

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5935199号
(P5935199)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int.Cl.	F I
C07F 5/02 (2006.01)	C O 7 F 5/02 C S P F
C07F 9/6571 (2006.01)	C O 7 F 9/6571
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0
H01L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
H01L 51/46 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B
請求項の数 24 (全 412 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2015-555894 (P2015-555894)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月18日 (2015.2.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/054426
 (87) 国際公開番号 W02015/102118
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 審査請求日 平成27年11月18日 (2015.11.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-28750 (P2014-28750)
 (32) 優先日 平成26年2月18日 (2014.2.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-206049 (P2014-206049)
 (32) 優先日 平成26年10月7日 (2014.10.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 503092180
 学校法人関西学院
 兵庫県西宮市上ヶ原一番町1番155号
 (73) 特許権者 311002067
 JNC株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100128484
 弁理士 井口 司
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (72) 発明者 畠山 琢次
 兵庫県三田市学園2丁目1番地 関西学院
 大学理工学部内

早期審査対象出願

最終頁に続く

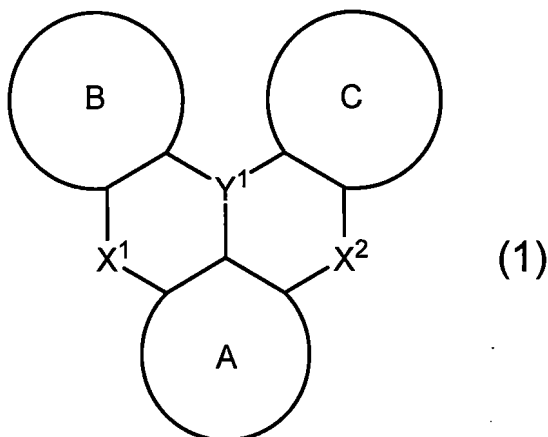
(54) 【発明の名称】 多環芳香族化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(1)で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体。

【化1】



(上記式(1)中、

A環、B環およびC環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも1つの水素は置換されていてもよく、

Y^1 は、 B 、 $P = O$ または $P = S$ であり、

Y^1 が B のとき、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 O 、 $N - R$ 、 S または Se であり、前記 $N - R$ の R は置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 $N - R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ - または単結合により前記 A 環、 B 環および / または C 環における X^1 または X^2 との結合位置 (原子) に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は水素またはアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式 (1) の中央の縮合 2 環構造を構成する炭素ではなく、

Y^1 が $P = O$ または $P = S$ のとき、 X^1 および X^2 は共に O 、 S または Se であるか、一方が O で他方が S もしくは Se であるか、一方が $N - R$ で他方が Se であるか、または、一方が S で他方が Se であり、前記 $N - R$ の R は置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 $N - R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ - または単結合により前記 A 環、 B 環および / または C 環における X^1 または X^2 との結合位置 (原子) に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は水素またはアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式 (1) の中央の縮合 2 環構造を構成する炭素ではなく、そして、

式 (1) で表される化合物または構造における少なくとも 1 つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい。))

【請求項 2】

A 環、 B 環および C 環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも 1 つの水素は置換または無置換のアリール、置換または無置換のヘテロアリール、置換または無置換のジアリールアミノ、置換または無置換のジヘテロアリールアミノ、置換または無置換のアリールヘテロアリールアミノ、置換または無置換のアルキル、置換または無置換のアルコキシまたは置換または無置換のアリールオキシで置換されていてもよく、また、これらの環は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式中央の縮合 2 環構造と結合を共有する 5 員環または 6 員環を有し、

Y^1 は、 B 、 $P = O$ または $P = S$ であり、

Y^1 が B のとき、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 O 、 $N - R$ 、 S または Se であり、前記 $N - R$ の R はアルキルで置換されていてもよいアリール、アルキルで置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 $N - R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ - または単結合により前記 A 環、 B 環および / または C 環における X^1 または X^2 との結合位置 (原子) に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は水素またはアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式 (1) の中央の縮合 2 環構造を構成する炭素ではなく、

Y^1 が $P = O$ または $P = S$ のとき、 X^1 および X^2 は共に O 、 S または Se であるか、一方が O で他方が S もしくは Se であるか、一方が $N - R$ で他方が Se であるか、または、一方が S で他方が Se であり、前記 $N - R$ の R はアルキルで置換されていてもよいアリール、アルキルで置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 $N - R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ - または単結合により前記 A 環、 B 環および / または C 環における X^1 または X^2 との結合位置 (原子) に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は水素またはアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式 (1) の中央の縮合 2 環構造を構成する炭素ではなく、

式 (1) で表される化合物または構造における少なくとも 1 つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよく、そして、

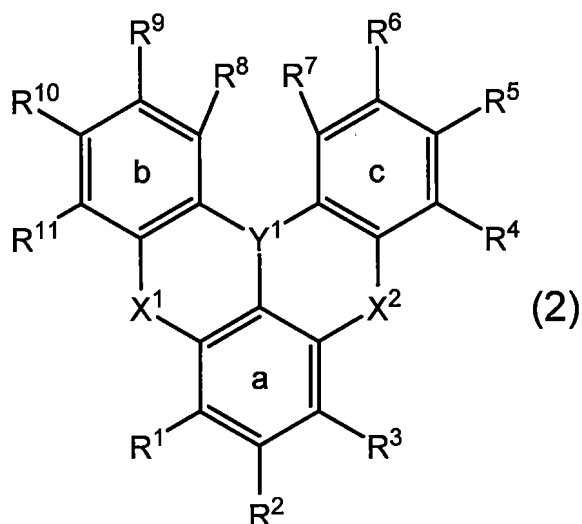
多量体の場合には、一般式 (1) で表される構造を 2 または 3 個有する 2 または 3 量体である、

請求項 1 に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【請求項 3】

下記一般式 (2) で表される、請求項 1 に記載する多環芳香族化合物。

【化2】



10

(上記式(2)中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシであり、これらにおける少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリールまたはアルキルで置換されていてもよく、また、 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシで置換されていてもよく、これらにおける少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリールまたはアルキルで置換されていてもよく、

20

Y^1 は、 B 、 $P=O$ または $P=S$ であり、

Y^1 が B のとき、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 O 、 $N-R$ 、 S または Se であり、前記 $N-R$ の R は炭素数6~12のアリール、炭素数2~15のヘテロアリールまたは炭素数1~6のアルキルであり、また、前記 $N-R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ または単結合により前記a環、b環および/またはc環における X^1 または X^2 との結合位置(原子)に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は炭素数1~6のアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式(2)の中央の縮合2環構造を構成する炭素ではなく、

30

Y^1 が $P=O$ または $P=S$ のとき、 X^1 および X^2 は共に O 、 S または Se であるか、一方が O で他方が S もしくは Se であるか、一方が $N-R$ で他方が Se であるか、または、一方が S で他方が Se であり、前記 $N-R$ の R は炭素数6~12のアリール、炭素数2~15のヘテロアリールまたは炭素数1~6のアルキルであり、また、前記 $N-R$ の R は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R^a)_2$ または単結合により前記a環、b環および/またはc環における X^1 または X^2 との結合位置(原子)に隣接する炭素と結合していてもよく、前記 R^a は炭素数1~6のアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式(1)の中央の縮合2環構造を構成する炭素ではなく、そして、

40

式(2)で表される化合物における少なくとも1つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい。))

【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して、水素、炭素数6~30のアリール、炭素数2~30のヘテロアリールまたはジアリールアミノ(ただしアリールは炭素数6~12のアリール)であり、また、 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共に炭素数9~1

50

6のアリール環または炭素数6～15のヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素は炭素数6～10のアリールで置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P = OまたはP = Sであり、

Y^1 がBのとき、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、O、N - RまたはSであり、前記N - RのRは炭素数6～10のアリールまたは炭素数1～4のアルキルであり、

Y^1 がP = OまたはP = Sのとき、 X^1 および X^2 は共にOまたはSであるか、一方がOで他方がSであり、前記N - RのRは炭素数6～10のアリールまたは炭素数1～4のアルキルであり、そして、

式(2)で表される化合物における少なくとも1つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい、

請求項3に記載する多環芳香族化合物。

【請求項5】

前記ハロゲンはフッ素である、請求項1～4のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

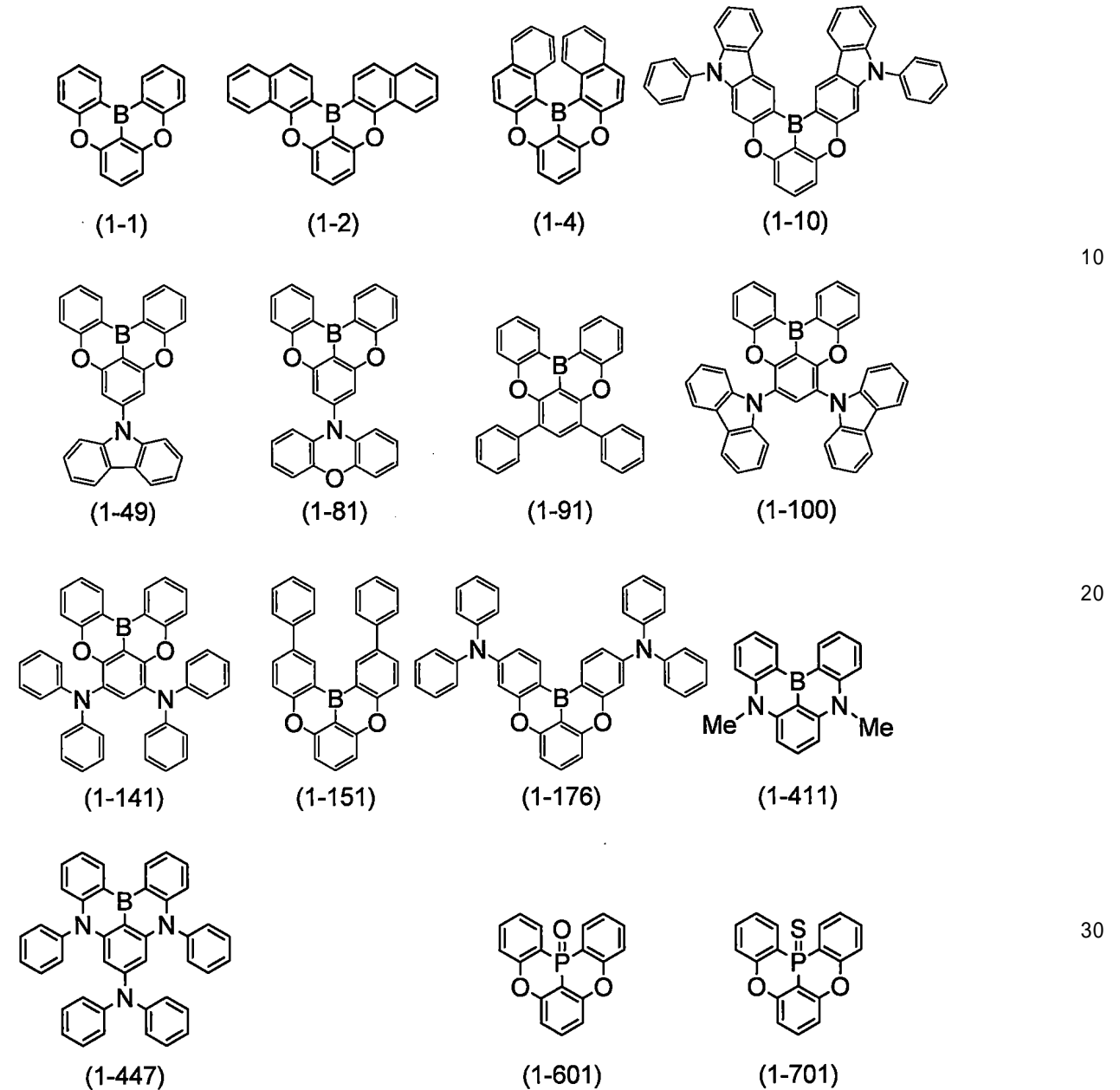
【請求項6】

下記式(1-1)、下記式(1-2)、下記式(1-4)、下記式(1-10)、下記式(1-49)、下記式(1-81)、下記式(1-91)、下記式(1-100)、下記式(1-141)、下記式(1-151)、下記式(1-176)、下記式(1-411)、下記式(1-447)、下記式(1-601)または下記式(1-701)で表される、請求項1に記載する多環芳香族化合物。

10

20

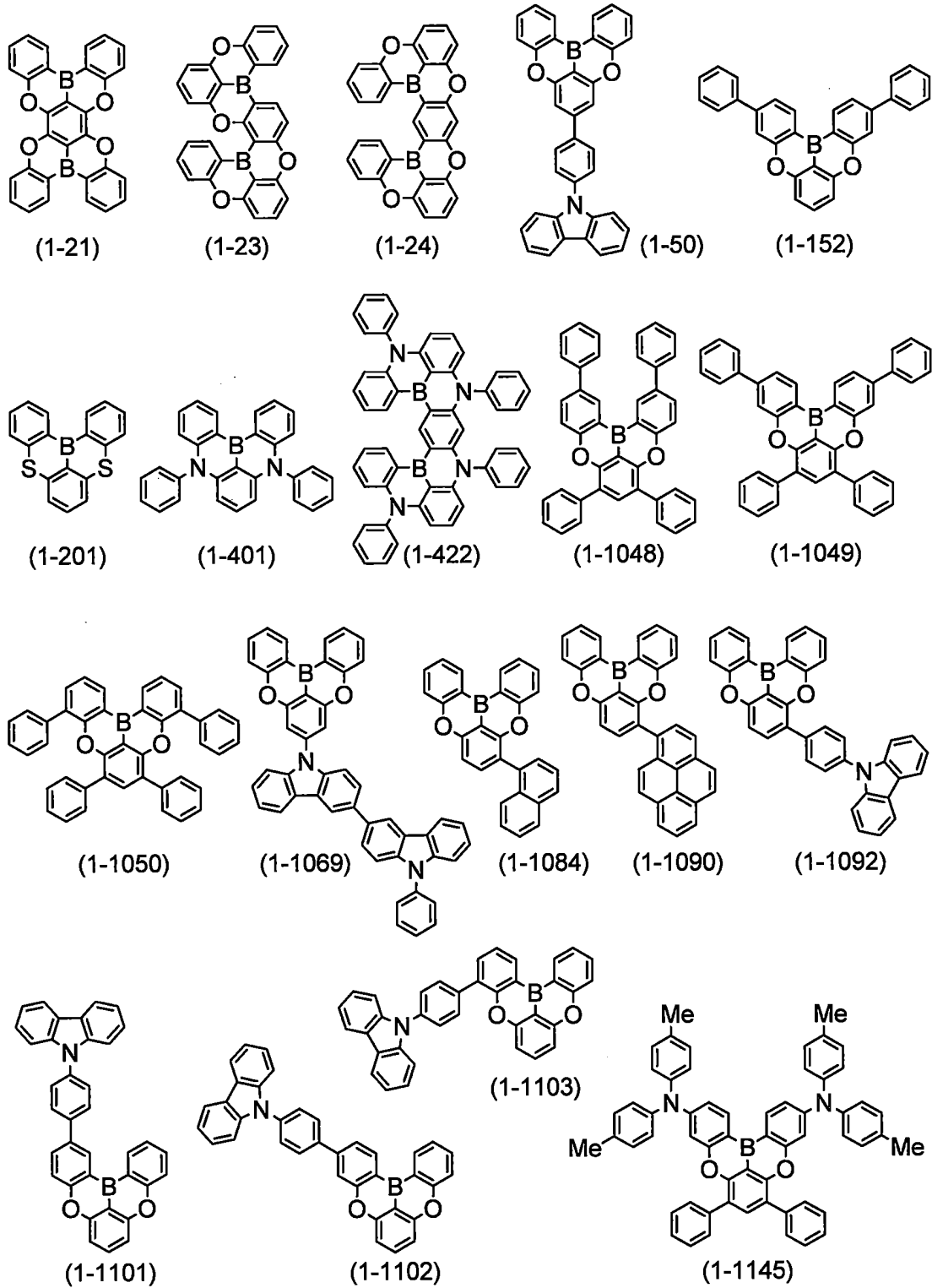
【化 3】



【請求項 7】

下記式(1-21)、下記式(1-23)、下記式(1-24)、下記式(1-50)、
 下記式(1-152)、下記式(1-201)、下記式(1-401)、下記式(1-
 422)、下記式(1-1048)、下記式(1-1049)、下記式(1-1050)
 下記式(1-1069)、下記式(1-1084)、下記式(1-1090)、下記式
 (1-1092)、下記式(1-1101)、下記式(1-1102)、下記式(1-1
 103)、下記式(1-1145)、下記式(1-1152)、下記式(1-1159)
 下記式(1-1187)、下記式(1-1190)、下記式(1-1191)、下記式
 (1-1192)、下記式(1-1201)、下記式(1-1210)、下記式(1-1
 247)、下記式(1-1250)、下記式(1-1251)、下記式(1-1252)
 または下記式(1-1271)で表される、請求項1に記載する多環芳香族化合物。

【化 4】



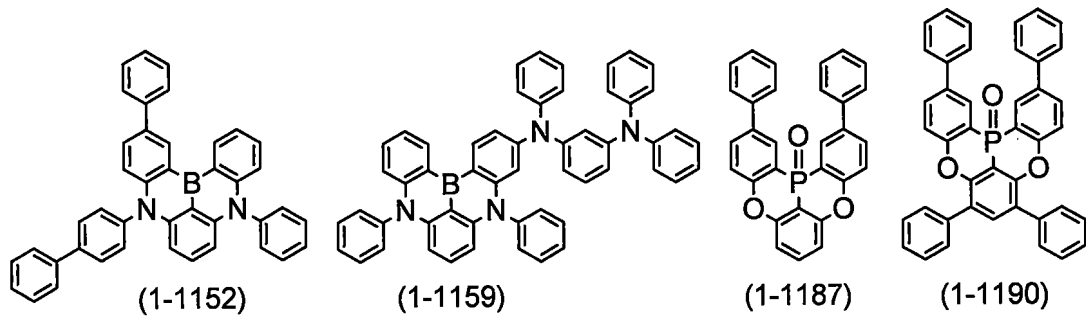
10

20

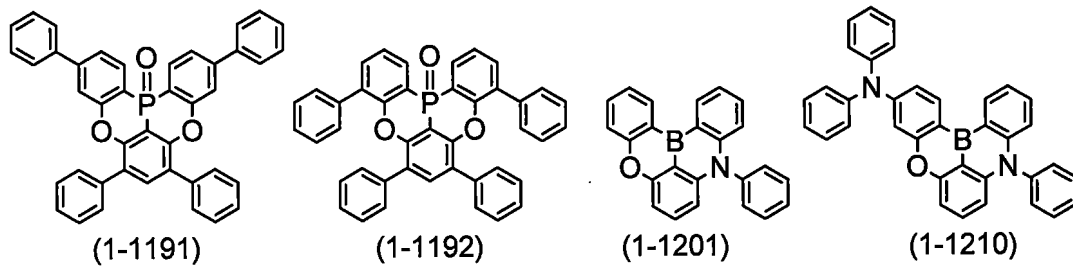
30

40

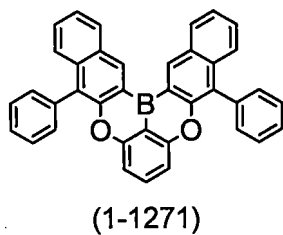
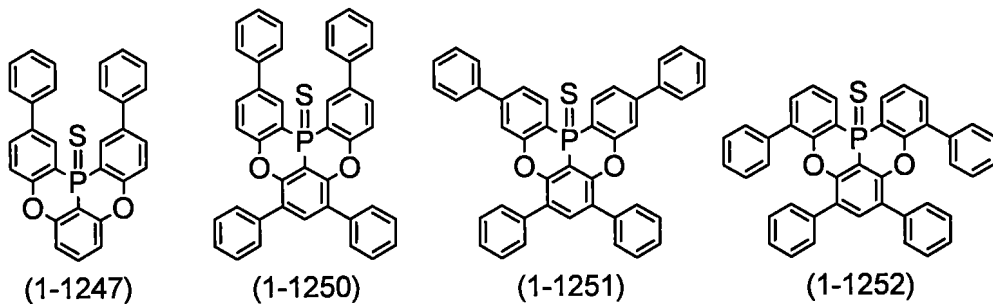
【化5】



10



20



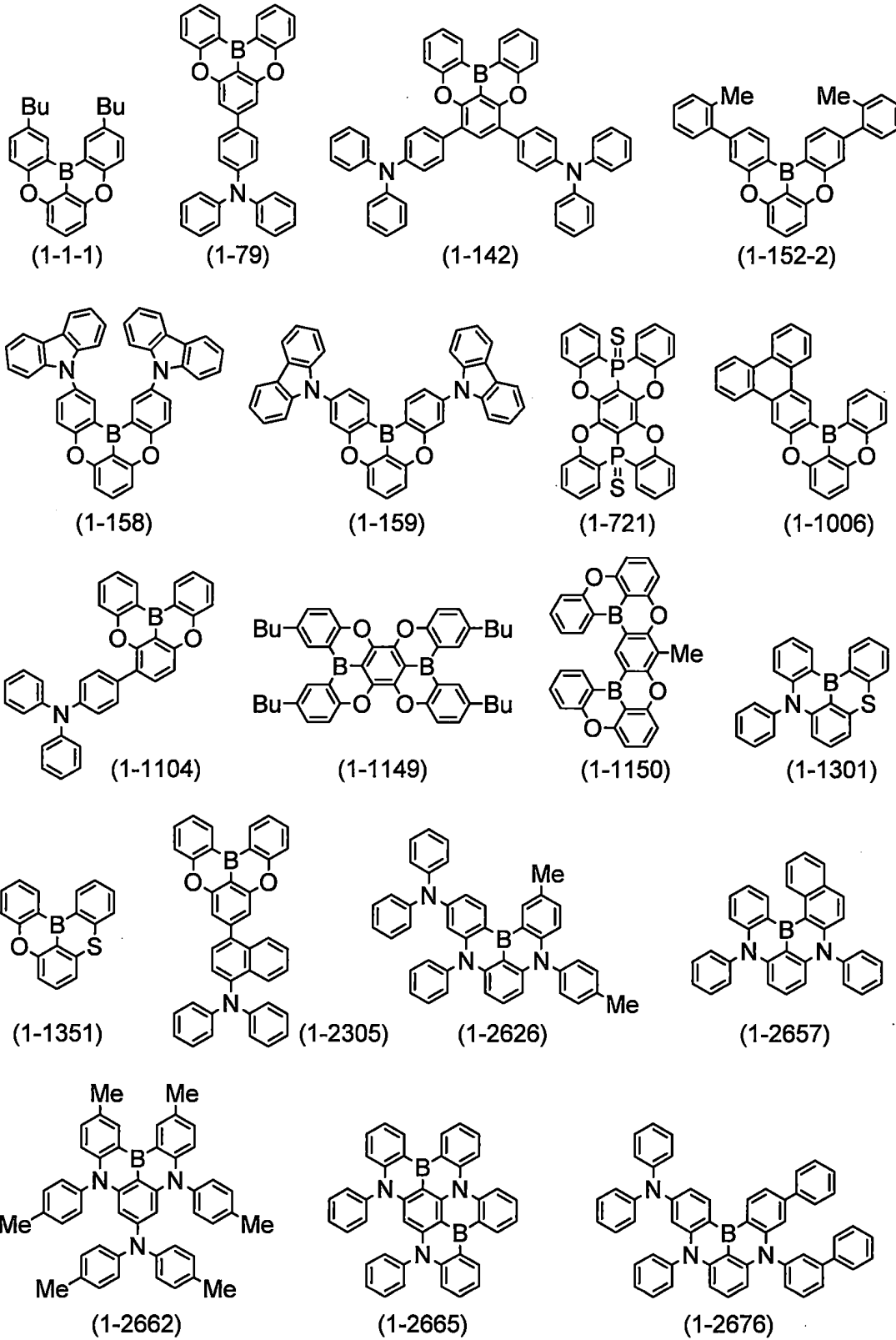
30

【請求項8】

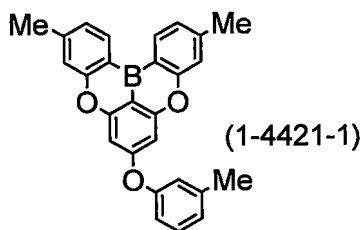
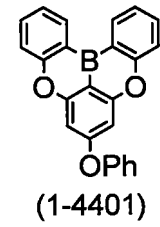
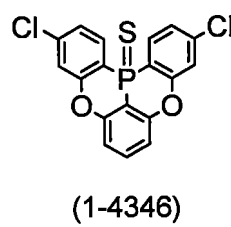
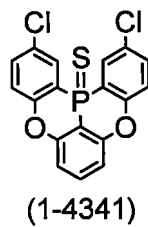
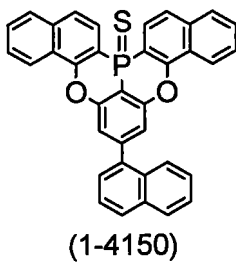
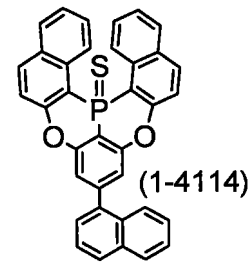
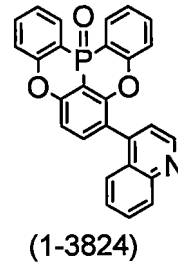
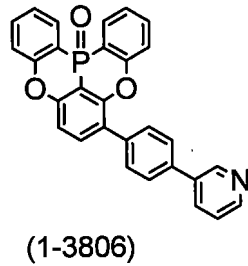
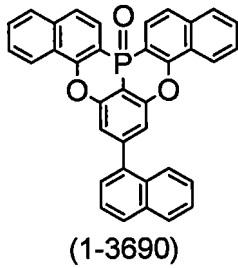
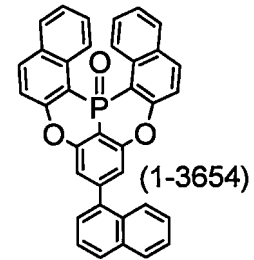
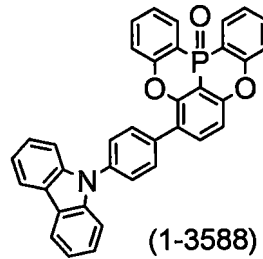
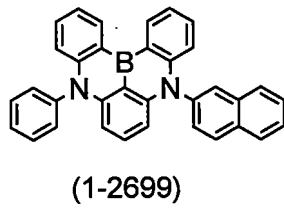
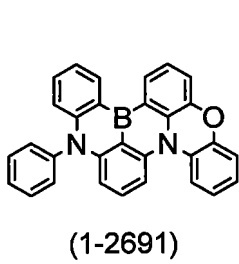
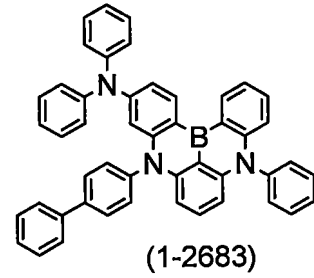
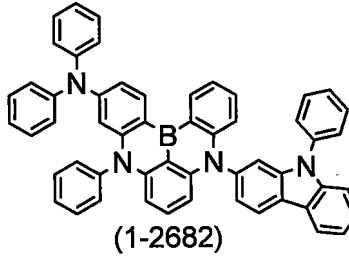
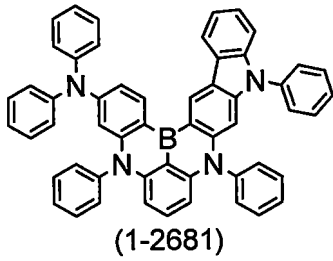
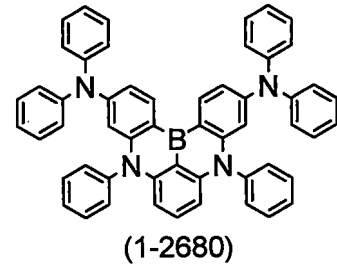
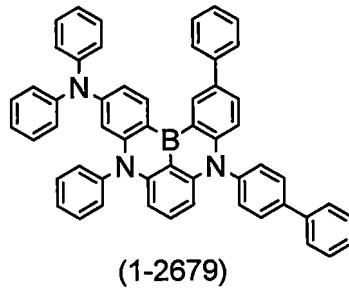
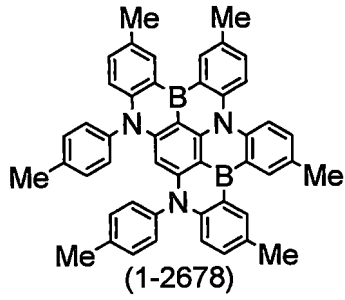
下記式(1-1-1)、下記式(1-79)、下記式(1-142)、下記式(1-152-2)、下記式(1-158)、下記式(1-159)、下記式(1-721)、下記式(1-1006)、下記式(1-1104)、下記式(1-1149)、下記式(1-1150)、下記式(1-1301)、下記式(1-1351)、下記式(1-2305)、下記式(1-2626)、下記式(1-2657)、下記式(1-2662)、下記式(1-2665)、下記式(1-2676)、下記式(1-2678)、下記式(1-2679)、下記式(1-2680)、下記式(1-2681)、下記式(1-2682)、下記式(1-2683)、下記式(1-2691)、下記式(1-2699)、下記式(1-3588)、下記式(1-3654)、下記式(1-3690)、下記式(1-3806)、下記式(1-3824)、下記式(1-4114)、下記式(1-4150)、下記式(1-4341)、下記式(1-4346)、下記式(1-4401)、下記式(1-4421-1)で表される、請求項1に記載する多環芳香族化合物。

40

【化 6】



【化7】



【請求項9】

請求項1ないし8のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体を含有する

10

20

30

40

50

、有機デバイス用材料。

【請求項 10】

前記有機デバイス用材料が、有機電界発光素子用材料、有機電界効果トランジスタ用材料または有機薄膜太陽電池用材料である、請求項 9 に記載する有機デバイス用材料。

【請求項 11】

発光層用材料である、請求項 10 に記載する有機電界発光素子用材料。

【請求項 12】

電子注入層用材料または電子輸送層用材料である、請求項 10 に記載する有機電界発光素子用材料。

【請求項 13】

正孔注入層用材料または正孔輸送層用材料である、請求項 10 に記載する有機電界発光素子用材料。

【請求項 14】

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置され、請求項 11 に記載する発光層用材料を含有する発光層とを有する、有機電界発光素子。

【請求項 15】

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置された発光層と、前記陰極および前記発光層の間に配置され、請求項 12 に記載する電子注入層用材料および/または電子輸送層用材料を含有する電子注入層および/または電子輸送層とを有する、有機電界発光素子。

【請求項 16】

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置された発光層と、前記陽極および前記発光層の間に配置され、請求項 13 に記載する正孔注入層用材料および/または正孔輸送層用材料を含有する正孔注入層および/または正孔輸送層とを有する、有機電界発光素子。

【請求項 17】

さらに、前記陰極と該発光層との間に配置される電子輸送層および/または電子注入層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも 1 つは、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ボラン誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、請求項 14 ~ 16 のいずれかに記載する有機電界発光素子。

【請求項 18】

前記電子輸送層および/または電子注入層が、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、請求項 17 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 19】

請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた表示装置。

【請求項 20】

請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた照明装置。

【請求項 21】

Y^1 のハロゲン化物、 Y^1 のアミノ化ハロゲン化物、 Y^1 のアルコキシ化物および Y^1 のアリアルコキシ化物からなる群から選択される試薬と、場合によりブレンステッド塩基とを用いて、連続的な芳香族求電子置換反応により、下記中間体における A 環と B 環と C 環とを前記 Y^1 により結合する反応工程を含む、下記一般式 (1) で表される多環芳香族化合物、または下記一般式 (1) で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体を製造する方法。

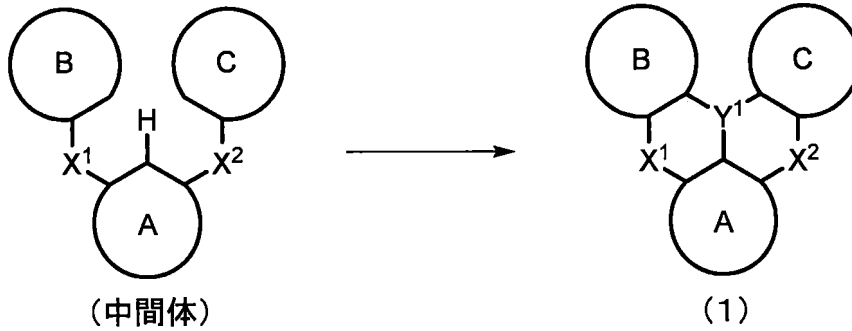
10

20

30

40

【化 8】



10

(上記(中間体)および式(1)中、

A環、B環およびC環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも1つの水素は置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P=OまたはP=Sであり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、O、N-R、SまたはSeであり、前記N-RのRは置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記N-RのRは -O-、-S-、-C(-R^a)₂- または単結合により前記A環、B環および/またはC環における X^1 または X^2 との結合位置(原子)に隣接する炭素と結合していてもよく、前記R^a は水素またはアルキルであり、前記隣接する炭素は Y^1 、 X^1 および X^2 から構成される上記式(1)の中央の縮合2環構造を構成する炭素ではなく、そして、

20

式(1)で表される化合物または構造における少なくとも1つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい。)

【請求項 2 2】

有機アルカリ化合物を用いて下記中間体における X^1 と X^2 の間の水素原子をオルトメタル化する反応工程と、

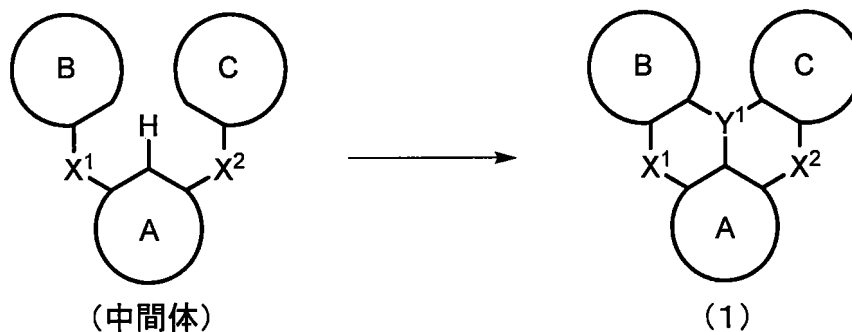
Y^1 のハロゲン化物、 Y^1 のアミノ化ハロゲン化物、 Y^1 のアルコキシ化物および Y^1 のアリールオキシ化物からなる群から選択される試薬を用いて前記メタルと Y^1 とを交換する反応工程と、

30

ブレンステッド塩基を用いて連続的な芳香族求電子置換反応により下記中間体におけるA環とB環とC環とを前記 Y^1 により結合する反応工程と

を含む、請求項 2 1 に記載する下記一般式(1)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(1)で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体を製造する方法

【化 9】



40

【請求項 2 3】

前記連続的な芳香族求電子置換反応により前記中間体におけるA環とB環とC環とを前記 Y^1 により結合する反応工程において、さらにルイス酸を加えて反応を促進させることを特徴とする、請求項 2 1 または 2 2 に記載する製造方法。

50

【請求項 2 4】

さらに中間体における X^1 と X^2 の間の水素原子をあらかじめハロゲン化する反応工程を含む、請求項 2 1 ~ 2 3 のいずれかに記載する製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多環芳香族化合物と、これを用いた有機電界発光素子、有機電界効果トランジスタおよび有機薄膜太陽電池、並びに、表示装置および照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電界発光する発光素子を用いた表示装置は、小電力化や薄型化が可能なことから、種々研究され、さらに、有機材料から成る有機電界発光素子は、軽量化や大型化が容易なことから活発に検討されてきた。特に、光の三原色の一つである青色などの発光特性を有する有機材料の開発、および正孔、電子などの電荷輸送能（半導体や超電導体となる可能性を有する）を備えた有機材料の開発については、高分子化合物、低分子化合物を問わずこれまで活発に研究されてきた。

【0003】

有機 EL 素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、当該一対の電極間に配置され、有機化合物を含む一層または複数の層とからなる構造を有する。有機化合物を含む層には、発光層や、正孔、電子などの電荷を輸送または注入する電荷輸送 / 注入層などがあるが、これらの層に適切な種々の有機材料が開発されている。

【0004】

発光層用材料としては、例えばベンゾフルオレン系化合物などが開発されている（国際公開第2004/061047号公報）。また、正孔輸送材料としては、例えばトリフェニルアミン系化合物などが開発されている（特開2001-172232号公報）。また、電子輸送材料としては、例えばアントラセン系化合物などが開発されている（特開2005-170911号公報）。

【0005】

また、近年では有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池に使用する材料としてトリフェニルアミン誘導体を改良した材料も報告されている（国際公開第2012/118164号公報）。この材料は既に実用化されていた N, N' -ジフェニル- N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を参考にして、トリフェニルアミンを構成する芳香環同士を連結することでその平面性を高めたことを特徴とする材料である。この文献では例えばNO連結系化合物(63頁の化合物1)の電荷輸送特性が評価されているが、NO連結系化合物以外の材料の製造方法については記載されておらず、また、連結する元素が異なれば化合物全体の電子状態が異なるため、NO連結系化合物以外の材料から得られる特性も未だ知られていない。このような化合物の例は他にも見られる（国際公開第2011/107186号公報）。例えば、三重項励起子のエネルギー(T_1)が大きい共役構造を有する化合物は、より短い波長の燐光を発することができるため、青色の発光層用材料として有益である。また、発光層を挟む電子輸送材料や正孔輸送材料としても T_1 が大きい新規共役構造を有する化合物が求められている。

【0006】

有機 EL 素子のホスト材料は、一般に、ベンゼンやカルバゾールなどの既存の芳香環を単結合やリン原子やケイ素原子で複数連結した分子である。これは、比較的共役系の小さな芳香環を多数連結することで、ホスト材料に必要とされる大きな HOMO - LUMO ギャップ（薄膜におけるバンドギャップ E_g ）が担保されるからである。さらに、燐光材料や熱活性型遅延蛍光材料を用いた有機 EL 素子のホスト材料には、高い三重項励起エネルギー(E_T)も必要となるが、分子にドナーあるいはアクセプター性の芳香環や置換基を連結することで、三重項励起状態(T_1)の SOMO1 および SOMO2 を局在化させ、両軌道間の交換相互作用を小さくすることで、三重項励起エネルギー(E_T)を向上させることが可能となる。しかし、共役系の小さな芳香環はレドックス安定性が十分ではなく

10

20

30

40

50

、既存の芳香環を連結していった分子をホスト材料として用いた素子は寿命が十分ではない。一方、拡張共役系を有する多環芳香族化合物は、一般に、レドックス安定性は優れているが、HOMO-LUMOギャップ（薄膜におけるバンドギャップE_g）や三重項励起エネルギー（E_T）が低いため、ホスト材料に不向きと考えられてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2004/061047号公報

【特許文献2】特開2001-172232号公報

【特許文献3】特開2005-170911号公報

10

【特許文献4】国際公開第2012/118164号公報

【特許文献5】国際公開第2011/107186号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述するように、有機EL素子に用いられる材料としては種々のものが開発されているが、有機EL素子用材料の選択肢を増やすために、従来のものとは異なる化合物からなる材料の開発が望まれている。特に、特許文献1～4で報告されたNO連結系化合物以外の材料から得られる有機EL特性やその製造方法は未だ知られていない。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ホウ素原子と酸素原子などで複数の芳香族環を連結した新規な多環芳香族化合物を見出し、その製造に成功した。また、この多環芳香族化合物を含有する層を一对の電極間に配置して有機EL素子を構成することにより、優れた有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は、以下のような多環芳香族化合物またはその多量体、さらには以下のような多環芳香族化合物またはその多量体を含む有機EL素子用材料を提供する。

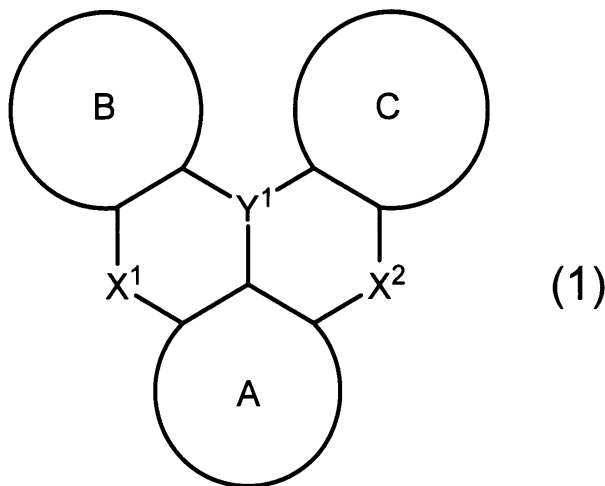
【0010】

[1]

下記一般式(1)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(1)で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体。

30

【化10】



40

(上記式(1)中、

A環、B環およびC環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも1つの水素は置換されていてもよく、

Y¹は、B、P、P=O、P=S、Al、Ga、As、Si-RまたはGe-Rであり

50

、前記 Si - R および Ge - R の R はアリールまたはアルキルであり、

X¹ および X² は、それぞれ独立して、O、N - R、S または Se であり、前記 N - R の R は置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 N - R の R は連結基または単結合により前記 A 環、B 環および / または C 環と結合していてもよく、そして、

式 (1) で表される化合物または構造における少なくとも 1 つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい。)

【 0 0 1 1 】

[2]

A 環、B 環および C 環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも 1 つの水素は置換または無置換のアリール、置換または無置換のヘテロアリール、置換または無置換のジアリールアミノ、置換または無置換のジヘテロアリールアミノ、置換または無置換のアリールヘテロアリールアミノ、置換または無置換のアルキル、置換または無置換のアルコキシまたは置換または無置換のアリールオキシで置換されていてもよく、また、これらの環は Y¹、X¹ および X² から構成される上記式中央の縮合 2 環構造と結合を共有する 5 員環または 6 員環を有し、

Y¹ は、B、P、P = O、P = S、Al、Ga、As、Si - R または Ge - R であり、

前記 Si - R および Ge - R の R はアリールまたはアルキルであり、
X¹ および X² は、それぞれ独立して、O、N - R、S または Se であり、前記 N - R の R はアルキルで置換されていてもよいアリール、アルキルで置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、また、前記 N - R の R は - O - 、 - S - 、 - C (- R)₂ - または単結合により前記 A 環、B 環および / または C 環と結合していてもよく、前記 - C (- R)₂ - の R は水素またはアルキルであり、

式 (1) で表される化合物または構造における少なくとも 1 つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよく、そして、

多量体の場合には、一般式 (1) で表される構造を 2 または 3 個有する 2 または 3 量体である、

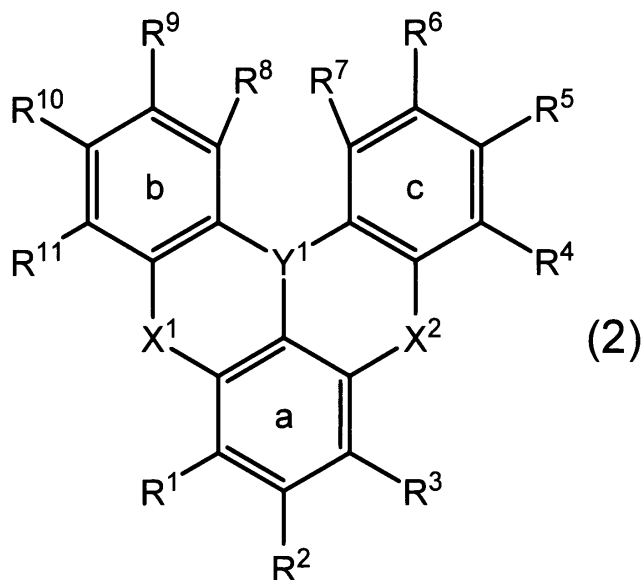
上記 [1] に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【 0 0 1 2 】

[3]

下記一般式 (2) で表される、上記 [1] に記載する多環芳香族化合物。

【 化 1 1 】



(上記式 (2) 中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシであり、これらにおける少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリールまたはアルキルで置換されていてもよく、また、 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシで置換されていてもよく、これらにおける少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリールまたはアルキルで置換されていてもよく、

10

Y^1 は、B、P、 $P=O$ 、 $P=S$ 、Al、Ga、As、Si-RまたはGe-Rであり、前記Si-RおよびGe-RのRは炭素数6～12のアリールまたは炭素数1～6のアルキルであり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、O、N-R、SまたはSeであり、前記N-RのRは炭素数6～12のアリール、炭素数2～15のヘテロアリールまたは炭素数1～6のアルキルであり、また、前記N-RのRは-O-、-S-、-C(-R)₂-または単結合により前記a環、b環および/またはc環と結合していてもよく、前記-C(-R)₂-のRは炭素数1～6のアルキルであり、そして、

式(2)で表される化合物における少なくとも1つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい。

20

【0013】

[4]

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して、水素、炭素数6～30のアリール、炭素数2～30のヘテロアリールまたはジアリールアミノ(ただしアリールは炭素数6～12のアリール)であり、また、 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共に炭素数9～16のアリール環または炭素数6～15のヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素は炭素数6～10のアリールで置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P、 $P=O$ 、 $P=S$ またはSi-Rであり、前記Si-RのRは炭素数6～10のアリールまたは炭素数1～4のアルキルであり、

30

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、O、N-RまたはSであり、前記N-RのRは炭素数6～10のアリールまたは炭素数1～4のアルキルであり、そして、

式(2)で表される化合物における少なくとも1つの水素がハロゲンまたは重水素で置換されていてもよい、

上記[3]に記載する多環芳香族化合物。

【0014】

[5]

前記ハロゲンはフッ素である、上記[1]～[4]のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

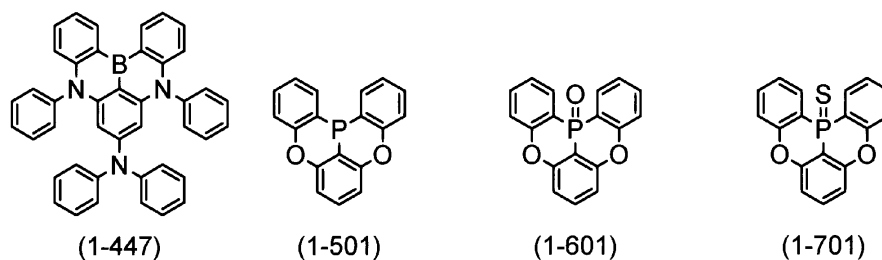
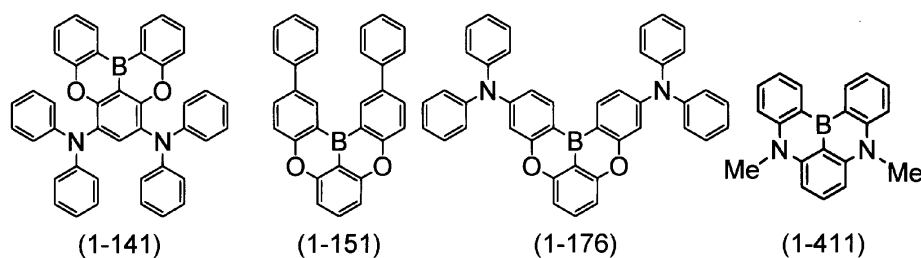
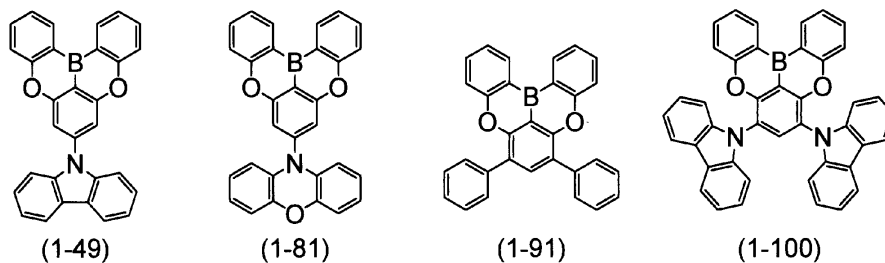
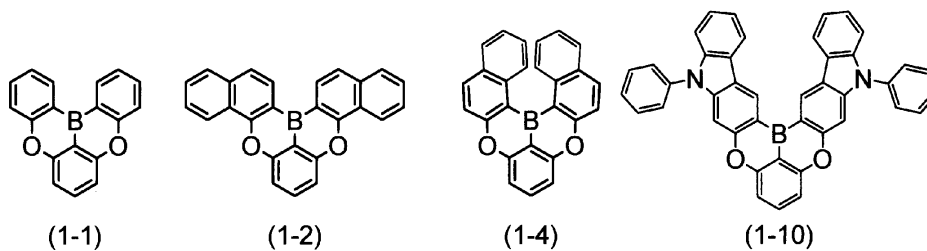
40

【0015】

[6]

下記式(1-1)、下記式(1-2)、下記式(1-4)、下記式(1-10)、下記式(1-49)、下記式(1-81)、下記式(1-91)、下記式(1-100)、下記式(1-141)、下記式(1-151)、下記式(1-176)、下記式(1-411)、下記式(1-447)、下記式(1-501)、下記式(1-601)または下記式(1-701)で表される、上記[1]に記載する多環芳香族化合物。

【化 1 2】



【 0 0 1 6】

[7]

下記式(1-21)、下記式(1-23)、下記式(1-24)、下記式(1-50)、
 下記式(1-152)、下記式(1-201)、下記式(1-401)、下記式(1-
 422)、下記式(1-1048)、下記式(1-1049)、下記式(1-1050)、
 下記式(1-1069)、下記式(1-1084)、下記式(1-1090)、下記式
 (1-1092)、下記式(1-1101)、下記式(1-1102)、下記式(1-1
 103)、下記式(1-1145)、下記式(1-1152)、下記式(1-1159)
 、下記式(1-1187)、下記式(1-1190)、下記式(1-1191)、下記式
 (1-1192)、下記式(1-1201)、下記式(1-1210)、下記式(1-1
 247)、下記式(1-1250)、下記式(1-1251)、下記式(1-1252)
 または下記式(1-1271)で表される、上記[1]に記載する多環芳香族化合物。

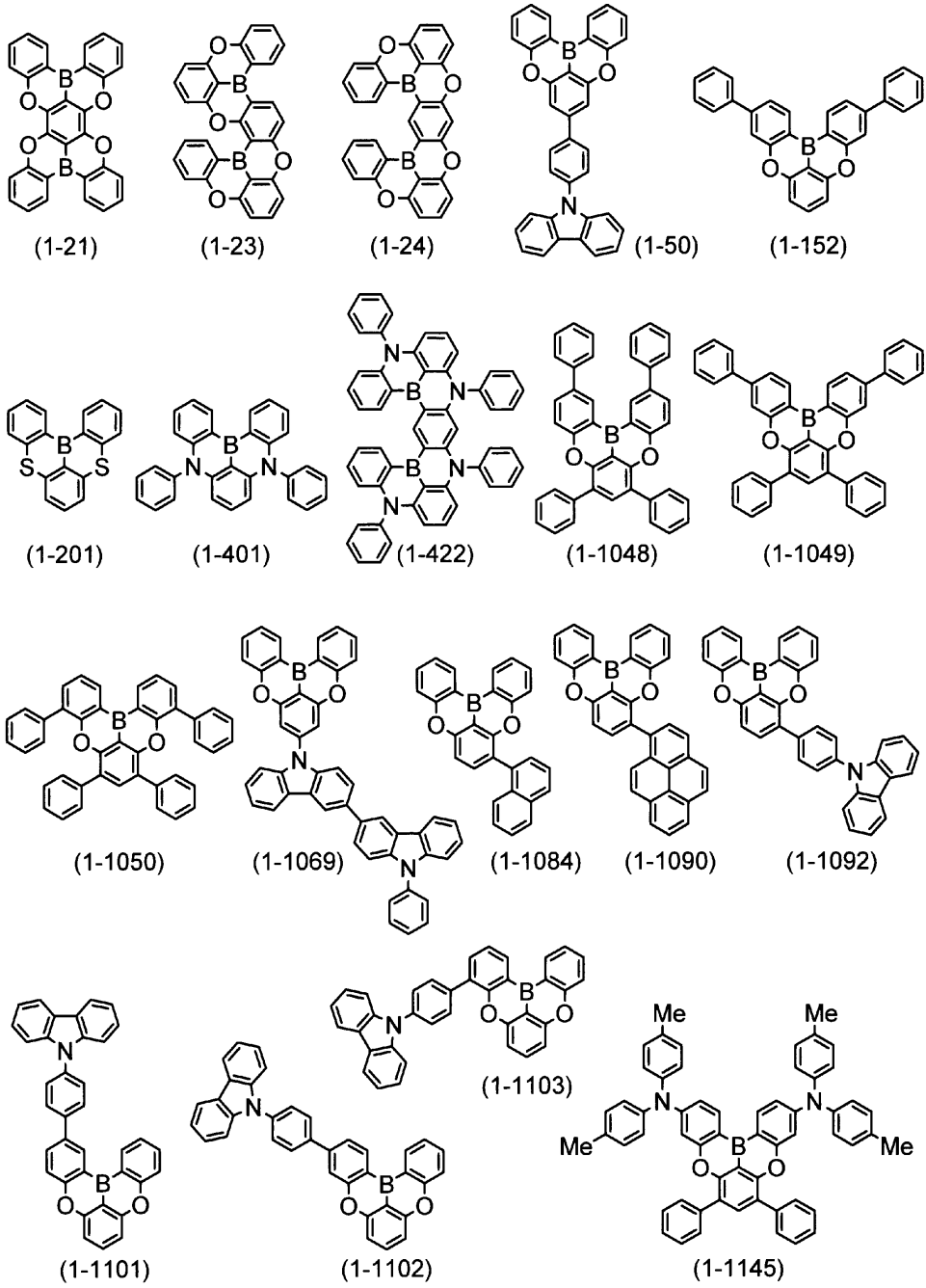
10

20

30

40

【化 1 3】

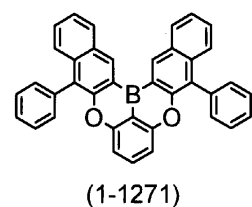
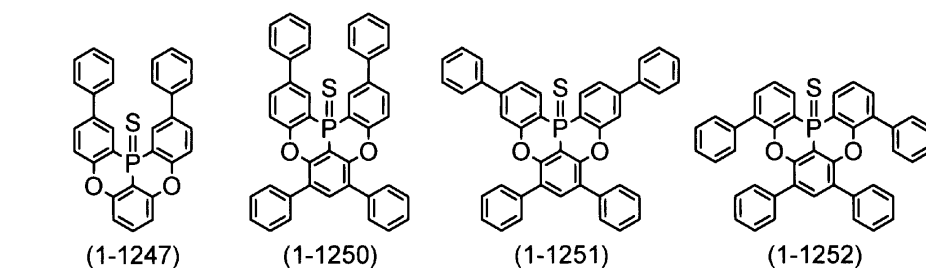
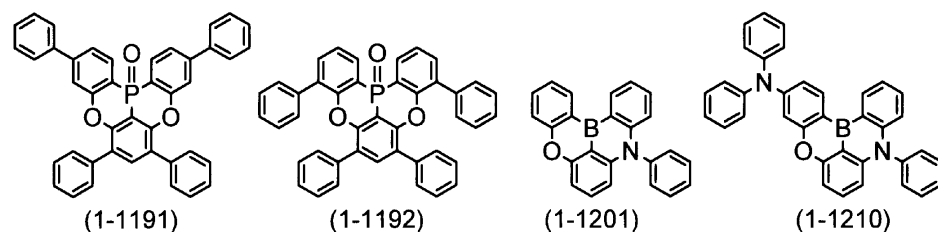
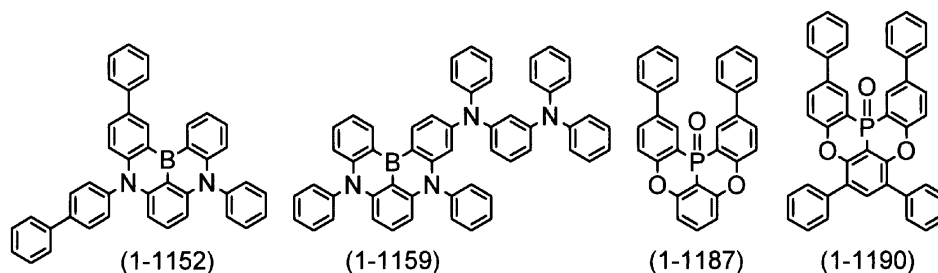


10

20

30

【化 1 4】



10

20

30

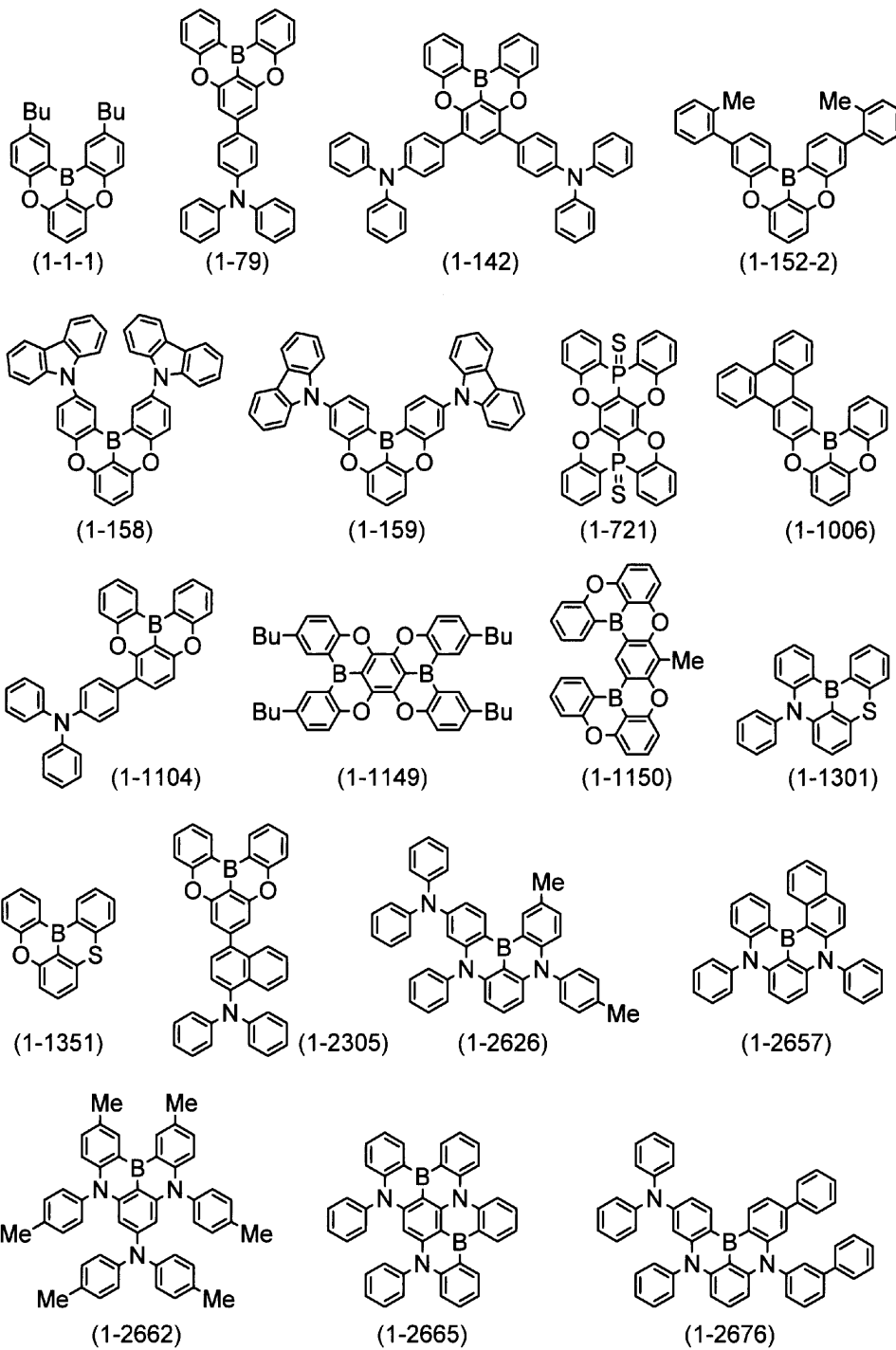
【 0 0 1 7】

[8]

下記式(1-1-1)、下記式(1-79)、下記式(1-142)、下記式(1-152-2)、下記式(1-158)、下記式(1-159)、下記式(1-721)、下記式(1-1006)、下記式(1-1104)、下記式(1-1149)、下記式(1-1150)、下記式(1-1301)、下記式(1-1351)、下記式(1-2305)、下記式(1-2626)、下記式(1-2657)、下記式(1-2662)、下記式(1-2665)、下記式(1-2676)、下記式(1-2678)、下記式(1-2679)、下記式(1-2680)、下記式(1-2681)、下記式(1-2682)、下記式(1-2683)、下記式(1-2691)、下記式(1-2699)、下記式(1-3588)、下記式(1-3654)、下記式(1-3690)、下記式(1-3806)、下記式(1-3824)、下記式(1-4114)、下記式(1-4150)、下記式(1-4341)、下記式(1-4346)、下記式(1-4401)、下記式(1-4421-1)で表される、上記[1]に記載する多環芳香族化合物。

40

【化 1 5】

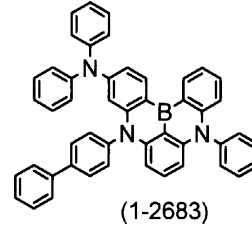
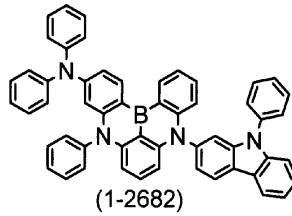
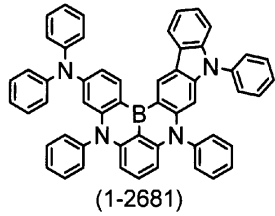
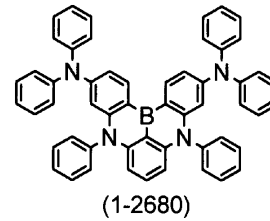
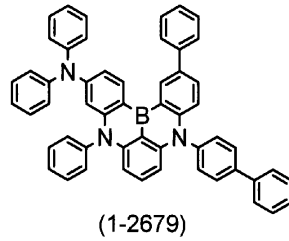
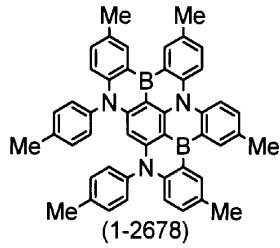


10

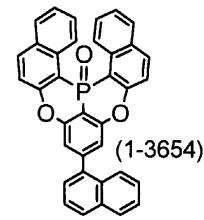
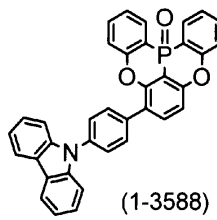
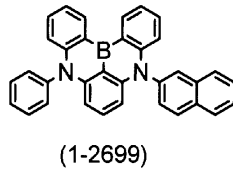
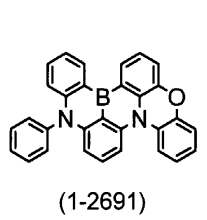
20

30

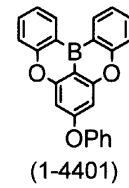
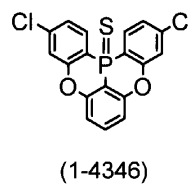
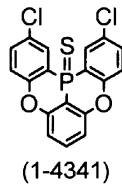
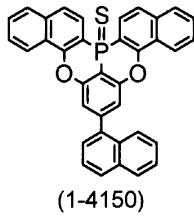
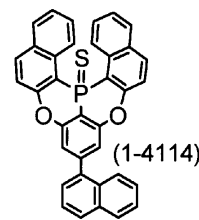
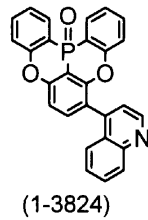
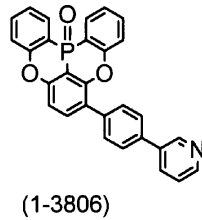
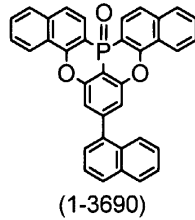
【化16】



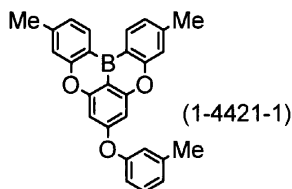
10



20



30



40

【0018】

[9]

上記[1]ないし[8]のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体を含む、有機デバイス用材料。

【0019】

[10]

前記有機デバイス用材料が、有機電界発光素子用材料、有機電界効果トランジスタ用材料または有機薄膜太陽電池用材料である、上記[9]に記載する有機デバイス用材料。

【0020】

[11]

50

発光層用材料である、上記 [1 0] に記載する有機電界発光素子用材料。

【 0 0 2 1 】

[1 2]

電子注入層用材料または電子輸送層用材料である、上記 [1 0] に記載する有機電界発光素子用材料。

【 0 0 2 2 】

[1 3]

正孔注入層用材料または正孔輸送層用材料である、上記 [1 0] に記載する有機電界発光素子用材料。

【 0 0 2 3 】

[1 4]

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置され、上記 [1 1] に記載する発光層用材料を含有する発光層とを有する、有機電界発光素子。

【 0 0 2 4 】

[1 5]

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置された発光層と、前記陰極および前記発光層の間に配置され、上記 [1 2] に記載する電子注入層用材料および / または電子輸送層用材料を含有する電子注入層および / または電子輸送層とを有する、有機電界発光素子。

【 0 0 2 5 】

[1 6]

陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置された発光層と、前記陽極および前記発光層の間に配置され、上記 [1 3] に記載する正孔注入層用材料および / または正孔輸送層用材料を含有する正孔注入層および / または正孔輸送層とを有する、有機電界発光素子。

【 0 0 2 6 】

[1 7]

さらに、前記陰極と該発光層との間に配置される電子輸送層および / または電子注入層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも1つは、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ポラン誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、上記 [1 4] ~ [1 6] のいずれかに記載する有機電界発光素子。

【 0 0 2 7 】

[1 8]

前記電子輸送層および / または電子注入層が、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、上記 [1 7] に記載の有機電界発光素子。

【 0 0 2 8 】

[1 9]

上記 [1 4] ~ [1 8] のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた表示装置。

【 0 0 2 9 】

[2 0]

上記 [1 4] ~ [1 8] のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた照明装置。

【 0 0 3 0 】

[2 1]

Y^1 のハロゲン化物、 Y^1 のアミノ化ハロゲン化物、 Y^1 のアルコキシ化物および Y^1 のアリーロキシ化物からなる群から選択される試薬と、場合によりブレンステッド塩基

10

20

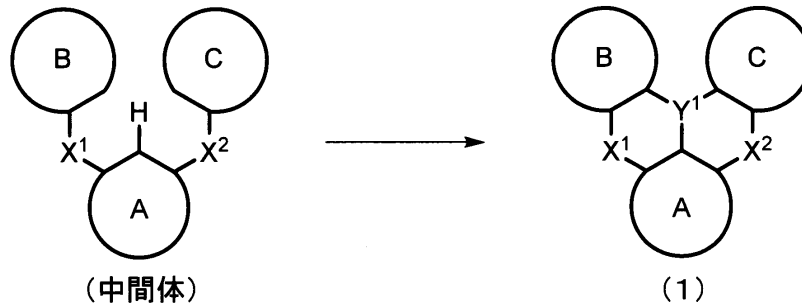
30

40

50

とを用いて、連続的な芳香族求電子置換反応により、下記中間体におけるA環とB環とC環とを前記Y¹により結合する反応工程を含む、上記[1]に記載する下記一般式(1)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(1)で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体を製造する方法。

【化17】



10

【0031】

[22]

