

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7351713号
(P7351713)

(45)発行日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(24)登録日 令和5年9月19日(2023.9.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 211/61 (2006.01)

C 0 7 C 211/61

C S P

H 1 0 K 50/15 (2023.01)

H 0 5 B 33/22

D

H 1 0 K 50/10 (2023.01)

H 0 5 B 33/14

A

C 0 7 D 307/91 (2006.01)

C 0 7 D 307/91

C 0 7 D 333/76 (2006.01)

C 0 7 D 333/76

請求項の数 7 (全50頁)

(21)出願番号 特願2019-198119(P2019-198119)
 (22)出願日 令和1年10月31日(2019.10.31)
 (65)公開番号 特開2020-94033(P2020-94033A)
 (43)公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)
 審査請求日 令和4年9月14日(2022.9.14)
 (31)優先権主張番号 特願2018-224567(P2018-224567)
 (32)優先日 平成30年11月30日(2018.11.30)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 591045677
 関東化学株式会社
 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
 (74)代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72)発明者 西尾 太一
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東
 化学株式会社 中央研究所内
 (72)発明者 吉廣 大佑
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東
 化学株式会社 中央研究所内
 (72)発明者 佐藤 輝幸
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東
 化学株式会社 中央研究所内
 (72)発明者 岩井 新

最終頁に続く

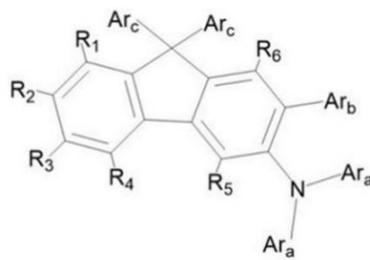
(54)【発明の名称】 2 - 置換フルオレン系化合物、該化合物を含有する正孔輸送材料および該化合物を正孔輸送層に含む有機電子デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1-1)

【化1】



式中、

R₁ ~ R₆ は、それぞれ互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン基、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、または、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基であり、ここで R₁ ~ R₄ のうちの隣接する二つは互いに結合して環を形成してもよく、

A r a は、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

A r bは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

A r cは、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、ここで二つのA r cは、単結合を介して互いに結合して環を形成している、で表される化合物。

【請求項2】

A r bが置換基を有していてもよいフェニル基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

二つのA r cが、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよいフェニル基、または、置換基を有していてもよいナフチル基から選択され、ここで前記二つのフェニル基、または、ナフチル基は単結合を介して結合して環を形成している、で表される、請求項1または2に記載の化合物。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物を含有する、正孔輸送材料。

【請求項5】

陰極と陽極との間に正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子または有機光電変換素子を含む有機電子デバイスであって、

正孔輸送層が、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

20

【請求項6】

正孔輸送層と陰極との間に発光層を有する有機エレクトロルミネセンス素子を含むことを特徴とする、請求項5に記載の有機電子デバイス。

【請求項7】

発光層が、ホスト材料と、発光材料からなるゲスト材料とを含み、

前記ホスト材料が、電子輸送性材料、または、正孔輸送性および電子輸送性を有する両電荷輸送性材料であることを特徴とする、請求項6に記載の有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規化合物の提供、該化合物の正孔輸送材料または有機電子デバイス用材料としての利用、および該化合物を用いた有機電子デバイスの提供に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電気エネルギーと光エネルギーとを相互に変換する有機電子デバイスとして、有機エレクトロルミネセンス素子（有機EL素子）または有機光電変換素子を含むものが知られている。

【0003】

これらのうち、有機EL素子は、電界により発光する発光材料を陰極と陽極で挟んだ構造を有している。有機EL素子は、電極から注入された正孔と電子とが発光層内で再結合することにより、発光材料を発光させる素子である。

40

【0004】

有機EL素子は、自発光型であり、視野角が広く、視認性に優れている。このため、有機EL素子は、ディスプレイなどの表示素子として用いられている。また、有機EL素子は、薄型固体素子であり、軽量化が可能で、強度も優れている。このため、有機EL素子を用いたディスプレイは、テレビなどの据え置き型のみならず、モバイル用途にも有用である。さらに、有機EL素子を用いた表示素子は、大きさを容易に変えることができ、面全体で発光するため、照明用途としても有用である。

【0005】

有機EL素子の課題としては、発光効率（外部量子効率）の向上と長寿命化が挙げられ

50

る。上記課題を解決するために、これまで様々な工夫がされてきた。

例えば、有機EL素子には、電極と発光層のほかに、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層が設けられている場合が多い。通常これらの層は、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極の順序で積層されている。電極と発光層のほかに、これらの層を設けることで、正孔と電子とが発光層内で再結合をする確率を高めることができ、有機EL素子の発光効率を向上させることができる。

【0006】

有機EL素子の発光層は、ホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、ゲスト材料と称される蛍光性化合物や燐光性化合物をドープして作製されるのが一般的である。電極から注入された正孔と電子は、ホスト材料とゲスト材料で形成された発光層で再結合し、励起されたホスト材料のエネルギーはゲスト材料に移動し、そのエネルギーによりゲスト材料が励起され、光エネルギーとして放出されることで効率的な発光を得ることができる。

10

【0007】

正孔と電子との再結合確率を向上させるためには両電荷を効率よく発光層に受け渡すことが重要となるため、正孔と電子の輸送バランスを調整する必要がある。

正孔と電子の輸送バランスを調整するには、正孔注入材料、正孔輸送材料の正孔移動度や、電子注入材料、電子輸送材料の電子移動度、層界面での電荷注入障壁、またそれぞれの膜の厚さなど、多くのファクターを考慮した上でバランスを調整しなければならない。

しかし、材料自体がもつ正孔と電子の輸送性は材料によって異なり、また異なる材料で形成された層の界面では電荷注入障壁が生じるため、発光層内で正孔と電子とをバランスよく再結合させることは容易ではない。電荷注入および輸送のバランスが悪い例としては、正孔または電子のどちらかが少ない場合、あるいは、どちらかが極端に多く再結合せずに通り抜けてしまう場合が考えられる。電荷が対極へ流れ出てしまう場合には、電荷をブロックする層を設けて電荷を発光層内に閉じ込め、再結合効率を高める方法もある。更には、発光層内で生成した励起エネルギーを閉じ込める効果によって、高発光効率を得ることもできる。通常、流出する電荷および励起エネルギーを発光層内に閉じ込める役割は、正孔輸送層や電子輸送層が担うことが多いため、正孔輸送材料の果たす役割は非常に重要である。

20

【0008】

有機EL素子の再結合効率を高めるために用いられる正孔輸送材料に求められる特性は、正孔輸送性が高く、電子輸送性が低いことに加え、バンドギャップやイオン化ポテンシャル(IP)、電子親和力(Ea)の値が適切な値を有することが重要である。正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルは、陽極の仕事関数または正孔注入材料のイオン化ポテンシャルと発光材料のイオン化ポテンシャルとの間の値となることが望ましく、これにより発光層への正孔注入障壁を小さくできる。正孔輸送材料の電子親和力は、発光材料の電子親和力よりも大きくなるのが望ましく、これにより電子ブロック効果を得ることができる。なお、電荷注入特性の指標の一つであるイオン化ポテンシャル(IP)とほぼ同義で、HOMOレベルが用いられ、電子親和力(Ea)とほぼ同義で、LUMOレベルが用いられる場合がある。

30

【0009】

有機EL素子の寿命に関しては、材料の光安定性および電氣的安定性が重要である(例えば、非特許文献1および非特許文献2参照)。光安定性が低い材料では、発光層内の励起エネルギーにより材料が劣化してしまう。また、正孔輸送層の励起エネルギーが発光層の励起エネルギーより小さいと発光層で生成した励起エネルギーが正孔輸送層に移動し、正孔輸送材料の劣化を促進し、また、素子の低効率化にも繋がるため正孔輸送層の励起エネルギーは発光層の励起エネルギーより高いことが望ましい。一方、電氣的安定性が低い材料では正孔と電子により材料が劣化してしまい、低効率および短寿命の原因となる。

40

【0010】

耐熱性やアモルファス性も同様に素子の長寿命化には重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時の熱により熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料

50

では結晶化が起こりやすく、素子が劣化してしまう。そのため素子に使用する材料は耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

アモルファス性を示す尺度としてガラス転移温度 (T g) が用いられ、材料の T g が低い場合には、室温条件下でも長時間経つと結晶化して不均一な膜に変化してしまうため、有機 E L 材料の T g は高い程良いとされる。素子の使用環境を考えると、T g は少なくとも 135 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

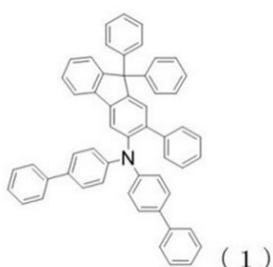
同様の課題が、有機光電変換素子においても生じ得る。

【 0 0 1 2 】

例えば、特許文献 1 には、正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料として、下記式により表される化合物 (1) が形式的に記載されている。しかし、特許文献 1 には化合物 (1) の製造例が示されておらず、当該化合物が発揮する優れた効果に関する記載も示唆もない。

【 0 0 1 3 】

【化 1】

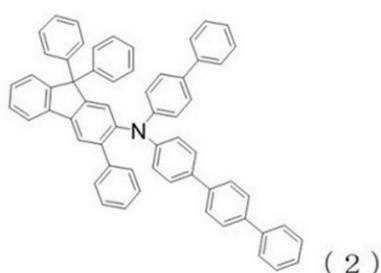


【 0 0 1 4 】

また、特許文献 2 には、正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料として、下記式により表される化合物 (2) が報告されている。化合物 (2) は、本発明の対応する化合物が有する 2 - フェニルフルオレン骨格と比べて共役系が短い 3 - フェニルフルオレン骨格を有しているため、電気的安定性および熱的安定性が低くなることが考えられる。他方、特許文献 2 に記載された合成手法では本発明の 2 - 置換フルオレン骨格を含む化合物を得ることが不可能であり、当該化合物の優れた効果を予測するための手掛かりすら見当たらない。

【 0 0 1 5 】

【化 2】



【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 6 】

【文献】国際公開第 2018 / 074881 号

韓国公開特許第 10 - 2017 - 0092097 号公報

【非特許文献】

【 0 0 1 7 】

【文献】Adv. Mater., 24, 3212 (2012)

Adv. Mater., 22, 2468 (2010)

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、正孔の注入または輸送性能、電子ブロック性能、光安定性、電気的安定性および熱的安定性に優れた正孔輸送材料として用いることができる化合物の提供を課題とする。

また、本発明は、上記の化合物を含有する正孔輸送材料を提供すること、および、上記の化合物を含む正孔輸送層を備えた有機EL素子または有機光電変換素子を含む有機電子デバイス、特に、長寿命で発光効率の高い有機EL素子を含む有機電子デバイス、を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

発明者らは、種々検討した結果、以下に示す一般式(1-1)で表される新規化合物の合成に成功し、さらに同化合物が、有機電子デバイスに含まれる有機EL素子または有機光電変換素子の正孔輸送材料として極めて有用であり、特に、有機EL素子の高効率化、長寿命化、および低電圧駆動を達成することができることを見出し、本発明を完成した。

【0020】

発明者らは、下記一般式(1-1)で表される化合物を正孔輸送層材料として用いることにより、有機電子デバイスに含まれる有機EL素子または有機光電変換素子を高効率化および長寿命化できる理由を、以下に示すように推定している。

すなわち、下記一般式(1-1)で表される化合物は、同一般式に規定される2-置換フルオレン骨格を含むことにより材料が嵩高く剛直な構造となり、分子同士のスタッキングが抑制される。これにより、該化合物が高い励起エネルギーを示すことで発光層からのエネルギー移動が抑制され、素子が高効率化したと推定される。また、化合物の剛直性が増すことで、電気的安定性、光安定性および熱的安定性が増加し、有機電子デバイスに含まれる有機EL素子または有機光電変換素子の長寿命化にも寄与したと推定される。

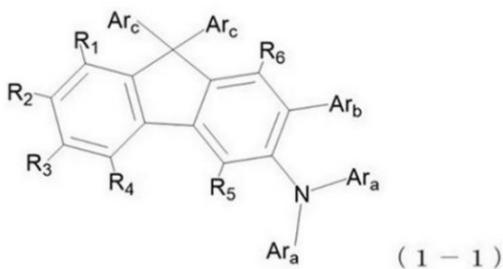
【0021】

本発明の要旨は、以下のとおりである。

[1]一般式(1-1)

【0022】

【化3】



【0023】

式中、

R₁ ~ R₆は、それぞれ互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン基、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、または、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基であり、ここでR₁ ~ R₄のうちの隣接する二つは互いに結合して環を形成してもよく；

Ar_aは、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

Ar_bは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

Ar_cは、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは

10

20

30

40

50

は環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、ここで二つの Ar_c は、単結合、置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい、

で表される化合物。

【0024】

[2] Ar_b が置換基を有していてもよいフェニル基である、前記 [1] に記載の化合物。

[3] 二つの Ar_c が、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよいメチル基、置換基を有していてもよいフェニル基、または、置換基を有していてもよいナフチル基から選択され、ここで前記二つのフェニル基、または、ナフチル基は単結合を介して結合して環を形成してもよい、で表される、前記 [1] または [2] に記載の化合物。

[4] 前記 [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の化合物を含有する、正孔輸送材料。

【0025】

[5] 陰極と陽極との間に正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子または有機光電変換素子を含む有機電子デバイスであって、

前記正孔輸送層が、前記 [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の化合物を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【0026】

[6] 正孔輸送層と陰極との間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を含むことを特徴とする、前記 [5] に記載の有機電子デバイス。

[7] 発光層が、ホスト材料と、発光材料からなるゲスト材料とを含み、

前記ホスト材料が、電子輸送性材料、または、正孔輸送性および電子輸送性を有する両電荷輸送性材料であることを特徴とする、前記 [6] に記載の有機電子デバイス。

【発明の効果】

【0027】

本発明の化合物は、光安定性、ならびに、電気的安定性および熱的安定性に優れた正孔輸送層が得られる正孔輸送性材料として、用いることができる。

特に、本発明の化合物を含む正孔輸送層を備えた有機 EL 素子を含む有機電子デバイスは、長寿命で発光効率が高く、低電圧駆動が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は、本発明の有機電子デバイスに含まれる有機 EL 素子の一例を説明するための概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

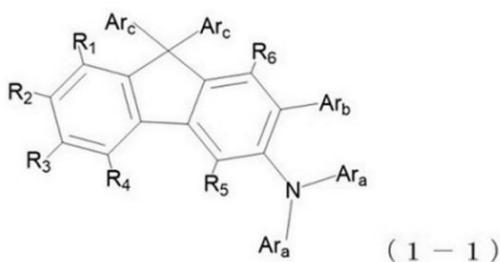
【0029】

以下、本発明について、さらに詳しく説明する。

本発明は、一般式 (1-1)

【0030】

【化4】



【0031】

式中、

10

20

30

40

50

$R_1 \sim R_6$ は、それぞれ互いに独立して、水素、重水素、ハロゲン基、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、または、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基であり、ここで $R_1 \sim R_4$ のうちの隣接する二つは互いに結合して環を形成してもよく；

Ara は、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

Arb は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、

Arc は、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であり、ここで二つの Arc は、単結合、置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい、

で表される化合物に関する。

【0032】

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_6$ および Arc における直鎖状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基が挙げられる。

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_6$ および Arc における分枝鎖状のアルキル基としては、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基、1-n-プロピルプロピル基、1-メチルブチル基、1-エチルブチル基、1-プロピルブチル基、1-n-ブチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、1-n-プロピルペンチル基、1-n-ペンチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、1-n-プロピルヘキシル基、1-n-ブチルヘキシル基、1-n-ペンチルヘキシル基、1-n-ヘキシルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘプチル基、1-n-プロピルヘプチル基、1-n-ブチルヘプチル基、1-n-ペンチルヘプチル基が挙げられる。

【0033】

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_6$ および Arc における環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、または、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の多環アルキル基が挙げられる。

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_6$ および Arc における直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基としては、例えば、上記の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基の1位に酸素原子が位置するアルコキシ基が挙げられる。

上記直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基またはアルコキシ基は、ガラス転移温度および立体障害等の観点から、炭素数1~25であることが好ましく、炭素数1~15であることがより好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましい。

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_4$ のうちの隣接する二つが互いに結合して形成する環としては、例えば、前記隣接する二つが互いに結合して、置換基を有していてもよいプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基またはヘキシレン基となって形成される環が挙げられる。

【0034】

一般式(1-1)中の $R_1 \sim R_6$ および Arc における直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、または、直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基またはアルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルコキシ基およびハロゲン基が挙げられ

10

20

30

40

50

る。

前記置換基は二つ以上存在してもよく、二つ以上存在する場合は各々が異なってもよい。

【0035】

$R_1 \sim R_6$ は、一般式(1-1)で表される化合物の電気的安定性、熱的安定性、成膜性、ならびに、合成および精製のし易さ等を総合して判断すると、それぞれ互いに独立して、水素またはメチル基であることが最も好ましい。

