置換されていてもよい。

【0038】

アリール基または芳香族基とは、本明細書に用いられるように、非縮合および縮合系を考慮する。好ましいアリール基は、炭素原子数 6 ~ 60、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 20、さらに好ましくは炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基である。アリール基の実施例は、フェニル、ピフェニル、ターフェニル、トリフェニレン、テトラフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナレン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ペリレン、およびアズレンを含み、フェニル、ピフェニル、ターフェニル、トリフェニレン、フルオレニルおよびナフタレンを含むことが好ましい。また、アリール基は、置換されていてもよい。非縮合アリール基の実施例は、フェニル、ピフェニル - 2 - イル、ピフェニル - 3 - イル、ピフェニル - 4 - イル、p - ターフェニル - 4 - イル、p - ターフェニル - 3 - イル、p - トリピフェニル - 2 - イル、m - ターフェニル - 4 - イル、m - ターフェニル - 3 - イル、m - ターフェニル - 2 - イル、o - トリル、m - トリル、p - トリル、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル、4' - メチルピフェニル、4' - tert - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル、o - クミル、m - クミル、p - クミル、2 , 3 - キシリル、3 , 4 - キシリル、2 , 5 - ジメチルフェニル、メシチレンおよび m - テトラフェニルを含む。

20

30

【0039】

複素環基または複素環とは、本明細書に用いられるように、芳香族および非芳香族の環状基を考慮する。イソアリール基もヘテロアリール基を指す。好ましい非芳香族複素環基は、環原子が 3 ~ 7 であり、少なくとも 1 つのヘテロ原子、例えば、窒素、酸素および硫を含む。複素環基は、少なくとも 1 つの窒素原子、酸素原子、硫原子およびセレン原子から選択されるヘテロ原子を有する芳香族複素環基であってもよい。

40

【0040】

ヘテロアリール基とは、本明細書に用いられるように、ヘテロ原子数 1 ~ 5 の非縮合および縮合ヘテロ芳香族基を考慮する。好ましいヘテロアリール基は、炭素原子数 3 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 3 ~ 20、さらに好ましくは炭素原子数 3 ~ 12 のヘテロアリール基である。好適なヘテロアリール基は、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾセレノフェン、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾセレノフェン、カルバゾール、インドロカルバゾール、ピリドインドール、ピロロピリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、

50

ピリミジン、ピラジン、トリアジン、オキサジン、オキサチアジン、オキサジアジン、インドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、インデノアジン、ベンゾオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、フタラジン、プテリジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、ベンゾフランピリジン、フロジピリジン、ベンゾチエノピリジン、チエノビピリジン、ベンゾセレノピリジン、およびセレンベンゾピリジンを含み、ジベンゾチオフエン、ジベンゾフラン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、インドロカルバゾール、イミダゾール、ピリジン、トリアジン、ベンズイミダゾール、1, 2 - アザポラン、1, 3 - アザポラン、1, 4 - アザポラン、ボラゾールおよびそのアザ類似物を含むことが好ましい。また、ヘテロアリール基は、置換されていてもよい。

10

【0041】

アルコキシ基とは、-O-アルキル基で表される。アルキル基の例および好ましい例は、上記例と同様である。炭素原子数1~20、好ましくは炭素原子数1~6のアルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシおよびヘキシルオキシを含む。炭素原子数が3以上のアルコキシ基は、直鎖状、環状、または分岐鎖状であってもよい。

【0042】

アリールオキシ基とは、-O-アリール基または-O-ヘテロアリール基で表される。アリール基およびヘテロアリール基の例および好ましい例は、上記例と同様である。炭素原子数6~40のアリールオキシ基の例は、フェノキシ基およびビフェニルオキシ基を含む。

20

【0043】

アラルキル基とは、本明細書に用いられるように、アリール置換基を有するアルキル基である。また、アラルキル基は、置換されていてもよい。アラルキル基の例は、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、1-フェニルイソプロピル、2-フェニルイソプロピル、フェニル-tert-ブチル、-ナフチルメチル、1--ナフチルエチル、2--ナフチルエチル、1--ナフチルイソプロピル、2--ナフチルイソプロピル、-ナフチルメチル、1--ナフチル-エチル、2--ナフチル-エチル、1--ナフチルイソプロピル、2--ナフチルイソプロピル、p-メチルベンジル、m-メチルベンジル、o-メチルベンジル、p-クロロベンジル、m-クロロベンジル、o-クロロベンジル、p-プロモベンジル、m-プロモベンジル、o-プロモベンジル、p-ヨードベンジル、m-ヨードベンジル、o-ヨードベンジル、p-ヒドロキシベンジル、m-ヒドロキシベンジル、o-ヒドロキシベンジル、p-アミノベンジル、m-アミノベンジル、o-アミノベンジル、p-ニトロベンジル、m-ニトロベンジル、o-ニトロベンジル、p-シアノベンジル、m-シアノベンジル、o-シアノベンジル、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピルおよび1-クロロ-2-フェニルイソプロピルを含む。そのうち、ベンジル、p-シアノベンジル、m-シアノベンジル、o-シアノベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、1-フェニルイソプロピルおよび2-フェニルイソプロピルであることが好ましい。

30

【0044】

アザジベンゾフラン、アザ-ジベンゾチオフエンなどにおける「アザ」とは、対応する芳香族フラグメントにおける1つまたは複数のC-H基が窒素原子に置換されることを指す。例えば、アザトリフェニレンは、ジベンゾ[f, h]キノキサリン、ジベンゾ[f, h]キノリン、および環系において2つ以上の窒素を有する他の類似物を含む。当業者であれば、上述したアザ誘導体の他の窒素類似物を容易に想到することができ、且つこれらの類似物は、すべて本明細書に記載される専門用語に含まれるものとして確定される。

40

【0045】

分子フラグメントについて、置換基または他の形態で他の部分に結合させると記載する場合、フラグメント(例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ジベンゾフラニル基)であるか否か、或いは、分子全体(例えば、ベンゼン、ナフタレン、ジベンゾフラ

50

ン)であるか否かにより、その名称を確定できることを理解すべきである。本明細書に用いられるように、置換基の指定、或いはフラグメントの結合の異なる形態は、均等であると認められている。

【0046】

本明細書で言及される化合物において、水素原子が重水素で一部または全部置換されてもよい。他の原子、例えば炭素および窒素も、それらの他の安定した同位体で置換されてもよい。素子の効率および安定性を向上させるために、化合物において他の安定した同位体の置換が好ましい可能性がある。

【0047】

本明細書で言及される化合物において、複数置換とは、二重置換を含む、最も多くの使用可能な置換に達するまでの範囲を指す。本明細書で言及される化合物中のある置換基は、複数置換(二重置換、三重置換、四重置換などを含む)を意味すると、その置換基はその結合構造上の複数の利用可能な置換位置に存在してもよいことを意味し、複数の利用可能な置換位置にいずれも存在する当該置換基は、同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

10

【0048】

本発明において、特に断りのない限り、置換のアルキル基、置換のシクロアルキル基、置換のヘテロアルキル基、置換のアラルキル基、置換のアルコキシ基、置換のアリールオキシ基、置換のアルケニル基、置換のアルキニル基、置換のアリール基、置換のヘテロアリール基、置換のアルキルシリル基、置換のアリールシリル基、置換のアミン基、置換のアシル基、置換のカルボニル基、置換のカルボキシ基、置換のエステル基、置換のスルフィニル基、置換のスルホニル基、置換のホスホノキシ基からなる群のうちのいずれかの用語を使用すると、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アミン基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、およびホスホノキシ基のうちのいずれかの基が、重水素、ハロゲン、無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、無置換の6~30個の炭素原子を有するアリールオキシ基、無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、無置換の0~20個の炭素原子を有するアミン基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、チオ基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、およびその組合せから選択される1つまたは複数により置換され得ることを意味する。

20

30

【0049】

本明細書で言及される化合物において、隣接する置換基が結合して環を形成していてもよいように特に限定されない限り、前記化合物における隣接する置換基は結合して環を形成することができない。本明細書で言及される化合物において、隣接する置換基が結合して環を形成していてもよいことは、隣接する置換基が結合して環を形成する場合を含むとともに、隣接する置換基が結合せずに環を形成しない場合も含む。隣接する置換基が結合して環を形成していてもよい場合、形成される環は、単環または多環、および脂環、ヘテロ脂環、アリール環、またはヘテロアリール環であってもよい。このような記述において、隣接する置換基は、同一の原子に結合された置換基、互いに直接結合する炭素原子に結合された置換基、またはさらに離れた炭素原子に結合された置換基を指してもよい。好ましくは、隣接する置換基は、同一の炭素原子に結合された置換基および互いに直接結合する炭素原子に結合された置換基を指す。

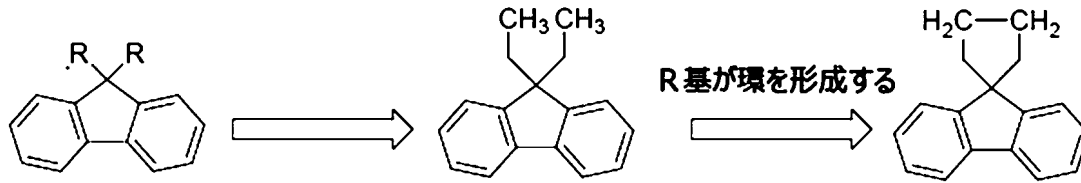
40

50

【0050】

隣接する置換基が結合して環を形成していてもよいという記述も、同一の炭素原子に結合された2つの置換基が化学結合により互いに結合して環を形成することを意味すると認められ、下記式で例示できる。

【化4】

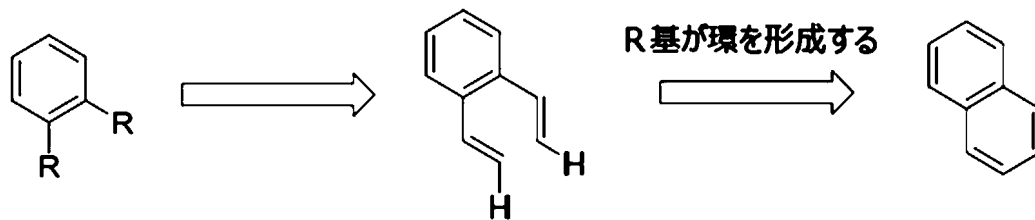


10

【0051】

隣接する置換基が結合して環を形成していてもよいという記述も、互いに直接結合する炭素原子に結合された2つ置換基が化学結合により互いに結合して環を形成することを意味すると認められ、下記式で例示できる。

【化5】

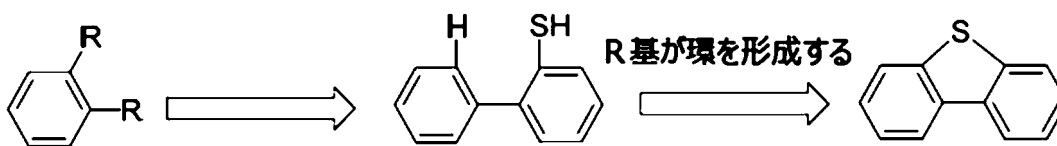


20

【0052】

また、隣接する置換基が結合して環を形成していてもよいという記述も、互いに直接結合する炭素原子に結合された2つ置換基の一方が水素を表す場合に、第2置換基は水素原子が結合された位置に結合されて環を形成することを意味すると認められている。下記式で例示する。

【化6】

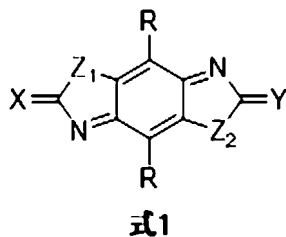


30

【0053】

本発明の一実施例によれば、式1を有する化合物を開示する。

【化7】



40

ただし、

XおよびYは、出現する毎に同一または異なってCR'、R''、NR'、O、S、またはSeから選択され、

Z₁およびZ₂は、出現する毎に同一または異なってO、S、またはSeから選択され、

50

R、R'、R''およびR'''は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

10

各Rは同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R''およびR'''のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、

隣接する置換基は、結合して環を形成していてもよい。

【0054】

本実施例において、R、R'、R''およびR'''は、出現する毎に同一または異なって前記置換基群から選択され、当業者は、式1において同時に出現する2つの同じ番号を有するある置換基（例えば、R、R'、R''、またはR'''）が、同一の置換基または異なる置換基から選択できることを明らかに確定できる。

20

【0055】

本発明の一実施例によれば、XおよびYは、出現する毎に同一または異なってCR'R''またはNR'''から選択され、R'、R''およびR'''は少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

【0056】

本発明の一実施例によれば、XおよびYは、出現する毎に同一または異なってCR'R''またはNR'''から選択され、R、R'、R''およびR'''は少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

30

【0057】

本発明の一実施例によれば、XおよびYは、出現する毎に同一または異なってO、S、またはSeから選択され、Rのうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

【0058】

本発明の一実施例によれば、XおよびYは、出現する毎に同一または異なってO、S、またはSeから選択され、Rはいずれも少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

【0059】

本発明の一実施例によれば、前記電子求引性基のハメット定数は0.05以上であり、または前記電子求引性基のハメット定数は0.3以上であり、または前記電子求引性基のハメット定数は0.5以上である。

40

【0060】

本発明に係る電子求引性基のハメットの置換基定数は0.05以上であり、好ましくは0.3以上であり、より好ましくは0.5以上であり、電子求引性が強く、化合物のLUMOエネルギーレベルを著しく低減し、電荷移動度を向上させる効果を奏することができる。

【0061】

なお、前記ハメット置換基定数は、ハメット置換基のパラ定数および/またはメタ定数であり、パラ定数およびメタ定数のうちの1つが0.05以上であれば、本発明で選択さ

50

れる基とすることができる。

【0062】

本発明の一実施例によれば、前記電子求引性基は、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、窒素複素芳香環基、またはハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、窒素複素芳香環基のうちの1つまたは複数により置換された、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、6~30個の炭素原子を有するアリール基、3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基のうちの任意の基、およびその組合せからなる群から選択される。

10

【0063】

本発明の一実施例によれば、前記電子求引性基は、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択される。

20

【0064】

本発明の一実施例によれば、

XおよびYは、出現する毎に同一または異なって、O、S、Se、および下式の構造からなる群から選択される。

R₁ は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

10

VおよびWは、出現する毎に同一または異なってCR_vR_w、NR_v、O、S、Seから選択され、

Arは、出現する毎に同一または異なって、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基または置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基から選択され、

A、Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、RvおよびRwは、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7~30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2~20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3~20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6~20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

20

30

Aは少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、且つ、前記任意の構造において、Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、RvおよびRwのうちの1つまたは複数が出現すると、そのうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基である。

【0065】

本実施例において、「*」は、前記XおよびY基の、式1中の脱水素ベンゾビスオキサゾール環、脱水素ベンゾビスチアゾール環、または脱水素ベンゾビスセレナゾール環と結合する位置を表す。

40

【0066】

本発明の一実施例によれば、ここで、R₁は、出現する毎に同一または異なって、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、ペンタフルオロフェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、テトラフルオロピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択される。

【0067】

本発明の一実施例によれば、少なくとも1つの電子求引性基を有する基は、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、ペンタフルオロフェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、テトラフルオロピリジン基

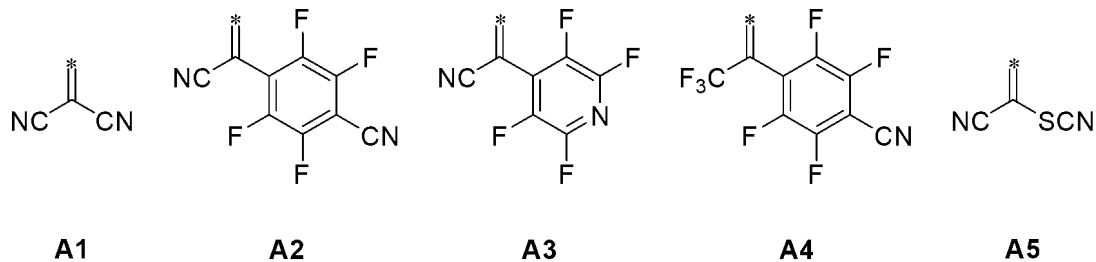
50

、ピリミジン基、トリアジン基、およびその組合せからなる群から選択される。

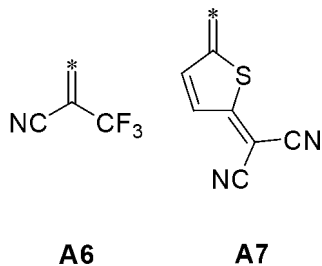
【0068】

本発明の一実施例によれば、XおよびYは、出現する毎に同一または異なって、O、S、Se、および下式の構造からなる群から選択される。

【化9】



10



20

【0069】

本実施例において、「*」は、前記XおよびY基の、式1中の脱水素ベンゾピスオキサゾール環、脱水素ベンゾピスチアゾール環、または脱水素ベンゾピスセレナゾール環と結合する位置を表す。

【0070】

本発明の一実施例によれば、Rは、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、無置換の1~20個の炭素原子を有するアルキル基、無置換の3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、無置換の1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、無置換の2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、無置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、無置換の3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、およびハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ポリル基、スルフィニル基、スルホニル基およびホスホノキシ基のうちの一つまたは複数の基により置換された、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、3~20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、2~20個の炭素原子を有するアルケニル基、6~30個の炭素原子を有するアリール基、3~30個の炭素原子を有するヘテロアリール基のうちいずれかの基、およびその組合せからなる群から選択される。

30

40

【0071】

本発明の一実施例によれば、Rは、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、メチル、イソプロピル、NO₂、SO₂CH₃、SCF₃、C₂F₅、OC₂F₅、OC₂H₃、ジフェニルメチルシリル基、フェニル基、メトキシフェニル基、p-メチルフェニル、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ピフェニル基、ポリフルオロフェニル基、ジフルオロピリジン基、ニトロフェニル基、ジメチルチアゾール基、CNおよびCF₃のうちの一つまたは複数により置換されたビニル基、CNまたはCF₃のうちの一つにより置換されたエチニル基、ジメチルホスホノキシ基、ジフェニルホスホノキシ基、F、CF₃、OCF₃、SF₅、SO₂CF₃、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、トリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビス(トリフルオロメチル)

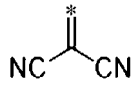
50

フェニル基、ビス(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-シアノテトラフルオロフェニル基、F、CNおよびCF₃のうちの一つまたは複数により置換されたフェニル基またはビフェニル基、テトラフルオロピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基、ジフェニルボリル基、オキサボロンアントラニル基、およびその組合せからなる群から選択される。

【0072】

本発明の一実施例によれば、前記XおよびYは、下式の構造で表される。

【化10】

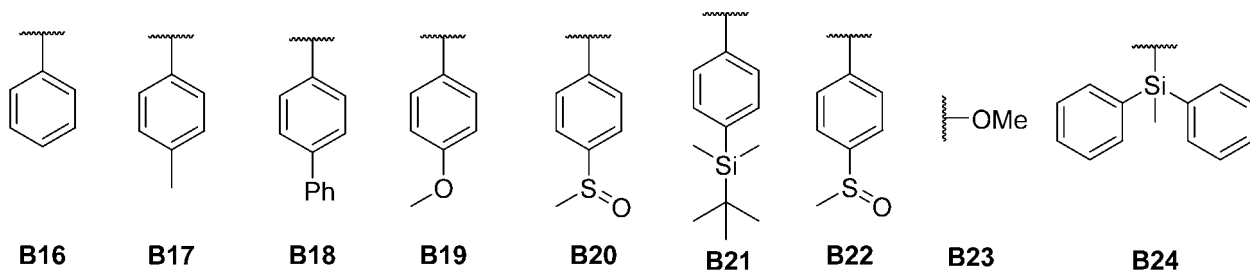
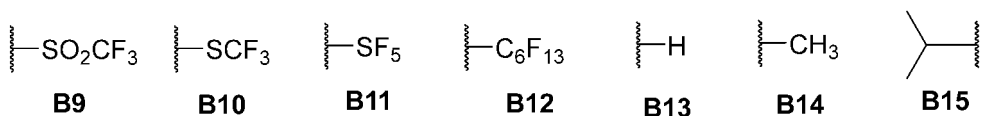
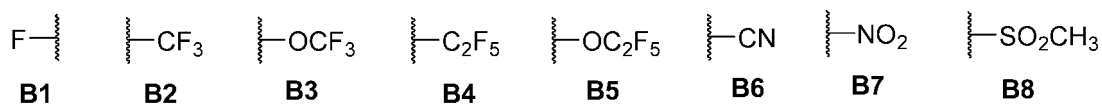