有機アルカリ化合物を用いて下記中間体におけるX¹とX²の間の水素原子をオルトメタル化する反応工程と、

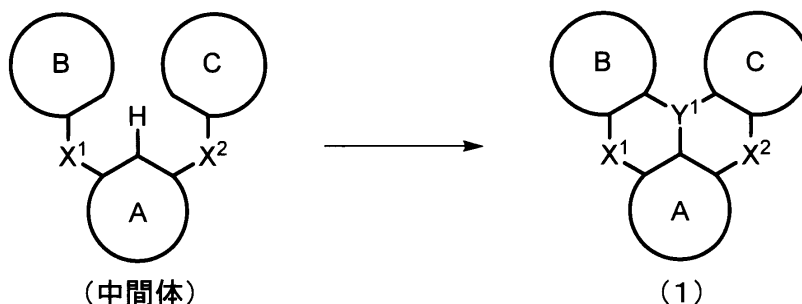
Y¹のハロゲン化物、Y¹のアミノ化ハロゲン化物、Y¹のアルコキシ化物およびY¹のアリールオキシ化物からなる群から選択される試薬を用いて前記メタルとY¹とを交換する反応工程と、

20

ブレンステッド塩基を用いて連続的な芳香族求電子置換反応により前記Y¹でB環とC環とを結合する反応工程と

を含む、上記[1]に記載する下記一般式(1)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(1)で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体を製造する方法。

【化18】



30

【0032】

[23]

さらにルイス酸を加えて反応を促進させることを特徴とする、上記[21]または[22]に記載する製造方法。

40

【0033】

[24]

さらに中間体におけるX¹とX²の間の水素原子をあらかじめハロゲン化する反応工程を含む、上記[21]～[23]のいずれかに記載する製造方法。

【発明の効果】

【0034】

本発明の好ましい態様によれば、例えば有機EL素子用材料として用いることができる、新規な多環芳香族化合物を提供することができ、この多環芳香族化合物を用いることで

50

優れた有機EL素子を提供することができる。

【0035】

具体的には、本発明者らは、芳香環をホウ素、リン、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ元素で連結した多環芳香族化合物が、大きなHOMO-LUMOギャップ（薄膜におけるバンドギャップ E_g ）と高い三重項励起エネルギー（ E_T ）を有することを見出した。これは、ヘテロ元素を含む6員環は芳香属性が低いため、共役系の拡張に伴うHOMO-LUMOギャップの減少が抑制されること、ヘテロ元素の電子的な摂動により三重項励起状態（ T_1 ）のSOMO1およびSOMO2が局在化することが原因となっていると考えられる。また、本発明に係るヘテロ元素を含有する多環芳香族化合物は、三重項励起状態（ T_1 ）におけるSOMO1およびSOMO2の局在化により、両軌道間の交換相互作用が小さくなるため、三重項励起状態（ T_1 ）と一重項励起状態（ S_1 ）のエネルギー差が小さく、熱活性型遅延蛍光を示すため、有機EL素子の蛍光材料としても有用である。また、高い三重項励起エネルギー（ E_T ）を有する材料は、燐光有機EL素子や熱活性型遅延蛍光を利用した有機EL素子の電子輸送層や正孔輸送層としても有用である。更に、これらの多環芳香族化合物は、置換基の導入により、HOMOとLUMOのエネルギーを任意に動かすことができるため、イオン化ポテンシャルや電子親和力を周辺材料に応じて最適化することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本実施形態に係る有機EL素子を示す概略断面図である。

20

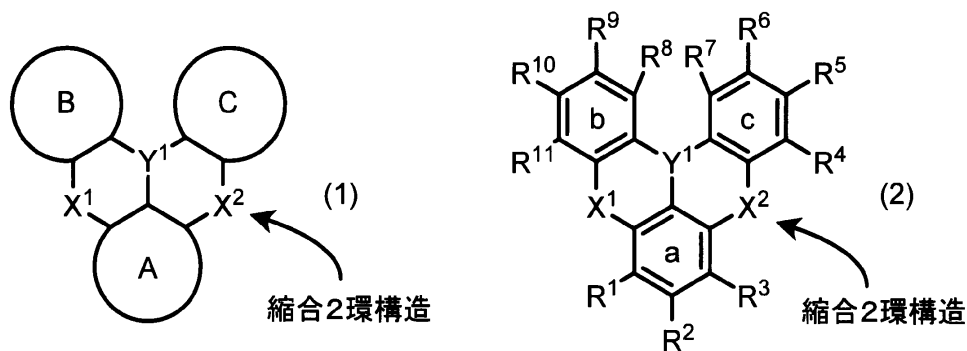
【発明を実施するための形態】

【0037】

1. 多環芳香族化合物およびその多量体

本願発明は、下記一般式（1）で表される多環芳香族化合物、または下記一般式（1）で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体である。本願発明は、好ましくは、下記一般式（2）で表される多環芳香族化合物、または下記一般式（2）で表される構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体である。

【化19】



30

【0038】

一般式（1）におけるA環、B環およびC環は、それぞれ独立して、アリール環またはヘテロアリール環であり、これらの環における少なくとも1つの水素は置換基で置換されていてもよい。この置換基は、置換または無置換のアリール、置換または無置換のヘテロアリール、置換または無置換のジアリールアミノ、置換または無置換のジヘテロアリールアミノ、置換または無置換のアリールヘテロアリールアミノ（アリールとヘテロアリールを有するアミノ基）、置換または無置換のアルキル、置換または無置換のアルコキシまたは置換または無置換のアリールオキシが好ましい。これらの基が置換基を有する場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリールまたはアルキルがあげられる。また、上記アリール環またはヘテロアリール環は、Y¹、X¹およびX²から構成される一般式（1）中央の縮合2環構造（以下、この構造を「D構造」とも言う）と結合を共有する5員環また

40

50

は6員環を有することが好ましい。

【0039】

ここで、「縮合2環構造(D構造)」とは、一般式(1)の中央に示した、 Y^1 、 X^1 および X^2 を含んで構成される2つの飽和炭化水素環が縮合した構造を意味する。また、「縮合2環構造と結合を共有する6員環」とは、例えば上記一般式(2)で示すように前記D構造に縮合したa環(ベンゼン環(6員環))を意味する。また、「(A環である)アリール環またはヘテロアリール環がこの6員環を有する」とは、この6員環だけでA環が形成されるか、または、この6員環を含むようにこの6員環にさらに他の環などが縮合してA環が形成されることを意味する。言い換えれば、ここで言う「6員環を有する(A環である)アリール環またはヘテロアリール環」とは、A環の全部または一部を構成する6員環が、前記D構造に縮合していることを意味する。「B環(b環)」、「C環(c環)」、また「5員環」についても同様の説明が当てはまる。

10

【0040】

一般式(1)におけるA環(またはB環、C環)は、一般式(2)におけるa環とその置換基 $R^1 \sim R^3$ (またはb環とその置換基 $R^4 \sim R^7$ 、c環とその置換基 $R^8 \sim R^{11}$)に対応する。すなわち、一般式(2)は、一般式(1)のA~C環として「6員環を有するA~C環」が選択されたものに対応する。その意味で、一般式(2)の各環を小文字のa~cで表した。

【0041】

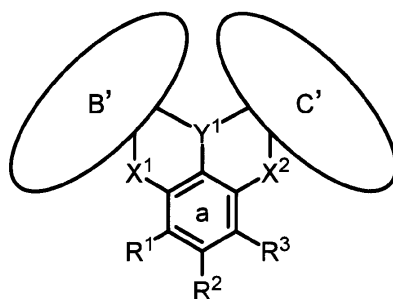
一般式(2)では、a環、b環およびc環の置換基 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成しているもよく、形成された環における少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシで置換されていてもよく、これらにおける少なくとも1つの水素はアリール、ヘテロアリールまたはアルキルで置換されていてもよい。したがって、一般式(2)で表される多環芳香族化合物は、a環、b環およびc環における置換基の相互の結合形態によって、下記式(2-1)および式(2-2)に示すように、化合物を構成する環構造が変化する。各式中のA'環、B'環およびC'環は、一般式(1)におけるそれぞれA環、B環およびC環に対応する。

20

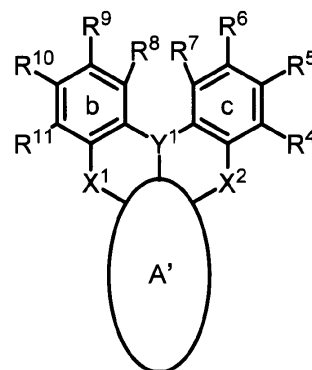
【0042】

【化20】

30



(2-1)



(2-2)

40

【0043】

上記式(2-1)および式(2-2)中のA'環、B'環およびC'環は、一般式(2)で説明すれば、置換基 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合して、それぞれa環、b環およびc環と共に形成したアリール環またはヘテロアリール環を示す(a環、b環またはc環に他の環構造が縮合してできた縮合環ともいえる)。なお、式では示してはいないが、a環、b環およびc環の全てがA'環、B'環およびC'環に変化した化合物も

50

ある。また、上記式(2-1)および式(2-2)から分かるように、例えば、b環のR⁸とc環のR⁷、b環のR¹¹とa環のR¹、c環のR⁴とa環のR³などは「隣接する基同士」には該当せず、これらが結合することはない。すなわち、「隣接する基」とは同一環上で隣接する基を意味する。

【0044】

上記式(2-1)や式(2-2)で表される化合物は、例えば後述する具体的化合物として列挙した式(1-2)~(1-17)で表されるような化合物に対応する。すなわち、例えばa環(またはb環またはc環)であるベンゼン環に対してベンゼン環、インドール環、ピロール環、ベンゾフラン環またはベンゾチオフェン環が縮合して形成されるA'環(またはB'環またはC'環)を有する化合物であり、形成されてできた縮合環A'(または縮合環B'または縮合環C')はそれぞれナフタレン環、カルバゾール環、インドール環、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環である。

10

【0045】

一般式(1)におけるY¹は、B、P、P=O、P=S、Al、Ga、As、Si-RまたはGe-Rであり、前記Si-RおよびGe-RのRはアリールまたはアルキルである。P=O、P=S、Si-RまたはGe-Rの場合には、A環、B環またはC環と結合する原子はP、SiまたはGeである。Y¹は、B、P、P=O、P=SまたはSi-Rが好ましく、Bが特に好ましい。この説明は一般式(2)におけるY¹でも同じである。

【0046】

一般式(1)におけるX¹およびX²は、それぞれ独立して、O、N-R、SまたはSeであり、前記N-RのRは置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはアルキルであり、前記N-RのRは連結基または単結合により前記B環および/またはC環と結合していてもよく、連結基としては、-O-、-S-または-C(-R)₂-が好ましい。なお、前記「-C(-R)₂-」のRは水素またはアルキルである。この説明は一般式(2)におけるX¹およびX²でも同じである。

20

【0047】

ここで、一般式(1)における「N-RのRは連結基または単結合により前記A環、B環および/またはC環と結合している」との規定は、一般式(2)では「N-RのRは-O-、-S-、-C(-R)₂-または単結合により前記a環、b環および/またはc環と結合している」との規定に対応する。

30

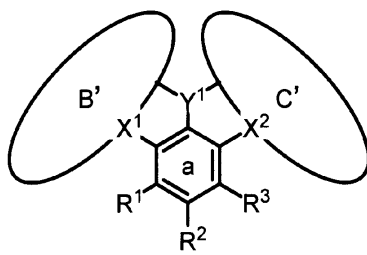
この規定は、下記式(2-3-1)で表される、X¹やX²が縮合環B'および縮合環C'に取り込まれた環構造を有する化合物で表現できる。すなわち、例えば一般式(2)におけるb環(またはc環)であるベンゼン環に対してX¹(またはX²)を取り込むようにして他の環が縮合して形成されるB'環(またはC'環)を有する化合物である。この化合物は、例えば後述する具体的化合物として列挙した、式(1-451)~(1-462)で表されるような化合物および式(1-1401)~(1-1460)で表されるような化合物に対応し、形成されてできた縮合環B'(または縮合環C')は例えばフェノキサジン環、フェノチアジン環またはアクリジン環である。

また、上記規定は、下記式(2-3-2)や式(2-3-3)で表される、X¹および/またはX²が縮合環A'に取り込まれた環構造を有する化合物でも表現できる。すなわち、例えば一般式(2)におけるa環であるベンゼン環に対してX¹(および/またはX²)を取り込むようにして他の環が縮合して形成されるA'環を有する化合物である。この化合物は、例えば後述する具体的化合物として列挙した式(1-471)~(1-479)で表されるような化合物に対応し、形成されてできた縮合環A'は例えばフェノキサジン環、フェノチアジン環またはアクリジン環である。

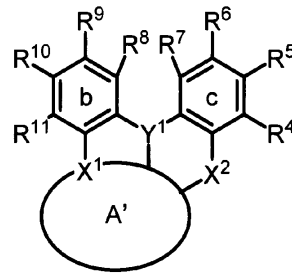
40

【0048】

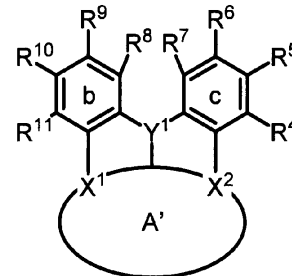
【化 2 1】



(2-3-1)



(2-3-2)



(2-3-3)

10

【 0 0 4 9 】

一般式(1)のA環、B環およびC環である「アリール環」としては、例えば、炭素数6～30のアリール環があげられ、炭素数6～16のアリール環が好ましく、炭素数6～12のアリール環がより好ましく、炭素数6～10のアリール環が特に好ましい。なお、この「アリール環」は、一般式(2)で規定された「R¹～R¹¹のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共に形成されたアリール環」に対応し、また、a環(またはb環、c環)がすでに炭素数6のベンゼン環で構成されているため、これに5員環が縮合した縮合環の合計炭素数9が下限の炭素数となる。

20

【 0 0 5 0 】

具体的な「アリール環」としては、単環系であるベンゼン環、二環系であるビフェニル環、縮合二環系であるナフタレン環、三環系であるテルフェニル環(m-テルフェニル、o-テルフェニル、p-テルフェニル)、縮合三環系である、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、縮合四環系であるトリフェニレン環、ピレン環、ナフタセン環、縮合五環系であるペリレン環、ペンタセン環などがあげられる。

【 0 0 5 1 】

一般式(1)のA環、B環およびC環である「ヘテロアリール環」としては、例えば、炭素数2～30のヘテロアリール環があげられ、炭素数2～25のヘテロアリール環が好ましく、炭素数2～20のヘテロアリール環がより好ましく、炭素数2～15のヘテロアリール環がさらに好ましく、炭素数2～10のヘテロアリール環が特に好ましい。また、「ヘテロアリール環」としては、例えば環構成原子として炭素以外に酸素、硫黄および窒素から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する複素環などがあげられる。なお、この「ヘテロアリール環」は、一般式(2)で規定された「R¹～R¹¹のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共に形成されたヘテロアリール環」に対応し、また、a環(またはb環、c環)がすでに炭素数6のベンゼン環で構成されているため、これに5員環が縮合した縮合環の合計炭素数6が下限の炭素数となる。

30

【 0 0 5 2 】

具体的な「ヘテロアリール環」としては、例えば、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、イソインドール環、1H-インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、1H-ベンゾトリアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フェナジン環、インドリジン環、フラン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、フラザン環、オキサジアゾール環、チアントレン環などがあげられる。

40

【 0 0 5 3 】

50

上記「アリール環」または「ヘテロアリール環」における少なくとも1つの水素は、第1の置換基である、置換または無置換の「アリール」、置換または無置換の「ヘテロアリール」、置換または無置換の「ジアリールアミノ」、置換または無置換の「ジヘテロアリールアミノ」、置換または無置換の「アリールヘテロアリールアミノ」、置換または無置換の「アルキル」、置換または無置換の「アルコキシ」、または、置換または無置換の「アリールオキシ」で置換されていてもよいが、この第1の置換基としての「アリール」や「ヘテロアリール」、「ジアリールアミノ」のアリール、「ジヘテロアリールアミノ」のヘテロアリール、「アリールヘテロアリールアミノ」のアリールとヘテロアリール、また「アリールオキシ」のアリールとしては上述した「アリール環」または「ヘテロアリール環」の一価の基があげられる。

10

【0054】

また第1の置換基としての「アルキル」としては、直鎖および分枝鎖のいずれでもよく、例えば、炭素数1~24の直鎖アルキルまたは炭素数3~24の分枝鎖アルキルがあげられる。炭素数1~18のアルキル(炭素数3~18の分枝鎖アルキル)が好ましく、炭素数1~12のアルキル(炭素数3~12の分枝鎖アルキル)がより好ましく、炭素数1~6のアルキル(炭素数3~6の分枝鎖アルキル)がさらに好ましく、炭素数1~4のアルキル(炭素数3~4の分枝鎖アルキル)が特に好ましい。

【0055】

具体的なアルキルとしては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、n-ヘプチル、1-メチルヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、n-ノニル、2,2-ジメチルヘプチル、2,6-ジメチル-4-ヘプチル、3,5,5-トリメチルヘキシル、n-デシル、n-ウンデシル、1-メチルデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、1-ヘキシルヘプチル、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、n-エイコシルなどがあげられる。

20

【0056】

また第1の置換基としての「アルコキシ」としては、例えば、炭素数1~24の直鎖または炭素数3~24の分枝鎖のアルコキシがあげられる。炭素数1~18のアルコキシ(炭素数3~18の分枝鎖のアルコキシ)が好ましく、炭素数1~12のアルコキシ(炭素数3~12の分枝鎖のアルコキシ)がより好ましく、炭素数1~6のアルコキシ(炭素数3~6の分枝鎖のアルコキシ)がさらに好ましく、炭素数1~4のアルコキシ(炭素数3~4の分枝鎖のアルコキシ)が特に好ましい。

30

【0057】

具体的なアルコキシとしては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシなどがあげられる。

【0058】

第1の置換基である、置換または無置換の「アリール」、置換または無置換の「ヘテロアリール」、置換または無置換の「ジアリールアミノ」、置換または無置換の「ジヘテロアリールアミノ」、置換または無置換の「アリールヘテロアリールアミノ」、置換または無置換の「アルキル」、置換または無置換の「アルコキシ」、または、置換または無置換の「アリールオキシ」は、置換または無置換と説明されているとおり、それらにおける少なくとも1つの水素が第2の置換基で置換されていてもよい。この第2の置換基としては、例えば、アリール、ヘテロアリールまたはアルキルがあげられ、それらの具体的なものは、上述した「アリール環」または「ヘテロアリール環」の一価の基、また第1の置換基としての「アルキル」の説明を参照することができる。また、第2の置換基としてのアリールやヘテロアリールには、それらにおける少なくとも1つの水素がフェニルなどのアリ

40

50

ール（具体例は上述したもの）やメチルなどのアルキル（具体例は上述したもの）で置換されたものも第2の置換基としてのアリールやヘテロアリールに含まれる。その一例としては、第2の置換基がカルバゾリル基の場合には、9位における少なくとも1つの水素がフェニルなどのアリールやメチルなどのアルキルで置換されたカルバゾリル基も第2の置換基としてのヘテロアリールに含まれる。

【0059】

一般式(2)の $R^1 \sim R^{11}$ におけるアリール、ヘテルアリール、ジアリールアミノのアリール、ジヘテロアリールアミノのヘテロアリール、アリールヘテロアリールアミノのアリールとヘテロアリール、またはアリールオキシのアリールとしては、一般式(1)で説明した「アリール環」または「ヘテロアリール環」の一価の基があげられる。また、 $R^1 \sim R^{11}$ におけるアルキルまたはアルコキシとしては、上述した一般式(1)の説明における第1の置換基としての「アルキル」や「アルコキシ」の説明を参照することができる。さらに、これらの基への置換基としてのアリール、ヘテロアリールまたはアルキルも同様である。また、また、 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成した場合の、これらの環への置換基であるヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、アルコキシまたはアリールオキシ、および、さらなる置換基であるアリール、ヘテロアリールまたはアルキルについても同様である。

10

【0060】

一般式(1)の Y^1 における $Si-R$ および $Ge-R$ のRはアリールまたはアルキルであるが、このアリールやアルキルとしては上述するものがあげられる。特に炭素数6~10のアリール（例えばフェニル、ナフチルなど）、炭素数1~4のアルキル（例えばメチル、エチルなど）が好ましい。この説明は一般式(2)における Y^1 でも同じである。

20

【0061】

一般式(1)の X^1 および X^2 における $N-R$ のRは上述した第2の置換基で置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールまたはアルキルであり、アリールやヘテロアリールにおける少なくとも1つの水素は例えばアルキルで置換されていてもよい。このアリール、ヘテロアリールやアルキルとしては上述するものがあげられる。特に炭素数6~10のアリール（例えばフェニル、ナフチルなど）、炭素数2~15のヘテロアリール（例えばカルバゾリルなど）、炭素数1~4のアルキル（例えばメチル、エチルなど）が好ましい。この説明は一般式(2)における X^1 および X^2 でも同じである。

30

【0062】

一般式(1)における連結基である「 $-C(-R)_2-$ 」のRは水素またはアルキルであるが、このアルキルとしては上述するものがあげられる。特に炭素数1~4のアルキル（例えばメチル、エチルなど）が好ましい。この説明は一般式(2)における連結基である「 $-C(-R)_2-$ 」でも同じである。

【0063】

また、本願発明は、一般式(1)で表される単位構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体、好ましくは、一般式(2)で表される単位構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体である。多量体は、2~6量体が好ましく、2~3量体がより好ましく、2量体が特に好ましい。多量体は、一つの化合物の中に上記単位構造を複数有する形態であればよく、例えば、上記単位構造が単結合、炭素数1~3のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基などの連結基で複数結合した形態に加えて、上記単位構造に含まれる任意の環（A環、B環またはC環、a環、b環またはc環）を複数の単位構造で共有するようにして結合した形態であってもよく、また、上記単位構造に含まれる任意の環（A環、B環またはC環、a環、b環またはc環）同士が縮合するようにして結合した形態であってもよい。

40

【0064】

このような多量体としては、例えば、下記式(2-4)、式(2-4-1)、式(2-4-2)、式(2-5-1)~式(2-5-4)または式(2-6)で表される多量体化

50

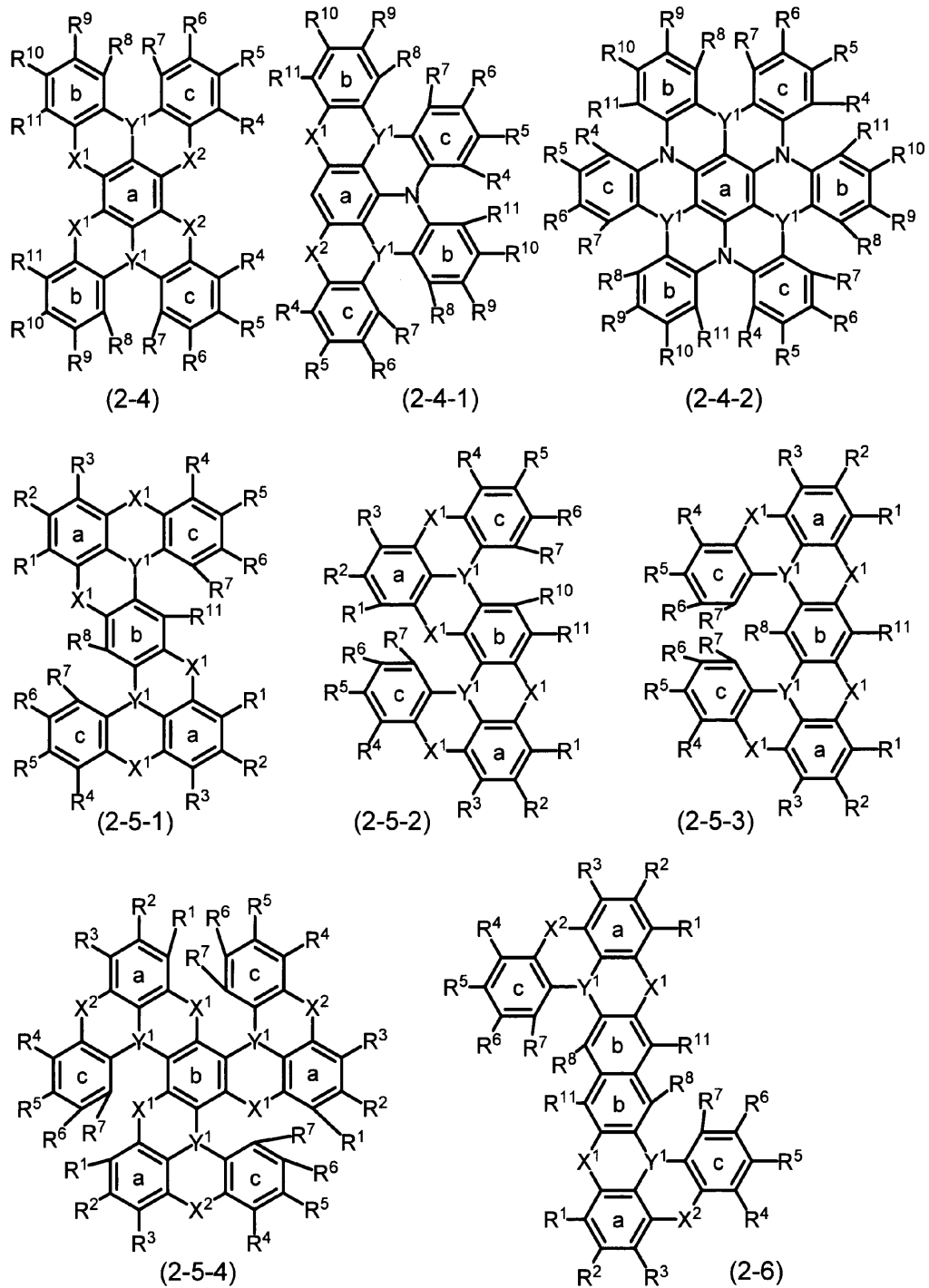
化合物が挙げられる。下記式(2-4)で表される多量体化合物は、例えば後述する式(1-21)で表されるような化合物に対応する。すなわち、一般式(2)で説明すれば、a環であるベンゼン環を共有するようにして、複数の一般式(2)で表される単位構造を一つの化合物中に有する多量体化合物である。また、下記式(2-4-1)で表される多量体化合物は、例えば後述する式(1-2665)で表されるような化合物に対応する。すなわち、一般式(2)で説明すれば、a環であるベンゼン環を共有するようにして、二つの一般式(2)で表される単位構造を一つの化合物中に有する多量体化合物である。また、下記式(2-4-2)で表される多量体化合物は、例えば後述する式(1-2666)で表されるような化合物に対応する。すなわち、一般式(2)で説明すれば、a環であるベンゼン環を共有するようにして、二つの一般式(2)で表される単位構造を一つの化合物中に有する多量体化合物である。また、下記式(2-5-1)~式(2-5-4)で表される多量体化合物は、例えば後述する式(1-22)~(1-25)で表されるような化合物に対応する。すなわち、一般式(2)で説明すれば、b環(またはc環)であるベンゼン環を共有するようにして、複数の一般式(2)で表される単位構造を一つの化合物中に有する多量体化合物である。また、下記式(2-6)で表される多量体化合物は、例えば後述する式(1-31)~(1-37)で表されるような化合物に対応する。すなわち、一般式(2)で説明すれば、例えばある単位構造のb環(またはa環、c環)であるベンゼン環とある単位構造のb環(またはa環、c環)であるベンゼン環とが縮合するようにして、複数の一般式(2)で表される単位構造を一つの化合物中に有する多量体化合物である。

10

20

【0065】

【化 2 2】



10

20

30

【0066】

多量体化合物は、式(2-4)、式(2-4-1)または式(2-4-2)で表現される多量化形態と、式(2-5-1)~式(2-5-4)のいずれかまたは式(2-6)で表現される多量化形態とが組み合わさった多量体であってもよく、式(2-5-1)~式(2-5-4)のいずれかで表現される多量化形態と、式(2-6)で表現される多量化形態とが組み合わさった多量体であってもよく、式(2-4)、式(2-4-1)または式(2-4-2)で表現される多量化形態と式(2-5-1)~式(2-5-4)のいずれかで表現される多量化形態と式(2-6)で表現される多量化形態とが組み合わさった多量体であってもよい。

40

【0067】

また、一般式(1)または(2)で表される多環芳香族化合物およびその多量体の化学

50

構造中の水素は、その全てまたは一部が重水素であってもよい。

【0068】

また、一般式(1)または(2)で表される多環芳香族化合物およびその多量体の化学構造中の水素は、その全てまたは一部がハロゲンであってもよい。例えば、式(1)においては、A環、B環、C環(A~C環はアリール環またはヘテロアリール環)、A~C環への置換基、 Y^1 がSi-RまたはGe-RであるときのR(=アルキル、アリール)、ならびに、 X^1 および X^2 がN-RであるときのR(=アルキル、アリール)における水素がハロゲンで置換されうるが、これらの中でもアリールやヘテロアリールにおける全てまたは一部の水素がハロゲンで置換された態様が挙げられる。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、好ましくはフッ素、塩素または臭素、より好ましくは塩素である。

10

【0069】

また、本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、有機デバイス用材料として用いることができる。有機デバイスとしては、例えば、有機電界発光素子、有機電界効果トランジスタまたは有機薄膜太陽電池などがあげられる。特に、有機電界発光素子においては、発光層のドーパント材料として、 Y^1 がB、 X^1 および X^2 がN-Rである化合物、 Y^1 がB、 X^1 がO、 X^2 がN-Rである化合物、 Y^1 がB、 X^1 および X^2 がOである化合物が好ましく、発光層のホスト材料として、 Y^1 がB、 X^1 がO、 X^2 がN-Rである化合物、 Y^1 がB、 X^1 および X^2 がOである化合物が好ましく、電子輸送材料として、 Y^1 がB、 X^1 および X^2 がOである化合物、 Y^1 がP=O、 X^1 および X^2 がOである化合物が好ましく用いられる。

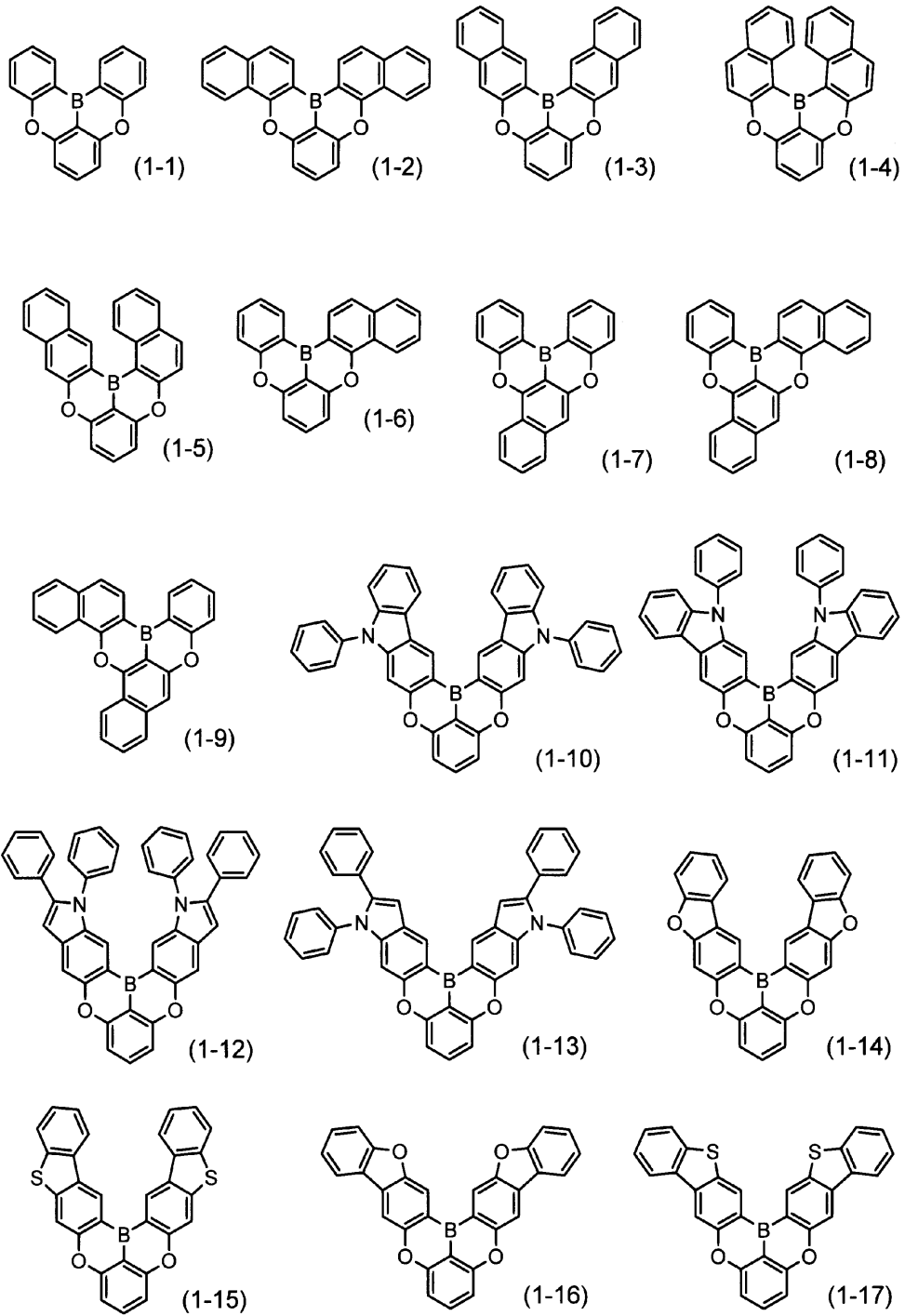
20

【0070】

本発明の多環芳香族化合物およびその多量体のさらに具体的な例としては、例えば、下記式(1-1)~(1-825)で表される化合物、下記式(1-1001)~(1-1281)で表される化合物、下記式(1-1301)~(1-1311)で表される化合物、下記式(1-1351)~(1-1361)で表される化合物、および下記式(1-1401)~(1-1460)で表される化合物が挙げられる。

【0071】

【化 2 3】



10

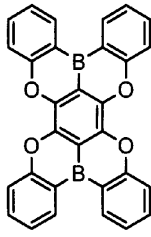
20

30

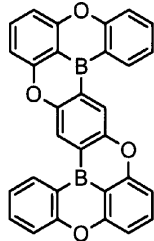
【 0 0 7 2】

40

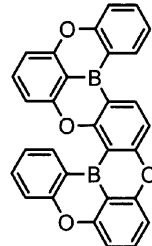
【化 2 4】



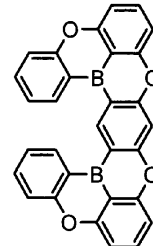
(1-21)



(1-22)

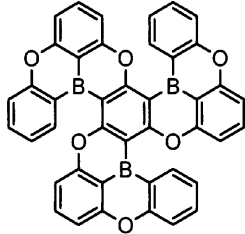


(1-23)

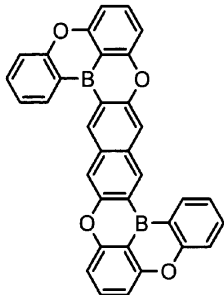


(1-24)

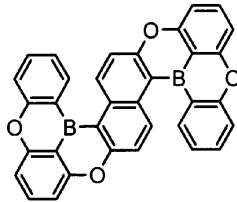
10



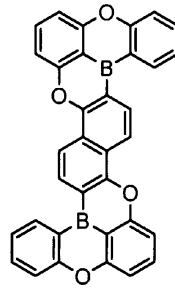
(1-25)



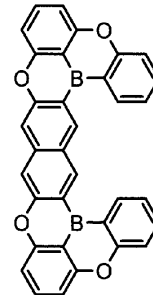
(1-31)



(1-32)

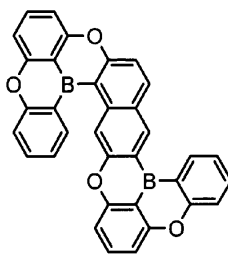


(1-33)

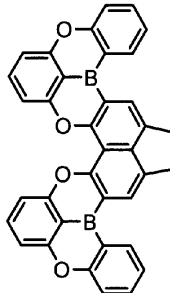


(1-34)

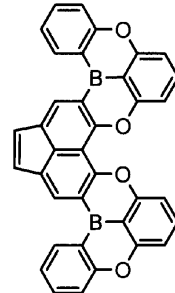
20



(1-35)



(1-36)

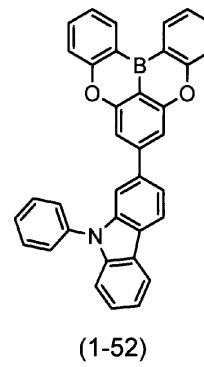
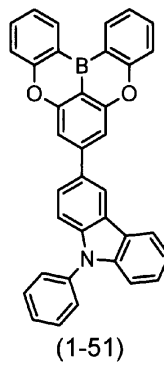
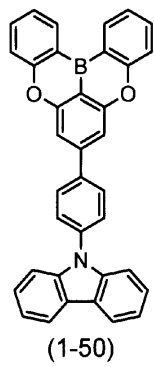
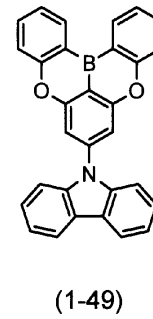
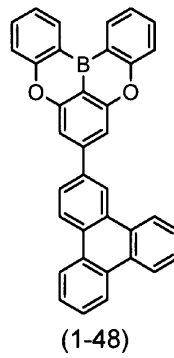
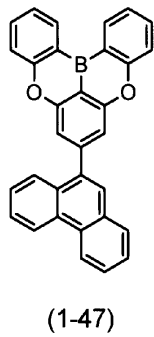
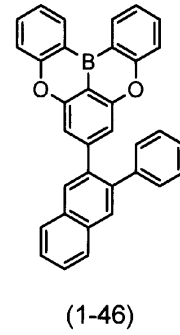
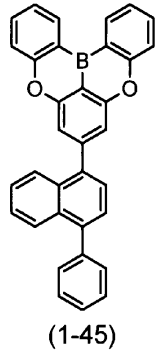
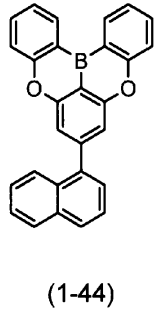
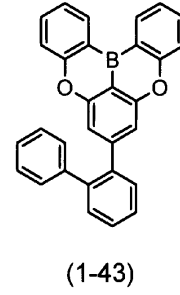
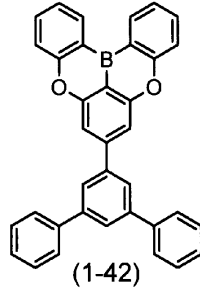
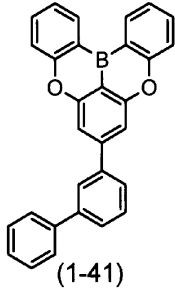


(1-37)

30

【 0 0 7 3 】

【化 2 5】



【 0 0 7 4 】

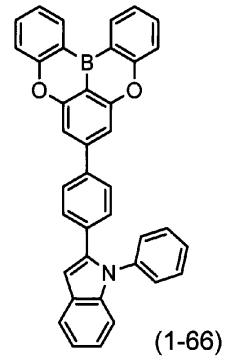
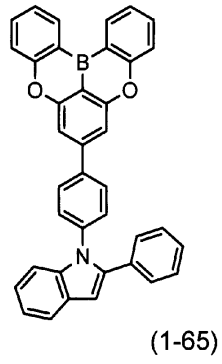
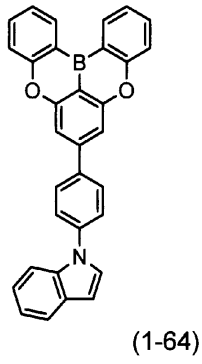
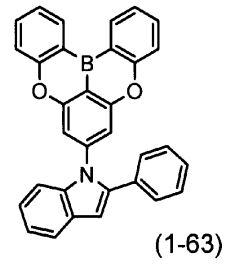
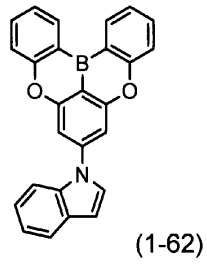
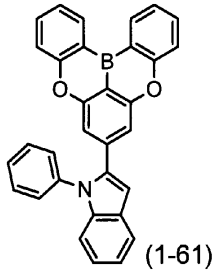
10

20

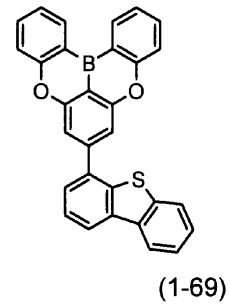
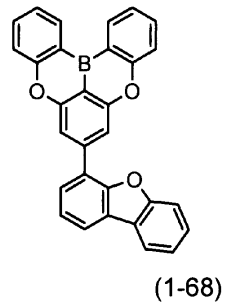
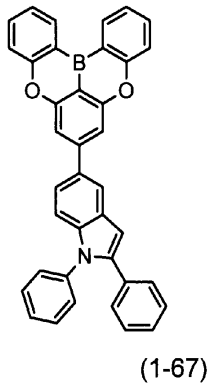
30

40

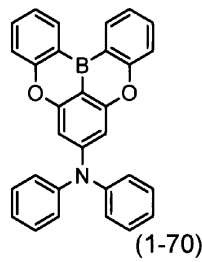
【化 2 6】



10



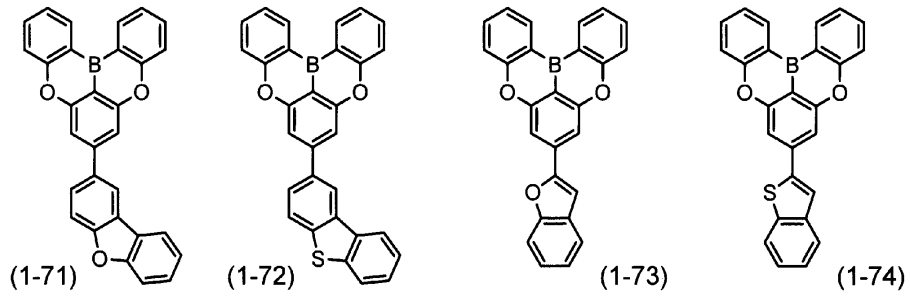
20



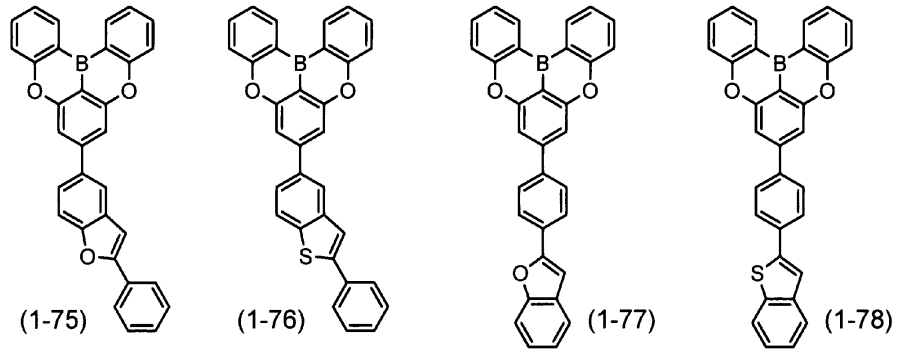
30

【 0 0 7 5 】

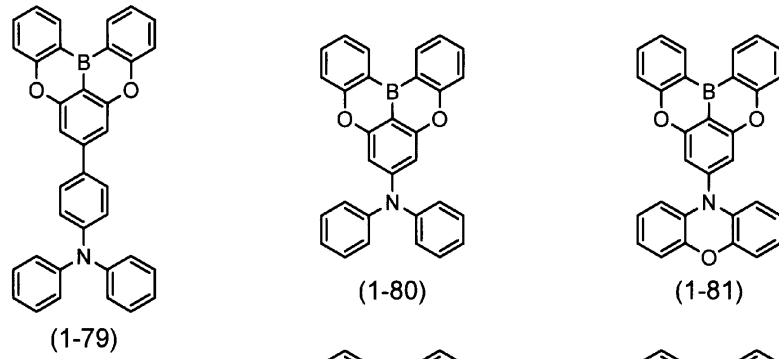
【化 2 7】



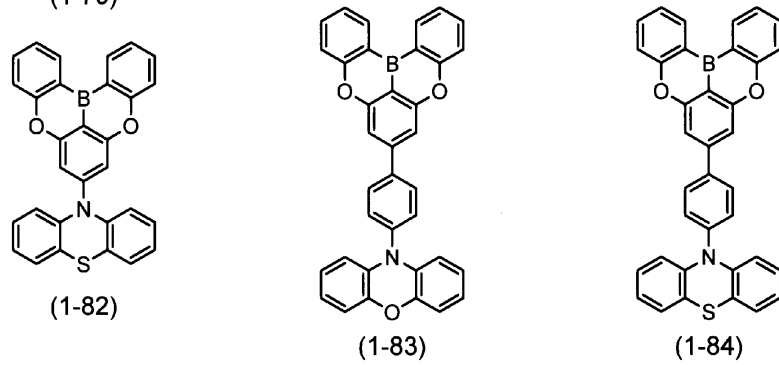
10



20



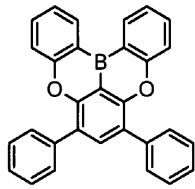
30



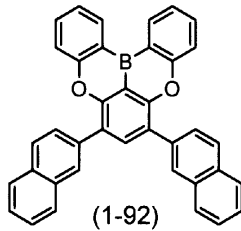
【 0 0 7 6 】

40

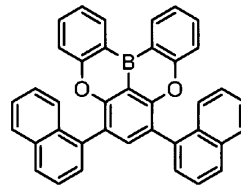
【化 2 8】



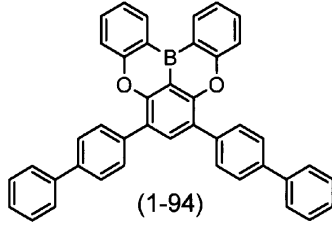
(1-91)



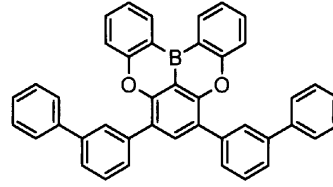
(1-92)



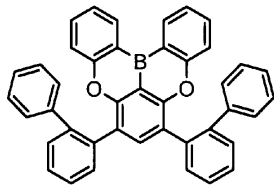
(1-93)



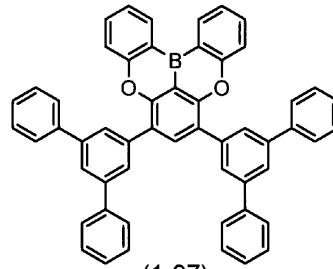
(1-94)



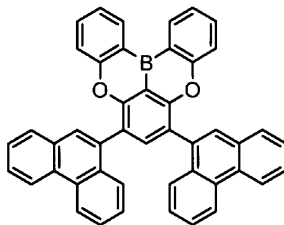
(1-95)



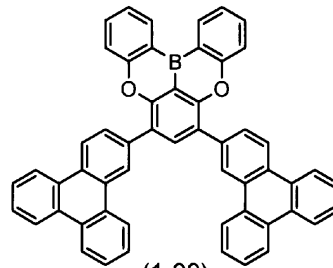
(1-96)



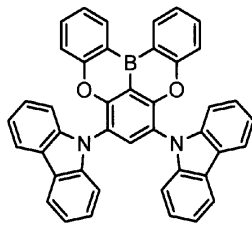
(1-97)



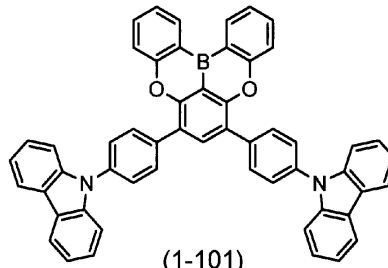
(1-98)



(1-99)



(1-100)



(1-101)

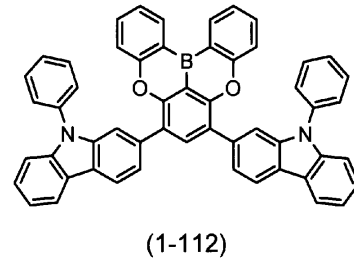
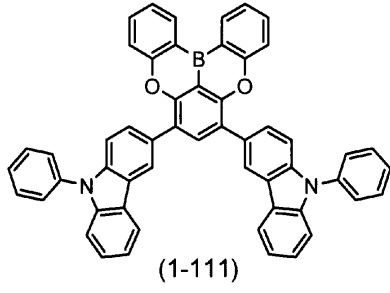
10

20

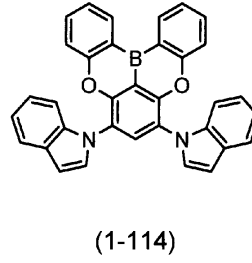
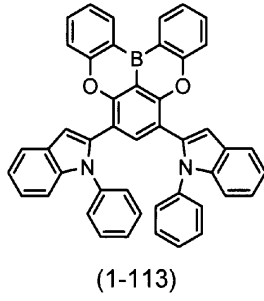
30

【 0 0 7 7 】

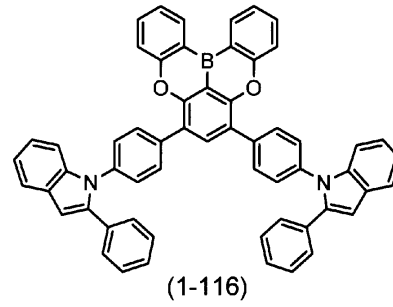
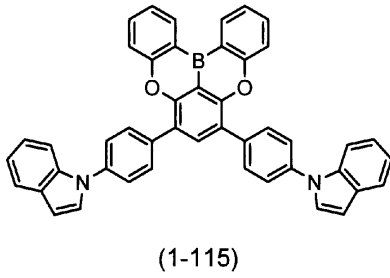
【化 2 9】



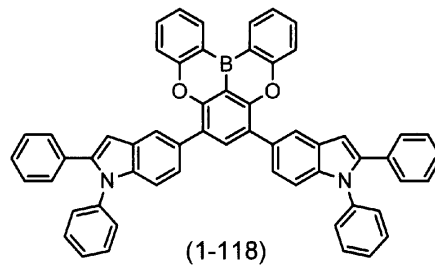
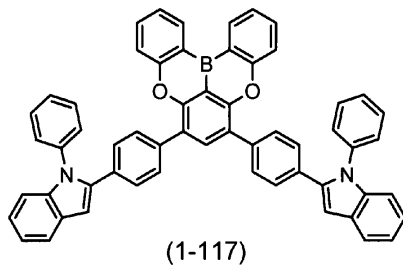
10



20

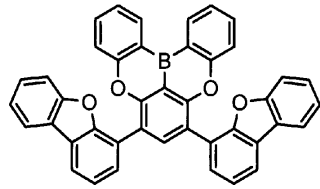


30

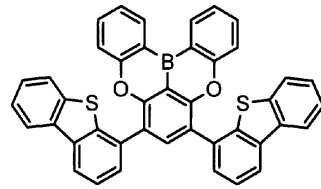


【 0 0 7 8】

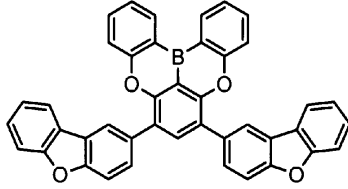
【化 3 0】



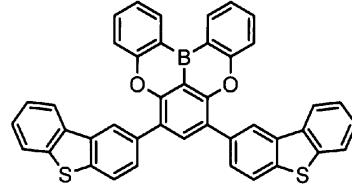
(1-121)



(1-122)

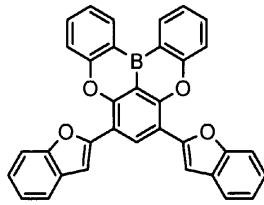


(1-123)

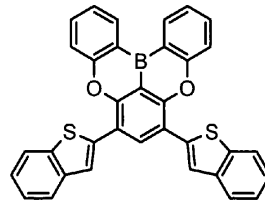


(1-124)

10

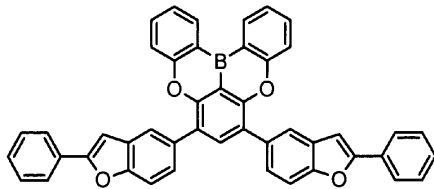


(1-125)

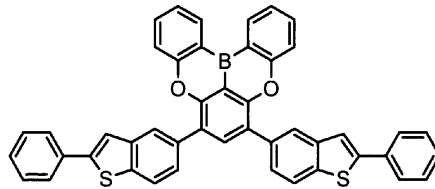


(1-126)

20

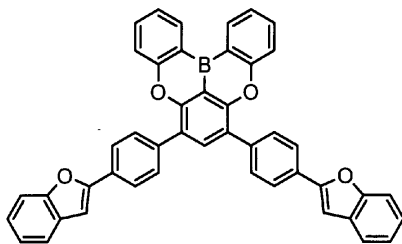


(1-127)

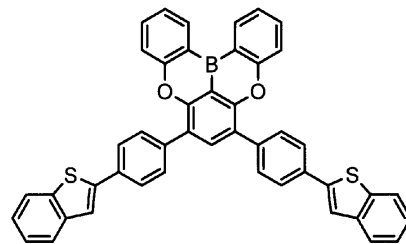


(1-128)

30



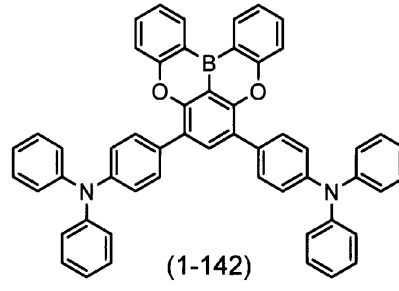
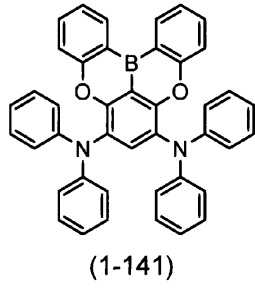
(1-129)



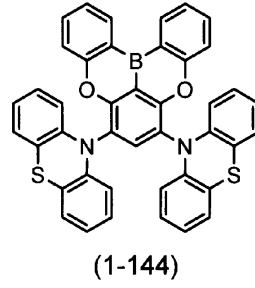
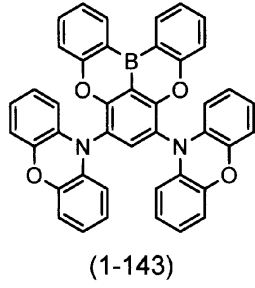
(1-130)

【 0 0 7 9】

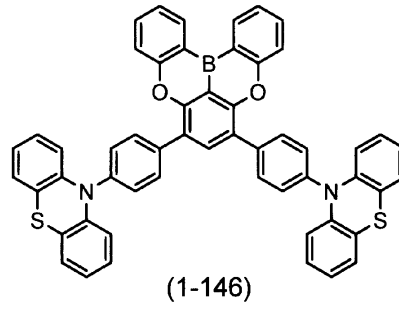
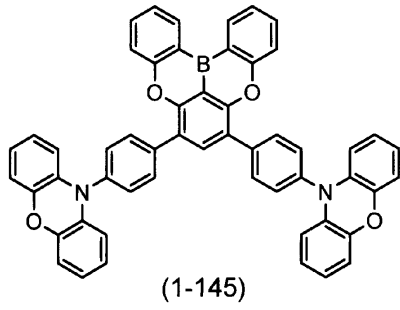
【化 3 1】



10



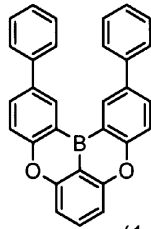
20



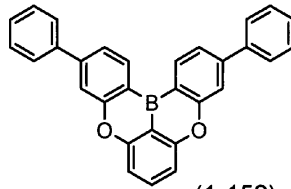
30

【 0 0 8 0 】

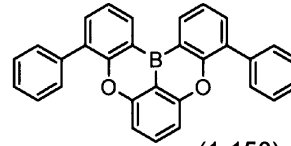
【化 3 2】



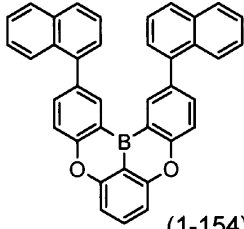
(1-151)



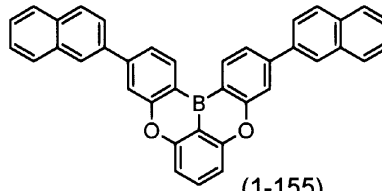
(1-152)



(1-153)

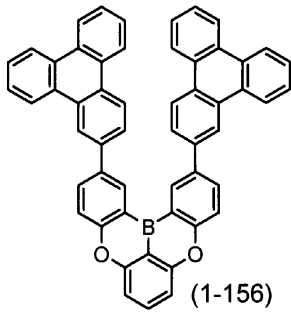


(1-154)

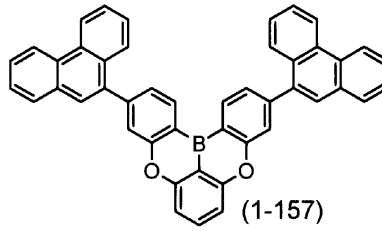


(1-155)

10

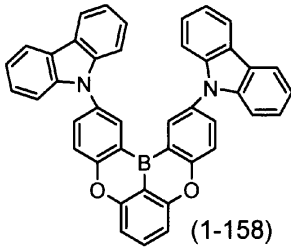


(1-156)

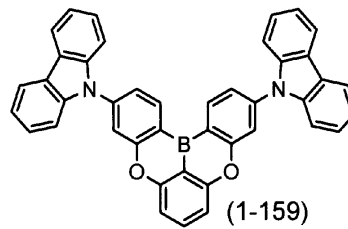


(1-157)

20

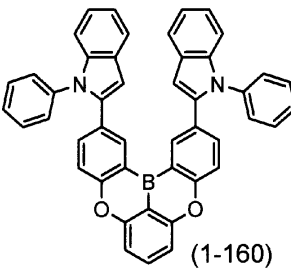


(1-158)

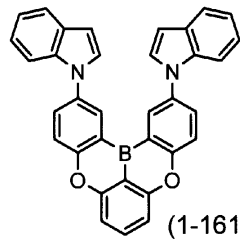


(1-159)

30



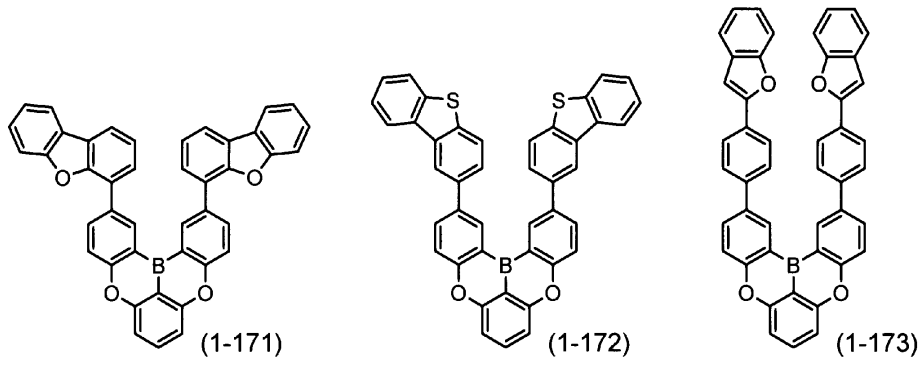
(1-160)



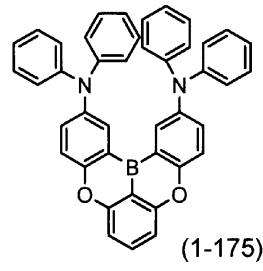
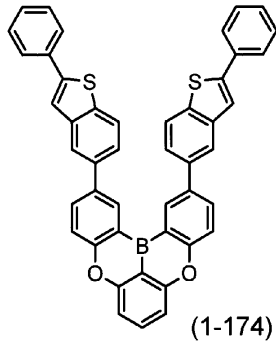
(1-161)

【 0 0 8 1 】

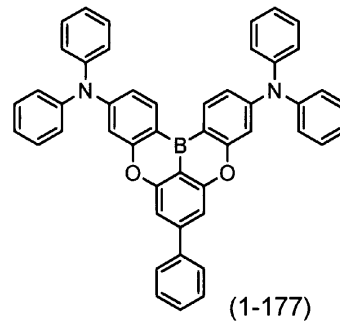
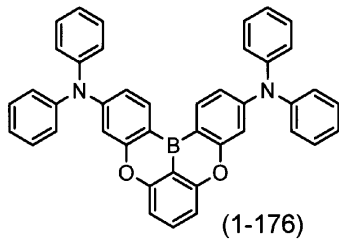
【化 3 3】



10

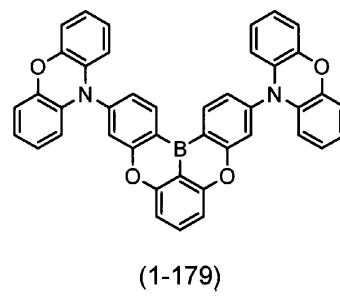
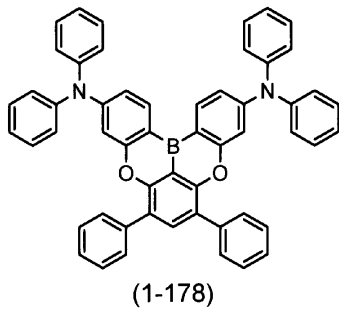


20



(1-177)

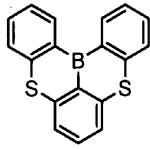
30



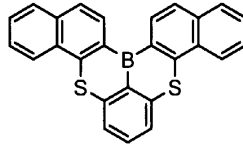
(1-179)

【 0 0 8 2 】

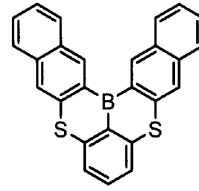
【化 3 4】



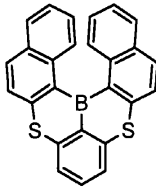
(1-201)



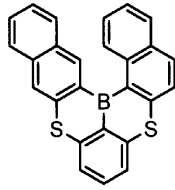
(1-202)



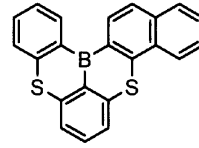
(1-203)



(1-204)

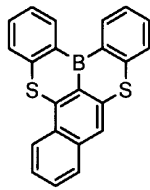


(1-205)

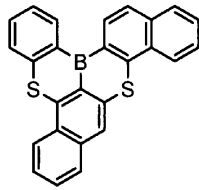


(1-206)

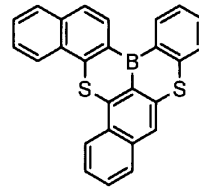
10



(1-207)



(1-208)

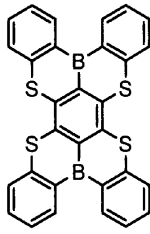


(1-209)

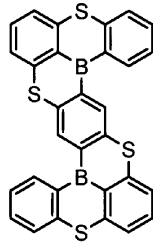
20

【 0 0 8 3 】

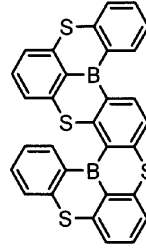
【化 3 5】



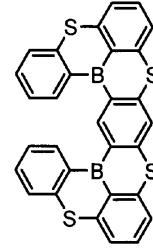
(1-221)



(1-222)

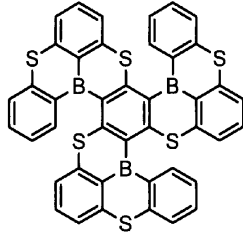


(1-223)

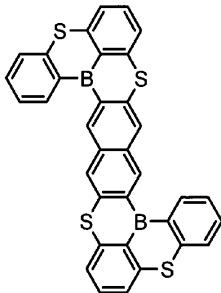


(1-224)

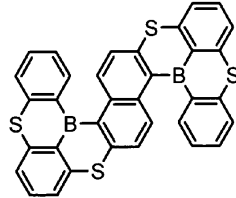
10



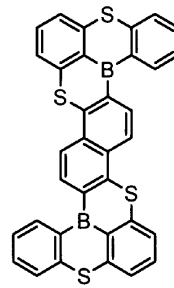
(1-225)



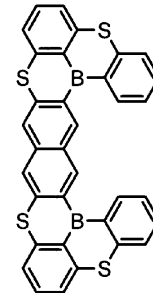
(1-231)



(1-232)

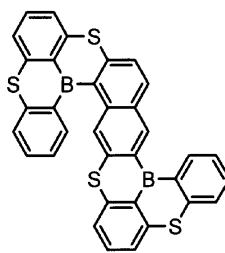


(1-233)

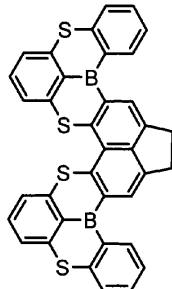


(1-234)

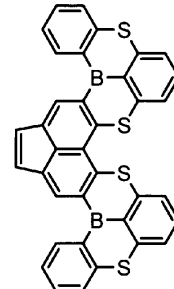
20



(1-235)



(1-236)

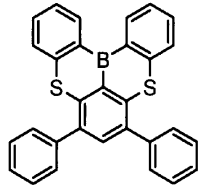


(1-237)

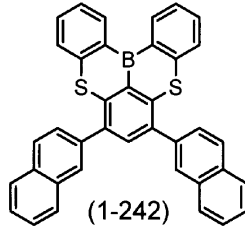
30

【 0 0 8 4 】

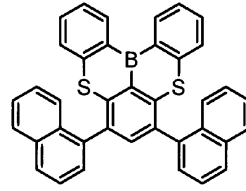
【化 3 6】



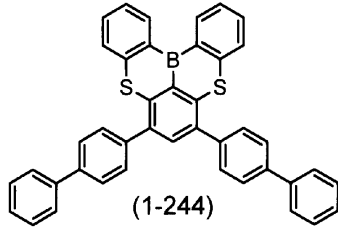
(1-241)



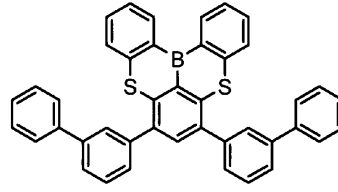
(1-242)



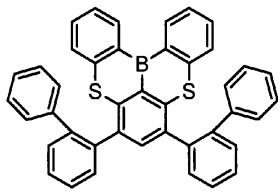
(1-243)



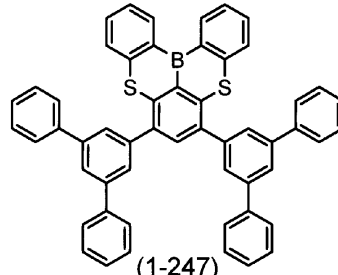
(1-244)



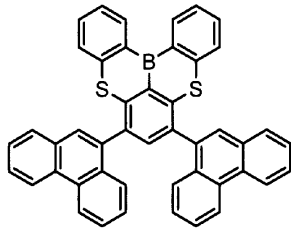
(1-245)



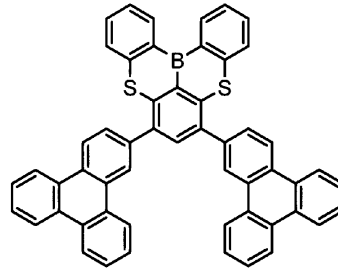
(1-246)



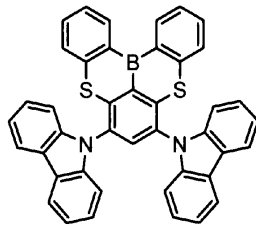
(1-247)



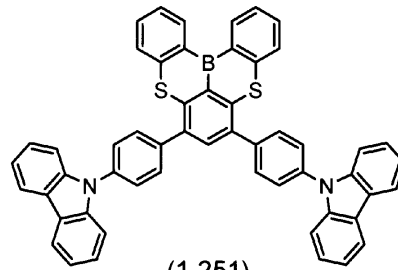
(1-248)



(1-249)



(1-250)



(1-251)