【0036】

一般式(1-1)中のAraおよびArcにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチルジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基が挙げられる。AraおよびArcにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基としては、環を形成する炭素およびヘテロ原子の合計が6~25のものが好ましく、6~20のものがより好ましく、6~18のものがさらに好ましい。

ここで、二つのArcは、単結合、置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して、互いに結合して環を形成してもよい。

これらのうち、二つのArcが、それぞれ互いに独立して、置換基を有していてもよいメチル基、置換基を有していてもよいフェニル基、または、置換基を有していてもよいナフチル基から選択され、ここで前記二つのフェニル基、または、ナフチル基は単結合を介して結合して環を形成してもよい、であることが好ましい。

二つのArcが互いに結合して形成された環の例として、一般式(1-1)のフルオレン骨格中の五員環とスピロ結合を形成するシクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマントラン環およびフルオレン環が挙げられる。

【0037】

一般式(1-1)中のArbにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチルジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基が挙げられる。

Arbにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基としては、環を形成する炭素およびヘテロ原子の合計が6~25のものが好ましく、6~20のものがより好ましく、6~18のものがさらに好ましい。

【0038】

一般式(1-1)のフルオレン骨格の2位にArbが存在することにより、化合物が嵩高く剛直な分子構造となり分子同士のスタッキングが抑制される。これにより、化合物が高い励起エネルギーを示し、発光層から該化合物を含む正孔輸送層へのエネルギー移動が抑制されるため、有機EL素子を含む電子デバイスが高効率化すると推定される。

また、一般式(1-1)のフルオレン骨格の2位にArbが存在することにより、化合物の剛直性が増すため、電気的安定性、光安定性および熱的安定性が増加し、該化合物を正孔輸送層に含む有機EL素子または有機光電変換素子を含む有機電子デバイスの長寿命

10

20

30

40

50

化にも寄与すると推定される。

さらに、一般式(1-1)のフルオレン骨格の2位にArbが存在することにより、隣接する3位に置換するN原子への求核化合物や求電子化合物の攻撃が立体的に抑制されるため、電氣的安定性、光安定性および熱的安定性が増加し、該化合物を正孔輸送層に含む有機EL素子または有機光電変換素子を含む有機電子デバイスの長寿命化にも寄与すると推定される。

一般式(1-1)で表される化合物が示す高い励起エネルギーは、特に青色発光有機EL素子を含む電子デバイスへの使用に有利である。

【0039】

一般式(1-1)中のArbとしては、電氣的安定性、熱的安定性、成膜性、ならびに、合成および精製のし易さ等を総合して判断すると、置換基を有していてもよいフェニル基、ピフェニル基またはターフェニル基が好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基またはピフェニル基がより好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基がさらに好ましく、置換基を有しないフェニル基が最も好ましい。

10

【0040】

一般式(1-1)中のAra~Arcにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基が有していてもよい置換基としては、例えば、重水素原子；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などの直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などのアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、フェニルトリオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチルジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などの芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基などのアシル基をあげることができる。

20

30

前記置換基は二つ以上存在してもよく、二つ以上存在する場合は各々が異なってもよい。

また、一般式(1-1)中のAraおよびArcについて述べた上記置換基は、単結合、置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0041】

一般式(1-1)中のAra~Arcにおける芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基が有していてもよい置換基としては、電氣的安定性、熱的安定性、成膜性、ならびに、合成および精製のし易さ等を総合して判断すると、上記の例のうち、炭素数1~10の直鎖アルキル基、または、炭素数1~5の直鎖アルキル基が一つまたは二つ以上置換していてもよいフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基もしくはナフチル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基、または、炭素数1~3の直鎖アルキル基が一つまたは二つ以上置換していてもよいフェニル基もしくはピフェニル基がより好ましく、メチル基またはフェニル基が最も好ましい。

40

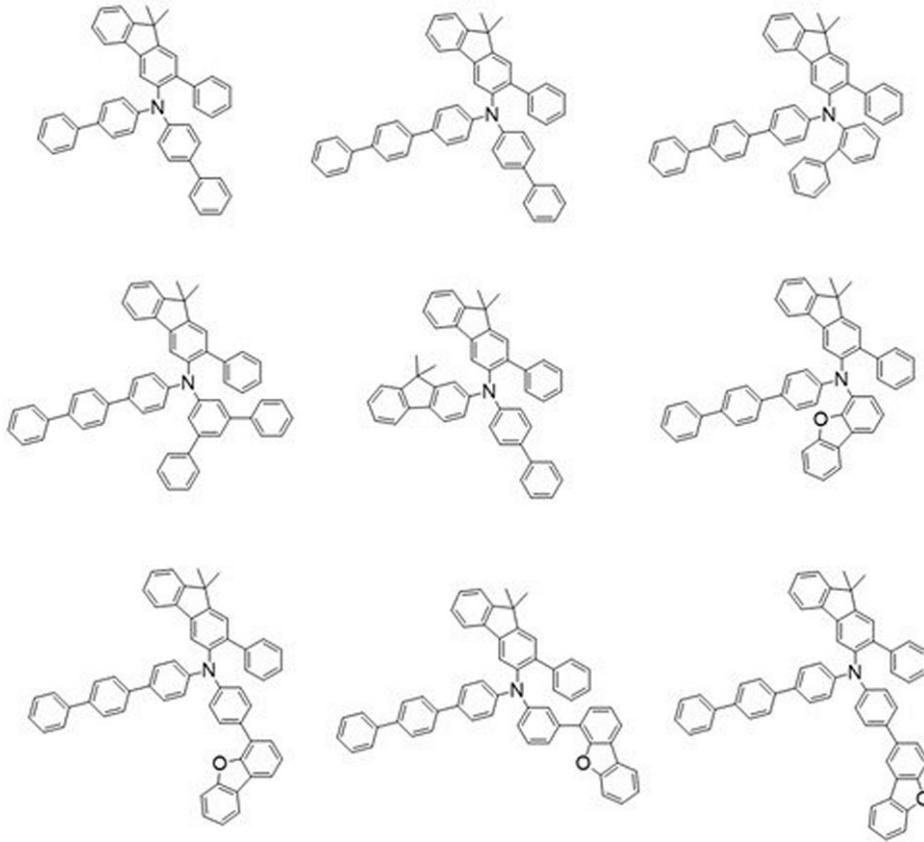
【0042】

以下に、一般式(1-1)で表される化合物の具体例を示すが、特にこれらに限定されるものではない。

【0043】

50

【化 5】



10

20

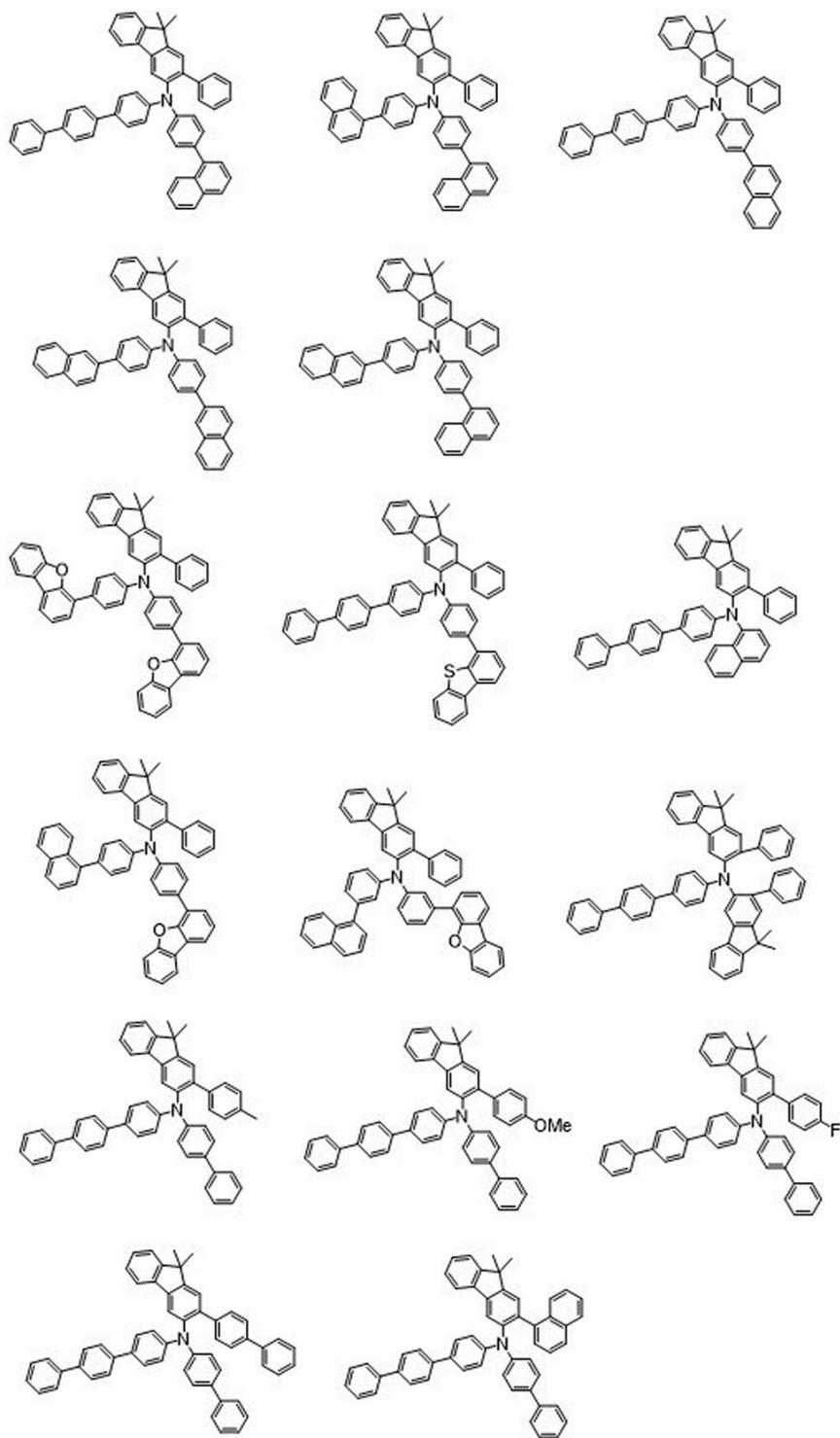
【 0 0 4 4 】

30

40

50

【化 6】



10

20

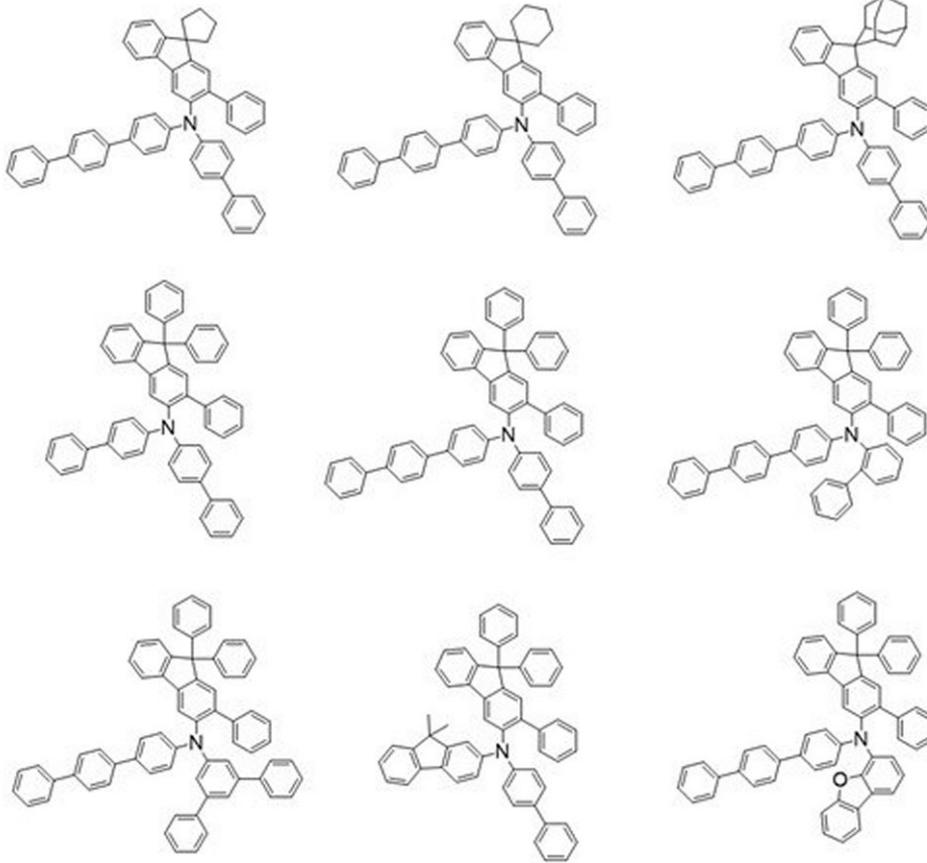
30

40

【 0 0 4 5 】

50

【化 7】



10

20

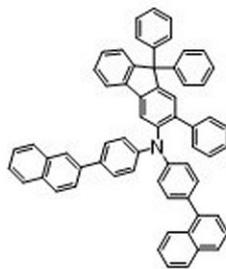
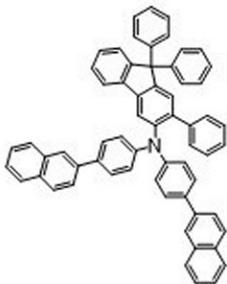
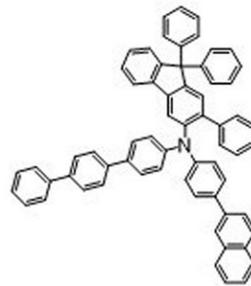
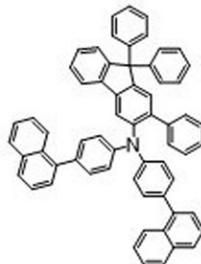
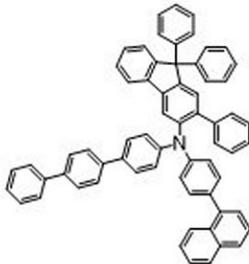
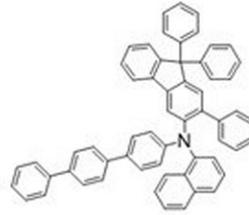
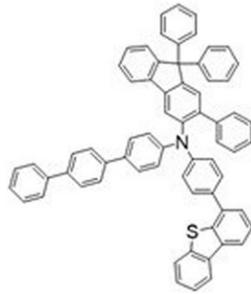
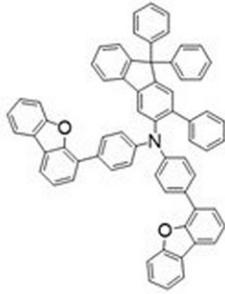
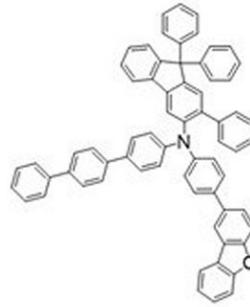
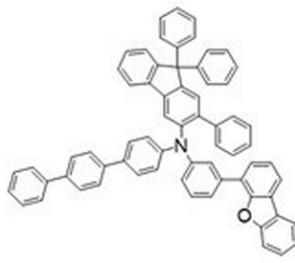
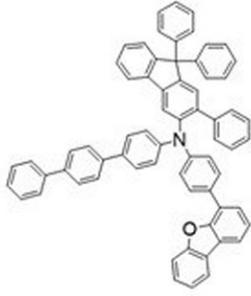
【 0 0 4 6 】