10

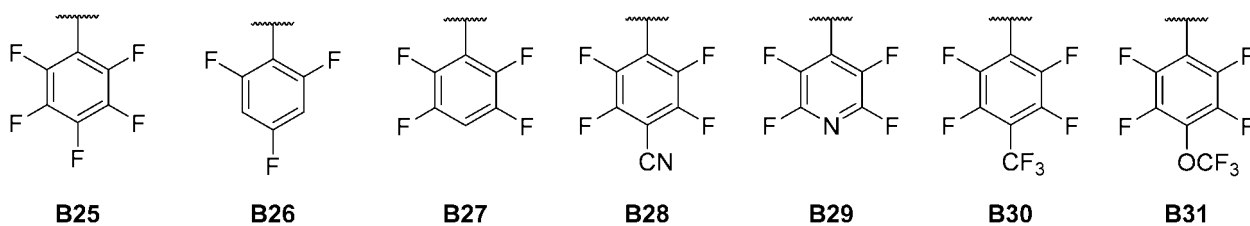
【0073】

本発明の一実施例によれば、Rは、出現する毎に同一または異なって、下式の構造からなる群から選択される。

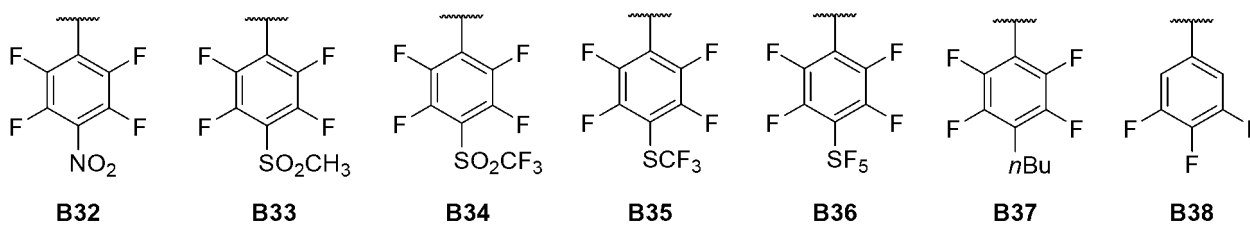
【化 1 1】



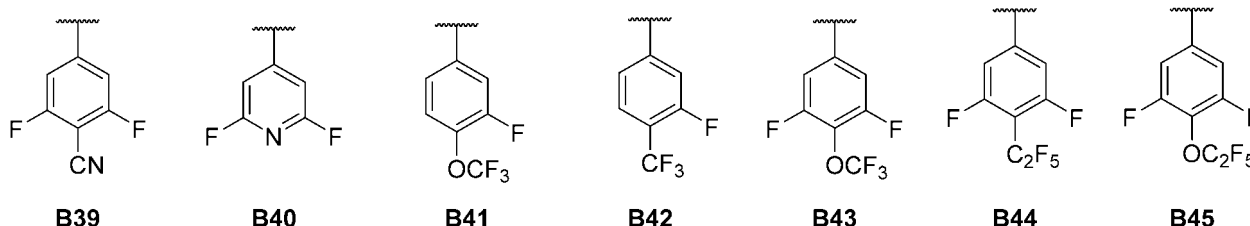
10



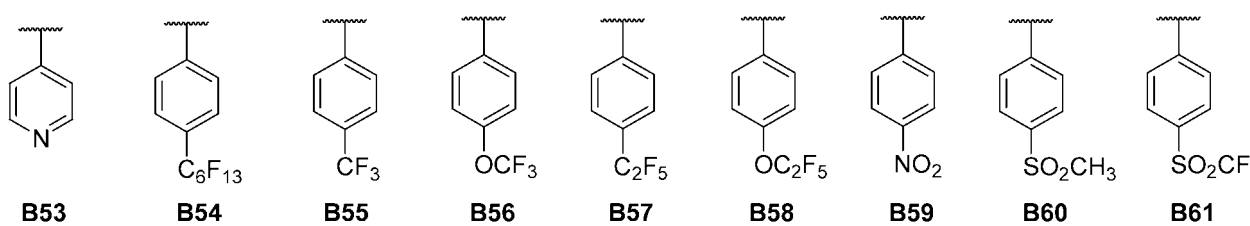
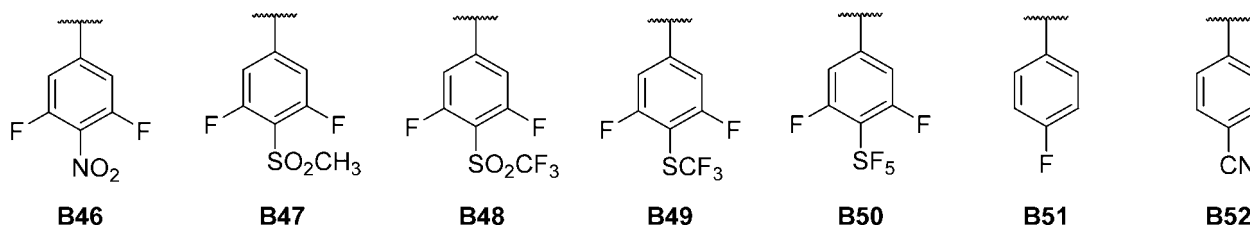
20



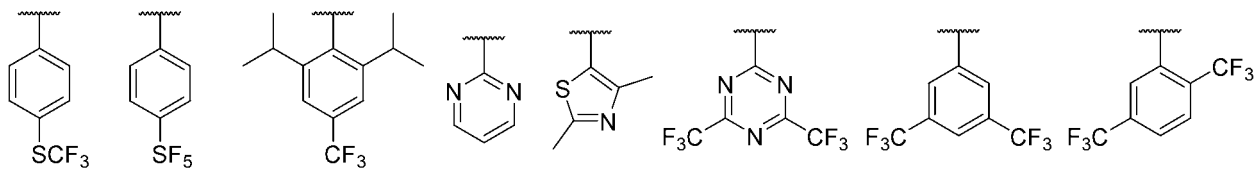
30



40



【化 1 2】



B62

B63

B64

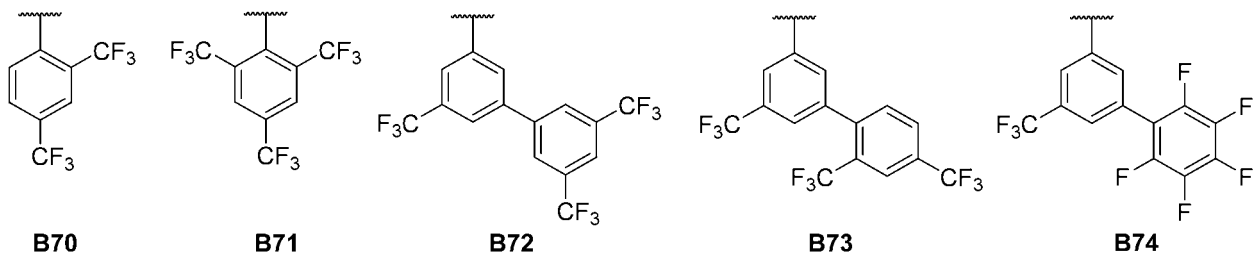
B65

B66

B67

B68

B69



B70

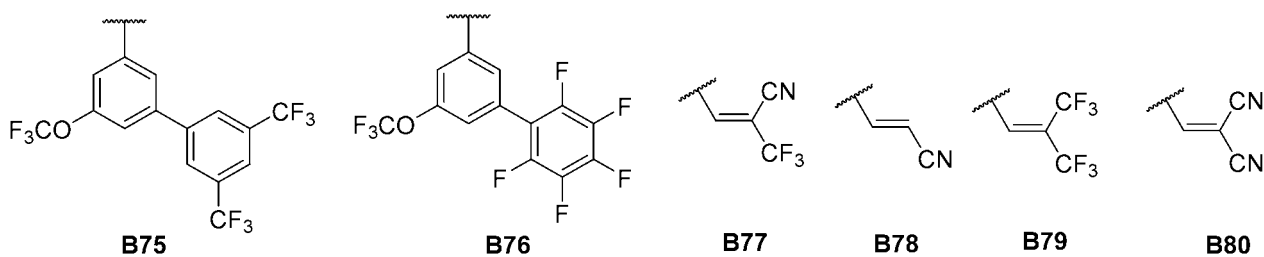
B71

B72

B73

B74

10



B75

B76

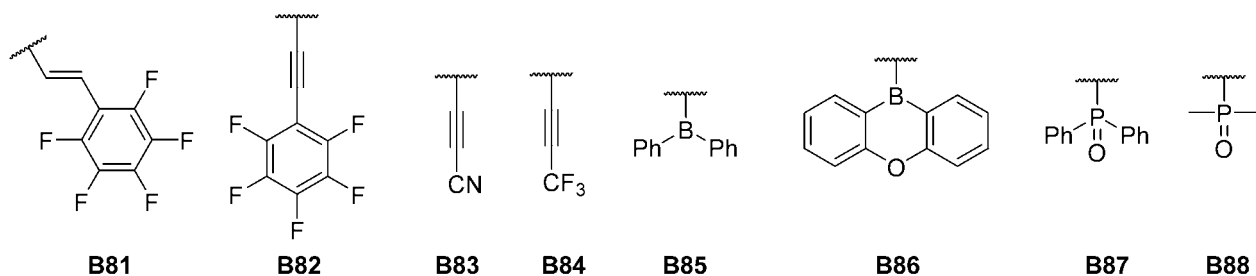
B77

B78

B79

B80

20



B81

B82

B83

B84

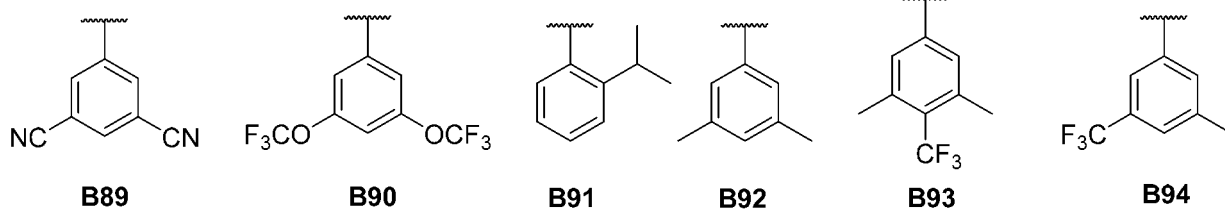
B85

B86

B87

B88

30



B89

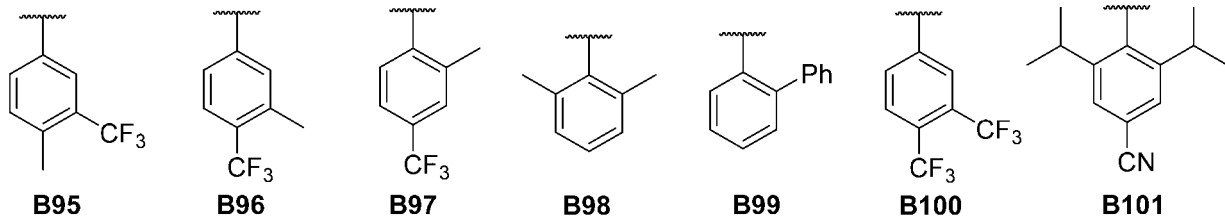
B90

B91

B92

B93

B94



B95

B96

B97

B98

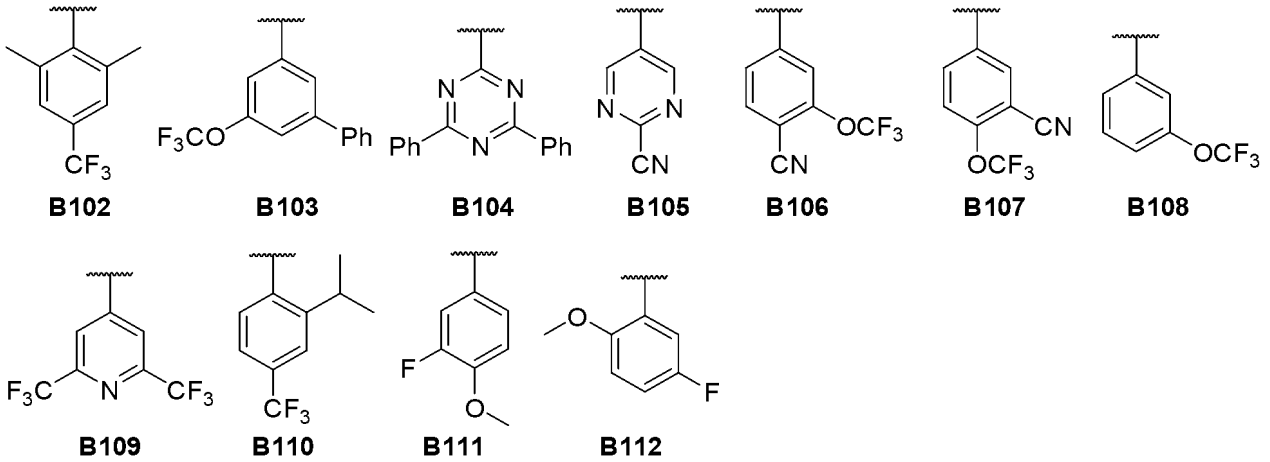
B99

B100

B101

40

【化 1 3】



10

【0074】

本実施例において、「*」は、前記 R 基の、式 1 中の脱水素ベンゾビスオキサゾール環、脱水素ベンゾビスチアゾール環、または脱水素ベンゾビスセレナゾール環と結合する位置を表す。

【0075】

本発明の一実施例によれば、R は、出現する毎に同一または異なって、B 1 ~ B 8 8 からなる群から選択される。B 1 ~ B 8 8 の具体的な構造は前記実施例を参照する。

20

【0076】

本発明の一実施例によれば、ここで、1 つの式 1 で表される化合物において、2 つの R が同じである。

【0077】

本発明の一実施例によれば、ここで、前記化合物は、化合物 1 ~ 化合物 1 3 5 6 からなる群から選択され、化合物 1 ~ 化合物 1 3 5 6 の具体的な構造は請求項 1 1 を参照する。

【0078】

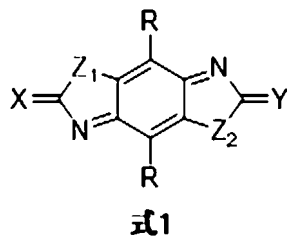
本発明の一実施例によれば、ここで、前記化合物は、化合物 1 ~ 化合物 1 4 2 8 からなる群から選択され、化合物 1 ~ 化合物 1 4 2 8 の具体的な構造は請求項 1 1 を参照する。

30

【0079】

本発明の一実施例によれば、陽極と、陰極と、式 1 を有する化合物を含む、前記陽極と陰極との間に設けられた有機層と、を備えるエレクトロルミネセント素子をさらに開示する。

【化 1 4】



40

ただし、

X および Y は、出現する毎に同一または異なって C R ' ' R ' ' '、N R '、O、S、または S e から選択され、

Z₁ および Z₂ は、出現する毎に同一または異なって O、S、または S e から選択され、

R、R'、R'' および R''' は、出現する毎に同一または異なって、水素、重水素、ハロゲン、ニトロソ、ニトロ、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基

50

、シアノ基、イソシアノ基、SCN、OCN、SF₅、ボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホノキシ基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換もしくは無置換の3～20個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するヘテロアルキル基、置換もしくは無置換の7～30個の炭素原子数を有するアラルキル基、置換もしくは無置換の1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルケニル基、置換もしくは無置換の2～20個の炭素原子を有するアルキニル基、置換もしくは無置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは無置換の3～30個の炭素原子を有するヘテロアリール基、置換もしくは無置換の3～20個の炭素原子を有するアルキルシリル基、置換もしくは無置換の6～20個の炭素原子を有するアリールシリル基、およびその組合せからなる群から選択され、

各Rは同一でも異なってもよく、且つ、R、R'、R''およびR'''のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの電子求引性基を有する基であり、

隣接する置換基は、結合して環を形成していてもよい。

【0080】

本発明の一実施例によれば、前記素子において、前記有機層は正孔注入層であり、且つ、前記正孔注入層は前記化合物により単独で形成される。

【0081】

本発明の一実施例によれば、前記素子において、前記有機層は、ドーピングを含む前記化合物により形成される正孔注入層であり、前記ドーピングは、少なくとも1種の正孔輸送材料を含み、前記正孔輸送材料は、トリアリールアミン単位を有する化合物、スピロビフルオレン化合物、ペンタセン化合物、オリゴチオフエン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニル化合物、オリゴフルオレン化合物、ポルフィリン錯体または金属フタロシアニン錯体を含み、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10000：1～1：10000である。

【0082】

本発明の一実施例によれば、前記正孔注入層において、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10：1～1：100である。

【0083】

本発明の一実施例によれば、前記エレクトロルミネセント素子は、陽極と陰極との間に積層された複数の層を含み、前記層は第1発光層および第2発光層を含み、第1層は第1発光層を含み、第2層は第2発光層を含み、電荷発生層は第1層と第2層との間に設けられ、電荷発生層はp型電荷発生層およびn型電荷発生層を含み、前記式1を有する化合物を含む有機層はp型電荷発生層である。

【0084】

本発明の一実施例によれば、前記p型電荷発生層は少なくとも1種の正孔輸送材料をさらに含み、前記p型電荷発生層は、前記化合物を前記少なくとも1種の正孔輸送材料にドーピングすることにより形成され、前記正孔輸送材料は、トリアリールアミン単位を有する化合物、スピロビフルオレン化合物、ペンタセン化合物、オリゴチオフエン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニル化合物、オリゴフルオレン化合物、ポルフィリン錯体または金属フタロシアニン錯体を含み、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10000：1～1：10000である。

【0085】

本発明の一実施例によれば、前記p型電荷発生層において、前記化合物と前記正孔輸送材料とのドーピングのモル比は、10：1～1：100である。

【0086】

本発明の一実施例によれば、前記電荷発生層は、p型電荷発生層とn型電荷発生層との間に設けられた緩衝層をさらに含み、前記緩衝層は前記化合物を含む。

【0087】

10

20

30

40

50

本発明の別の実施例によれば、式 1 で表される化合物を含む化合物の処方をさらに開示する。前記化合物の具体的な構造は、前記いずれかの実施例に示すとおりである。

【0088】

〔他の材料との組合せ〕

本発明に記載される有機発光素子に用いられる特定層の材料は、素子に存在する各種の他の材料と組み合わせて使用できる。これらの材料の組合せについて、米国特許出願公開第 2016/0359122 号明細書（特許文献 11）の [0132] ~ [0161] 段落において詳細に記載されており、その内容を全て本明細書に援用する。記載または言及された材料は、本明細書に開示される化合物と組み合わせて使用可能な材料の非限定的な実例であり、且つ当業者にとっては、文献を容易に参照して組み合わせて使用可能な他の材料を識別できる。

10

【0089】

本明細書において、有機発光素子に用いられる具体的な層の材料は、前記素子に存在する多種の他の材料と組み合わせて使用できると記載されている。例示的には、本明細書において開示される化合物は、多種のホスト、輸送層、ブロック層、注入層、電極および他の存在可能な層と組み合わせて使用できる。これらの材料の組合せは、米国特許出願公開第 2015/0349273 号明細書（特許文献 12）の [0080] ~ [0101] 段落において詳細に記載されており、その内容を全て本明細書に援用する。記載または言及された材料は、本明細書に開示される化合物と組み合わせて使用可能な材料の非限定的な実例であり、且つ当業者にとっては、文献を容易に参照して組み合わせて使用可能な他の材料を識別できる。

20

【0090】

材料合成の実施例において、説明しない限り、すべての反応が窒素の保護で行われる。すべての反応溶剤は、無水であり、且つ市販品由来のまま使用される。合成される生成物に対して、本分野通常の種類または多種の機器（Bruker 製の核磁気共鳴装置、島津製作所製の液体クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー/質量分析計、気体クロマトグラフィー/質量分析計、示差熱走査熱量装置、上海稜光技術製の蛍光分光光度計、武漢科思特製の電気化学作業ステーション、安徽貝意克製の昇華装置などを含むがそれに限定されず）を用いて、当業者にとって熟知の方法で構造確認と特性テストを行った。素子の実施例において、素子の特性に対しても、本分野通常の種類（Angstrom Engineering 製の蒸着機、蘇州弗士達製の光学テストシステム、耐用年数テストシステム、北京量拓製のエリプソメーターなどを含むがそれに限定されず）を用いて、当業者にとって熟知の方法でテストを行った。当業者は上述した機器の使用、テスト方法などの関連内容を知っているため、サンプルの固有データを確実に、影響を受けずに取得できるため、上記関連内容を本明細書において繰り返し説明はしない。

30

【実施例】

【0091】

〔材料合成の実施例〕

本発明の化合物の調製方法は限定されず、下記化合物を典型的で非限定的な例とし、その合成経路および調製方法は以下のとおりである。

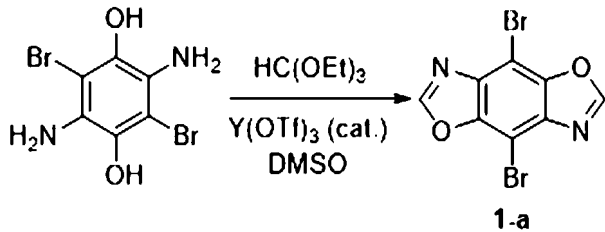
40

【0092】

合成実施例 1：化合物 56 の合成

ステップ 1：[中間体 1 - a] の合成

【化 1 5】



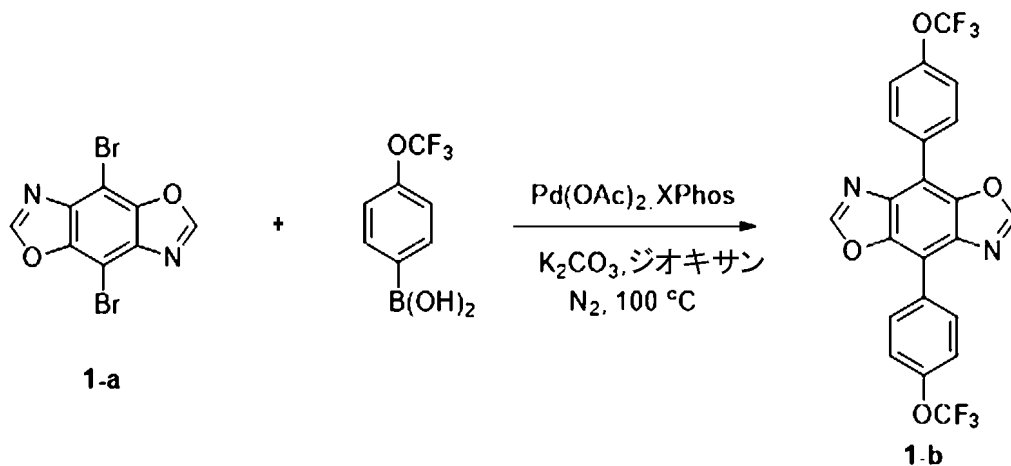
500 mL の三口フラスコに DMSO (150 mL) を加え、窒素を 30 分間バブリングし、HC(OEt)₃ (22.2 g、150 mmol)、Y(OTf)₃ (2.15 g、4 mmol) を順に加え、5 分間バブリングし続け、2,5-ジアミノ-3,6-ジブロモベンゼン-1,4-ビスフェノール (8.94 g、30 mmol) を加え、60 まで昇温し、20 分間後に、溶液が茶色またはカーキ色になり、一晚攪拌した。反応が終了した後、その中に DCM/PE (1:1、500 mL) を加え、濾過して固体を回収し、アセトンで洗浄し、濾過してオフホワイトの固体 1-a (7.2 g、収率 75%) を得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) = 9.03 (s, 2H)。