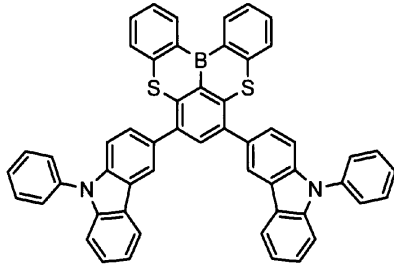
【 0 0 8 5 】

10

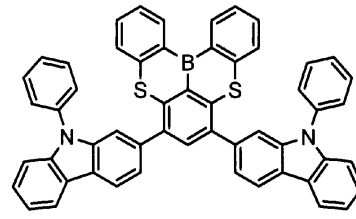
20

30

【化 3 7】

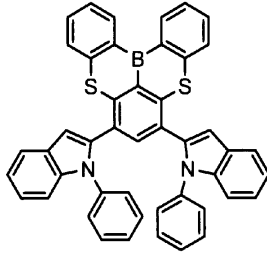


(1-261)

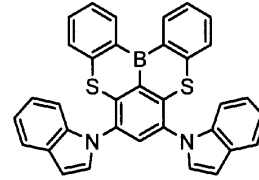


(1-262)

10

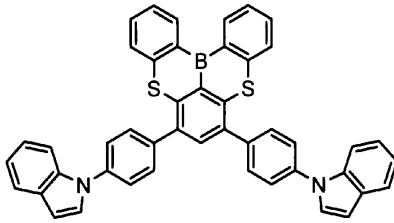


(1-263)

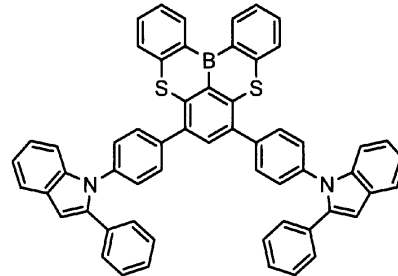


(1-264)

20

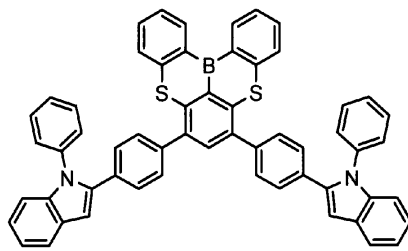


(1-265)

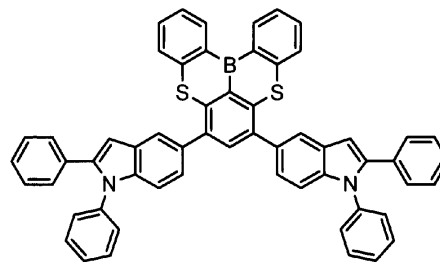


(1-266)

30



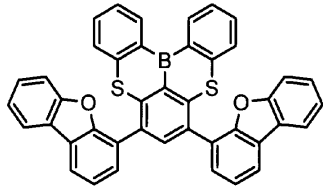
(1-267)



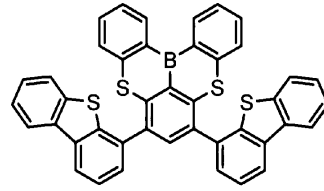
(1-268)

【 0 0 8 6 】

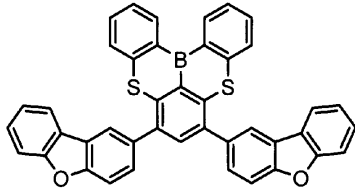
【化 3 8】



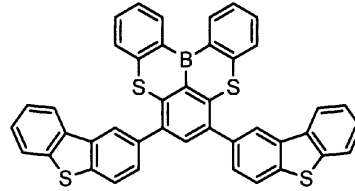
(1-271)



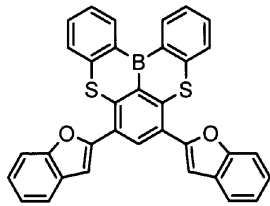
(1-272)



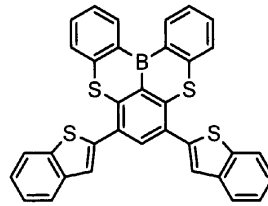
(1-273)



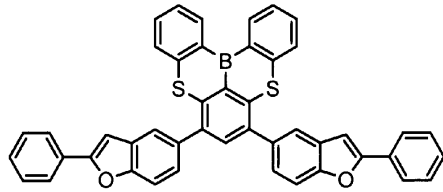
(1-274)



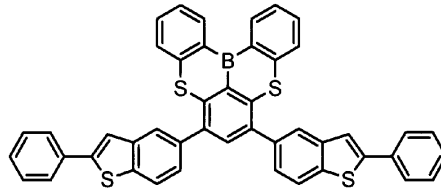
(1-275)



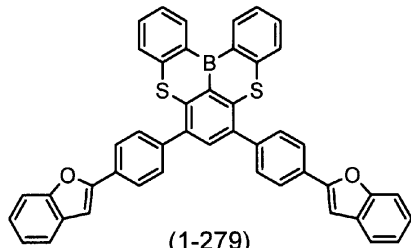
(1-276)



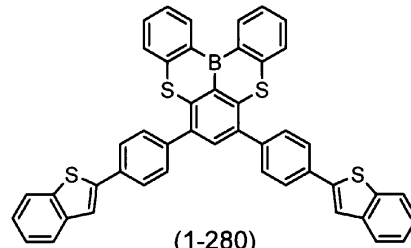
(1-277)



(1-278)



(1-279)



(1-280)

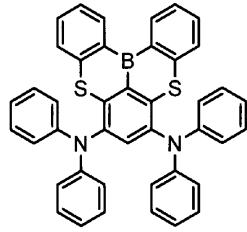
【 0 0 8 7 】

10

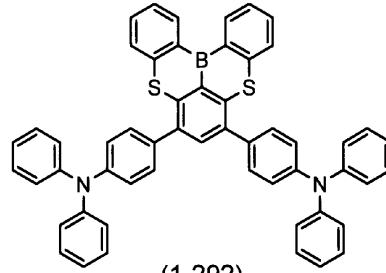
20

30

【化 3 9】

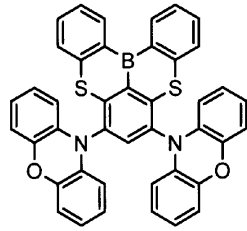


(1-291)

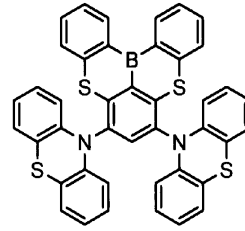


(1-292)

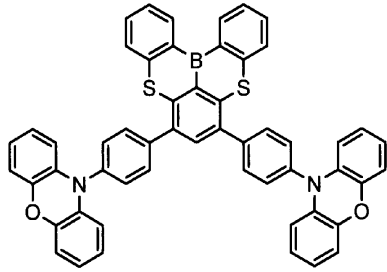
10



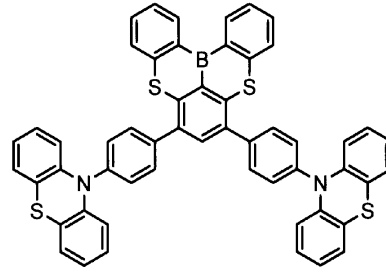
(1-293)



(1-294)

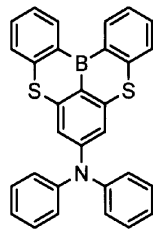


(1-295)



(1-296)

20

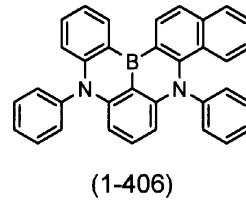
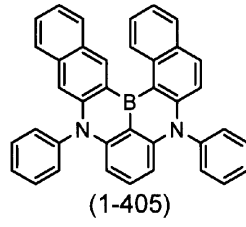
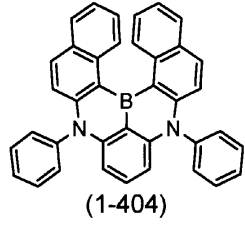
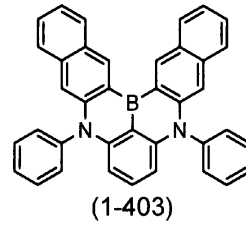
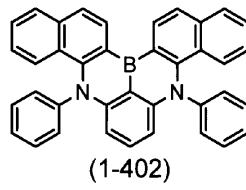
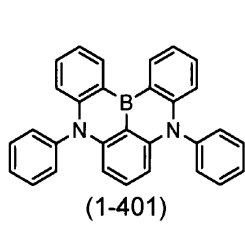


(1-301)

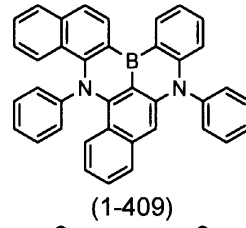
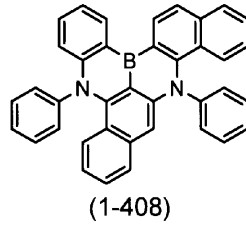
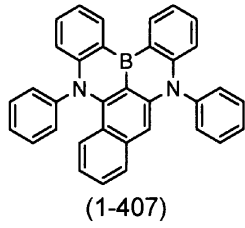
30

【 0 0 8 8 】

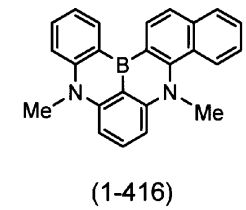
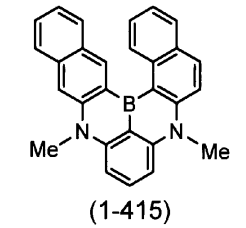
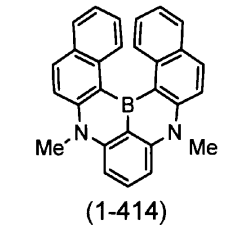
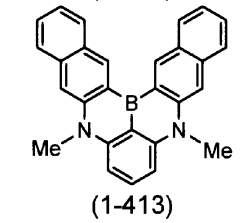
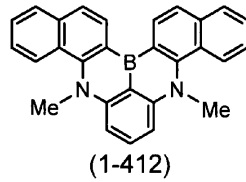
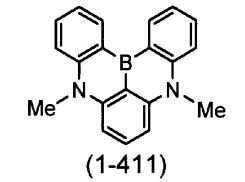
【化40】



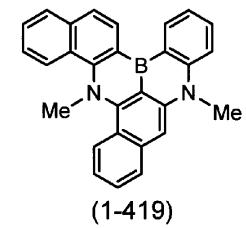
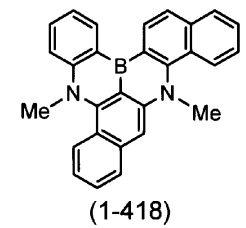
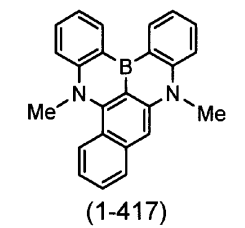
10



20

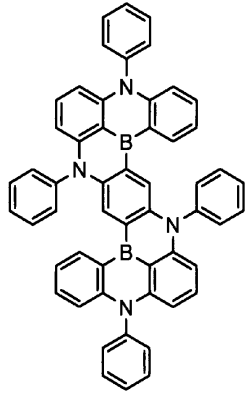


30

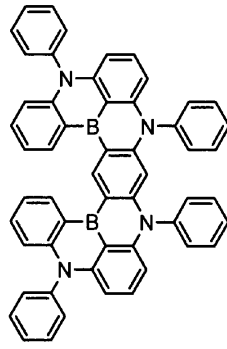


【0089】

【化 4 1】

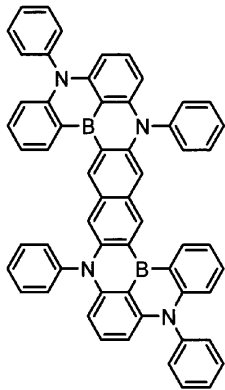


(1-421)

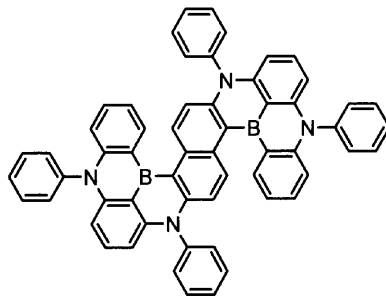


(1-422)

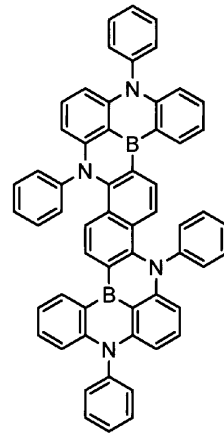
10



(1-431)

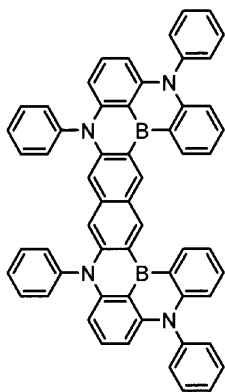


(1-432)

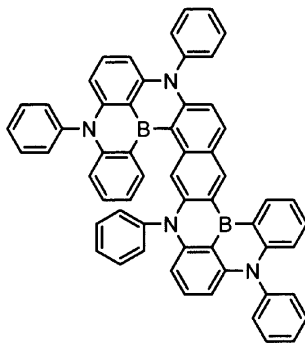


(1-433)

20



(1-434)

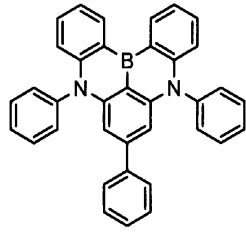


(1-435)

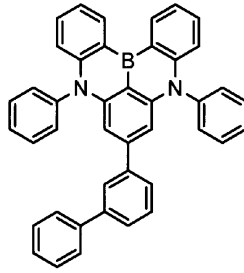
30

【 0 0 9 0 】

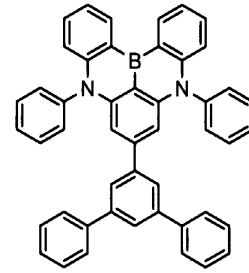
【化 4 2】



(1-441)

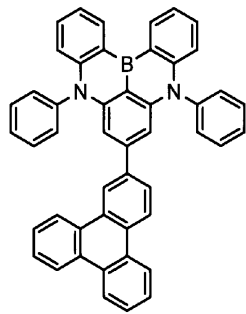


(1-442)

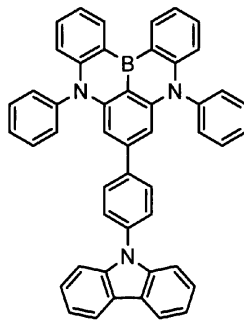


(1-443)

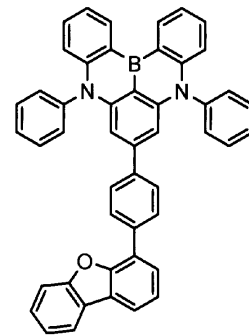
10



(1-444)

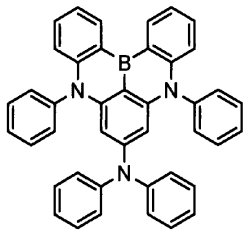


(1-445)



(1-446)

20

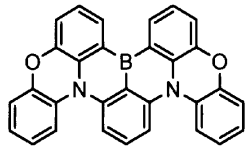


(1-447)

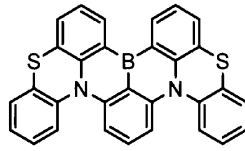
30

【 0 0 9 1 】

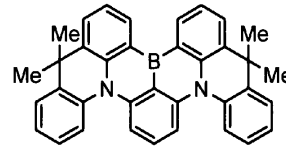
【化 4 3】



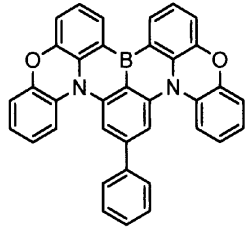
(1-451)



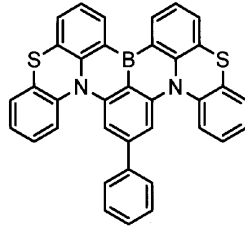
(1-452)



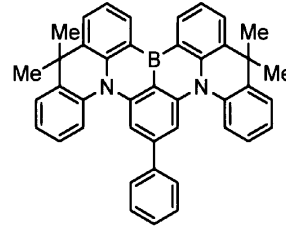
(1-453)



(1-454)

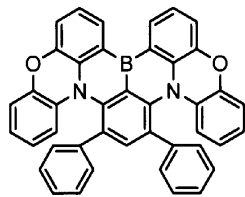


(1-455)

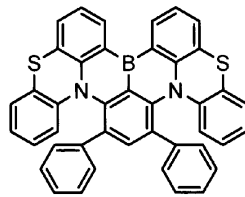


(1-456)

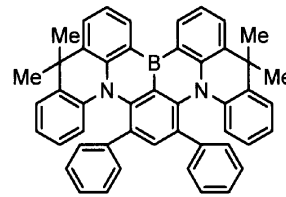
10



(1-457)

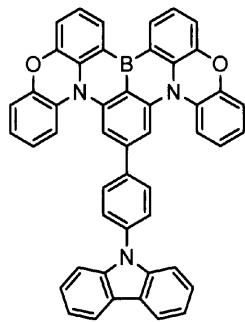


(1-458)

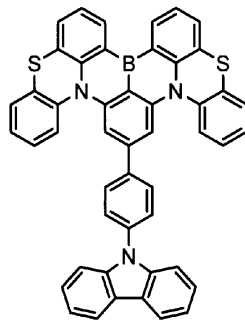


(1-459)

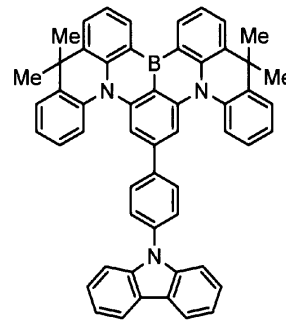
20



(1-460)



(1-461)

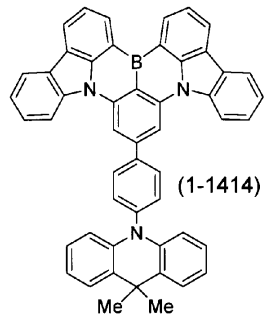
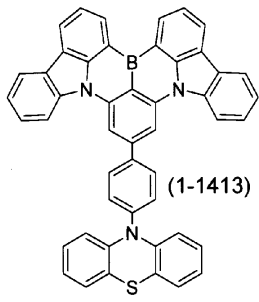
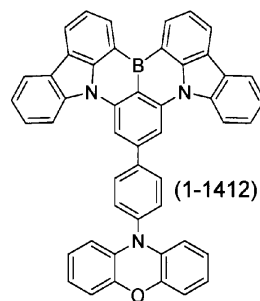
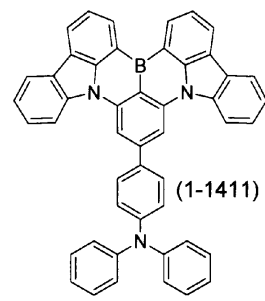
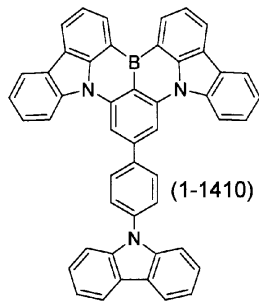
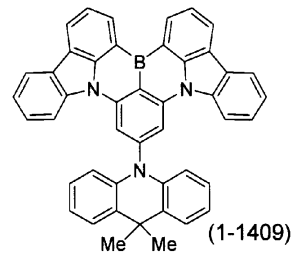
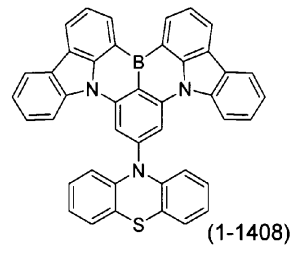
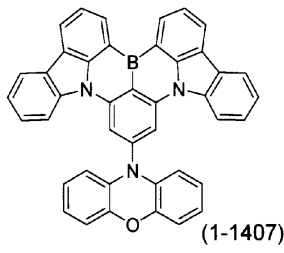
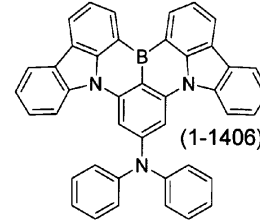
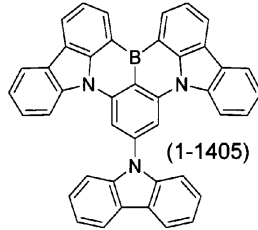
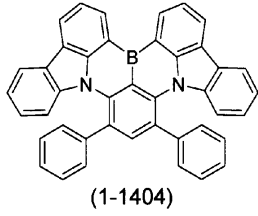
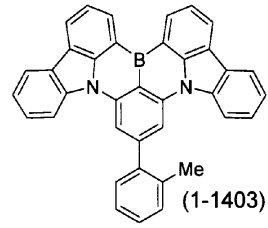
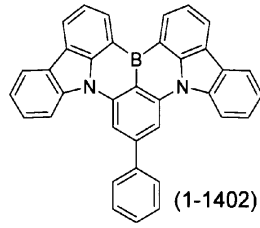
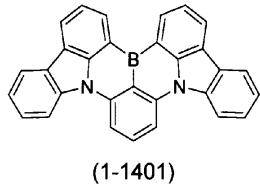


(1-462)

30

【 0 0 9 2 】

【化 4 4】



【 0 0 9 3 】

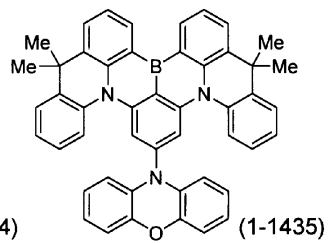
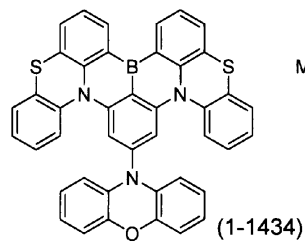
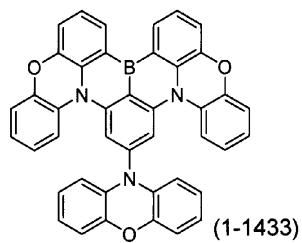
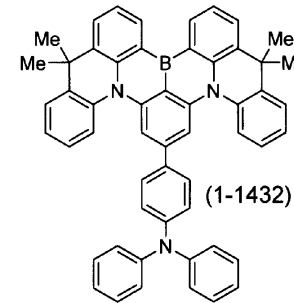
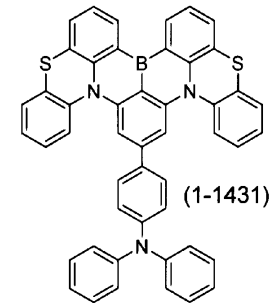
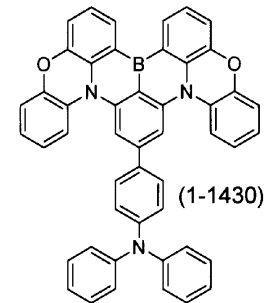
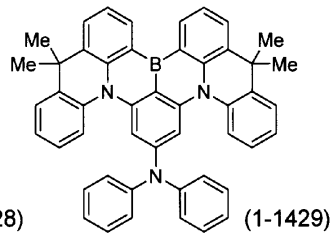
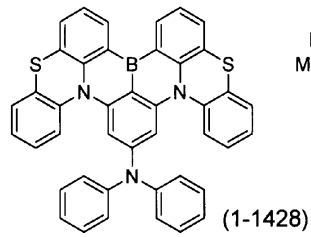
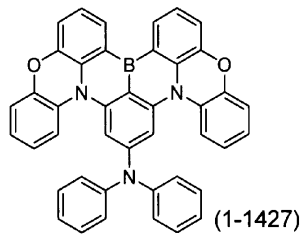
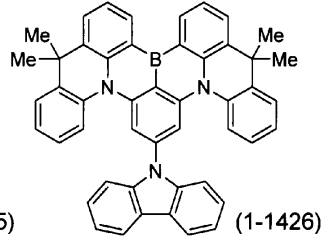
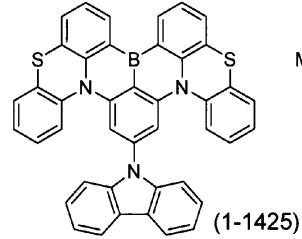
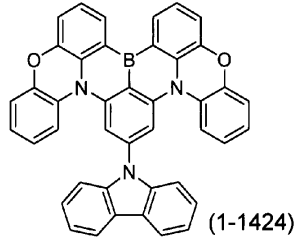
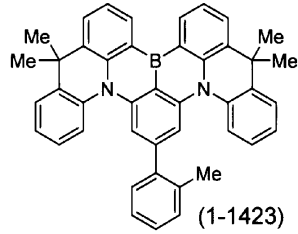
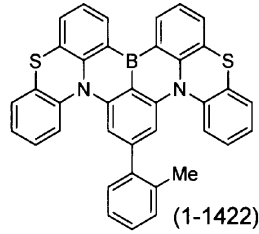
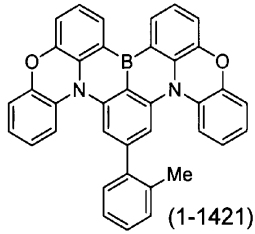
10

20

30

40

【化 4 5】



【 0 0 9 4 】

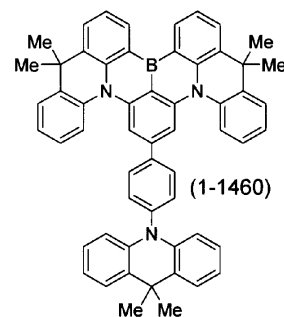
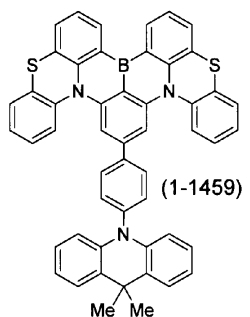
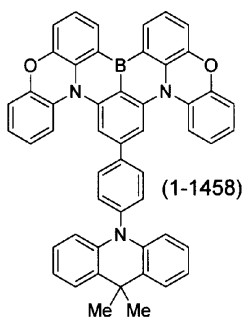
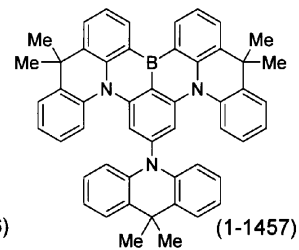
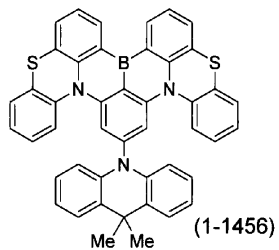
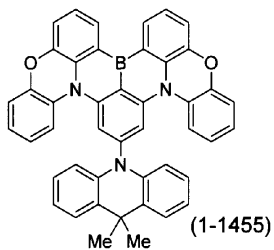
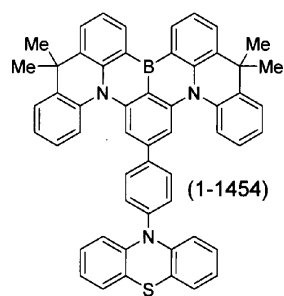
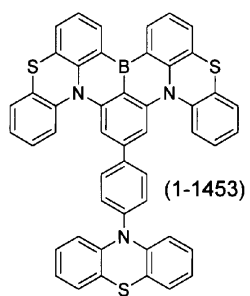
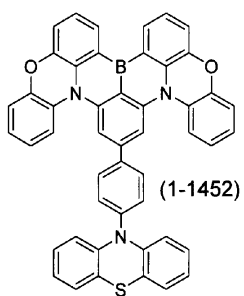
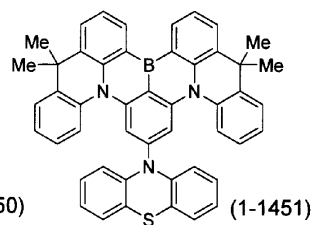
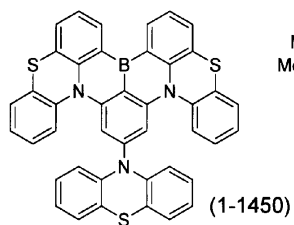
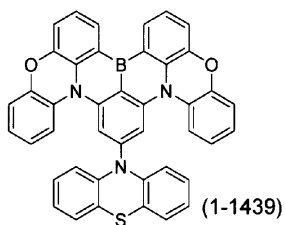
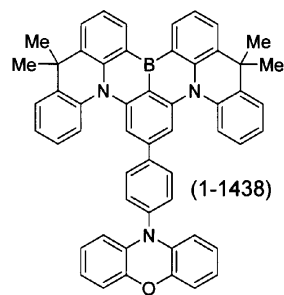
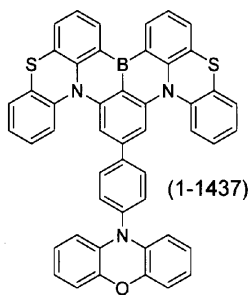
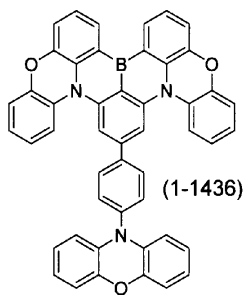
10

20

30

40

【化 4 6】



【 0 0 9 5 】

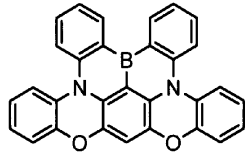
10

20

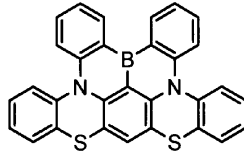
30

40

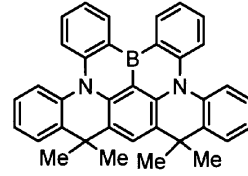
【化 4 7】



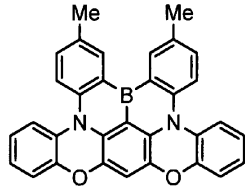
(1-471)



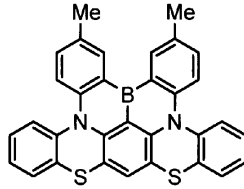
(1-472)



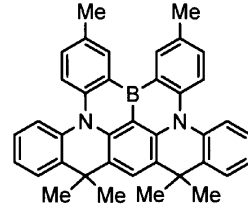
(1-473)



(1-474)

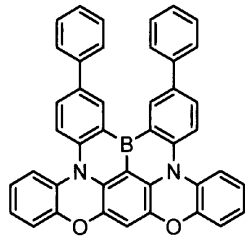


(1-475)

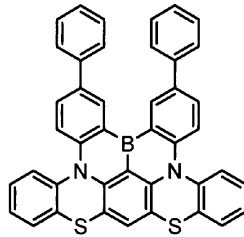


(1-476)

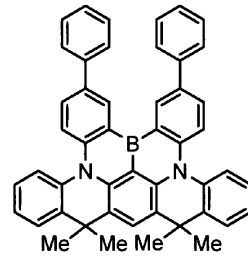
10



(1-477)



(1-478)

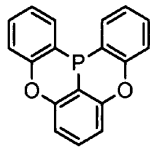


(1-479)

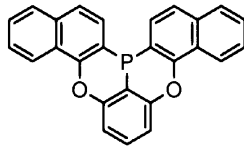
20

【 0 0 9 6 】

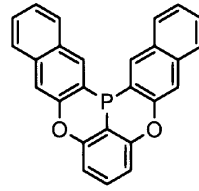
【化 4 8】



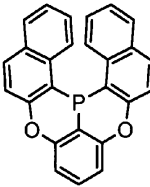
(1-501)



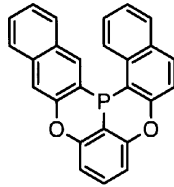
(1-502)



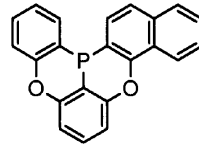
(1-503)



(1-504)

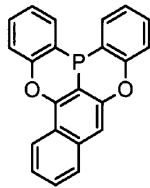


(1-505)

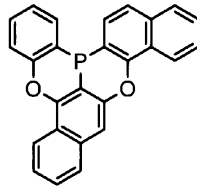


(1-506)

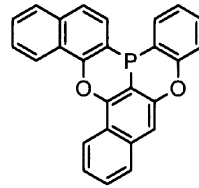
10



(1-507)



(1-508)

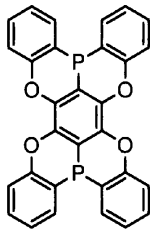


(1-509)

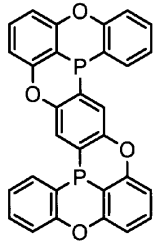
20

【 0 0 9 7 】

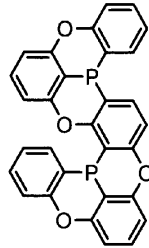
【化 4 9】



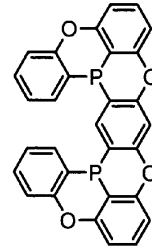
(1-521)



(1-522)

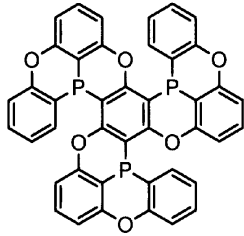


(1-523)

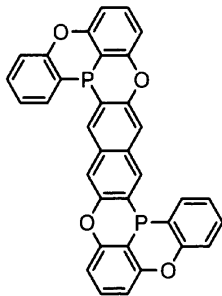


(1-524)

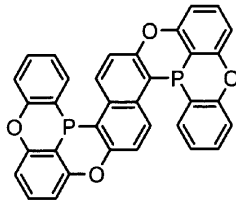
10



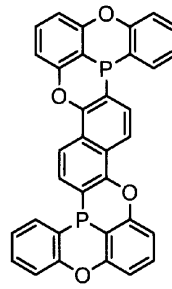
(1-525)



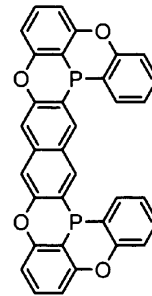
(1-531)



(1-532)

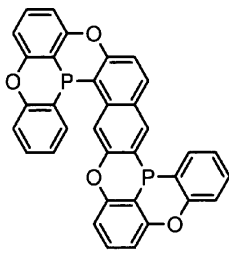


(1-533)

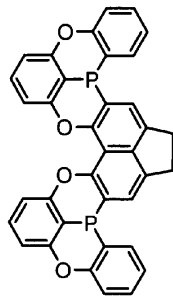


(1-534)

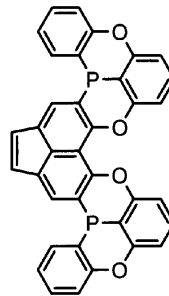
20



(1-535)



(1-536)

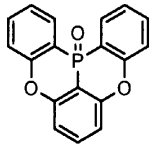


(1-537)

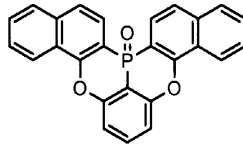
30

【 0 0 9 8 】

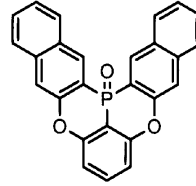
【化 5 0】



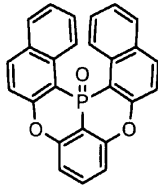
(1-601)



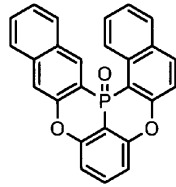
(1-602)



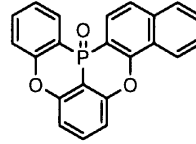
(1-603)



(1-604)

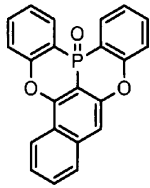


(1-605)

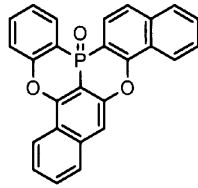


(1-606)

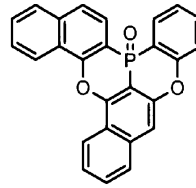
10



(1-607)



(1-608)

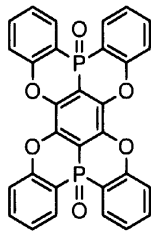


(1-609)

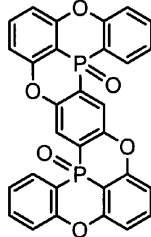
20

【 0 0 9 9 】

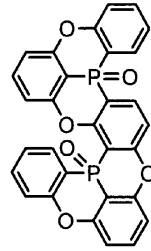
【化 5 1】



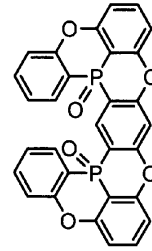
(1-621)



(1-622)

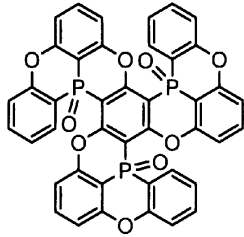


(1-623)

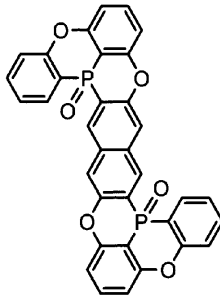


(1-624)

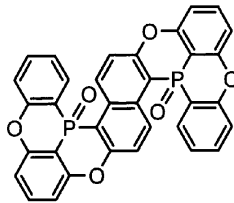
10



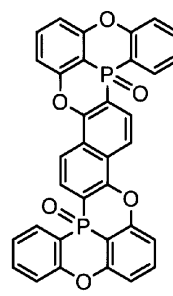
(1-625)



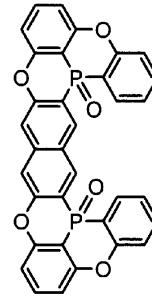
(1-631)



(1-632)

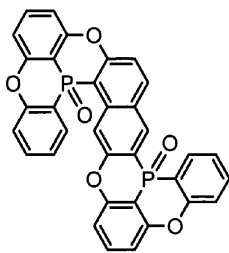


(1-633)

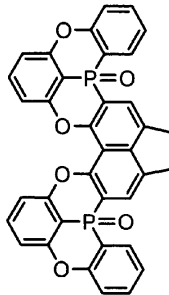


(1-634)

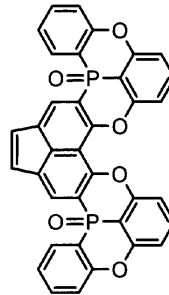
20



(1-635)



(1-636)

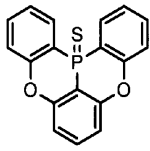


(1-637)

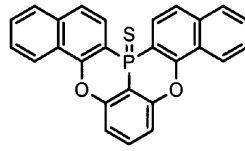
30

【 0 1 0 0 】

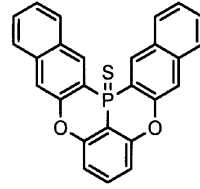
【化 5 2】



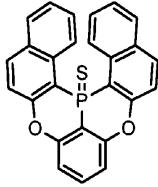
(1-701)



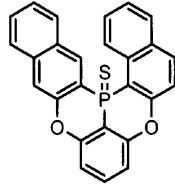
(1-702)



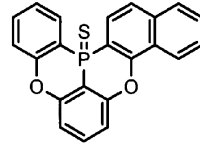
(1-703)



(1-704)

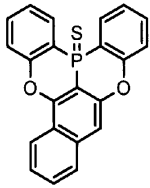


(1-705)

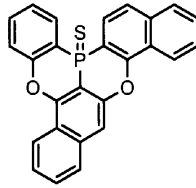


(1-706)

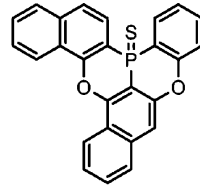
10



(1-707)



(1-708)

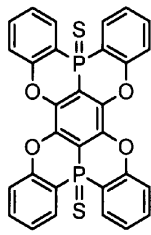


(1-709)

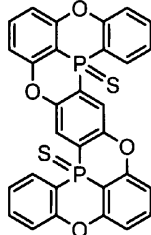
20

【 0 1 0 1 】

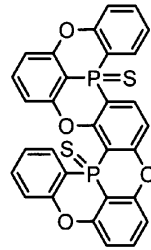
【化 5 3】



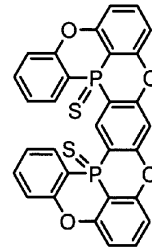
(1-721)



(1-722)

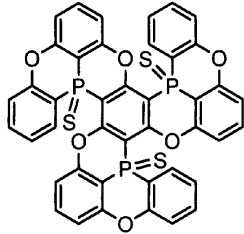


(1-723)

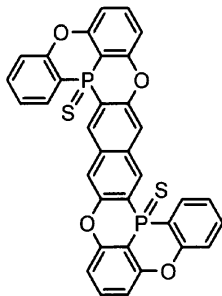


(1-724)

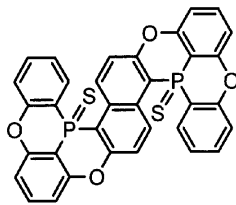
10



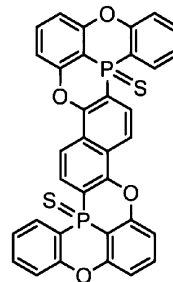
(1-725)



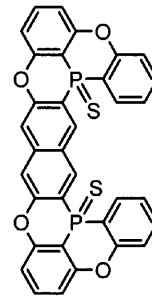
(1-731)



(1-732)

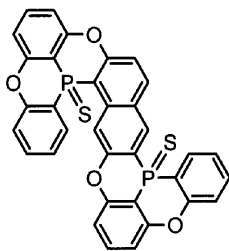


(1-733)

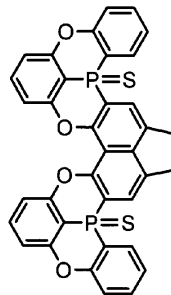


(1-734)

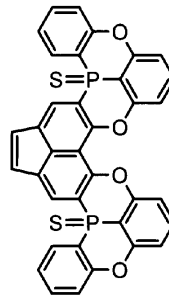
20



(1-735)



(1-736)

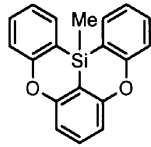


(1-737)

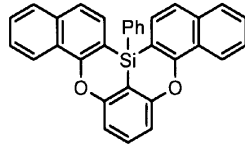
30

【 0 1 0 2 】

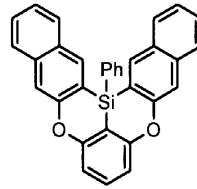
【化 5 4】



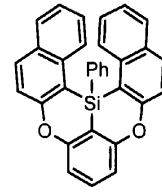
(1-801)



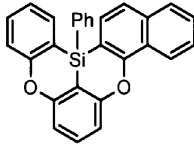
(1-802)



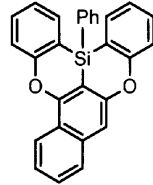
(1-803)



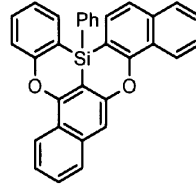
(1-804)



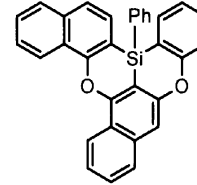
(1-805)



(1-806)

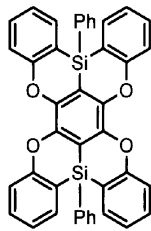


(1-807)

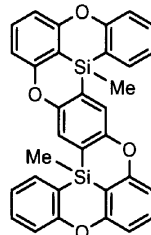


(1-808)

10

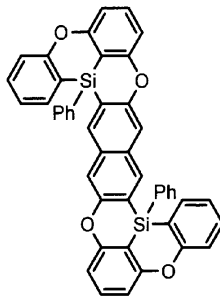


(1-821)

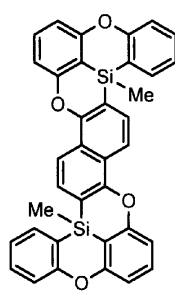


(1-822)

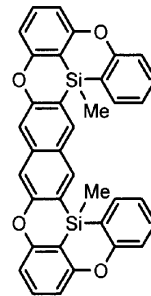
20



(1-823)



(1-824)

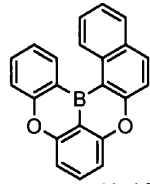


(1-825)

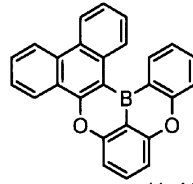
30

【 0 1 0 3 】

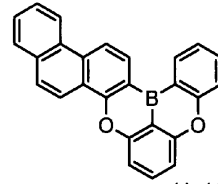
【化 5 5】



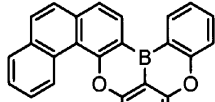
(1-1001)



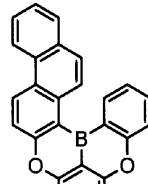
(1-1002)



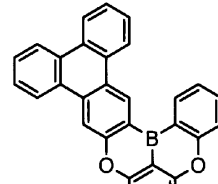
(1-1003)



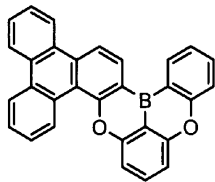
(1-1004)



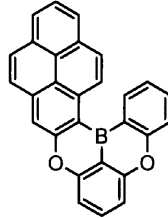
(1-1005)



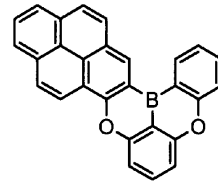
(1-1006)



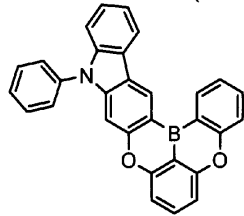
(1-1007)



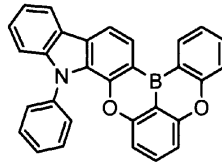
(1-1008)



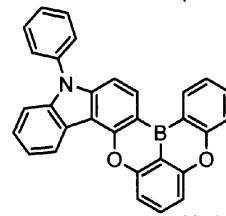
(1-1009)



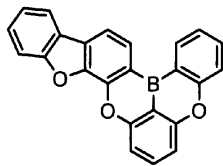
(1-1010)



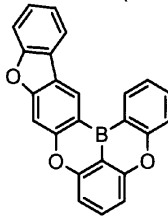
(1-1011)



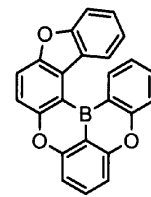
(1-1012)



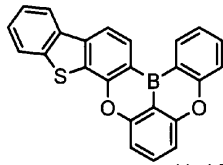
(1-1013)



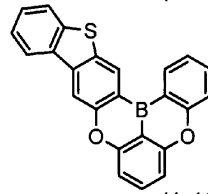
(1-1014)



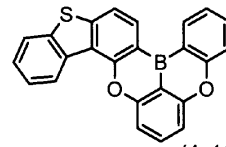
(1-1015)



(1-1016)



(1-1017)



(1-1018)

【 0 1 0 4】

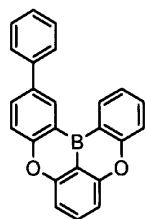
10

20

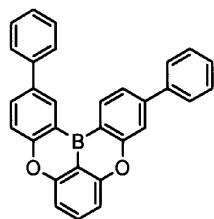
30

40

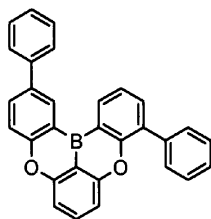
【化 5 6】



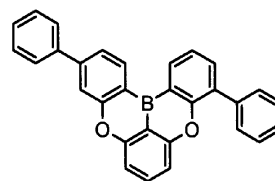
(1-1021)



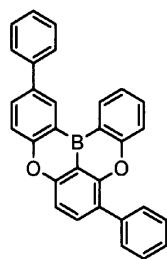
(1-1022)



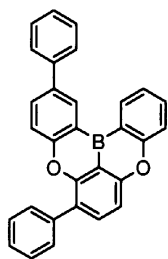
(1-1023)



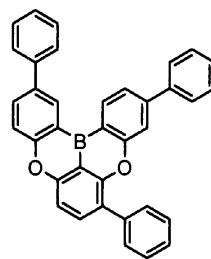
(1-1024)



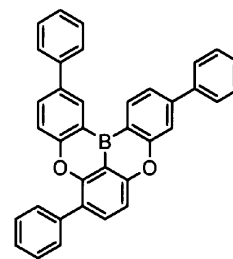
(1-1025)



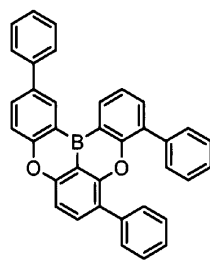
(1-1026)



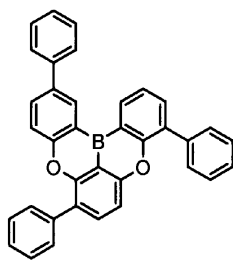
(1-1027)



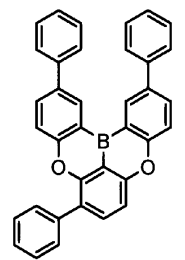
(1-1028)



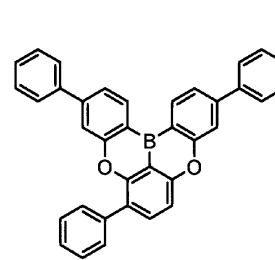
(1-1029)



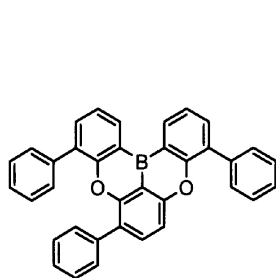
(1-1030)



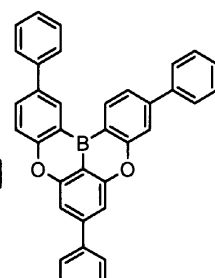
(1-1031)



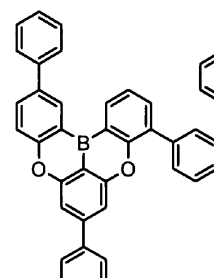
(1-1032)



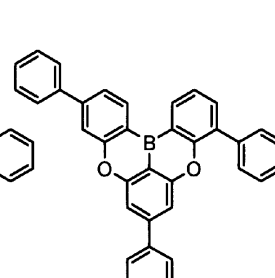
(1-1033)



(1-1034)



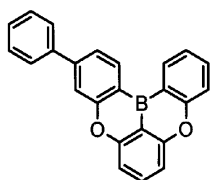
(1-1035)



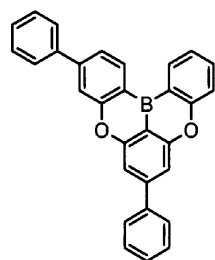
(1-1036)

【 0 1 0 5】

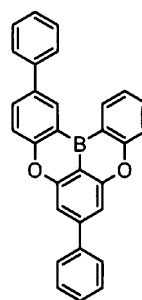
【化 5 7】



(1-1037)



(1-1038)



(1-1039)

10

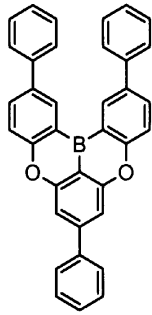
20

30

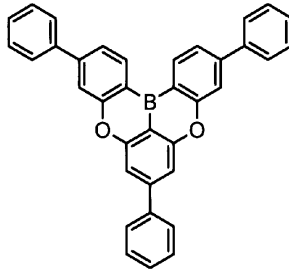
40

50

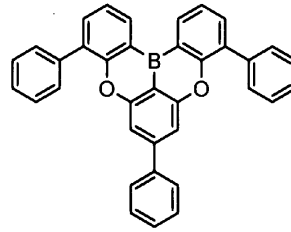
【 0 1 0 6 】
【 化 5 8 】



(1-1041)

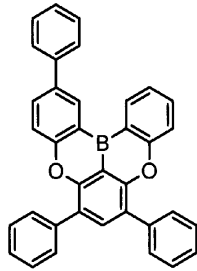


(1-1042)

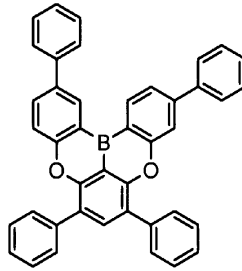


(1-1043)

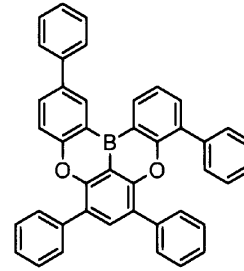
10



(1-1044)

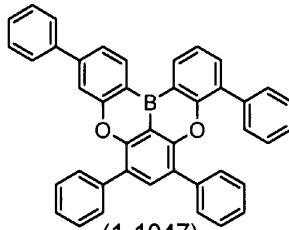


(1-1045)

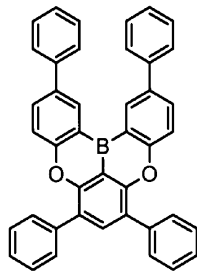


(1-1046)

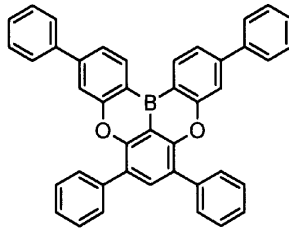
20



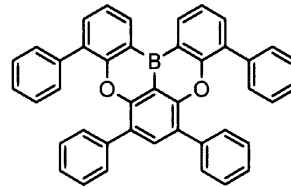
(1-1047)



(1-1048)



(1-1049)

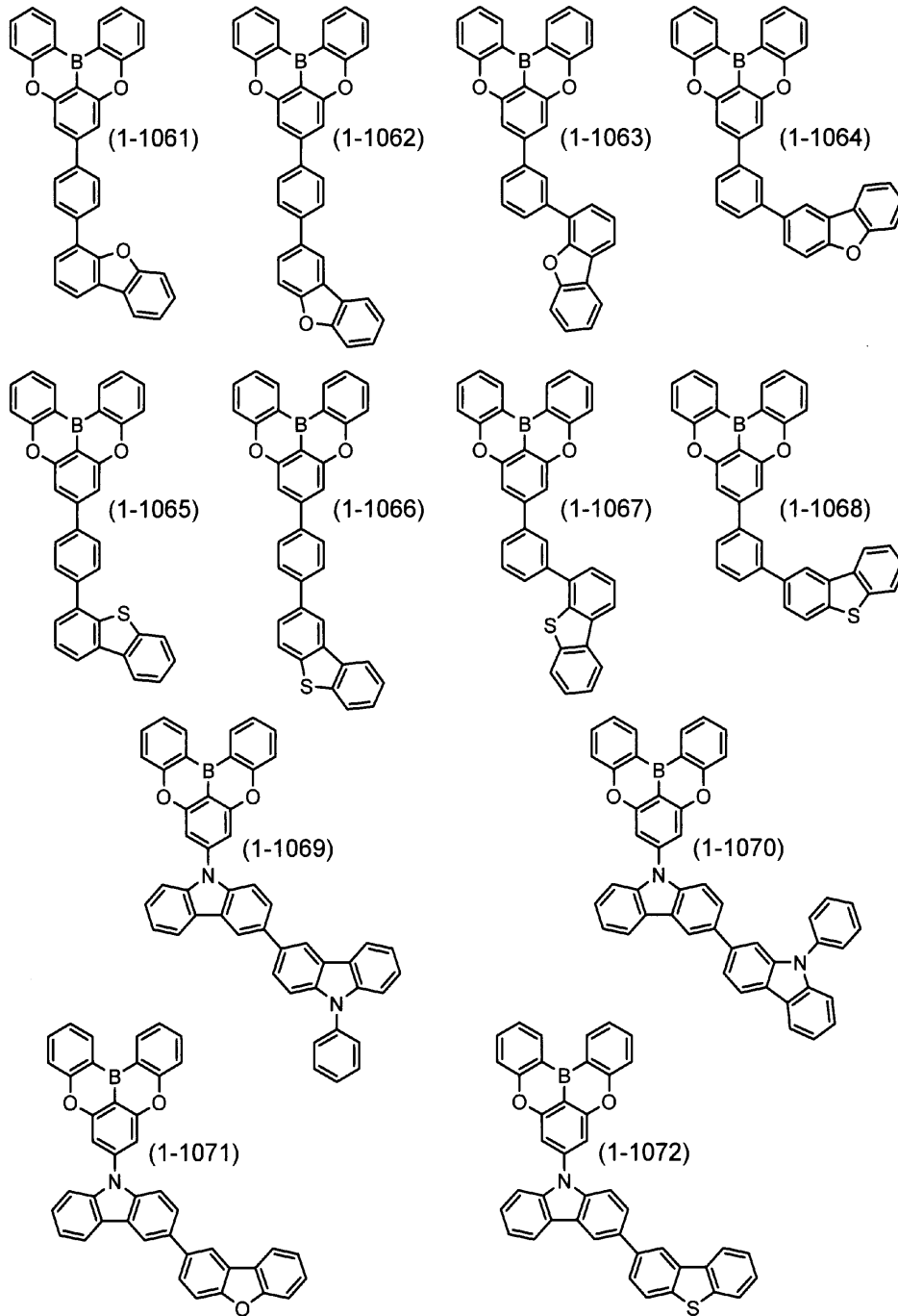


(1-1050)

30

【 0 1 0 7 】

【化59】



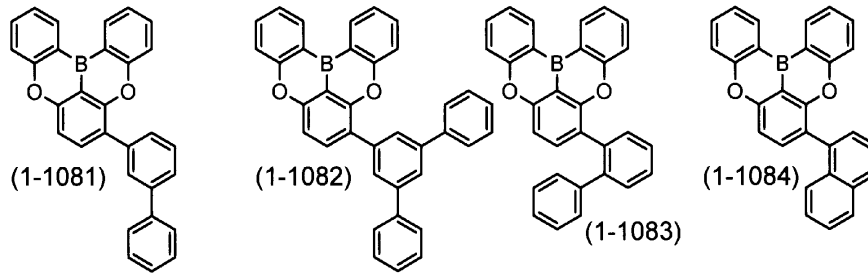
10

20

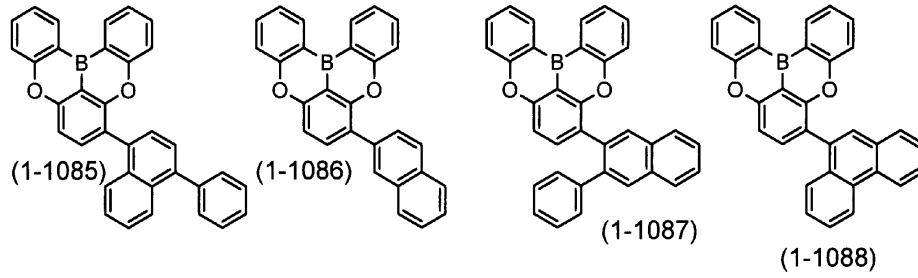
30

【0108】

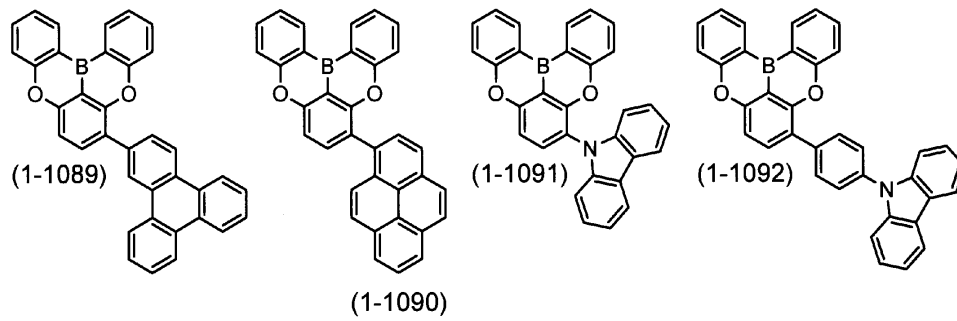
【化 6 0】



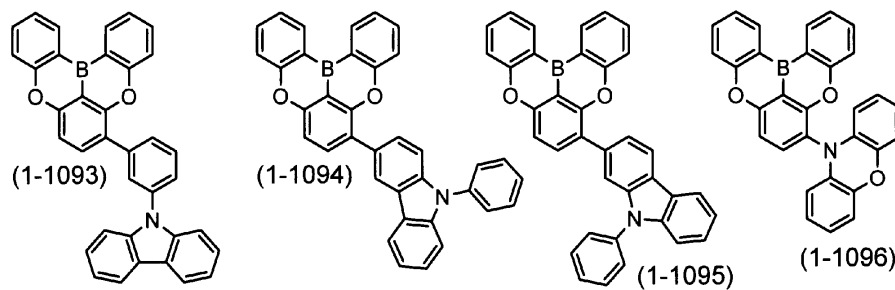
10



20

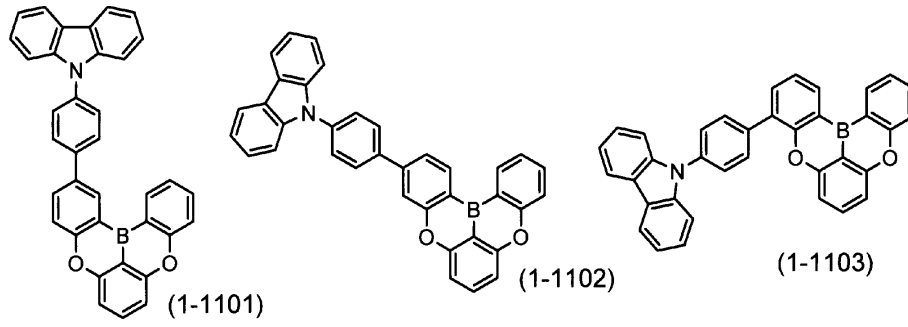


30

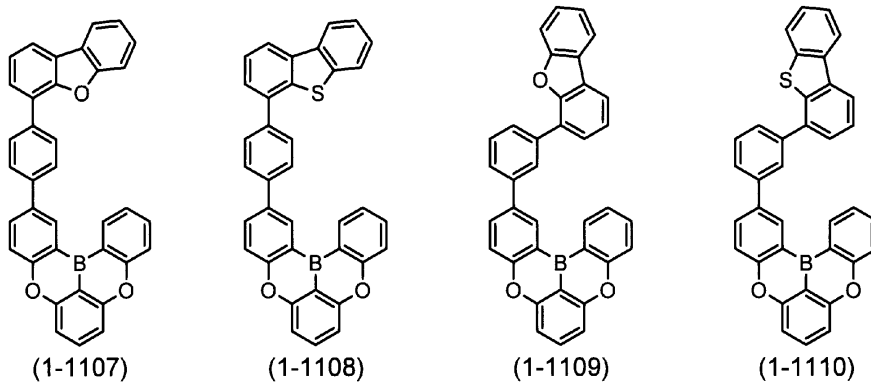
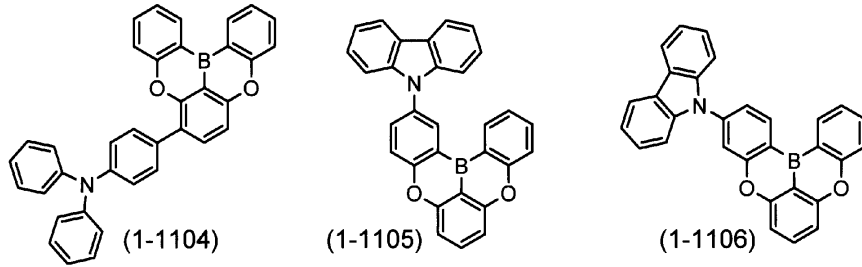


【 0 1 0 9】

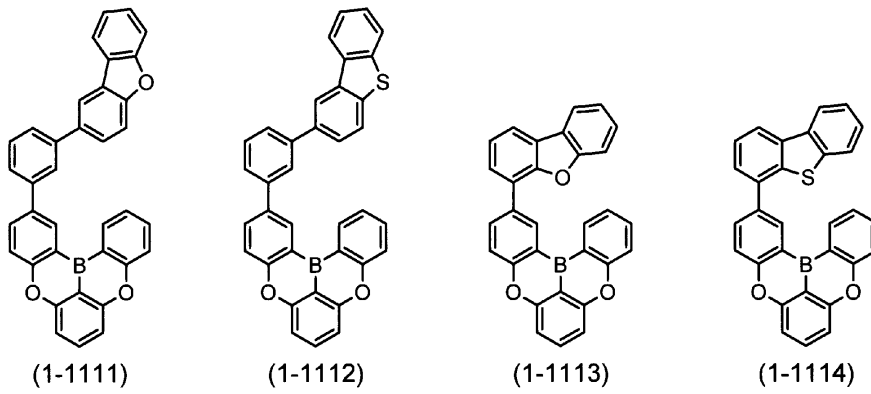
【化 6 1】



10



20

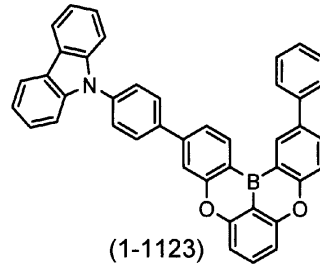
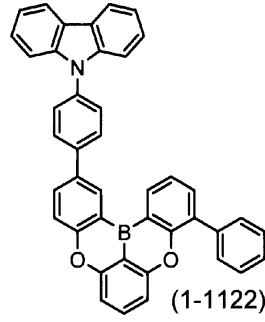
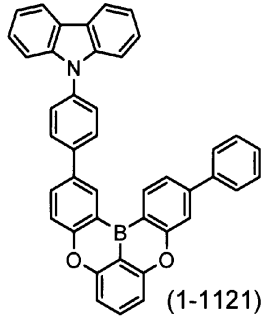


30

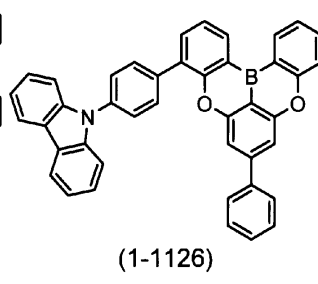
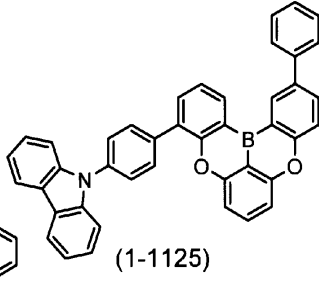
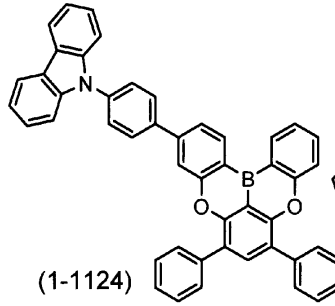
【 0 1 1 0 】

40

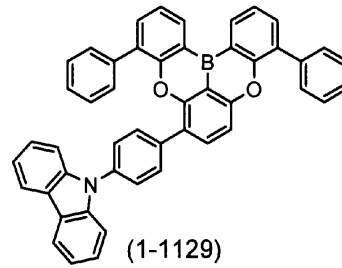
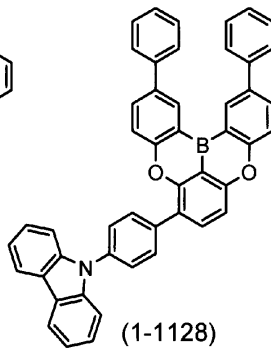
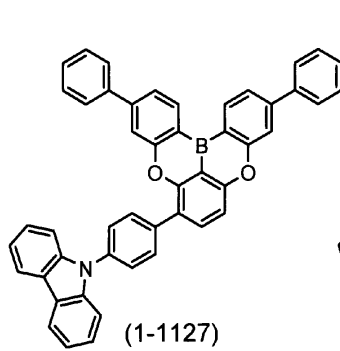
【化 6 2】



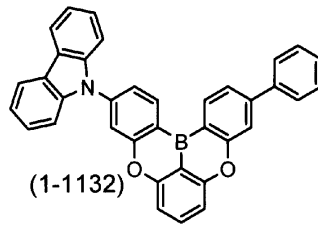
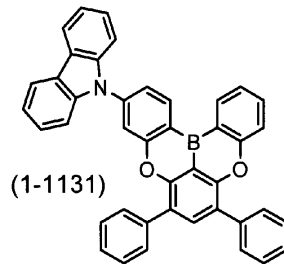
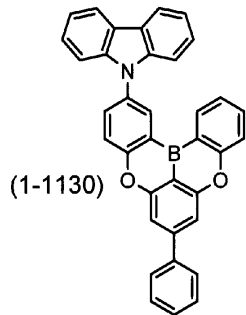
10