30

40

50

【化 8】



【 0 0 4 7 】

10

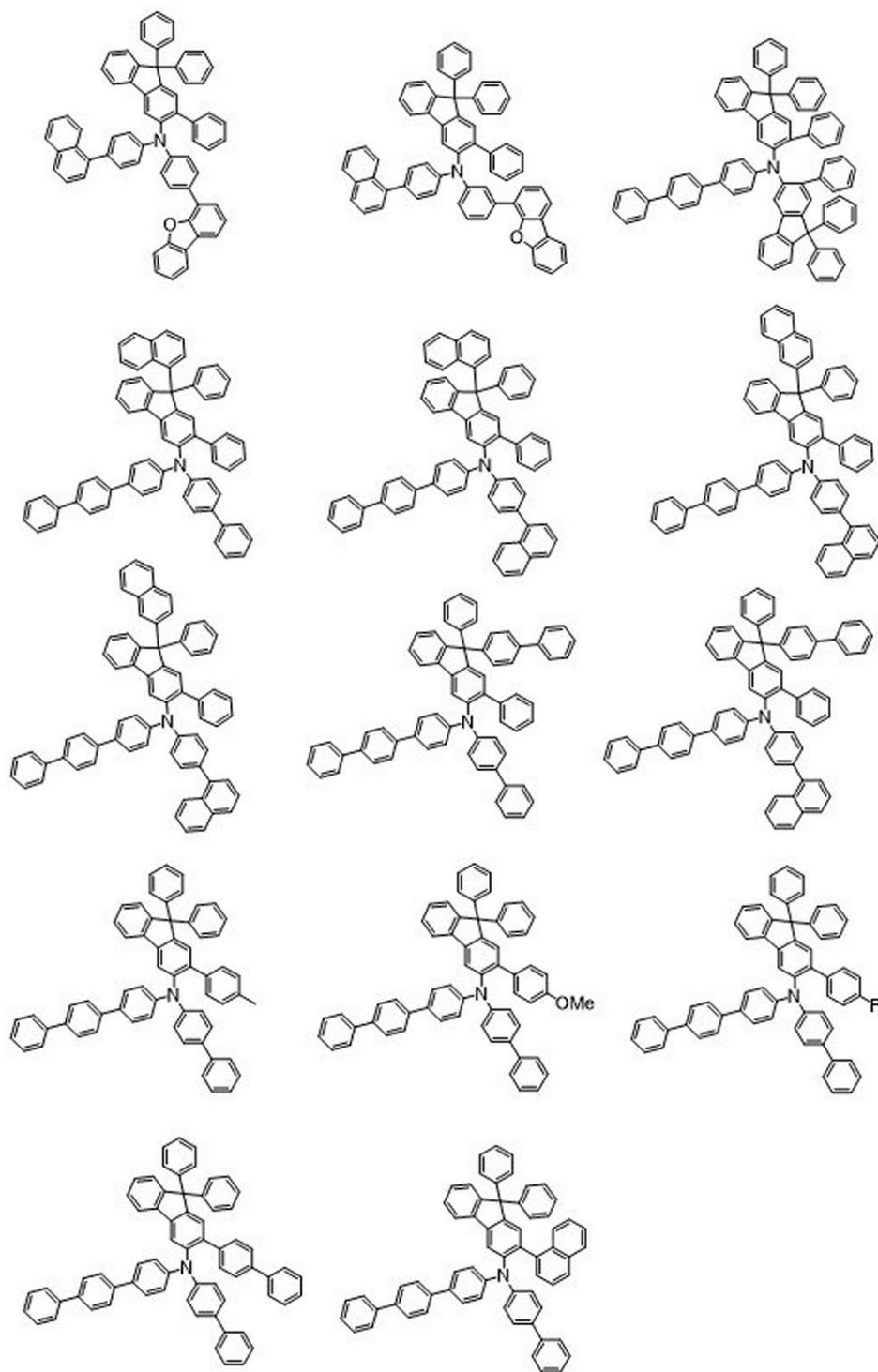
20

30

40

50

【化 9】



10

20

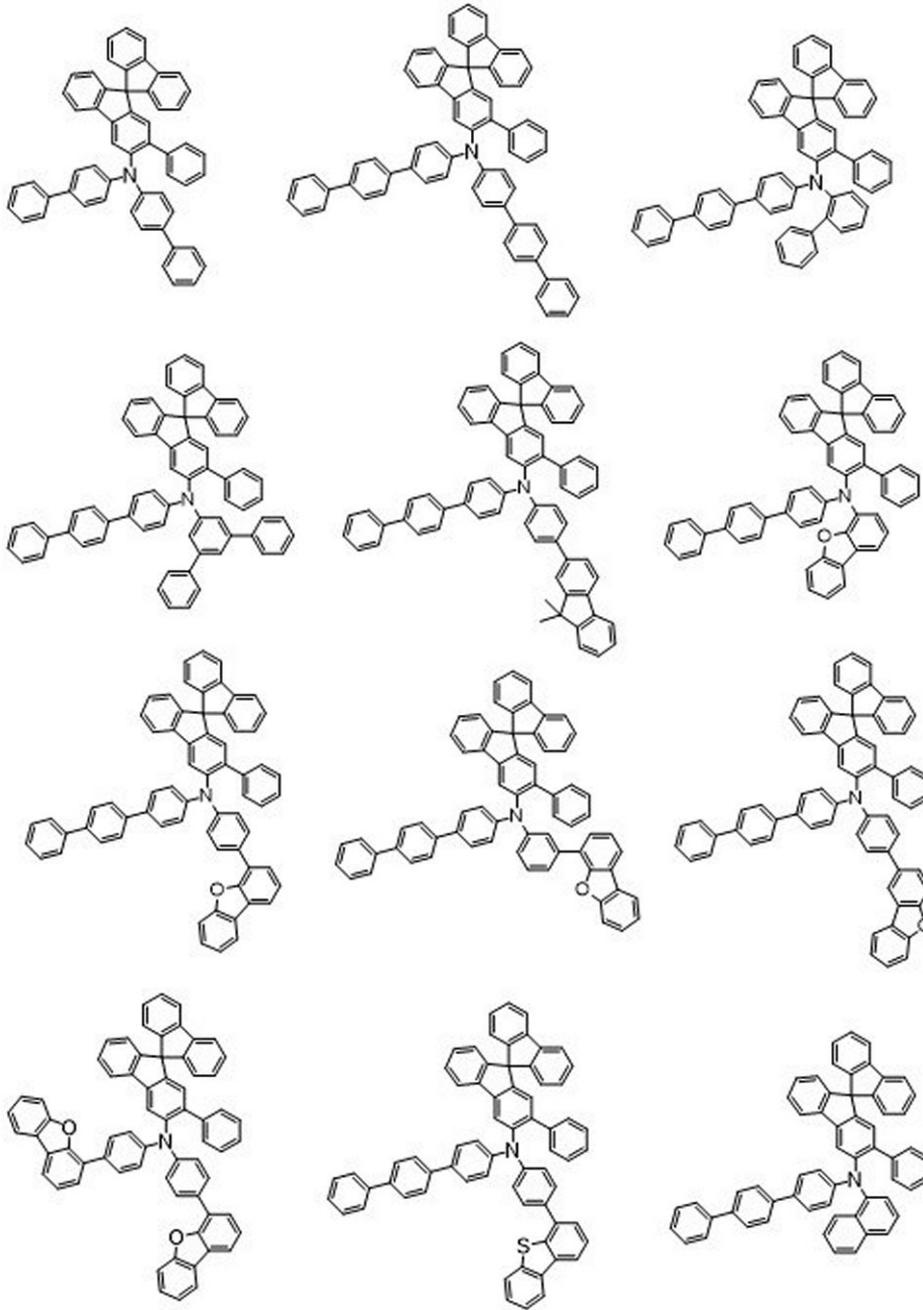
30

40

【 0 0 4 8 】

50

【化 1 0】



10

20

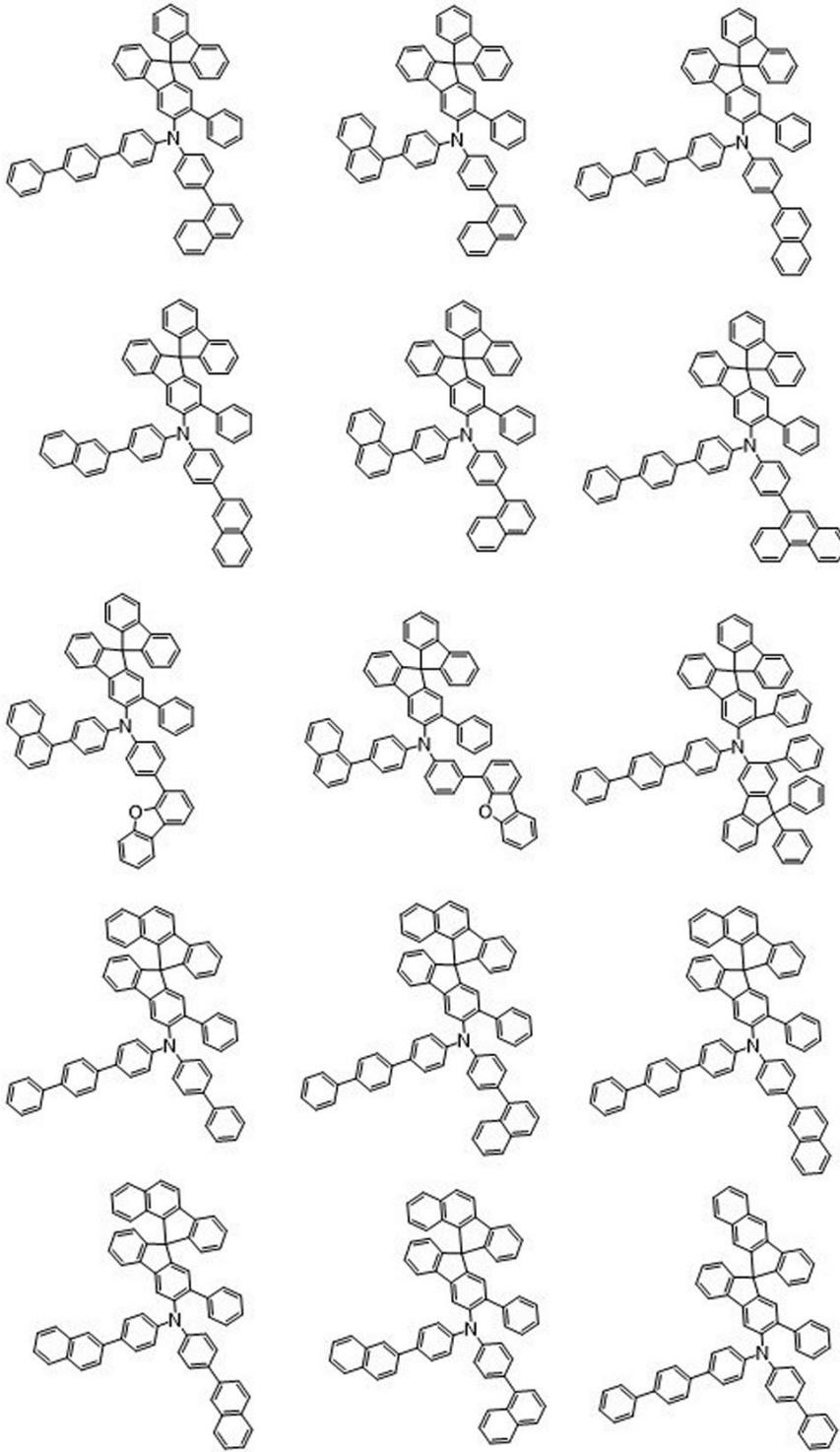
30

【 0 0 4 9】

40

50

【化 1 1】



10

20

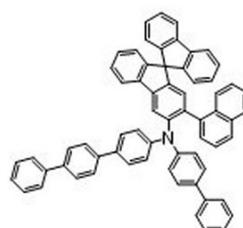
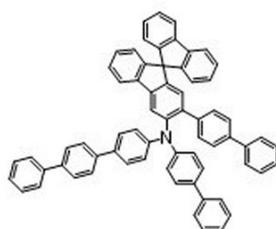
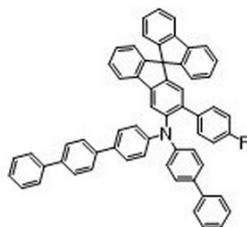
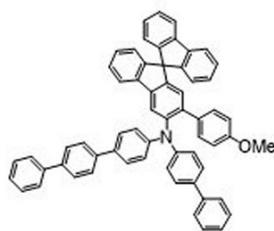
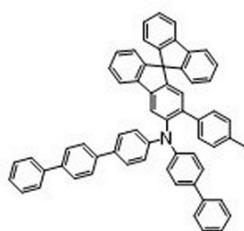
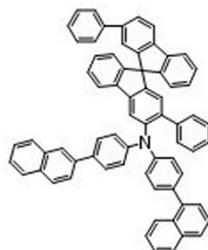
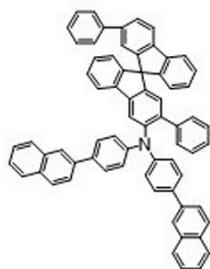
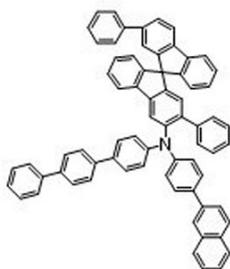
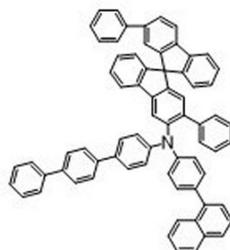
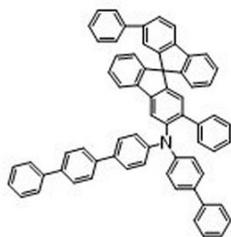
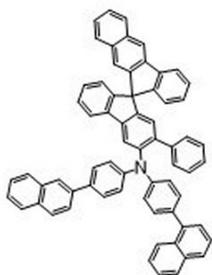
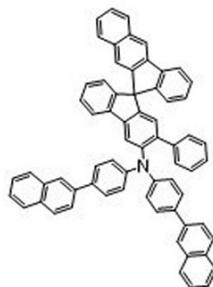
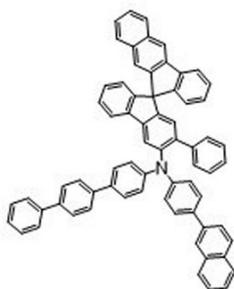
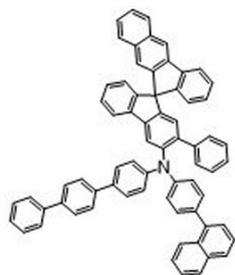
30

40

【 0 0 5 0】

50

【化 1 2】



10

20

30

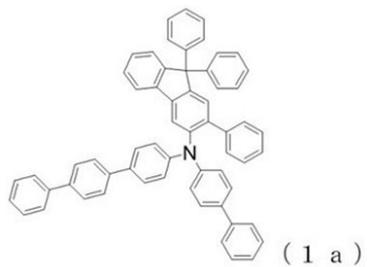
40

【0051】

上記具体例として示される化合物のうち、電荷注入特性、電荷輸送特性、電氣的安定性、および熱的安定性の観点などから、特に好ましい化合物の例として、以下の化学式で表される化合物(1a)~(16p)が挙げられる。