10

【0093】

ステップ 2 : [中間体 1 - b] の合成

【化 1 6】



20

30

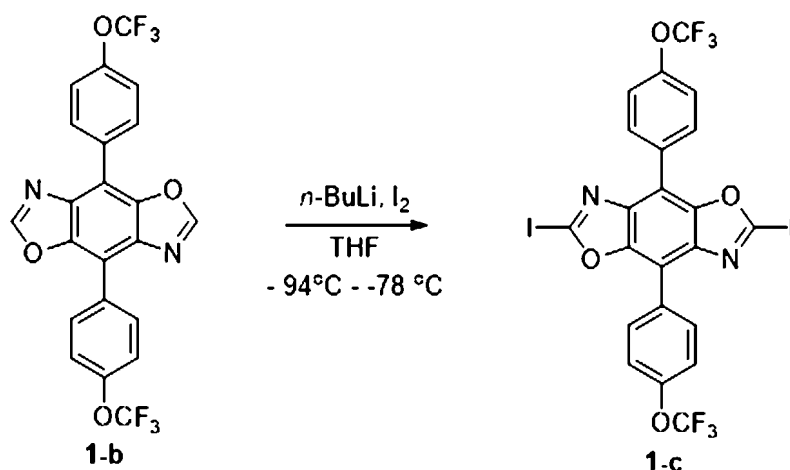
250 mL の二口フラスコにジオキサソラン (50 mL) を加え、窒素を 15 分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (225 mg、10 mol%、1.0 mmol) および XPhos (1.0 g、2.1 mmol) を加え、10 分間攪拌し続けた後、1-a (3.18 g、10 mmol)、p-トリフロメトキシベンゼンボロン酸 (8.24 g、40 mmol)、炭酸カリウム (8.34 g、60 mmol) を順に加えた。110 まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 1-b (4.36 g、収率 91%) を得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) = 9.00 (s, 2H), 8.33 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.63 (d, J = 8.8 Hz, 4H)。

40

【0094】

ステップ 3 : [中間体 1 - c] の合成

【化 17】



10

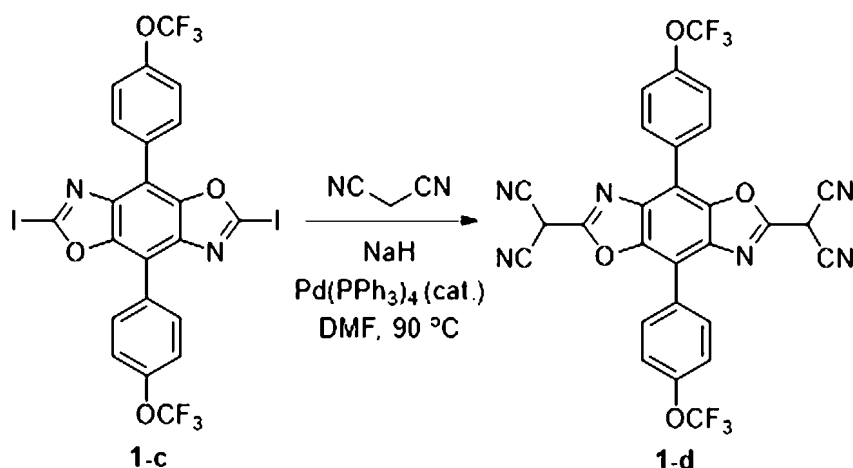
窒素雰囲気中、中間体 1 - b (4.36 g、9.1 mmol) を THF (114 mL、0.08 M) に加え、 -94°C (アセトン/液体窒素冷却浴) まで降温し、*n*-ブチルリチウム (13.8 mL、20.93 mmol、1.6 M の *n*-ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 1 h 保持した後、 -78°C (アセトン/ドライアイス冷却浴) まで徐々に昇温して 8 h 反応させた。単体ヨウ素 (6.93 g、27.3 mmol) の THF 溶液 (15 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (PE : DCM = 3 : 1 ~ 1 : 1) により精製し、白色固体の生成物 1 - c (4.0 g、収率 60%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) = 8.16 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H), 7.62 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H)。

20

【0095】

ステップ 4 : [中間体 1 - d] の合成

【化 18】



30

40

窒素雰囲気中、マロノニトリル (2.78 g、42 mmol) を無水 DMF (70 mL) に加え、 0°C で NaH (1.67 g、42 mmol、含有量 60%) を数回に分けて加え、 0°C で 10 分間攪拌し、室温で 20 分間攪拌した後、1 - c (5.08 g、7 mmol) および $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.62 g、1.4 mmol) を加え、 90°C まで昇温して 24 ~ 36 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で $\text{pH} < 1$ となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、黄色固体を 4.38 g 得た。その後、ジクロロメタンで連続的に 2 回洗浄し、濾過し、黄色固体 1 - d (4.2 g、収率 98%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) = 8.08 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H),

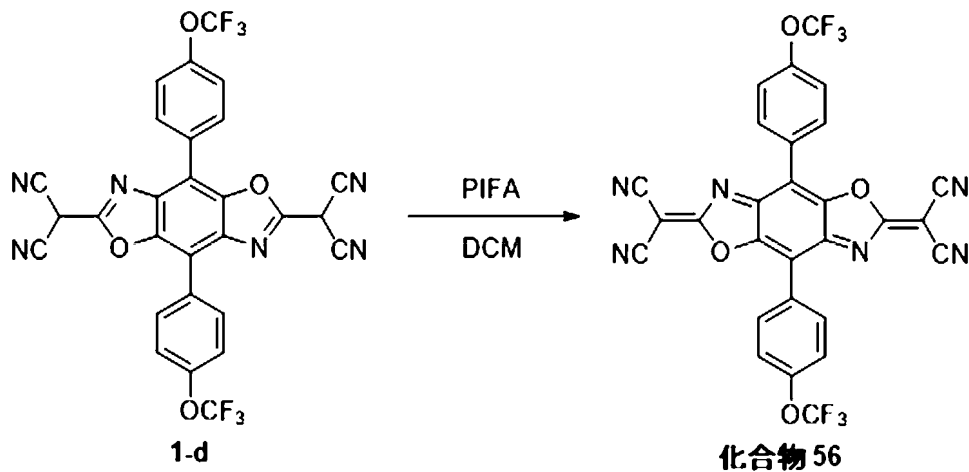
50

7.56 (d, J = 8.8 Hz, 4H)。

【0096】

ステップ5：化合物56の合成

【化19】



10

窒素雰囲気、1-d (3.04 g, 5 mmol) を DCM (150 mL) に加え、0
 まで降温し、PIFA (6.45 g, 15 mmol) をバッチで加え、室温で3日間攪
 拌し、溶液が紫黒色となった。反応液に n-ヘキサン (450 mL) を加え、10分間攪
 拌した後、濾過し、黒緑色固体を得た。それぞれ (DCM / PE = 2 : 1 ~ 1 : 1) を用
 いて2回洗浄し、最後に、黒緑色固体の化合物56 (2.5 g, 収率83%) を得た。¹H
 NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 8.30 (d, J = 8.4 Hz, 4H)
), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 4H)。

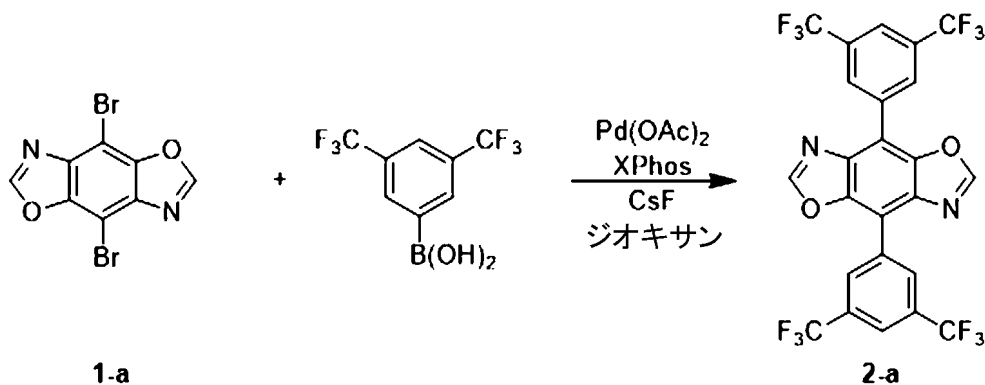
20

【0097】

合成実施例2：化合物68の合成

ステップ1：[中間体2-a]の合成

【化20】



30

250 mL の二口フラスコにジオキサン (80 mL) を加え、窒素を15分間バブリ
 ングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (360 mg, 1.6 mmol) および XPhos
 (1.53 g, 3.2 mmol) を加え、10分間攪拌し続けた後、1-a (4.1 g,
 13 mmol)、3,5-ジ(トリフルオロメチル)ベンゼンボロン酸 (14.0 g,
 54 mmol)、フッ化セシウム (9.12 g, 60 mmol) を順に加えた。110
 まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライト
 で濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより
 分離し、白色固体 2-a (6.7 g, 収率88%) を得た。¹H NMR (400 MHz,
 CDCl₃) = 8.87 (s, 4H), 8.41 (s, 2H), 8.00 (s, 2H)
)。

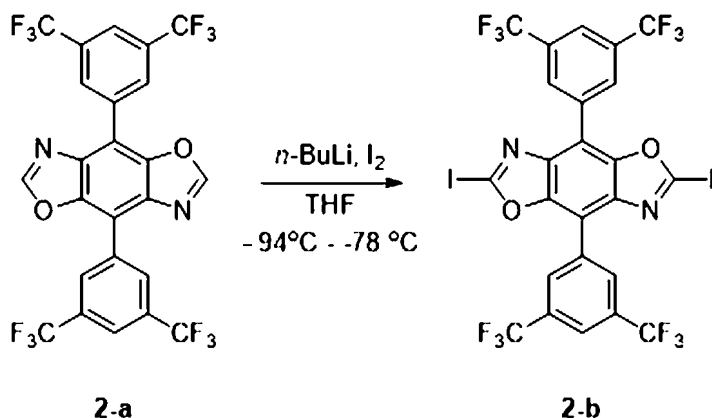
40

50

【 0 0 9 8 】

ステップ 2 : [中間体 2 - b] の合成

【 化 2 1 】



10

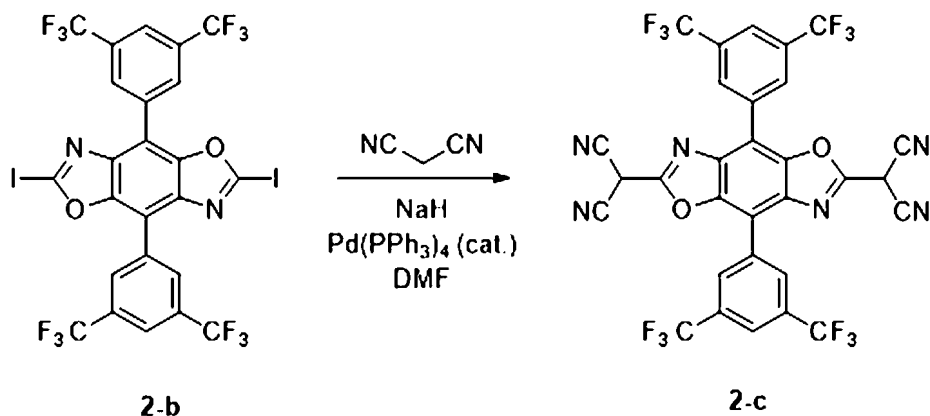
窒素雰囲気中、2 - a (6 . 2 g、10 . 6 mmol) を THF (212 mL、0 . 05 M) に加え、 -94°C (アセトン / 液体窒素冷却浴) まで降温し、*n*-ブチルリチウム (15 . 2 mL、24 . 4 mmol、1 . 6 M の *n*-ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 1 h 保持した後、 -78°C (アセトン / ドライアイス冷却浴) まで徐々に昇温して 8 h 反応させた。単体ヨウ素 (8 . 07 g、31 . 8 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (PE : DCM = 6 : 1 ~ 2 : 1) により精製し、白色固体の生成物 2 - b (4 . 7 g、収率 53%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) = 8 . 69 (s, 4 H), 8 . 01 (s, 2 H)。

20

【 0 0 9 9 】

ステップ 3 : [中間体 2 - c] の合成

【 化 2 2 】



30

窒素雰囲気中、マロノニトリル (1 . 56 g、23 . 7 mmol) を無水 DMF (55 mL、0 . 1 M) に加え、 0°C で NaH (948 mg、23 . 7 mmol、含有量 60%) を数回に分けて加え、 0°C で 10 分間攪拌し、室温で 20 分間攪拌した後、2 - b (3 . 3 g、3 . 95 mmol) および $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (456 mg、0 . 39 mmol) を加え、 90°C まで昇温して 24 ~ 36 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で $\text{pH} < 1$ となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、黄色固体を 2 . 98 g 得た。その後、溶剤 (DCM / PE = 2 : 1、200 mL) を用いて連続的に 2 回洗浄し、濾過し、黄色固体 2 - c (2 . 81 g、収率 99%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, アセトン- d_6) = 8 . 57 (s, 4 H), 8 . 33 (s, 2 H)。

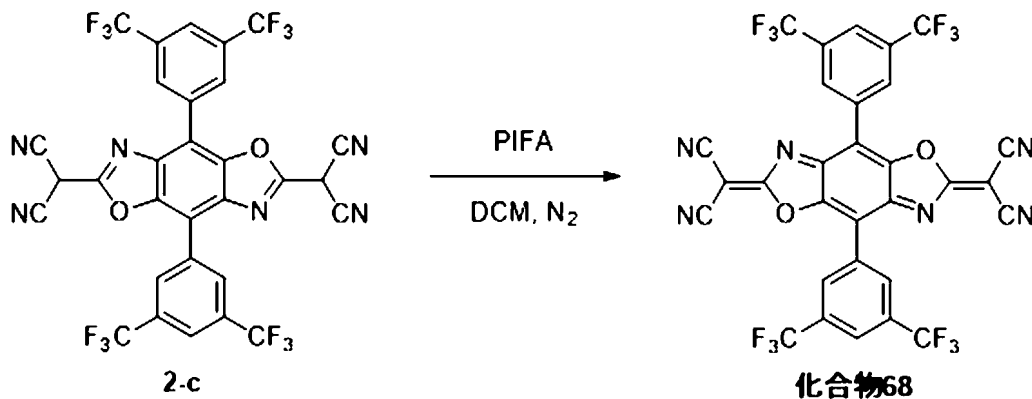
40

【 0 1 0 0 】

50

ステップ 4 : 化合物 68 の合成

【化 2 3】



10

窒素雰囲気中、2-c (2.85 g、4.0 mmol) を 3 部 (0.95 g / 部) 分けて 3 つの二口フラスコに入れ、それぞれ DCM (200 mL) を加え、0 °C まで降温した後、PIFA (1.73 g、4.0 mmol) をバッチでそれぞれ加え、室温で 3 日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。その後、3 本の溶液を 1 L の一口フラスコに入れ、溶液を 50 mL 程度までスピンドライし、その中に n-ヘキサン (450 mL) を加え、10 分間攪拌した後、濾過し、黒緑色固体を得た。それぞれ (DCM / PE = 2 : 1、200 mL) を用いて 2 回洗浄し、最後に、黒緑色固体の化合物 68 (2.4 g、収率 85%) を得た。¹H NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 8.86 (s, 4H), 8.37 (s, 2H)。

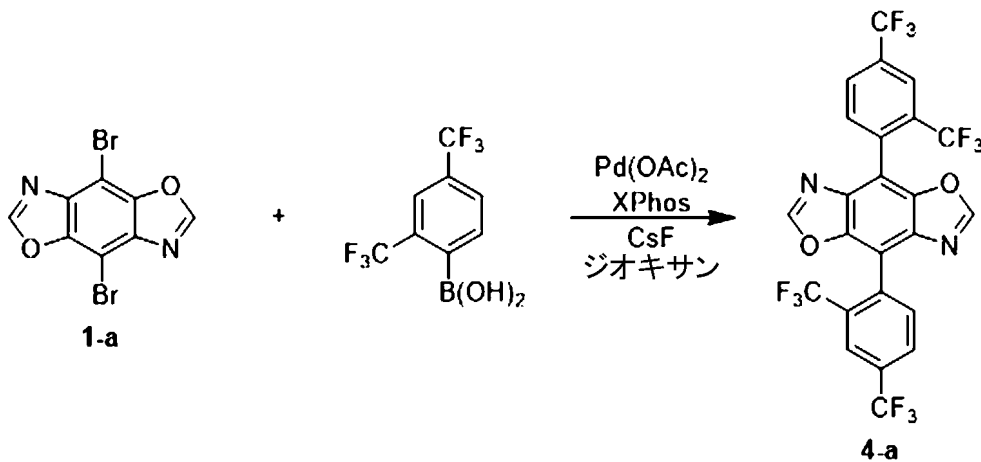
20

【0101】

合成実施例 3 : 化合物 70 の合成

ステップ 1 : [中間体 4 - a] の合成

【化 2 4】



30

250 mL の二口フラスコにジオキサン (80 mL) を加え、窒素を 15 分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (360 mg、1.6 mmol) および XPhos (1.53 g、3.2 mmol) を加え、10 分間攪拌し続けた後、1-a (4.1 g、13 mmol)、2,4-ジ(トリフルオロメチル)ベンゼンボロン酸 (14.0 g、54 mmol)、フッ化セシウム (9.12 g、60 mmol) を順に加え、110 °C まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 4-a (6.83 g、収率 90%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) = 8.19 (s, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.02 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 2H)。

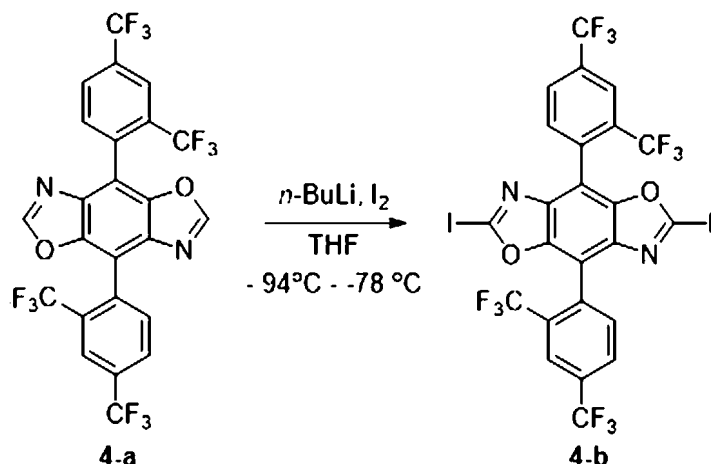
40

50

【 0 1 0 2 】

ステップ 2 : [中間体 4 - b] の合成

【 化 2 5 】



10

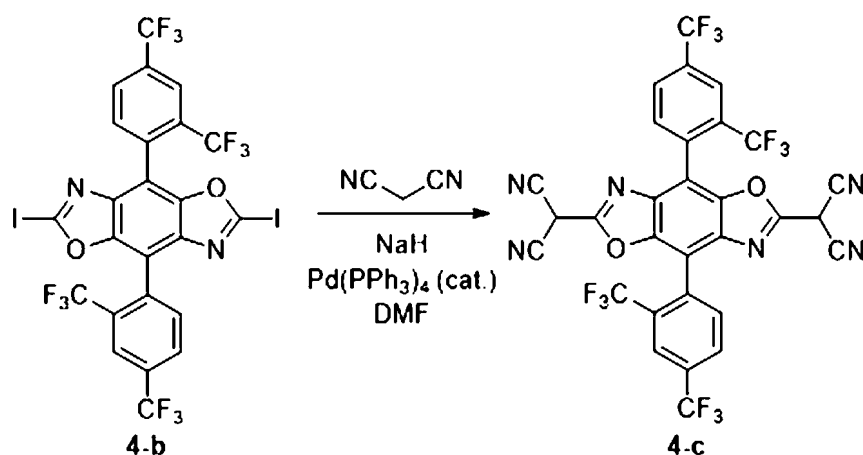
20

窒素雰囲気中、4 - a (6 . 4 g 、 1 1 m m o l) を T H F (1 5 0 m L) に加え、 -94°C (アセトン / 液体窒素冷却浴) まで降温し、*n* - ブチルリチウム (1 5 . 8 m L 、 2 5 . 3 m m o l 、 1 . 6 M の *n* - ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 1 h 保持した後、 -78°C (アセトン / ドライアイス冷却浴) まで徐々に昇温して 8 h 反応させた。単体ヨウ素 (8 . 4 g 、 3 3 m m o l) の T H F 溶液 (2 0 m L) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウムの水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (P E : D C M = 1 0 : 1 ~ 2 : 1) により精製し、白色固体の生成物 4 - b (6 . 8 9 g 、 収率 7 5 %) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (4 0 0 M H z , CDCl_3) = 8 . 1 6 (s , 2 H) , 8 . 0 1 (d , $J = 7 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 7 . 7 3 (d , $J = 7 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) 。