20

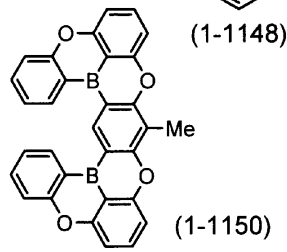
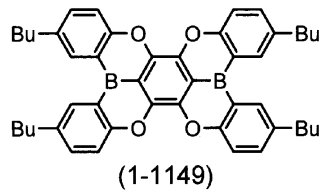
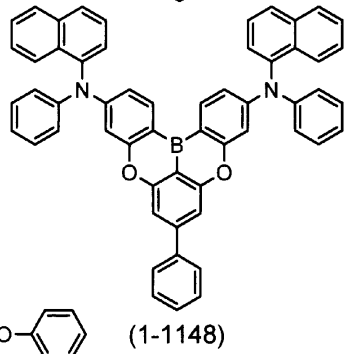
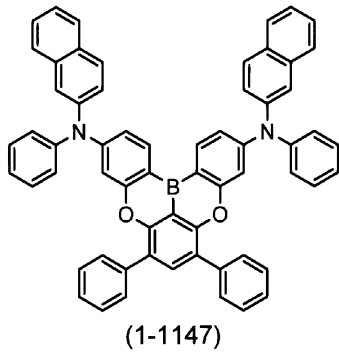
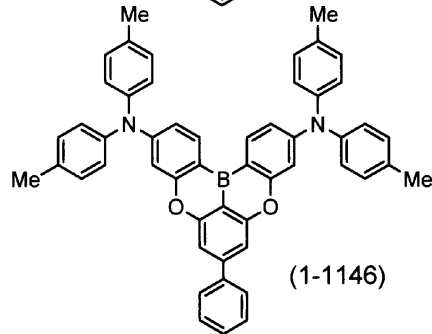
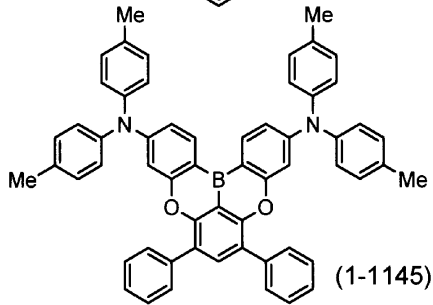
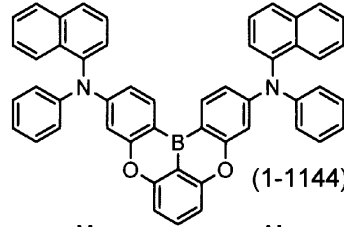
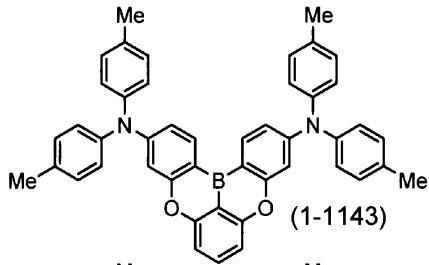
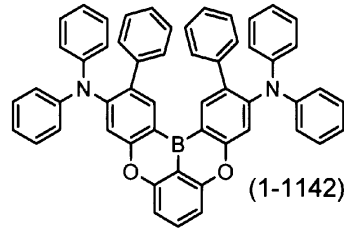
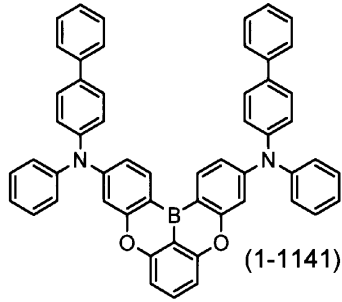


30



【 0 1 1 1 】

【化 6 3】



【 0 1 1 2 】

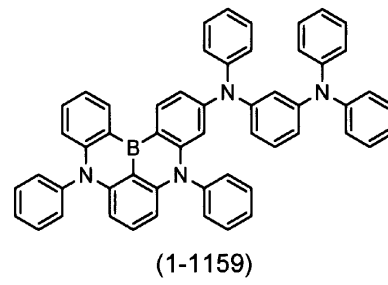
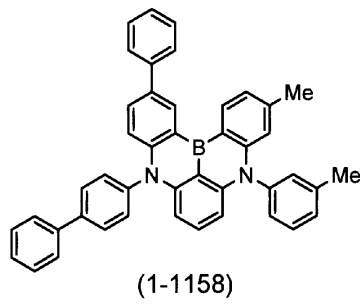
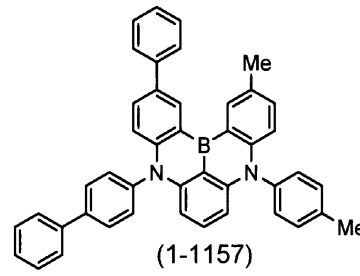
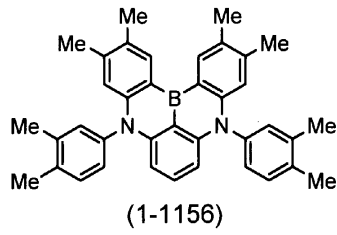
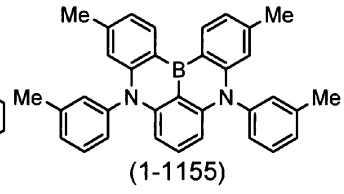
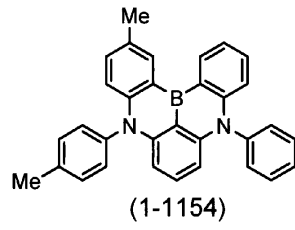
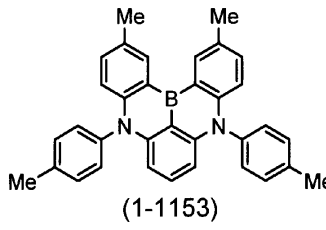
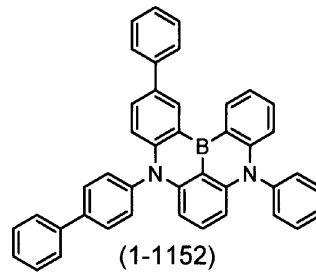
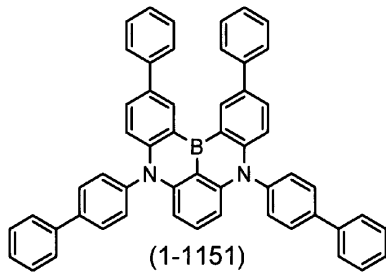
10

20

30

40

【化 6 4】



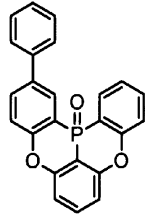
【 0 1 1 3 】

10

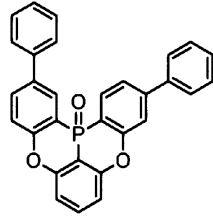
20

30

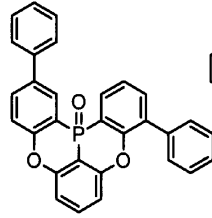
【化 6 5】



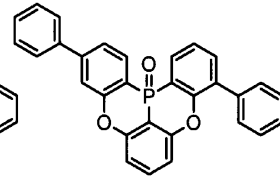
(1-1161)



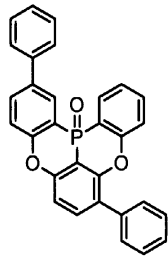
(1-1162)



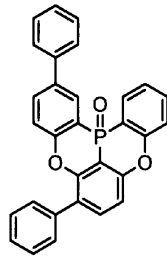
(1-1163)



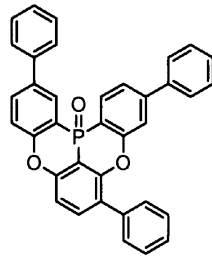
(1-1164)



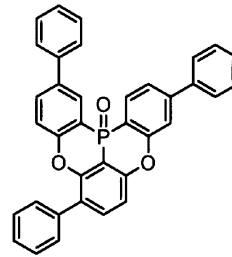
(1-1165)



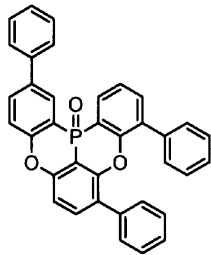
(1-1166)



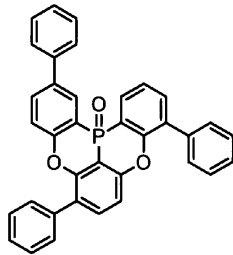
(1-1167)



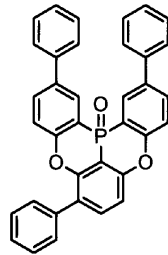
(1-1168)



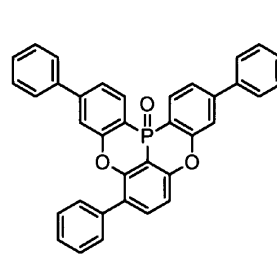
(1-1169)



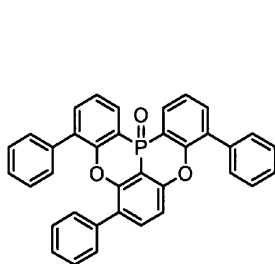
(1-1170)



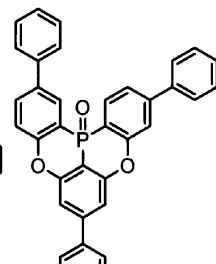
(1-1171)



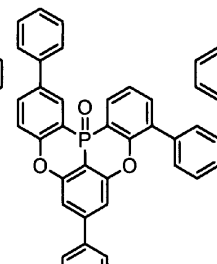
(1-1172)



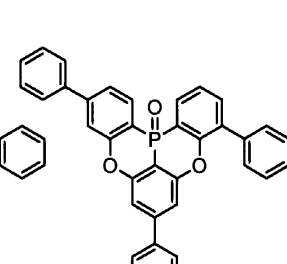
(1-1173)



(1-1174)



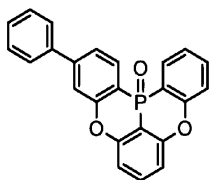
(1-1175)



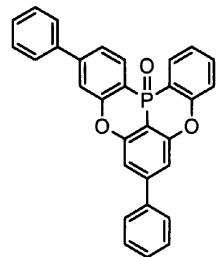
(1-1176)

【 0 1 1 4】

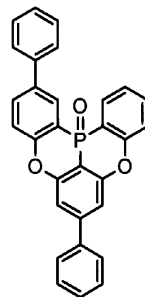
【化 6 6】



(1-1177)



(1-1178)



(1-1179)

10

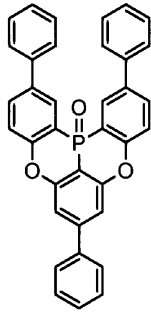
20

30

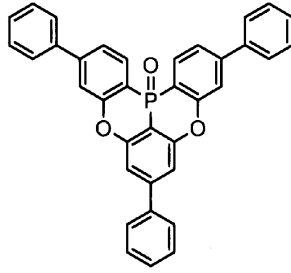
40

50

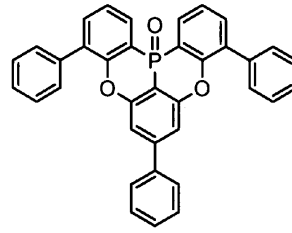
【 0 1 1 5 】
【 化 6 7 】



(1-1181)

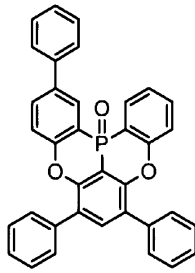


(1-1182)

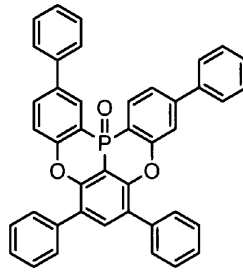


(1-1183)

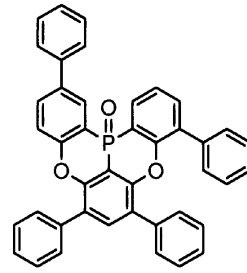
10



(1-1184)

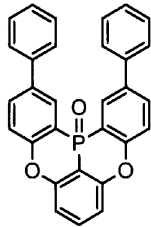


(1-1185)

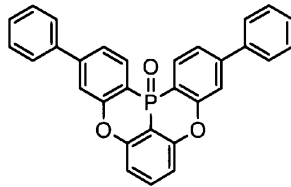


(1-1186)

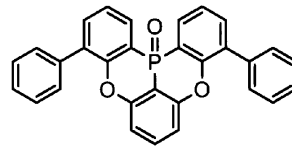
20



(1-1187)

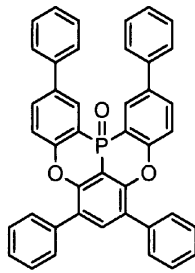


(1-1188)

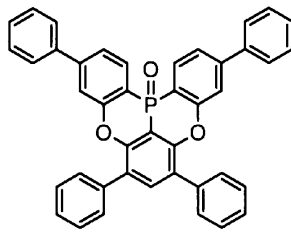


(1-1189)

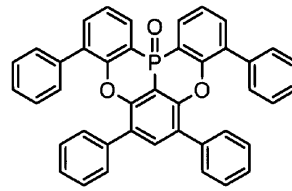
30



(1-1190)



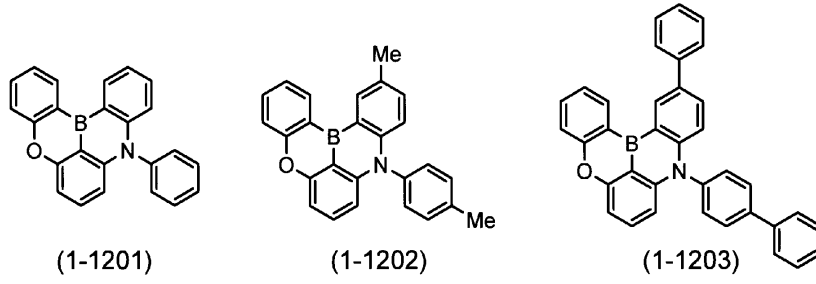
(1-1191)



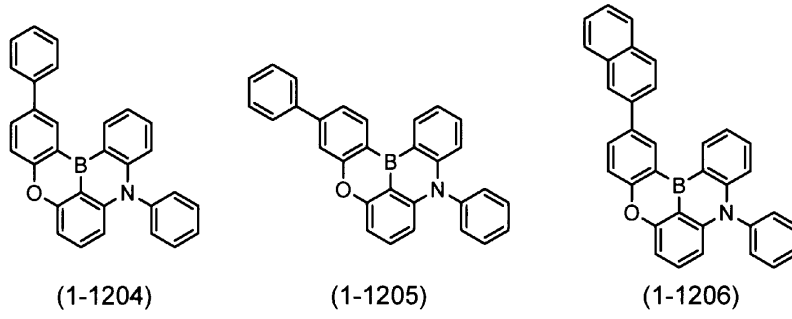
(1-1192)

【 0 1 1 6 】

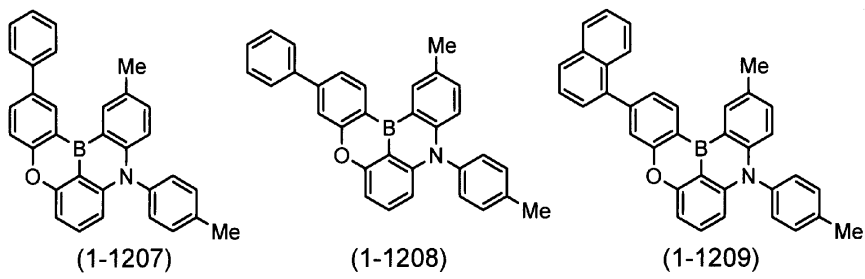
【化 6 8】



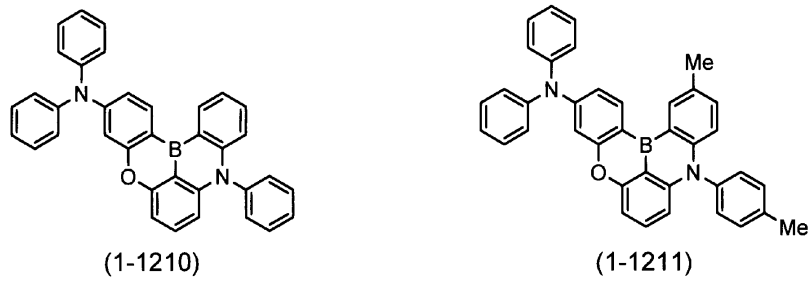
10



20

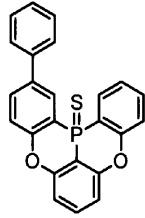


30

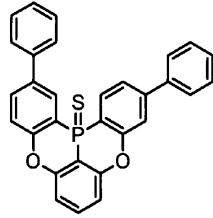


【 0 1 1 7 】

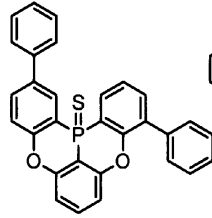
【化 6 9】



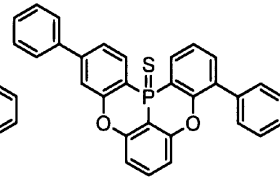
(1-1221)



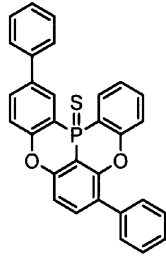
(1-1222)



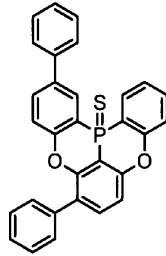
(1-1223)



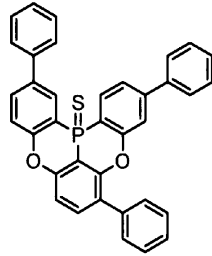
(1-1224)



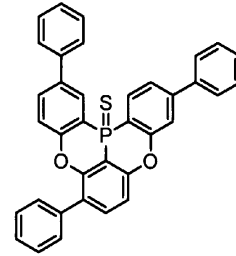
(1-1225)



(1-1226)

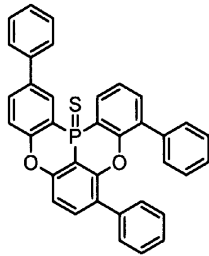


(1-1227)

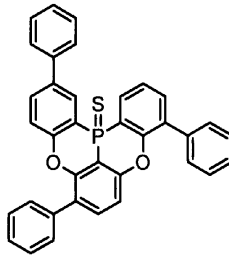


(1-1228)

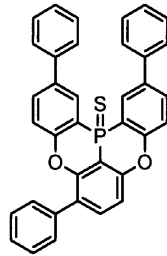
10



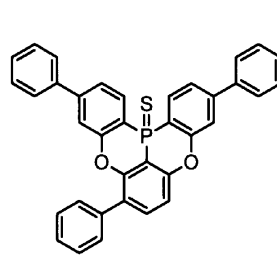
(1-1229)



(1-1230)

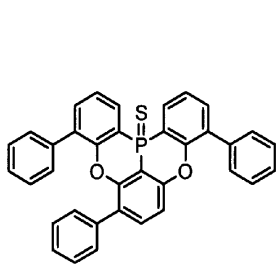


(1-1231)

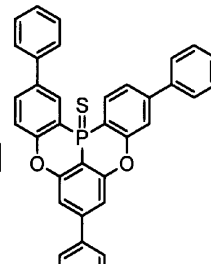


(1-1232)

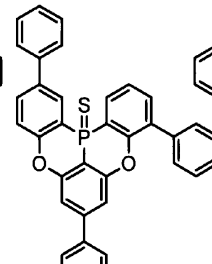
20



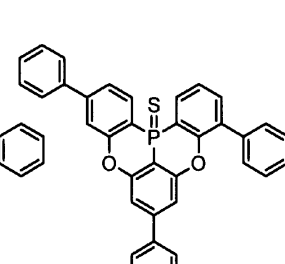
(1-1233)



(1-1234)



(1-1235)

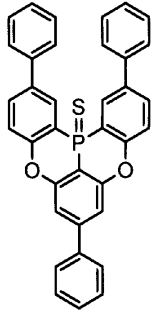


(1-1236)

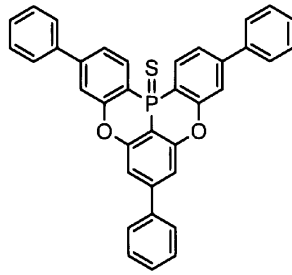
30

【 0 1 1 8 】

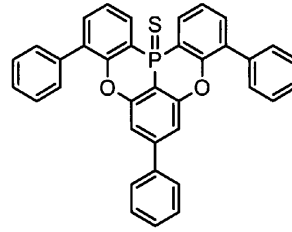
【化 7 0】



(1-1241)

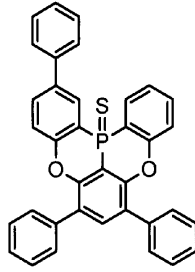


(1-1242)

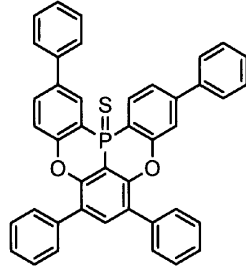


(1-1243)

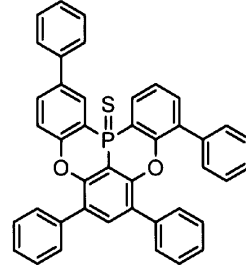
10



(1-1244)

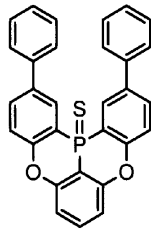


(1-1245)

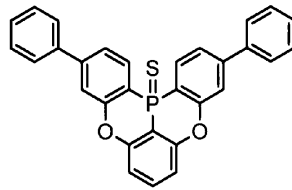


(1-1246)

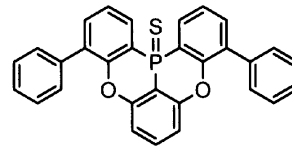
20



(1-1247)

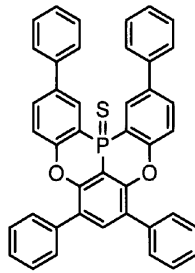


(1-1248)

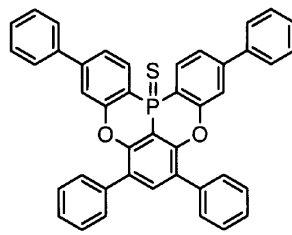


(1-1249)

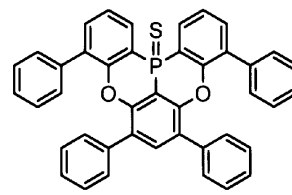
30



(1-1250)



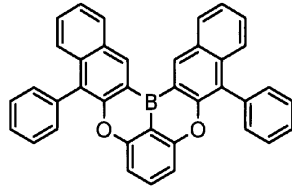
(1-1251)



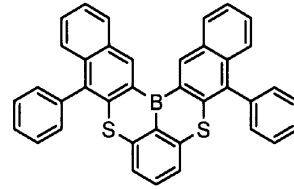
(1-1252)

【 0 1 1 9】

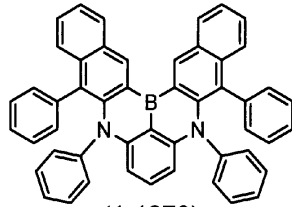
【化 7 1】



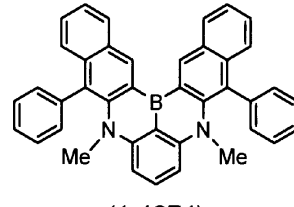
(1-1271)



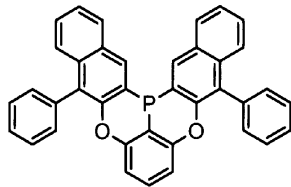
(1-1272)



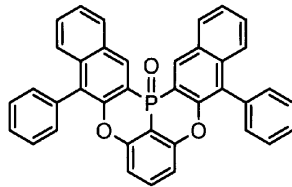
(1-1273)



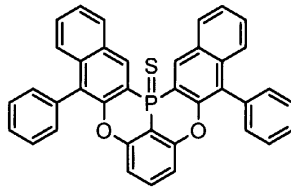
(1-1274)



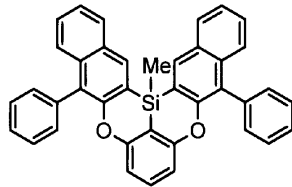
(1-1275)



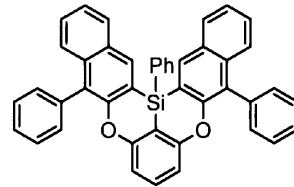
(1-1276)



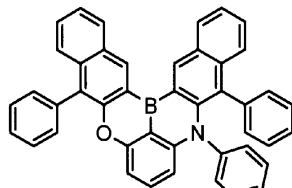
(1-1277)



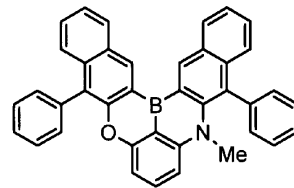
(1-1278)



(1-1279)



(1-1280)



(1-1281)

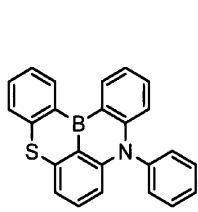
【 0 1 2 0 】

10

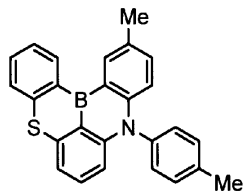
20

30

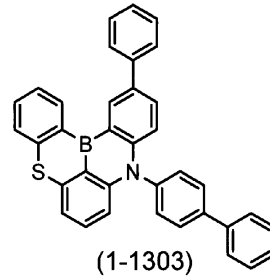
【化72】



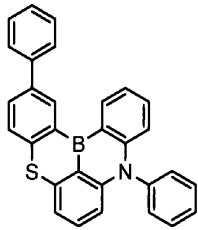
(1-1301)



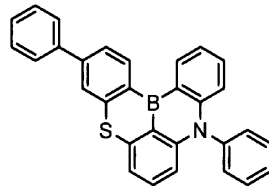
(1-1302)



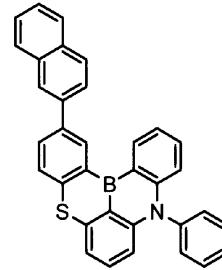
(1-1303)



(1-1304)

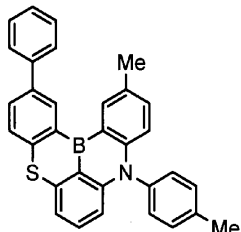


(1-1305)

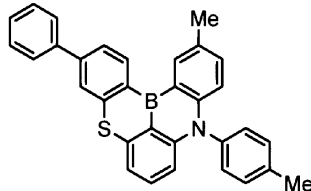


(1-1306)

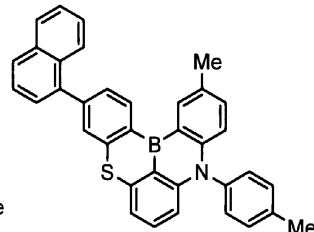
10



(1-1307)

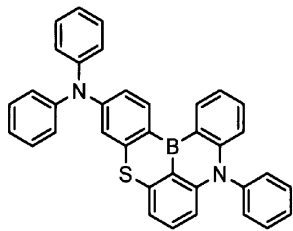


(1-1308)

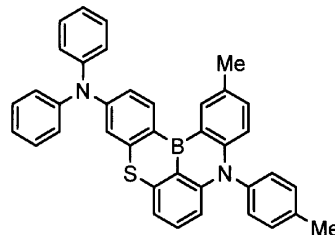


(1-1309)

20



(1-1310)

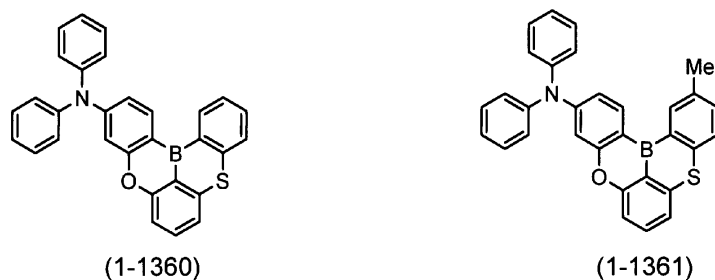
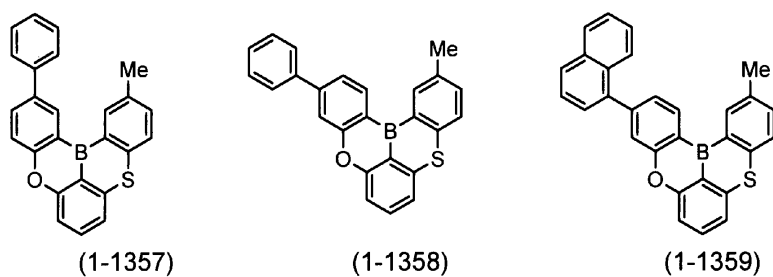
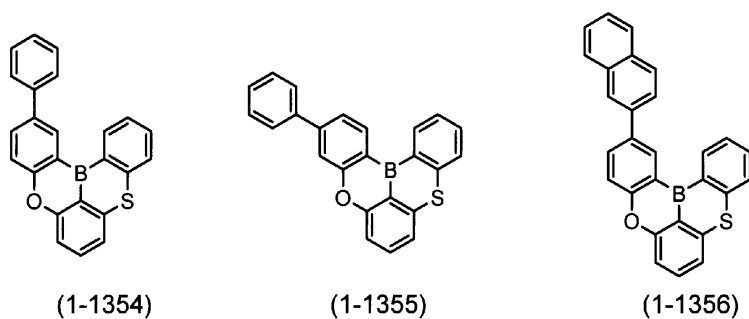
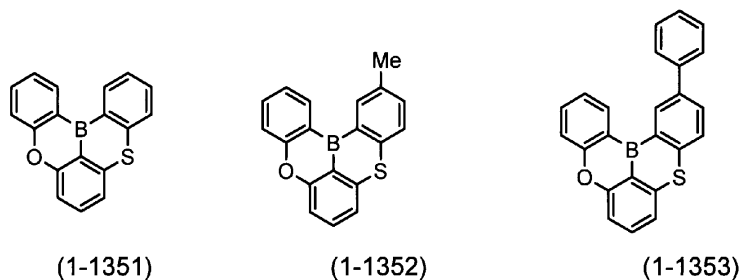


(1-1311)

30

【0121】

【化 7 3】



【 0 1 2 2 】

本発明の多環芳香族化合物およびその多量体のさらに具体的な例としては、例えば、下記式(1-2001)~(1-2299)で表される化合物、下記式(1-2301)~(1-2619)で表される化合物、下記式(1-2621)~(1-2705)で表される化合物、下記式(1-3581)~(1-3828)で表される化合物、下記式(1-3831)~(1-4033)で表される化合物、下記式(1-4041)~(1-4288)で表される化合物、および、下記式(1-4301)~(1-4349)で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

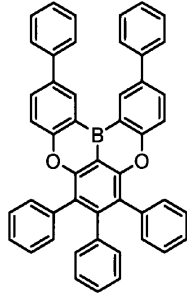
10

20

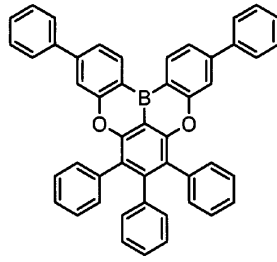
30

40

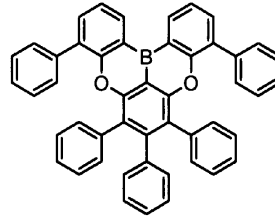
【化 7 4】



(1-2001)

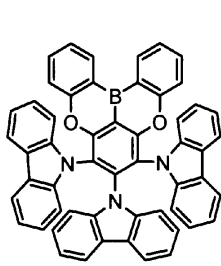


(1-2002)

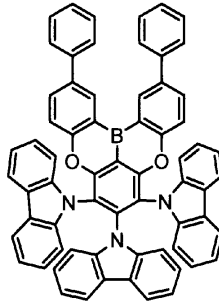


(1-2003)

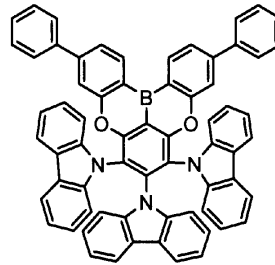
10



(1-2004)

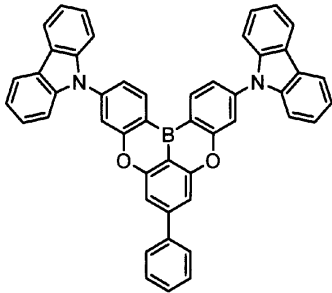


(1-2005)

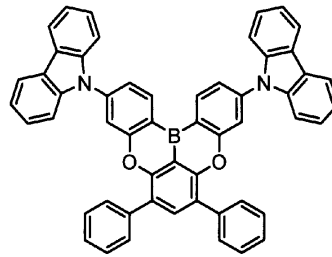


(1-2006)

20

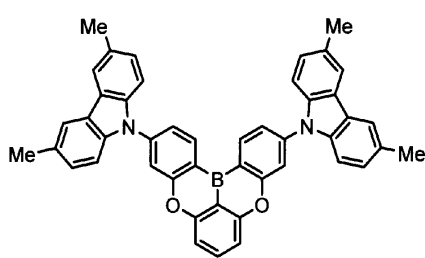


(1-2007)

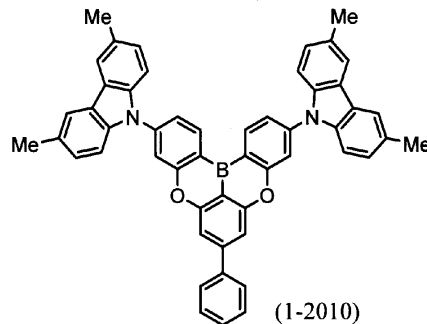


(1-2008)

30



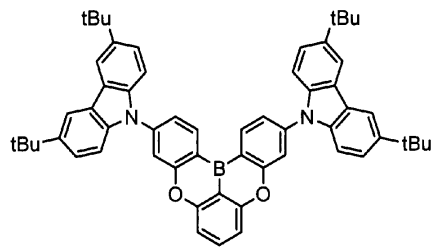
(1-2009)



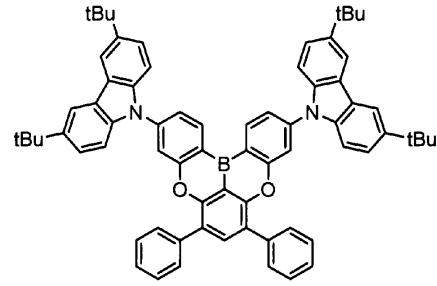
(1-2010)

【 0 1 2 4】

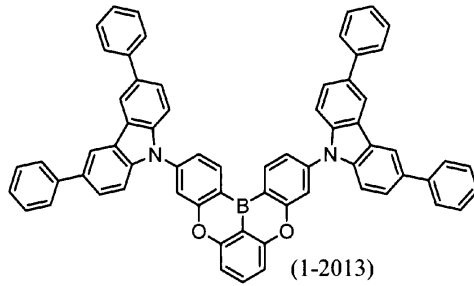
【化 7 5】



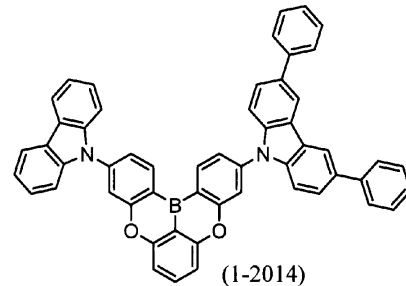
(1-2011)



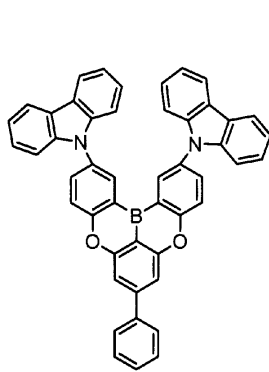
(1-2012)



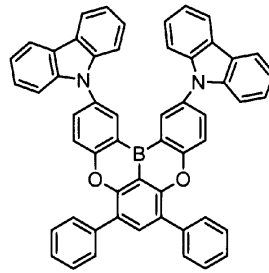
(1-2013)



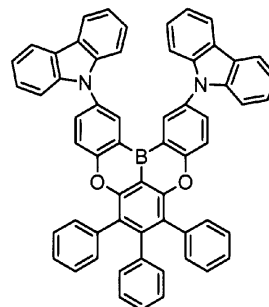
(1-2014)



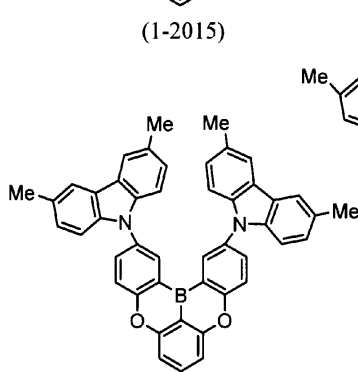
(1-2015)



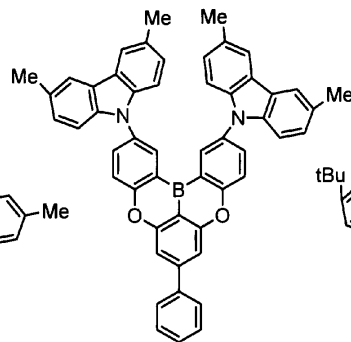
(1-2016)



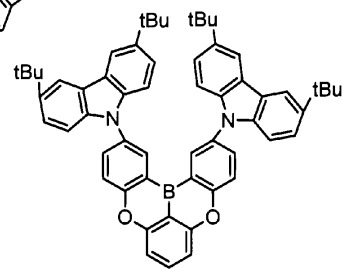
(1-2017)



(1-2018)



(1-2019)



(1-2020)

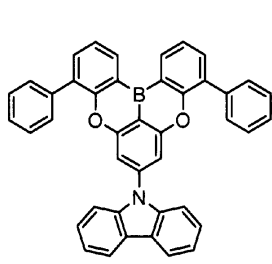
【 0 1 2 5 】

10

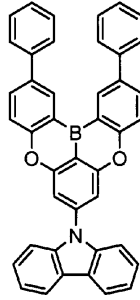
20

30

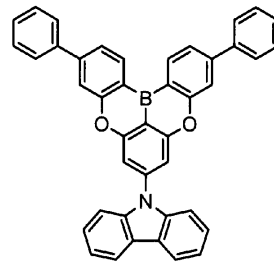
【化 7 6】



(1-2021)

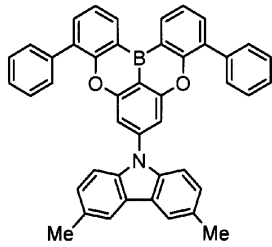


(1-2022)

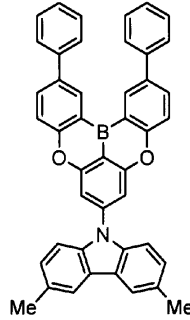


(1-2023)

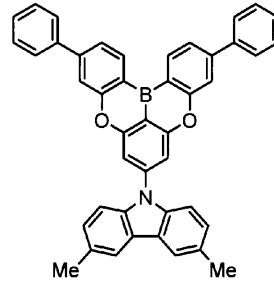
10



(1-2024)

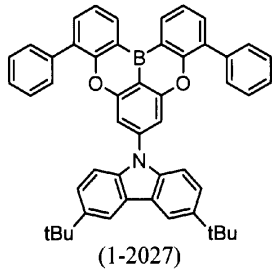


(1-2025)

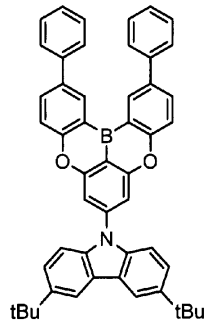


(1-2026)

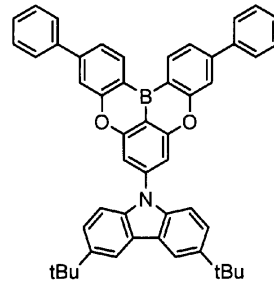
20



(1-2027)

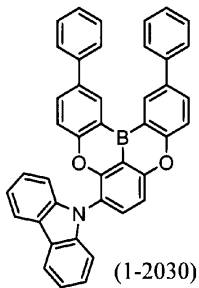


(1-2028)

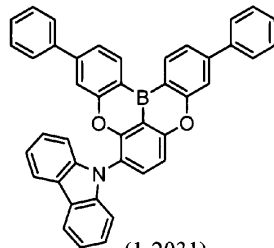


(1-2029)

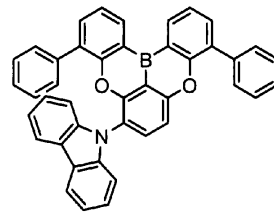
30



(1-2030)



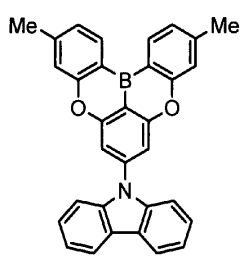
(1-2031)



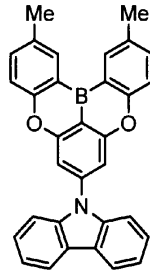
(1-2032)

【 0 1 2 6 】

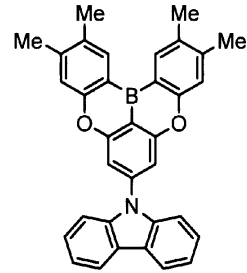
【化 7 7】



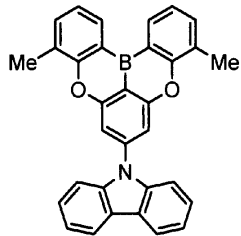
(1-2033)



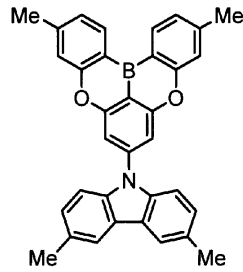
(1-2034)



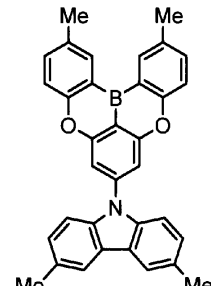
(1-2035)



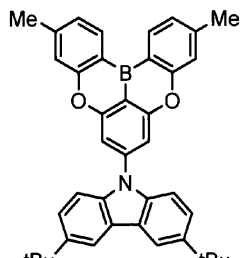
(1-2036)



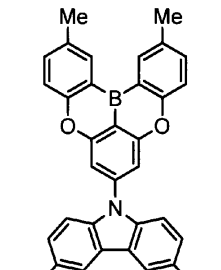
(1-2037)



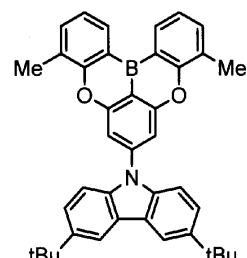
(1-2038)



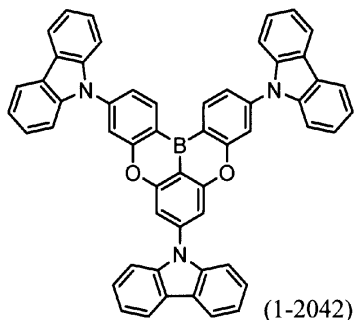
(1-2039)



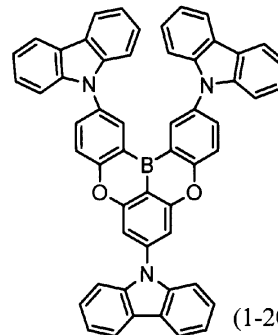
(1-2040)



(1-2041)



(1-2042)



(1-2043)

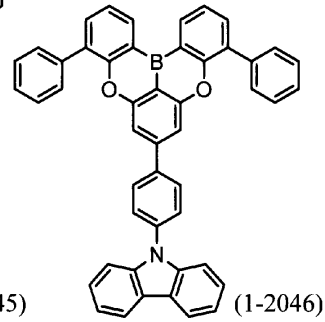
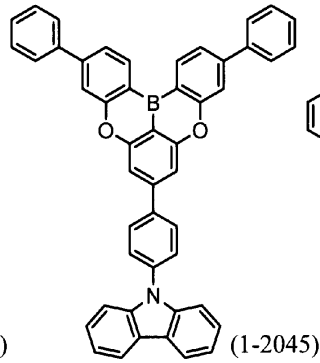
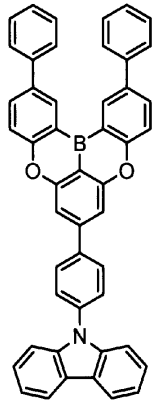
10

20

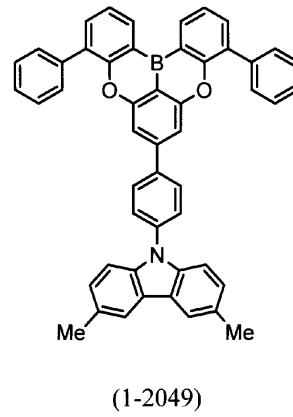
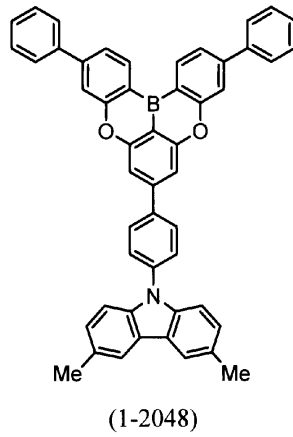
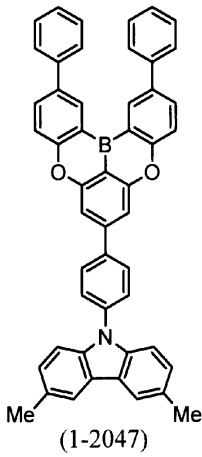
30

【 0 1 2 7 】

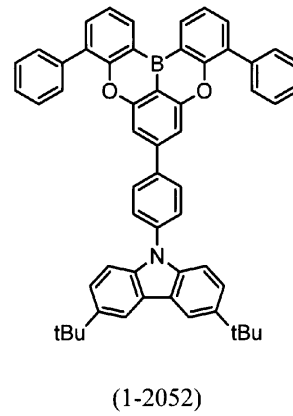
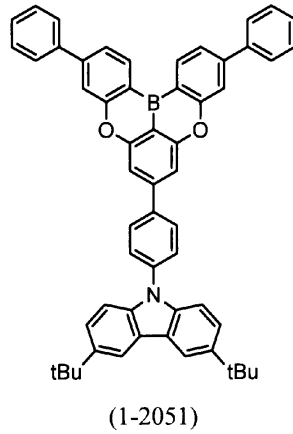
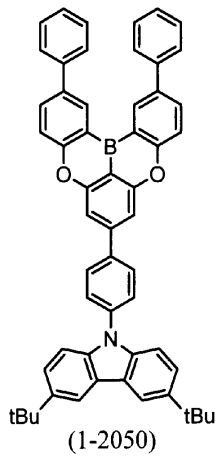
【化78】



10



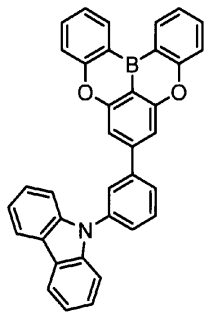
20



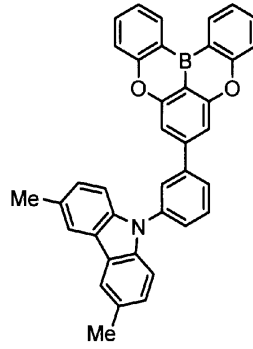
30

【0128】

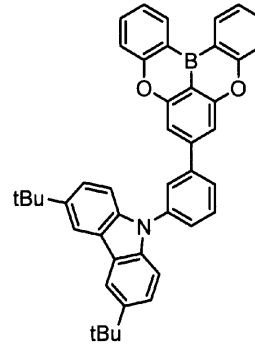
【化79】



(1-2053)

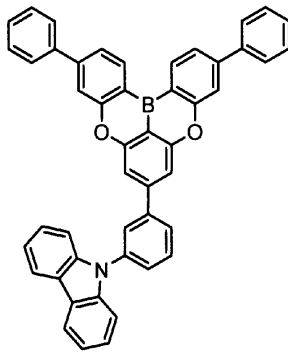


(1-2054)

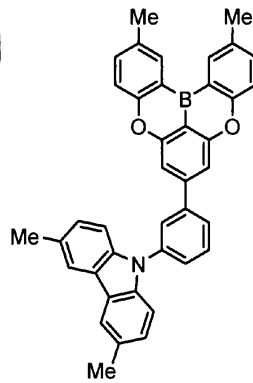


(1-2055)

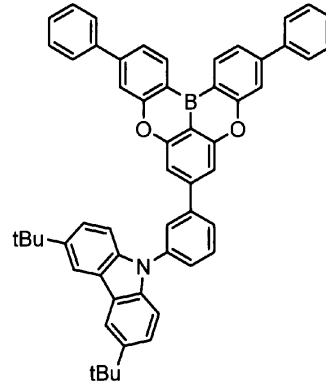
10



(1-2056)

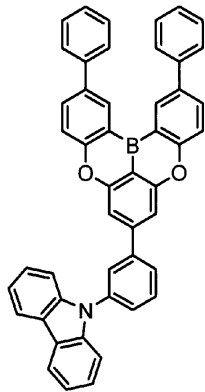


(1-2057)

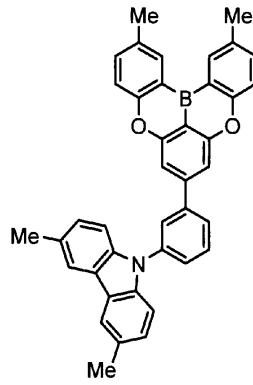


(1-2058)

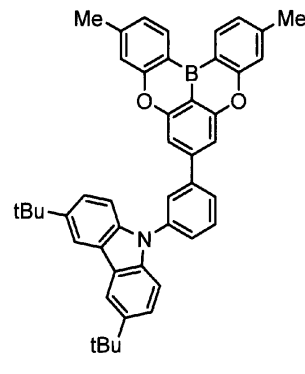
20



(1-2059)



(1-2060)

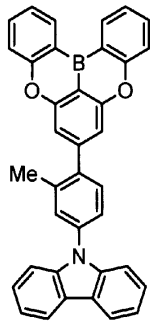


(1-2061)

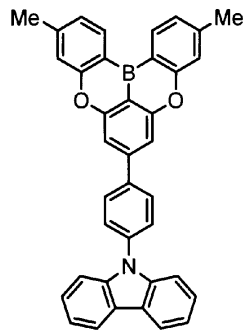
30

【0129】

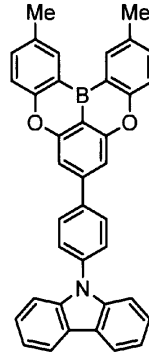
【化 8 0】



(1-2062)

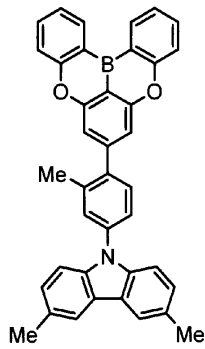


(1-2063)

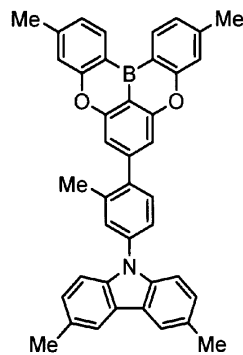


(1-2064)

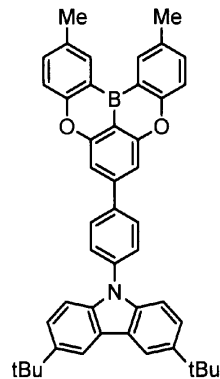
10



(1-2065)

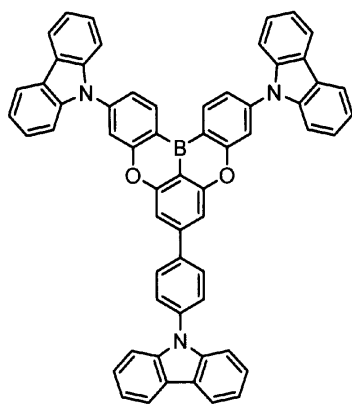


(1-2066)

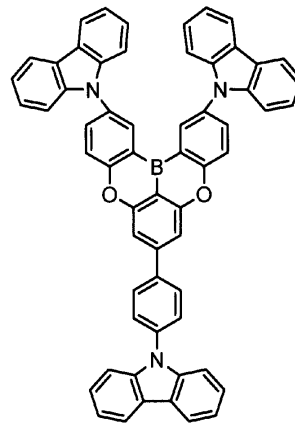


(1-2067)

20



(1-2068)

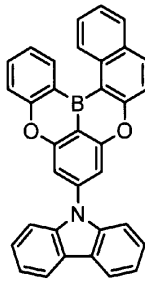


(1-2069)

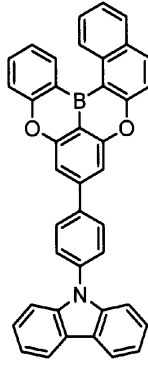
30

【 0 1 3 0 】

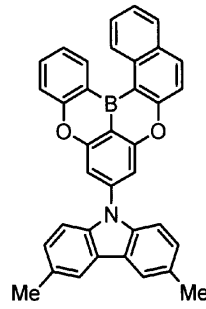
【化 8 1】



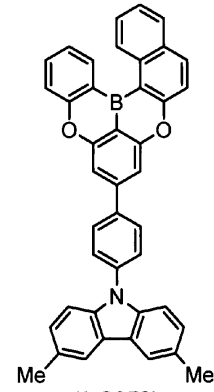
(1-2070)



(1-2071)

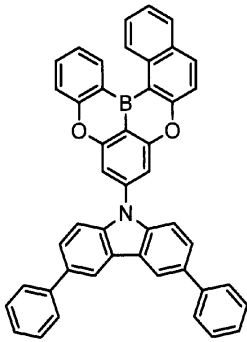


(1-2072)

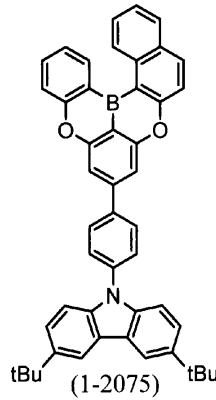


(1-2073)

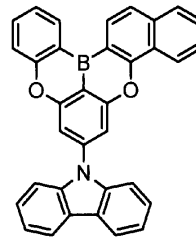
10



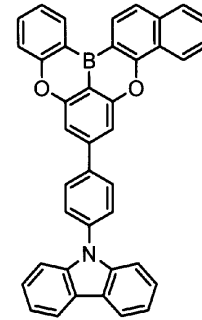
(1-2074)



(1-2075)

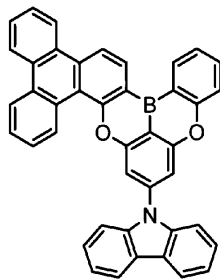


(1-2076)

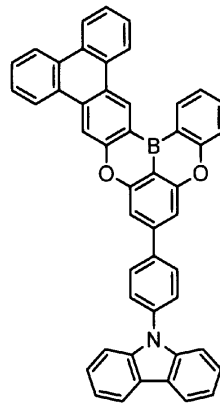


(1-2077)

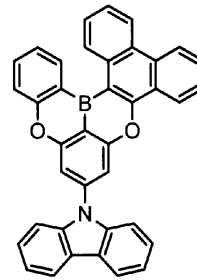
20



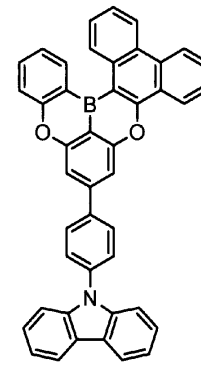
(1-2078)



(1-2079)



(1-2080)

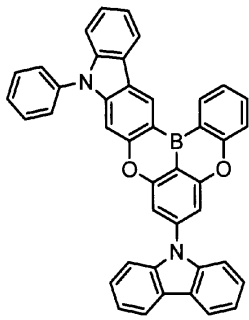


(1-2081)

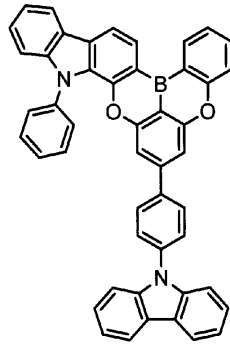
30

【 0 1 3 1 】

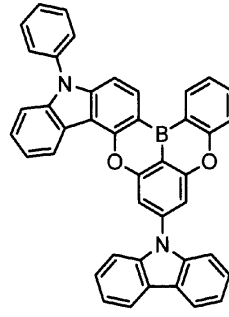
【化 8 2】



(1-2091)

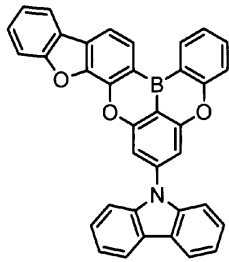


(1-2092)

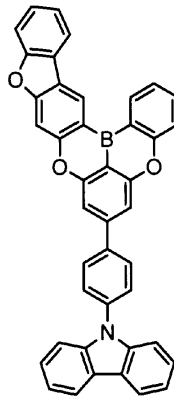


(1-2093)

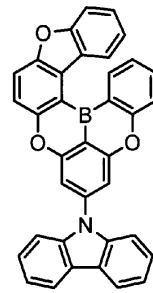
10



(1-2094)

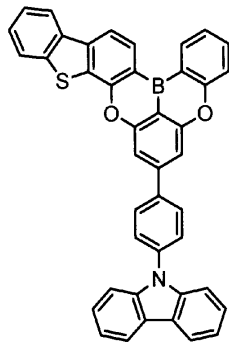


(1-2095)

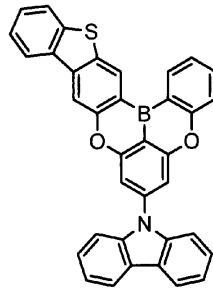


(1-2096)

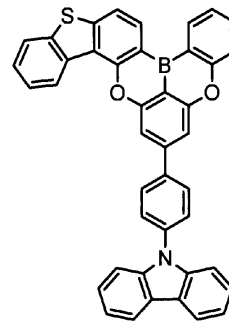
20



(1-2097)



(1-2098)

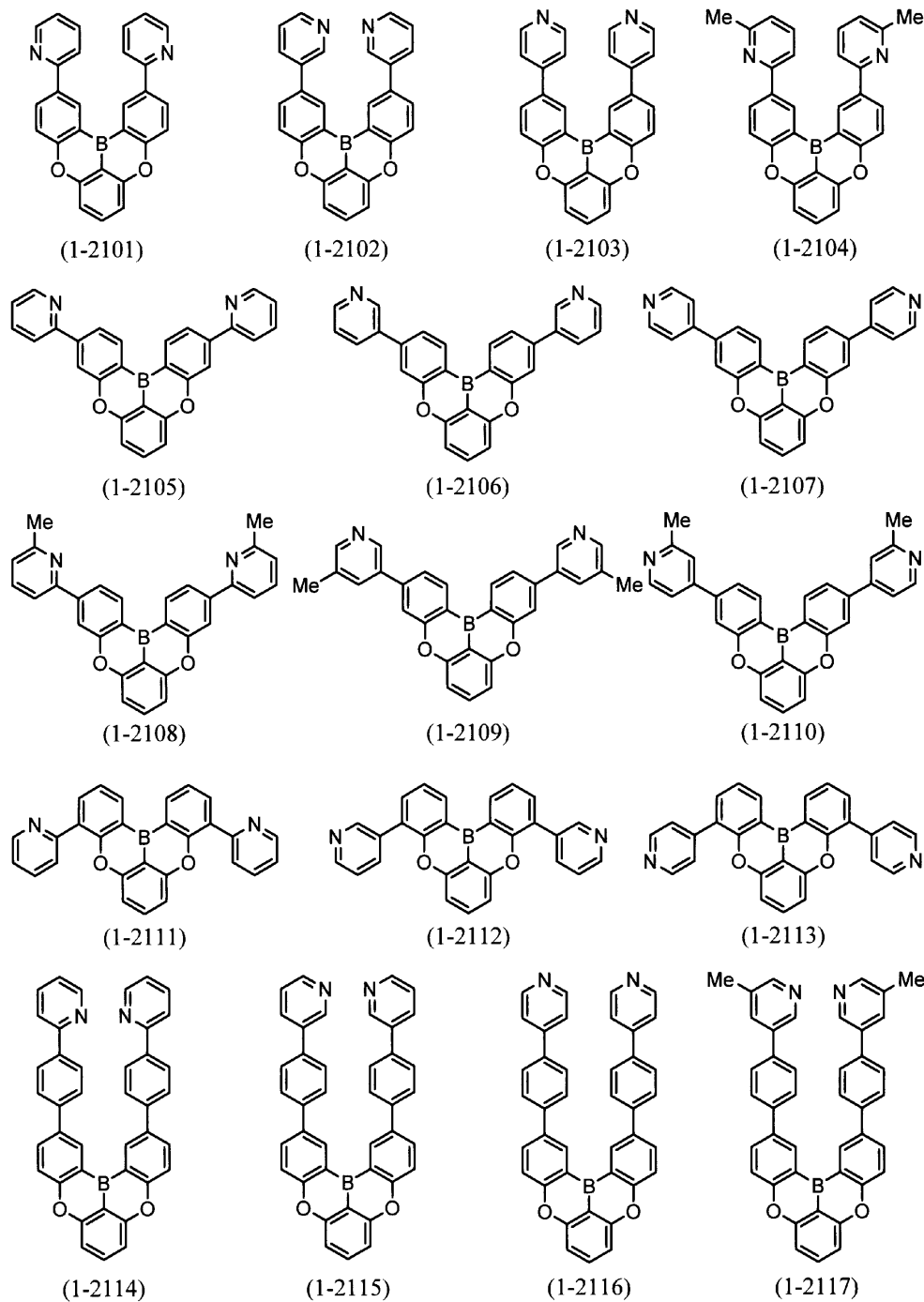


(1-2099)

30

【 0 1 3 2 】

【化 8 3】



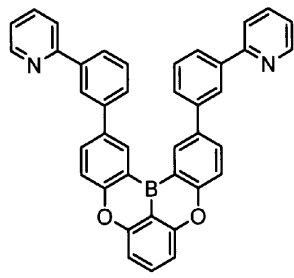
10

20

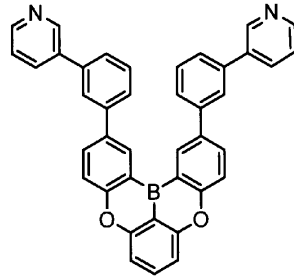
30

【 0 1 3 3 】

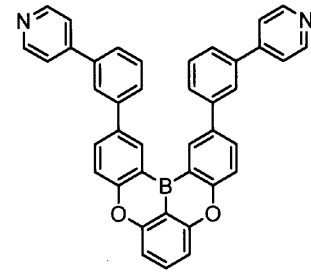
【化 8 4】



(1-2118)

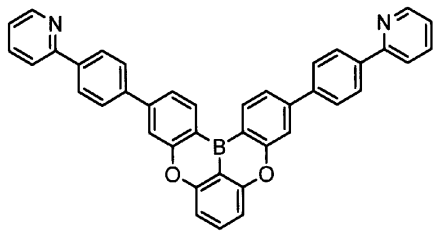


(1-2119)

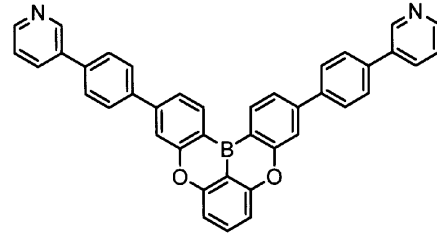


(1-2120)

10

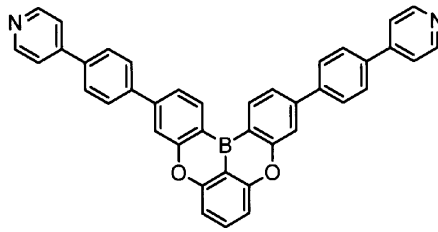


(1-2121)

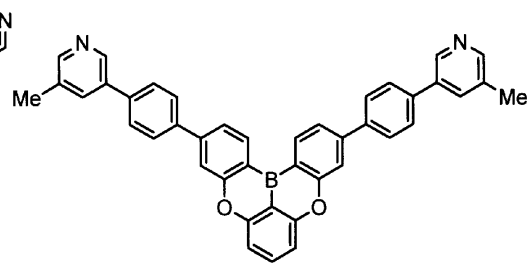


(1-2122)

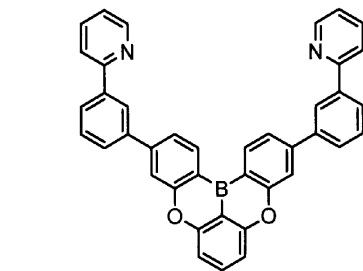
20



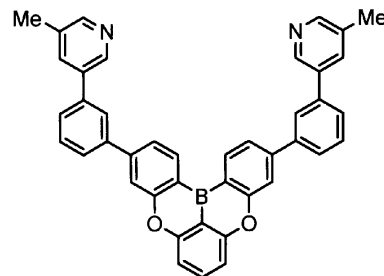
(1-2123)



(1-2124)



(1-2125)

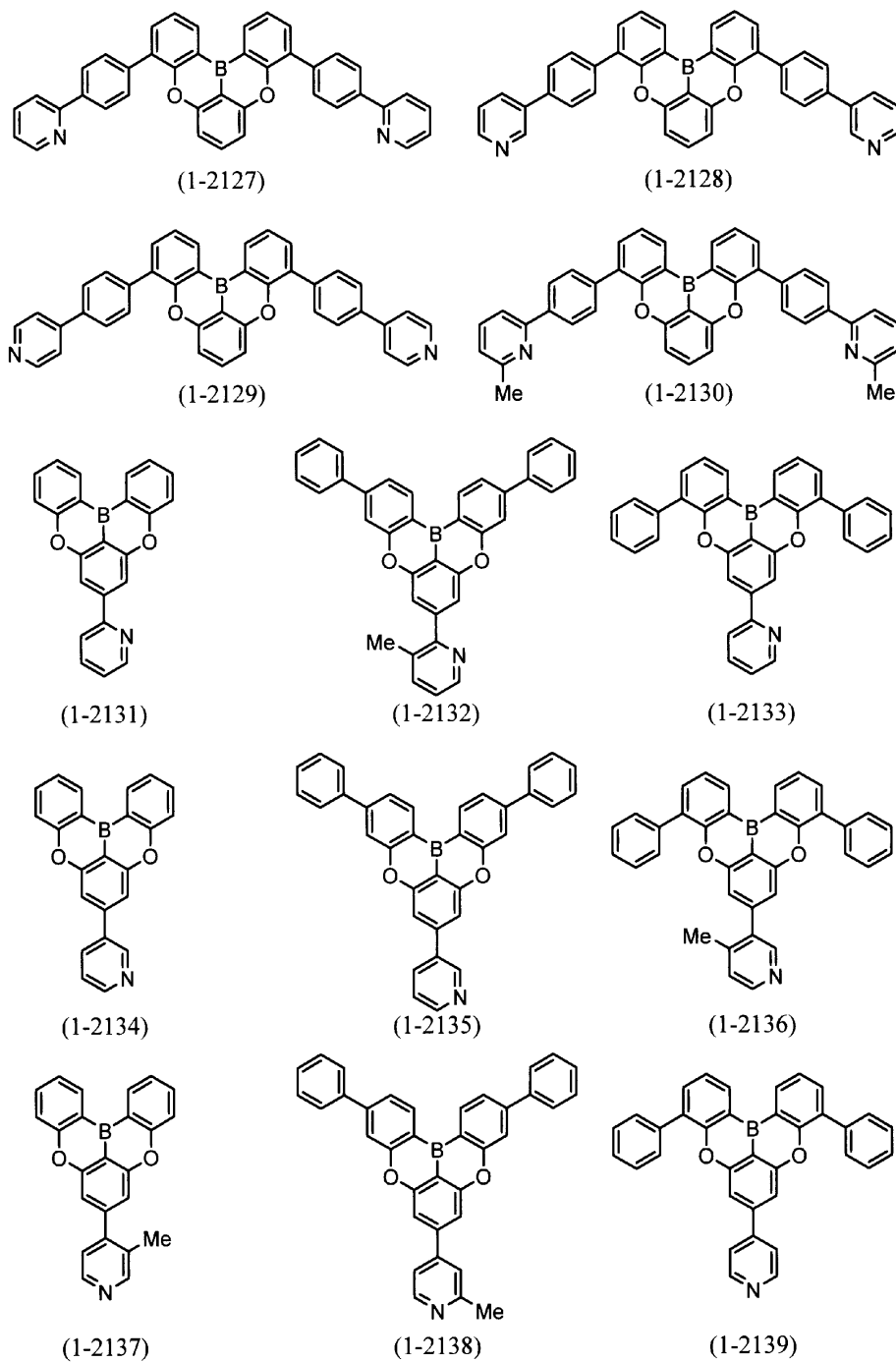


(1-2126)