【0052】

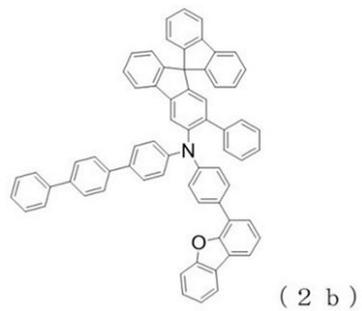
【化 1 3】



【 0 0 5 3】

10

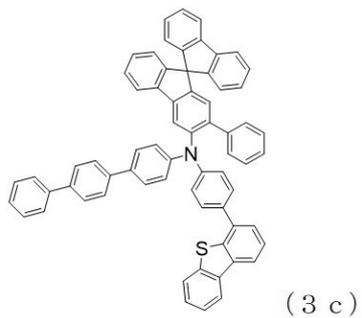
【化 1 4】



20

【 0 0 5 4】

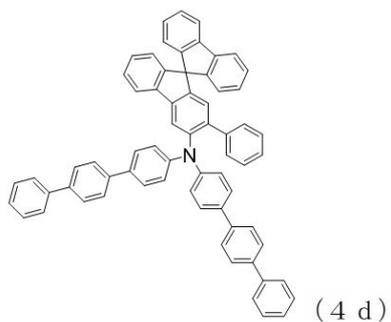
【化 1 5】



30

【 0 0 5 5】

【化 1 6】

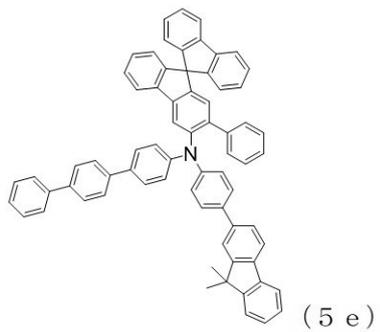


40

【 0 0 5 6】

50

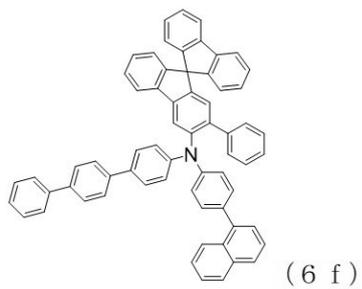
【化 1 7】



10

【 0 0 5 7】

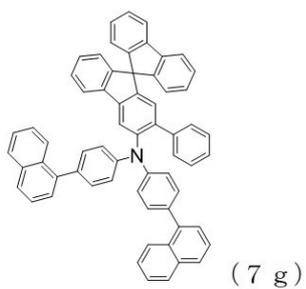
【化 1 8】



20

【 0 0 5 8】

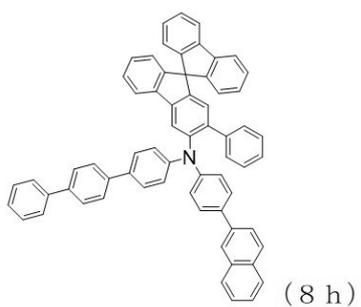
【化 1 9】



30

【 0 0 5 9】

【化 2 0】

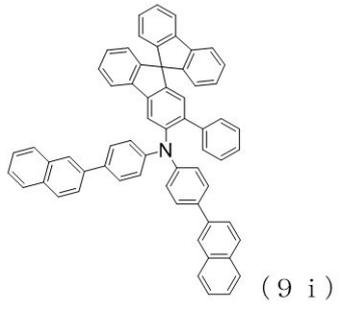


40

【 0 0 6 0】

50

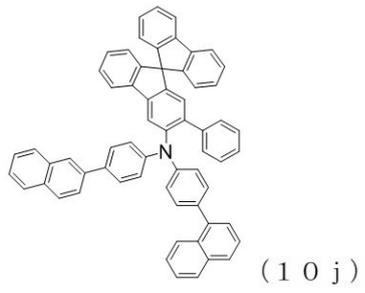
【化 2 1】



10

【 0 0 6 1】

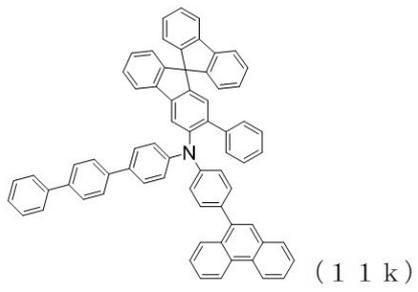
【化 2 2】



20

【 0 0 6 2】

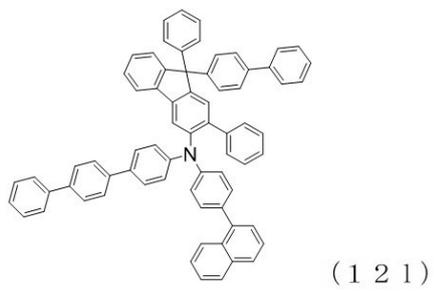
【化 2 3】



30

【 0 0 6 3】

【化 2 4】

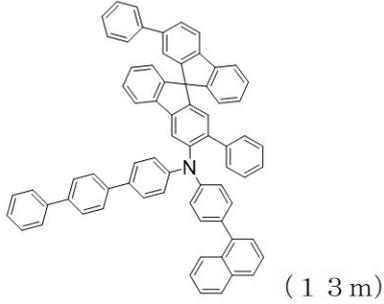


40

【 0 0 6 4】

50

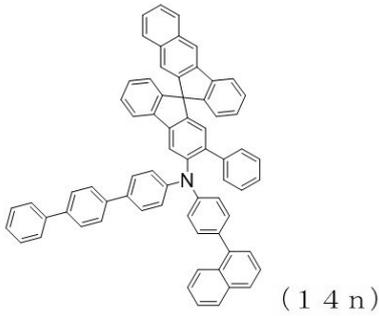
【化 2 5】



10

【0065】

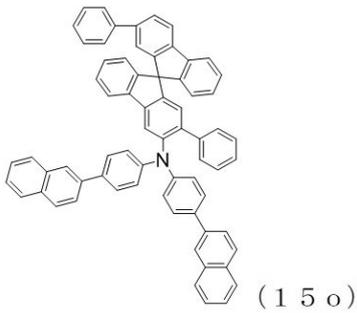
【化 2 6】



20

【0066】

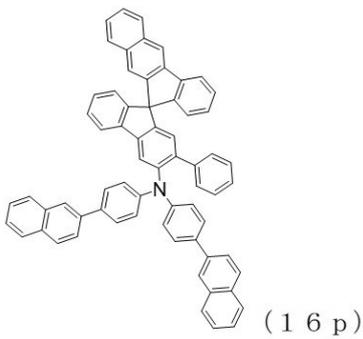
【化 2 7】



30

【0067】

【化 2 8】



40

【0068】

一般式(1-1)で表される化合物は、前記特性を有するため、有機電子デバイスに含まれる有機EL素子用材料または有機光電変換素子用材料として用いることができ、特に、有機EL素子の正孔輸送層、好ましくは青色発光有機EL素子の正孔輸送層、に好適に

50

用いることができる。前記化合物は、特に、有機電子デバイスに含まれる有機EL素子の高効率化および長寿命化を可能とする。

本発明は、また、一般式(1-1)で表される化合物を含有する正孔輸送材料にも関する。

【0069】

一般式(1-1)で表される化合物の純度の測定は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により行うことができる。高速液体クロマトグラフィーは試料を導入した移動相に圧力をかけ、溶媒を高流速で移動相に通し、カラムで試料(混合物)を分離して、分離された試料を検出器で検出することにより、試料の純度を測定する方法である。

【0070】

一般式(1-1)で表される化合物の分子量の測定は、質量分析法(MS)により行うことができる。質量分析は、試料導入部から導入された試料に、真空中で高電圧をかけることで、試料をイオン化し、イオンを質量電荷比に応じて分離して、検出部で検出することにより行われる。

試料導入部は、ガスクロマトグラフィー(GC/MS)、高速液体クロマトグラフィー(LC/MS)、キャピラリー電気泳動(CE/MS)に直結することができ、分子量を測定するとともに、純度の測定も行うことができる。なお、試料を直接イオン化する、ダイレクトインジェクション方式(DI/MS)も採用される場合がある。

イオン源には様々なイオン化の方式が採用される。例えば、電子イオン化法(EI)、高速原子衝突法(FAB)、エレクトロスプレーイオン化法(ESI)、誘電結合プラズマ法(ICP)等が挙げられる。

【0071】

一般式(1-1)で表される化合物の同定には、核磁気共鳴スペクトル(NMR)を用いることができる。NMR測定では、原子の結合状態などによって、化学シフトやカップリングの情報を知ることができるため、化合物固有のスペクトルを得ることができ、化合物を同定することができる。測定は、少量の試料を各種重溶媒に溶かし行われる。

一般式(1-1)で表される化合物の熱安定性の評価は、示差走査熱量測定(DSC)により行うことができる。DSC測定は、試料が相転移や融解等の熱変化が生じた場合に、標準試料との熱量の差を検出することにより行われる。DSC測定では、化合物の融点や、ガラス転移温度を知ることができる。

【0072】

一般式(1-1)で表される化合物の紫外可視吸収スペクトル(UV/VIS)、蛍光スペクトル(PL)、燐光スペクトルを測定することで、化合物特有のUV吸収波長、蛍光波長、燐光波長を知ることができるだけでなく、化合物のバンドギャップ、蛍光量子収率、三重項エネルギー等の情報を知ることができる。

一般式(1-1)で表される化合物のHOMOレベルおよびLUMOレベルは、サイクリックボルタンメトリー(CV)により測定することができる。また、HOMOレベルと同様の指標として、イオン化ポテンシャル(IP)も用いられる。

さらに、UV吸収波長から、光学的バンドギャップを求め、HOMOレベル(またはIP)から、LUMOレベル(またはEa)を計算で求める手法も用いられる。

【0073】

本発明の有機電子デバイスの一態様は、陰極と陽極との間に、発光層と、前記発光層の前記陽極側に配置された正孔輸送層とを備え、前記正孔輸送層が、一般式(1-1)で表される化合物を含む有機EL素子を含み、好ましくは青色発光有機EL素子を含む。

図1は、本発明の有機電子デバイスに含まれる有機EL素子の一例を説明するための概略断面図である。図1に示す有機EL素子1は、基板2上に第1電極9(陽極)と、正孔注入層8と、正孔輸送層7と、発光層6と、電子輸送層5と、電子注入層4と、第2電極3(陰極)とがこの順に形成された積層構造を有している。

本発明の有機電子デバイスに含まれる有機EL素子は、1層または2層以上を積層した正孔輸送層を有していてもよい。同様に、本発明の有機EL素子の他の層(例えば、発光

10

20

30

40

50

層および電子輸送層)もまた、1層または2層以上が積層された態様であってよい。

【0074】

図1に示す有機EL素子1は、基板2上に形成された有機EL素子を構成する積層構造の全てが有機化合物からなるものである。

なお、図1に示す有機EL素子1は、基板2上に形成された有機EL素子1を構成する積層構造に無機化合物からなる層が含まれている、ハイブリッド有機-無機電界発光素子(HOLED素子)であってよい。この場合、例えば、図1に示す有機EL素子1において、無機化合物からなる層として、無機の酸化物からなる電子注入層4と、無機の酸化物からなる正孔注入層8とが設けられているものとするができる。無機化合物は有機化合物と比較して安定であるため、HOLED素子は、無機化合物からなる層を含まない有機EL素子と比較して、酸素や水に対する耐性が高く、好ましい。

10

【0075】

また、図1に示す有機EL素子1においては、電子注入層4と正孔注入層8とが設けられている場合を例に挙げて説明するが、例えば、電子注入層4および/または正孔注入層8はなくてもよい。また、図1に示す有機EL素子1においては、有機化合物からなる電子注入層4に代えて無機化合物からなる電子注入層を設けてもよいし、有機化合物からなる正孔注入層8に代えて無機化合物からなる正孔注入層を設けてもよい。

【0076】

図1に示す有機EL素子1は、基板2側と反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよいし、基板2側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

20

また、図1に示す有機EL素子1は、基板2と発光層6との間に陽極として機能する第1電極9が配置された順構造のものである。

【0077】

基板2の材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0078】

有機EL素子1がボトムエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明のものを用いる。

30

有機EL素子1がトップエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明のものだけでなく不透明のものも用いることができる。不透明基板としては、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜(絶縁膜)を形成したものの、樹脂材料で構成された基板が挙げられる。

【0079】

図1に示す有機EL素子1における第1電極9は、陽極として機能するものである。第1電極9の材料としては、例えば、ITO(インジウム酸化錫)、IZO(インジウム酸化亜鉛)、FTO(フッ素酸化錫)、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物が挙げられる。この中でも、第1電極9の材料として、ITO、IZO、FTOを用いることが好ましい。

40

【0080】

正孔注入層8に用いられる材料は、陽極の仕事関数と正孔輸送層のIPの関係、電荷輸送特性等の観点から選ばれる。例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホネート)(略称:PEDOT:PSS)、銅フタロシアニン(略称:CuPc)に代表されるフタロシアニン化合物、モリブデン酸化物(MoO_x)、酸化バナジウム(V_2O_5)、2,3,6,7,10,11-ヘキサシアノ-1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレン(HAT-CN)のようなアクセプター性の複素環化合物を用いることができる。適切なIPと電荷輸送特性を有する化合物であれば、低

50

分子、高分子問わず、各種の有機化合物、無機化合物を選択することができる。また、これらの材料を2種以上組み合わせることもできる。

【0081】

正孔輸送層7は、一般式(1-1)で表される化合物を含む。該化合物は、前記一般式に規定される2-置換フルオレン骨格を有することにより、適切なHOMOレベルおよびLUMOレベルを有し、光安定性、電氣的安定性および熱的安定性に優れる。したがって、発光層内での電荷の再結合効率を高めることができ、より高い発光効率で、長寿命な有機EL素子を実現することができる。

【0082】

一般式(1-1)で表される化合物は単独で正孔輸送材料として用いることもできるが、既存の正孔輸送性材料を1種または2種以上と混合して用いることもできる。既存の正孔輸送性材料としては、例えば、N,N-ジピフェニル-N'-ターフェニル-N'-フェニルベンジジン(略称:HT1)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン(略称:NPД)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(略称:TPD)、1,1-ビス[4-[N,N-ジ(p-トリル)アミノ]フェニル]シクロヘキサン(略称:TAPC)等の芳香族アミン化合物、または、4,4',4''-トリ-9-カルバゾリルトリフェニルアミン(略称:TCTA)、1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(略称:mCP)等のカルバゾール誘導体を用いることができる。

【0083】

発光層6には、蛍光材料、または燐光材料を用いることができる。発光材料は、電荷輸送および電荷再結合を行うホスト材料に、発光材料(ゲスト材料)を含有させて用いることもできる。

ホスト材料は、正孔輸送性および電子輸送性を有する両電荷輸送性の材料を用いることができる。また、本発明の正孔輸送材料は電子阻止性能にも優れるため、ホスト材料に電子輸送性の材料を用いることもできる。

【0084】

ホスト材料としては、例えば、アルミニウム錯体、ベリリウム錯体等の金属錯体、アントラセン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、フェナントレン誘導体を用いることができる。

【0085】

発光材料は特に限定されないが、蛍光材料としては、例えば、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレンおよびその誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体、ピレン誘導体、芳香族アミン誘導体、テトラセン誘導体を用いることができる。また、燐光材料としては、例えば、イリジウムや白金等の金属錯体を用いることができる。Ir(ppy)₃などの緑色用発光材料、FIrpicなどの青色用発光材料、(Btp)₂Ir(acac)などの赤色用発光材料が用いられる。

【0086】

電子輸送層5に用いる材料としては、例えば、Alq₃、BAIqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、アントラセン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体を用いることができる。

適切なLUMOレベルの材料を含む電子輸送層を発光層と陰極または電子注入層との間に設けると、陰極または電子注入層から電子輸送層への電子注入障壁を緩和し、さらに、電子輸送層から発光層への電子注入障壁を緩和することができる。また、該材料が適切なHOMOレベルを有すると、発光層で再結合せずに対極へ流出する正孔を阻止し、発光層内に正孔を閉じ込め、発光層内での再結合効率を高めることができる。

【0087】

電子注入層4に用いられる材料は、陰極の仕事関数と電子輸送層のLUMOレベル等の観点から選ばれる。電子輸送層を設けない場合には、発光材料または後述するホスト材料

の LUMO レベルを考慮して選ばれる。電子注入材料は有機化合物でも無機化合物でもよい。

電子注入層が、無機化合物からなるものである場合には、例えば、アルカリ金属や、アルカリ土類金属の他、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、炭酸セシウムを用いることができる。

【0088】

有機 EL 素子の陰極は、電子注入層または電子輸送層に電子を注入する役割を担う。陰極には、仕事関数の比較的小さな各種金属材料、各種合金等、陰極として作用する材料が用いられる。例えば、アルミニウム、銀、マグネシウム、カルシウム、金、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、マグネシウムインジウム合金 (MgIn)、銀合金が挙げられる。

10

ボトムエミッション方式を採用する場合、陰極には、金属からなる不透明電極を用いることができる。また、陰極を反射電極とすることもできる。

トップエミッション方式を採用する場合、陰極には、ITO、IZO等の透明電極を用いることができる。ここで、ITOは仕事関数が大きいいため、電子注入が困難となることに加え、ITO膜を形成するためには、スパッタ法やイオンビーム蒸着法が用いられるが、成膜時に電子輸送層等にダメージを与える可能性がある。そこで、電子注入を改善するとともに、成膜時の電子輸送層へのダメージを低減するために、電子輸送層と、ITOとの間に、マグネシウム層や銅フタロシアニン層を設けることもできる。

【0089】

20

本発明の有機電子デバイスに含まれる有機光電変換素子も、上記の有機 EL 素子に準じて作成することができる。

【実施例】

【0090】

以下に、本発明の実施例を参照してより詳細に説明するが、これは本発明の特定の具体例を示すものであり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0091】

[化合物の合成]

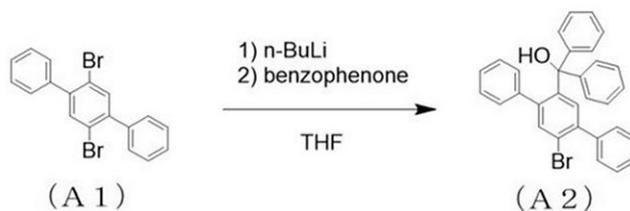
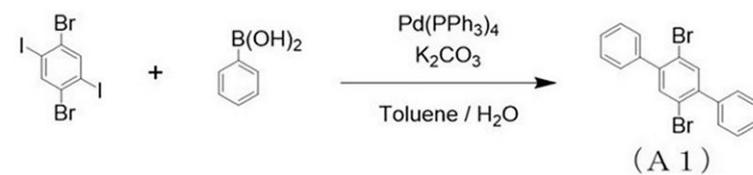
実施例 1

化合物 (1a) を、以下に示す合成経路により合成した。

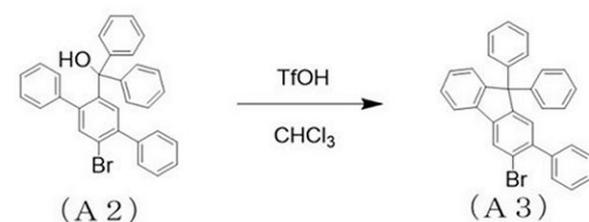
30

【0092】

【化 29】



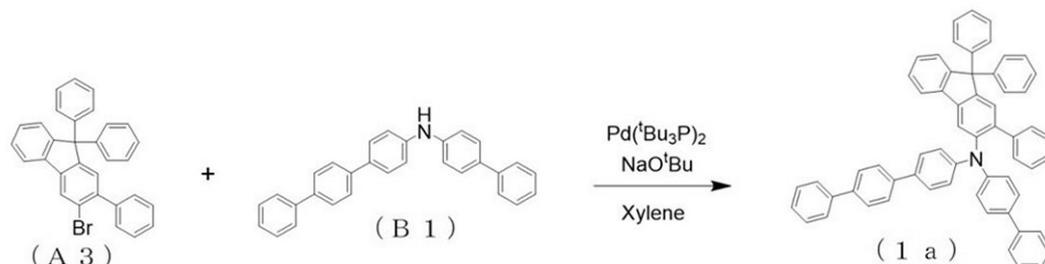
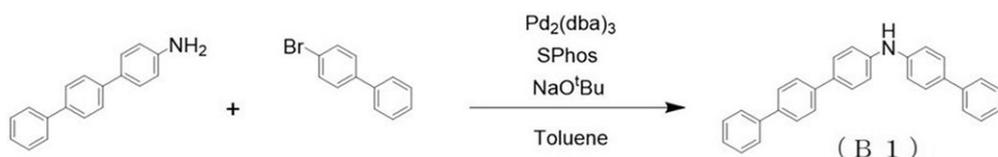
40