【 0 1 0 3 】

ステップ 3 : [中間体 4 - c] の合成

【 化 2 6 】



30

40

窒素雰囲気中、マロノニトリル (2 . 1 4 g 、 3 2 m m o l) を無水 D M F (6 0 m L) に加え、 0°C で NaH (1 . 4 0 g 、 3 5 m m o l 、 含有量 6 0 %) を数回に分けて加え、 0°C で 1 0 分間攪拌し、室温で 2 0 分間攪拌した後、4 - b (4 . 5 1 g 、 5 . 4 m m o l) および $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1 . 1 5 g 、 1 . 0 m m o l) を加え、 90°C まで昇温して 2 4 ~ 3 6 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で $\text{pH} < 1$ となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、黄色固体を 2 . 9 8 g 得た。その後、ジクロロメタ

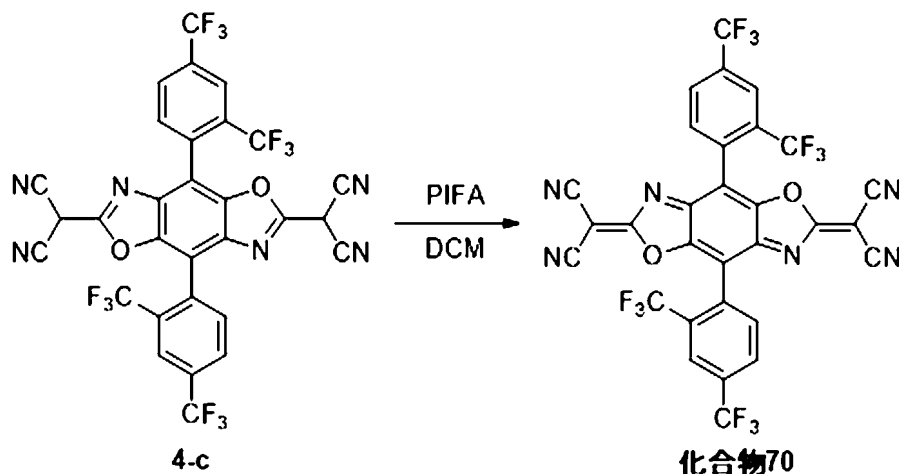
50

ンで連続的に2回洗浄し、濾過し、黄色固体4-c (2.92 g、収率76%)を得た。
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, アセトン- d_6) = 8.35 (m, 4H), 8.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H)。

【0104】

ステップ4：化合物70の合成

【化27】



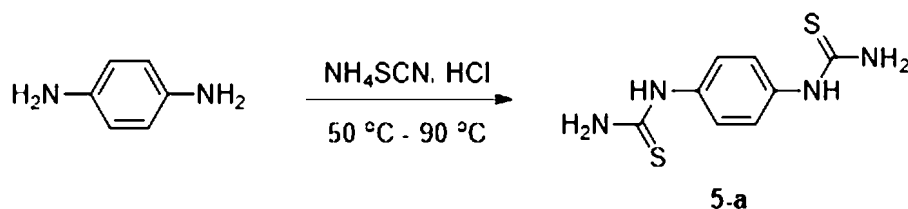
窒素雰囲気中、4-c (2.92 g、4.1 mmol) を3部 (1 g / 部) 分けて3つの二口フラスコに入れ、それぞれDCM (100 mL) を加え、0 °C まで降温した後、PIFA (1.8 g、4.2 mmol) をバッチでそれぞれ加え、室温で3日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。その後、3本の溶液を1 L の一口フラスコに入れ、溶液を50 mL 程度まで濃縮し、その中にn-ヘキサン (450 mL) を加え、10分間攪拌した後、濾過し、紫色固体を得た。それぞれ (DCM / PE = 2 : 1、200 mL) を用いて2回洗浄し、最後に、紫色固体化合物70 (2.0 g、収率70%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) = 8.22 (s, 2H), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 2H)。

【0105】

合成実施例4：化合物101の合成

ステップ1：[中間体5-a]の合成

【化28】



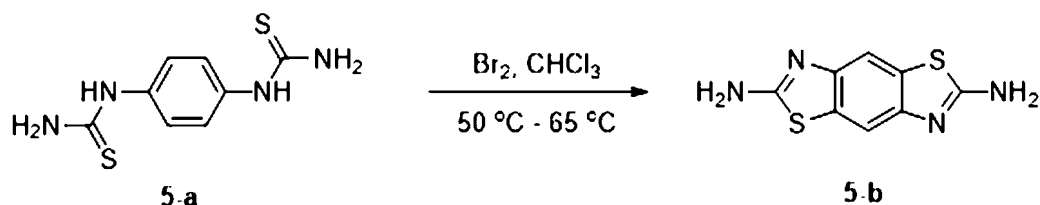
500 mL の二口フラスコに蒸留水 (50 mL) を加え、1,4-フェニレンジアミン (17.0 g、157 mmol) および塩酸 (30.7 mL、125 mmol) を加え、50 °C まで昇温し、 NH_4SCN (48.4 g、636 mmol) を加え、90 °C まで昇温し続け、24 h 攪拌した。反応が終了した後、降温して濾過し、エタノールで洗浄した後、濾過し、灰色固体の化合物5-a (31.5 g、収率90%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) = 9.69 (s, 2H), 7.32 (s, 4H)。

【0106】

ステップ2：[中間体5-b]の合成

ステップ3：[中間体5-c]の合成

【化29】

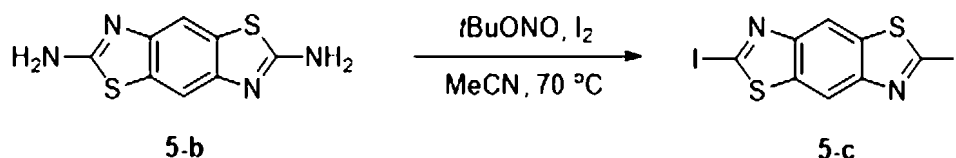


500 mL の三口フラスコに、化合物 5 - a (15 g、66.5 mmol) およびクロロホルム (100 mL) を順に加え、50 まで昇温し、臭素 (8 mL、30.9 mmol) のクロロホルム (100 mL) 溶液を非常にゆっくりと滴下し、滴下し終わった後、24 ~ 36 h 還流した。反応が終了した後、0 まで降温し、濾過し、濾過ケーキをクロロホルムで3回洗浄した。固体を回収し、飽和チオ硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、濾過して固体を回収した後、メタノールおよびジクロロメタンでそれぞれ洗浄し、濾過し、茶色固体 5 - b (12.5 g、収率 83%) を得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) = 8.56 (bs, 4H), 7.83 (s, 2H)。

【0107】

ステップ 3 : [中間体 5 - c] の合成

【化30】

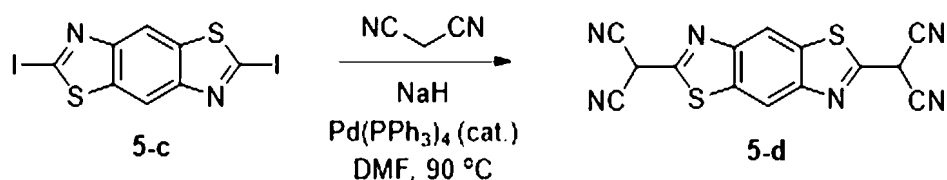


1 L の三口フラスコにアセトニトリル (500 mL) を加え、窒素を 20 分間バブリングした後、化合物 5 - b (11 g、50 mmol)、ヨウ素 (76 g、300 mmol) および tBuONO (20.6 g、200 mmol) を順に加え、70 で 24 h 反応させた。反応が終了した後、降温し、アセトニトリルを減圧下で留去し、200 mL のジクロロメタンを加え、濾過し、石油エーテルで洗浄し、赤レンガ色の固体 5 - c (11 g、収率 50%) を得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO - d₆) = 8.74 (s, 2H)。

【0108】

ステップ 4 : [中間体 5 - d] の合成

【化31】



窒素雰囲気、マロノニトリル (5.35 g、81 mmol) を無水 DMF (135 mL) に加え、0 で NaH (3.24 g、81 mmol、含有量 60%) を数回に分けて加え、0 で 10 分間攪拌し、室温で 20 分間攪拌した後、化合物 5 - c (6.08 g、13.5 mmol) および Pd (PPh₃)₃ (3.12 g、2.7 mmol) を加え、90 まで昇温して 24 ~ 36 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で pH < 1 となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の茶色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、茶色固体を 4.2 g 得た。その後、ジクロロメタンで連続的に 2 回洗浄し、濾過し、茶色固体 5 - d (4.02 g、収率 93%) を得た。LCMS (ESI) : m/z 319 [M - H]⁻。

【0109】

ステップ 5 : 化合物 101 の合成

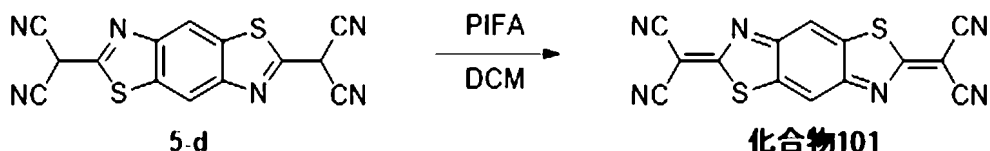
10

20

30

40

【化32】



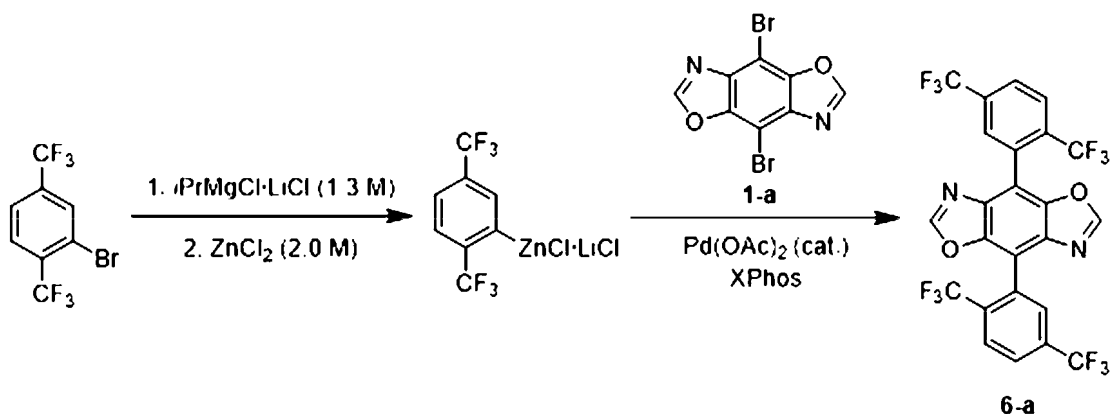
窒素雰囲気中、化合物 5 - d (3 . 2 0 g 、 1 0 m m o l) を D C M (1 L) に加え、0℃まで降温し、P I F A (1 2 . 9 g 、 3 0 m m o l) をバッチで加え、室温で3日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。反応が終了した後、溶液を100 mL程度までスピンドライし、その後、反応液に n - ヘキサン (4 5 0 m L) を加え、10分間攪拌して濾過し、紫黒色固体を得た。ジクロロメタンで2回洗浄し、紫黒色固体の化合物 1 0 1 (3 . 0 g 、 収率 9 4 %) を得た。LCMS (ESI) : m / z 317 [M - H]⁻。

【0110】

合成実施例 5 : 化合物 6 9 の合成

ステップ 1 : [中間体 6 - a] の合成

【化33】

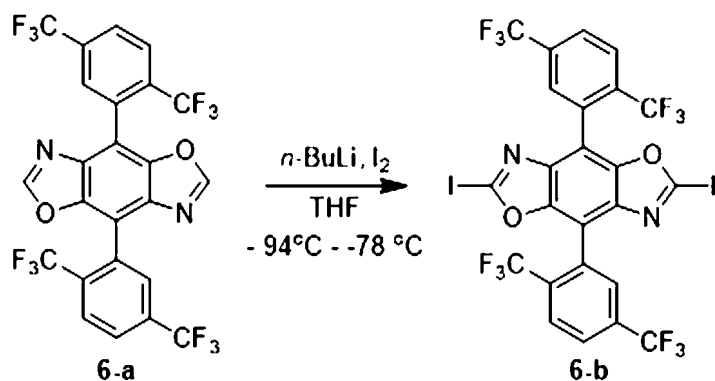


250 mL の二つ口フラスコに、窒素雰囲気中、2,5 - ジ (トリフルオロメチル) ブロモベンゼン (1 8 . 5 g 、 6 3 m m o l) および超乾燥テトラヒドロフラン (1 0 0 m L) を加え、- 7 8 ℃ まで降温し、イソプロピル塩化マグネシウム塩化リチウム溶液 (5 4 m L 、 6 9 m m o l 、 1 . 3 M のテトラヒドロフラン溶液) をゆっくりと滴下し、滴下し終わった後、- 7 8 ℃ で 1 h 反応させ、その後、室温に移して 4 h 反応させた。室温で Z n C l ₂ (3 5 m L 、 6 9 . 3 m m o l 、 2 . 0 M の 2 - メチルテトラヒドロフラン溶液) 溶液をゆっくりと滴下し、滴下し終わった後、室温で 1 h 攪拌した。窒素の保護で、P d (O A c) ₂ (3 3 7 m g 、 1 . 5 m m o l) 、 X P h o s (1 . 4 3 g 、 3 . 0 m m o l) および 1 - a (5 . 0 g 、 1 5 . 7 m m o l) を一度に加え、10分間攪拌し続けた後、昇温して 2 4 h 還流した。反応が終了した後、降温し、少量の飽和塩化アンモニウム溶液を加えてクエンチし、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、オフホワイトの固体 6 - a (4 . 2 3 g 、 収率 4 6 %) を得た。¹H NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃) = 8 . 1 3 (s , 2 H) , 8 . 0 7 (d , J = 8 . 4 H z , 2 H) , 7 . 9 5 (d , J = 8 . 4 H z , 2 H) , 7 . 8 7 (s , 2 H) 。

【0111】

ステップ 2 : [中間体 6 - b] の合成

【化34】



10

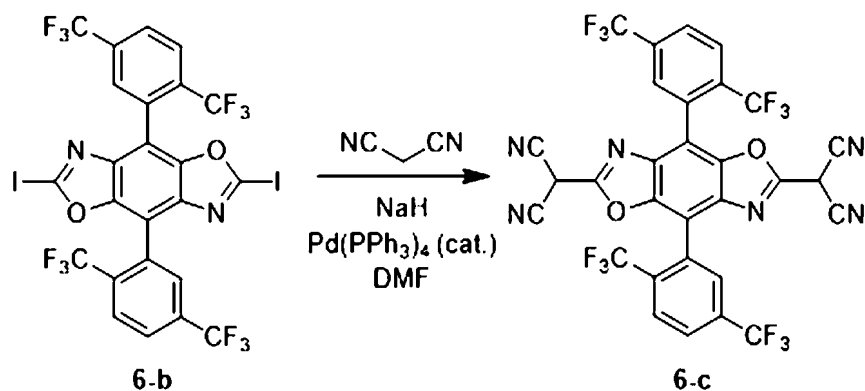
窒素雰囲気中、6-a (4.23 g、7.2 mmol) を THF (200 mL) に加え、 -94°C まで降温し、*n*-ブチルリチウム (10.4 mL、16.6 mmol、1.6 M の *n*-ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 1 h 保持した後、 -78°C まで徐々に昇温して 8 h 反応させた。 -78°C で単体ヨウ素 (5.49 g、21.6 mmol) の THF 溶液 (30 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩反応させ、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (PE : DCM = 10 : 1 ~ 1 : 1) により精製し、淡黄色固体の生成物 6-b (2.7 g、収率 45%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) = 8.05 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.94 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.83 (s, 2H)。

20

【0112】

ステップ 3 : [中間体 6-c] の合成

【化35】



30

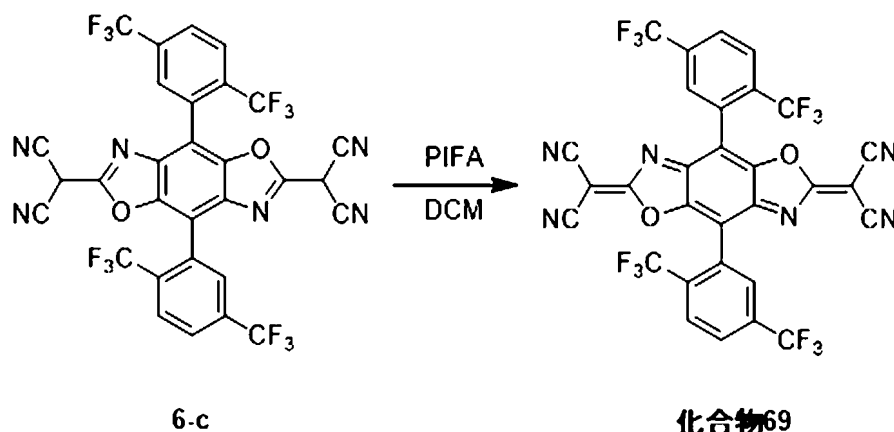
窒素雰囲気中、マロノニトリル (792 mg、12 mmol) を無水 DMF (20 mL) に加え、 0°C で NaH (480 mg、12 mmol、含有量 60%) を数回に分けて加え、 0°C で 10 分間攪拌した後、室温で 20 分間攪拌し、その後、6-b (1.70 g、2 mmol) および $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (277 mg、0.24 mmol) を加え、 90°C まで昇温して 24 ~ 36 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で $\text{pH} < 1$ となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、黄色固体を 1.50 g 得た。その後、ジクロロメタンで連続的に 2 回洗浄し、濾過し、黄色固体 6-c (1.40 g、収率 98%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, アセトン- d_6) = 8.37 - 8.26 (m, 5H), 8.13 (s, 1H)。

40

【0113】

ステップ 4 : 化合物 69 の合成

【化36】



10

窒素雰囲気、500 mLの二口フラスコに6-c (1.40 g、2 mmol) およびDCM (200 mL)を加え、0℃まで降温した後、PIFA (1.72 g、4.0 mmol)をバッチで加え、室温で7日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。反応が終了した後、溶液を20 mL程度まで濃縮し、その中にn-ヘキサン (450 mL)を加え、10分間攪拌した後、濾過し、灰黒色固体を得た。(DCM/PE = 2:1, 100 mL)を用いて2回洗浄し、灰黒色固体の化合物69 (1.2 g、収率85%)を得た。¹H NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 8.38 - 8.27 (m, 5H), 8.13 (s, 1H)。

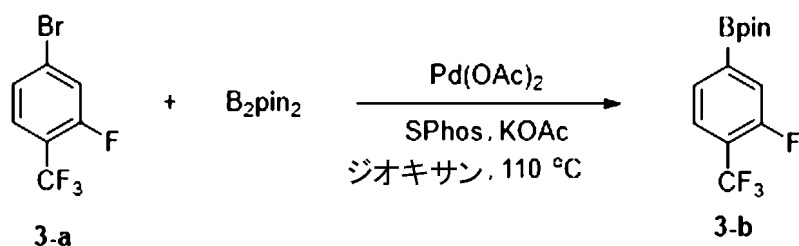
20

【0114】

合成実施例6：化合物42の合成

ステップ1：[中間体3-b]の合成

【化37】



30

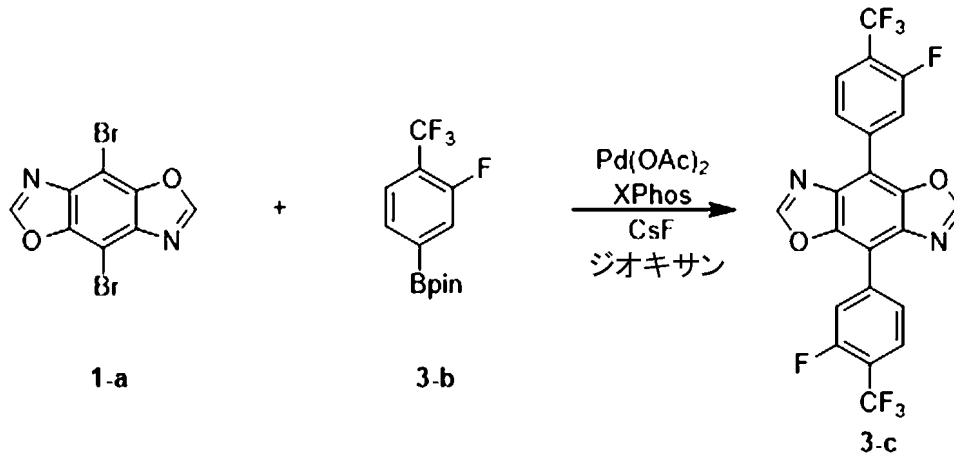
250 mLの二口フラスコにジオキサン (210 mL)を加え、窒素を15分間バブリングし、攪拌しながらPd(OAc)₂ (293 mg、1.3 mmol)およびSPhos (1.12 g、2.73 mmol)を加え、10分間攪拌し続けた後、3-a (1.5 g、6.5 mmol)、B₂pin₂ (23 g、91 mmol)、KOAc (12.7 g、130 mmol)を順に加え、110℃まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体3-b (1.6 g、収率85%)を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) = 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.59 (m, 2H), 1.35 (s, 12H)。

40

【0115】

ステップ2：[中間体3-c]の合成

【化38】



10

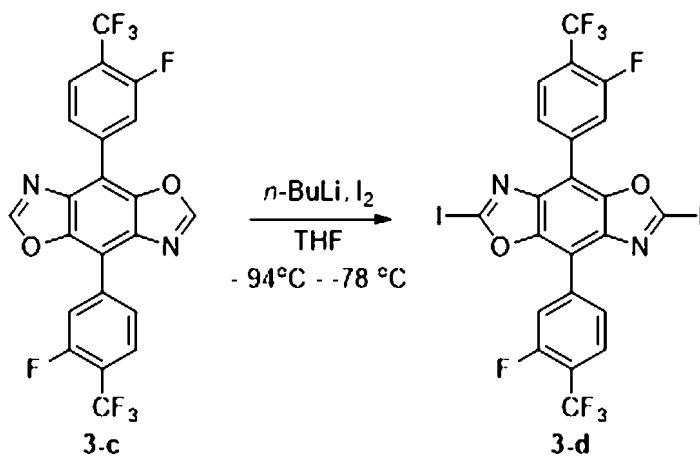
250 mL の二つ口フラスコにジオキサン (150 mL) を加え、窒素を15分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (293 mg、1.3 mmol) および XPhos (1.34 g、2.8 mmol) を加え、10分間攪拌し続けた後、1-a (4.1 g、13 mmol)、3-b (15.0 g、52 mmol)、フッ化セシウム (9.5 g、62.4 mmol) を順に加えた。110 °C まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 3-c (4.4 g、70% 収率) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) = 8.35 (s, 2H), 8.23 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.83 (t, J = 8.8 Hz, 2H)。