30

【 0 1 3 4 】

【化 8 5】



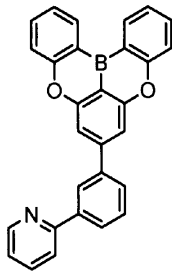
10

20

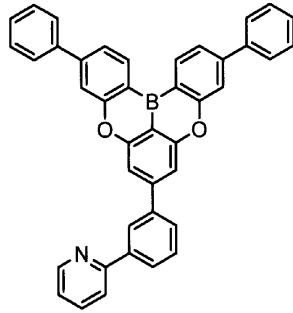
30

【 0 1 3 5 】

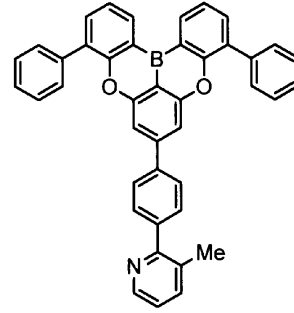
【化 8 6】



(1-2140)

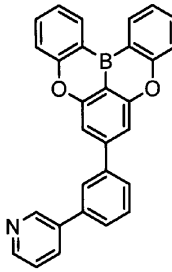


(1-2141)

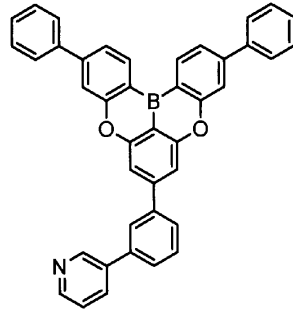


(1-2142)

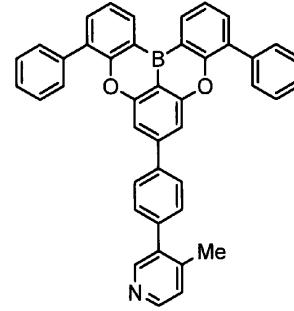
10



(1-2143)

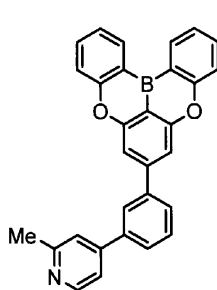


(1-2144)

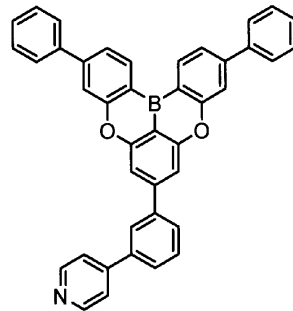


(1-2145)

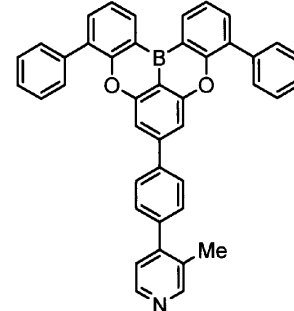
20



(1-2146)

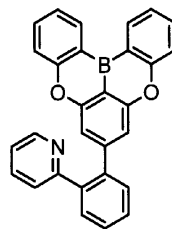


(1-2147)

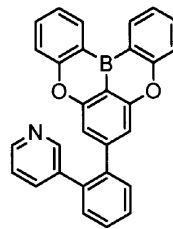


(1-2148)

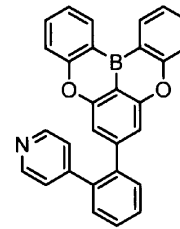
30



(1-2149)



(1-2150)

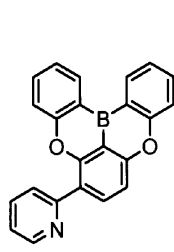


(1-2151)

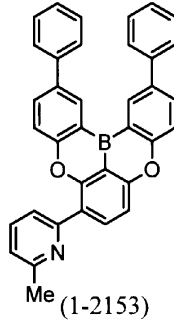
【 0 1 3 6】

40

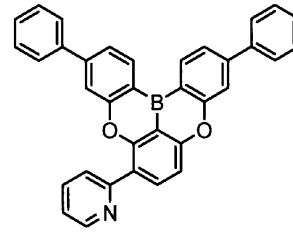
【化 8 7】



(1-2152)

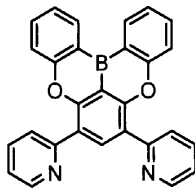


Me (1-2153)

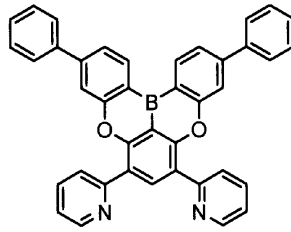


(1-2154)

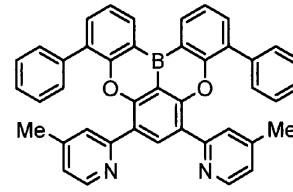
10



(1-2155)

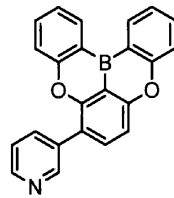


(1-2156)

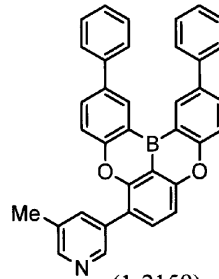


(1-2157)

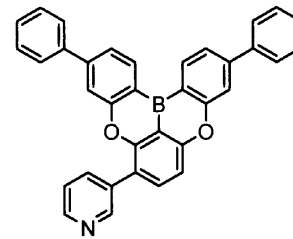
20



(1-2158)

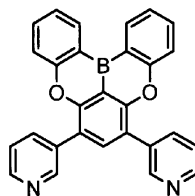


Me (1-2159)

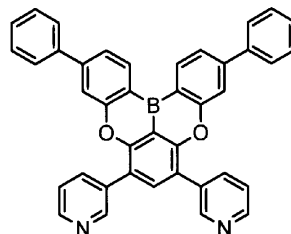


(1-2160)

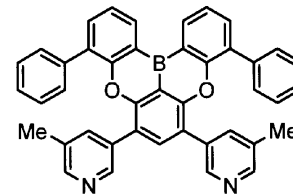
30



(1-2161)



(1-2162)

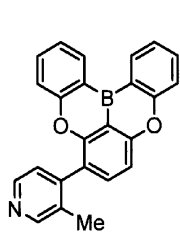


(1-2163)

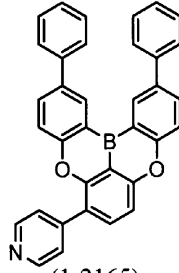
【 0 1 3 7 】

40

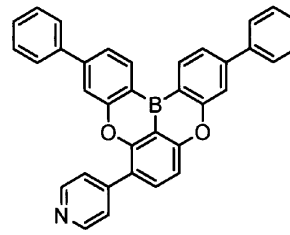
【化 8 8】



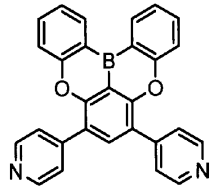
(1-2164)



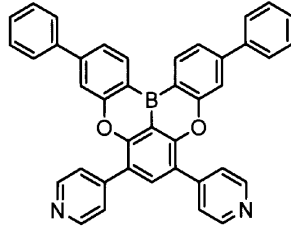
(1-2165)



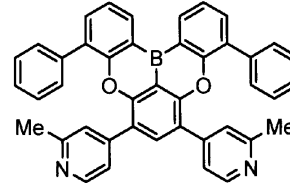
(1-2166)



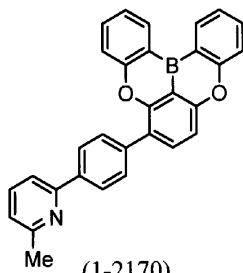
(1-2167)



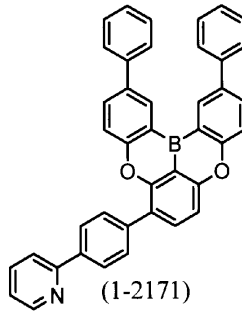
(1-2168)



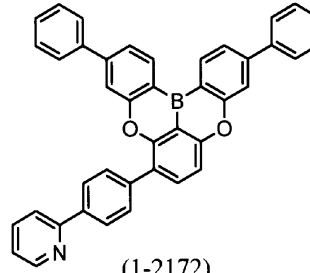
(1-2169)



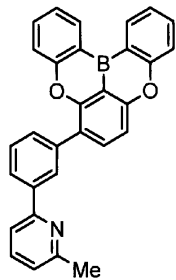
(1-2170)



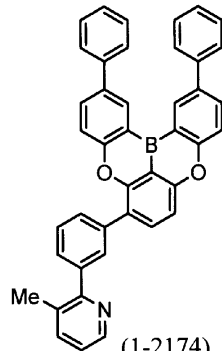
(1-2171)



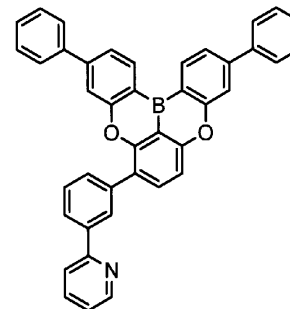
(1-2172)



(1-2173)



(1-2174)



(1-2175)

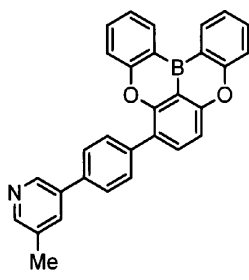
【 0 1 3 8 】

10

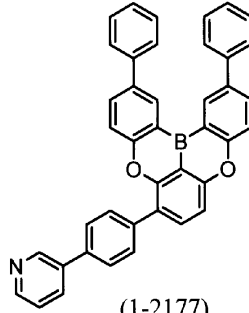
20

30

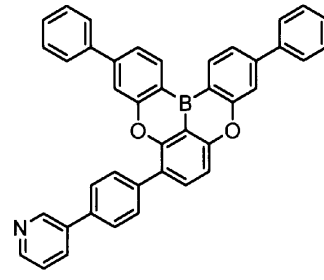
【化 8 9】



(1-2176)

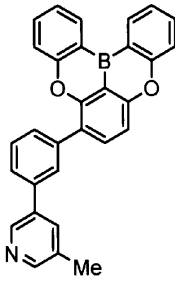


(1-2177)

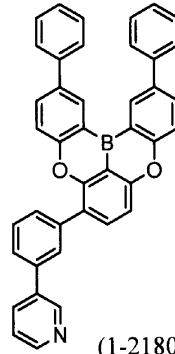


(1-2178)

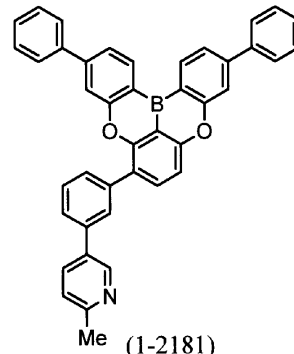
10



(1-2179)

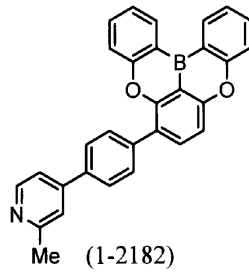


(1-2180)

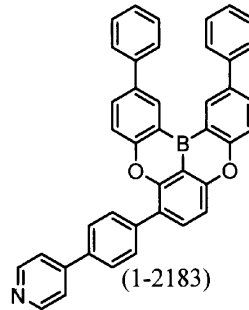


(1-2181)

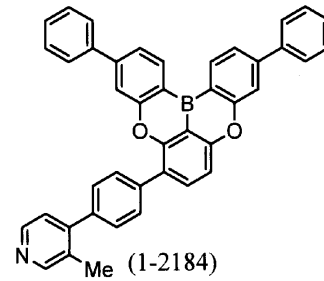
20



(1-2182)

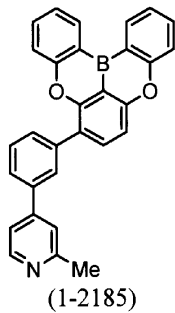


(1-2183)

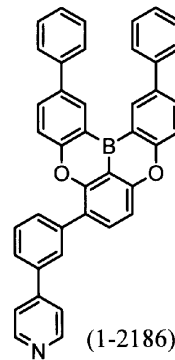


(1-2184)

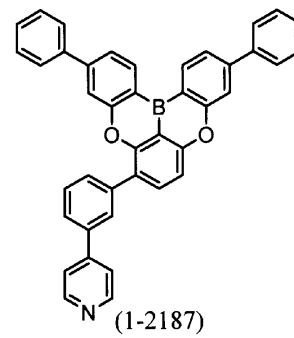
30



(1-2185)



(1-2186)

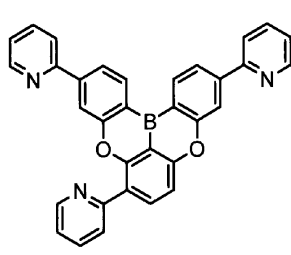


(1-2187)

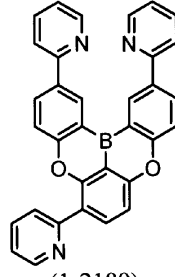
【 0 1 3 9 】

40

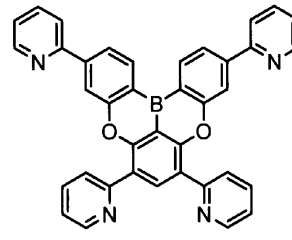
【化90】



(1-2188)

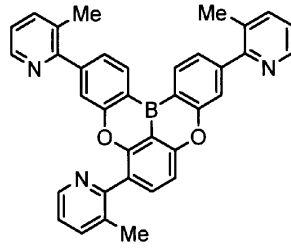


(1-2189)

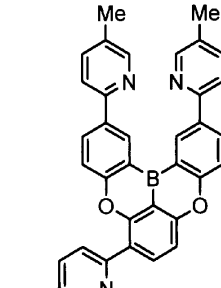


(1-2190)

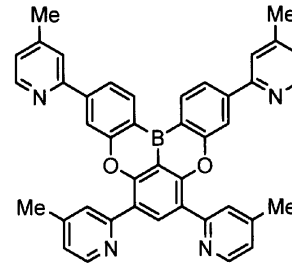
10



(1-2191)

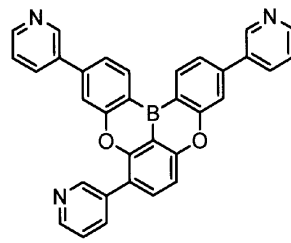


(1-2192)

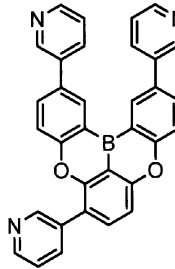


(1-2193)

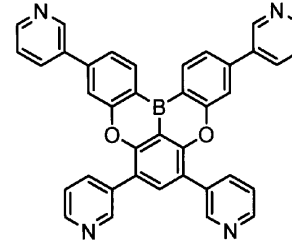
20



(1-2194)

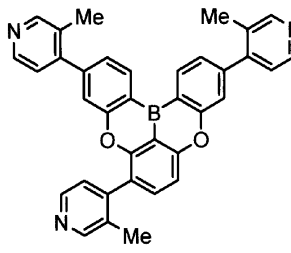


(1-2195)

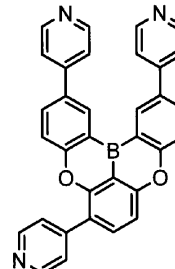


(1-2196)

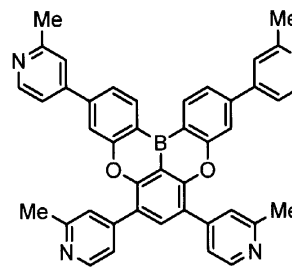
30



(1-2197)



(1-2198)

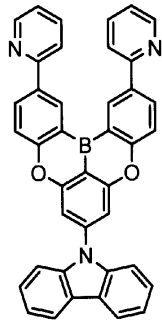


(1-2199)

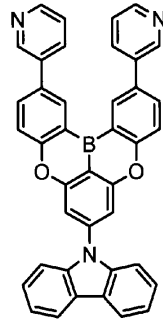
【0140】

40

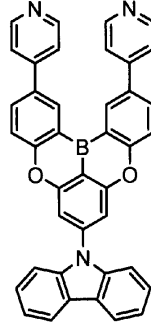
【化 9 1】



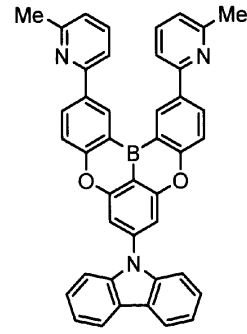
(1-2201)



(1-2202)

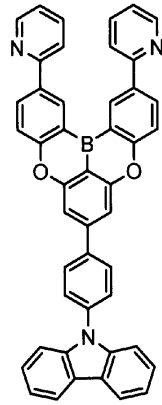


(1-2203)

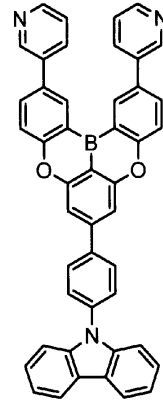


(1-2204)

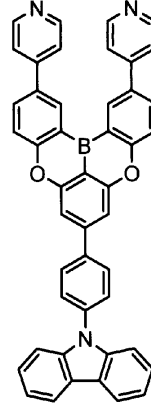
10



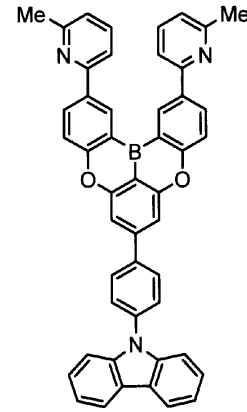
(1-2205)



(1-2206)

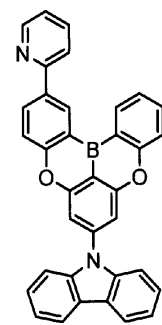


(1-2207)

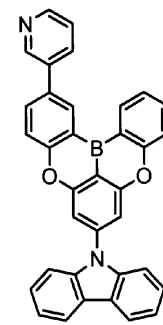


(1-2208)

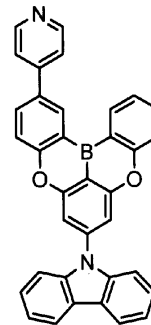
20



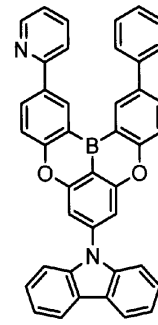
(1-2209)



(1-2210)



(1-2211)

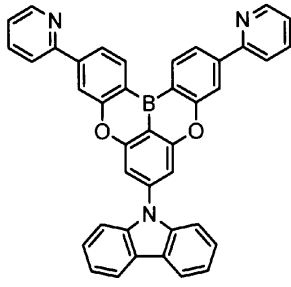


(1-2212)

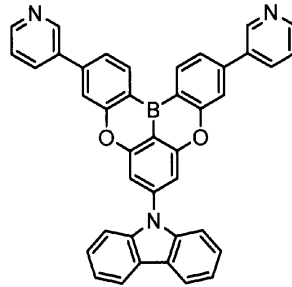
30

【 0 1 4 1 】

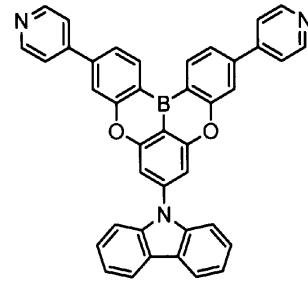
【化92】



(1-2213)

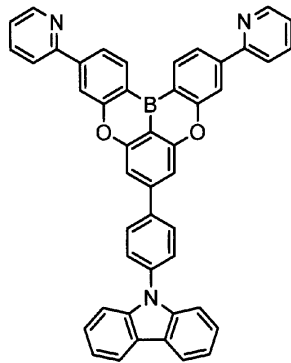


(1-2214)

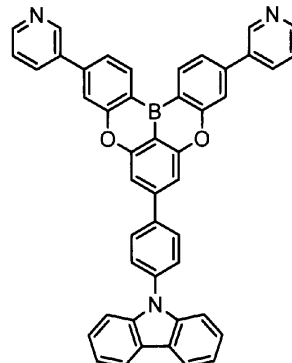


(1-2215)

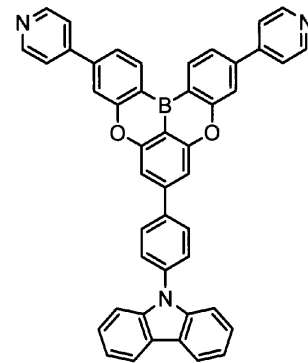
10



(1-2216)

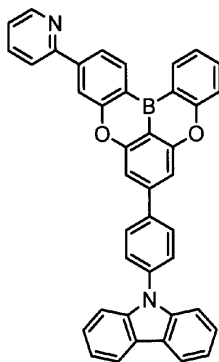


(1-2217)

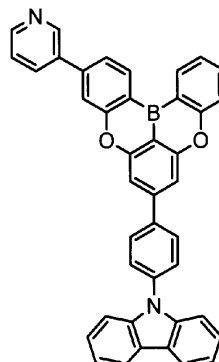


(1-2218)

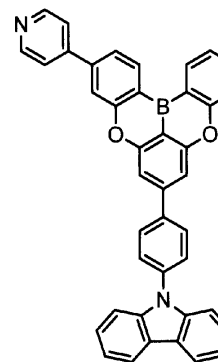
20



(1-2219)



(1-2220)

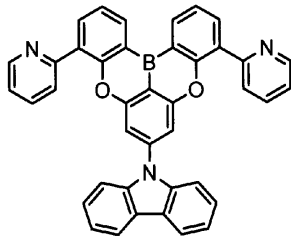


(1-2221)

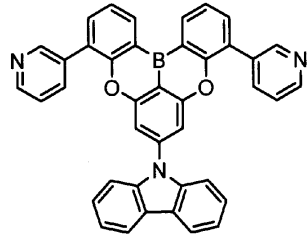
30

【0142】

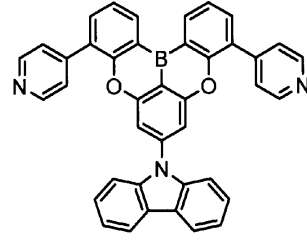
【化 9 3】



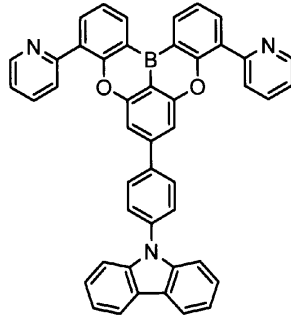
(1-2222)



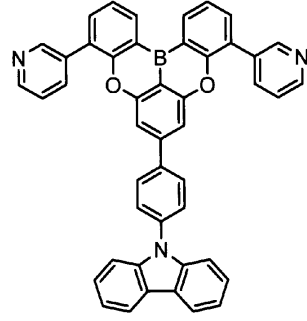
(1-2223)



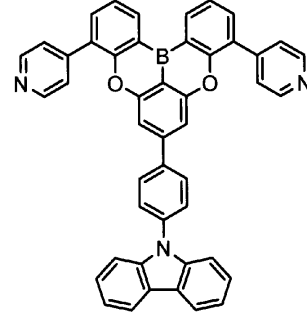
(1-2224)



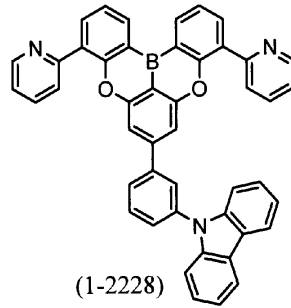
(1-2225)



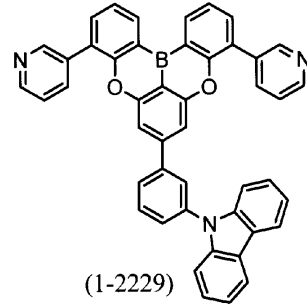
(1-2226)



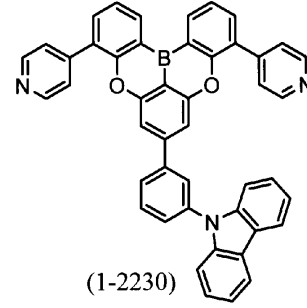
(1-2227)



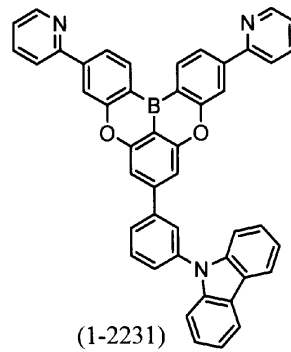
(1-2228)



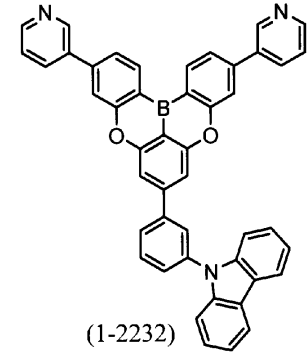
(1-2229)



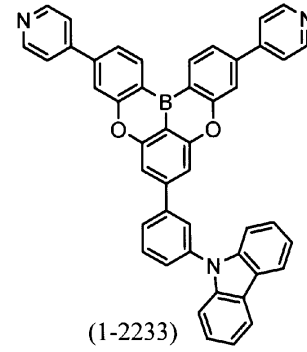
(1-2230)



(1-2231)



(1-2232)



(1-2233)

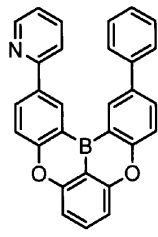
【 0 1 4 3 】

10

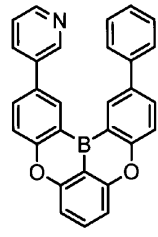
20

30

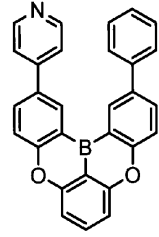
【化 9 4】



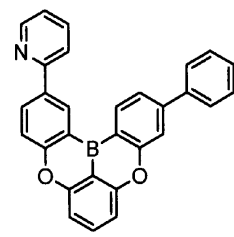
(1-2234)



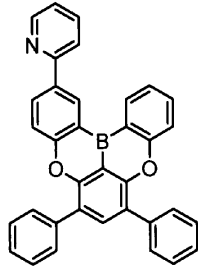
(1-2235)



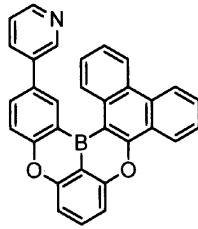
(1-2236)



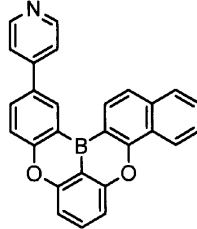
(1-2237)



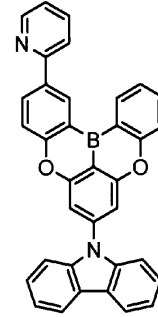
(1-2238)



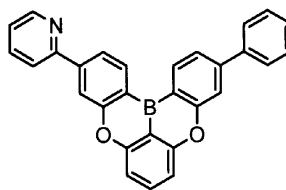
(1-2239)



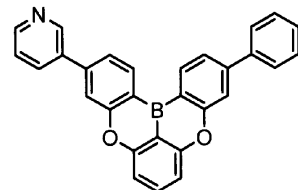
(1-2240)



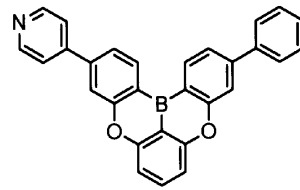
(1-2241)



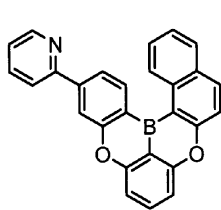
(1-2242)



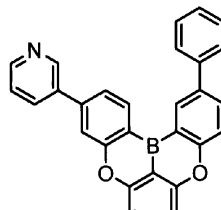
(1-2243)



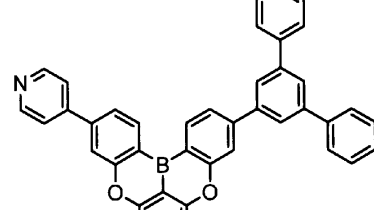
(1-2244)



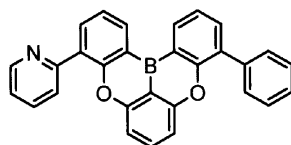
(1-2245)



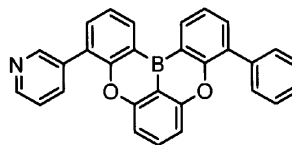
(1-2246)



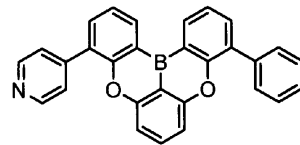
(1-2247)



(1-2248)



(1-2249)



(1-2250)

【 0 1 4 4】

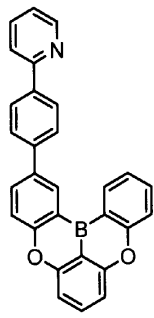
10

20

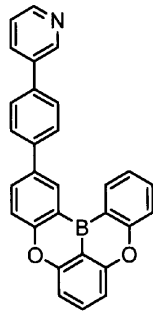
30

40

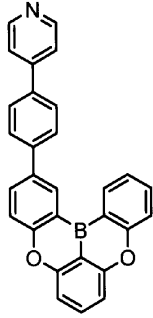
【化 9 5】



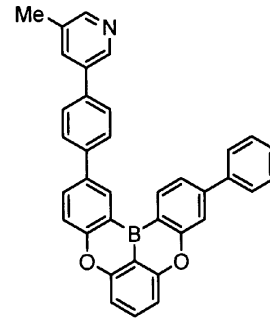
(1-2251)



(1-2252)

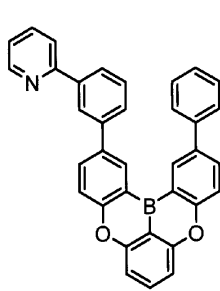


(1-2253)

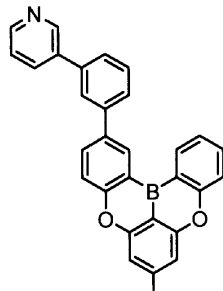


(1-2254)

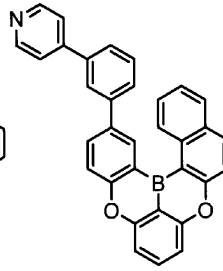
10



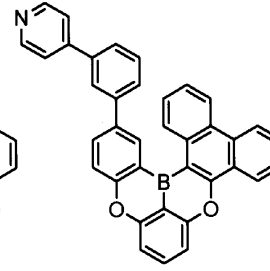
(1-2255)



(1-2256)

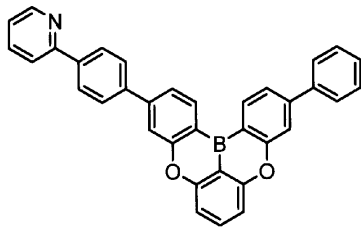


(1-2257)

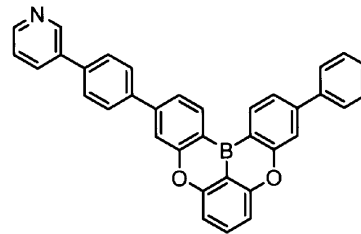


(1-2258)

20

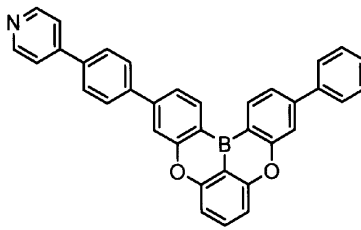


(1-2259)

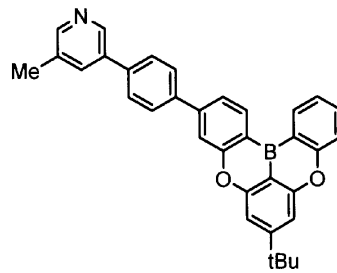


(1-2260)

30



(1-2261)

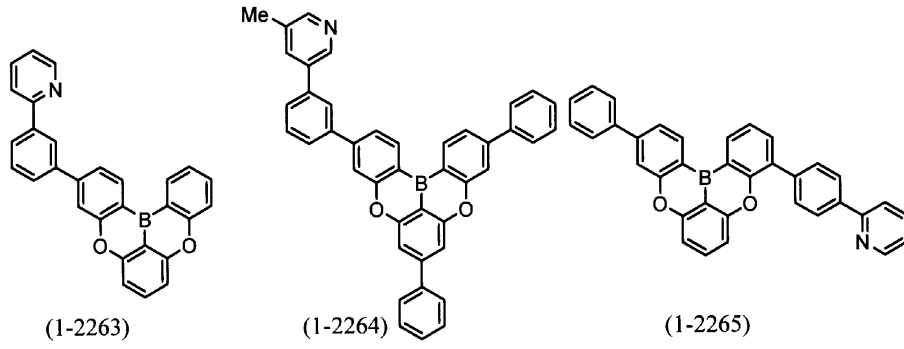


(1-2262)

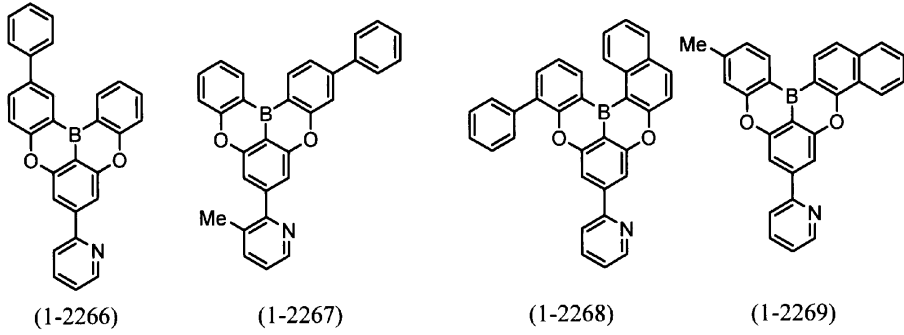
【 0 1 4 5 】

40

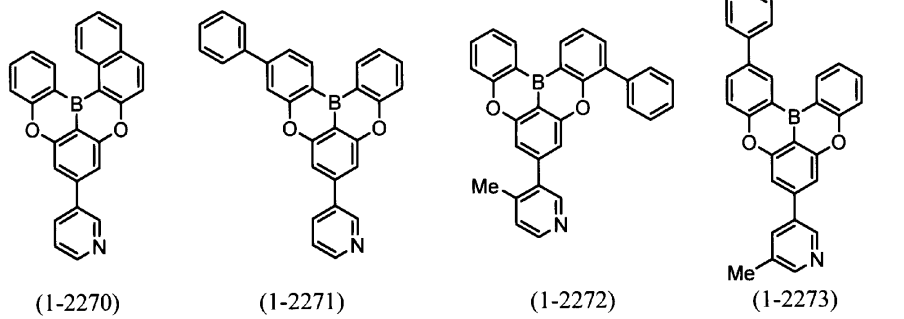
【化 9 6】



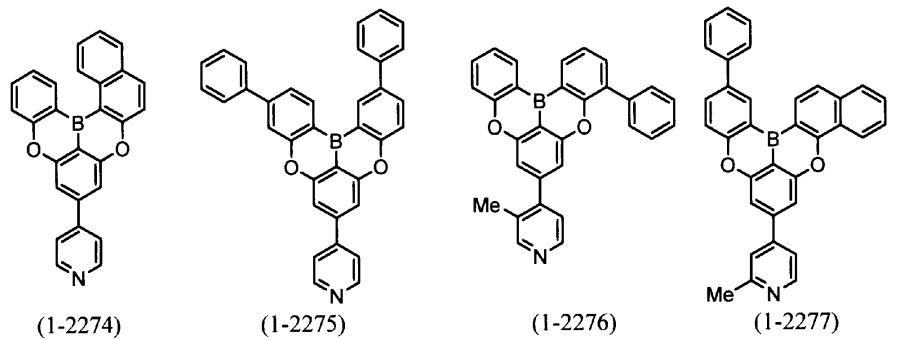
10



20

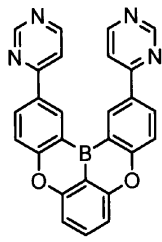


30

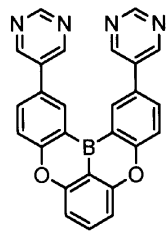


【 0 1 4 6 】

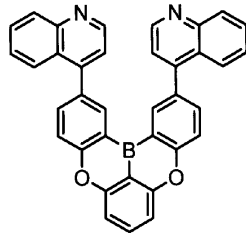
【化 9 7】



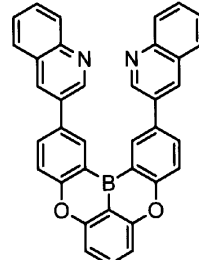
(1-2280)



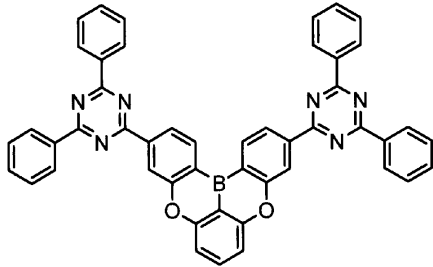
(1-2281)



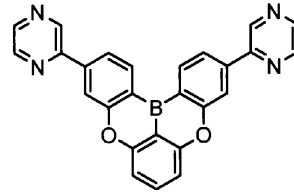
(1-2282)



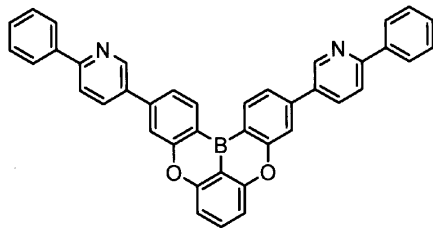
(1-2283)



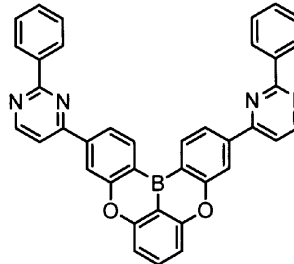
(1-2284)



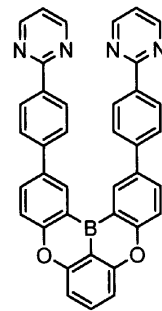
(1-2285)



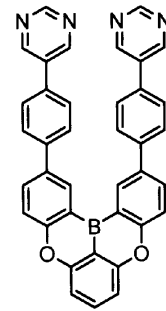
(1-2286)



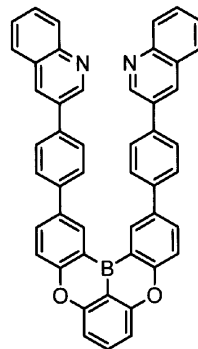
(1-2287)



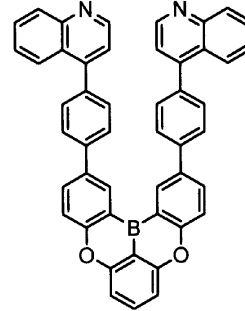
(1-2288)



(1-2289)



(1-2290)



(1-2291)

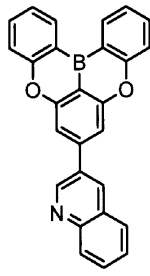
【 0 1 4 7 】

10

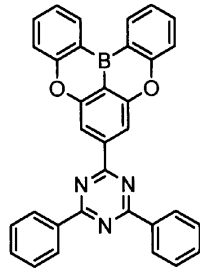
20

30

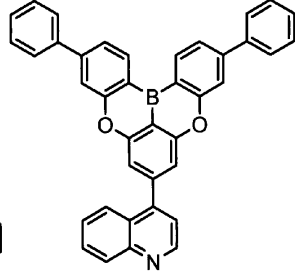
【化 9 8】



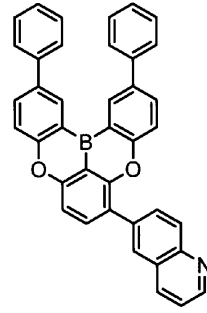
(1-2292)



(1-2293)

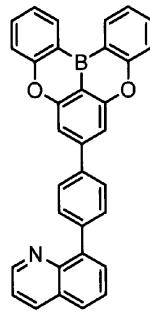


(1-2294)

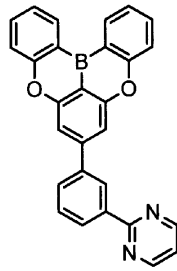


(1-2295)

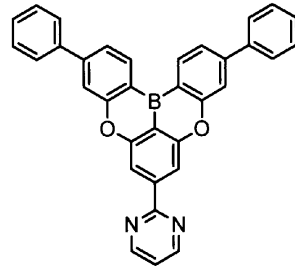
10



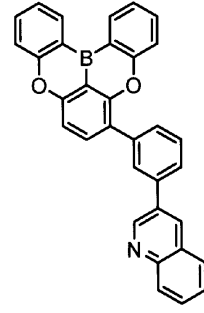
(1-2296)



(1-2297)



(1-2298)

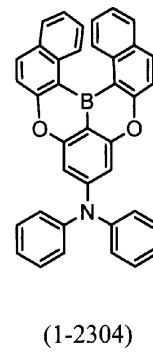
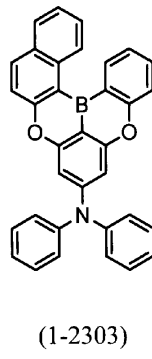
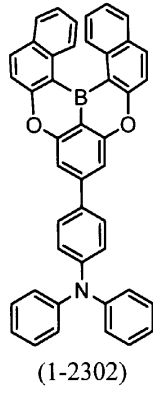
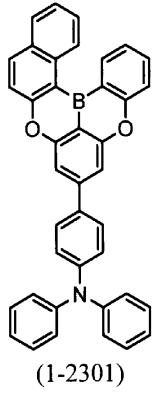


(1-2299)

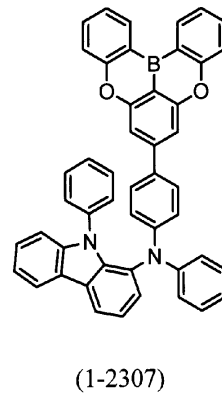
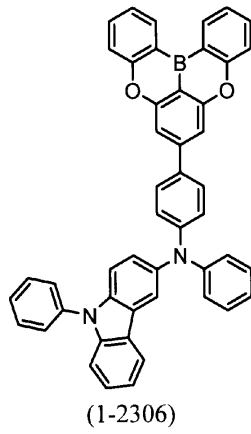
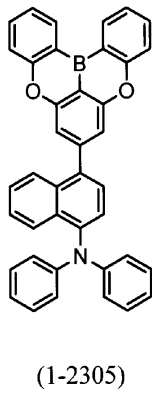
20

【 0 1 4 8】

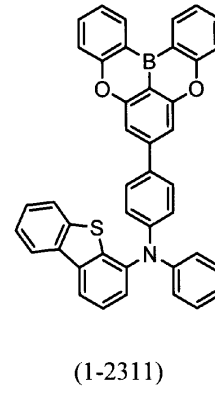
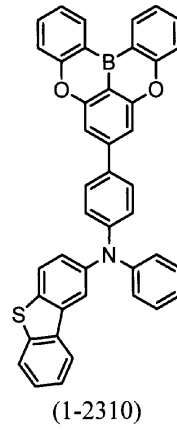
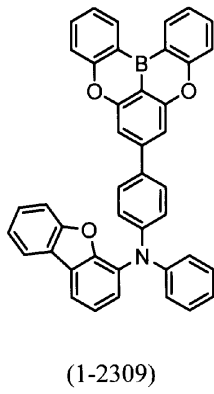
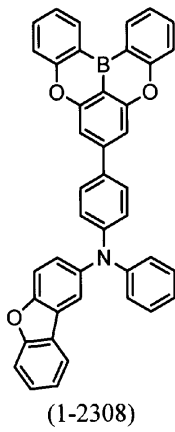
【化 9 9】



10



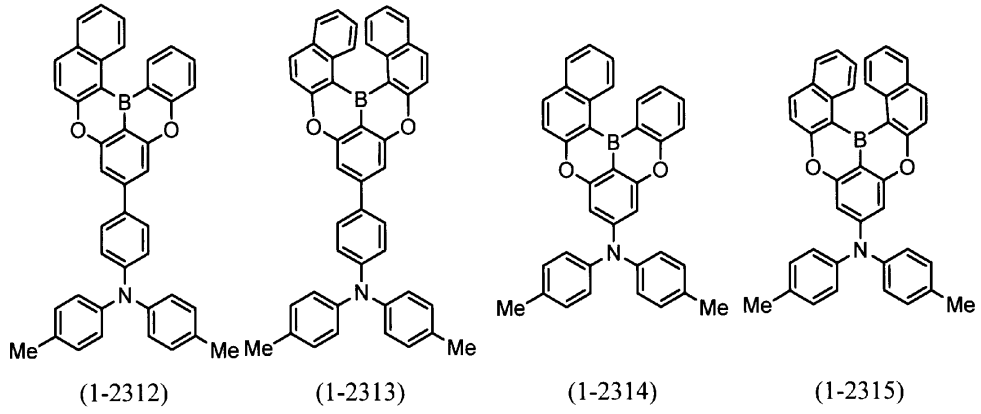
20



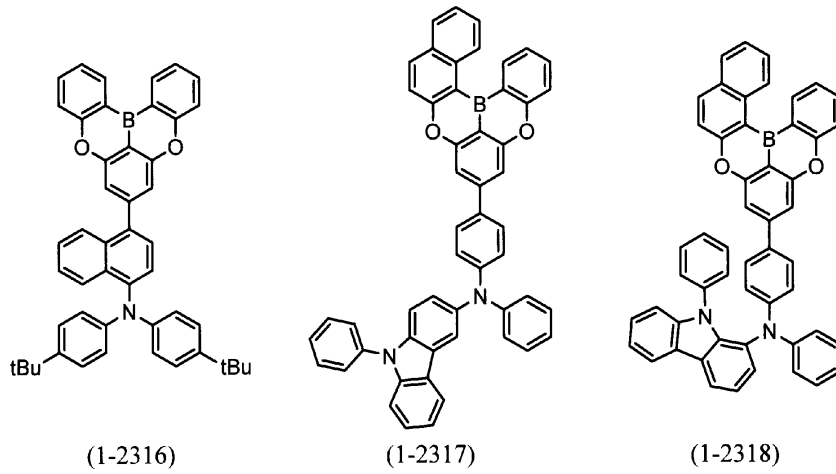
30

【 0 1 4 9 】

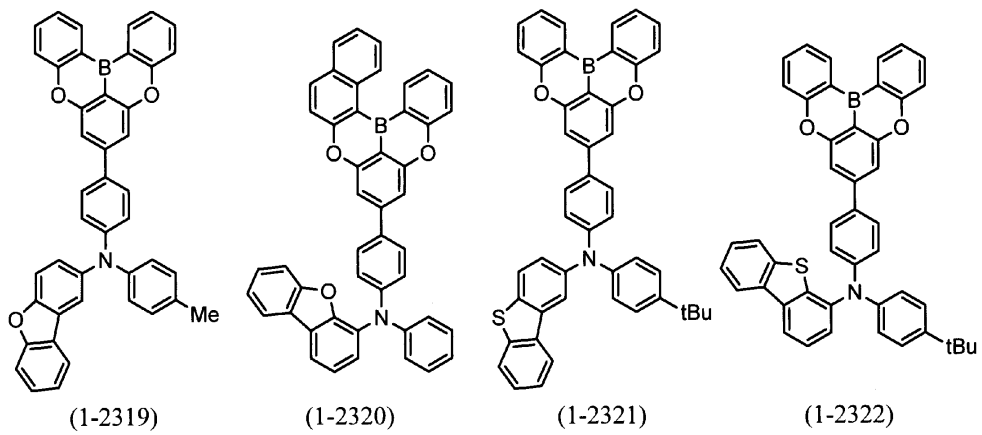
【化100】



10



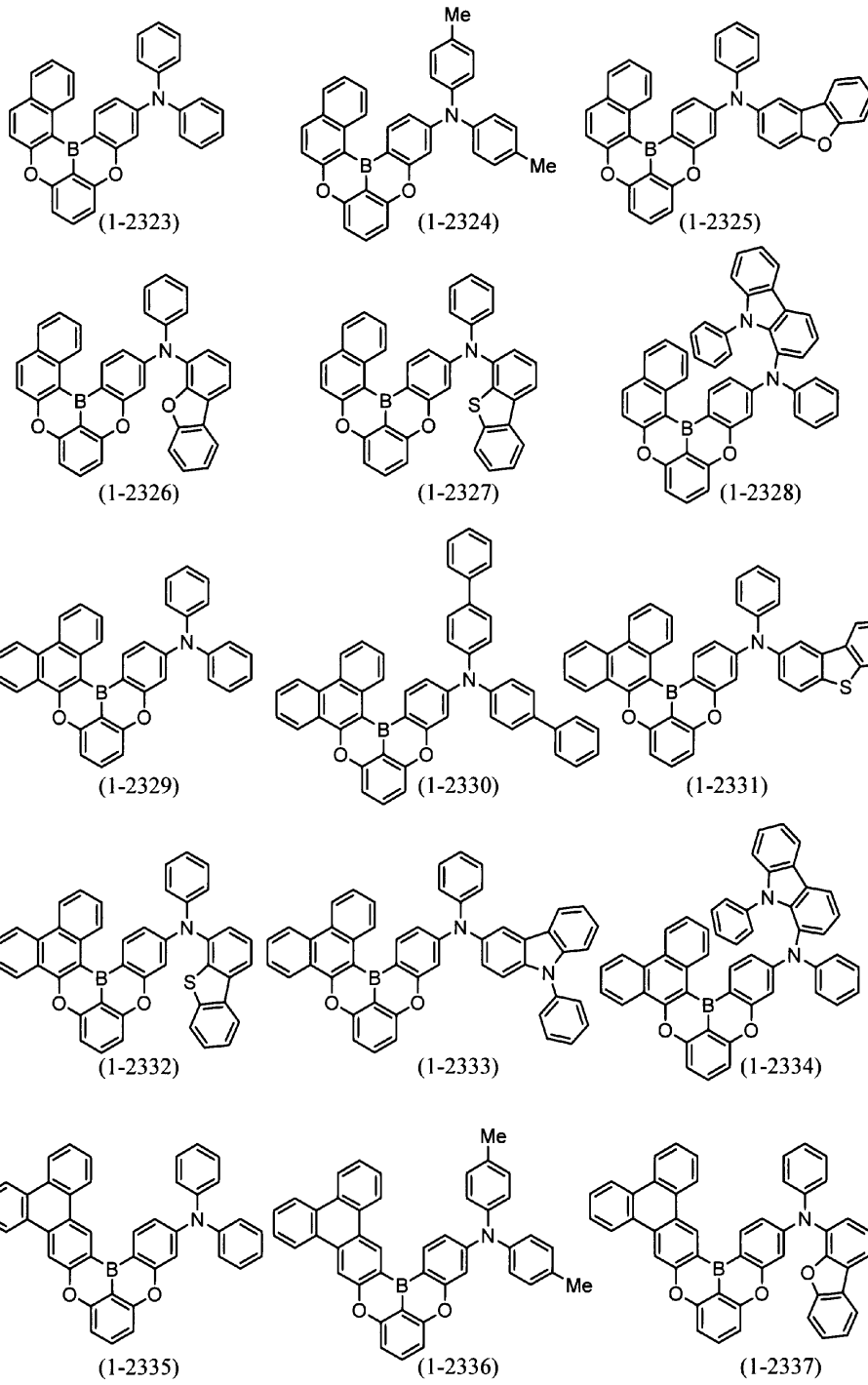
20



30

【0150】

【化 1 0 1】



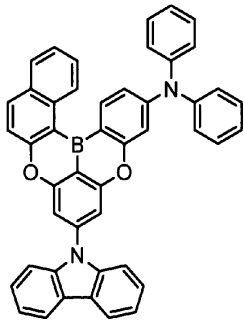
10

20

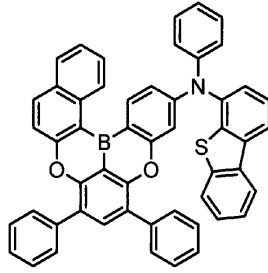
30

【 0 1 5 1】

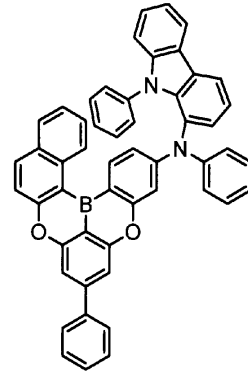
【化 1 0 2】



(1-2338)

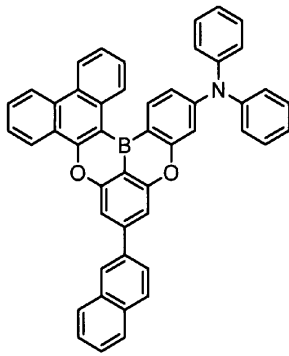


(1-2339)

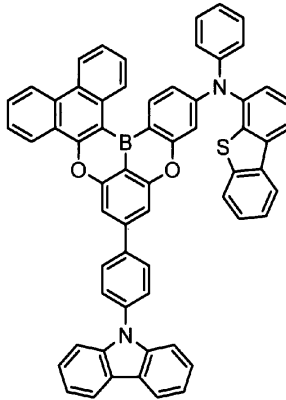


(1-2340)

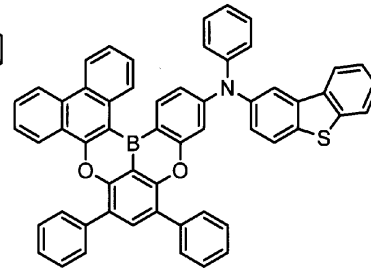
10



(1-2341)

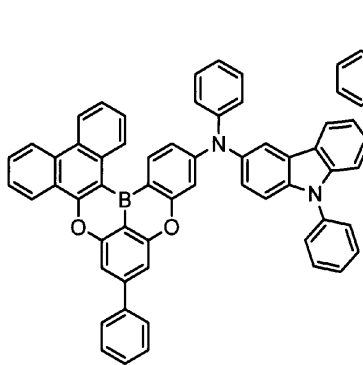


(1-2342)

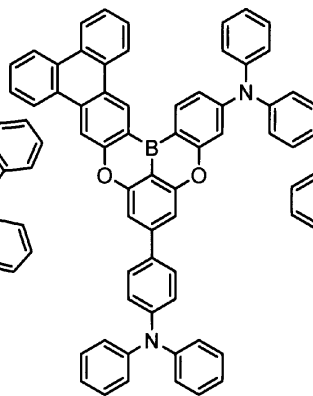


(1-2343)

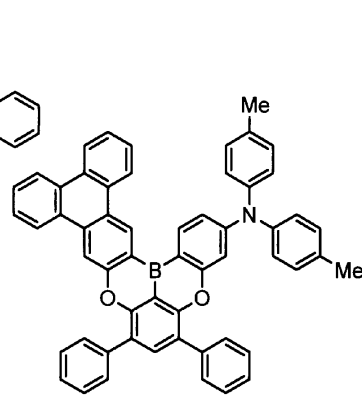
20



(1-2344)



(1-2345)

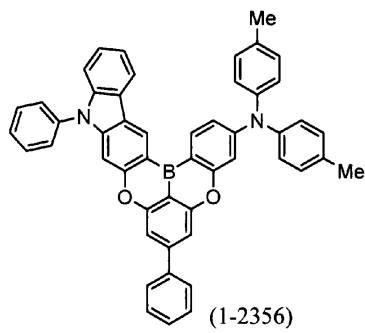
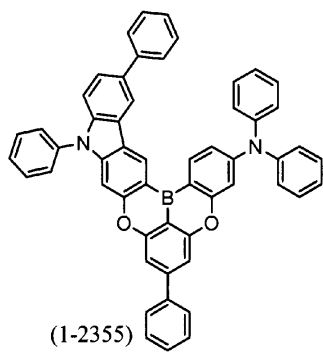
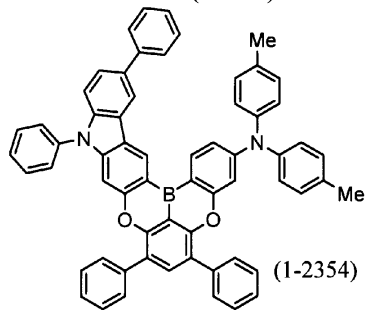
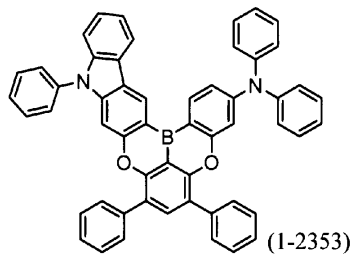
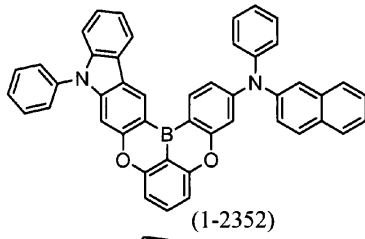
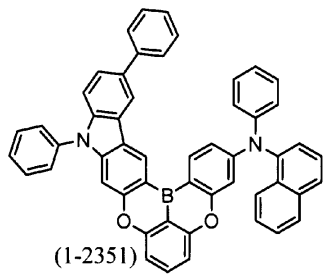
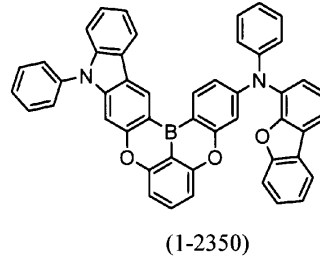
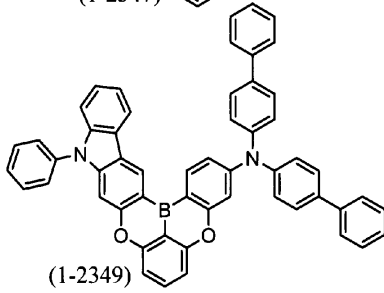
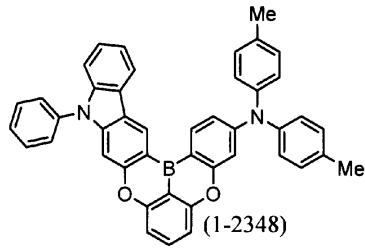
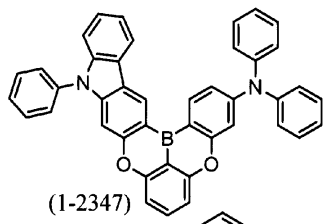


(1-2346)

30

【 0 1 5 2】

【化 1 0 3】



【 0 1 5 3】

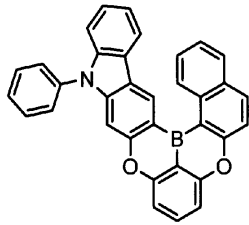
10

20

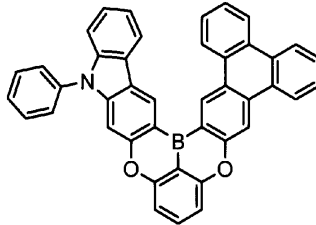
30

40

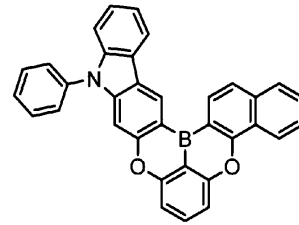
【化 1 0 4】



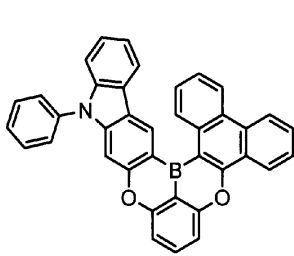
(1-2357)



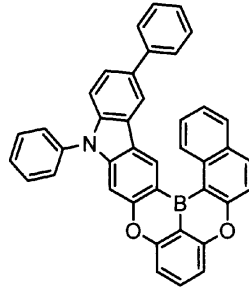
(1-2358)



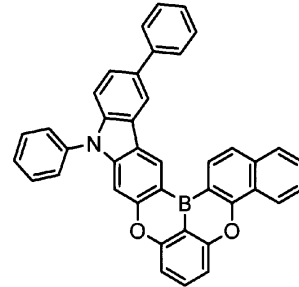
(1-2359)



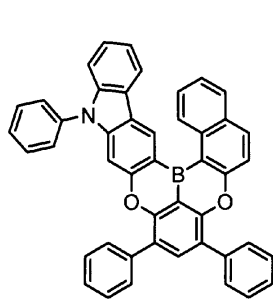
(1-2360)



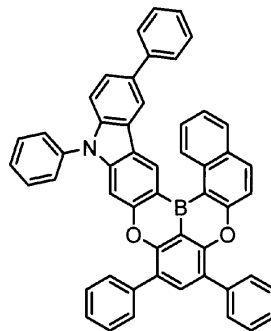
(1-2361)



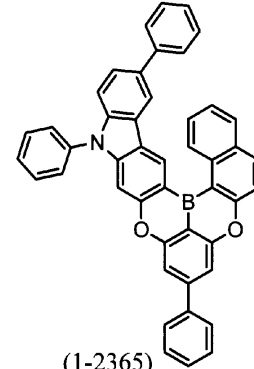
(1-2362)



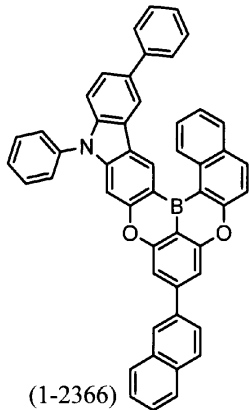
(1-2363)



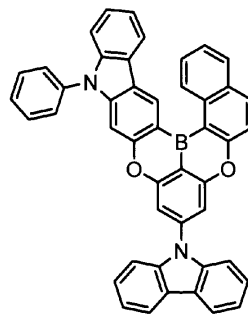
(1-2364)



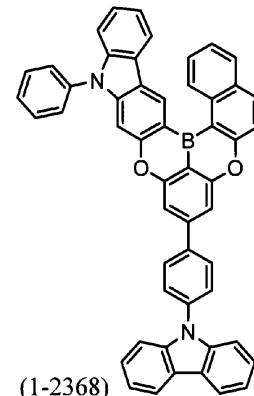
(1-2365)



(1-2366)



(1-2367)



(1-2368)

【 0 1 5 4】

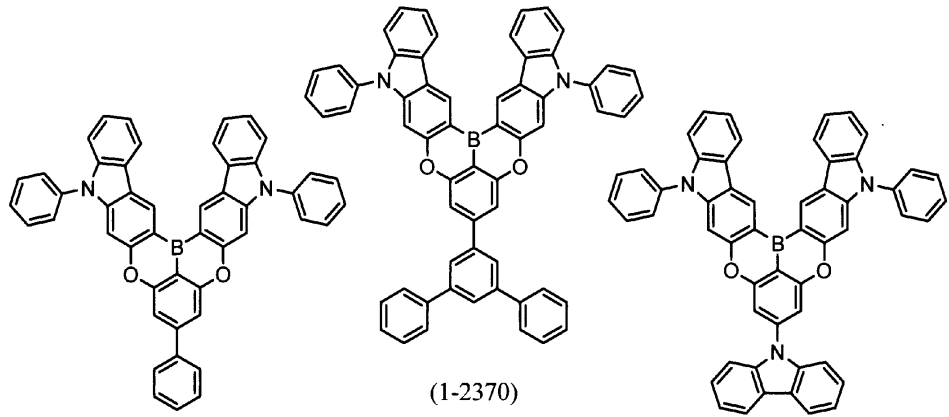
10

20

30

40

【化 1 0 5】

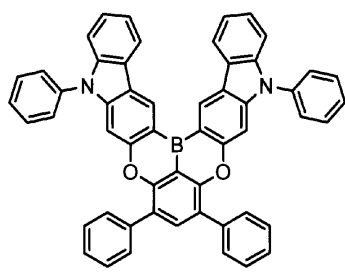


(1-2369)

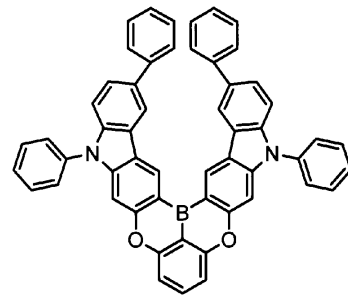
(1-2370)

(1-2371)

10

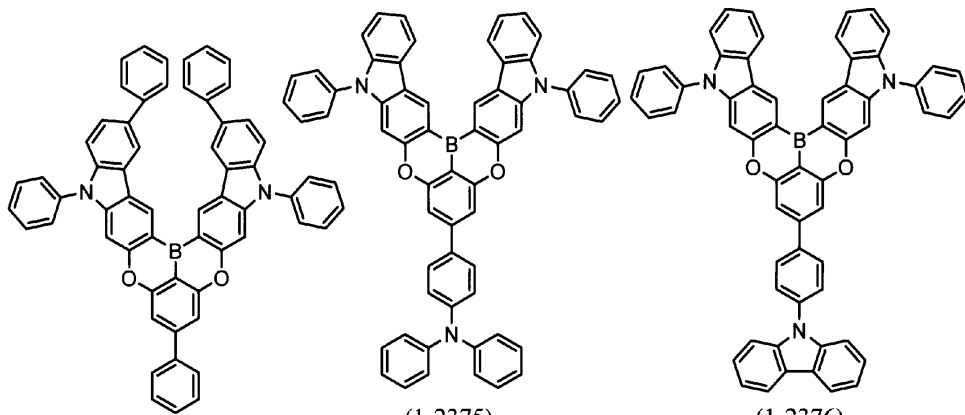


(1-2372)



(1-2373)

20



(1-2374)

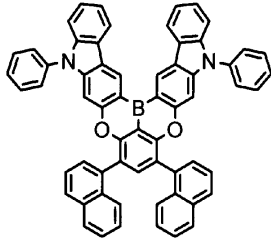
(1-2375)

(1-2376)

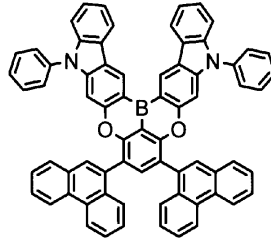
30

【 0 1 5 5】

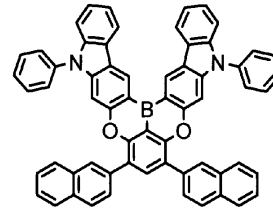
【化 1 0 6】



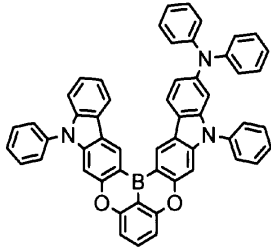
(1-2377)



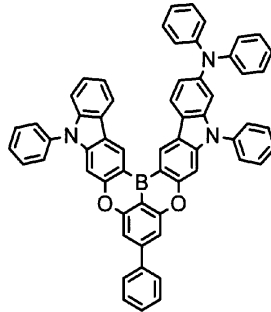
(1-2378)



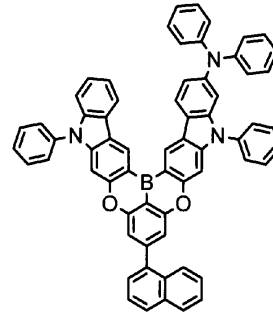
(1-2379)



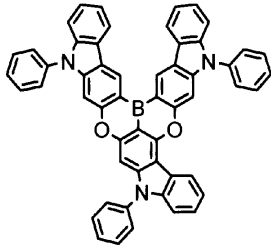
(1-2380)



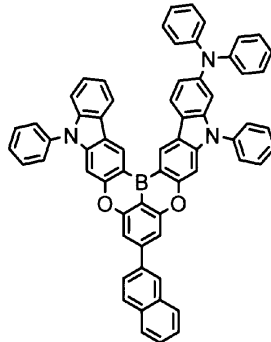
(1-2381)



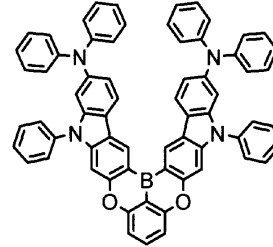
(1-2382)



(1-2383)



(1-2384)



(1-2385)