50

【 0 0 9 3 】

【 化 3 0 】



10

【 0 0 9 4 】

化合物 (A 1) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 300 mL のシュレンク管に、1, 4 - ジブロモ - 2, 5 - ジヨードベンゼン (25 . 0 g、51 mmol)、フェニルボロン酸 (13 . 1 g、107 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (8 . 95 g、7 . 7 mmol)、トルエン (200 mL)、水 (80 mL)、および炭酸カリウム (35 . 7 g、258 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 16 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで 4 時間放冷し、析出物を濾集した。その後、水洗浄、およびメタノール洗浄を行うことで目的とする化合物 (A 1) を得た (収量 15 . 6 g、収率 78 . 4 %)。

20

【 0 0 9 5 】

化合物 (A 2) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 500 mL の四つ口フラスコに、化合物 (A 1) (3 . 88 g、10 mmol) およびテトラヒドロフラン (200 mL) を入れ、攪拌し、- 78 まで冷却した。そこに、1 . 6 M - n - ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (7 . 64 mL、12 mmol) を滴下した。1 時間攪拌した後、ベンゾフェノン (2 . 16 g、12 mmol) を加え、さらに 1 時間攪拌した後、冷却バスを外して - 78 から室温まで昇温し、1 時間攪拌した。蒸留水 (50 mL) を少しずつ添加して、反応を停止させた。内容物を分液ロートに移し、ジクロロメタンを加えて、有機相と水相を分離させ、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をシクロヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物 (A 2) を得た (収量 4 . 23 g、収率 86 . 1 %)。

30

【 0 0 9 6 】

化合物 (A 3) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A 2) (4 . 20 g、8 . 54 mmol)、クロロホルム (100 mL)、およびトリフルオロメタンスルホン酸 (100 μl、1 . 1 mmol) を入れ、密閉した後に、室温で 2 時間、攪拌した。その後、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (30 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物 (A 3) を得た (収量 3 . 94 g、収率 97 %)。

40

【 0 0 9 7 】

50

化合物 (B 1) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 300 mL のシュレンク管に、4 - アミノ - p - テルフェニル (3 . 15 g、12 . 8 mmol)、4 - ブロモビフェニル (2 . 5 g、10 . 7 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (196 mg、0 . 21 mmol)、トルエン (80 mL)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6', - ジメトキシビフェニル (176 mg、0 . 43 mmol)、および t - ブトキシナトリウム (1 . 55 g、16 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 5 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、析出物を濾集し、水、および酢酸エチルで洗浄することで目的とする化合物 (B 1) を得た (収量 4 . 11 g、収率 96 %)。

【 0098 】

化合物 (1 a) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A 3) (2 . 5 g、5 . 23 mmol)、化合物 (B 1) (1 . 5 g、3 . 77 mmol)、ビス (トリ - t - ブチルホスフィン) パラジウム (0) (77 mg、0 . 15 mmol)、キシレン (60 mL)、および t - ブトキシナトリウム (543 mg、5 . 66 mmol) を入れ、密閉した後に、130 で 16 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (30 mL) を入れた。内容を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン / ジクロロメタン = 2 / 1) により精製し、その後、シクロヘキサンで洗浄することで目的とする化合物 (1 a) を得た (収量 1 . 01 g、収率 34 %)。MS : [M + H] ⁺ = 790

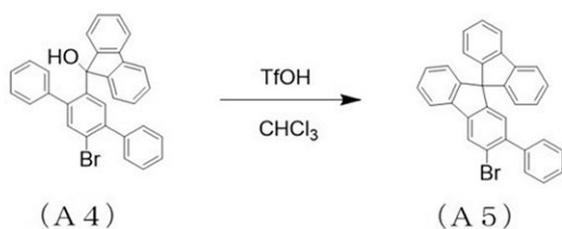
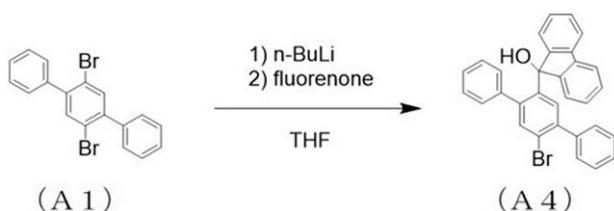
【 0099 】

実施例 2

化合物 (2 b) を、以下に示す合成経路により合成した。

【 0100 】

【 化 31 】



【 0101 】

10

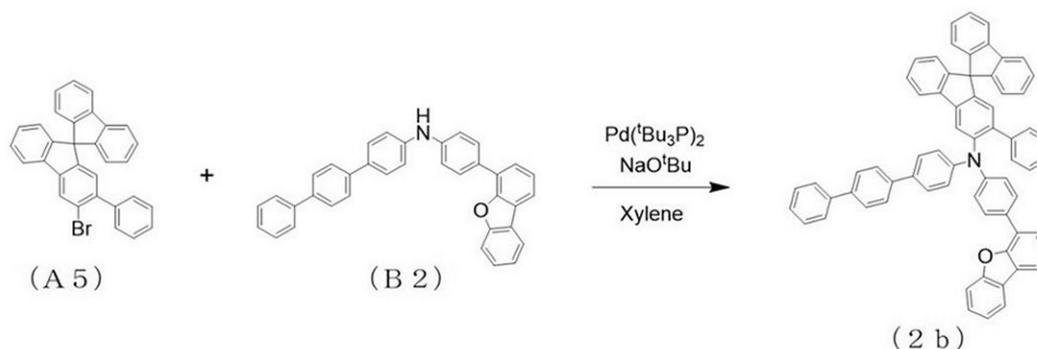
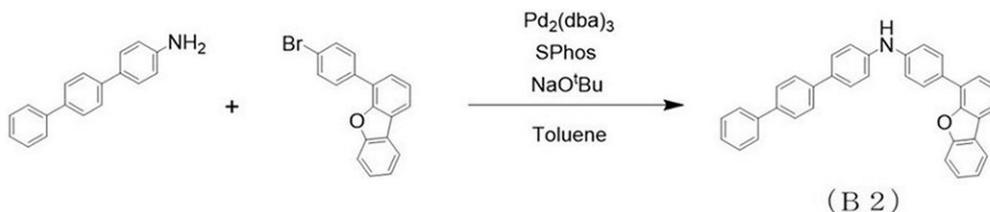
20

30

40

50

【化32】



【0102】

化合物(A4)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した500 mLの四つ口フラスコに、化合物(A1)(3.88 g、10 mmol)およびテトラヒドロフラン(200 mL)を入れ、攪拌し、-78℃まで冷却した。そこに、1.6 M-n-ブチルリチウム・ヘキサン溶液(7.64 mL、12 mmol)を滴下した。1時間攪拌した後、フルオレノン(2.16 g、12 mmol)を加え、さらに1時間攪拌した後、冷却バスを外して-78℃から室温まで昇温し、1時間攪拌した。蒸留水(50 mL)を少しずつ添加して、反応を停止させた。内容物を分液ロートに移し、ジクロロメタンを加えて、有機相と水相を分離させ、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をシクロヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物(A4)を得た(収量2.85 g、収率58.2%)。

【0103】

化合物(A5)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に化合物(A4)(2.85 g、5.82 mmol)、クロロホルム(100 mL)、およびトリフルオロメタンスルホン酸(100 μl、1.1 mmol)を入れ、密閉した後に、室温で2時間、攪拌した。その後、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物(A5)を得た(収量2.66 g、収率89.8%)。

【0104】

化合物(B2)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した300 mLのシュレンク管に、4-アミノ-p-テルフェニル(1.78 g、7.23 mmol)、4-(4-プロモフェニル)ジベンゾフラン(1.95 g、5.78 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(110 mg、0.12 mmol)、トルエン(60 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(99 mg、0.24 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.73 g、7.23 mmol)を入れ、密閉した後に、100℃で5時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、析出物を濾集し、

水、および酢酸エチルで洗浄することで目的とする化合物 (B 2) を得た (収量 2.88 g、収率 98%)。

【0105】

化合物 (2b) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 200 mL のシュレンク管に化合物 (A 5) (2.12 g、4.50 mmol)、化合物 (B 2) (1.46 g、2.99 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (76.7 mg、0.15 mmol)、キシレン (60 mL)、および t-ブトキシナトリウム (432 mg、4.50 mmol) を入れ、密閉した後に、130 で 16 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (30 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/ジクロロメタン = 2/1) により精製し、その後、2-プロパノールで再結晶することで目的とする化合物 (2b) を得た (収量 861 mg、収率 33%)。MS: [M + H]⁺ = 878

10

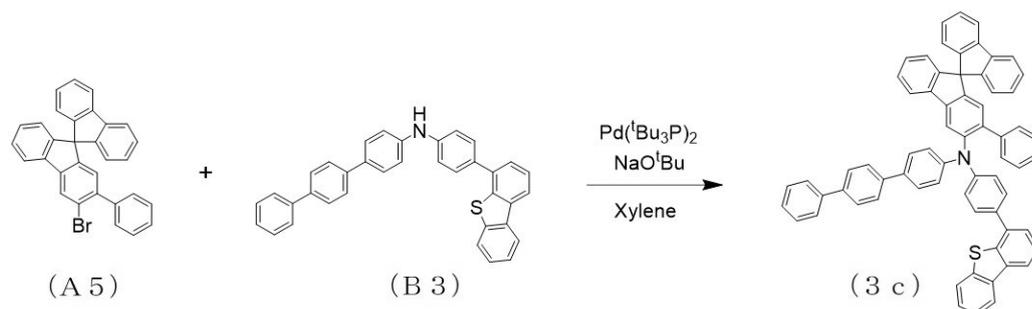
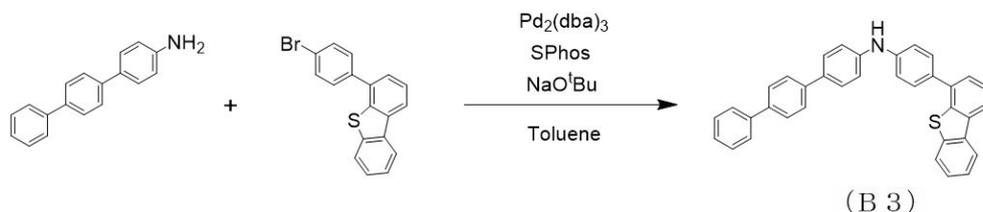
【0106】

実施例 3

化合物 (3c) を、以下に示す合成経路により合成した。

【0107】

【化 3 3】



30

【0108】

化合物 (B 3) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 50 mL のシュレンク管に、4-アミノ-p-テルフェニル (0.72 g、2.94 mmol)、4-(4-ブロモフェニル)ジベンゾチオフェン (1.00 g、2.94 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (27 mg、0.03 mmol)、トルエン (20 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (24 mg、0.06 mmol)、および t-ブトキシナトリウム (0.35 g、3.68 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 5 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、析出物を濾集し、水、および酢酸エチルで洗浄することで目的とする化合物 (B 3) を得た (収量 1.30 g、収率 88%)。

40

【0109】

化合物 (3c) を、以下に示す方法により合成した。

50

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に化合物(A5)(1.89 g、4.00 mmol)、化合物(B3)(1.30 g、2.85 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(53 mg、0.11 mmol)、キシレン(30 mL)、およびt-ブトキシナトリウム(0.37 g、4.27 mmol)を入れ、密閉した後に、130 で16時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=2/1)により精製し、その後、トルエンとメタノールの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(3c)を得た(収量572 mg、収率23%)。MS:m/z=893

10

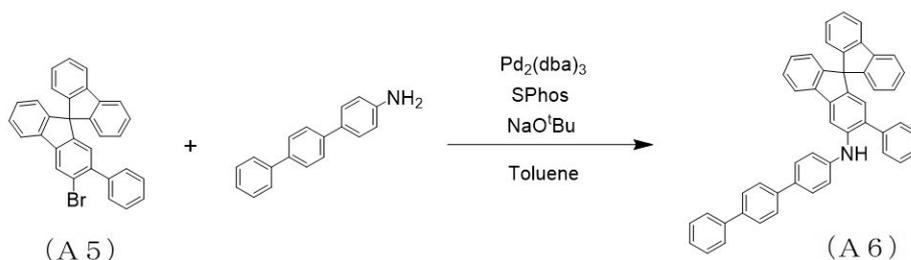
【0110】

実施例4

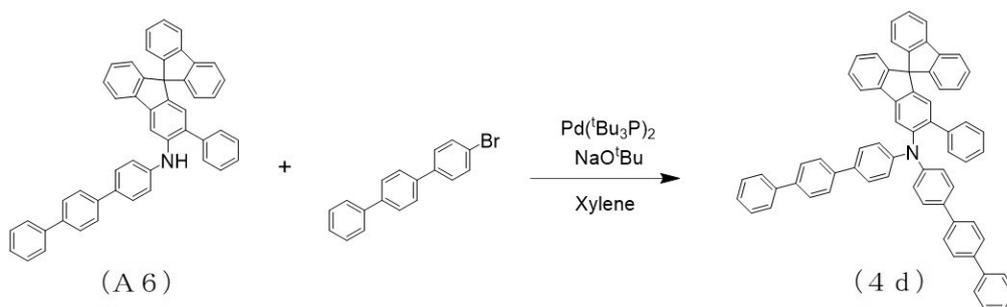
化合物(4d)を、以下に示す合成経路により合成した。

【0111】

【化34】



20



30

【0112】

化合物(A6)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A5)(4.00 g、8.48 mmol)、4-アミノ-p-テルフェニル(2.08 g、8.48 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(80 mg、0.085 mmol)、トルエン(40 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(72 mg、0.17 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(1.04 g、10.6 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=1/2)により精製することで目的とする化合物(A6)を得た(収量3.6 g、収率90%)。

40

【0113】

化合物(4d)を、以下に示す方法により合成した。

50

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に化合物(A6)(1.72 g、2.70 mmol)、4-ブromo-p-テルフェニル(0.84 g、2.70 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(41 mg、0.081 mmol)、キシレン(18 mL)、およびt-ブトキシナトリウム(0.37 g、4.05 mmol)を入れ、密閉した後に、130 で16時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、析出物を濾集し、トルエン、メタノール、および水で洗浄した。その後、得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=4/1)により精製し、その後、トルエンとTHFの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(4d)を得た(収量1.53 g、収率66%)。MS:m/z=863

10

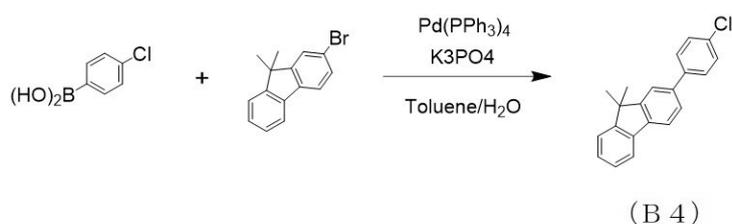
【0114】

実施例5

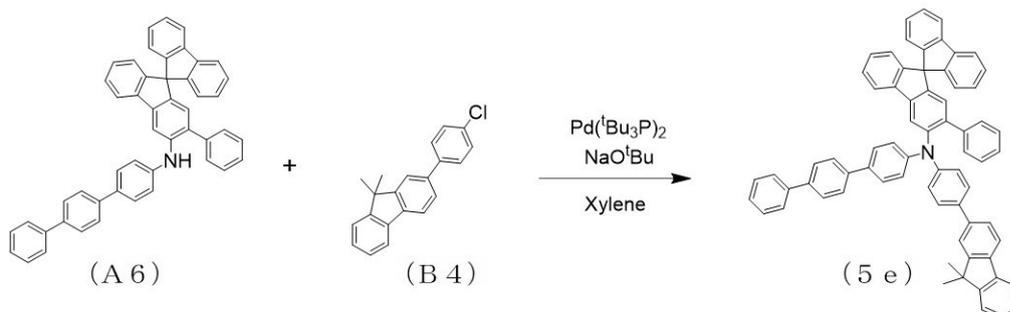
化合物(5e)を、以下に示す合成経路により合成した。

【0115】

【化35】



20



30

【0116】

化合物(B4)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、4-クロロフェニルボロン酸(1.43 g、9.15 mmol)、2-ブromo-9,9-ジメチルフルオレン(2.50 g、9.15 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(211 mg、0.183 mmol)、トルエン(33 mL)、水(11 mL)、およびリン酸三カリウム(3.88 g、18.3 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=7/1)により精製し、ヘキサンで洗浄することで目的とする化合物(B4)を得た(収量2.53 g、収率91%)。

40

【0117】

化合物(5e)を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に化合物(A6)(1.37 g、2.16 mmol)、化合物(B4)(0.99 g、3.24 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(66 mg、0.13 mmol)、キシ