20

【0116】

ステップ3：[中間体 3-d] の合成

【化39】



30

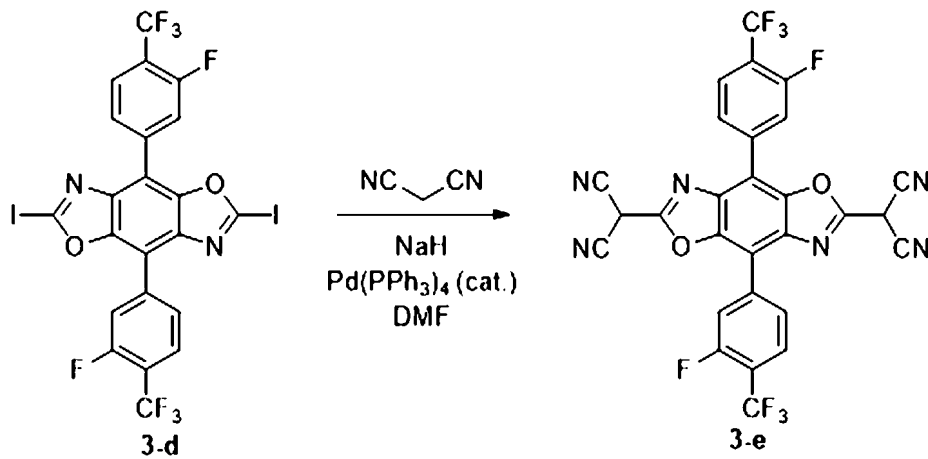
窒素雰囲気下、3-c (8.1 g、16.7 mmol) を THF (250 mL) に加え、-94 °C (アセトン/液体窒素冷却浴) まで降温し、n-ブチルリチウム (24 mL、38.4 mmol、1.6 M の n-ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を1h 保持した後、-78 °C (アセトン/ドライアイス冷却浴) まで徐々に昇温して8h 反応させた。単体ヨウ素 (12.73 g、50.1 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウムの水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体の生成物 3-d (6.5 g、収率 53%) を得た。¹H NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 8.31 - 8.27 (m, 4H), 8.02 (t, J = 8.0 Hz, 2H)。

40

【0117】

50

ステップ4：[中間体3-e]の合成
【化40】



10

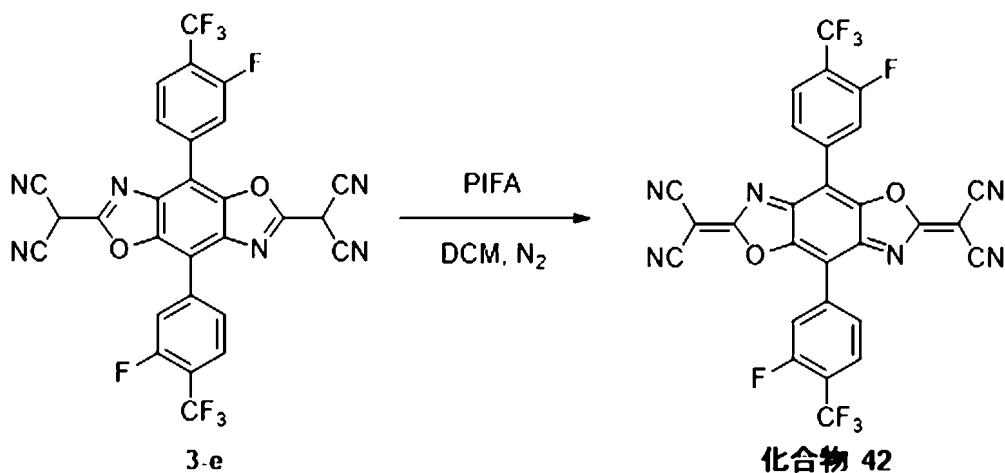
窒素雰囲気中、マロノニトリル（1.58 g、24 mmol）を無水DMF（40 mL）に加え、0℃でNaH（960 mg、24 mmol、含有量60%）を数回に分けて加え、0℃で10分間攪拌し、室温で20分間攪拌した後、3-d（3.0 g、4 mmol）およびPd(PPh₃)₄（462 mg、0.4 mmol）を加え、90℃まで昇温して24～36 h反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 Nの希塩酸でpH < 1となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、黄色固体を2.8 g得た。その後、溶剤（DCM、200 mL）を用いて連続的に2回洗浄し、濾過し、黄色固体3-e（2.4 g、収率99%）を得た。¹H NMR（400 MHz，アセトン-d₆） = 8.08（t，J = 8.0 Hz，2H），8.03 - 7.96（m，4H）。

20

【0118】

ステップ5：化合物42合成

【化41】



30

40

窒素雰囲気中、3-e（2.4 g、4 mmol）を500 mLの一口フラスコに入れ、DCM（200 mL）を加え、0℃まで降温した後、PIFA（3.44 g、8 mmol）をバッチで加え、室温で3日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。その後、得られた溶液を1 Lの一口フラスコに入れ、溶液を残り50 mL程度まで回転蒸発させ、その中にn-ヘキサン（450 mL）を加え、10分間攪拌した後、濾過し、黒色固体を得た。それぞれ（DCM/PE = 2：1、200 mL）を用いて2回洗浄し、黒色固体の化合物42（2.0 g、収率82%）を得た。¹H NMR（400 MHz，アセトン-d₆） = 8.23 - 8.16（m，6H）。

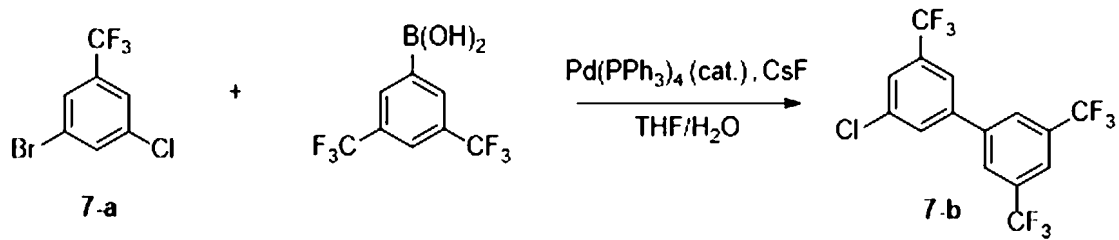
【0119】

50

合成実施例 7 : 化合物 7 2 の合成

ステップ 1 : [中間体 7 - b] の合成

【化 4 2】



10

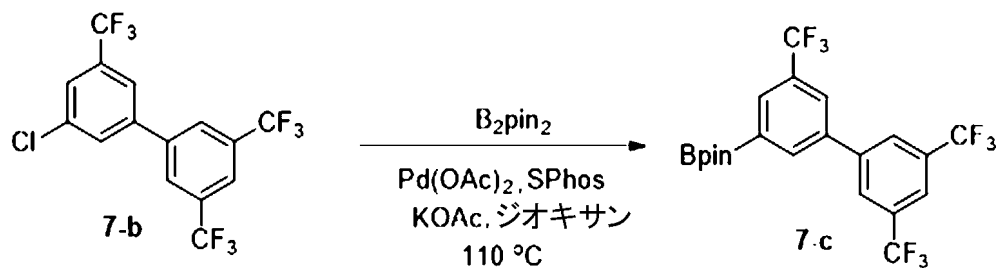
500 mL の二つ口フラスコにテトラヒドロフラン (130 mL) および脱イオン水 (130 mL) を加え、窒素を15分間バブリングし、その後、Pd(PPh₃)₄ (1.73 g、1.5 mmol)、7-a (13.0 g、50 mmol)、3,5-ジ(トリフルオロメチル)ベンゼンボロン酸 (14.2 g、55 mmol)、フッ化セシウム (11.1 g、72 mmol) を順に加え、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、ジクロロメタンで抽出して乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 7-b (7.8 g、収率 40%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) = 7.99 (s, 2H), 7.96 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.72 (s, 2H)。

20

【0120】

ステップ 2 : [中間体 7 - c] の合成

【化 4 3】



30

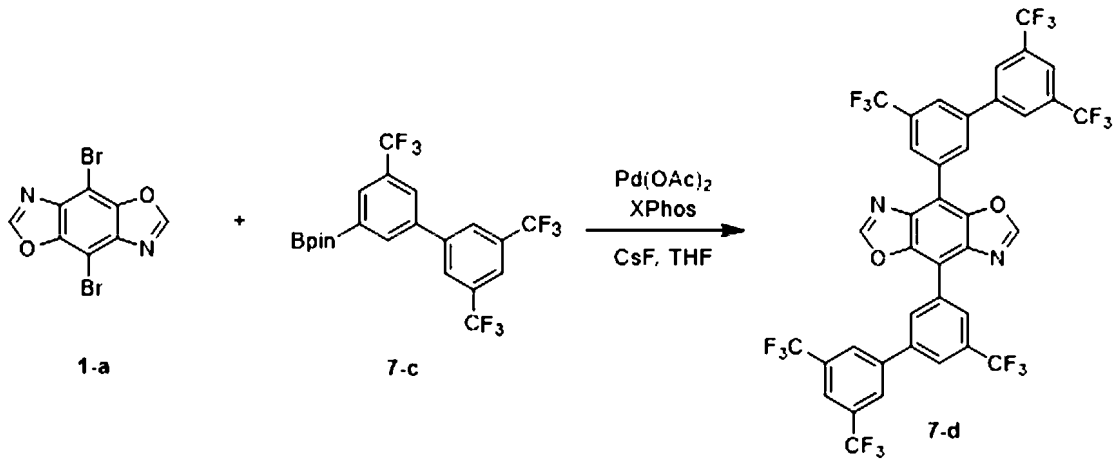
250 mL の二つ口フラスコにジオキサン (70 mL) を加え、窒素を15分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (113 mg、0.5 mmol) および SPhos (431 mg、1.05 mmol) を加え、10分間攪拌し続けた後、7-b (7.8 g、20 mmol)、B₂pin₂ (7.1 g、28 mmol)、KOAc (3.92 g、40 mmol) を順に加え、110 °C まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 7-c (8.2 g、収率 85%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) = 8.16 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.90 (d, J = 6.8 Hz, 2H)。

40

【0121】

ステップ 3 : [中間体 7 - d] の合成

【化 4 4】



10

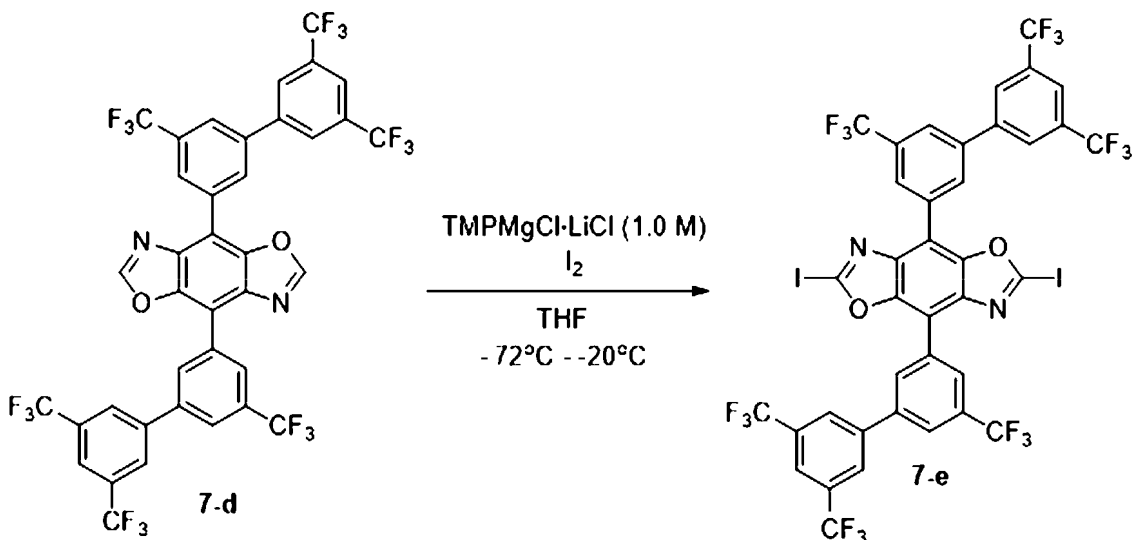
20

2 L の二つ口フラスコにテトラヒドロフラン (1 L) を加え、窒素を 15 分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (141 mg、0.625 mmol) および XPhos (646 mg、1.38 mmol) を加え、10 分間攪拌し続けた後、1-a (4.0 g、12.5 mmol)、7-c (22.2 g、46 mmol)、フッ化セシウム (10.5 g、68.8 mmol) を順に加えた。110 まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、テトラヒドロフランで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、白色固体 7-d (11.6 g、収率 83%) を得た。¹H NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 9.02 (s, 2H), 8.89 (s, 2H), 8.74 (s, 2H), 8.57 (s, 4H), 8.35 (s, 2H), 8.18 (s, 2H)。

【0122】

ステップ 4 : [中間体 7 - e] の合成

【化 4 5】



30

40

窒素雰囲気、7-d (6.02 g、6.9 mmol) を THF (250 mL) に加え、-72 まで降温し、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル塩化マグネシウム塩化リチウム複合体 (16.6 mL、16.6 mmol、1.0 M の溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 1 h 保持した後、-20 まで徐々に昇温し、この温度で 2 h 反応させた。その後、さらに -78 まで降温し、単体ヨウ素 (7.11 g、28 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体の生成物 7-e (6.3

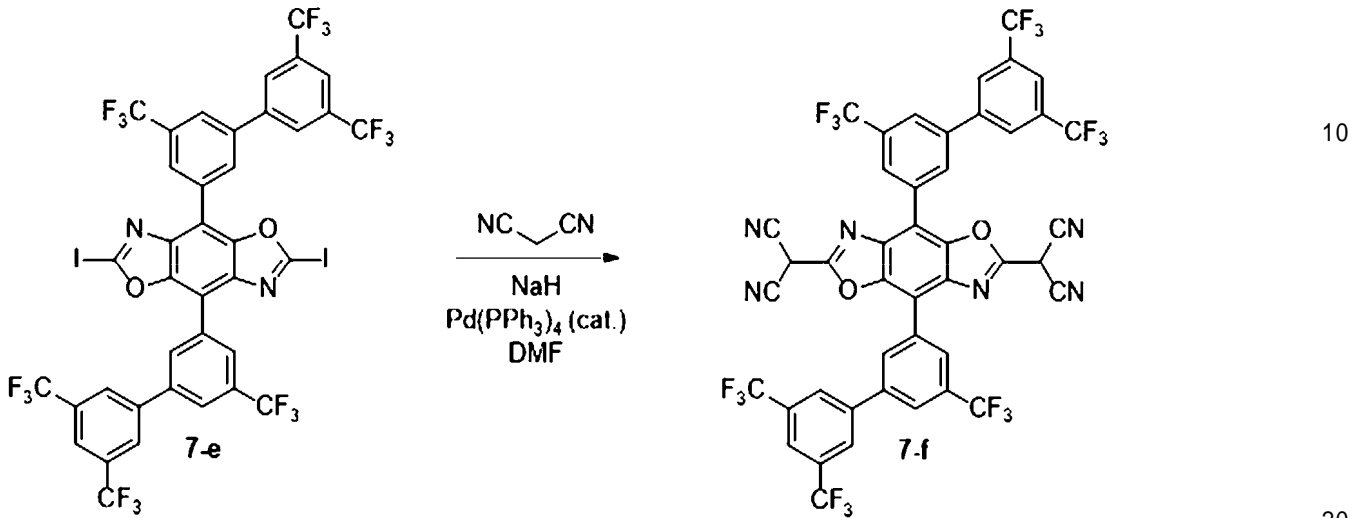
50

g、収率82%)を得た。¹H NMR(400MHz, アセトン-d₆) = 9.00(s, 2H), 8.70(s, 2H), 8.57(s, 4H), 8.42(s, 2H), 8.21(s, 2H)。

【0123】

ステップ5: [中間体7-f]の合成

【化46】



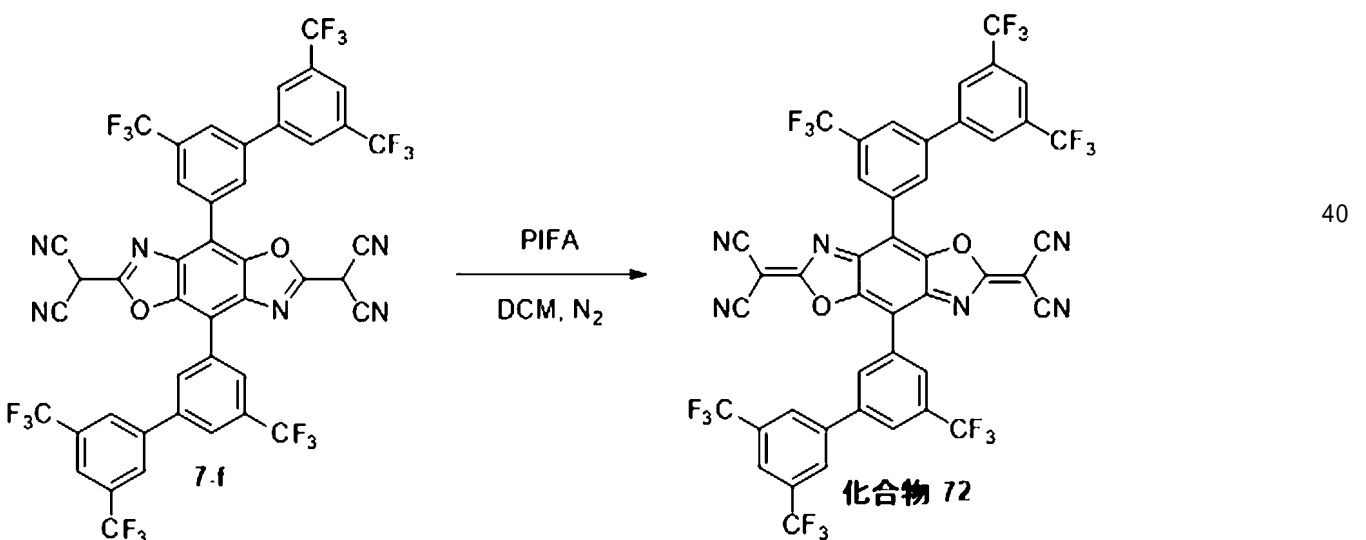
窒素雰囲気、マロノニトリル(1.35g、20.4mmol)を無水DMF(40mL)に加え、0℃でNaH(820mg、20.4mmol、含有量60%)を数回に分けて加え、0℃で10分間攪拌し、室温で20分間攪拌した後、7-e(3.82g、3.4mmol)およびPd(PPh₃)₃(393mg、0.34mmol)を加え、90℃まで昇温して24~36h反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4Nの希塩酸でpH<1となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで洗浄し、濾過してオフホワイトの固体を3.3g得た。その後、溶剤(DCM、200mL)を用いて連続的に2回洗浄し、濾過してオフホワイトの固体7-f(3.2g、収率95%)を得た。¹H NMR(400MHz, アセトン-d₆) = 8.92(s, 4H), 8.41(s, 4H), 8.37(s, 4H)

30

【0124】

ステップ6: 化合物72合成

【化47】



窒素雰囲気、7-f(3.2g、3.2mmol)を500mLの一口フラスコに

加え、DCM (200 mL) を加え、0 まで降温した後、PIFA (2.92 g、6.8 mmol) をバッチで加え、室温で5日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。その後、得られた溶液を1 L の二つ口フラスコに入れ、溶液を残り50 mL 程度まで回転蒸発させ、その中にn-ヘキサン (450 mL) を加え、10分間攪拌した後、濾過して黒色固体を得た。それぞれ (DCM / PE = 1 : 1, 200 mL) を用いて2回洗浄し、最後に、黒色固体の化合物72 (2.8 g、収率88%) を得た。¹H NMR (400 MHz, アセトン-d₆) = 8.56 (s, 8H), 8.24 (s, 4H)。