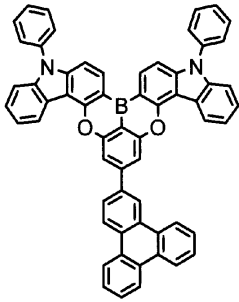
10

20

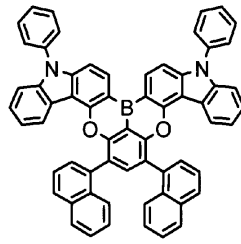
30

【 0 1 5 6】

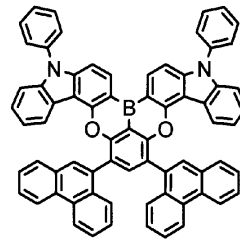
【化 1 0 7】



(1-2386)

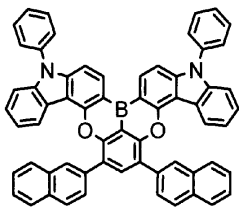


(1-2387)

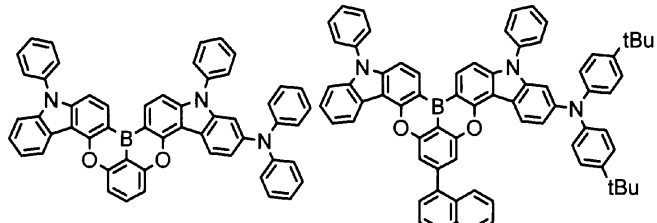


(1-2388)

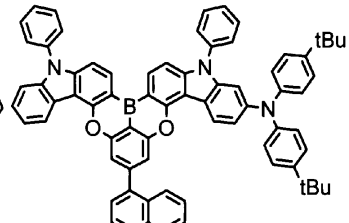
10



(1-2389)

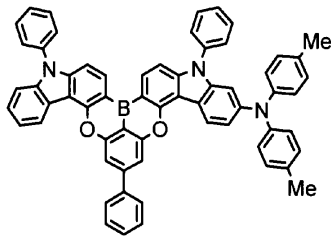


(1-2390)

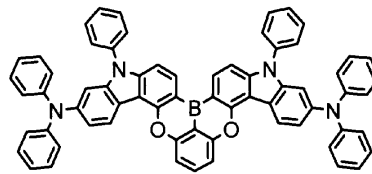


(1-2391)

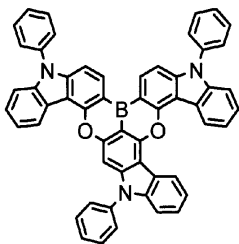
20



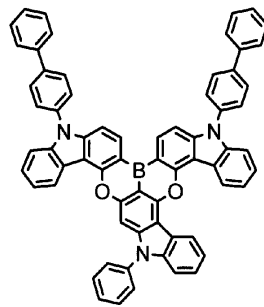
(1-2392)



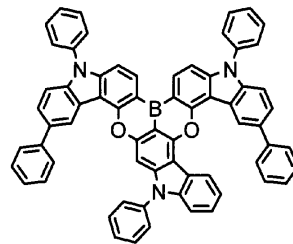
(1-2393)



(1-2394)



(1-2395)



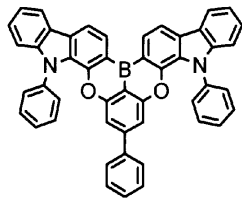
(1-2396)

30

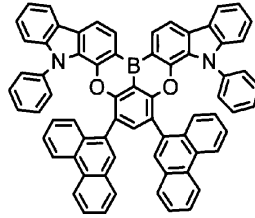
【 0 1 5 7】

40

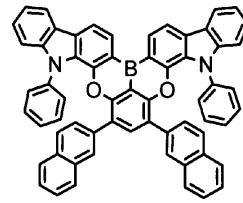
【化 1 0 8】



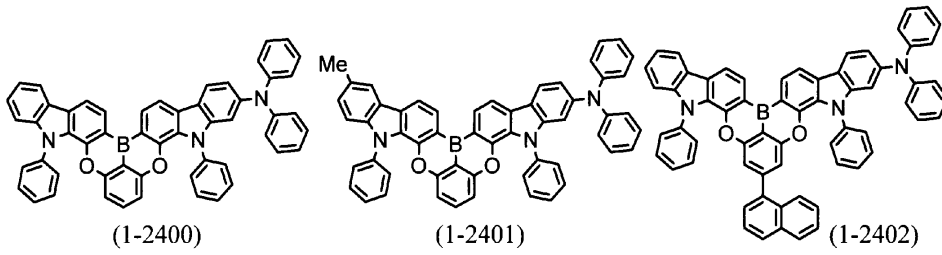
(1-2397)



(1-2398)



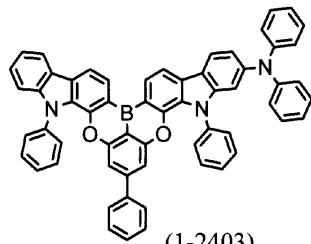
(1-2399)



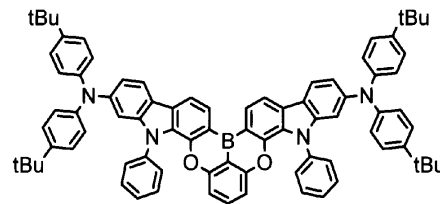
(1-2400)

(1-2401)

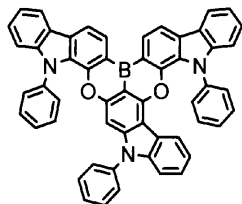
(1-2402)



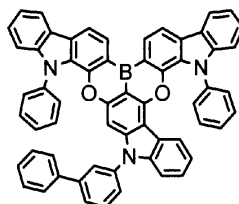
(1-2403)



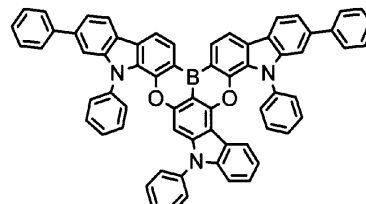
(1-2404)



(1-2405)



(1-2406)



(1-2407)

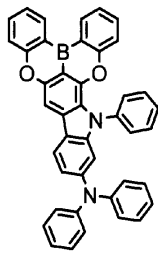
【 0 1 5 8】

10

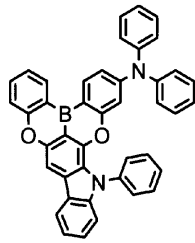
20

30

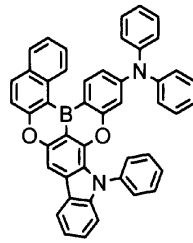
【化 1 0 9】



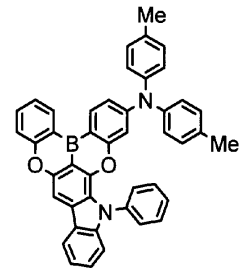
(1-2411)



(1-2412)

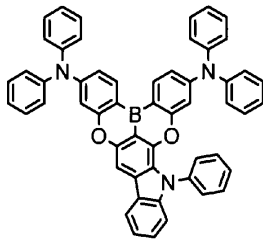


(1-2413)

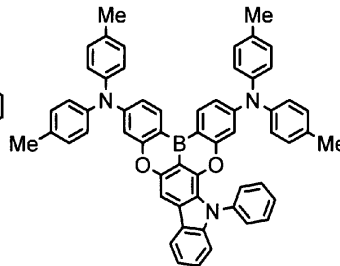


(1-2414)

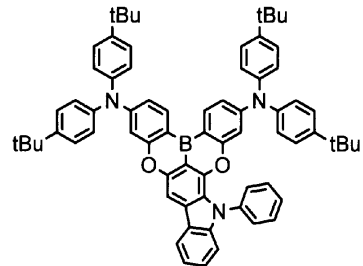
10



(1-2415)

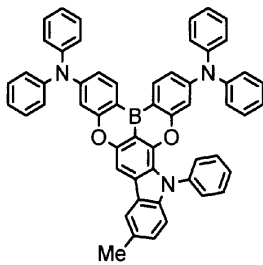


(1-2416)

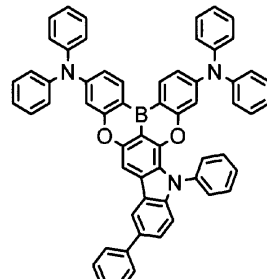


(1-2417)

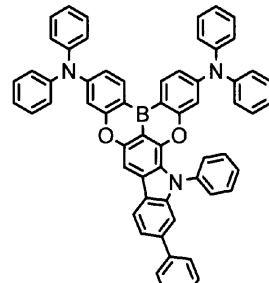
20



(1-2418)

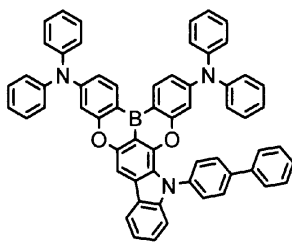


(1-2419)

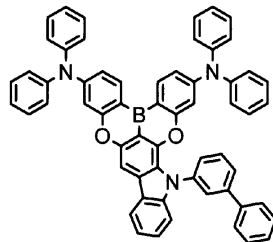


(1-2420)

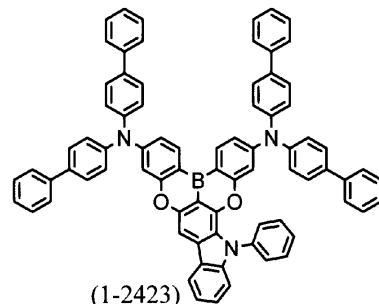
30



(1-2421)



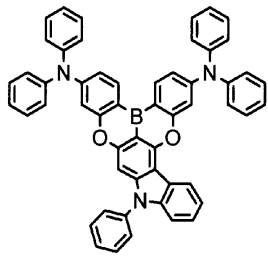
(1-2422)



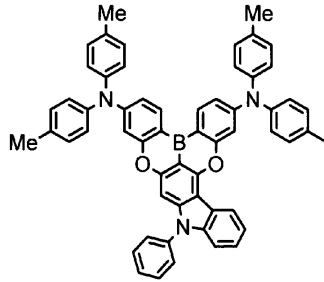
(1-2423)

【 0 1 5 9】

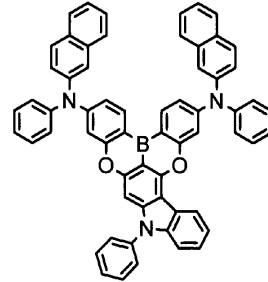
【化 1 1 0】



(1-2424)

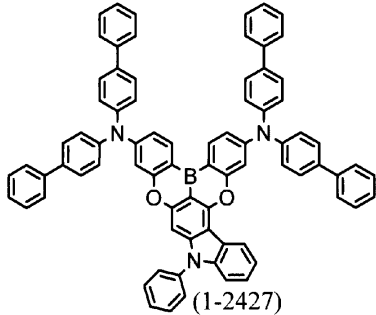


(1-2425)

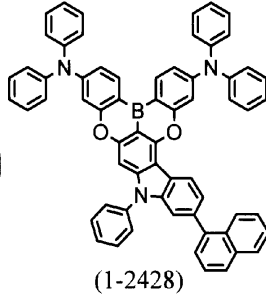


(1-2426)

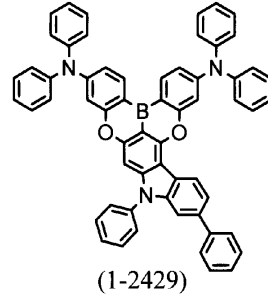
10



(1-2427)

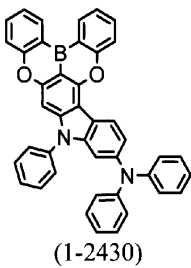


(1-2428)

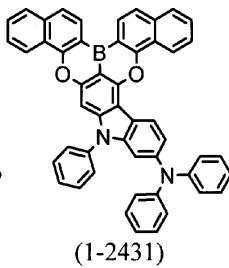


(1-2429)

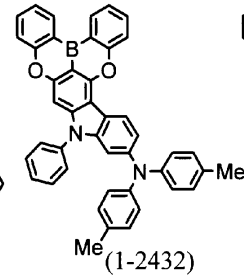
20



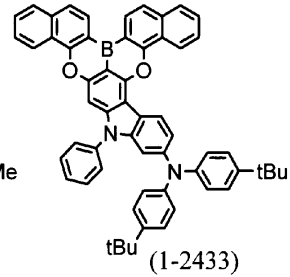
(1-2430)



(1-2431)

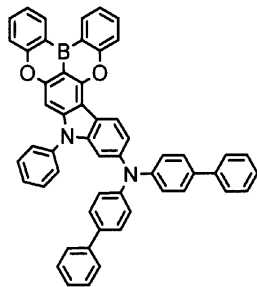


(1-2432)

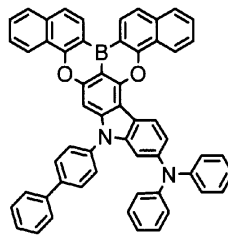


(1-2433)

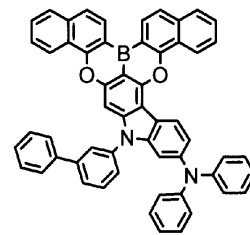
30



(1-2434)



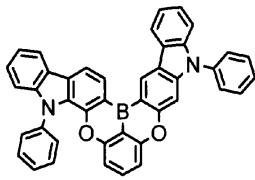
(1-2435)



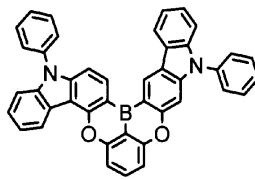
(1-2436)

【 0 1 6 0】

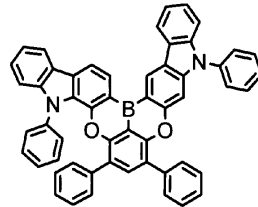
【化 1 1 1】



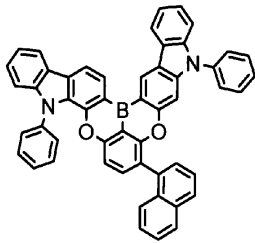
(1-2441)



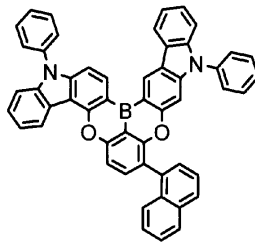
(1-2442)



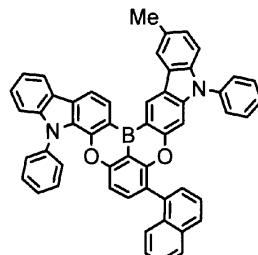
(1-2443)



(1-2444)

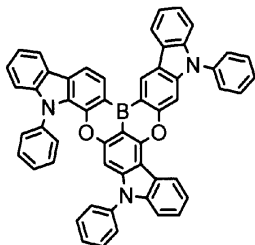


(1-2445)

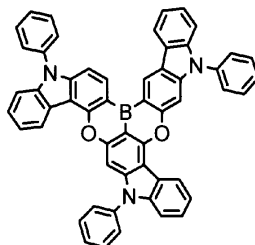


(1-2446)

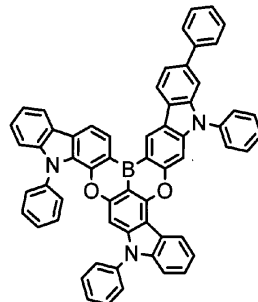
10



(1-2447)

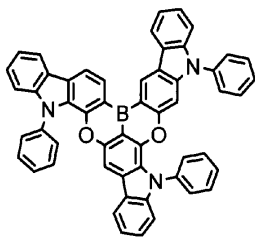


(1-2448)

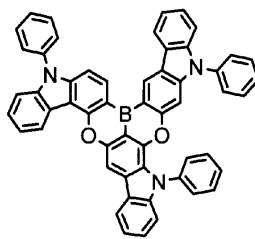


(1-2449)

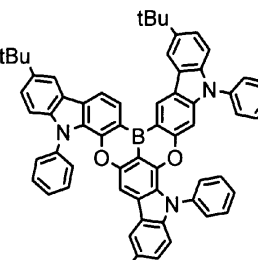
20



(1-2450)



(1-2451)

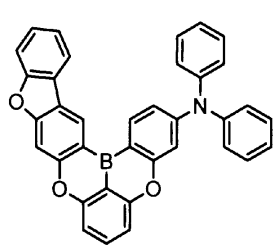


(1-2452)

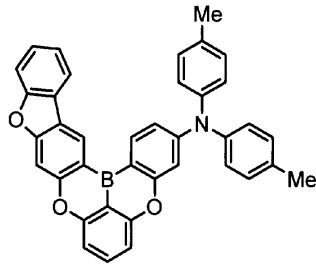
30

【 0 1 6 1】

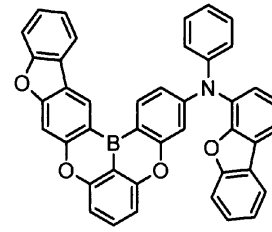
【化 1 1 2】



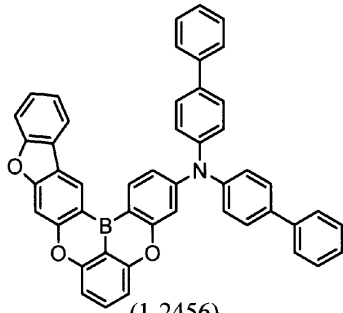
(1-2453)



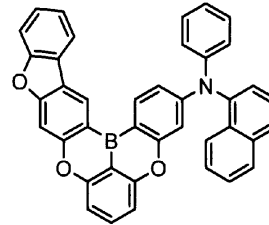
(1-2454)



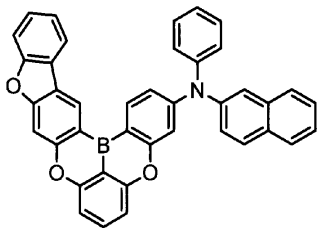
(1-2455)



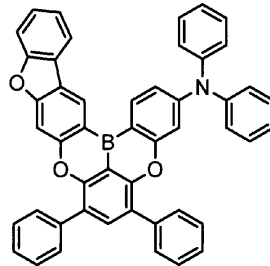
(1-2456)



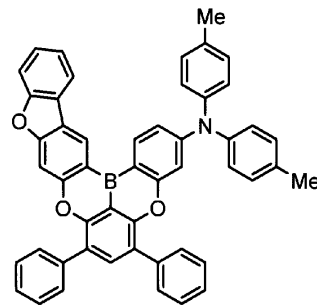
(1-2457)



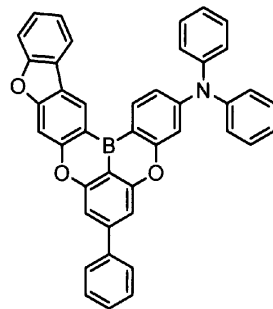
(1-2458)



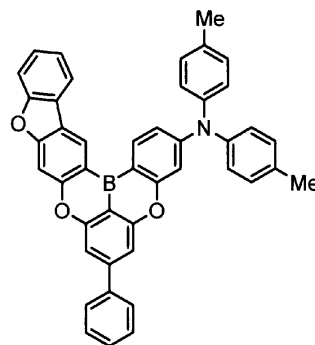
(1-2459)



(1-2460)



(1-2461)



(1-2462)

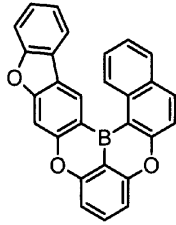
【 0 1 6 2 】

10

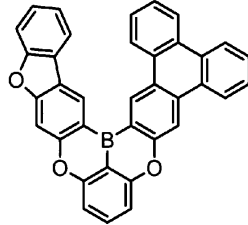
20

30

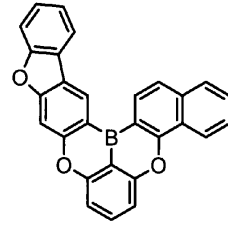
【化 1 1 3】



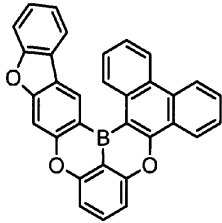
(1-2463)



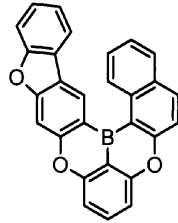
(1-2464)



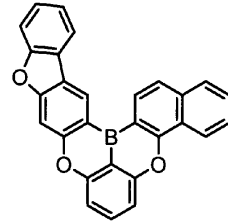
(1-2465)



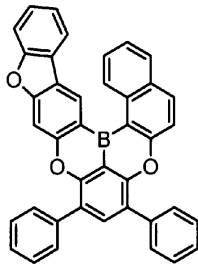
(1-2466)



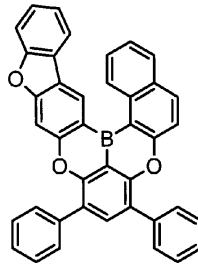
(1-2467)



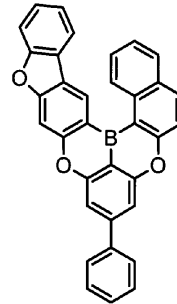
(1-2468)



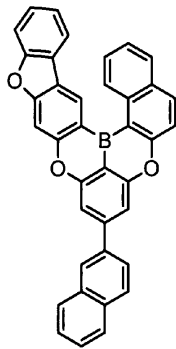
(1-2469)



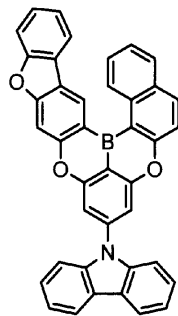
(1-2470)



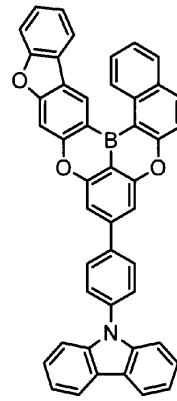
(1-2471)



(1-2472)



(1-2473)



(1-2474)

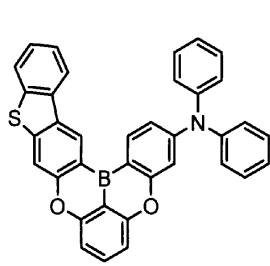
10

20

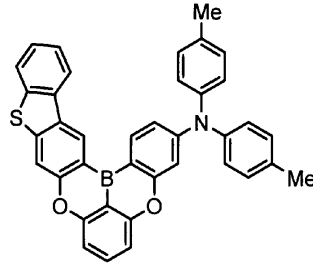
30

【 0 1 6 3 】

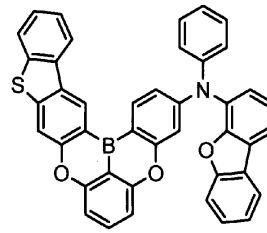
【化 1 1 4】



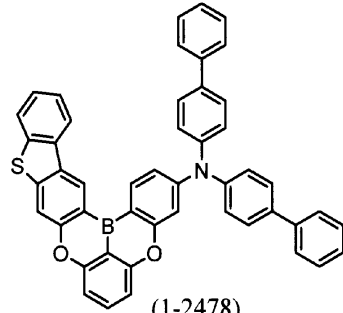
(1-2475)



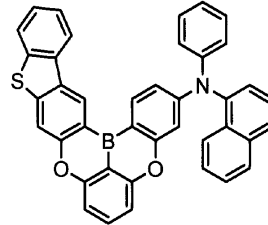
(1-2476)



(1-2477)

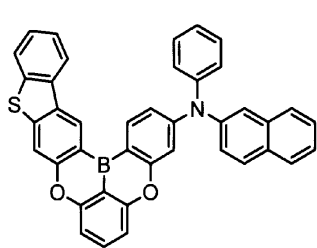


(1-2478)

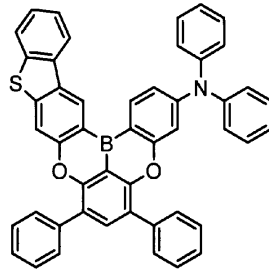


(1-2479)

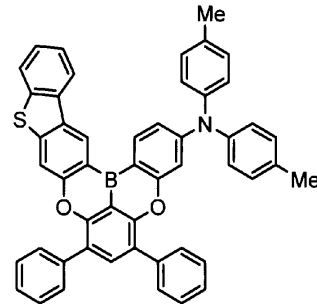
10



(1-2480)

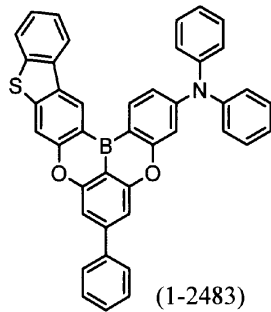


(1-2481)

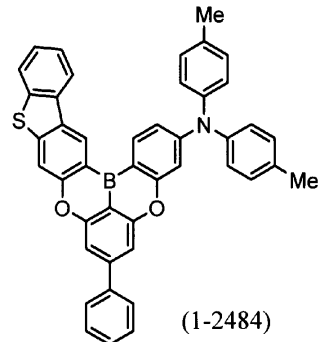


(1-2482)

20



(1-2483)

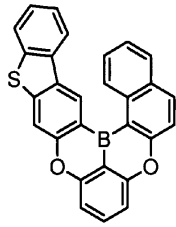


(1-2484)

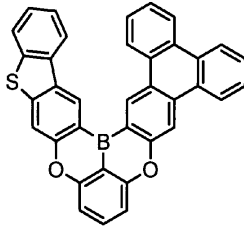
30

【 0 1 6 4】

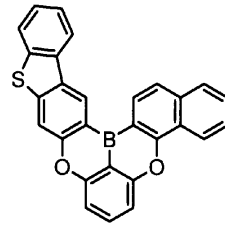
【化 1 1 5】



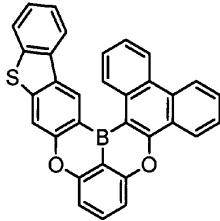
(1-2485)



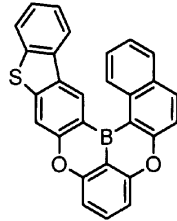
(1-2486)



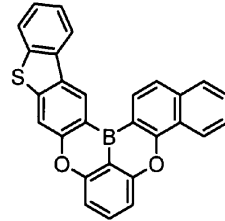
(1-2487)



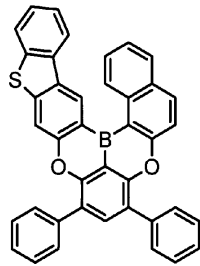
(1-2488)



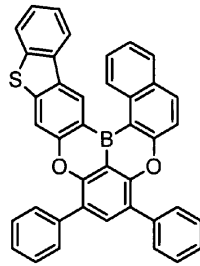
(1-2489)



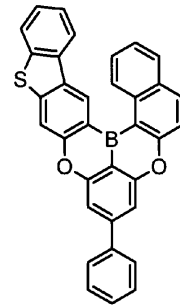
(1-2490)



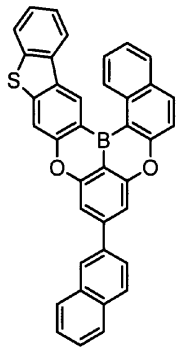
(1-2491)



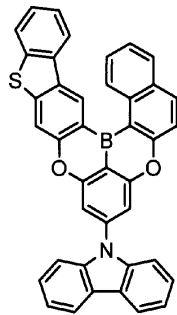
(1-2492)



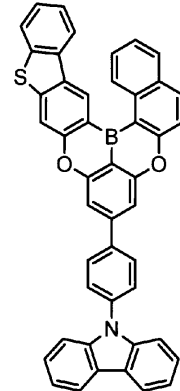
(1-2493)



(1-2494)



(1-2495)



(1-2496)

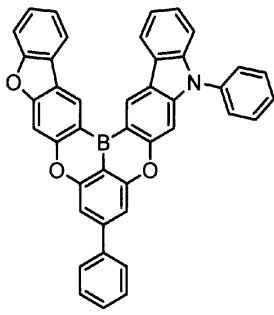
10

20

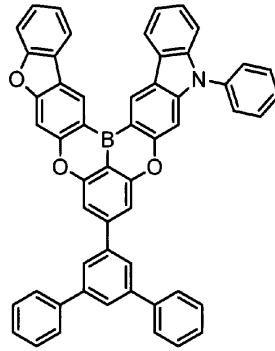
30

【 0 1 6 5 】

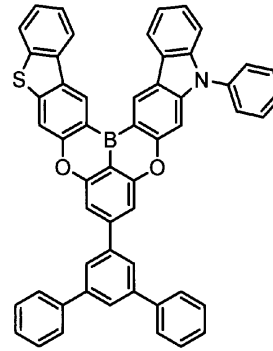
【化 1 1 6】



(1-2497)

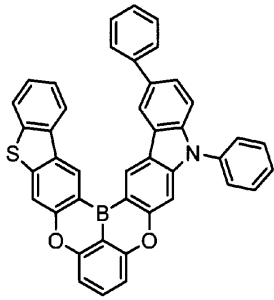


(1-2498)

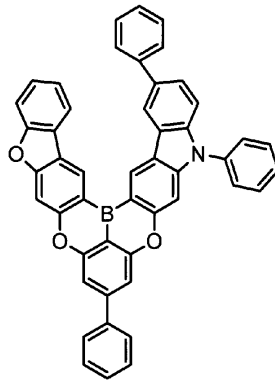


(1-2499)

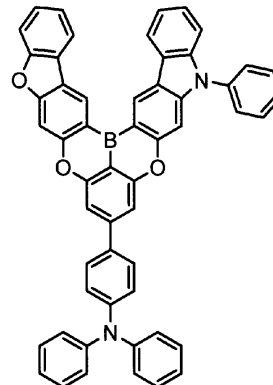
10



(1-2500)

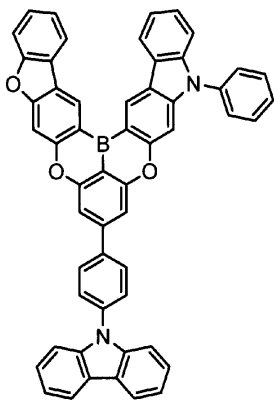


(1-2501)

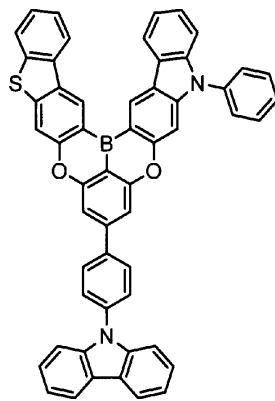


(1-2502)

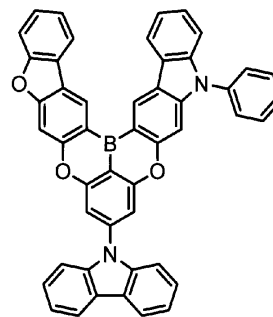
20



(1-2503)



(1-2504)

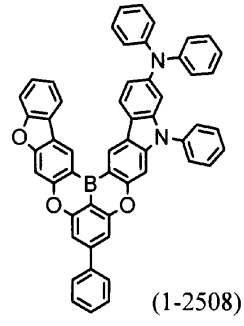
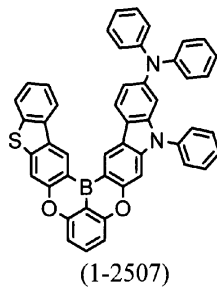
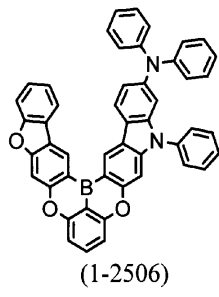


(1-2505)

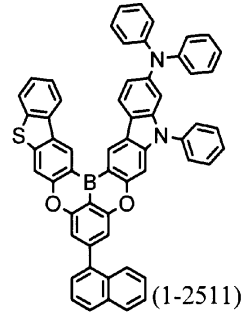
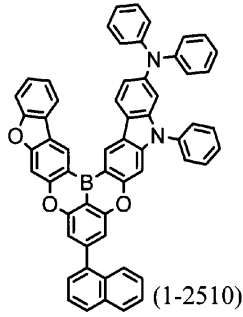
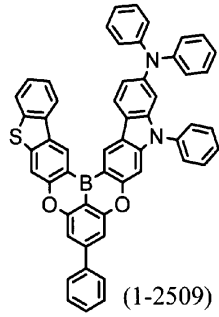
30

【 0 1 6 6 】

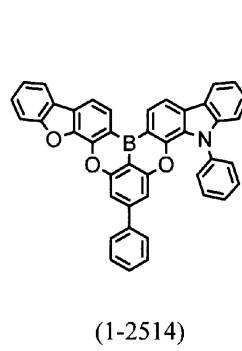
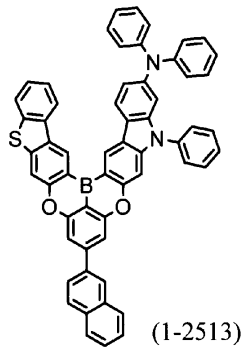
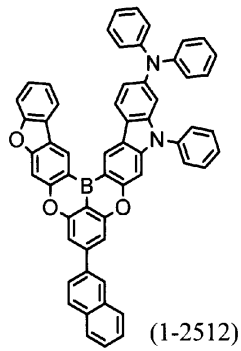
【化 1 1 7】



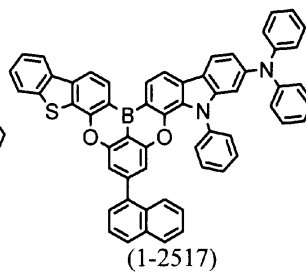
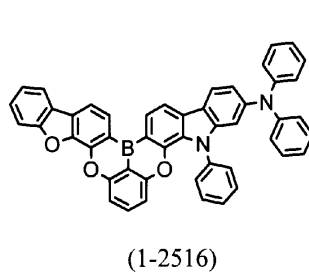
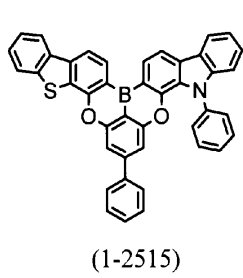
10



20

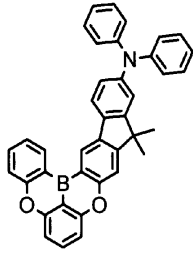


30

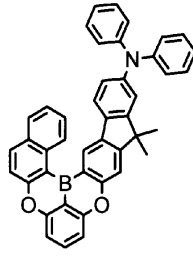


【 0 1 6 7】

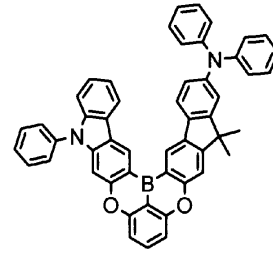
【化 1 1 8】



(1-2521)

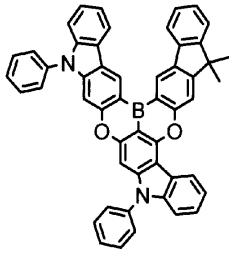


(1-2522)

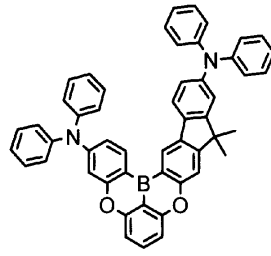


(1-2523)

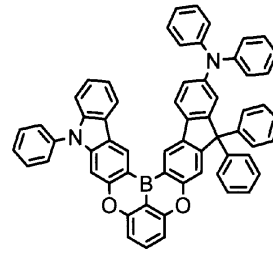
10



(1-2524)

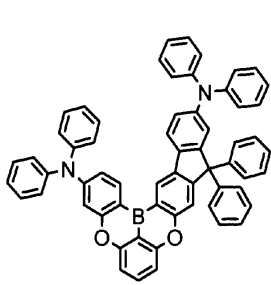


(1-2525)

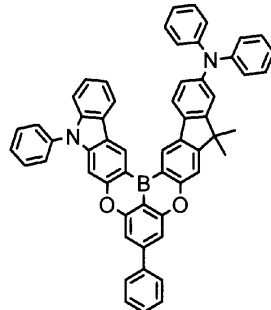


(1-2526)

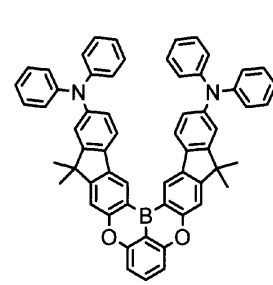
20



(1-2527)



(1-2528)

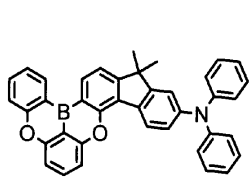


(1-2529)

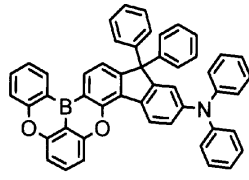
30

【 0 1 6 8】

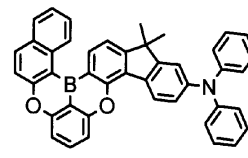
【化 1 1 9】



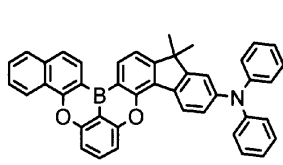
(1-2530)



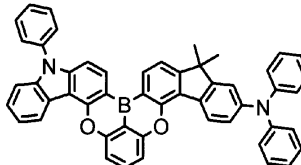
(1-2531)



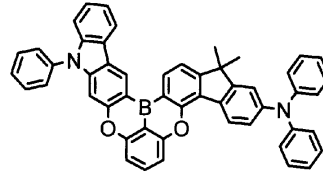
(1-2532)



(1-2533)

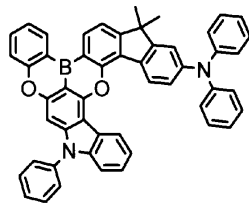


(1-2534)

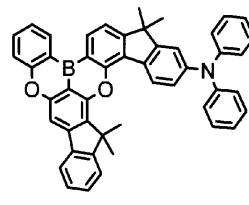


(1-2535)

10



(1-2536)

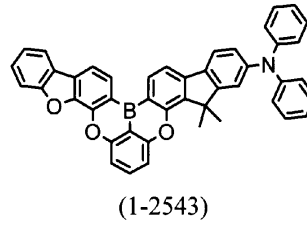
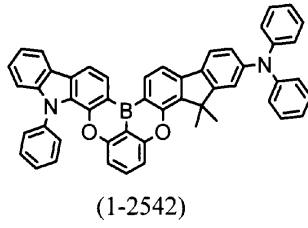
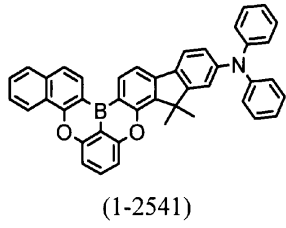
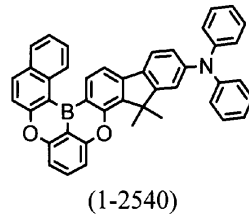
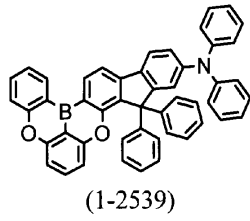
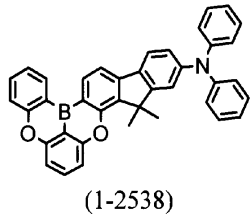


(1-2537)

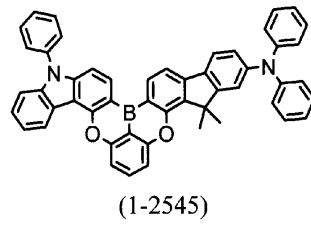
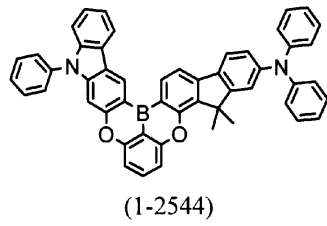
20

【 0 1 6 9】

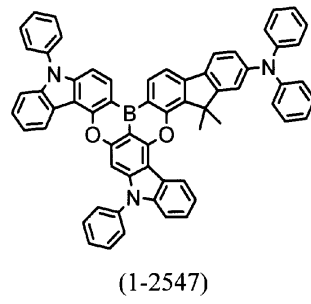
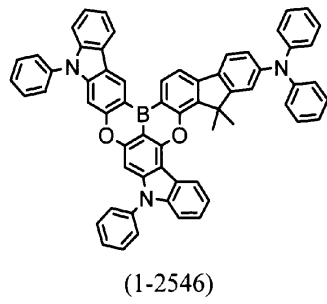
【化 1 2 0】



10



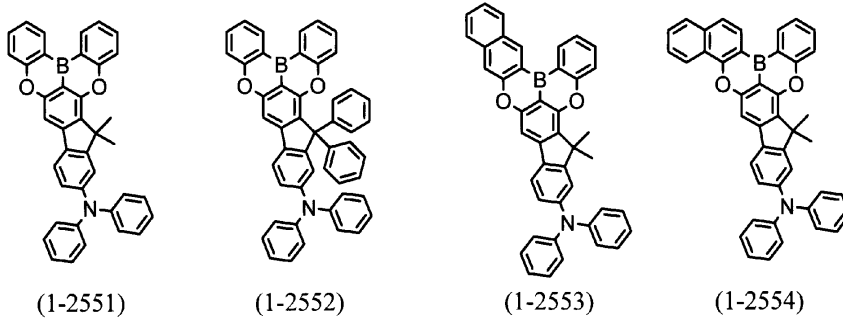
20



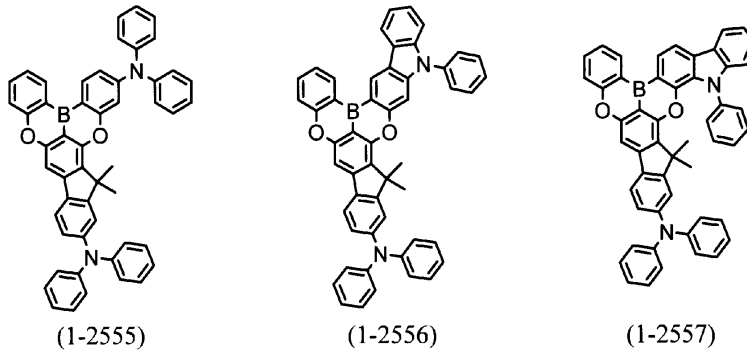
30

【 0 1 7 0】

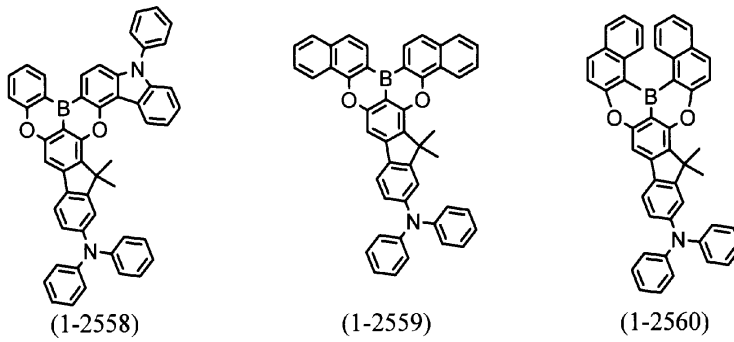
【化 1 2 1】



10



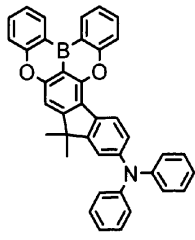
20



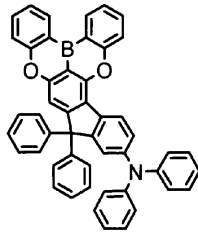
30

【 0 1 7 1 】

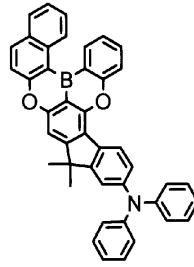
【化 1 2 2】



(1-2561)

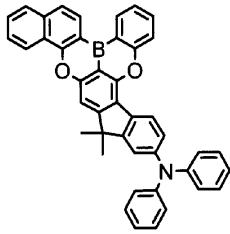


(1-2562)

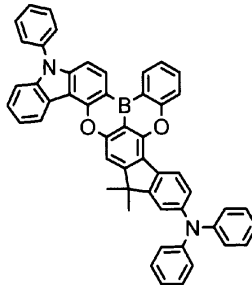


(1-2563)

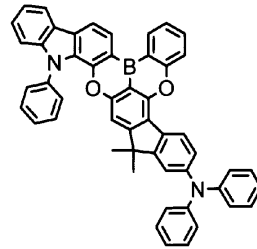
10



(1-2564)

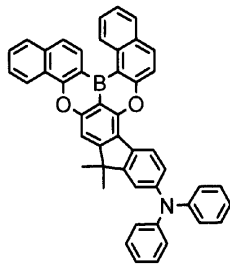


(1-2565)

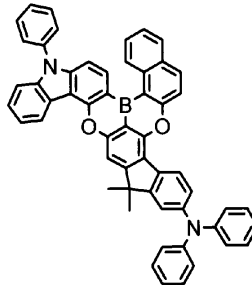


(1-2566)

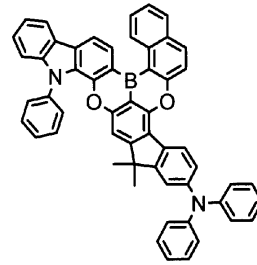
20



(1-2567)



(1-2568)

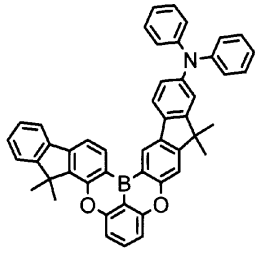


(1-2569)

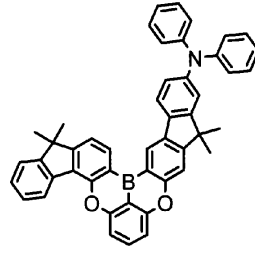
30

【 0 1 7 2 】

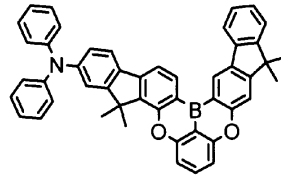
【化 1 2 3】



(1-2570)

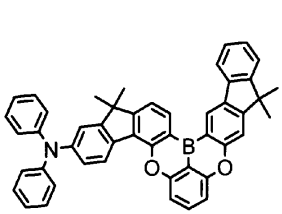


(1-2571)

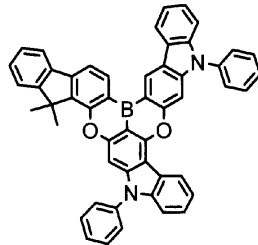


(1-2572)

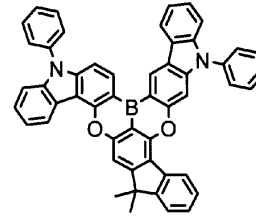
10



(1-2573)

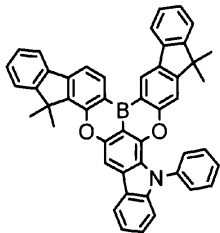


(1-2574)

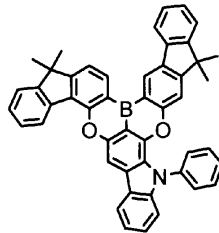


(1-2575)

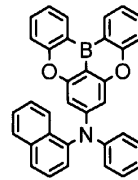
20



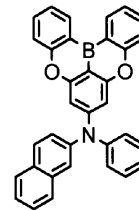
(1-2576)



(1-2577)

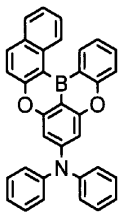


(1-2581)

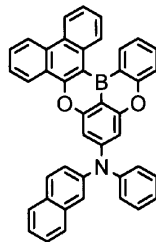


(1-2582)

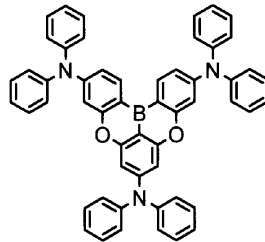
30



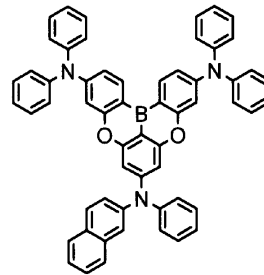
(1-2583)



(1-2584)



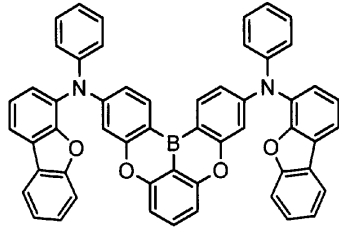
(1-2585)



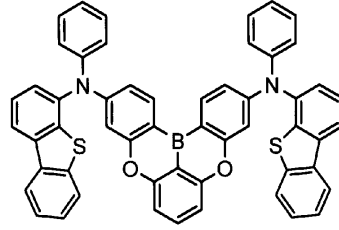
(1-2586)

【 0 1 7 3 】

【化 1 2 4】

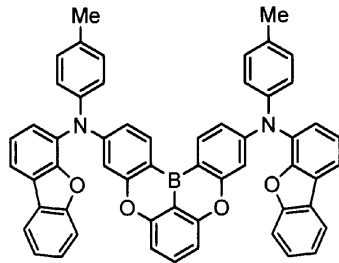


(1-2591)

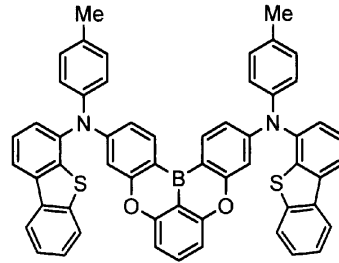


(1-2592)

10

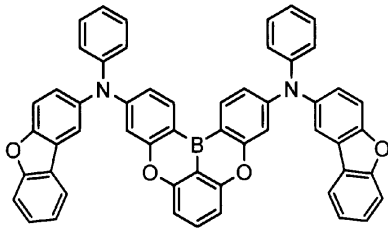


(1-2593)

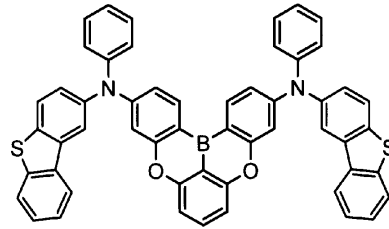


(1-2594)

20

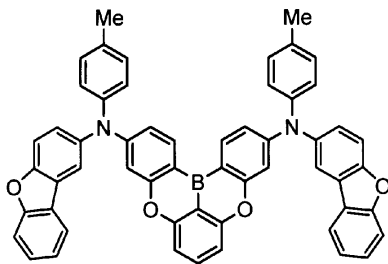


(1-2595)

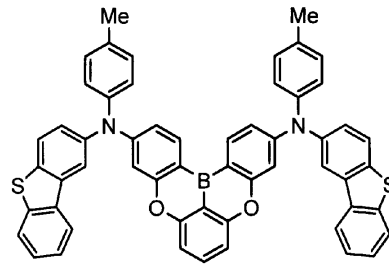


(1-2596)

30



(1-2597)

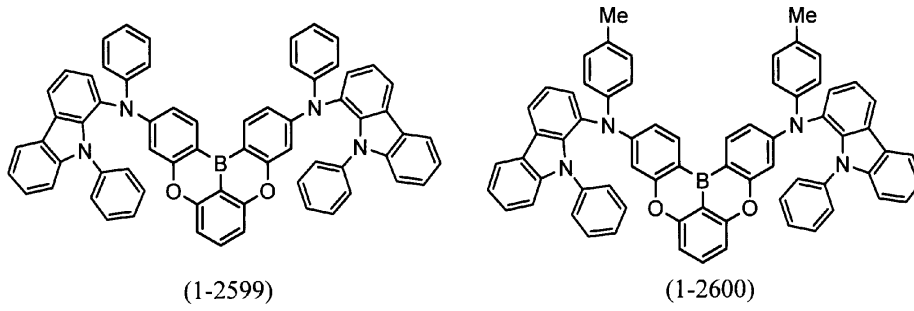


(1-2598)

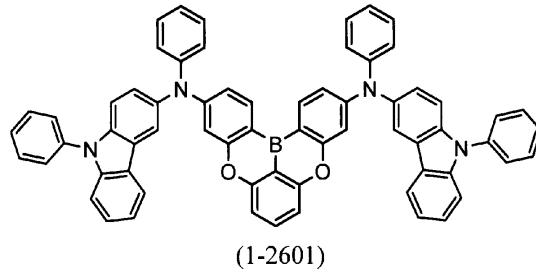
【 0 1 7 4】

40

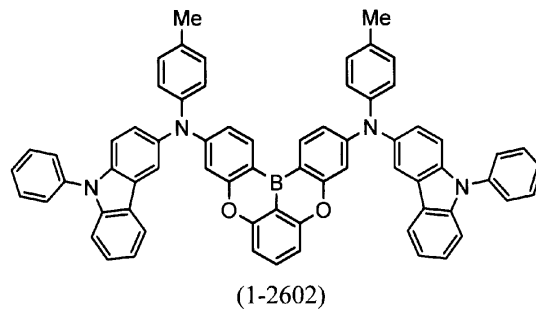
【化 1 2 5】



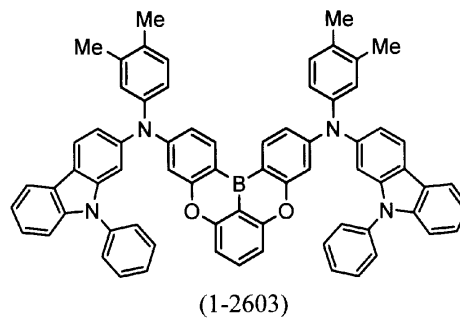
10



20



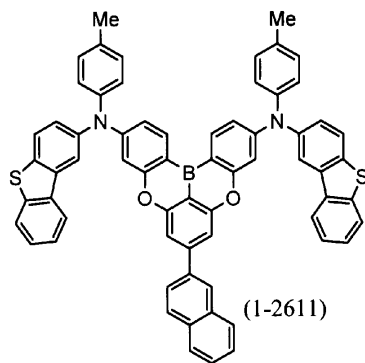
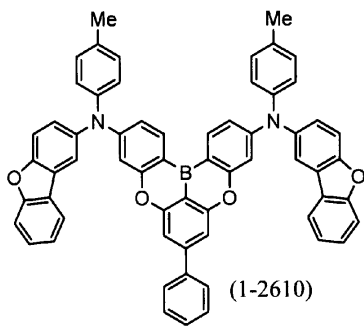
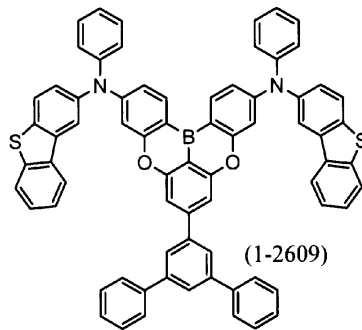
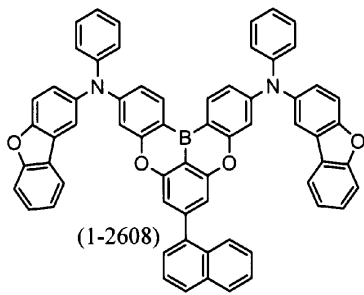
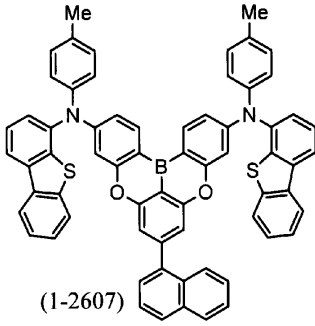
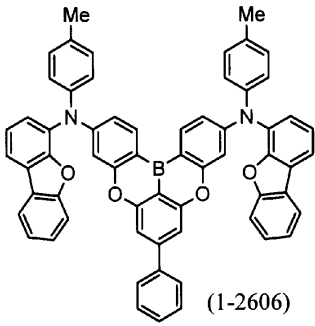
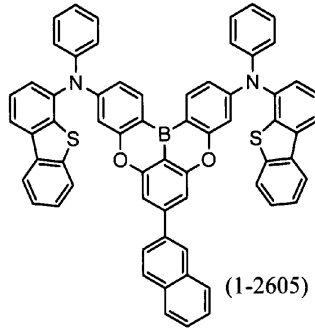
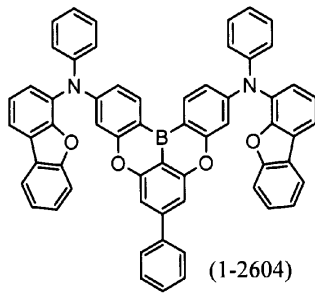
30



【 0 1 7 5 】

40

【化 1 2 6】



【 0 1 7 6】

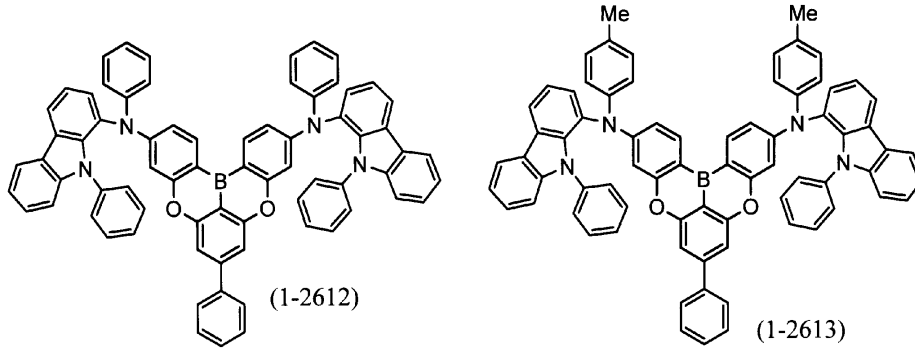
10

20

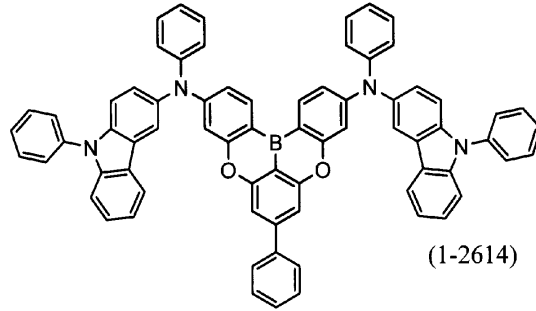
30

40

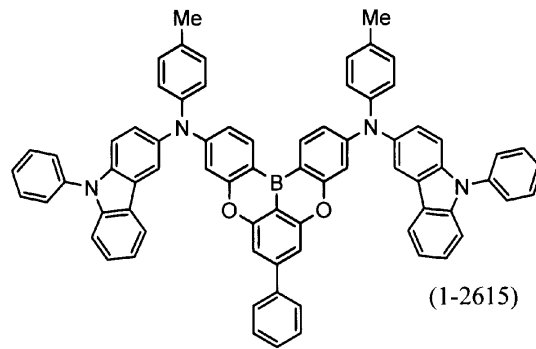
【化 1 2 7】



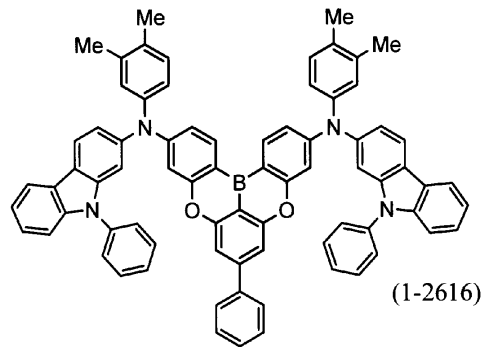
10



20

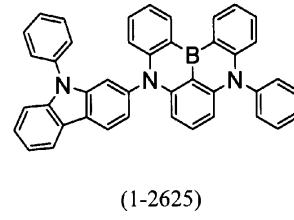
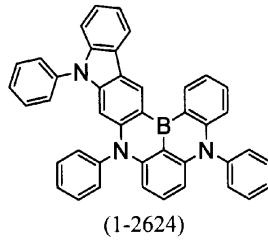
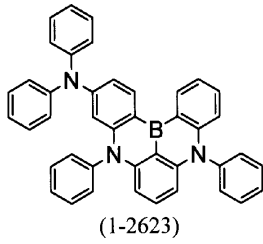
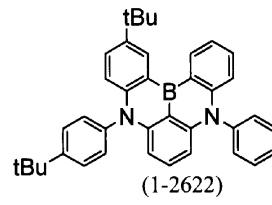
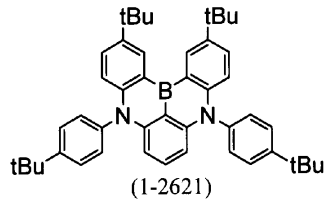


30

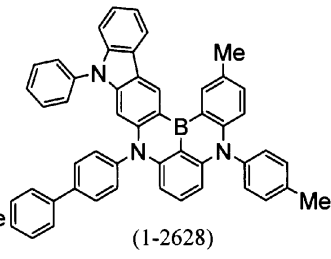
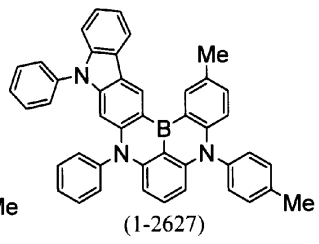
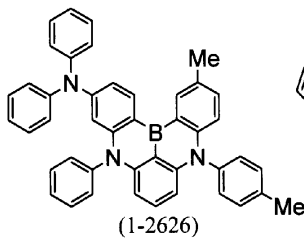


【 0 1 7 7 】

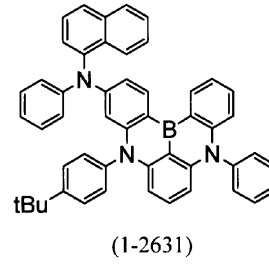
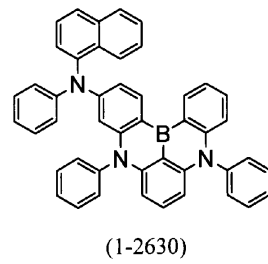
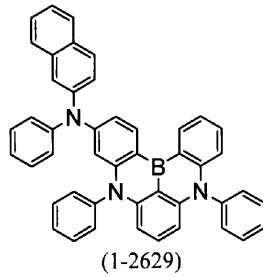
【化 1 2 8】



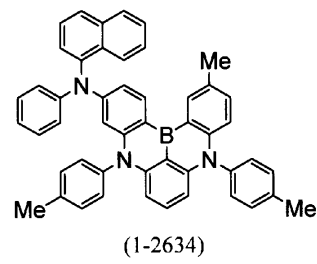
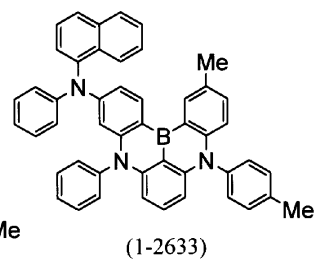
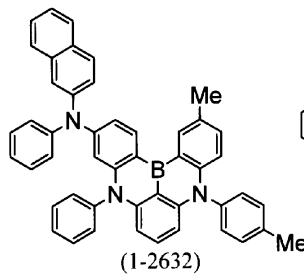
10



20

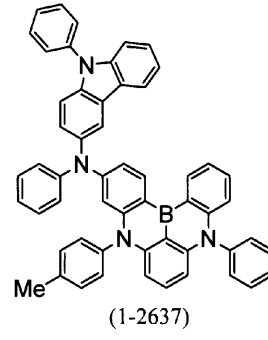
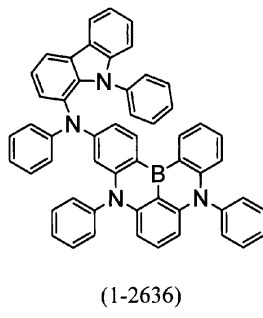
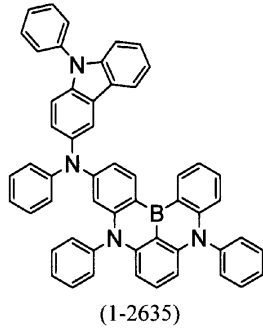


30

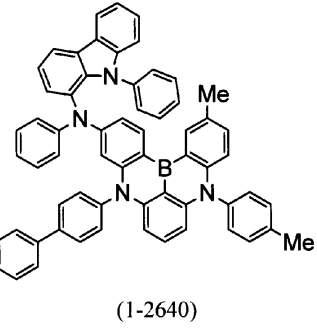
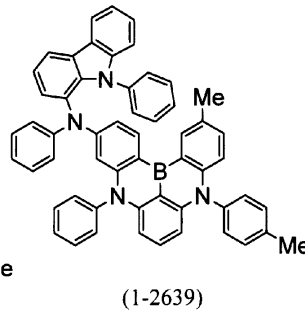
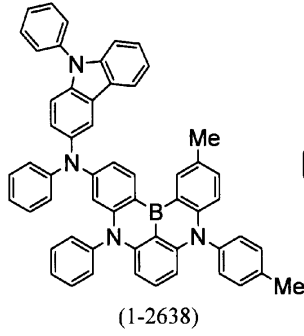


【 0 1 7 8 】

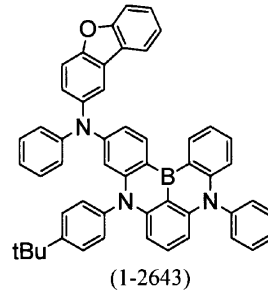
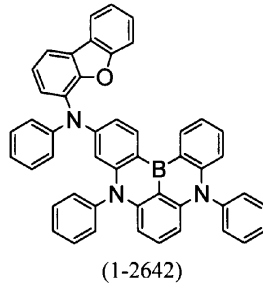
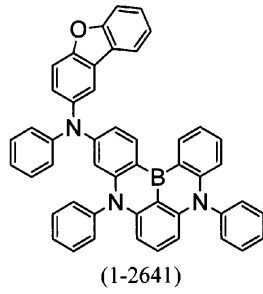
【化 1 2 9】



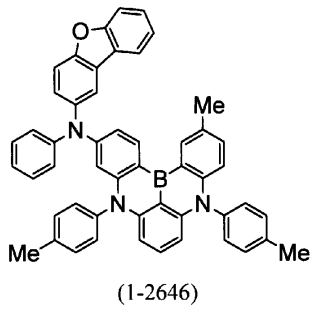
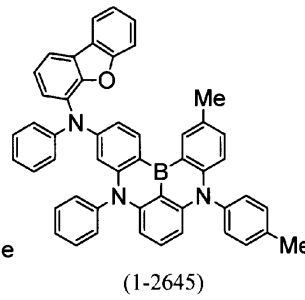
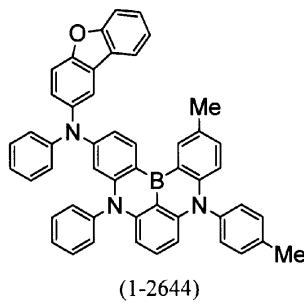
10



20

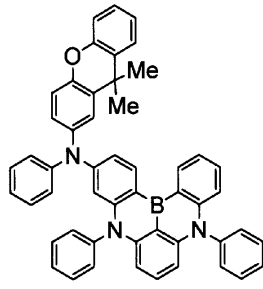


30

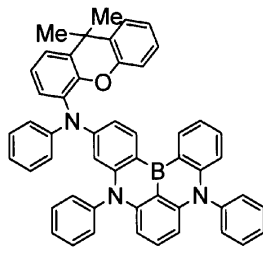


【 0 1 7 9】

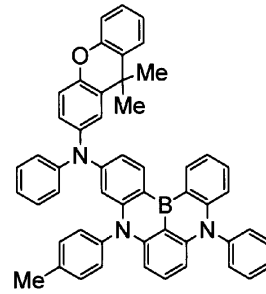
【化 1 3 0】



(1-2647)

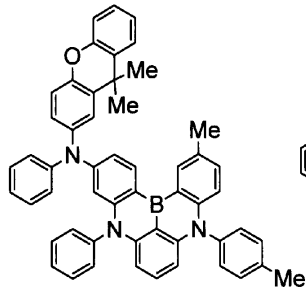


(1-2648)

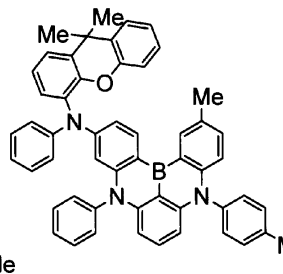


(1-2649)

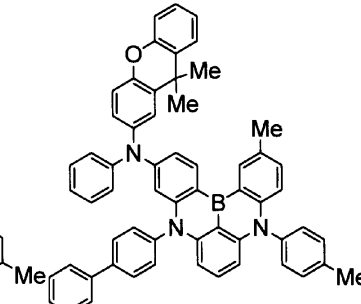
10



(1-2650)