50

レン (2 0 m L)、および *t*-ブトキシナトリウム (0 . 3 9 g、4 . 3 2 m m o l) を入れ、密閉した後に、1 3 0 で 5 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (4 0 m L) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : シクロヘキサノール / トルエン = 3 / 2) により精製した。その後、混合物をトルエンに溶解させ、メタノールを蒸気拡散して再結晶することで目的とする化合物 (5 e) を得た (収量 0 . 5 8 g、収率 2 7 %)。MS : $m/z = 903$

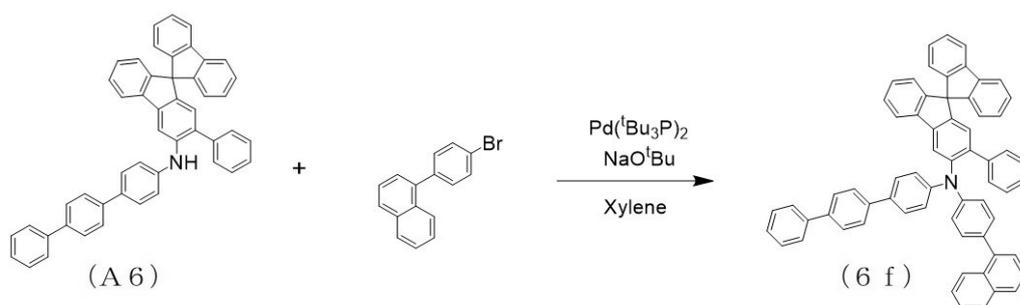
【 0 1 1 8 】

実施例 6

化合物 (6 f) を、以下に示す合成経路により合成した。

【 0 1 1 9 】

【 化 3 6 】



【 0 1 2 0 】

化合物 (6 f) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 5 0 m L のシュレンク管に化合物 (A 6) (1 . 1 4 g、1 . 7 9 m m o l)、1 - (4 - ブロモフェニル) ナフタレン (0 . 5 9 g、1 . 9 7 m m o l)、ビス (トリ - *t* - ブチルホスフィン) パラジウム (0) (2 7 m g、0 . 0 5 4 m m o l)、キシレン (1 2 m L)、および *t*-ブトキシナトリウム (0 . 2 6 g、2 . 6 9 m m o l) を入れ、密閉した後に、1 3 0 で 1 6 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (1 0 m L) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : T H F) により精製した。その後、トルエンで再結晶し、T H F で洗浄することで目的とする化合物 (6 f) を得た (収量 0 . 7 0 g、収率 4 7 %)。MS : $m/z = 837$

【 0 1 2 1 】

実施例 7

化合物 (7 g) を、以下に示す合成経路により合成した。

【 0 1 2 2 】

10

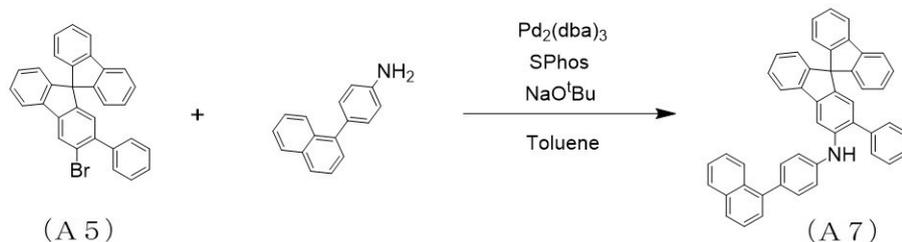
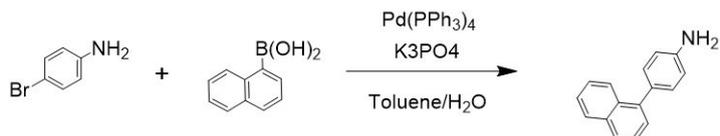
20

30

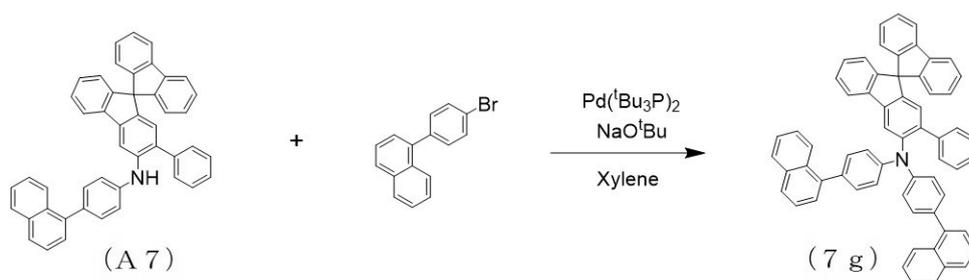
40

50

【化 3 7】



10



20

【 0 1 2 3】

1 - (4 - アミノフェニル) ナフタレンを以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 200 mL のシュレンク管に、4 - ブロモアニリン (4 . 00 g、23 . 3 mmol)、1 - ナフチルボロン酸 (4 . 40 g、25 . 6 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (808 mg、0 . 70 mmol)、トルエン (90 mL)、水 (30 mL)、およびリン酸三カリウム (14 . 8 g、69 . 9 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (30 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン / ジクロロメタン = 1 / 2) により精製することで目的とする 1 - (4 - アミノフェニル) ナフタレンを得た (収量 4 . 50 g、収率 88%)。

30

【 0 1 2 4】

化合物 (A 7) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、化合物 (A 5) (2 . 50 g、5 . 28 mmol)、1 - (4 - アミノフェニル) ナフタレン (1 . 16 g、5 . 28 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (72 mg、0 . 079 mmol)、トルエン (31 mL)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル (65 mg、0 . 16 mmol)、および t - ブトキシナトリウム (0 . 63 g、6 . 59 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (30 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン / ジクロロメタン = 2 / 1) により精製すること

40

50

で目的とする化合物 (A7) を得た (収量 3.0 g、収率 93%)。

【0125】

化合物 (7g) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A7) (3.0 g、4.91 mmol)、1-(4-プロモフェニル)ナフタレン (2.00 g、7.06 mmol)、ビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (120 mg、0.24 mmol)、キシレン (48 mL)、および *t*-ブトキシナトリウム (0.79 g、8.25 mmol) を入れ、密閉した後に、130 で 3 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (40 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：ヘキサン/ジクロロメタン = 2/1) により精製した。その後、混合物をアセトンとメタノールで再結晶し、酢酸エチルで洗浄することで目的とする化合物 (7g) を得た (収量 1.61 g、収率 40%)。MS : $m/z = 811$

10

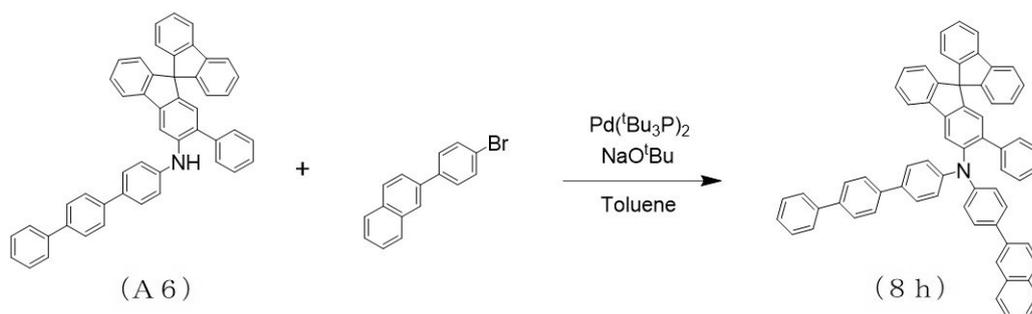
【0126】

実施例 8

化合物 (8h) を、以下に示す合成経路により合成した。

【0127】

【化38】



20

【0128】

化合物 (8h) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A6) (2.42 g、3.81 mmol)、2-(4-プロモフェニル)ナフタレン (1.19 g、4.19 mmol)、ビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (58.4 mg、0.11 mmol)、トルエン (38 mL)、および *t*-ブトキシナトリウム (0.51 g、5.33 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 5 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (20 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：ヘキサン/ジクロロメタン = 2/1) により精製した。その後、トルエンとメタノールの混合溶媒で再結晶し、THFで洗浄することで目的とする化合物 (8h) を得た (収量 2.00 g、収率 63%)。MS : $m/z = 837$

30

40

【0129】

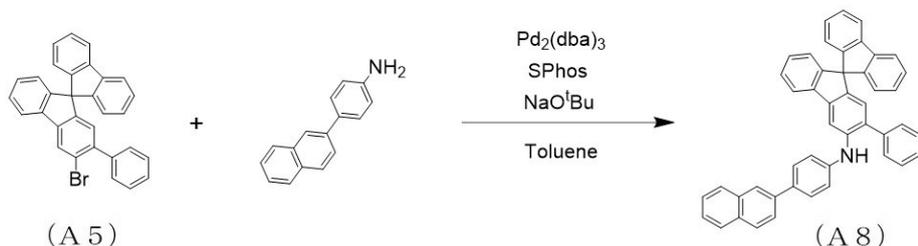
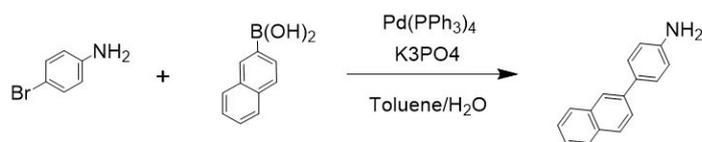
実施例 9

化合物 (9i) を、以下に示す方法により合成した。

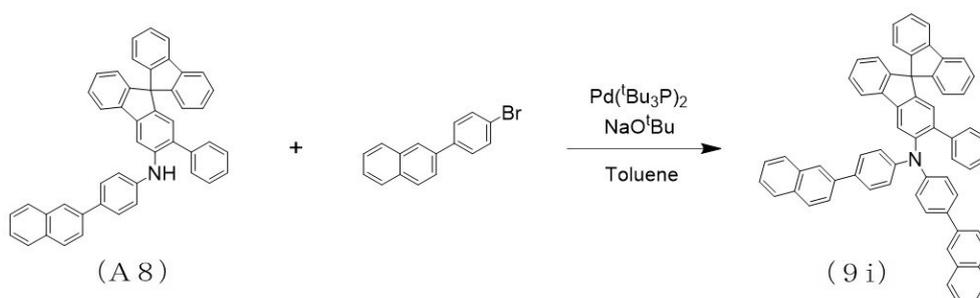
【0130】

50

【化 3 9】



10



20

【 0 1 3 1】

2 - (4 - アミノフェニル) ナフタレンを以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、4 - ブロモアニリン (2 . 70 g、15 . 7 mmol)、2 - ナフチルボロン酸 (2 . 99 g、17 . 4 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (543 mg、0 . 47 mmol)、トルエン (30 mL)、水 (6 mL)、およびリン酸三カリウム (3 . 81 g、31 . 4 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (30 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン / ジクロロメタン = 1 / 3) により精製することで目的とする 2 - (4 - アミノフェニル) ナフタレンを得た (収量 3 . 33 g、収率 96%)。

30

【 0 1 3 2】

化合物 (A 8) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、化合物 (A 5) (2 . 12 g、4 . 50 mmol)、2 - (4 - アミノフェニル) ナフタレン (1 . 04 g、4 . 73 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (21 mg、0 . 023 mmol)、トルエン (23 mL)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル (19 mg、0 . 045 mmol)、および t - ブトキシナトリウム (0 . 65 g、6 . 75 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (40 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : シクロヘキサン / トルエン = 2 / 1) により精製し、メ

40

50

タノールで洗浄することで目的とする化合物 (A 8) を得た (収量 2.7 g、収率 98%)。

【0133】

化合物 (9i) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A 8) (2.70 g、4.47 mmol)、2-(4-ブロモフェニル)ナフタレン (2.21 g、4.69 mmol)、ビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (22.8 mg、0.045 mmol)、トルエン (33 mL)、および *t*-ブトキシナトリウム (0.65 g、6.71 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (40 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：シクロヘキサン/トルエン = 3/1) により精製した。その後、混合物をトルエンで再結晶し、トルエン、メタノールで洗浄することで目的とする化合物 (9i) を得た (収量 1.89 g、収率 52%)。MS : $m/z = 811$

10

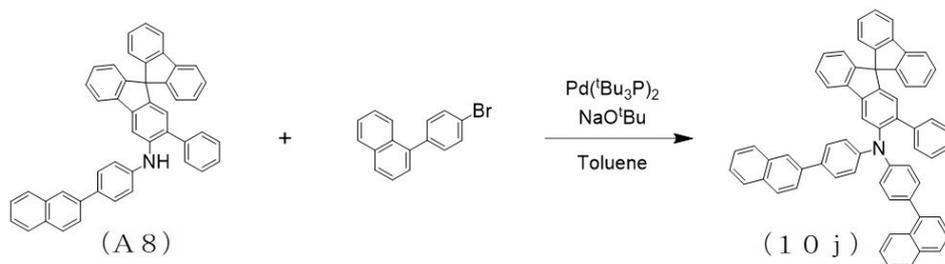
【0134】

実施例 10

化合物 (10j) を、以下に示す方法により合成した。

【0135】

【化 40】



20

【0136】

化合物 (10j) を、以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に化合物 (A 8) (6.70 g、1.79 mmol)、1-(4-ブロモフェニル)ナフタレン (2.13 g、7.53 mmol)、ビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム(0) (35 mg、0.068 mmol)、トルエン (35 mL)、および *t*-ブトキシナトリウム (0.82 g、8.55 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で 2 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (20 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：ヘキサン/ジクロロメタン = 2/1) により精製した。その後、ジクロロメタン、アセトン、メタノールの混合溶媒で再結晶し、イソプロパノールで洗浄することで目的とする化合物 (10j) を得た (収量 2.00 g、収率 36%)。MS : $m/z = 811$

30

40

【0137】

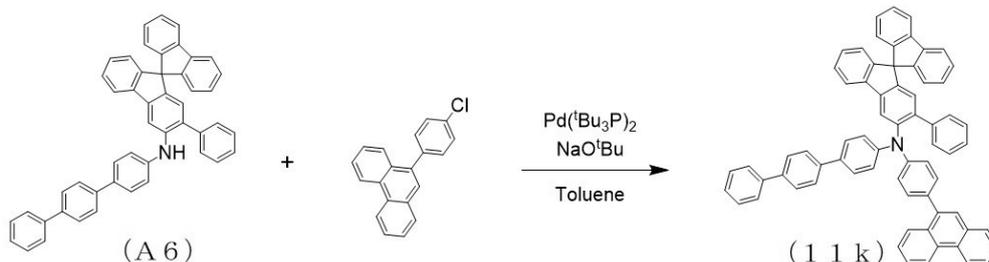
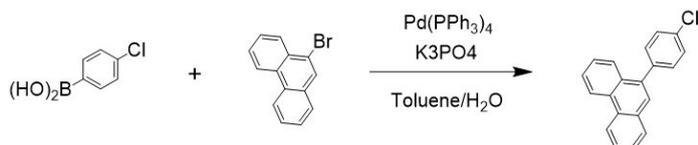
実施例 11

化合物 (11k) を、以下に示す方法により合成した。

【0138】

50

【化 4 1】



10

【0 1 3 9】

9 - (4 - クロロフェニル) フェナントレンを以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、4 - クロロボロン酸 (1 . 7 2 g 、 1 1 . 0 m m o l) 、 9 - ブロモフェナントレン (2 . 5 7 g 、 1 0 . 0 m m o l) 、 テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (1 1 5 m g 、 0 . 1 m m o l) 、 トルエン (3 0 m L) 、 水 (6 m L) 、 およびリン酸三カリウム (4 . 2 5 g 、 2 0 . 0 m m o l) を入れ、密閉した後に、100 で 3 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (3 0 m L) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : トルエン) により精製し、メタノールで洗浄することで目的とする 9 - (4 - クロロフェニル) フェナントレンを得た (収量 2 . 6 3 g 、 収率 9 1 %) 。

20

【0 1 4 0】

化合物 (1 1 k) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、化合物 (A 6) (2 . 5 7 g 、 4 . 0 4 m m o l) 、 9 - (4 - クロロフェニル) フェナントレン (1 . 4 3 g 、 4 . 9 5 m m o l) 、 ビス (トリ - t - ブチルホスフィン) パラジウム (0) (3 5 m g 、 0 . 0 6 8 m m o l) 、 トルエン (2 3 m L) 、 および t - ブトキシナトリウム (0 . 6 5 g 、 6 . 7 5 m m o l) を入れ、密閉した後に、100 で 3 時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水 (4 0 m L) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮して得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : シクロヘキサン / トルエン = 1 / 1) により精製した。その後、メチルシクロヘキサンで再結晶し、2 - メトキシ - 2 - メチルプロパンで洗浄することで目的とする化合物 (1 1 k) を得た (収量 1 . 8 4 g 、 収率 3 8 %) 。 M S : m / z = 8 8 7