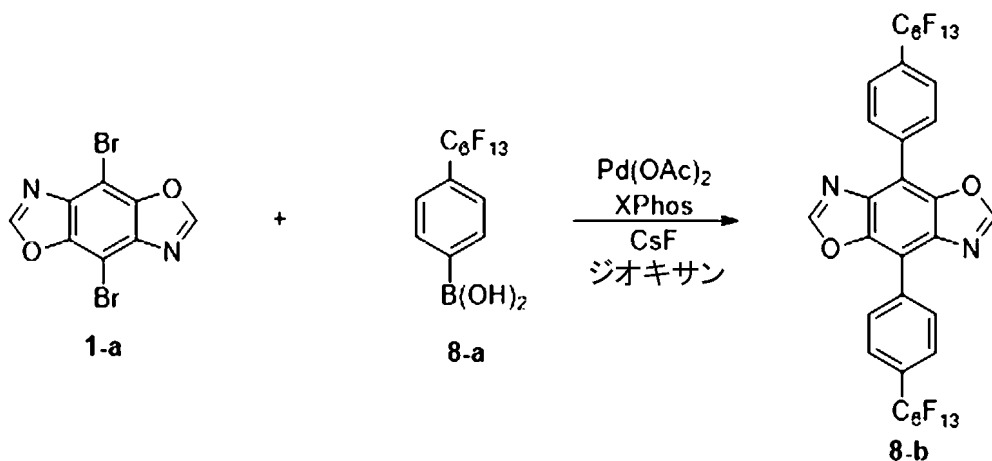
【0125】

合成実施例8：化合物54の合成

ステップ1：[中間体8-b]の合成

10

【化48】



20

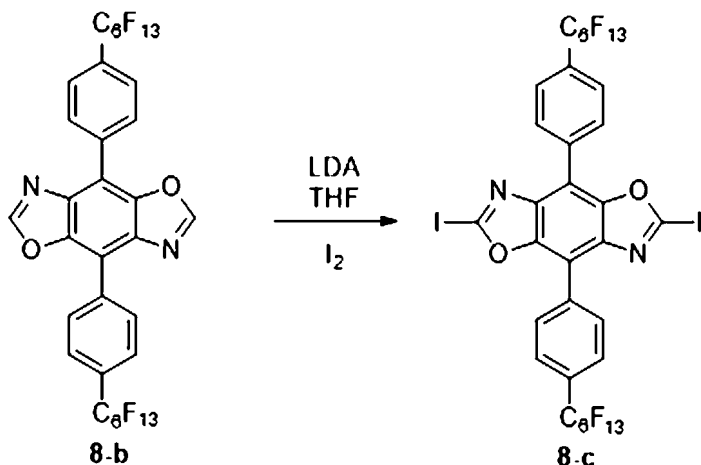
500 mL の二つ口フラスコにジオキサン (300 mL) を加え、窒素を15分間バブリングし、攪拌しながら Pd(OAc)₂ (423 mg、1.6 mmol) および XPhos (1.53 g、3.2 mmol) を加え、10分間攪拌し続けた後、1-a (4.1 g、12.9 mmol)、ホウ酸8-a (22.8 g、51.9 mmol)、フッ化セシウム (11.0 g、80.0 mmol) を順に加えた。110 まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより白色固体8-b (6.7 g、収率45%) を得た。

30

【0126】

ステップ2：[中間体8-c]の合成

【化49】



40

窒素雰囲気、8-b (6.5 g、6.85 mmol) を THF (325 mL) に加え、-78 まで降温し、LDA (9.7 mL、15.7 mmol) をゆっくりと滴下し、

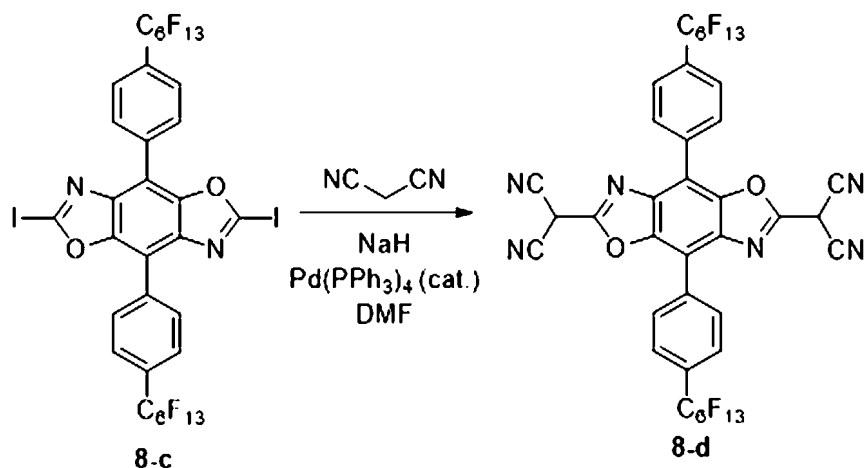
50

この温度を 10 min 保持した後、-15℃まで徐々に昇温し、溶液の色が赤黒色になった。2 h 後、単体ヨウ素 (5.22 g、20.56 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウムの水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (PE : DCM = 10 : 1 ~ 2 : 1) により白色固体の生成物 8-c (5.1 g、収率 62%) を得た。

【0127】

ステップ 3 : [中間体 8-d] の合成

【化 50】

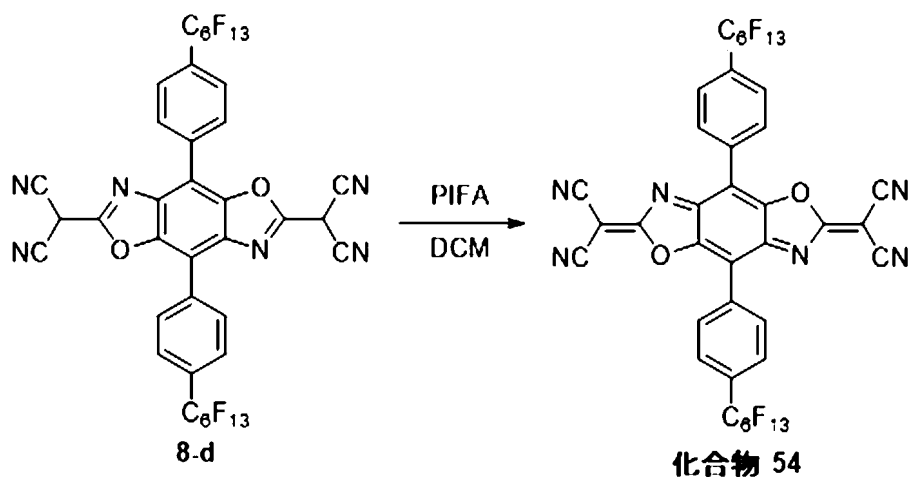


窒素雰囲気中、マロノニトリル (2.06 g、31.2 mmol) を無水 DMF (100 mL) に加え、0℃で NaH (1.22 g、30.3 mmol) を数回に分けて加え、0℃で 10 分間攪拌し、室温で 20 分間攪拌した後、溶液が淡黄色になり、その後、8-c (5.0 g、4.16 mmol) および Pd(PPh₃)₃ (0.89 g、0.77 mmol) を加え、90℃まで昇温して 24 h 反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 N の希塩酸で pH < 1 となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで叩解し、黄色固体を得、その後、トルエンを用いて 90℃で 1.5 h 煮込み、濾過して黄色固体 8-d (4.3 g、収率 95%) を得た。

【0128】

ステップ 4 : 化合物 54 の合成

【化 51】



窒素雰囲気中、8-d (4.3 g、3.97 mmol) を二つ口フラスコに入れ、DCM (430 mL、0.01 M) を加え、0℃まで降温した後、PIFA (1.79 g、4.17 mmol) をバッチで加え、室温で 1 日間攪拌し、溶液が紫黒色となった。その後

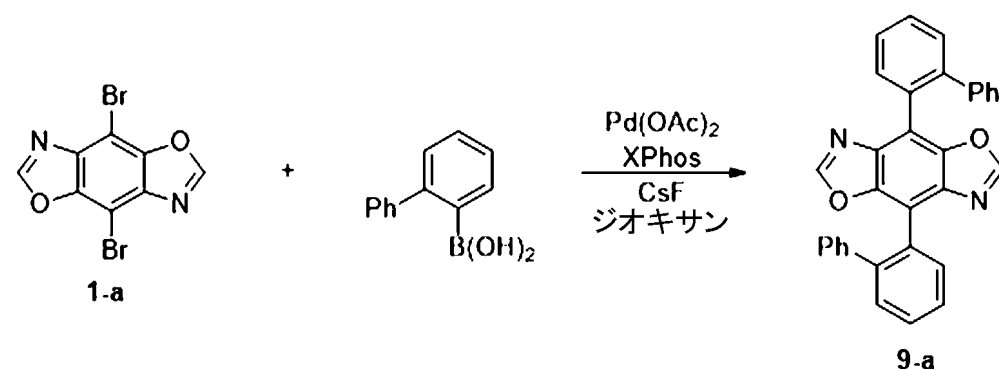
、溶液を 1 L の一つ口フラスコに入れ、溶液を 50 mL 程度までスピンドライし、その中に n - ヘキサン (250 mL) を加え、10 分間攪拌した後、濾過した後、それぞれ (D C M / P E = 1 : 1 , 200 mL) を用いて 2 回洗浄し、紫黒色固体の化合物 54 (3 . 0 g 、収率 70 %) を得た。生成物がターゲット生成物であり、分子量 1074 であることを確認した。

【 0129 】

合成実施例 9 : 化合物 1367 の合成

ステップ 1 : [中間体 9 - a] の合成

【 化 52 】

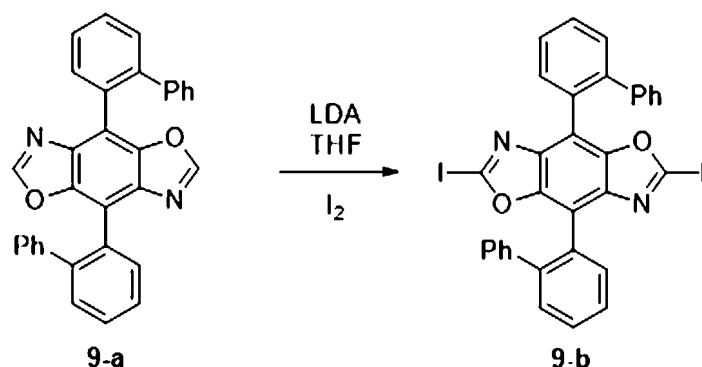


1 L の二つ口フラスコにジオキサン (450 mL) を加え、窒素を 15 分間バブリングし、攪拌しながら Pd (O A c) ₂ (1 . 27 g 、 5 . 66 mmol) および X P h o s (5 . 62 g 、 11 . 8 mmol) を加え、10 分間攪拌し続けた後、1 - a (15 . 0 g 、 47 . 18 mmol) 、2 - フェニルベンゼンボロン酸 (39 . 2 g 、 198 . 1 mmol) 、フッ化セシウム (33 . 25 g 、 240 . 6 mmol) を順に加えた。110 まで昇温して還流し、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより白色固体 9 - a (5 . 0 g 、収率 23 %) を得た。

【 0130 】

ステップ 2 : [中間体 9 - b] の合成

【 化 53 】



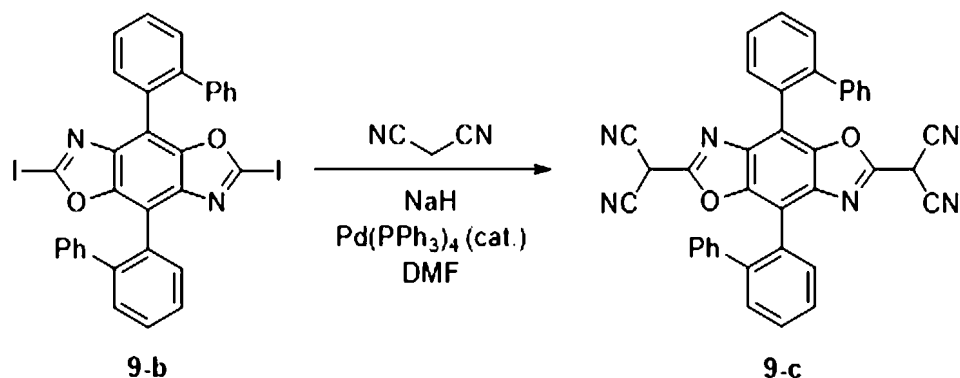
窒素雰囲気中、9 - a (4 . 92 g 、 10 . 59 mmol) を THF (120 mL) に加え、- 78 まで降温し、LDA (15 . 0 mL 、 24 . 36 mmol 、 1 . 6 M の溶液) をゆっくりと滴下し、この温度を 10 分間保持し、その後、- 15 まで徐々に昇温して反応させた。2 時間後に、単体ヨウ素 (8 . 07 g 、 31 . 77 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (P E : D C M = 10 : 1 ~ 2 : 1) により白色固体の生成物 9 - b (6 . 2 g 、収率 81 %) を得た。

【 0131 】

ステップ 3 : [中間体 9 - c] の合成

50

【化54】



10

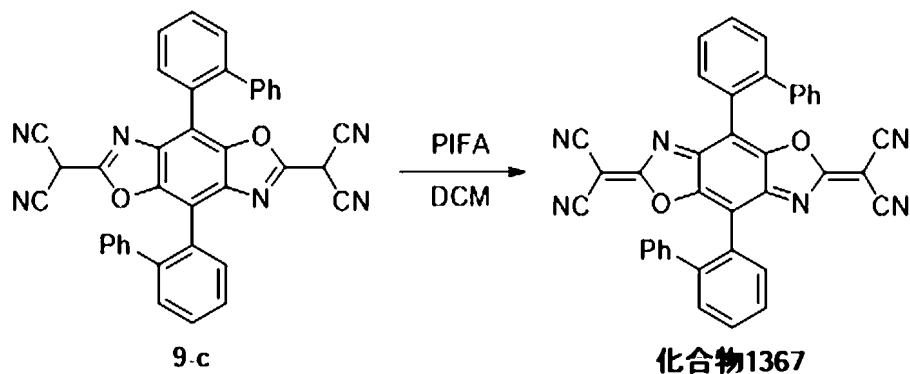
窒素雰囲気、マロノニトリル（4.28 g、64.9 mmol）を無水DMF（86 mL）に加え、0℃でNaH（2.52 g、63.1 mmol）を数回に分けて加え、0℃で10分間攪拌し、室温で20分間攪拌した後、溶液が淡黄色（または赤味）となり、その後、9-b（6.2 g、8.65 mmol）およびPd(PPh₃)₃（1.84 g、1.6 mmol）を加え、90℃まで昇温して24 h反応させた。完全に変換した後、氷水に注ぎ、4 Nの希塩酸でpH < 1となるように調節し、十分に攪拌した後、大量の黄色固体が析出し、濾過して固体を回収した。ジクロロメタンで叩解し、黄色固体を得た後、トルエンを用いて90℃で1.5 h洗浄し、濾過して黄色固体9-c（4.81 g、収率93%）を得た。

20

【0132】

ステップ4：化合物1367の合成

【化55】



30

窒素雰囲気、9-c（4.81 g、8.12 mmol）を二つ口フラスコに入れ、それぞれDCM（480 mL）を加え、0℃まで降温した後、PIFA（3.67 g、8.53 mmol）をパッチで加え、室温で1日間攪拌した。その後、溶液を1 Lの一つ口フラスコに入れ、溶液を残り50 mL程度まで回転蒸発させ、その中にn-ヘキサン（400 mL）を加え、10分間攪拌した後、濾過して紫黒色固体を得、その後、それぞれ（DCM/PE = 1:1, 200 mL）を用いて2回洗浄し、紫黒色固体の化合物1367（4.1 g、85%収率）を得た。生成物がターゲット生成物であり、分子量590であると確認した。

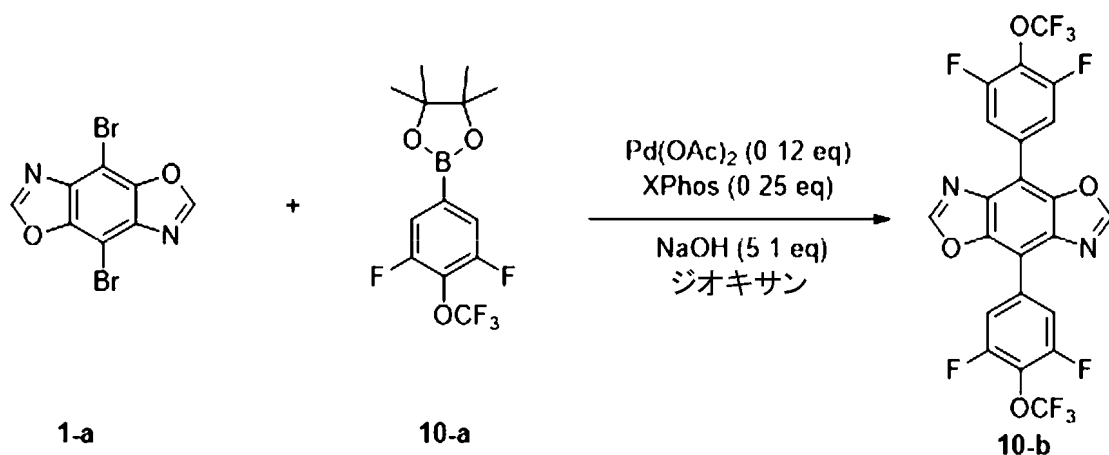
40

【0133】

合成実施例10：化合物43の合成

ステップ1：[中間体10-b]の合成

【化56】



10

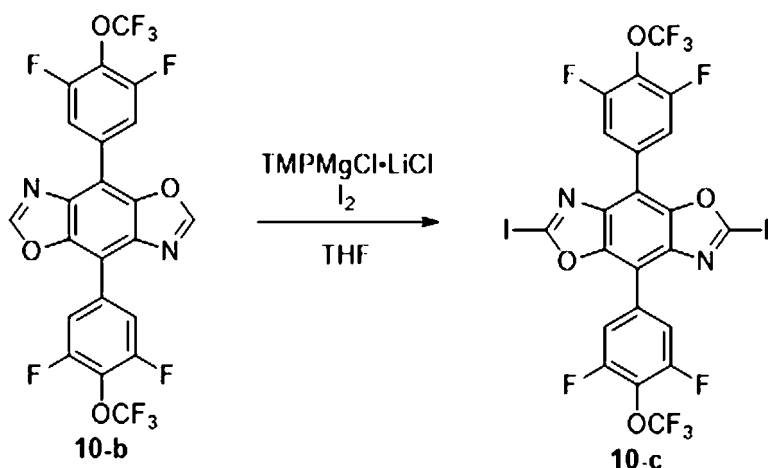
250 mLの二つ口フラスコにジオキサン(160 mL)を加え、窒素を15分間バブリングし、攪拌しながらPd(OAc)₂(0.282 g、1.26 mmol)およびXPhos(1.2 g、2.52 mmol)を加え、10分間攪拌し続けた後、1-a(8.0 g、25.16 mmol)、10-a(24.46 g、75.48 mmol)、水酸化ナトリウム(3.52 g、88.04 mmol)を順に加えた。80℃まで昇温して反応させ、窒素の保護で一晩攪拌した。反応が終了した後、降温し、セライトで濾過し、ジクロロメタンで十分に洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより白色固体10-b(13 g、収率93.6%)を得た。

20

【0134】

ステップ2：[中間体10-c]の合成

【化57】



30

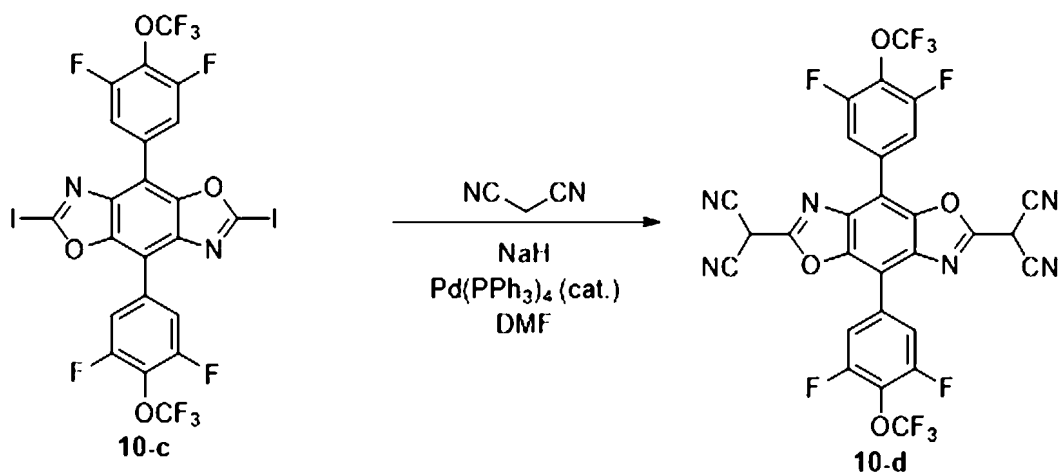
乾燥した500 mLのSchlenkフラスコに、窒素雰囲気下で10-b(12 g、21.7 mmol)およびTHF(240 mL)を加え、-30℃まで降温し、TMPMgClLiCl(54 mL、54 mmol、1.0 Mの溶液)をゆっくりと滴下し、-30℃で2 h反応させ、サンプリングし、HPLCによりリチウム化が完全であるとモニタした後、-30℃で単体ヨウ素(16.55 g、65.1 mmol)のTHF溶液(50 mL)を加え、加え終わった後、室温まで徐々に昇温して一晩置き、少量の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、セライトを直接加えて攪拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(PE:DCM=10:1~2:1-1:1)により、PE:DCM=10:1で叩解し、白色固体10-c(12 g、収率69%)を得た。

40

【0135】

ステップ3：[中間体10-d]の合成

【化58】



10

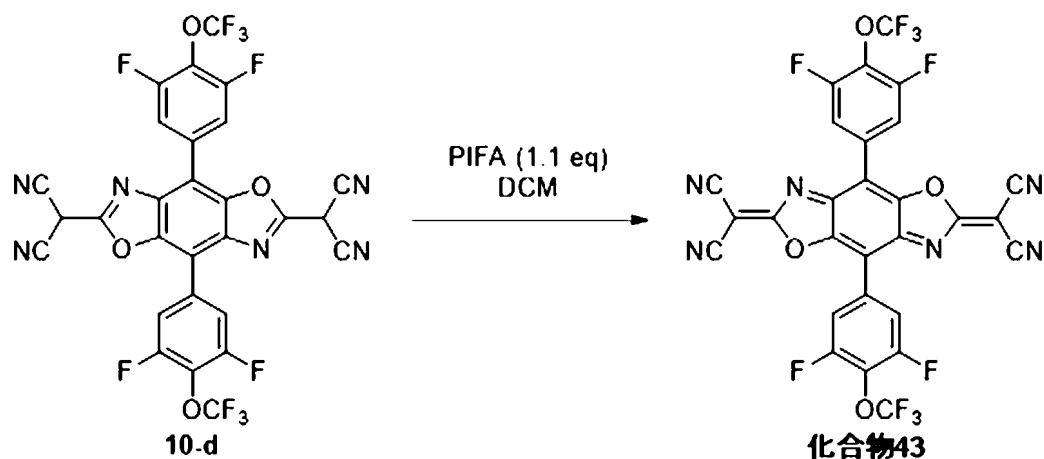
乾燥した1 Lの三口フラスコに、窒素雰囲気下でNaH (2.98 g、74.4 mmol) および超乾燥DMF (80 mL) を加え、0 °Cでマロニトリル (4.95 g、75 mmol) を加えた。室温で0.5 h 反応させ、10-c (10 g、12.4 mmol) およびPd(PPh₃)₄ (0.718 g、0.62 mmol) を加え、80 °Cまで加熱して18 h 反応させ。反応が終了した後、0 °Cで100 mLの2 NのHClを滴下し、濾過して粗品を得た。アセトンを用いて水と共沸し、アセトンを溶解し、不溶物を濾過し、濾過液をスピンドライして結晶化して白色 (若干黄色みを帯びている) 固体10-d (8.5 g、収率91%) を得た。