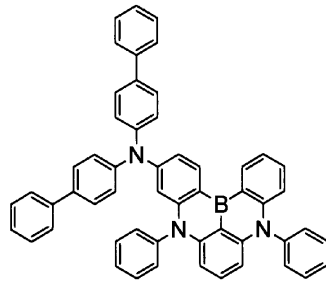


(1-2651)

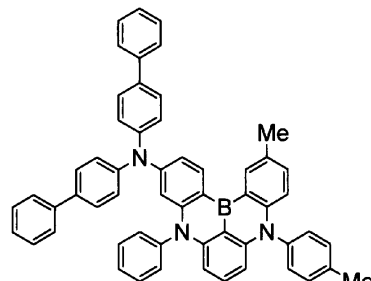


(1-2652)

20

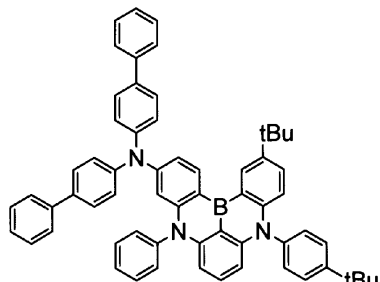


(1-2653)

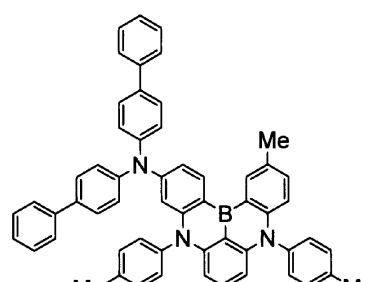


(1-2654)

30



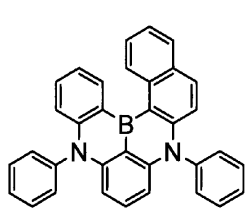
(1-2655)



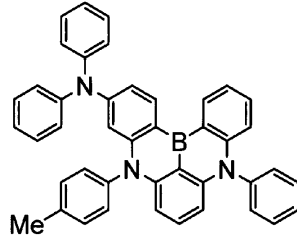
(1-2656)

【 0 1 8 0】

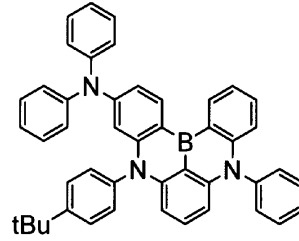
【化 1 3 1】



(1-2657)

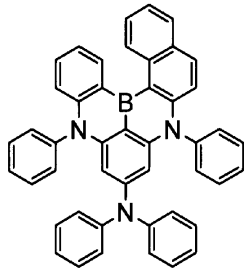


(1-2658)

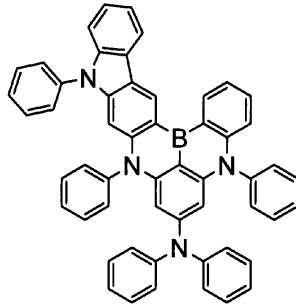


(1-2659)

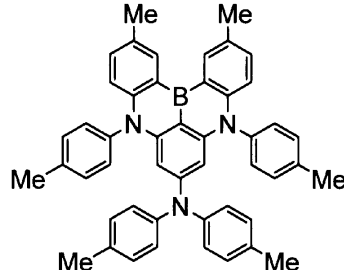
10



(1-2660)

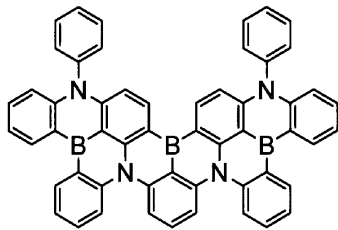


(1-2661)

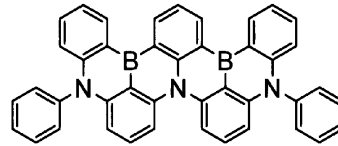


(1-2662)

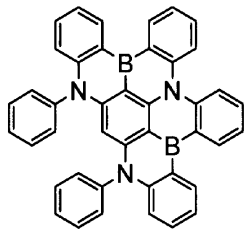
20



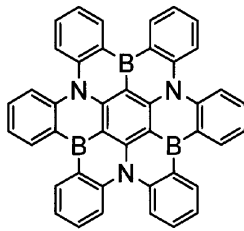
(1-2663)



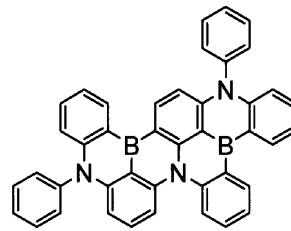
(1-2664)



(1-2665)



(1-2666)

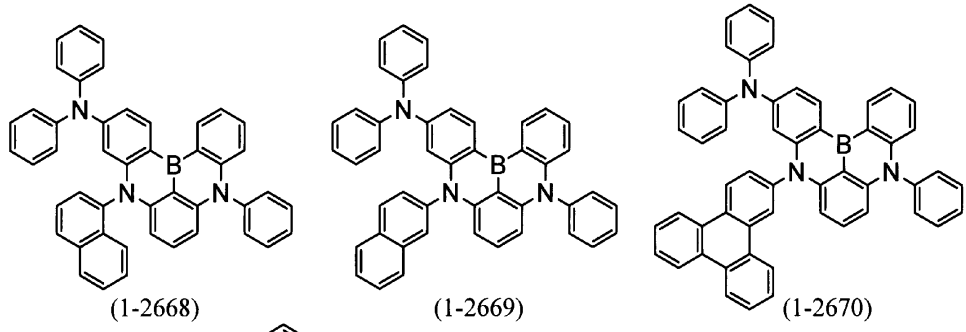


(1-2667)

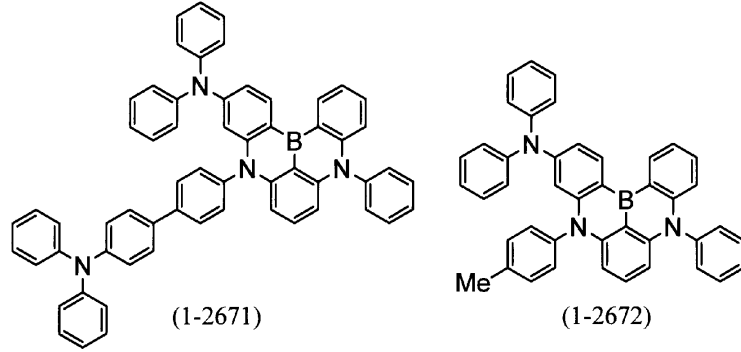
30

【 0 1 8 1】

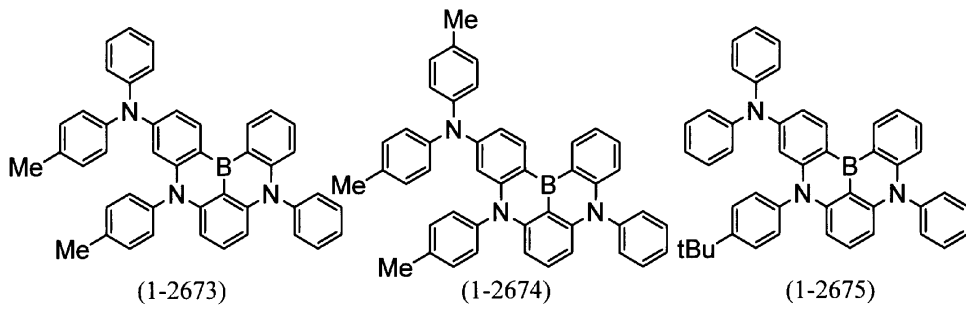
【化 1 3 2】



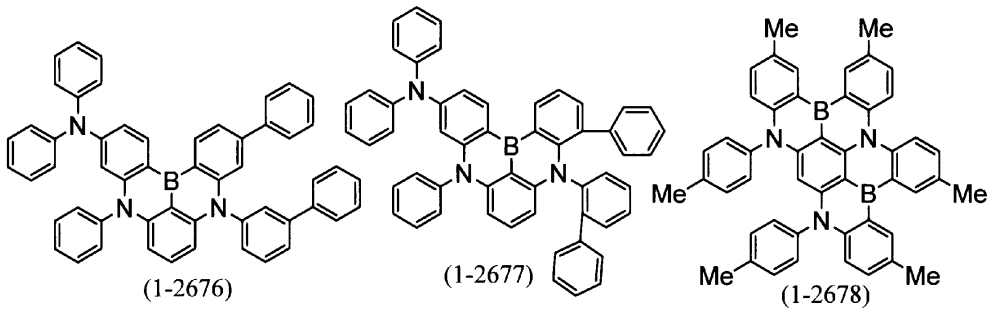
10



20

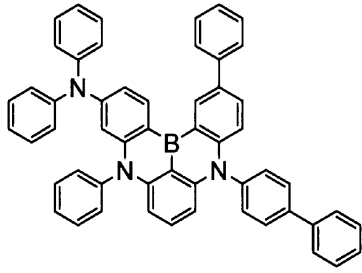


30

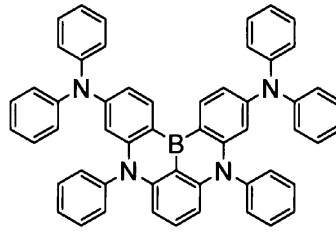


【 0 1 8 2】

【化 1 3 3】

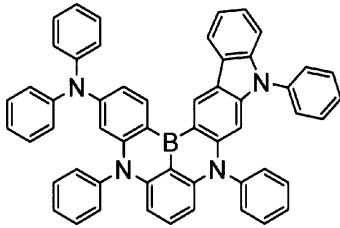


(1-2679)

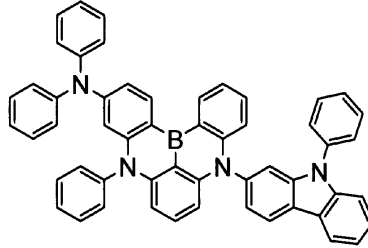


(1-2680)

10

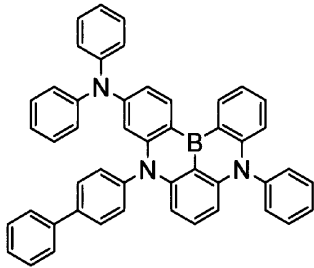


(1-2681)

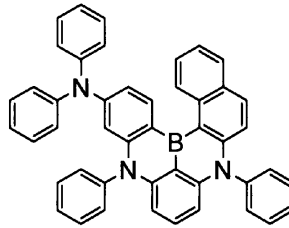


(1-2682)

20

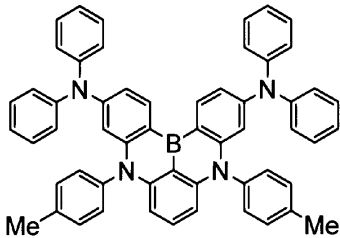


(1-2683)

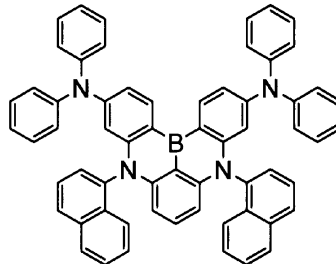


(1-2684)

30



(1-2685)

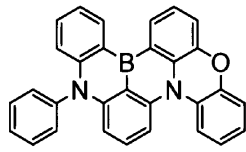


(1-2686)

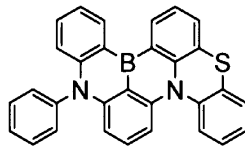
【 0 1 8 3】

40

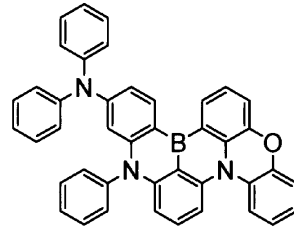
【化 1 3 4】



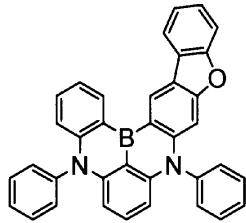
(1-2691)



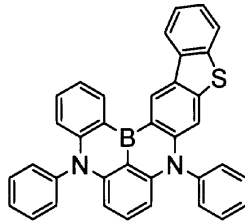
(1-2692)



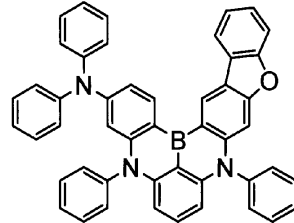
(1-2693)



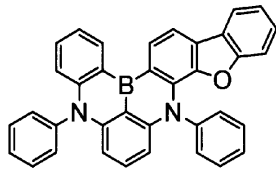
(1-2694)



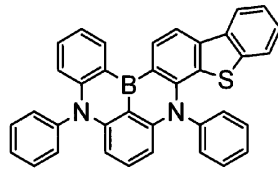
(1-2695)



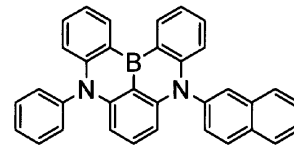
(1-2696)



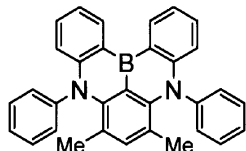
(1-2697)



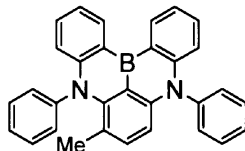
(1-2698)



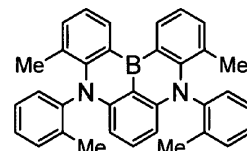
(1-2699)



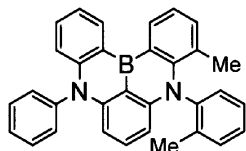
(1-2700)



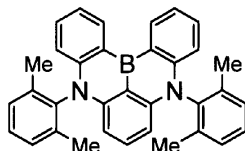
(1-2701)



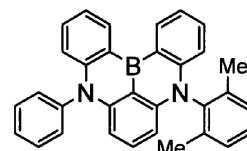
(1-2702)



(1-2703)



(1-2704)



(1-2705)

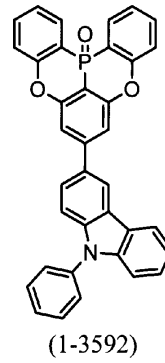
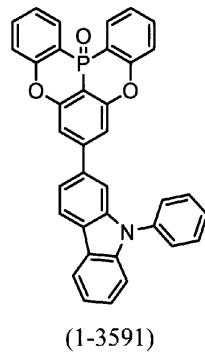
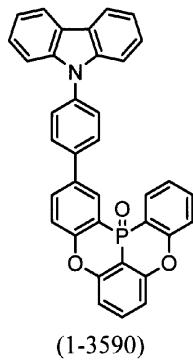
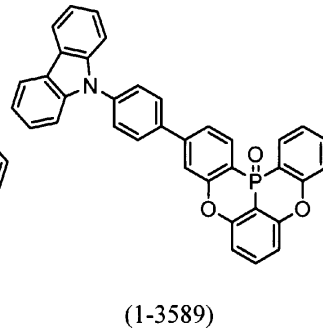
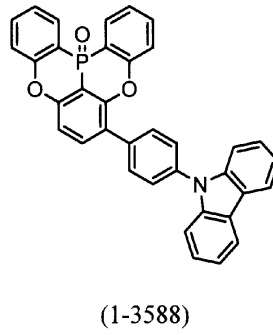
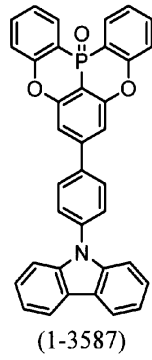
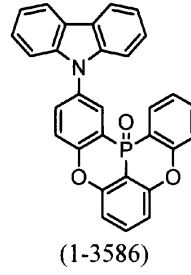
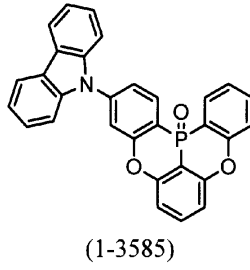
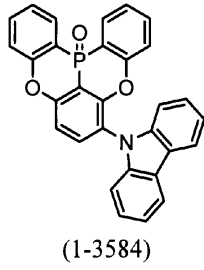
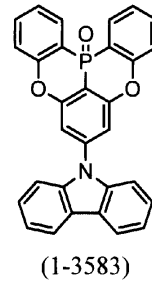
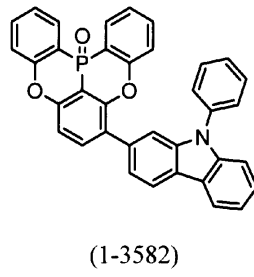
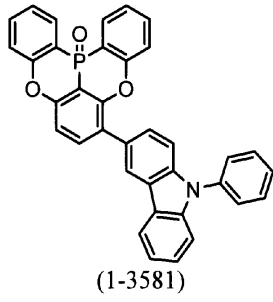
【 0 1 8 4 】

10

20

30

【化 1 3 5】



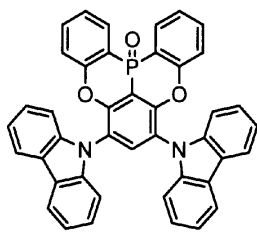
【 0 1 8 5 】

10

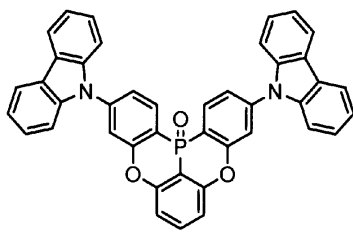
20

30

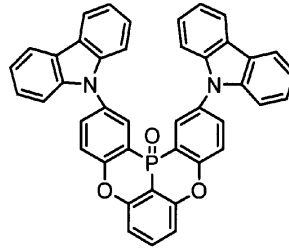
【化 1 3 6】



(1-3593)

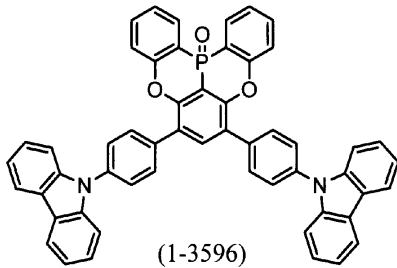


(1-3594)

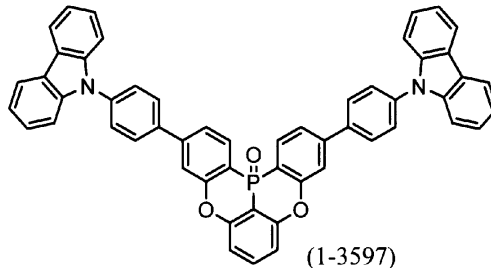


(1-3595)

10

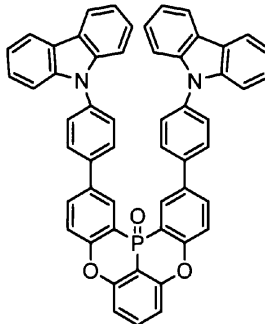


(1-3596)

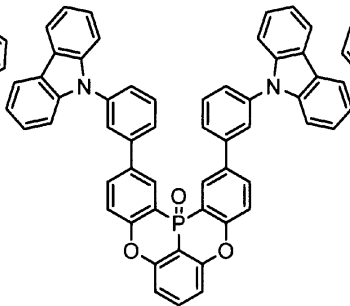


(1-3597)

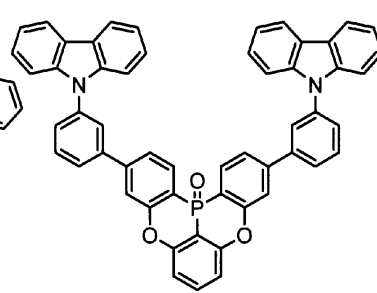
20



(1-3598)

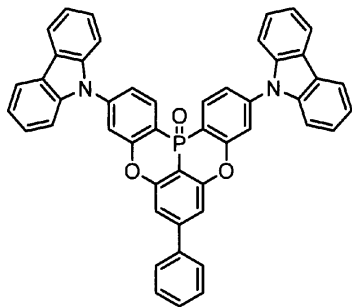


(1-3599)

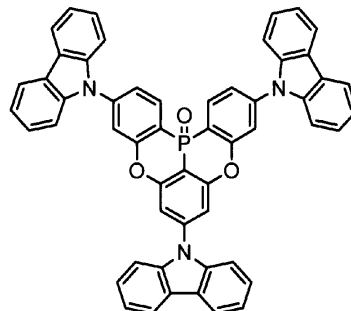


(1-3600)

30



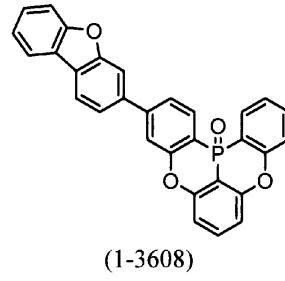
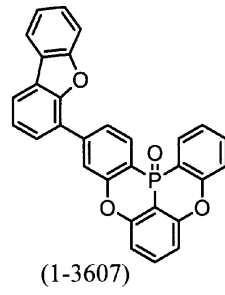
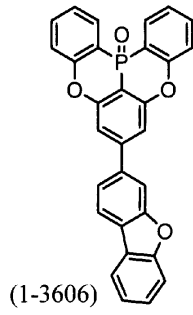
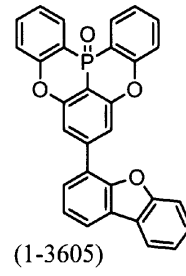
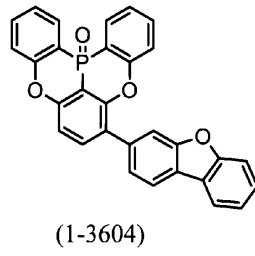
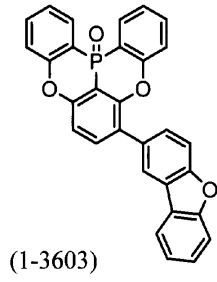
(1-3601)



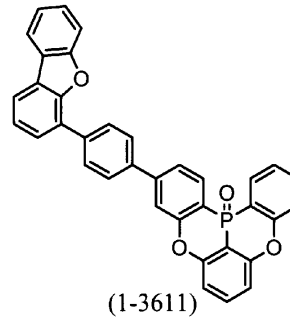
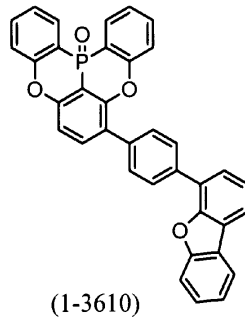
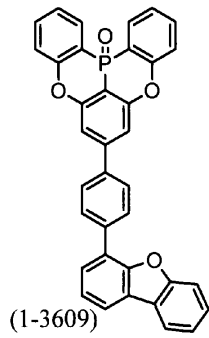
(1-3602)

【 0 1 8 6 】

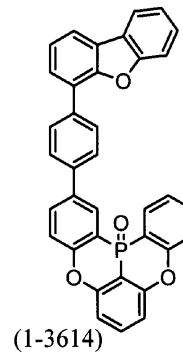
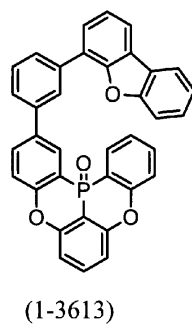
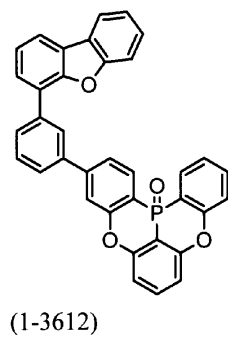
【化 1 3 7】



10



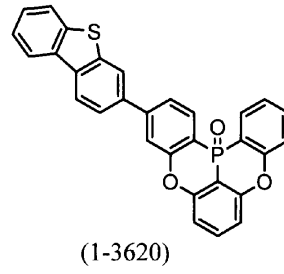
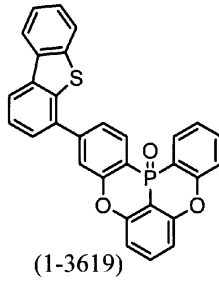
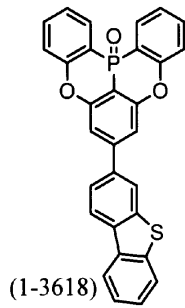
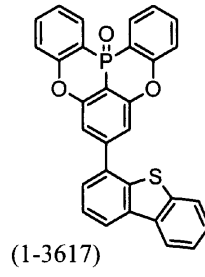
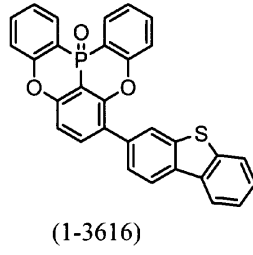
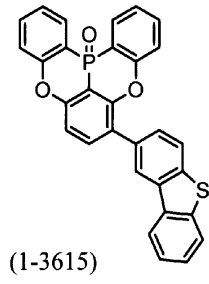
20



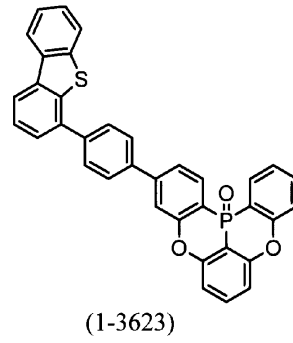
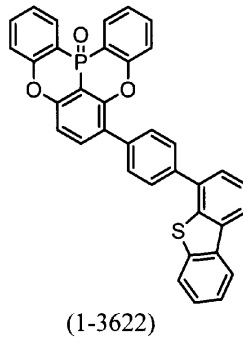
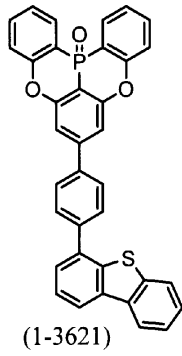
30

【 0 1 8 7 】

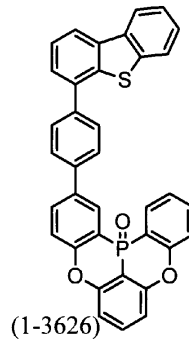
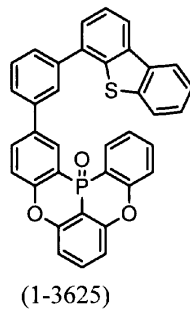
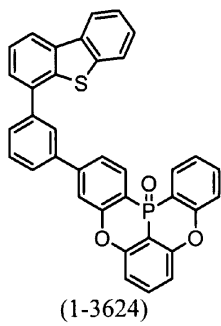
【化 1 3 8】



10



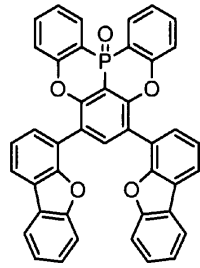
20



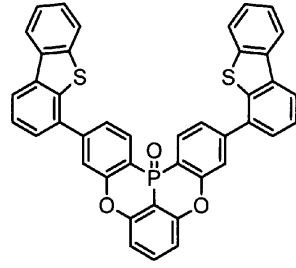
30

【 0 1 8 8 】

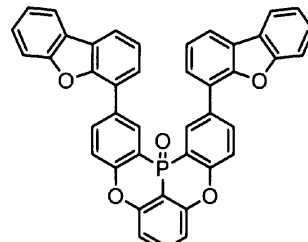
【化 1 3 9】



(1-3627)

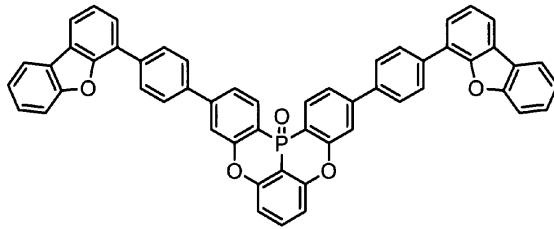


(1-3628)

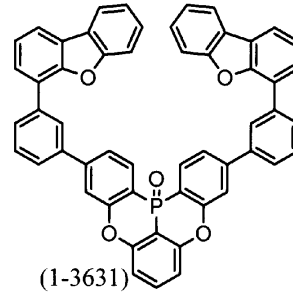


(1-3629)

10

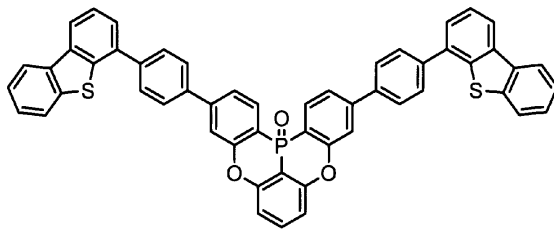


(1-3630)

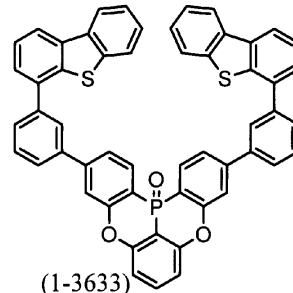


(1-3631)

20

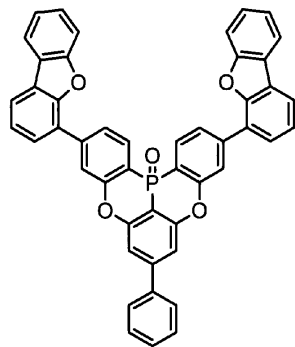


(1-3632)

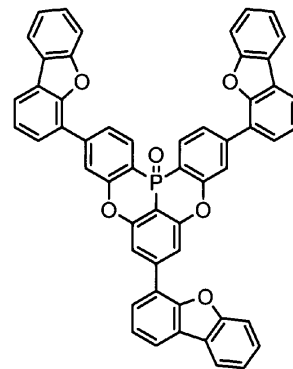


(1-3633)

30



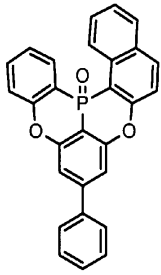
(1-3634)



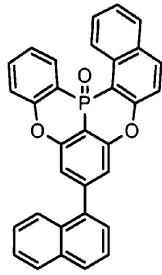
(1-3635)

【 0 1 8 9 】

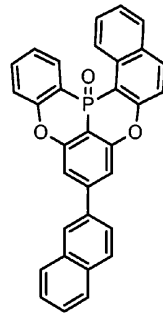
【化 1 4 0】



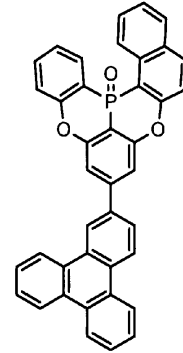
(1-3641)



(1-3642)

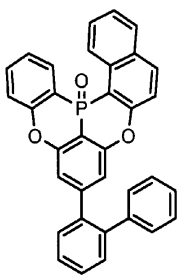


(1-3643)

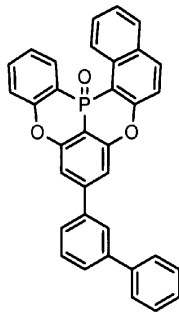


(1-3644)

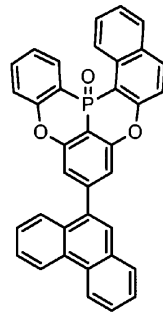
10



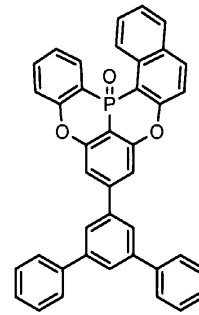
(1-3645)



(1-3646)

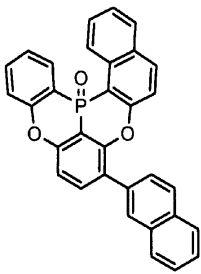


(1-3647)

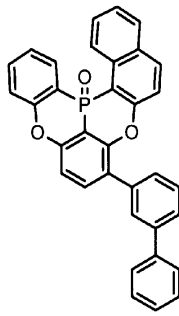


(1-3648)

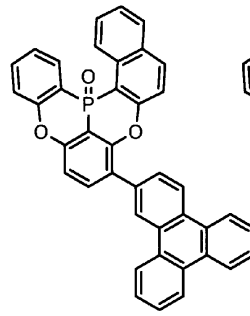
20



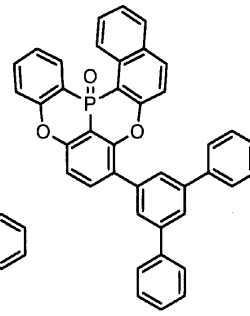
(1-3649)



(1-3650)



(1-3651)

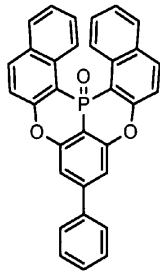


(1-3652)

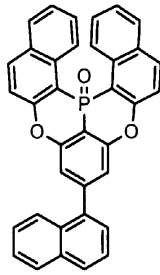
30

【 0 1 9 0】

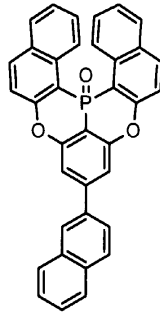
【化 1 4 1】



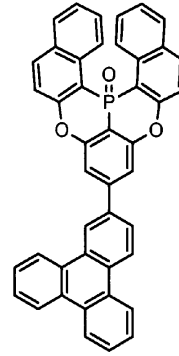
(1-3653)



(1-3654)

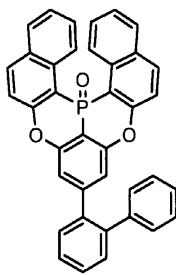


(1-3655)

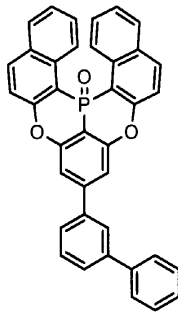


(1-3656)

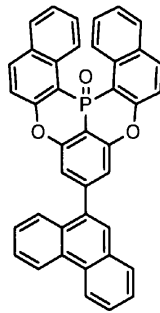
10



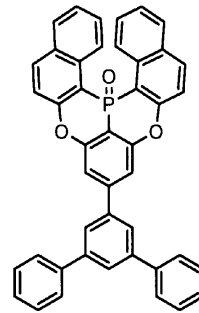
(1-3657)



(1-3658)

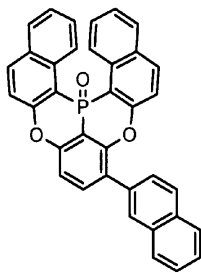


(1-3659)

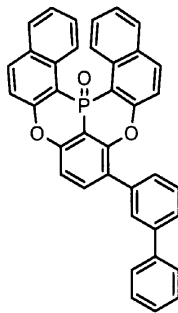


(1-3660)

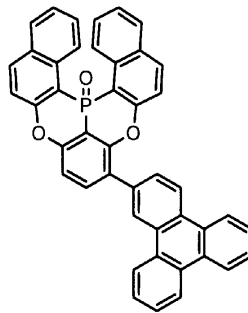
20



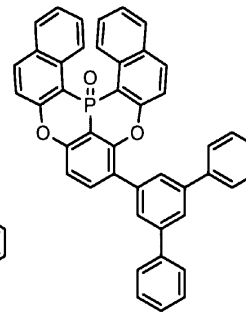
(1-3661)



(1-3662)



(1-3663)

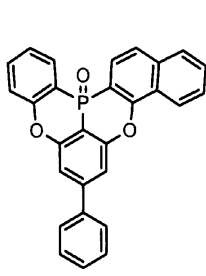


(1-3664)

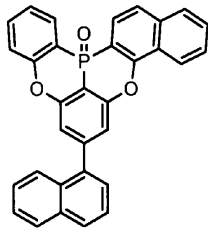
30

【 0 1 9 1】

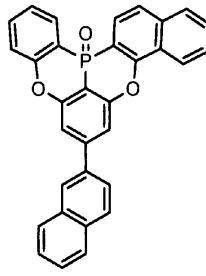
【化 1 4 3】



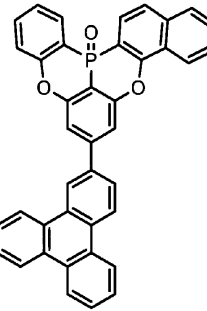
(1-3677)



(1-3678)

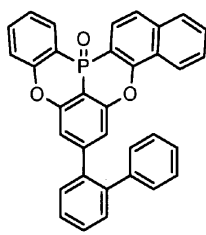


(1-3679)

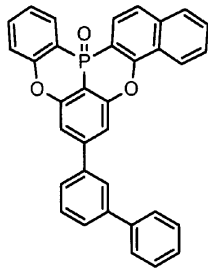


(1-3680)

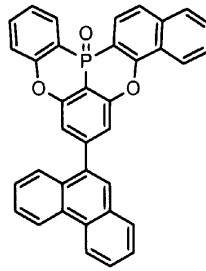
10



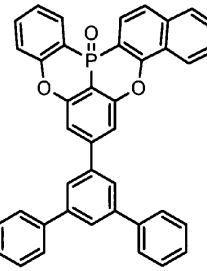
(1-3681)



(1-3682)

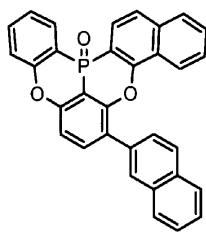


(1-3683)

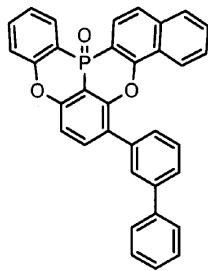


(1-3684)

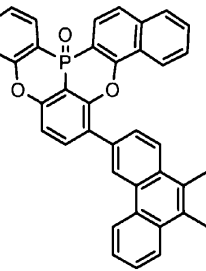
20



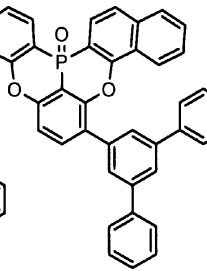
(1-3685)



(1-3686)



(1-3687)

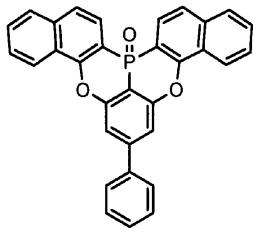


(1-3688)

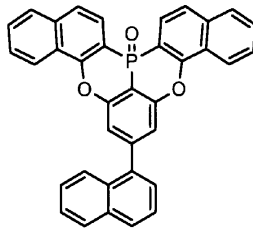
30

【 0 1 9 3】

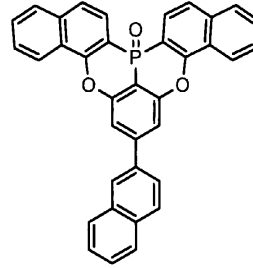
【化 1 4 4】



(1-3689)

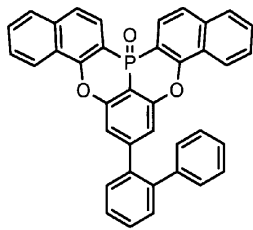


(1-3690)

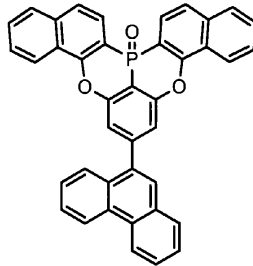


(1-3691)

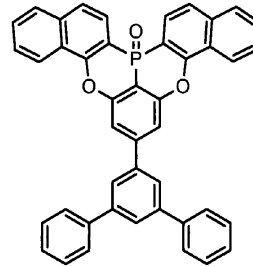
10



(1-3692)

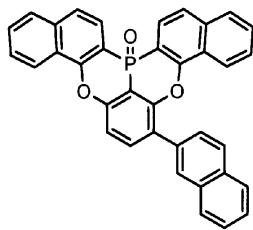


(1-3693)

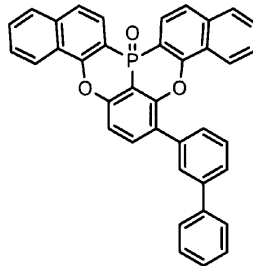


(1-3694)

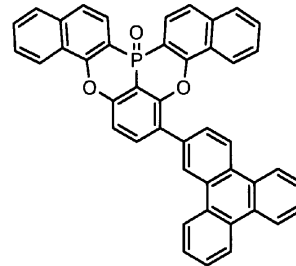
20



(1-3695)



(1-3696)

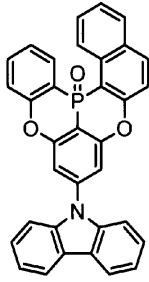


(1-3697)

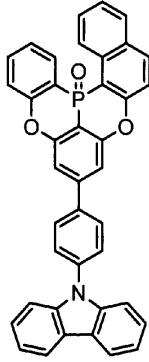
30

【 0 1 9 4】

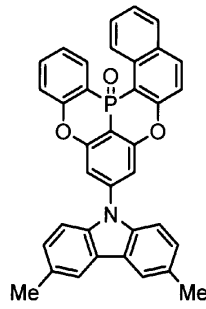
【化 1 4 5】



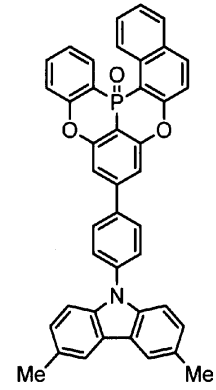
(1-3701)



(1-3702)

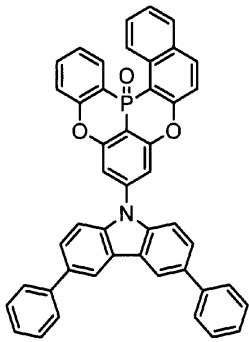


(1-3703)

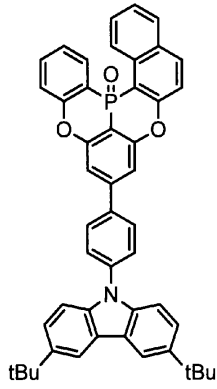


(1-3704)

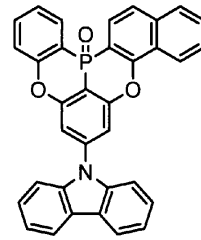
10



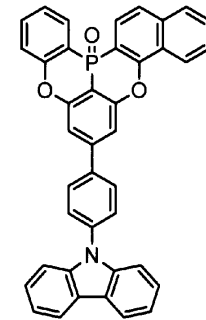
(1-3705)



(1-3706)

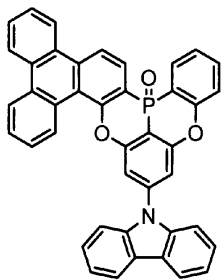


(1-3707)

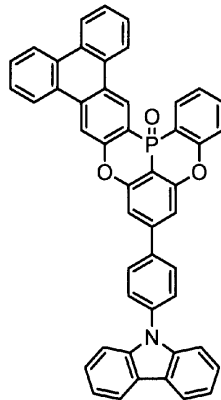


(1-3708)

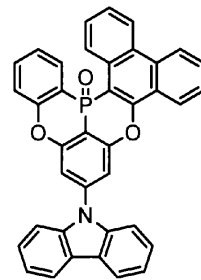
20



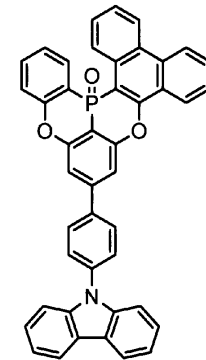
(1-3709)



(1-3710)



(1-3711)

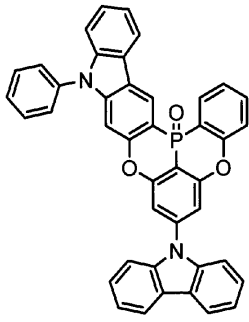


(1-3712)

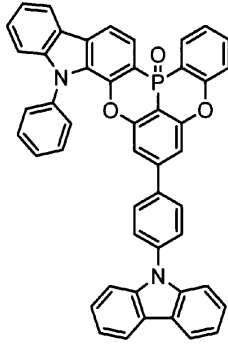
30

【 0 1 9 5 】

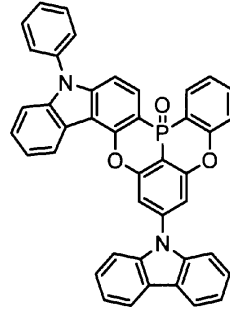
【化 1 4 6】



(1-3713)

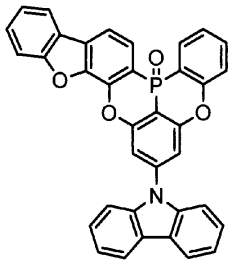


(1-3714)

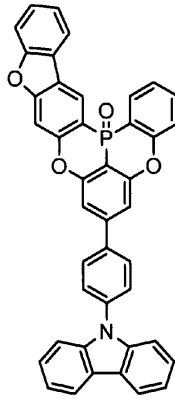


(1-3715)

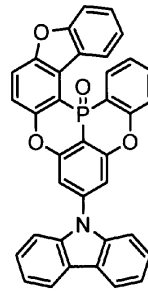
10



(1-3716)

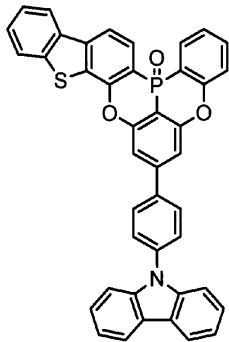


(1-3717)

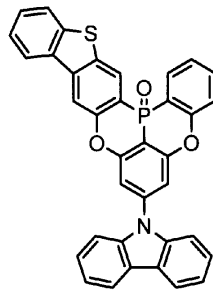


(1-3718)

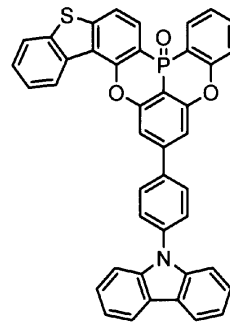
20



(1-3719)



(1-3720)

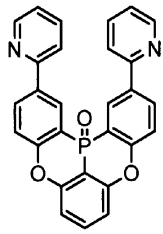


(1-3721)

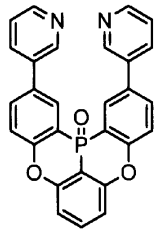
30

【 0 1 9 6 】

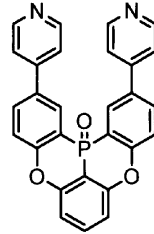
【化 1 4 7】



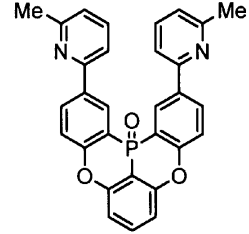
(1-3731)



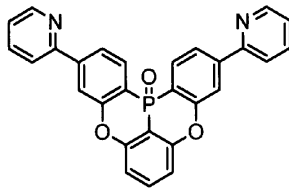
(1-3732)



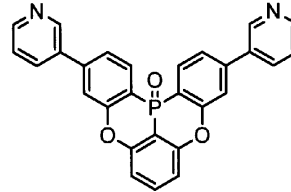
(1-3733)



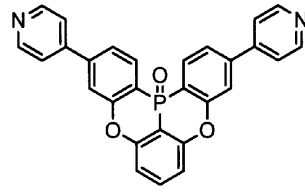
(1-3734)



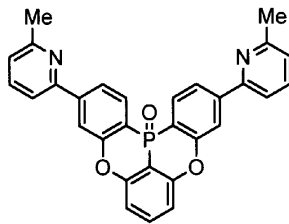
(1-3735)



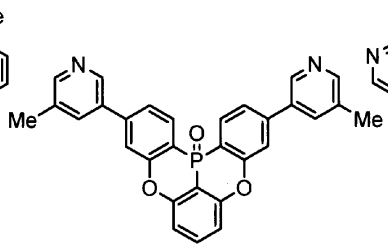
(1-3736)



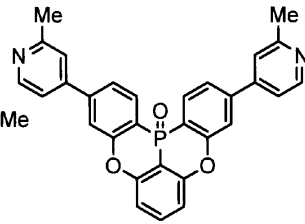
(1-3737)



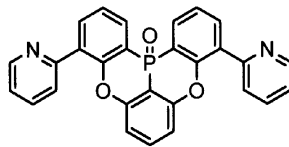
(1-3738)



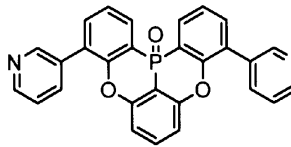
(1-3739)



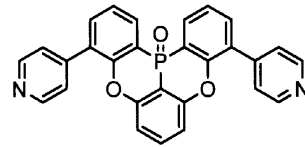
(1-3740)



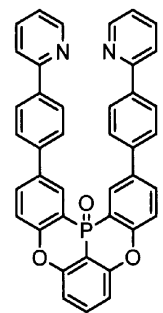
(1-3741)



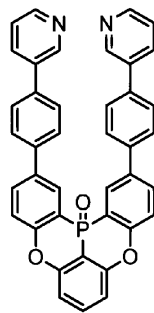
(1-3742)



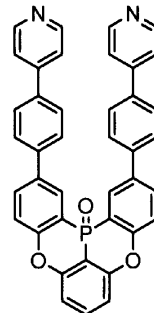
(1-3743)



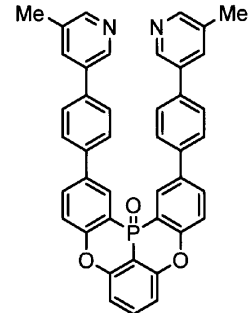
(1-3744)



(1-3745)



(1-3746)



(1-3747)

【 0 1 9 7】

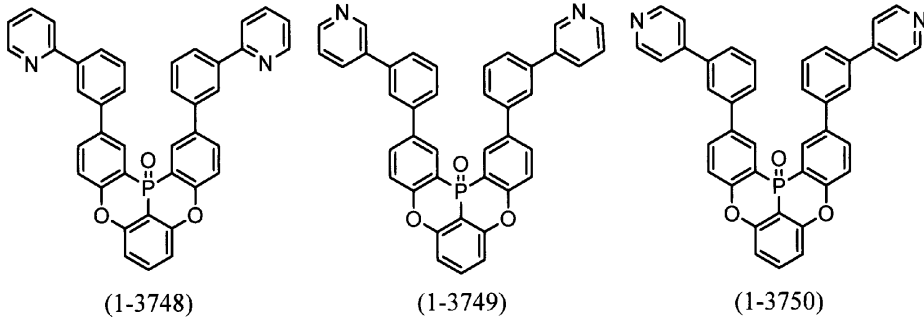
10

20

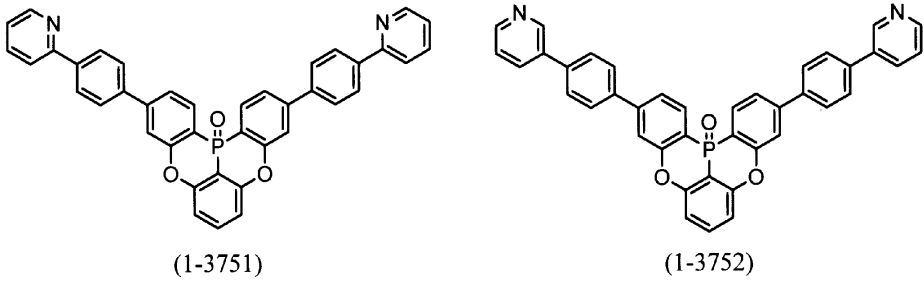
30

40

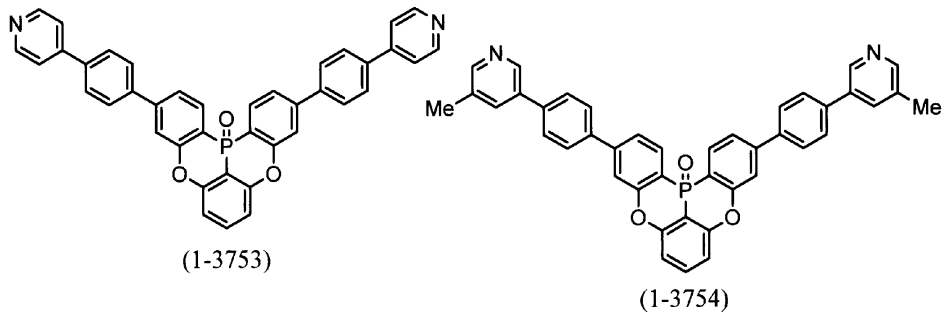
【化 1 4 8】



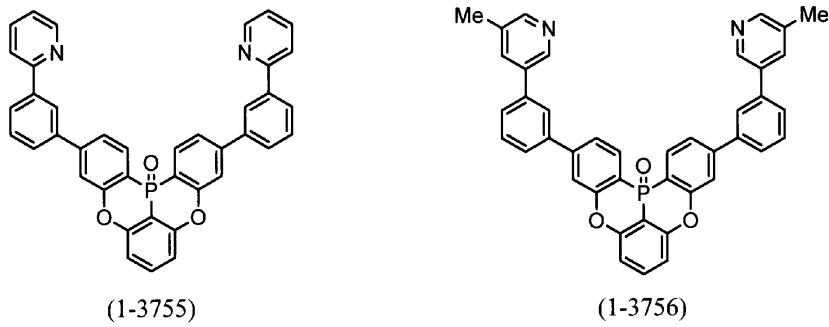
10



20

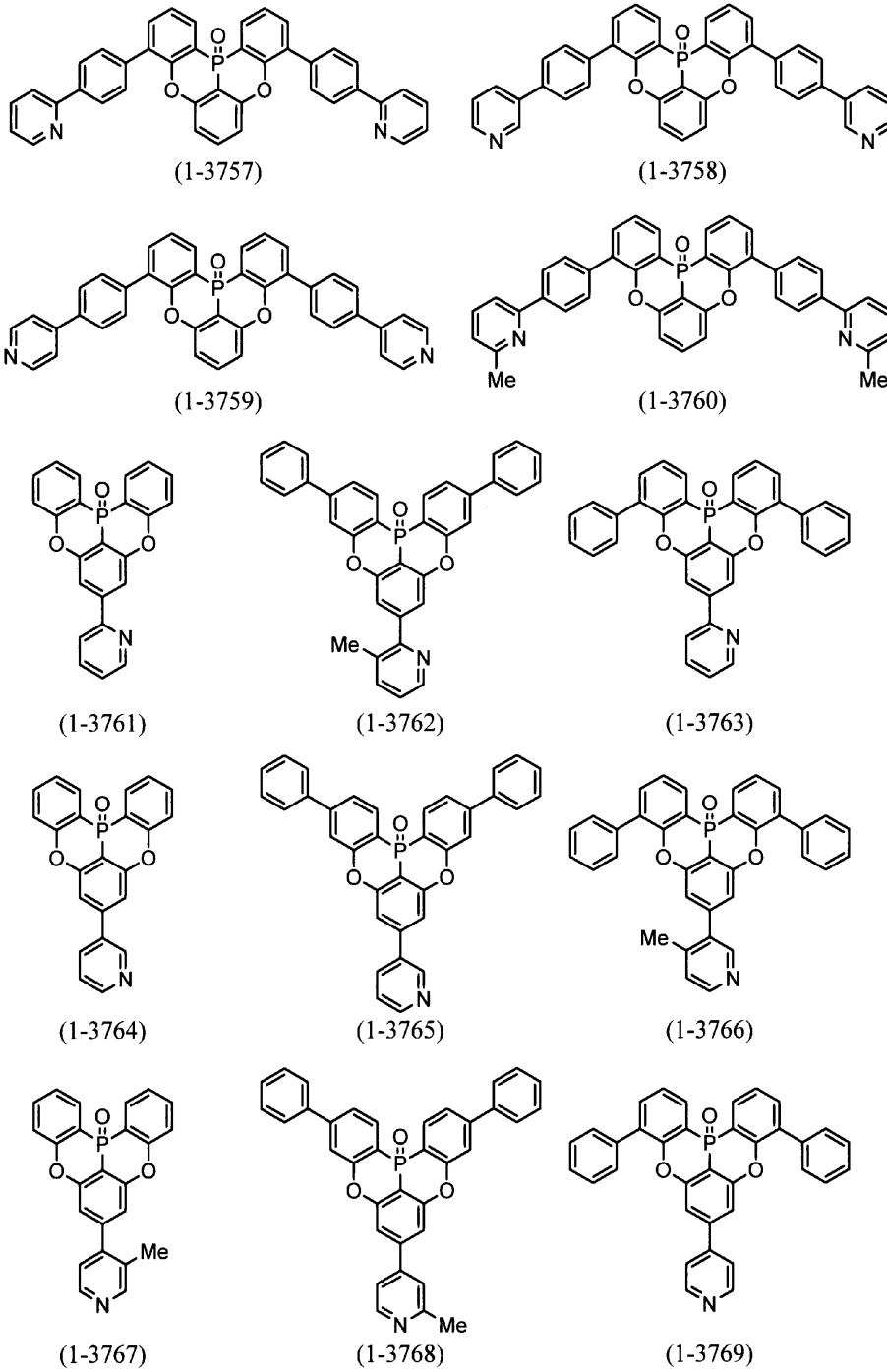


30



【 0 1 9 8 】

【化 1 4 9】



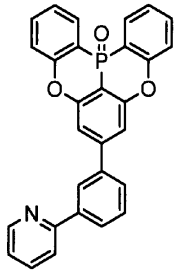
10

20

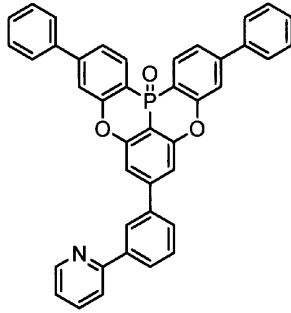
30

【 0 1 9 9 】

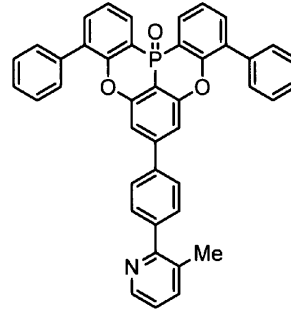
【化 1 5 0】



(1-3770)

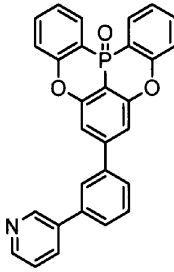


(1-3771)

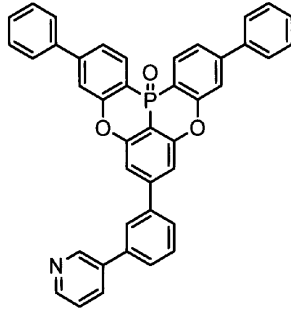


(1-3772)

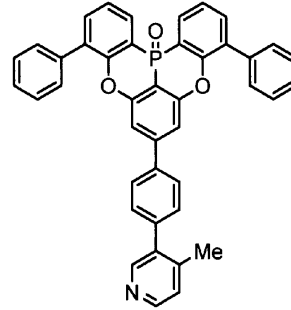
10



(1-3773)

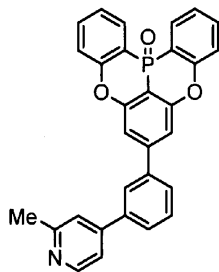


(1-3774)

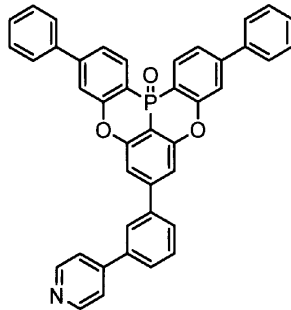


(1-3775)

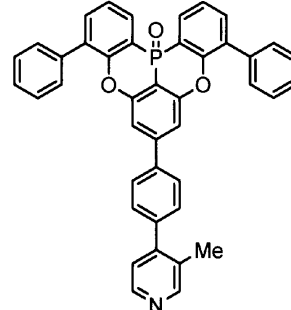
20



(1-3776)

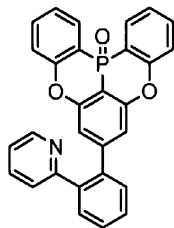


(1-3777)

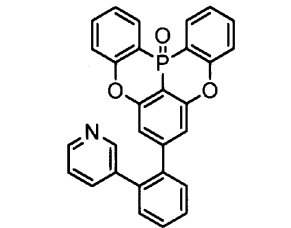


(1-3778)

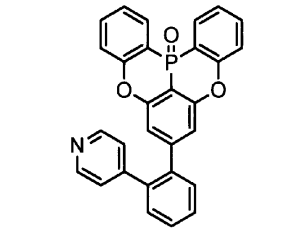
30



(1-3779)



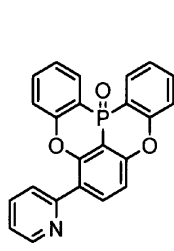
(1-3780)



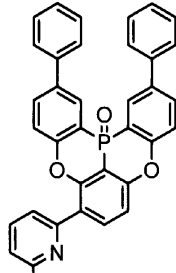
(1-3781)

【 0 2 0 0 】

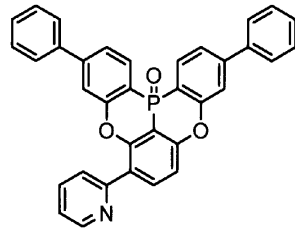
【化 1 5 1】



(1-3782)

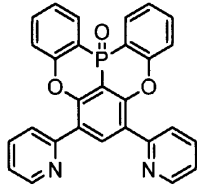


Me (1-3783)

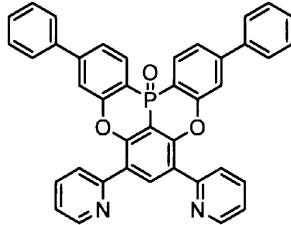


(1-3784)

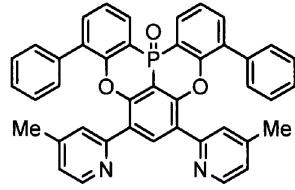
10



(1-3785)

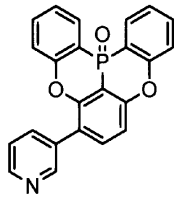


(1-3786)

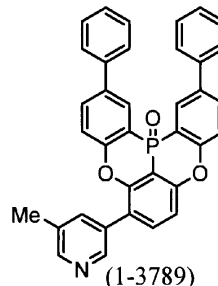


(1-3787)

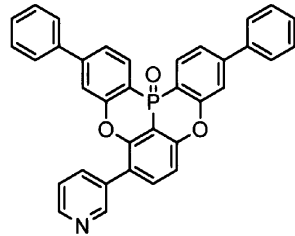
20



(1-3788)

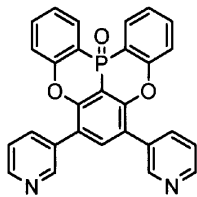


Me (1-3789)

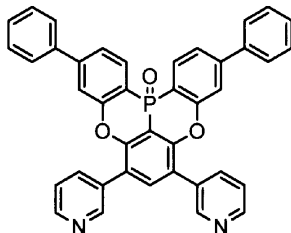


(1-3790)

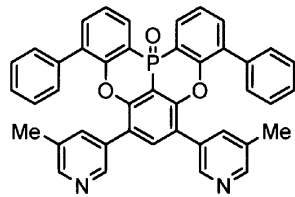
30



(1-3791)



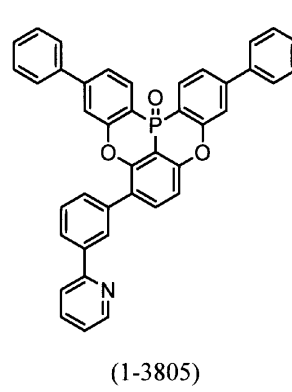
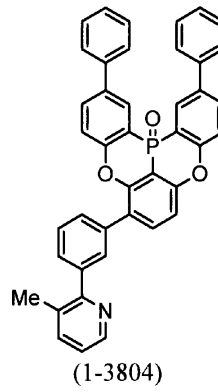
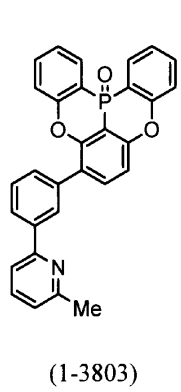
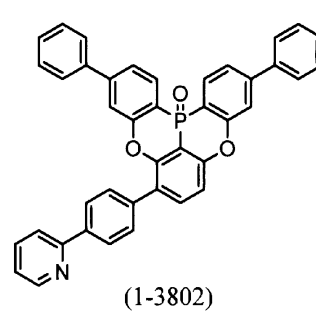
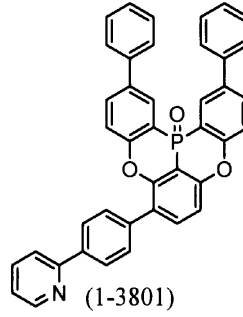
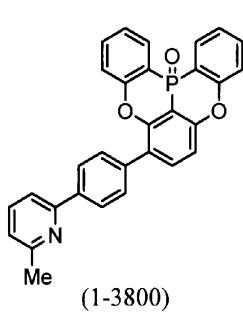
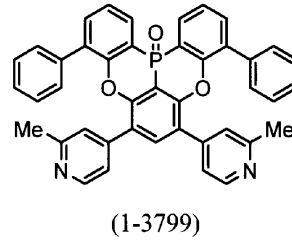
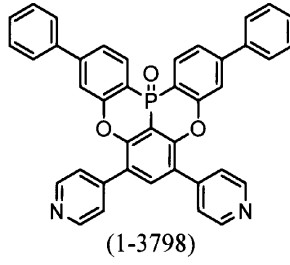
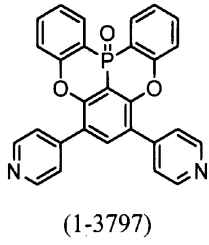
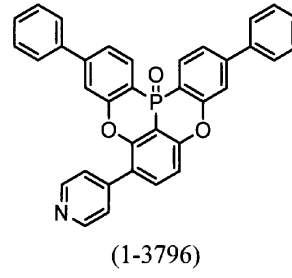
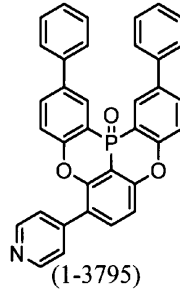
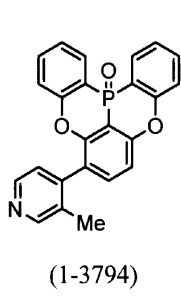
(1-3792)



(1-3793)

【 0 2 0 1 】

【化 1 5 2】



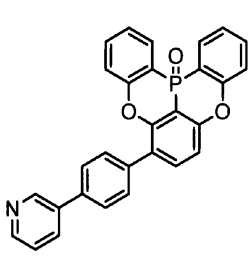
【 0 2 0 2 】

10

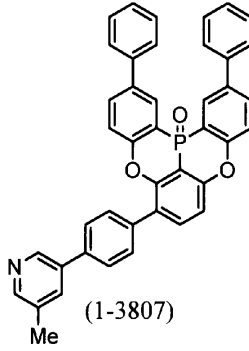
20

30

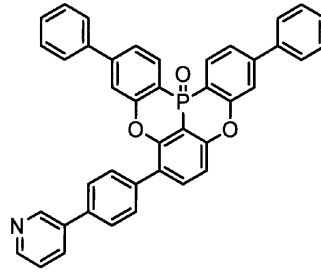
【化 1 5 3】



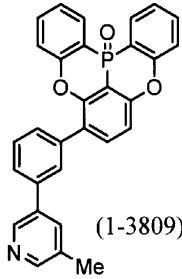
(1-3806)



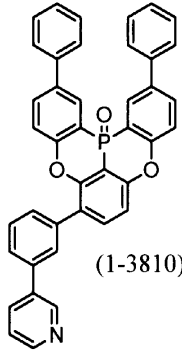
(1-3807)



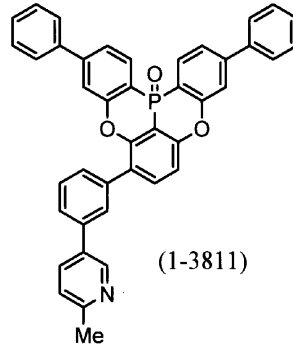
(1-3808)



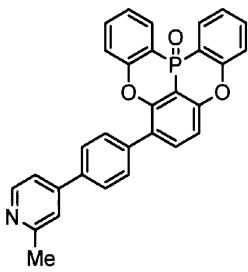
(1-3809)



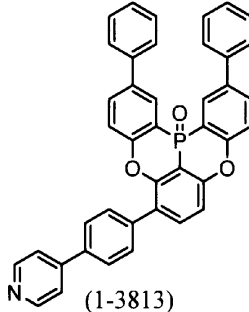
(1-3810)



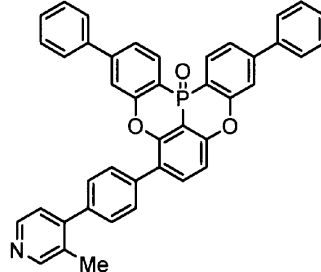
(1-3811)