30

40

【0 1 4 1】

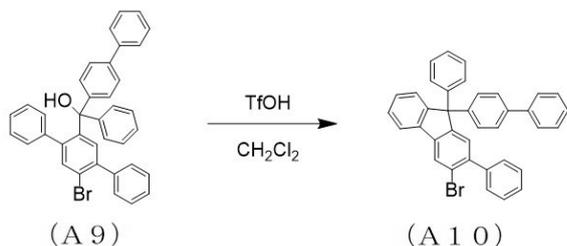
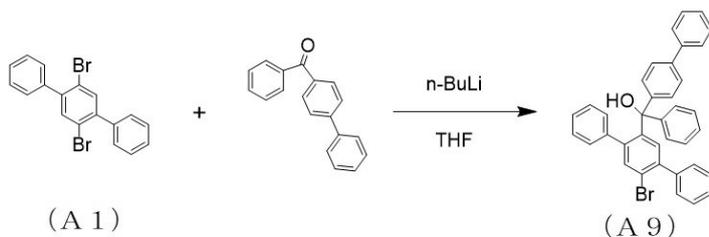
実施例 1 2

化合物 (1 2 1) を、以下に示す方法により合成した。

【0 1 4 2】

50

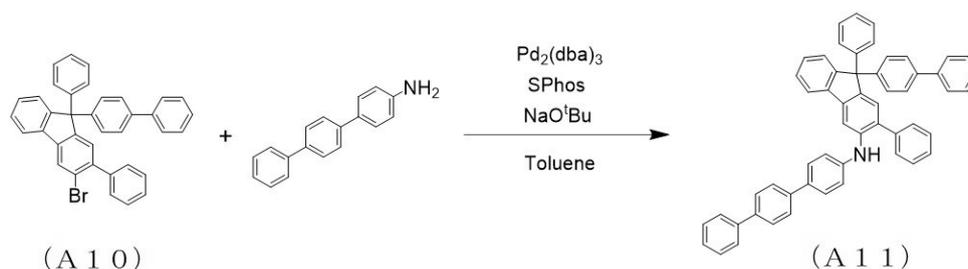
【化 4 2】



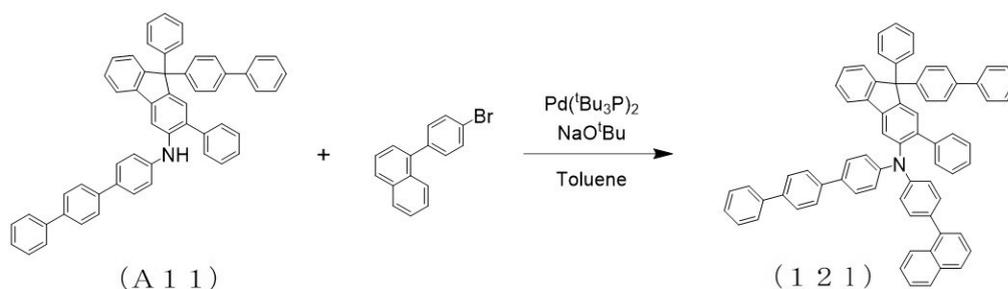
10

【 0 1 4 3】

【化 4 3】



20



30

【 0 1 4 4】

化合物 (A 9) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 300 mL の四つ口フラスコに、化合物 (A 1) (2.50 g、6.44 mmol) およびテトラヒドロフラン (128 mL) を入れ、攪拌し、 -78°C まで冷却した。そこに、1.6 M - n - ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (4.51 mL、7.09 mmol) を滴下した。1 時間攪拌した後、4 - フェニルベンゾフェノン (2.00 g、7.73 mmol) を加え、さらに 1 時間攪拌した後、冷却バスを外して -78°C から室温まで昇温し、1 時間攪拌した。蒸留水 (50 mL) を少しずつ添加して、反応を停止させた。内容物を分液ロートに移し、酢酸エチルを加えて、有機相と水相を分離させ、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物 (A 9) を得た (収量 2.45 g、収率 6.7%)。

40

【 0 1 4 5】

化合物 (A 10) を以下に示す方法により合成した。

50

攪拌子を備え、アルゴン置換した300 mLの二口ナスフラスコに化合物(A9)(2.45 g、4.31 mmol)、ジクロロメタン(130 mL)、およびトリフルオロメタンスルホン酸(120 μ l、1.3 mmol)を入れ、密閉した後に、室温で1時間、攪拌した。その後、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮して得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=5/1)により精製することで目的とする化合物(A10)を得た(収量2.11 g、収率90%)。

【0146】

化合物(121)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A10)(2.12 g、3.85 mmol)、4-アミノ-p-テルフェニル(0.94 g、3.85 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(18 mg、0.019 mmol)、トルエン(40 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(16 mg、0.039 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.46 g、4.81 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で1時間、攪拌した。その後、反応容器に1-(4-ブロモフェニル)ナフタレン(1.20 g、4.23 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(20 mg、0.039 mmol)、トルエン(20 mL)およびt-ブトキシナトリウム(0.46 g、4.81 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で16時間、攪拌した。反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:シクロヘキサン/トルエン=5/1)により精製し、その後、シクロヘキサン、トルエン、ヘキサンの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(121)を得た(収量1.30 g、収率37%)。MS: m/z = 915

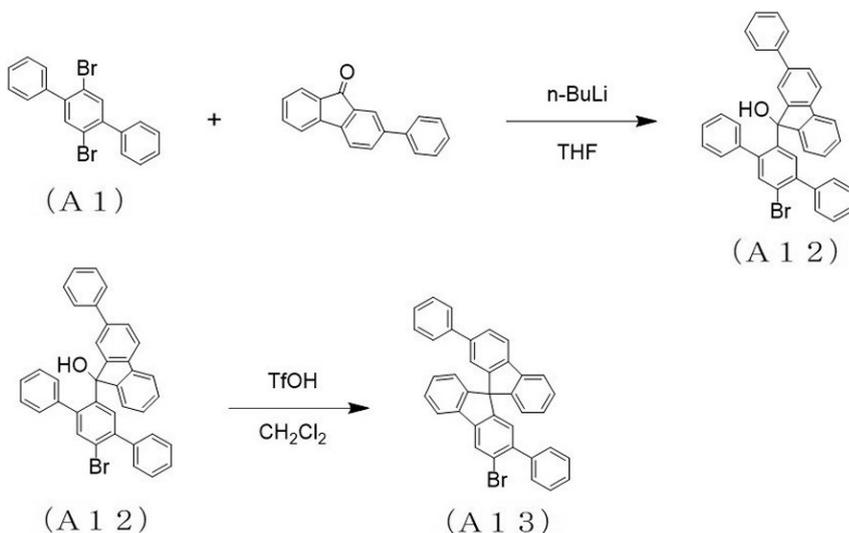
【0147】

実施例13

化合物(13m)を、以下に示す方法により合成した。

【0148】

【化44】



【0149】

10

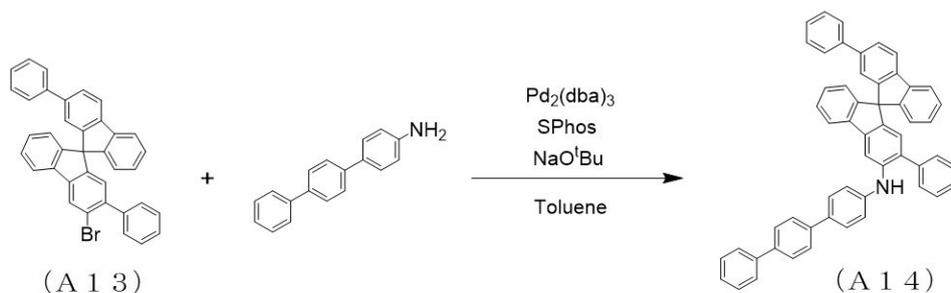
20

30

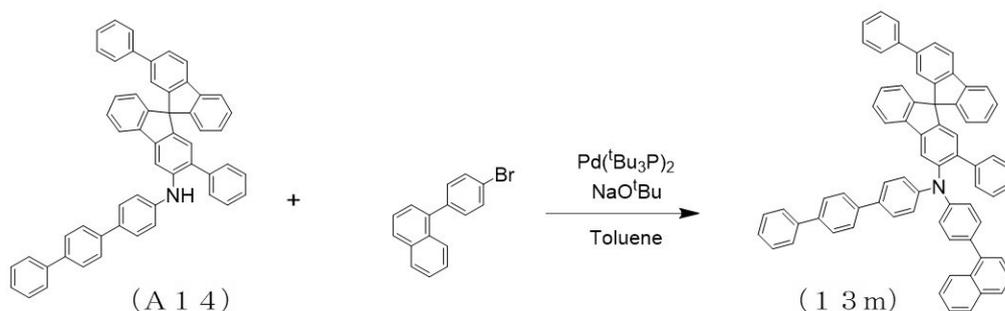
40

50

【化 4 5】



10



20

【 0 1 5 0】

化合物 (A 1 2) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 300 mL の四つ口フラスコに、化合物 (A 1) (3.0 g、7.7 mmol) およびテトラヒドロフラン (150 mL) を入れ、攪拌し、 -78 まで冷却した。そこに、1.6 M - *n*-ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (5.39 mL、8.50 mmol) を滴下した。1 時間攪拌した後、2-フェニル-9-フルオレン (2.38 g、9.24 mmol) を加え、さらに 1 時間攪拌した後、冷却バスを外して -78 から室温まで昇温し、1 時間攪拌した。蒸留水 (50 mL) を少しずつ添加して、反応を停止させた。内容物を分液ロートに移し、酢酸エチルを加えて、有機相と水相を分離させ、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物 (A 1 2) を得た (収量 3.68 g、収率 84%)。

30

【 0 1 5 1】

化合物 (A 1 3) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL の二口ナスフラスコに化合物 (A 1 2) (3.60 g、6.37 mmol)、ジクロロメタン (40 mL)、およびトリフルオロメタンスルホン酸 (168 μl 、1.82 mmol) を入れ、密閉した後に、室温で 1 時間、攪拌した。その後、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL) を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮して得られた混合物を、ヘキサン洗浄することで目的とする化合物 (A 1 3) を得た (収量 3.07 g、収率 88%)。

40

【 0 1 5 2】

化合物 (A 1 4) を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した 100 mL のシュレンク管に、化合物 (A 1 3) (3.0 g、5.48 mmol)、4-アミノ-p-テルフェニル (1.34 g、5.46 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (50 mg、0.055 mmol)、トルエン (30 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (45 mg、0.109 mmol)、および *t*-ブトキシナトリウム

50

(0.66 g, 6.85 mmol) を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。その後、反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(40 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、トルエンで再結晶することで目的とする化合物(A14)を得た(収量2.65 g、収率68%)。

【0153】

化合物(13m)を以下に示す方法により合成した。

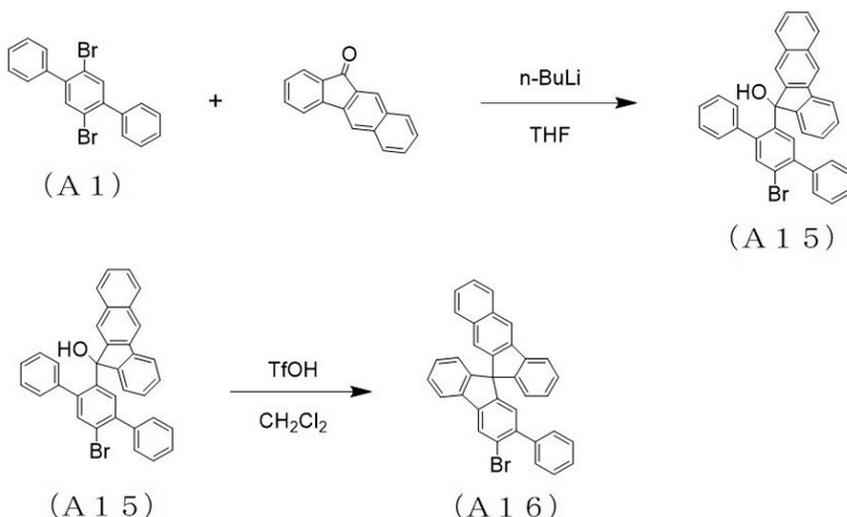
攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A14)(2.65 g, 3.72 mmol)、1-(4-プロモフェニル)ナフタレン(1.15 g, 4.09 mmol)、トルエン(20 mL)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(29 mg, 0.056 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.45 g, 4.65 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(20 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/ジクロロメタン=1/1)により精製し、その後、シクロヘキサンで再結晶した。さらに、ジクロロメタン、アセトン、メタノールの混合溶媒で再結晶し、イソプロパノールで洗浄することで目的とする化合物(13m)を得た(収量2.36 g、収率69%)。MS: m/z = 913

実施例14

化合物(14n)を、以下に示す方法により合成した。

【0154】

【化46】



【0155】

10

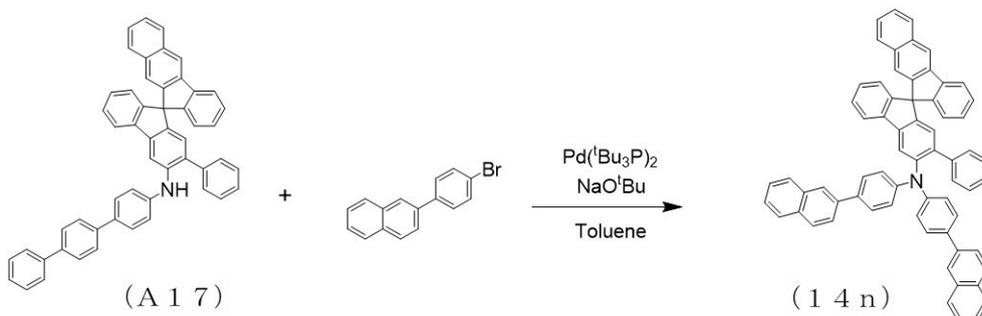
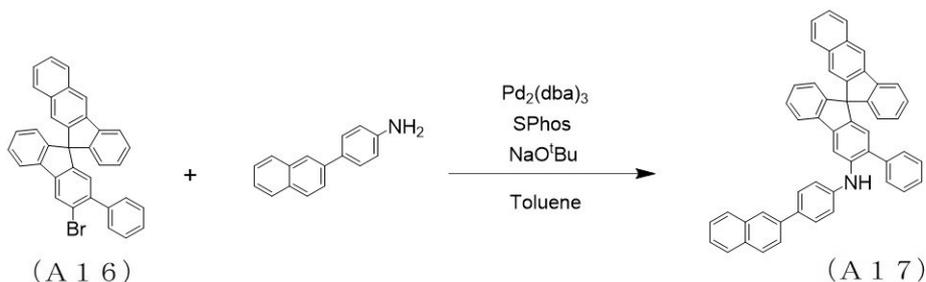
20

30

40

50

【化47】



【0156】

化合物(A15)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した300 mLの四つ口フラスコに、化合物(A1)(2.60 g、6.7 mmol)およびテトラヒドロフラン(140 mL)を入れ、攪拌し、 -78°C まで冷却した。そこに、1.6 M-n-ブチルリチウム・ヘキサン溶液(5.12 mL、8.04 mmol)を滴下した。1時間攪拌した後、11H-ベンゾ[b]フルオレノン-11-オン(1.70 g、7.37 mmol)を加え、さらに1時間攪拌した後、冷却バスを外して -78°C から室温まで昇温し、1時間攪拌した。蒸留水(50 mL)を少しずつ添加して、反応を停止させた。内容物を分液ロートに移し、酢酸エチルを加えて、有機相と水相を分離させ、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。得られた混合物をヘキサンで洗浄することにより精製し、目的とする化合物(A15)を得た(収量3.21 g、収率89%)。

【0157】

化合物(A16)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLの二口ナスフラスコに化合物(A15)(2.71 g、5.02 mmol)、ジクロロメタン(30 mL)、およびトリフルオロメタンスルホン酸(1.91 mL、7.54 mmol)を入れ、密閉した後に、室温で1時間、攪拌した。その後、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(20 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮して得られた混合物を、メタノール洗浄、およびシクロヘキサン洗浄することで目的とする化合物(A16)を得た(収量1.90 g、収率72%)。

【0158】

化合物(A17)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A16)(1.71 g、3.28 mmol)、4-アミノ-p-テルフェニル(0.80 g、3.28 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(15 mg、0.02 mmol)、トルエン(35 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(14 mg、0.03 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(

0.39 g、4.10 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で1時間、攪拌した。反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(40 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/ジクロロメタン=1/2)により精製することで目的とする化合物(A17)を得た(収量2.08 g、収率92%)。

【0159】

化合物(14n)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A17)(2.2 g、3.28 mmol)、1-(4-プロモフェニル)ナフタレン(1.02 g、3.61 mmol)、トルエン(35 mL)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(17 mg、0.03 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.39 g、4.10 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(40 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/トルエン=1/1)により精製し、トルエン、メタノールの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(14n)を得た(収量1.61 g、収率55%)。