20

【0136】

ステップ4：化合物43の合成

【化59】



30

2 Lの三口フラスコに、窒素雰囲気下で10-d (8.5 g、12.5 mmol) およびDCM (750 mL) を加え、その後、0 °CでPIFA (5.91 g、13.75 mmol) 溶液を滴下した。20 h 反応させた。その後、溶液を2 Lの三口フラスコに入れ、溶液を残り100 mL程度まで回転蒸発し、その中にn-ヘキサン (500 mL) を加え、10分間攪拌した後、濾過して紫黒色固体を得た。それぞれ (DCM/PE = 2:1、200 mL) を用いて2回洗浄し、最後に、紫黒色固体の化合物43 (7.5 g、収率88%) を得た。生成物がターゲット生成物であり、分子量678であることを確認した。

40

【0137】

当業者は、上記調製方法が一例に過ぎず、当業者がそれを改良することにより本発明の他の化合物構造を取得できることを知るべきである。

【0138】

50

〔素子実施例 1〕

(素子実施例 1.1)

厚さ 80 nm のインジウムスズ酸化物 (ITO) 透明電極を有するガラス基板を、酸素プラズマおよび UV オゾンで処理した。蒸着前に、洗浄後のガラス基板をグローブボックス内のホットステージ上で乾燥した。以下の材料は、真空度が約 10^{-8} Torr である場合に、0.2 ~ 2 オングストローム / 秒の速度で順にガラス表面に蒸着した。まず、本発明の化合物 56 をガラス基板の表面に蒸着して 1 つの厚さ 10 nm の膜を形成して正孔注入層 (HIL) とした。次に、化合物 HT1 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 120 nm の膜を形成して正孔輸送層 (HTL) とした。続いて、化合物 EB1 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 5 nm の膜を形成して電子ブロッキング層 (EBL) とした。その後、化合物 BH および化合物 BD (重量比 96 : 4) を上記得られた膜に共蒸着して厚さ 25 nm の膜を形成して発光層 (EML) とした。さらに、化合物 HB1 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 5 nm の膜を形成して正孔ブロッキング層 (HBL) とした。また、8-ヒドロキシキノリナート-リチウム (Li q) および化合物 ET1 (重量比 60 : 40) を上記得られた膜に共蒸着して 1 つの厚さ 30 nm の膜を形成して電子輸送層 (ETL) とした。最後に、Li q を蒸着して厚さ 1 nm の膜を形成して電子注入層 (EIL) とし、且つ厚さ 120 nm のアルミニウムを蒸着して陰極とした。その後、当該素子をグローブボックスに移し、ガラスカバーおよび吸湿剤でカプセル化し、当該素子を完了した。

10

【0139】

20

(素子実施例 1.2)

素子実施例 1.2 は、化合物 56 の代わりに化合物 68 を HIL として用いたほかは、素子実施例 1.1 と同様にして作成した。

【0140】

(素子実施例 1.3)

素子実施例 1.3 は、化合物 56 の代わりに化合物 70 を HIL として用いたほかは、素子実施例 1.1 と同様にして作成した。

【0141】

(素子実施例 1.4)

素子実施例 1.4 は、化合物 70 を用いて 1 つの厚さ 5 nm の膜を形成して HIL としたほかは、素子実施例 1.3 と同様にして作成した。

30

【0142】

(素子実施例 1.5)

素子実施例 1.5 は、化合物 70 を用いて 1 つの厚さ 2 nm の膜を形成して HIL としたほかは、素子実施例 1.3 と同様にして作成した。

【0143】

(素子実施例 1.6)

素子実施例 1.6 は、化合物 HT1 の代わりに化合物 HT2 を HTL として用いたほかは、素子実施例 1.3 と同様にして作成した。

【0144】

40

(素子実施例 1.7)

素子実施例 1.7 は、化合物 70 を用いて 1 つの厚さ 2 nm の膜を形成して HIL としたほかは、素子実施例 1.6 と同様にして作成した。

【0145】

(素子実施例 1.8)

素子実施例 1.8 は、化合物 70 を用いて 1 つの厚さ 1 nm の膜を形成して HIL としたほかは、素子実施例 1.6 と同様にして作成した。

【0146】

(素子比較例 1.1)

素子比較例 1.1 は、化合物 56 の代わりに比較化合物 HI1 を HIL として用いたほ

50

かは、素子実施例 1.1 と同様にして作成した。

【0147】

(素子比較例 1.2)

素子比較例 1.2 は、化合物 70 を使用せず、正孔注入層がないほかは、素子実施例 1.6 と同様にして作成した。

【0148】

詳細な素子層の構造および厚さは表 1 に示すとおりである。用いられる材料が 1 種以上の層は、前記重量比で異なる化合物をドーピングすることにより得られる。

【0149】

表 1：素子実施例および比較例の素子構造

10

【表 1】

素子 ID	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
実施例 1.1	56 (10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.2	68 (10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.3	70 (10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.4	70 (5nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.5	70 (2nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.6	70 (10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.7	70 (2nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
実施例 1.8	70 (1nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
比較例 1.1	HI1 (10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)
比較例 1.2	無し	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4、25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60、30nm)

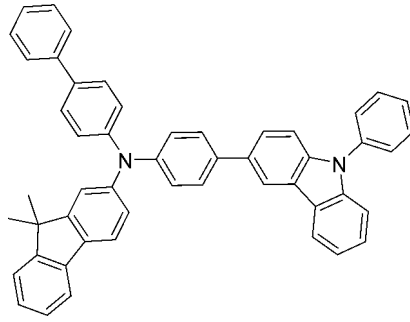
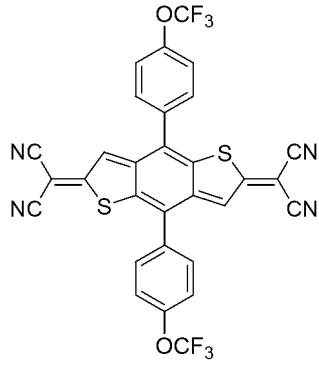
20

30

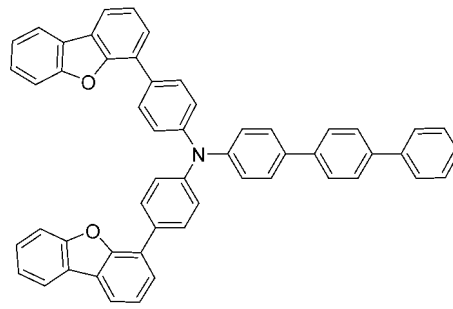
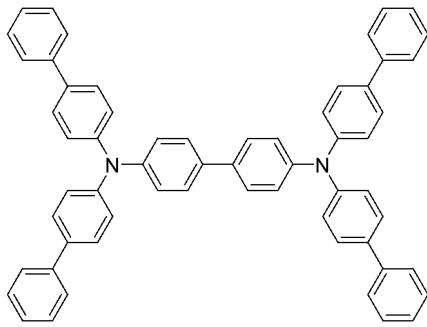
【0150】

素子に用いられる材料の構造は以下のとおりである。

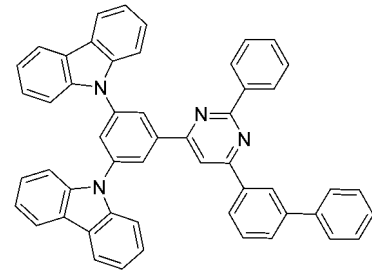
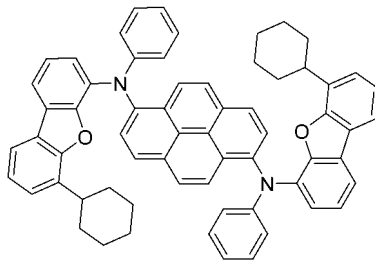
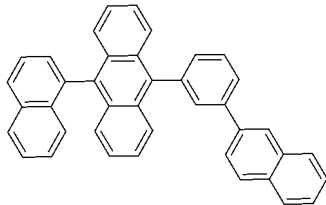
【化 6 0】



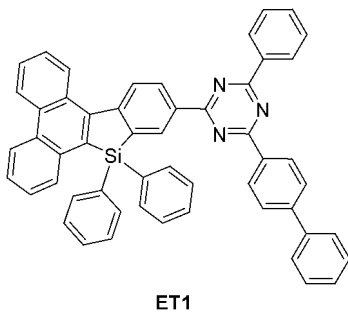
10



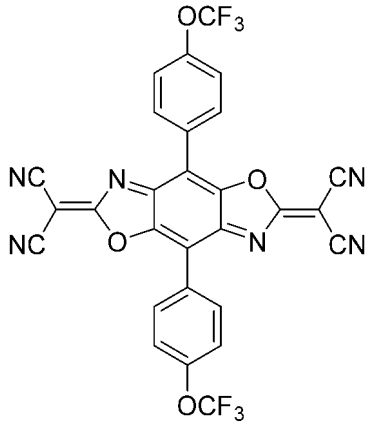
20



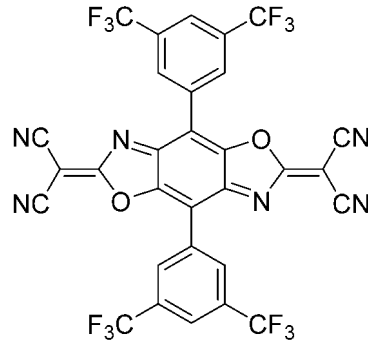
30



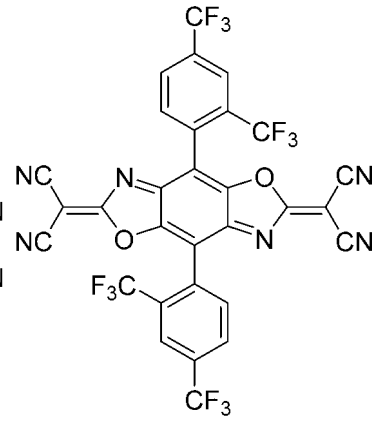
【化 6 1】



化合物 56



化合物68



化合物70

10

【 0 1 5 1】

以上の素子は、10 mA / cm² で I V L 特性を測定し、その電圧 (V)、電力効率 (P E) および寿命 (L T 9 5) は、いずれも表 2 に示される。

【 0 1 5 2】

表 2 : 素子データ

【表 2】

20

素子番号	電圧 [V]	電力効率 [lm/W]	寿命(LT95) [h]
実施例 1.1	4.22	4.64	183
実施例 1.2	4.56	4.87	1204
実施例 1.3	4.18	4.70	292
実施例 1.4	4.08	4.97	601
実施例 1.5	4.07	5.25	643
実施例 1.6	4.12	4.49	1572
実施例 1.7	4.11	5.15	1615
実施例 1.8	4.12	5.25	1596
比較例 1.1	4.72	4.22	30
比較例 1.2	8.34	4.02	93

30

【 0 1 5 3】

(検討 1)

上記表から見られるように、本発明の 8 個の好ましい実施例および比較例は、単独な材料を用いて正孔注入層とする場合、電圧、電力効率および寿命のいずれの面においても、好ましい実施例は全て比較例よりも優れている。電圧が約 0.5 V 低下でき、電力効率がいずれも向上し、寿命が何倍まで向上した。正孔注入層の厚さを 5 nm および 2 nm に低減し、さらに 1 nm に低減した場合にも、電圧、効率および寿命のいずれも非常に優れている。特に、正孔注入層がない場合に、素子の電圧が 8.34 V と高く、電力効率および寿命も全て正孔注入層を有する素子よりも劣る。これにより、単独で正孔注入層として用いられる場合、本発明の化合物は比較化合物よりもさらに好ましい選択肢であり、それによる向上は全く予想されないことがわかった。

40

【 0 1 5 4】

[素子実施例 2]

(素子実施例 2 . 1)

厚さ 80 nm のインジウムスズ酸化物 (I T O) 透明電極を有するガラス基板を、酸素

50

プラズマおよびUVオゾンで処理した。蒸着前に、洗浄後のガラス基板をグローブボックス内のホットステージ上で乾燥した。以下の材料は、真空度が約 10^{-8} Torrである場合に、 $0.2 \sim 2$ オングストローム/秒の速度で順にガラス表面に蒸着した。まず、本発明の化合物56（ドーパント）および化合物HT1（重量比3：97）をガラス基板の表面に共蒸着して1つの厚さ10 nmの膜を形成して正孔注入層（HIL）とした。次に、化合物HT1を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ120 nmの膜を形成して正孔輸送層（HTL）とした。続いて、化合物EB1を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ5 nmの膜を形成して電子プロッキング層（EBL）とした。その後、化合物BHおよび化合物BD（重量比96：4）を上記得られた膜に共蒸着して厚さ25 nmの膜を形成して発光層（EML）とした。さらに、化合物HB1を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ5 nmの膜を形成して正孔プロッキング層（HBL）とした。また、8-ヒドロキシキノリナート-リチウム（Li q）および化合物ET1（重量比60：40）を上記得られた膜に共蒸着して1つの厚さ30 nmの膜を形成して電子輸送層（ETL）とした。最後に、Li qを蒸着して厚さ1 nmの膜を形成して電子注入層（EIL）とし、且つ厚さ120 nmのアルミニウムを蒸着して陰極とした。その後、当該素子をグローブボックスに移し、ガラスカバーおよび吸湿剤でカプセル化し、当該素子を完了した。

10

【0155】

(素子実施例2.2)

素子実施例2.2は、HILにおいて化合物56の代わりに化合物68をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.1と同様にして作成した。

20

【0156】

(素子実施例2.3)

素子実施例2.3は、HILにおいて化合物56の代わりに化合物70をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.1と同様にして作成した。

【0157】

(素子実施例2.4)

素子実施例2.4は、化合物HT1の代わりに、化合物HT2を用いて化合物56と共蒸着（重量比97：3）してHILとし、および化合物HT1の代わりに化合物HT2をHTLとして用いたほかは、素子実施例2.1と同様にして作成した。

30

【0158】

(素子実施例2.5)

素子実施例2.5は、HILにおいて化合物56の代わりに化合物68をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.4と同様にして作成した。

【0159】

(素子実施例2.6)

素子実施例2.6は、HILにおいて化合物56の代わりに化合物69をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.4と同様にして作成した。

【0160】

(素子実施例2.7)

素子実施例2.7は、化合物HT2を用いて化合物42と共蒸着（重量比98：2）してHILとしたほかは、素子実施例2.4と同様にして作成した。

40

【0161】

(素子実施例2.8)

素子実施例2.8は、化合物42の代わりに化合物72をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.7と同様にして作成した。

【0162】

(素子実施例2.9)

素子実施例2.9は、化合物42の代わりに化合物54をドーパントとして用いたほかは、素子実施例2.7と同様にして作成した。

【0163】

50

(素子実施例 2 . 1 0)

素子実施例 2 . 1 0 は、化合物 4 2 の代わりに化合物 1 3 6 7 をドーパントとして用いたほかは、素子実施例 2 . 7 と同様にして作成した。

【 0 1 6 4 】

(素子実施例 2 . 1 1)

素子実施例 2 . 1 1 は、化合物 4 2 の代わりに化合物 4 3 をドーパントとして用いたほかは、素子実施例 2 . 7 と同様にして作成した。

【 0 1 6 5 】

(素子比較例 2)

素子比較例 2 は、H I L において化合物 5 6 の代わりに化合物 H I 1 をドーパントとして用いたほかは、素子実施例 2 . 1 と同様にして作成した。

10

【 0 1 6 6 】

素子に用いられる化合物の具体的な構造は、素子実施例 1 に示すとおりである。

【 0 1 6 7 】

詳細な素子層の構造および厚さは表 3 に示すとおりである。用いられる材料が 1 種以上の層は、前記重量比で異なる化合物をドーピングすることにより得られる。

【 0 1 6 8 】

表 3 : 素子実施例および比較例の素子構造

【表 3】

20

素子 ID	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
実施例 2.1	56:HT1 (3:97, 10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.2	68:HT1 (3:97, 10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.3	70:HT1 (3:97, 10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.4	56:HT2 (3:97, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.5	68:HT2 (3:97, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.6	69:HT2 (3:97, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.7	42:HT2 (2:98, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.8	72:HT2 (2:98, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.9	54:HT2 (2:98, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.10	1367:HT2 (2:98, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
実施例 2.11	43:HT2 (2:98, 10nm)	HT2 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)
比較例 2	H11:HT1 (3:97, 10nm)	HT1 (120nm)	EB1 (5nm)	BH:BD (96:4, 25nm)	HB1 (5nm)	ET1:Liq (40:60, 30nm)

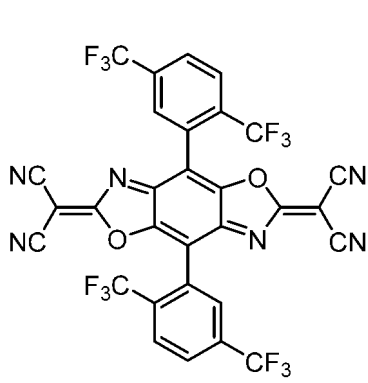
30

40

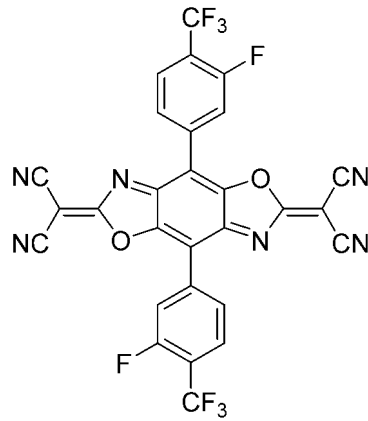
【 0 1 6 9 】

素子に用いられる新しい化合物の具体的な構造は以下に示すとおりである。

【化 6 2】

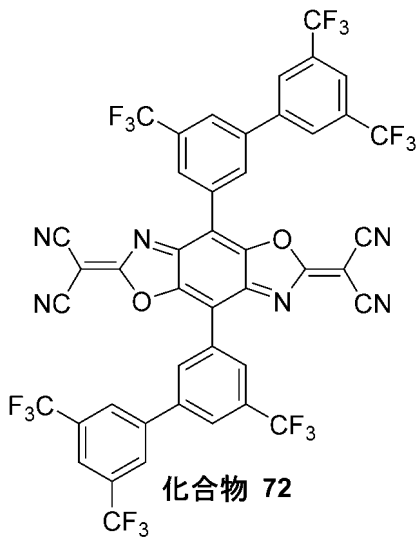


化合物69

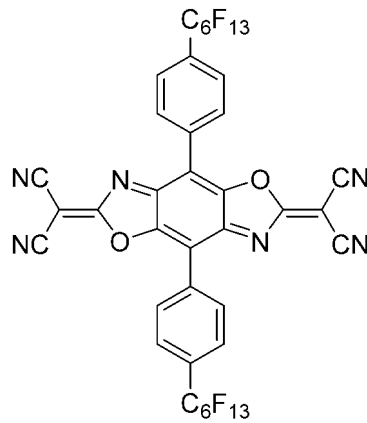


化合物 42

10

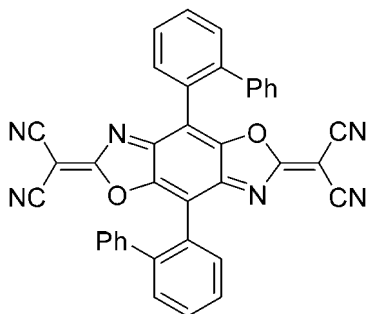


化合物 72

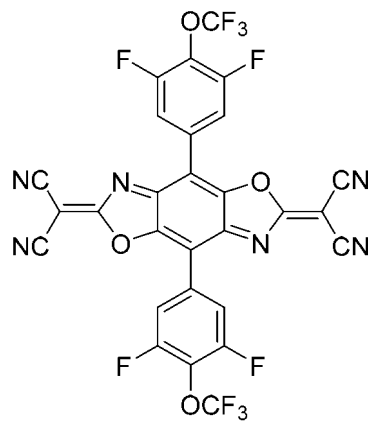


化合物 54

20



化合物1367



化合物43

30

40

【 0 1 7 0 】

以上の素子は、 10 mA/cm^2 で I V L 特性を測定し、その電圧 (V)、電力効率 (P E) および寿命 (L T 9 5) は、いずれも表 4 に示される。

【 0 1 7 1 】

表 4 : 素子データ

【表 4】

素子番号	電圧 [V]	電力効率 [lm/W]	寿命(LT95) [h]
実施例 2.1	4.18	5.55	94
実施例 2.2	4.17	5.65	980
実施例 2.3	4.03	5.64	250
実施例 2.4	4.09	5.49	328
実施例 2.5	4.11	5.60	1820
実施例 2.6	4.00	5.45	617
実施例 2.7	4.01	5.55	967
実施例 2.8	3.97	5.61	1248
実施例 2.9	3.99	5.62	1560
実施例 2.10	4.07	5.37	1759
実施例 2.11	3.97	5.45	779
比較例 2	8.57	2.74	6

10

【0172】

(検討2)

上記表から見られるように、本発明の11個の好ましい実施例および比較例は、HT1またはHT2のドーパントを正孔注入層として用いる場合、2種類の材料の素子における性能の差が非常に大きい。まず、電圧の面で、比較例の電圧は8.57Vと高いが、好ましい実施例の電圧は4.18V程度のみであり、半減した。実施例の電力効率も比較例の2倍またはそれ以上であった。特に、寿命の面で、好ましい実施例は比較例の数十倍であり、全く一桁ではない。そのため、ドーパントとして用いられる場合、本発明に開示された化合物は、比較化合物よりも多く優れた正孔注入材料であり、本発明の化合物の素子に対する性能は、特に電圧低減および寿命向上の面において、それによる向上は全く予想されず、且つ圧倒的な優位性を有する。

20

【0173】

(素子実施例3)

30

(素子実施例3.1)

厚さ80nmのインジウムスズ酸化物(ITO)透明電極を有するガラス基板を、酸素プラズマおよびUVオゾンで処理した。蒸着前に、洗浄後のガラス基板をグローブボックス内のホットステージ上で乾燥した。以下の材料は、真空度が約 10^{-8} Torrである場合に、0.2~2オングストローム/秒の速度で順にガラス表面に蒸着した。まず、化合物56をガラス基板の表面に蒸着して1つの厚さ10nmの膜を形成して正孔注入層(HIL)とした。次に、化合物HT1を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ35nmの膜を形成して正孔輸送層(HTL)とした。続いて、化合物EB2を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ5nmの膜を形成して電子ブロッキング層(EBL)とした。その後、化合物EB2、化合物HB2および化合物GD(重量比46:46:8)を上記得られた膜に共蒸着して厚さ40nmの膜を形成して発光層(EML)とした。さらに、化合物HB2を上記得られた膜に蒸着して1つの厚さ5nmの膜を形成して正孔ブロッキング層(HBL)とした。8-ヒドロキシキノリナート-リチウム(Liq)および化合物ET2(重量比60:40)を上記得られた膜に共蒸着して1つの厚さ35nmの膜を形成して電子輸送層(ETL)とした。最後に、Liqを蒸着して厚さ1nmの膜を形成して電子注入層(EIL)とし、且つ厚さ120nmのアルミニウムを蒸着して陰極とした。その後、当該素子をグローブボックスに移し、ガラスカバーおよび吸湿剤でカプセル化し、当該素子を完了した。

40

【0174】

(素子実施例3.2)

50

素子実施例 3.2 は、化合物 56 の代わりに、化合物 56 (ドーパント) と化合物 HT 1 (重量比 3 : 97) とを共蒸着したものを正孔注入層 (HIL) として用いたほかは、素子実施例 3.1 と同様にして作成した。

【0175】

(素子実施例 3.3)

素子実施例 3.3 は、化合物 56 の代わりに化合物 70 を正孔注入層 (HIL) として用い、および化合物 HT 1 の代わりに化合物 HT 2 を HTL として用いたほかは、素子実施例 3.1 と同様にして作成した。

【0176】

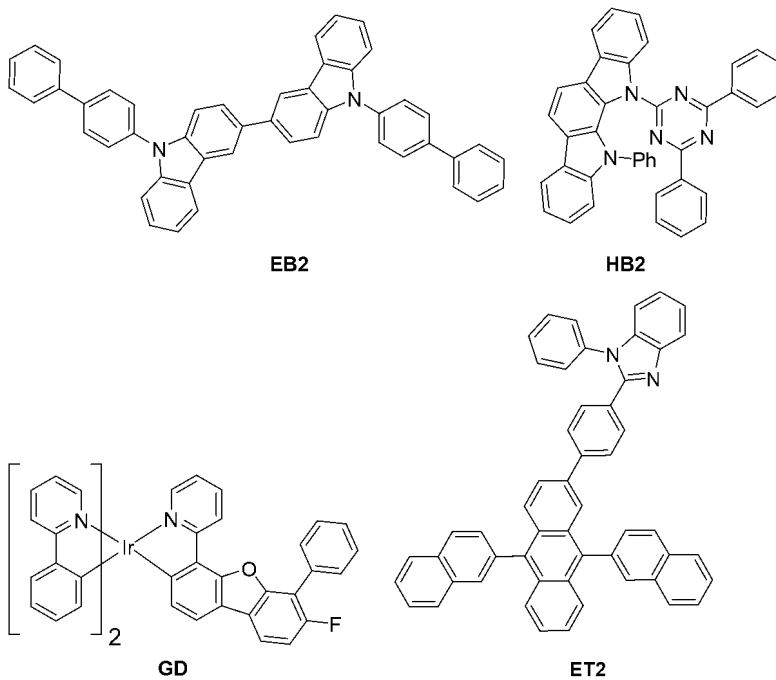
(素子実施例 3.4)

素子実施例 3.4 は、化合物 70 の代わりに、化合物 70 (ドーパント) と化合物 HT 2 (重量比 3 : 97) とを共蒸着したものを正孔注入層 (HIL) として用いたほかは、素子実施例 3.3 と同様にして作成した。

【0177】

素子に用いられる新しい化合物の具体的な構造は以下に示すとおりである。

【化 63】



10

20

30

【0178】

詳細な素子層の構造および厚さは表 5 に示すとおりである。用いられる材料が 1 種以上の層は、前記重量比で異なる化合物をドーピングすることにより得られる。

【0179】

表 5 : 素子実施例の素子構造

【表 5】

素子 ID	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
実施例 3.1	56 (10nm)	HT1 (35nm)	EB2 (5nm)	EB2:HB2:GD (46:46:8、40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40、35nm)
実施例 3.2	56:HT1 (3:97、10nm)	HT1 (35nm)	EB2 (5nm)	EB2:HB2:GD (46:46:8、40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40、35nm)
実施例 3.3	70 (10nm)	HT2 (35nm)	EB2 (5nm)	EB2:HB2:GD (46:46:8、40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40、35nm)
実施例 3.4	70:HT2 (3:97、10nm)	HT2 (35nm)	EB2 (5nm)	EB2:HB2:GD (46:46:8、40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40、35nm)

10

【 0 1 8 0 】

以上の素子は、 10 mA/cm^2 で I V L 特性を測定し、その電圧 (V)、電力効率 (P E) および寿命 (L T 9 5) は、いずれも表 6 に示される。

【 0 1 8 1 】

表 6 : 素子データ

【表 6】

素子番号	電圧 [V]	電力効率 [lm/W]	寿命(LT95) [h]
実施例 3.1	3.56	71.15	1245
実施例 3.2	3.51	76.77	859
実施例 3.3	3.53	72.29	1343
実施例 3.4	3.51	77.05	1097

20

【 0 1 8 2 】

(検討 3)

緑色光素子から見られるように、化合物 5 6 および化合物 7 0 を単独で正孔注入層として用いる場合、電圧、効率および寿命の表現は非常に優れている。化合物 5 6 および化合物 7 0 をドーパントとして正孔注入層として用いる場合、実施例 3 . 1 および実施例 3 . 3 と比べ、電圧差が大きくなり、効率がやや高く、寿命の面では、化合物 5 6 および化合物 7 0 を単独で正孔注入層として用いる場合が長い。

30

【 0 1 8 3 】

〔素子実施例 4〕

(素子実施例 4 . 1)

厚さ 8 0 n m のインジウムスズ酸化物 (I T O) 透明電極を有するガラス基板を、酸素プラズマおよび UV オゾンで処理した。蒸着前に、洗浄後のガラス基板をグローブボックス内のホットステージ上で乾燥した。以下の材料は、真空度が約 10^{-8} Torr である場合に、 $0.2 \sim 2$ オングストローム / 秒の速度で順にガラス表面に蒸着した。まず、化合物 5 6 をガラス基板の表面に蒸着して 1 つの厚さ 1 0 n m の膜を形成して正孔注入層 (H I L) とした。次に、化合物 H T 1 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 4 0 n m の膜を形成して正孔輸送層 (H T L) とした。その後、化合物 E B 2 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 5 n m の膜を形成して電子ブロッキング層 (E B L) とした。その後、化合物 R H および化合物 R D (重量比 9 8 : 2) を上記得られた膜に共蒸着して厚さ 4 0 n m の膜を形成して発光層 (E M L) とした。その後、化合物 H B 2 を上記得られた膜に蒸着して 1 つの厚さ 5 n m の膜を形成して正孔ブロッキング層 (H B L) とした。8 - ヒドロキシキノリナート - リチウム (L i q) および化合物 E T 2 (重量比 6 0 : 4 0) を上記得られた膜に共蒸着して 1 つの厚さ 3 5 n m の膜を形成して電子輸送層 (E T L) とした。最後に、L i q を蒸着して厚さ 1 n m の膜を形成して電子注入層 (E I L) とし

40

50

、且つ厚さ120nmのアルミニウムを蒸着して陰極とした。その後当該素子をグローブボックスに移し、ガラスカバーおよび吸湿剤でカプセル化し、当該素子を完了した。

【0184】

(素子実施例4.2)

素子実施例4.2は、化合物56(ドーパント)および化合物HT1(重量比3:97)をガラス基板の表面に共蒸着して1つの厚さ10nmの膜を形成して正孔注入層(HIL)としたほかは、素子実施例4.1と同様にして作成した。

【0185】

(素子実施例4.3)

素子実施例4.3は、化合物56の代わりに化合物70を正孔注入層(HIL)として用い、および化合物HT1の代わりに化合物HT2をHTLとして用いたほかは、素子実施例4.1と同様にして作成した。

【0186】

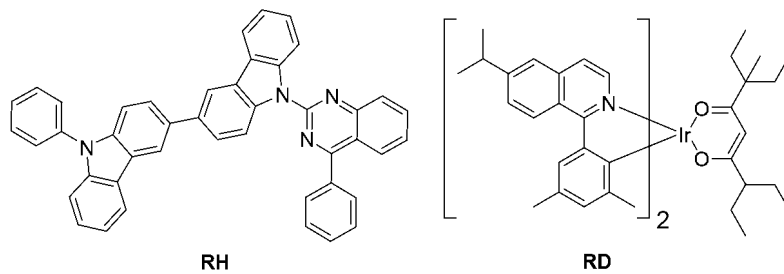
(素子実施例4.4)

素子実施例4.4は、化合物70の代わりに、化合物70(ドーパント)と化合物HT2(重量比3:97)とを共蒸着したものを正孔注入層(HIL)として用いたほかは、素子実施例4.3と同様にして作成した。

【0187】

素子に用いられる新しい化合物の具体的な構造は以下に示すとおりである。

【化64】



【0188】

詳細な素子層の構造および厚さは表7に示すとおりである。用いられる材料が1種以上の層は、前記重量比で異なる化合物をドーピングすることにより得られる。

【0189】

表7: 素子実施例の素子構造

【表7】

素子 ID	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
実施例 4.1	56 (10nm)	HT1 (40nm)	EB2 (5nm)	RH:RD (98:2, 40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40, 35nm)
実施例 4.2	56:HT1 (3:97, 10nm)	HT1 (40nm)	EB2 (5nm)	RH:RD (98:2, 40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40, 35nm)
実施例 4.3	70 (10nm)	HT2 (40nm)	EB2 (5nm)	RH:RD (98:2, 40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40, 35nm)
実施例 4.4	70:HT2 (3:97, 10nm)	HT2 (40nm)	EB2 (5nm)	RH:RD (98:2, 40nm)	HB2 (5nm)	Liq:ET2 (60:40, 35nm)

【0190】

以上の素子は、10mA/cm²でIVL特性を測定し、その電圧(V)、電力効率(PE)および寿命(LT95)は、いずれも表8に示される。

【0191】

表8: 素子データ

10

20

30

40

50

【表 8】

素子番号	電圧 [V]	電力効率 [lm/W]	寿命(LT95) [h]
実施例 4.1	4.37	13.33	7469
実施例 4.2	4.32	15.31	4325
実施例 4.3	4.44	12.79	4659
実施例 4.4	4.44	14.40	5200

【0192】

10

(検討4)

赤色光素子から見られるように、化合物56および化合物70を単独で正孔注入層として用いる場合、電圧、効率および寿命のいずれの面においても、効果が非常に良好である。化合物56および化合物70をドーパントとして正孔注入層として用いる場合、実施例4.1および実施例4.3と比べ、電圧差が大きくなり、効率がやや高く、寿命の面では、化合物56を単独で正孔注入層として用いる場合が長い。

【0193】

以上の結果をまとめると、脱水素ベンゾビスオキサゾール誘導体は、単独で正孔注入層として用いられても、ドーパントとして用いられても、赤色光、緑色光、青色光素子における効果がいずれも非常に優れ、非常に良好な珍しい正孔注入材料である。

20

【0194】

本発明に開示された化合物は、脱水素ベンゾビスオキサゾール、脱水素ベンゾビスチアゾール、または脱水素ベンゾビスセレナゾール系誘導体であり、その分子の母核に含まれたヘテロ原子が異なるため、その最低空分子軌道(LUMO)に相違性が存在する。DFTにより、脱水素ベンゾビスオキサゾール(NO系化合物)、脱水素ベンゾビスチアゾール(NS系化合物)、および脱水素ベンゾビスセレナゾール系誘導体(NSe系化合物)という3種類の化合物のLUMOを計算(GAUSS-09、B3LYP/6-311G(d)を条件とする)し、表9に示すとおりである。

【0195】

表9：DFTの計算結果

30

【表 9】

NO系化合物	LUMO [ev]	NS系化合物	LUMO [ev]	NSe系化合物	LUMO [ev]
化合物 1	-5.82	化合物 89	-5.66	化合物 177	-5.58
化合物 6	-6.18	化合物 94	-6.03	化合物 182	-5.95
化合物 13	-5.57	化合物 101	-5.46	化合物 189	-5.40
化合物 15	-5.32	化合物 103	-5.24	化合物 191	-5.18
化合物 25	-5.69	化合物 113	-5.61	化合物 201	-5.56
化合物 26	-5.43	化合物 114	-5.36	化合物 202	-5.30
化合物 38	-5.68	化合物 126	-5.55	化合物 214	-5.48
化合物 43	-5.72	化合物 131	-5.63	化合物 219	-5.40
化合物 56	-5.45	化合物 144	-5.33	化合物 232	-5.28
化合物 66	-5.3	化合物 154	-5.24	化合物 242	-5.19
化合物 67	-5.93	化合物 155	-5.73	化合物 243	-5.64
化合物 68	-5.78	化合物 156	-5.64	化合物 244	-5.58
化合物 69	-5.53	化合物 157	-5.44	化合物 245	-5.38
化合物 70	-5.57	化合物 158	-5.48	化合物 246	-5.43
化合物 71	-5.57	化合物 159	-5.49	化合物 247	-5.43
化合物 42	-5.75	化合物 130	-5.59	化合物 218	-5.53
化合物 54	-5.65	化合物 142	-5.49	化合物 230	-5.43
化合物 72	-5.75	化合物 160	-5.63	化合物 248	-5.56
化合物 1359	-5.25	化合物 1381	-5.15	化合物 1403	-5.11
化合物 1367	-5.12	化合物 1389	-5.06	化合物 1411	-5.04

10

20

【0196】

前の素子結果から見られるように、脱水素ベンゾビスオキサゾール系誘導体の素子結果が様々な面でいずれも非常に優れ、効率的な正孔注入材料である。上記 DFT の計算結果から見られるように、同一シリーズの分子を比較し、脱水素ベンゾビスオキサゾール系誘導体、脱水素ベンゾビスチアゾール系誘導体、および脱水素ベンゾビスセレナゾール系誘導体の LUMO 差がほとんどなく、0.2 eV 程度であり、3 種類の化合物が全て深い LUMO を有し、全て極めて電子が不足である特性を有することを表し、従って、脱水素ベンゾビスチアゾール系誘導体および脱水素ベンゾビスセレナゾール系誘導体も、優れた正孔注入材料になる潜在能力を有し、より長い素子寿命、より高い効率、およびより低い電圧のような OLED 性能を大幅に向上させる可能性があり、非常に広い工業応用の見通しを有している。

30

【0197】

上記素子結果および DFT による計算から見られるように、本発明の脱水素ベンゾビスオキサゾール、脱水素ベンゾビスチアゾール、または脱水素ベンゾビスセレナゾール、およびその類似構造の新型な化合物は非常に重要な電荷遷移材料であり、特に、正孔輸送において圧倒的な優位性があり、異なるタイプの有機半導体素子に適用し、蛍光 OLED、りん光 OLED、白色光 OLED、積層 OLED、OTFT、OPV 等を含んでもよいが、これらに限定されない。

40

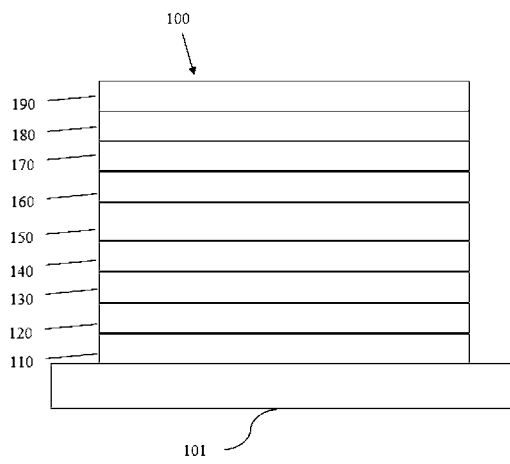
【0198】

ここで説明する各実施例は、例示的なものに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではないことが理解されるべきである。そのため、当業者によく見られるように、保護を要求する本発明は、本明細書に係る具体的な実施例および好ましい実施例の変化を含んでもよい。本明細書に係る材料および構造における多くは、他の材料および構造で置換されてもよく、本発明の精神から逸脱しない。本発明の原理に関する各種の理論は、限定的なもの

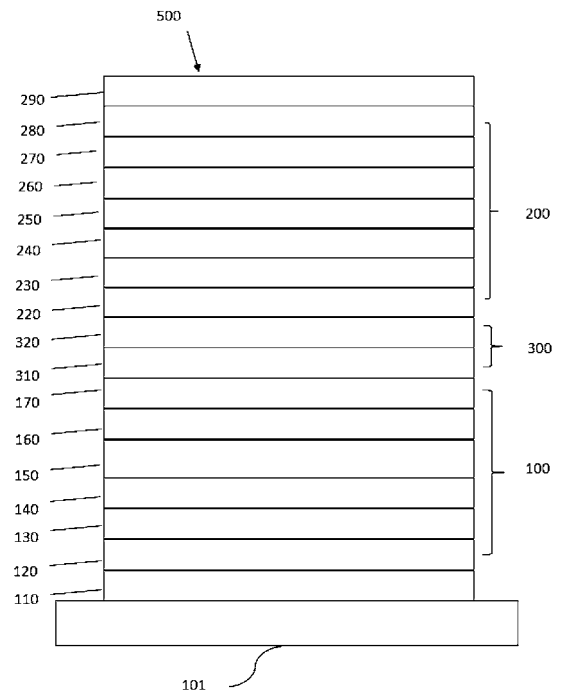
50

ではないことが理解されるべきである。

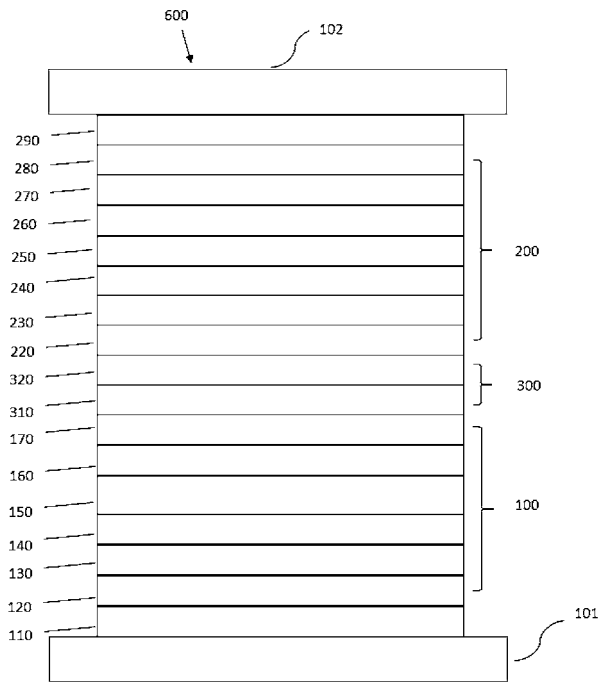
【 図 1 】



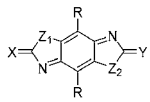
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



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 F 5/02 (2006.01)	C 0 7 F	7/08	C S P S	
C 0 7 F 9/6561 (2006.01)	C 0 7 F	5/02	A	
	C 0 7 F	9/6561	Z	

(72)発明者 張 玄
中華人民共和国 1 0 2 3 0 8 北京市門頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室

(72)発明者 張 麟
中華人民共和国 1 0 2 3 0 8 北京市門頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室

(72)発明者 胡 俊涛
中華人民共和国 1 0 2 3 0 8 北京市門頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室

(72)発明者 劉 艷華
中華人民共和国 1 0 2 3 0 8 北京市門頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室

(72)発明者 丁 華龍
中華人民共和国 1 0 2 3 0 8 北京市門頭溝区譚園路1号院3ビル6階601室

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB07 BB08 CC12 CC21 DD52 DD71 DD73
DD78 FF00 FF14
4C072 AA01 AA07 BB02 BB06 CC02 CC12 CC17 DD10 EE03 EE13
FF11 FF13 GG01 HH02 JJ03 UU05
4H048 AA01 AA03 AB92 VA75 VA77 VB10
4H049 VN01 VP02 VQ63 VR24 VU29 VW02
4H050 AA01 AA03 AB92