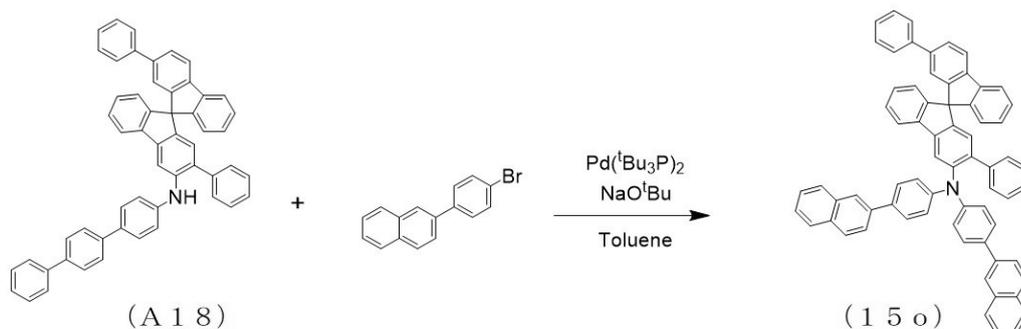
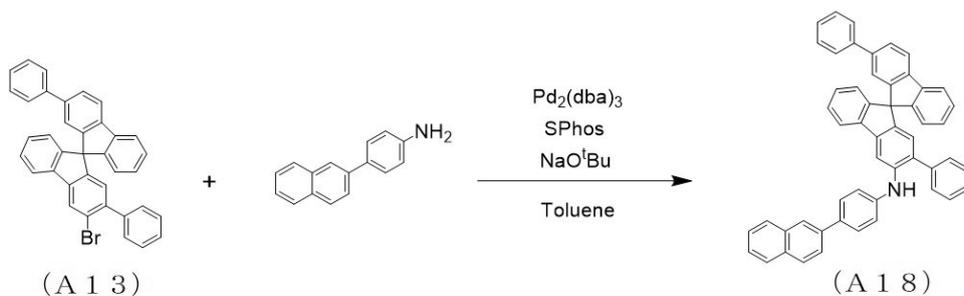
MS: m/z = 887

実施例15

化合物(15o)を、以下に示す方法により合成した。

【0160】

【化48】



【0161】

化合物(15o)を以下に示す方法により合成した。

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A13)(2.00 g、3.65 mmol)、2-(4-アミノフェニル)ナフタレン(0.80 g、3.65 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(33 mg

、0.037 mmol)、トルエン(25 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(30 mg、0.037 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.53 g、5.48 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で1時間、攪拌した。その後、反応容器に2-(4-プロモフェニル)ナフタレン(1.24 g、4.39 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(28 mg、0.055 mmol)、トルエン(25 mL)およびt-ブトキシナトリウム(0.53 g、5.48 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で2時間、攪拌した。反応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ロートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:シクロヘキサン/トルエン=2/1)により精製し、その後、ジクロロメタン、およびメタノールの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(15o)を得た(収量1.30 g、収率41%)。MS:m/z=887

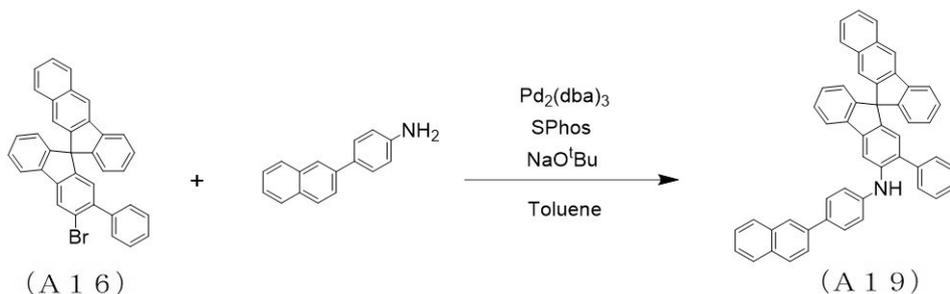
10

実施例 16

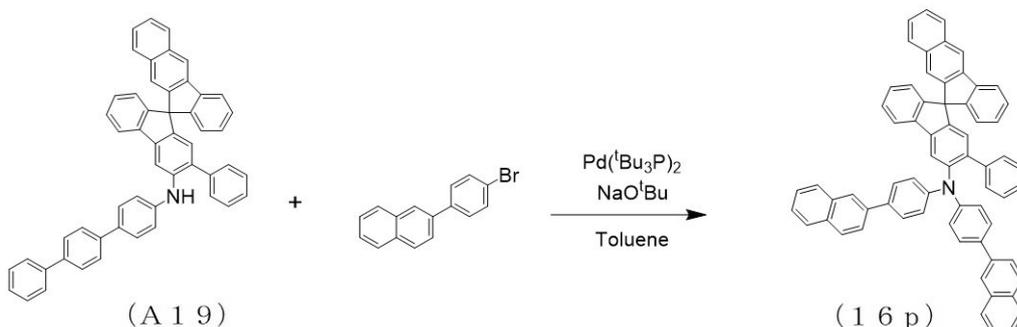
化合物(16p)を、以下に示す方法により合成した。

【0162】

【化49】



20



30

【0163】

化合物(16p)を以下に示す方法により合成した。

40

攪拌子を備え、アルゴン置換した100 mLのシュレンク管に、化合物(A16)(0.78 g、1.50 mmol)、2-(4-アミノフェニル)ナフタレン(0.33 g、1.50 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(6.9 mg、0.008 mmol)、トルエン(8 mL)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(6.2 mg、0.015 mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(0.18 g、1.88 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で1時間、攪拌した。その後、反応容器に2-(4-プロモフェニル)ナフタレン(0.47 g、1.65 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(7.7 mg、0.015 mmol)、トルエン(3.8 mL)およびt-ブトキシナトリウム(0.18 g、1.88 mmol)を入れ、密閉した後に、100 で4時間、攪拌した。反

50

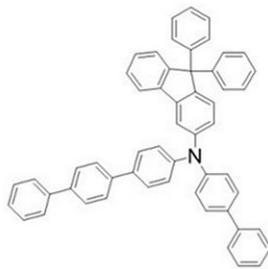
応容器を室温付近まで放冷し、蓋を開け、そこに水(30 mL)を入れた。内容物を分液ポートに移し、有機相と水相を分離させた後、水相を取り除き、さらに有機相を水洗した。有機相は硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸ナトリウムを取り除き、有機相を濃縮した。濃縮した得られた混合物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:シクロヘキサン/トルエン=2/1)により精製し、その後、THF、およびメタノールの混合溶媒で再結晶することで目的とする化合物(16p)を得た(収量0.69g、収率53%)。MS:m/z=861

実施例17

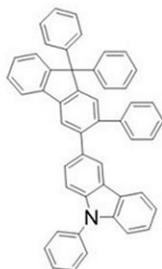
上記実施例1~16で合成した化合物(1a)~(16p)、および下記に示す比較化合物1~3のDSC測定を行った。

【0164】

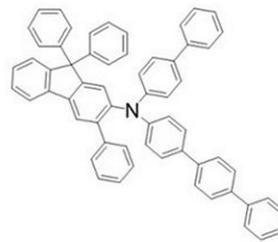
【化50】



比較化合物1



比較化合物2



比較化合物3

【0165】

Tgおよび分解温度を表1に示す。

【0166】

【表1】

表1

化合物	Tg(°C)	分解温度(°C)
1 a	167	>400
2 b	187	>400
3 c	188	>400
4 d	189	>400
5 e	192	>400
6 f	184	>400
7 g	179	>400
8 h	182	>400
9 i	175	>400
10 j	177	>400

化合物	Tg(°C)	分解温度(°C)
11 k	198	>400
12 l	183	>400
13 m	190	>400
14 n	201	>400
15 o	182	>400
16 p	193	>400
比較化合物1	146	>400
比較化合物2	154	>400
比較化合物3	149	>400

【0167】

表1に示すように、本発明の化合物は、135以上のTgを有し、また分解温度が高く、熱安定性に優れた材料であることが分かる。一般式(1-1)のフルオレン骨格の2位に存在するArbが好適な熱安定性をもたらす一つの要因として作用したと考えられる。

また、比較化合物と比較しても100以上高いTgを示していることから、より高い熱安定性をもつと考えられるため、車載タイプの有機EL素子等への応用が期待できる。

【0168】

[有機EL素子の作成]

実施例18

膜厚110nmのITO(酸化インジウムスズ)が成膜されたガラス基板に下記構造式

10

20

30

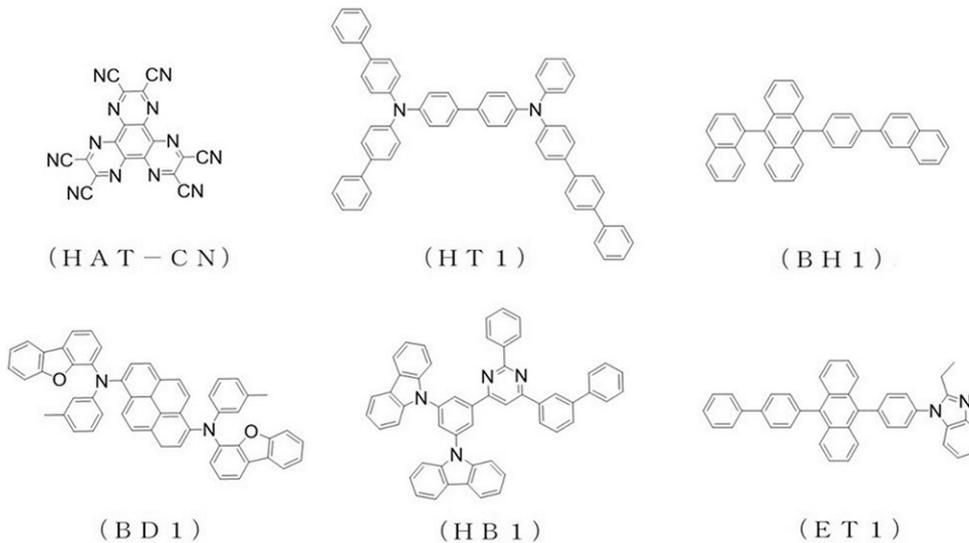
40

50

の化合物 H A T - C N を 1 0 n m の厚さに真空蒸着して、正孔注入層を形成した。正孔注入層上に下記構造式の化合物 H T 1 を 8 0 n m の厚さに真空蒸着して第 1 正孔輸送層を形成した。次に、第 1 正孔輸送層上に前記製造された化合物 (1 a) を 1 0 n m の厚さに真空蒸着して第 2 正孔輸送層を形成した。次に、第 2 正孔輸送層上にゲスト材料として下記構造式の化合物 B D 1 を用い、ホスト材料として下記構造式の化合物 B H 1 を用い、発光層中のゲスト材料の含有量を 4 重量%とした厚み 2 5 n m の発光層を形成した。次に、発光層上に下記構造式の化合物 H B 1 (2 5 n m)、および下記構造式の化合物 E T 1 (1 0 n m) を順次に真空蒸着して電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上にフッ化リチウム (L i F) (1 n m)、およびアルミニウム (8 0 n m) を順次に真空蒸着して、電子注入層および陰極とした。

【 0 1 6 9 】

【 化 5 1 】



【 0 1 7 0 】

実施例 1 9

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (2 b) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 0

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (3 c) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 1

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (4 d) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 2

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (5 e) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 3

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (6 f) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 4

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (7 g) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 5

第 2 正孔輸送層の材料を化合物 (8 h) に代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、有機 E L 素子を形成した。

実施例 2 6

10

20

30

40

50

第2正孔輸送層の材料を化合物(9i)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

実施例27

第2正孔輸送層の材料を化合物(10j)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

実施例28

第2正孔輸送層の材料を化合物(11k)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

実施例29

第2正孔輸送層の材料を化合物(12l)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

10

実施例30

第2正孔輸送層の材料を化合物(13m)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

実施例31

第2正孔輸送層の材料を化合物(14n)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

実施例32

第2正孔輸送層の材料を化合物(15o)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

20

実施例33

第2正孔輸送層の材料を化合物(16p)に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

【0171】

比較例1

第2正孔輸送層の材料を上記比較化合物1に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

【0172】

比較例2

第2正孔輸送層の材料を上記比較化合物2に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

30

【0173】

比較例3

第2正孔輸送層の材料を上記比較化合物3に代えたこと以外は、実施例18と同様にして、有機EL素子を形成した。

【0174】

得られた実施例18~33および比較例1~3の有機EL素子について、輝度1000cd時の電圧、外部量子効率を測定した。また、素子寿命を測定し、結果を以下の表2に示した。

素子寿命は100mA/cm²の定電流測定において、素子の発光輝度(初期輝度)が50%に減衰するまでの時間として測定した。

40

【0175】

【表 2】

表 2

	正孔輸送層に 用いた化合物	電圧 (V)	外部量子効率 (%)	素子寿命 (h)	色度座標(x, y)	
					x	y
実施例 18	化合物(1 a)	4.18	8.96	126	0.138	0.116
実施例 19	化合物(2 b)	4.19	8.69	177	0.138	0.117
実施例 20	化合物(3 c)	4.14	8.05	153	0.136	0.115
実施例 21	化合物(4 d)	4.53	7.27	176	0.135	0.126
実施例 22	化合物(5 e)	4.15	7.68	206	0.137	0.118
実施例 23	化合物(6 f)	4.50	7.45	260	0.135	0.127
実施例 24	化合物(7 g)	4.35	7.86	294	0.138	0.115
実施例 25	化合物(8 h)	4.34	7.52	328	0.138	0.113
実施例 26	化合物(9 i)	4.12	8.73	302	0.135	0.117
実施例 27	化合物(10 j)	4.17	8.37	228	0.137	0.112
実施例 28	化合物(11 k)	4.13	8.38	260	0.137	0.113
実施例 29	化合物(12 l)	4.30	7.34	186	0.138	0.117
実施例 30	化合物(13 m)	4.22	7.09	317	0.138	0.120
実施例 31	化合物(14 n)	4.13	8.38	260	0.137	0.112
実施例 32	化合物(15 o)	4.20	8.09	315	0.138	0.117
実施例 33	化合物(16 p)	4.19	8.10	305	0.137	0.112
比較例 1	比較化合物 1	5.67	5.06	84	0.137	0.137
比較例 2	比較化合物 2	7.20	3.23	2	0.138	0.116
比較例 3	比較化合物 3	4.33	7.55	109	0.136	0.119

【0176】

実施例 18 ~ 33 ならびに比較例 1 ~ 3 の有機 EL 素子は、いずれも青色に発光した。

表 2 に示すように、本発明の化合物を含む正孔輸送層を有する実施例 18 ~ 33 の有機 EL 素子は、低電圧駆動が可能であり、かつ高い外部量子効率と長期間の素子寿命を示した。式(1-1)で表される化合物がフルオレン骨格の 2 位に嵩高い基 Ar b を有することで熱安定性に優れた材料となり、かつ、N 原子がフルオレン骨格の 3 位に直接結合していることにより、N 原子への求核化合物や求電子化合物の攻撃が立体的に抑制され、光安定性および電氣的安定性に優れた材料となり、当該化合物を正孔輸送層に含む有機 EL 素子の低電圧化、ならびに、高効率化および長寿命化を達成することができたものと考えられる。

他方、比較化合物を含む正孔輸送層を有する比較例 1 ~ 3 の有機 EL 素子は、駆動電圧、外部量子効率および素子寿命が必ずしも良好とはいえず、さらに、比較例 1 の有機 EL 素子の発光は淡い青色であり、ディスプレイまたは照明等の三原色として用いるための十分な色調を得ることができなかつた。

【符号の説明】

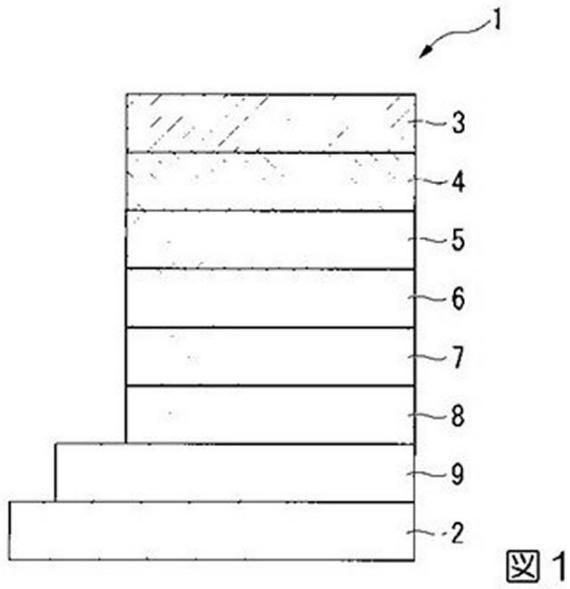
【0177】

- 1 有機 EL 素子
- 2 基板
- 3 第 2 電極(陰極)
- 4 電子注入層
- 5 電子輸送層
- 6 発光層
- 7 正孔輸送層
- 8 正孔注入層

9 第 1 電極 (陽極)

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 新内 聡暢
埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社 中央研究所内
- 審査官 早川 裕之
- (56)参考文献 国際公開第2018/074881(WO, A1)
韓国公開特許第10-2018-0010132(KR, A)
特開2009-029725(JP, A)
特表2018-511572(JP, A)
特表2015-529970(JP, A)
特表2012-521414(JP, A)
国際公開第2016/105161(WO, A1)
韓国公開特許第10-2016-0127429(KR, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C
H10K 50/
C07D
CAplus/REGISTRY(STN)