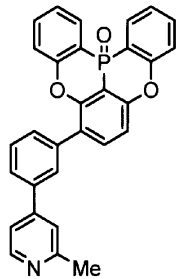
(1-3812)



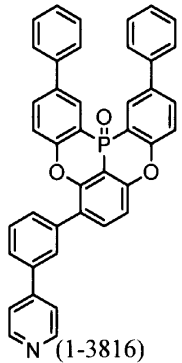
(1-3813)



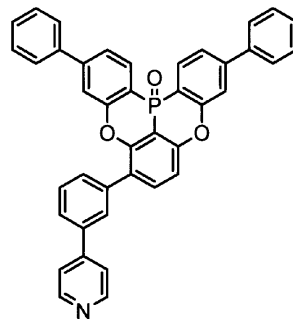
(1-3814)



(1-3815)



(1-3816)



(1-3817)

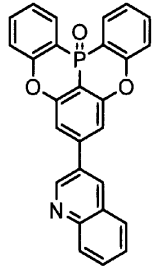
【 0 2 0 3 】

10

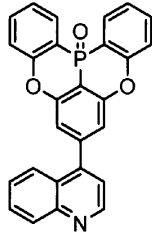
20

30

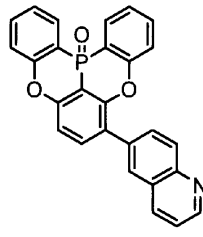
【化 1 5 4】



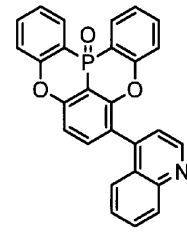
(1-3821)



(1-3822)

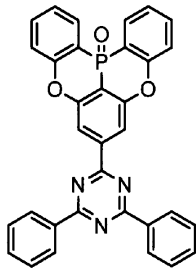


(1-3823)

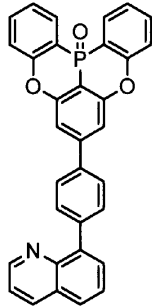


(1-3824)

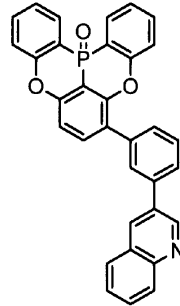
10



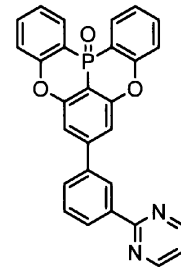
(1-3825)



(1-3826)



(1-3827)

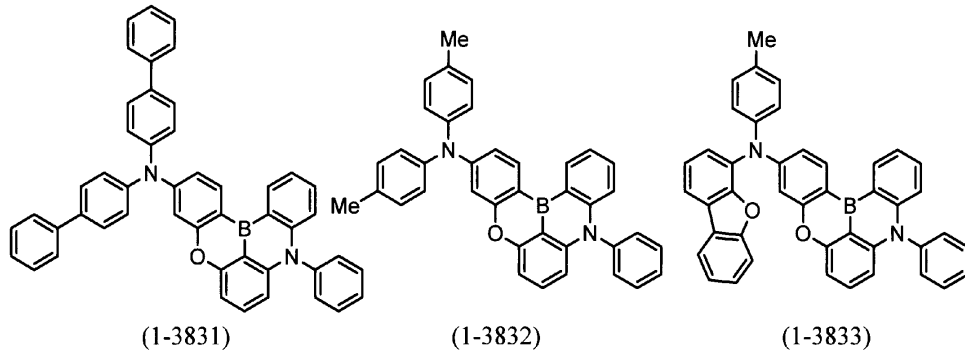


(1-3828)

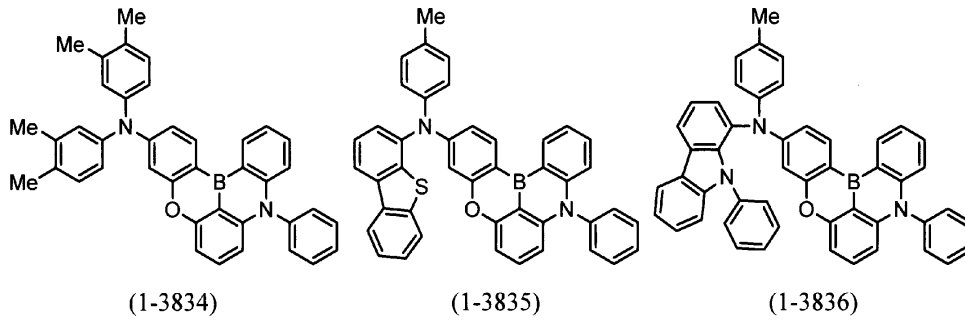
20

【 0 2 0 4 】

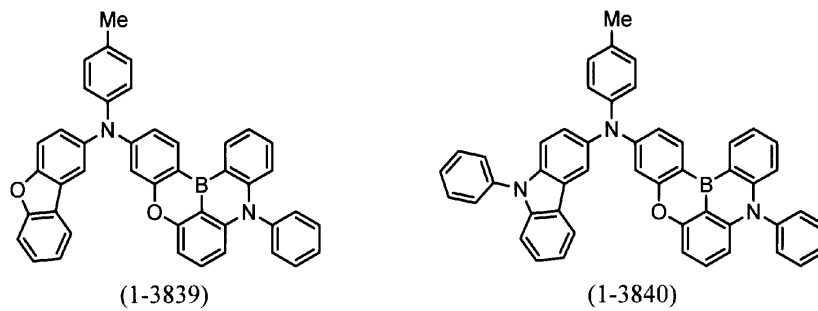
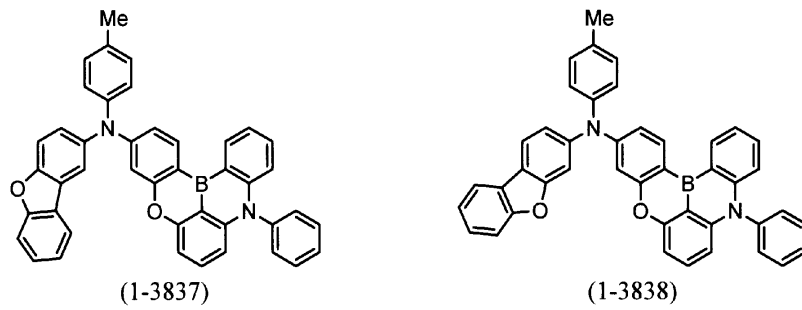
【化 1 5 5】



10



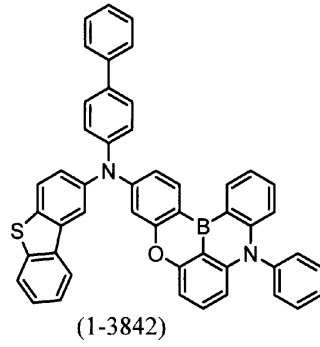
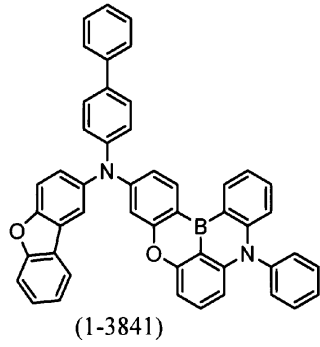
20



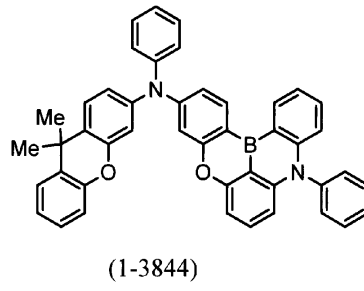
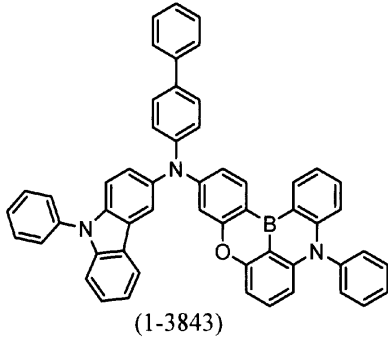
30

【 0 2 0 5 】

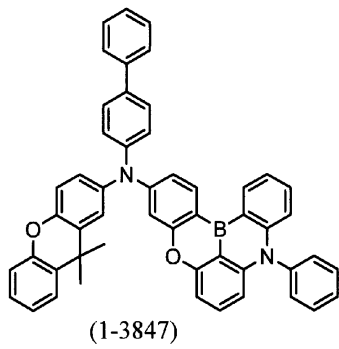
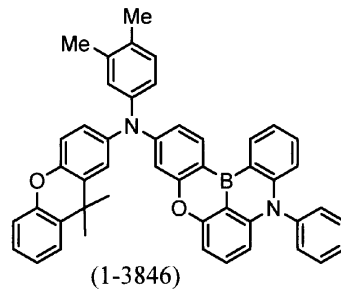
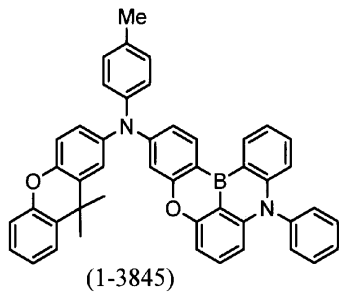
【化 1 5 6】



10



20

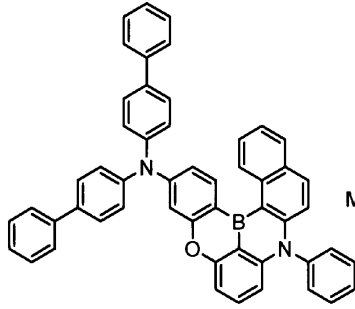


30

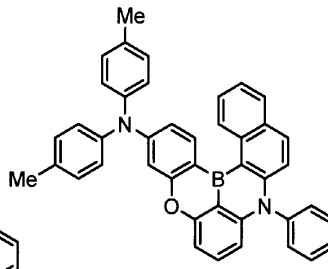
【 0 2 0 6】

40

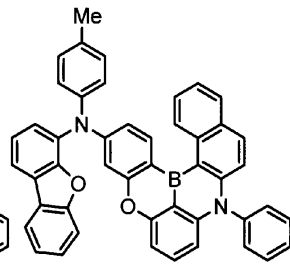
【化 1 5 7】



(1-3848)

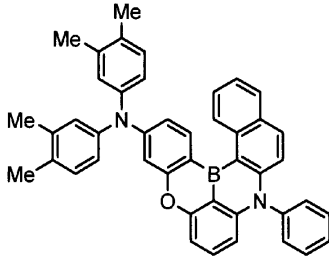


(1-3849)

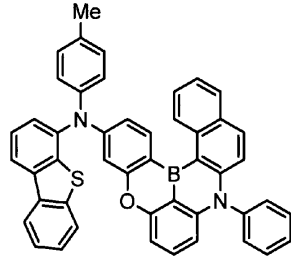


(1-3850)

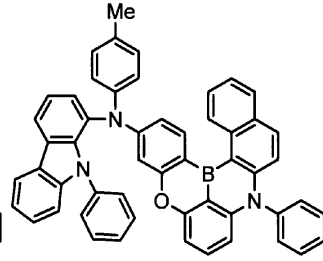
10



(1-3851)

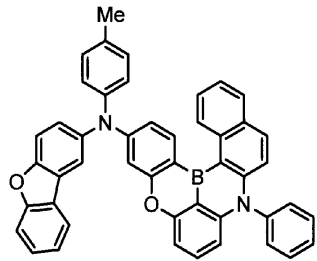


(1-3852)

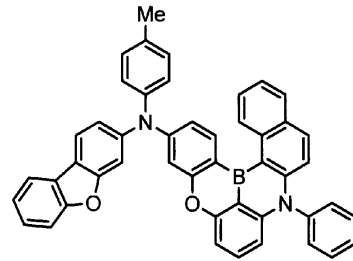


(1-3853)

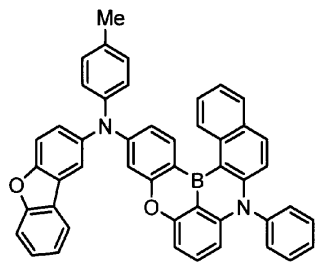
20



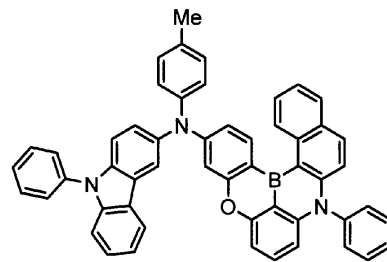
(1-3854)



(1-3855)



(1-3856)

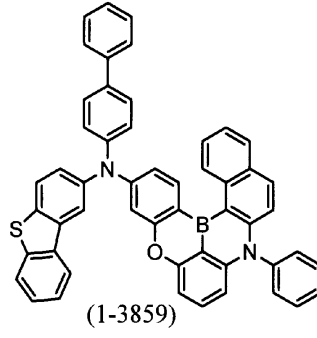
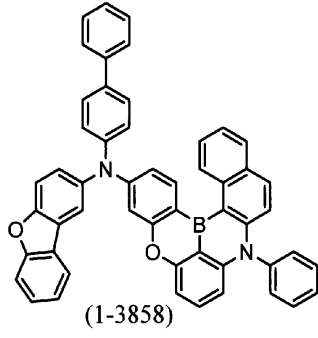


(1-3857)

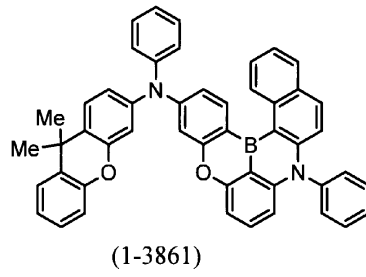
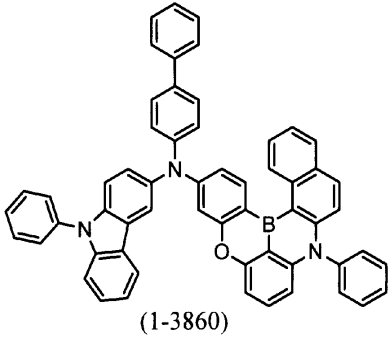
30

【 0 2 0 7 】

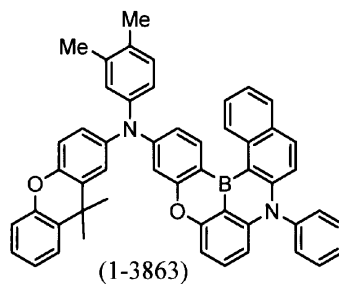
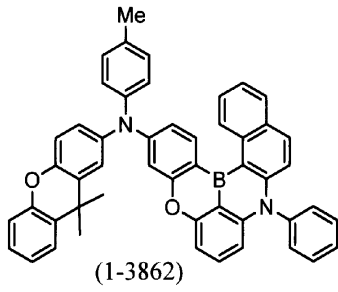
【化 1 5 8】



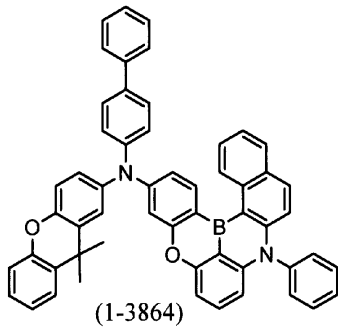
10



20

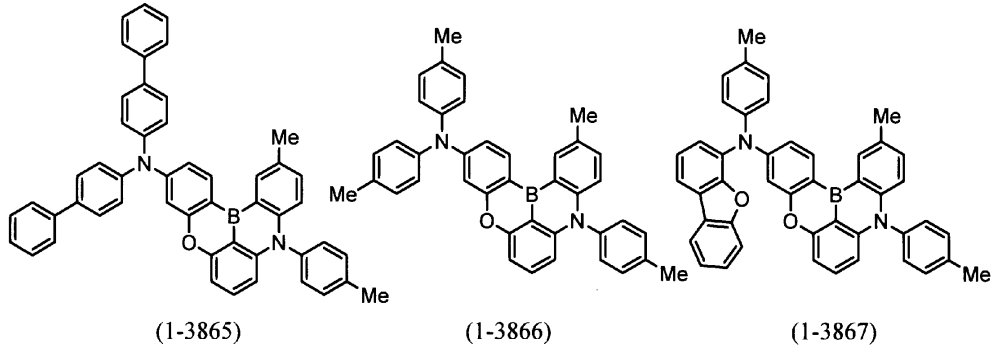


30

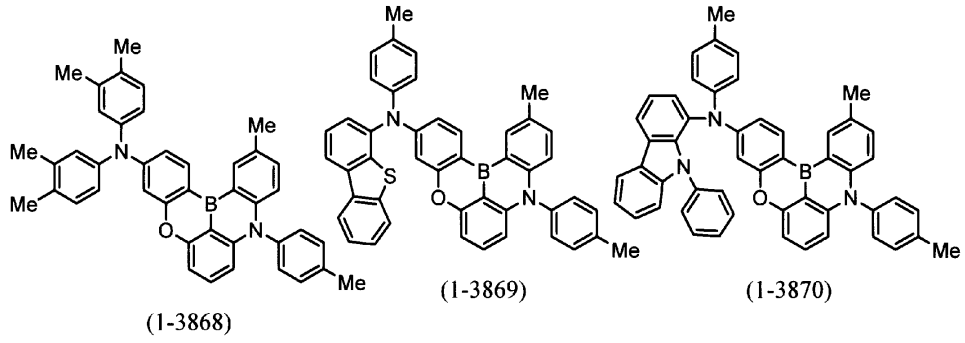


【 0 2 0 8 】

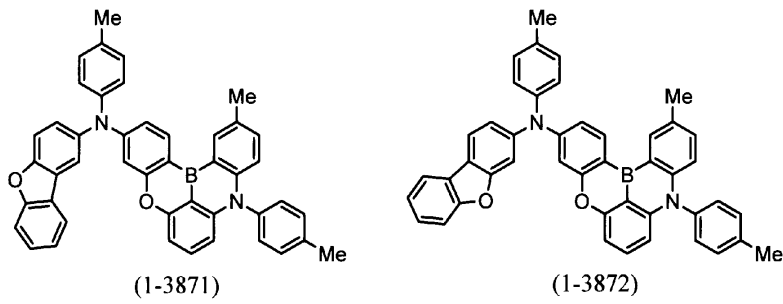
【化 1 5 9】



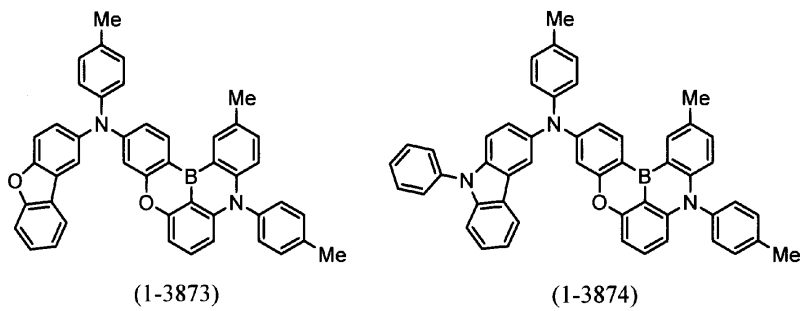
10



20

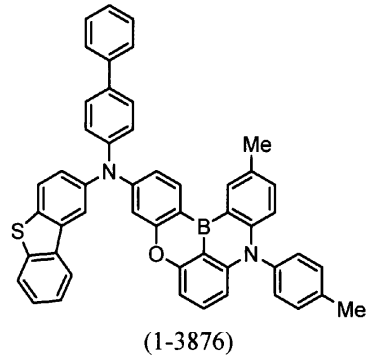
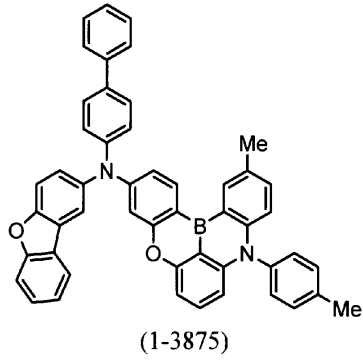


30

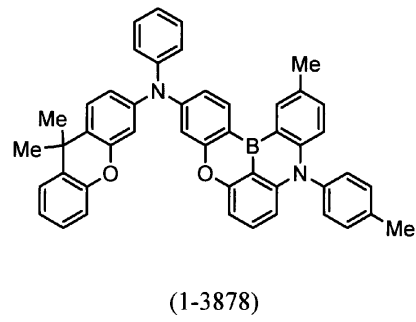
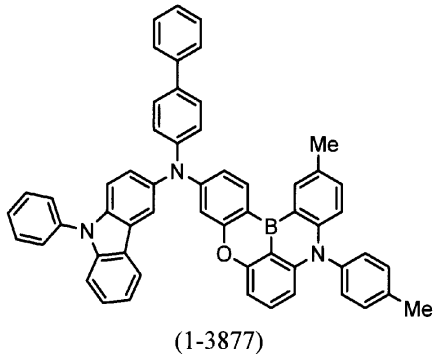


【 0 2 0 9】

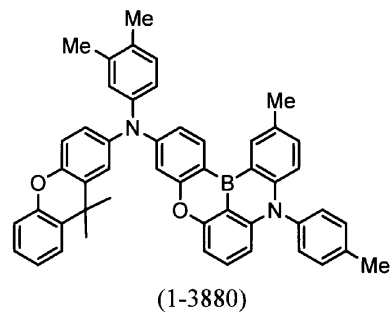
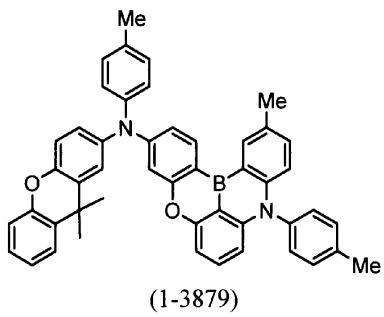
【化 1 6 0】



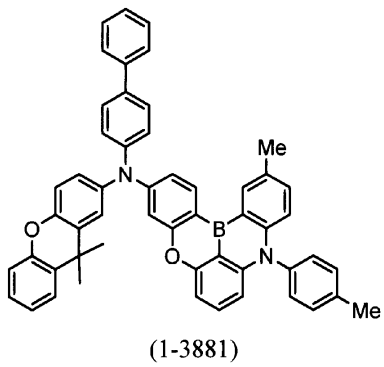
10



20



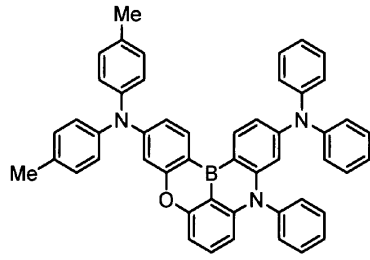
30



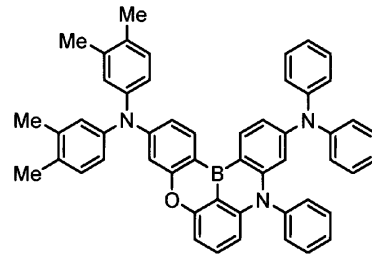
【 0 2 1 0 】

40

【化 1 6 1】

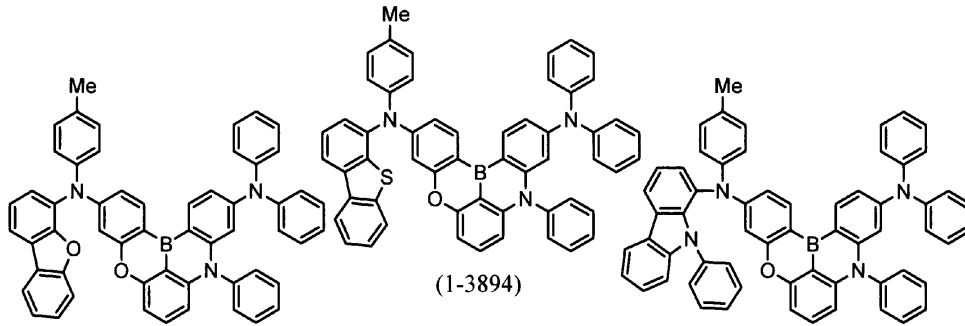


(1-3891)



(1-3892)

10

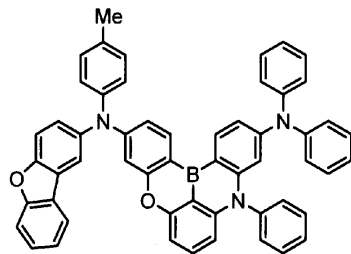


(1-3893)

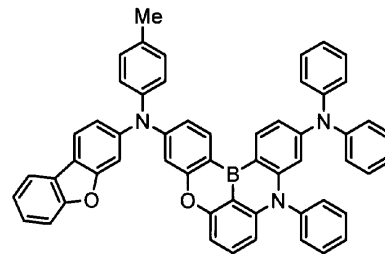
(1-3894)

(1-3895)

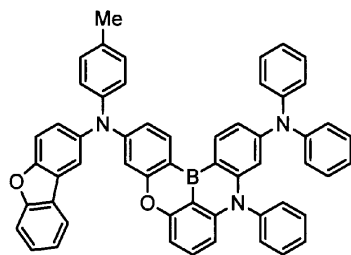
20



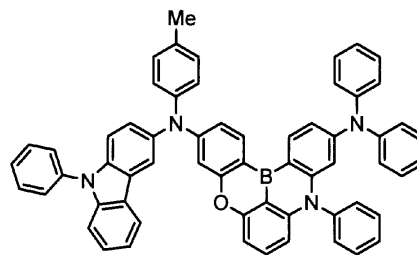
(1-3896)



(1-3897)



(1-3898)

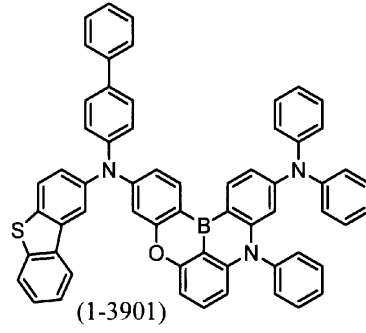
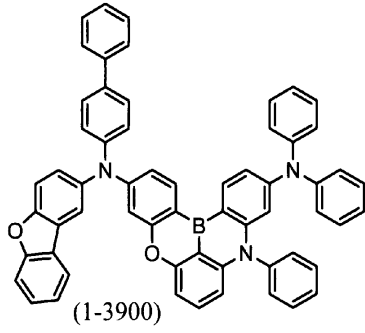


(1-3899)

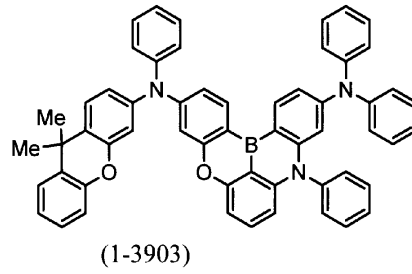
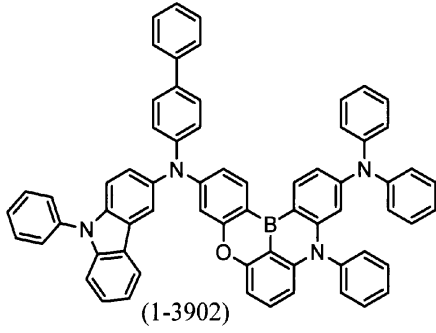
30

【 0 2 1 1】

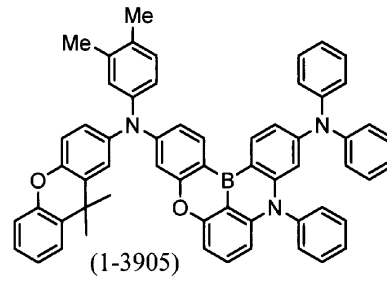
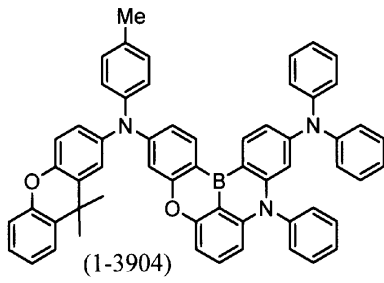
【化 1 6 2】



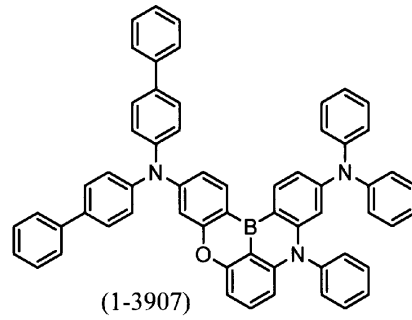
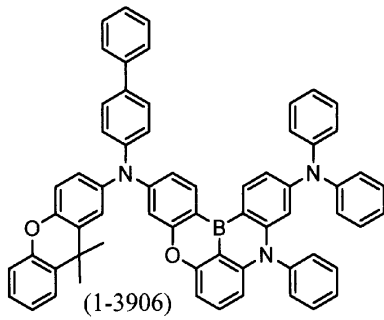
10



20

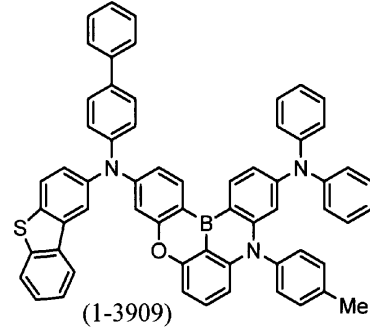
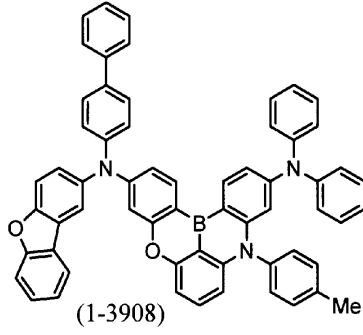


30

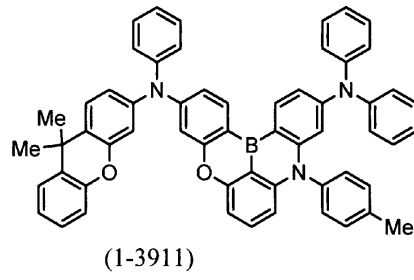
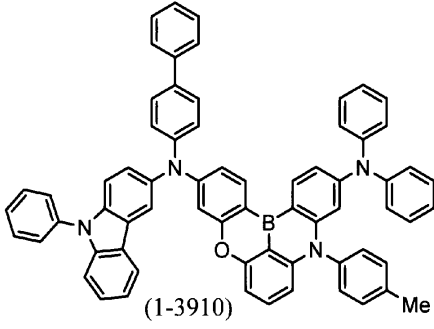


【 0 2 1 2 】

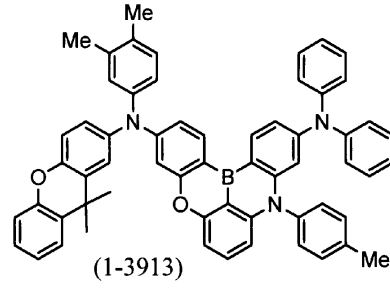
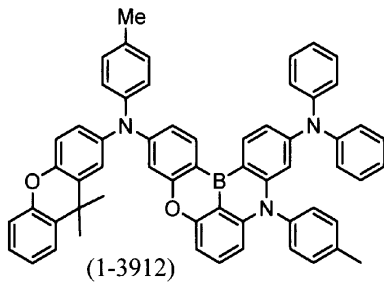
【化 1 6 3】



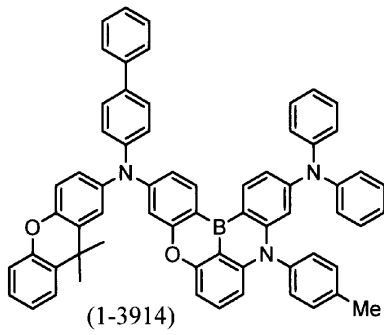
10



20

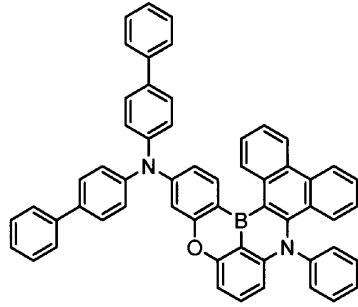


30

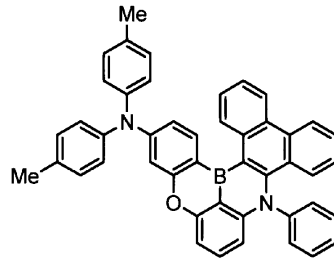


【 0 2 1 3 】

【化 1 6 4】

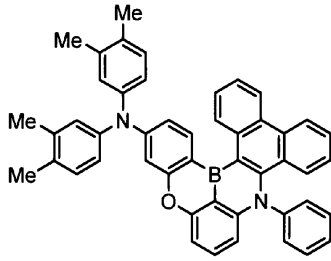


(1-3921)

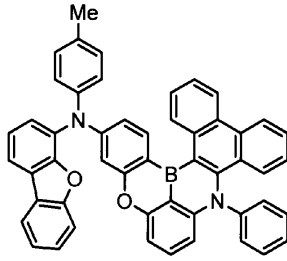


(1-3922)

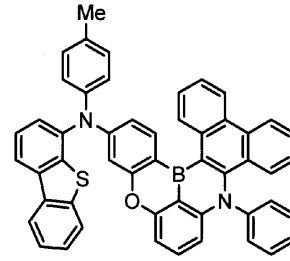
10



(1-3923)

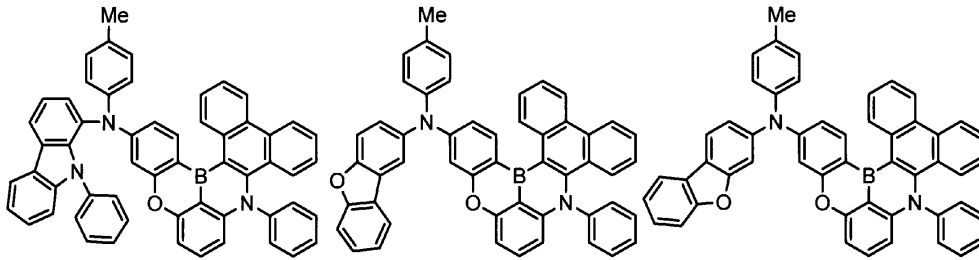


(1-3924)

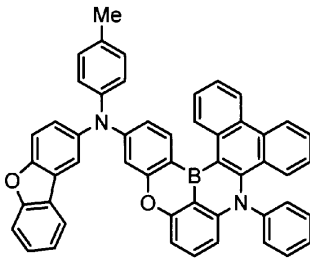


(1-3925)

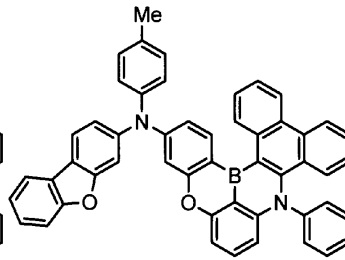
20



(1-3926)

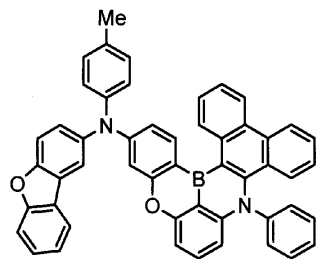


(1-3927)

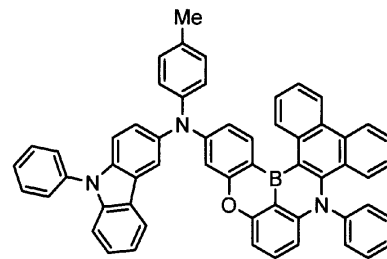


(1-3928)

30



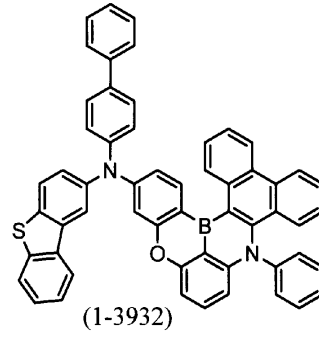
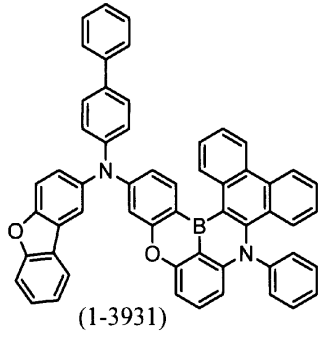
(1-3929)



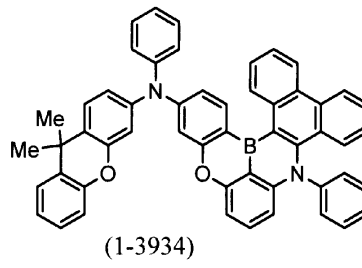
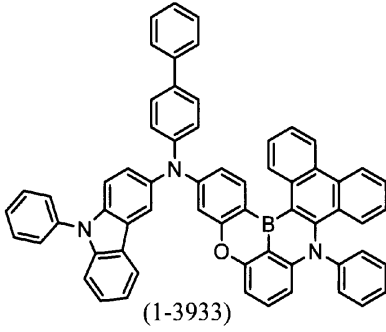
(1-3930)

【 0 2 1 4】

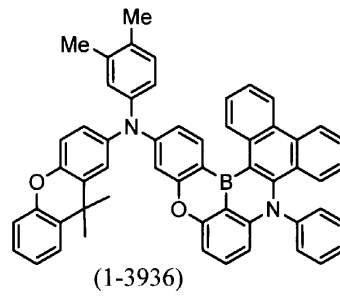
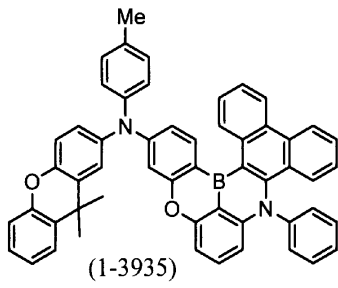
【化 1 6 5】



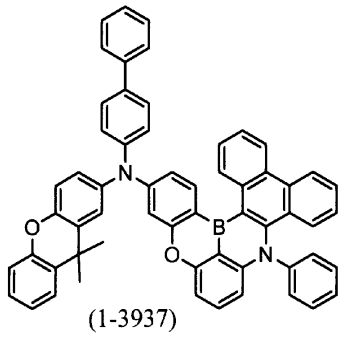
10



20

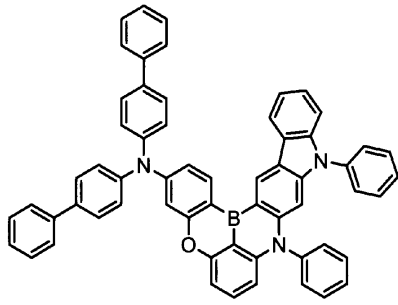


30

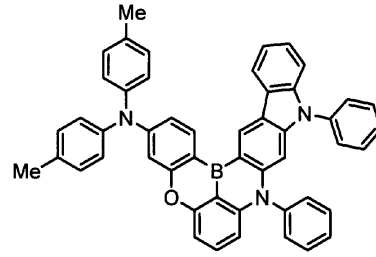


【 0 2 1 5 】

【化 1 6 6】

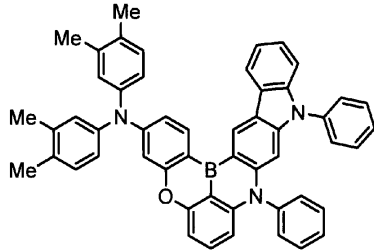


(1-3941)

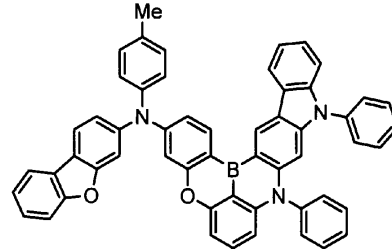


(1-3942)

10

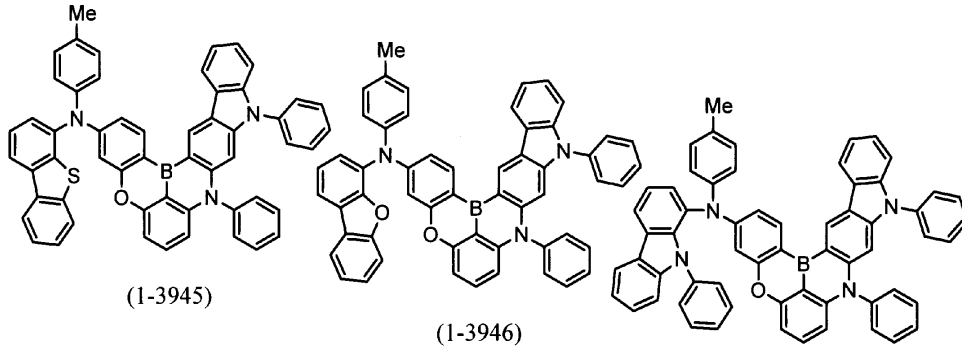


(1-3943)



(1-3944)

20

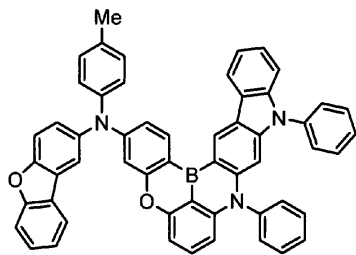


(1-3945)

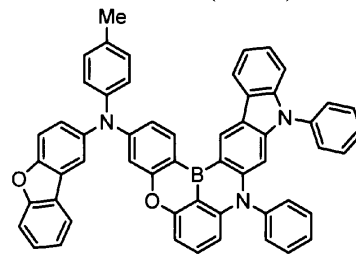
(1-3946)

(1-3947)

30



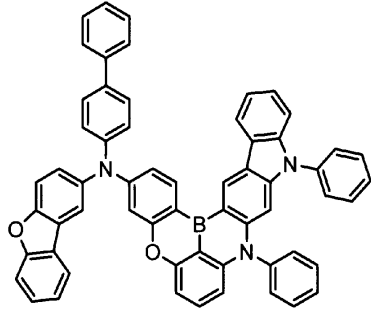
(1-3948)



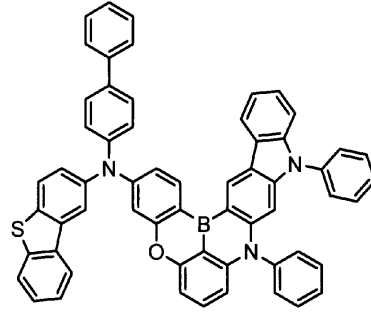
(1-3949)

【 0 2 1 6 】

【化 1 6 7】

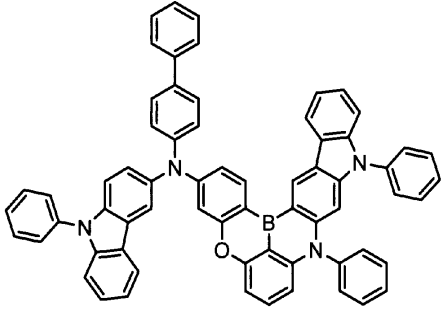


(1-3950)

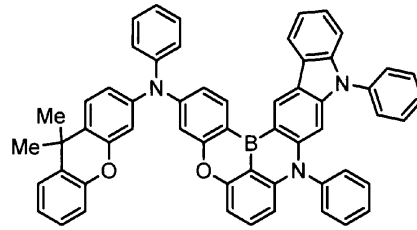


(1-3951)

10

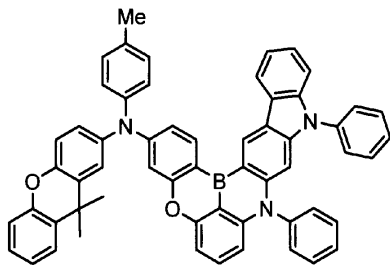


(1-3952)

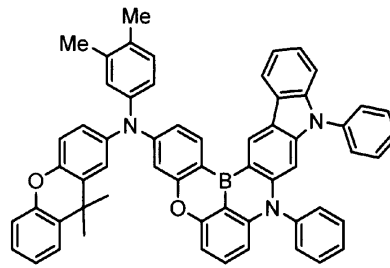


(1-3953)

20

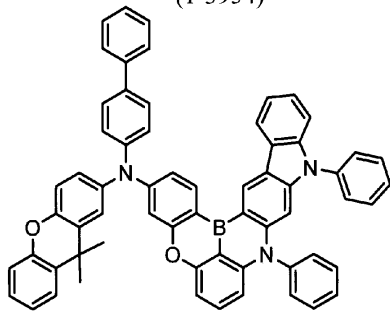


(1-3954)

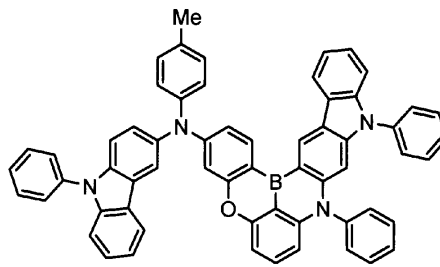


(1-3955)

30



(1-3956)

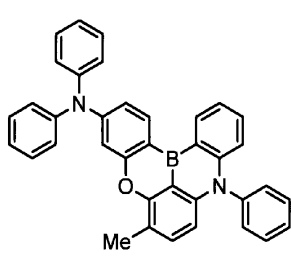


(1-3957)

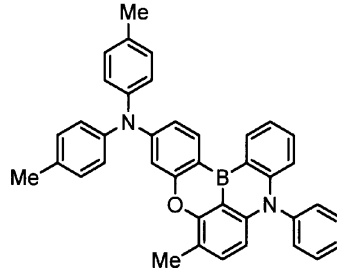
【 0 2 1 7 】

40

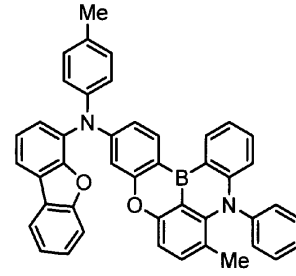
【化 1 6 8】



(1-3961)

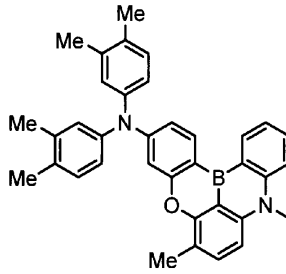


(1-3962)

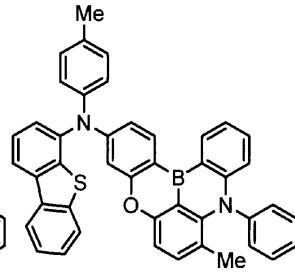


(1-3963)

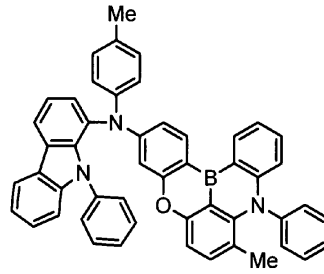
10



(1-3964)

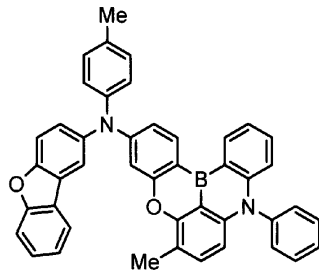


(1-3965)

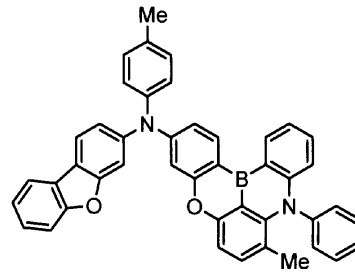


(1-3966)

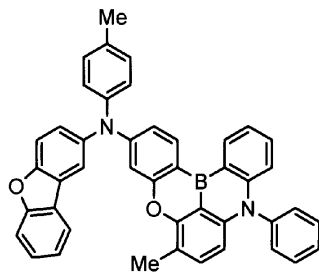
20



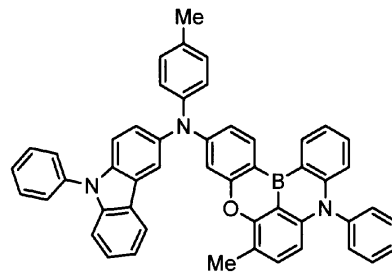
(1-3967)



(1-3968)



(1-3969)

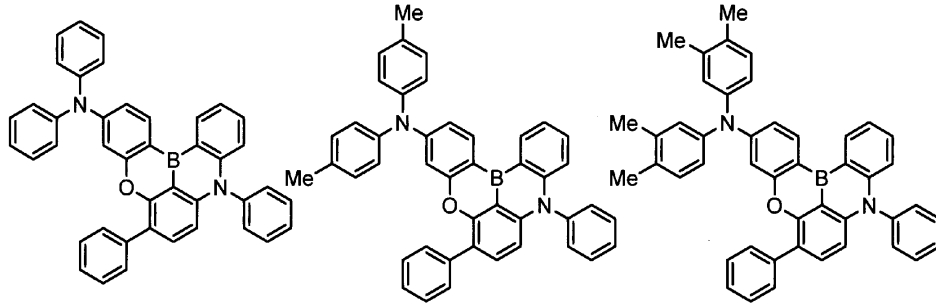


(1-3970)

30

【 0 2 1 8 】

【化 1 6 9】

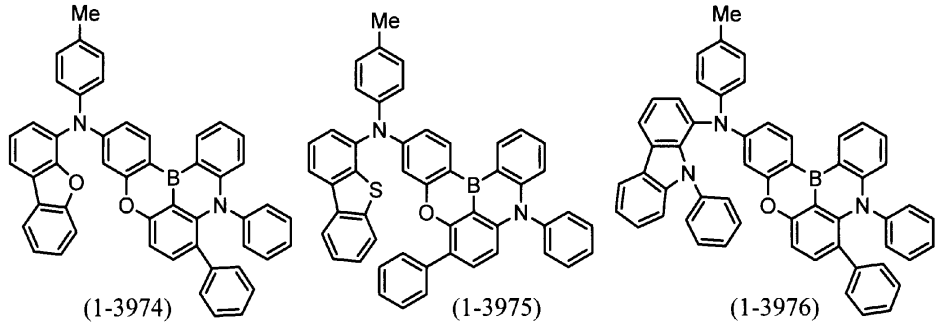


(1-3971)

(1-3972)

(1-3973)

10

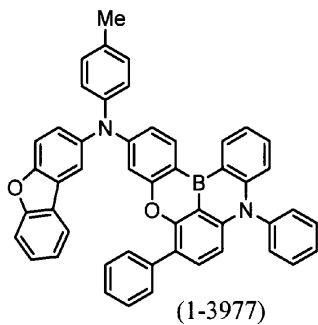


(1-3974)

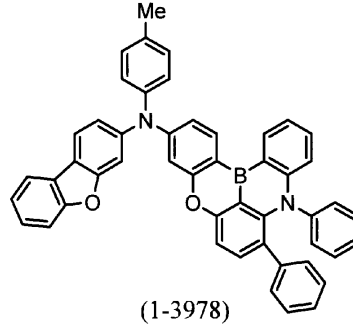
(1-3975)

(1-3976)

20

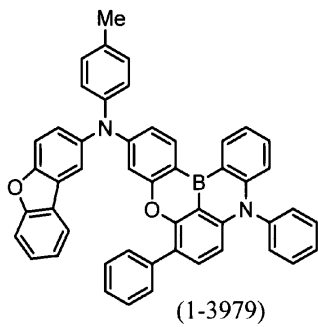


(1-3977)

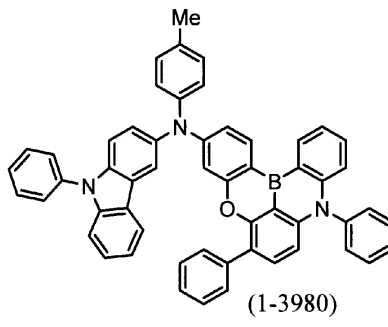


(1-3978)

30



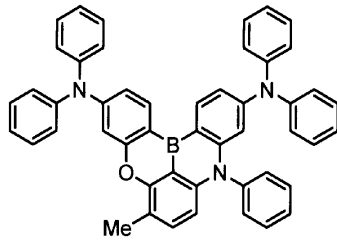
(1-3979)



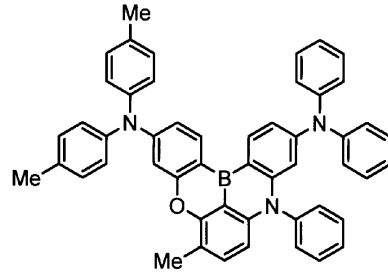
(1-3980)

【 0 2 1 9 】

【化 1 7 0】

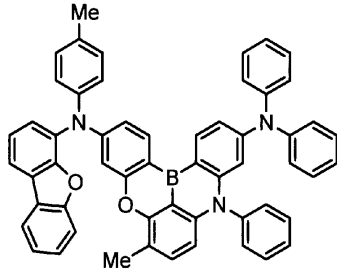


(1-3981)

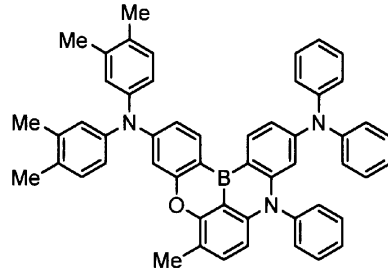


(1-3982)

10

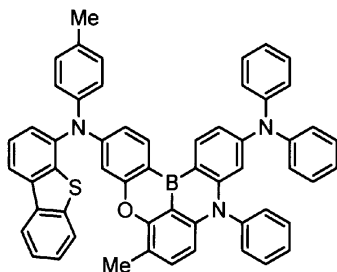


(1-3983)

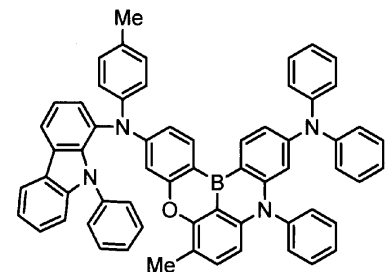


(1-3984)

20

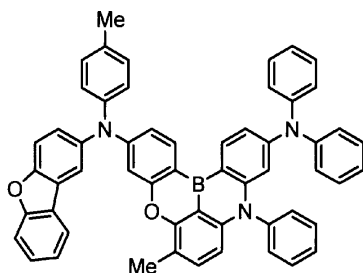


(1-3985)

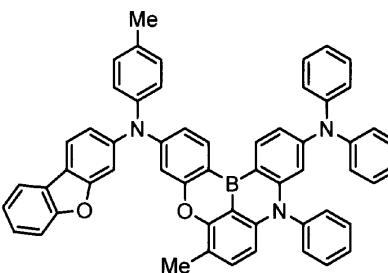


(1-3986)

30



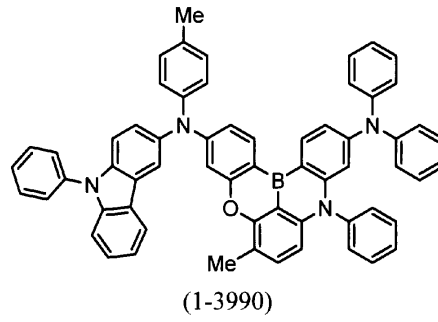
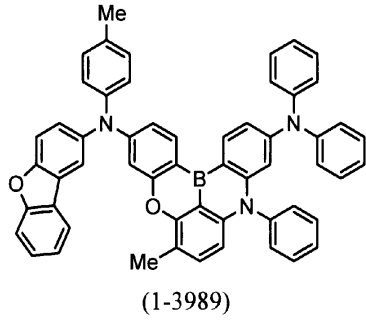
(1-3987)



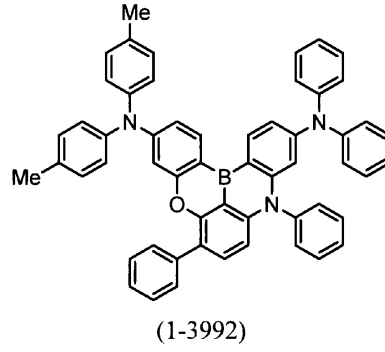
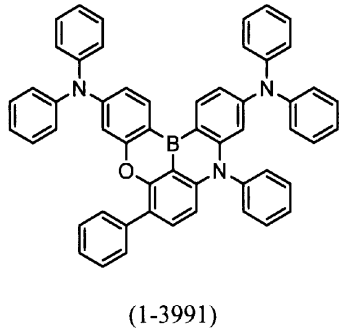
(1-3988)

【 0 2 2 0】

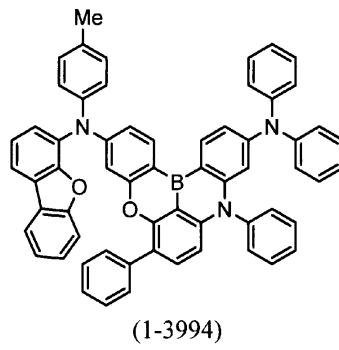
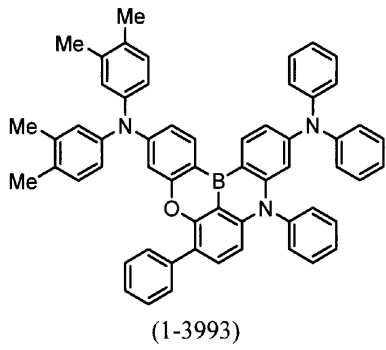
【化 1 7 1】



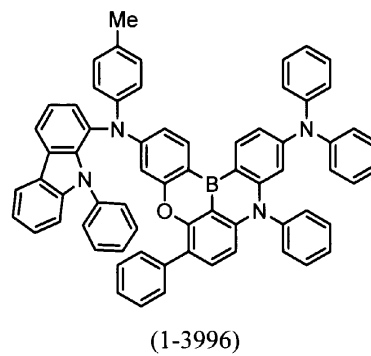
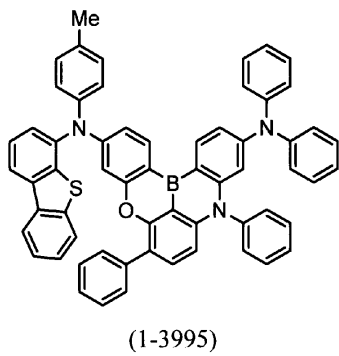
10



20

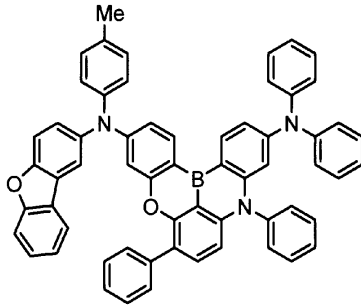


30

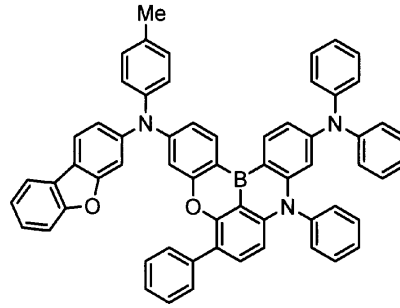


【 0 2 2 1】

【化 1 7 2】

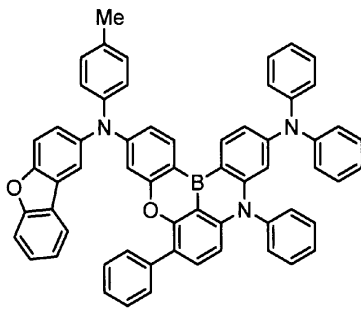


(1-3997)

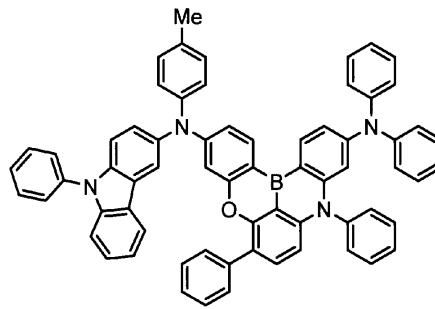


(1-3998)

10



(1-3999)

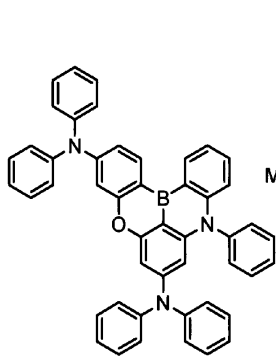


(1-4000)

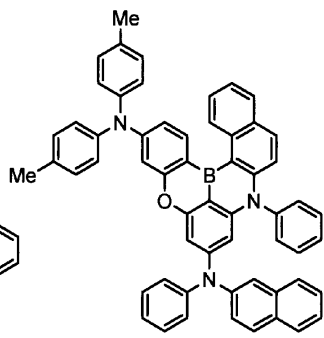
20

【 0 2 2 2】

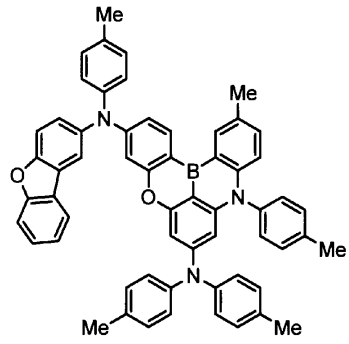
【化 1 7 3】



(1-4011)

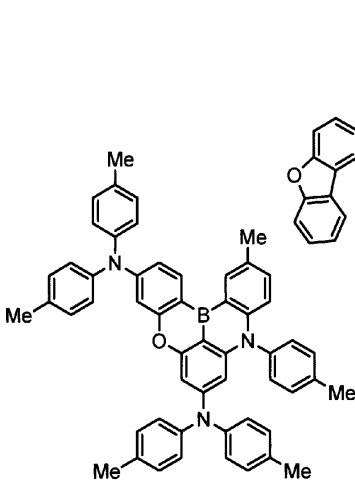


(1-4012)

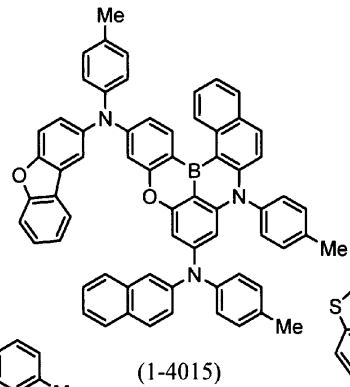


(1-4013)

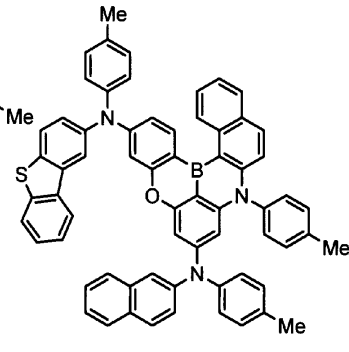
10



(1-4014)

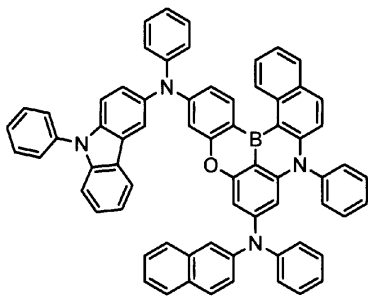


(1-4015)

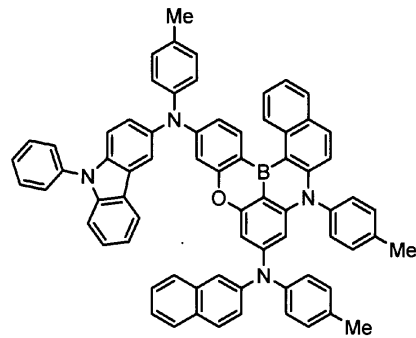


(1-4016)

20



(1-4017)

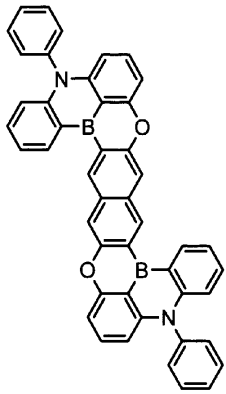


(1-4018)

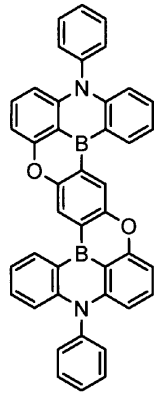
30

【 0 2 2 3】

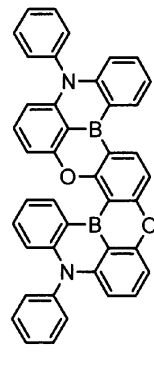
【化 1 7 4】



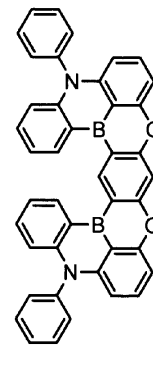
(1-4021)



(1-4022)

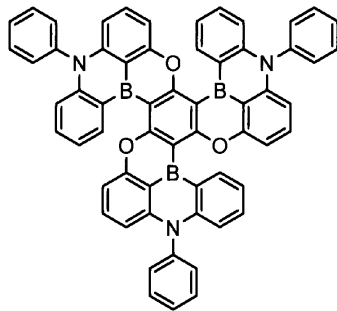


(1-4023)

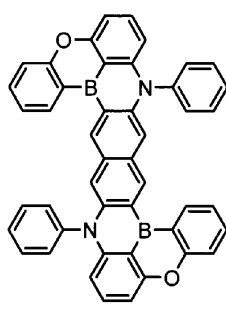


(1-4024)

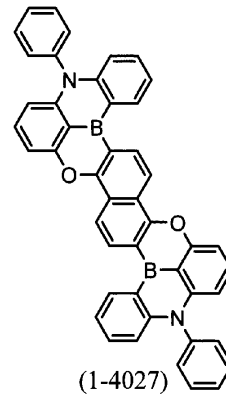
10



(1-4025)

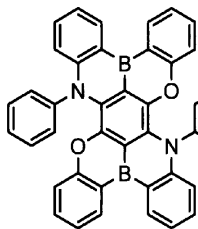


(1-4026)

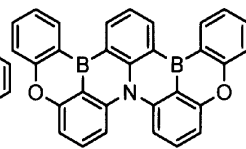


(1-4027)

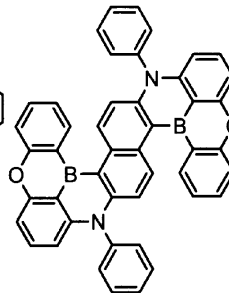
20



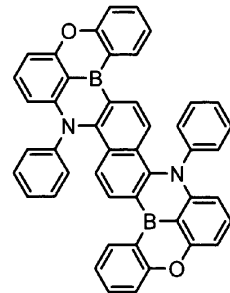
(1-4028)



(1-4029)

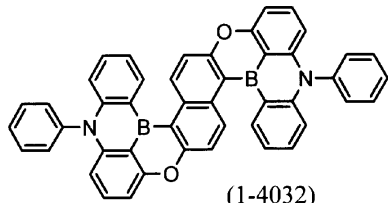


(1-4030)

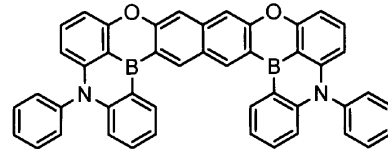


(1-4031)

30



(1-4032)

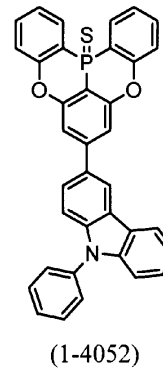
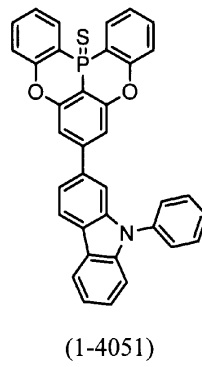
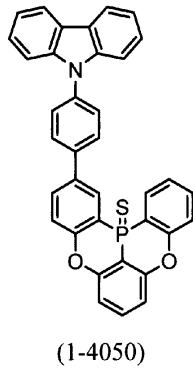
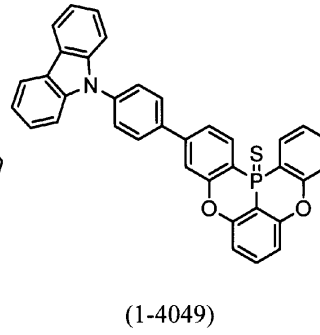
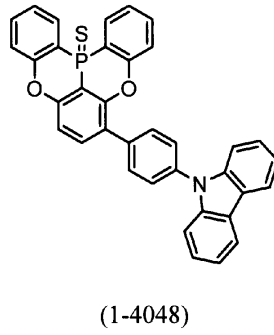
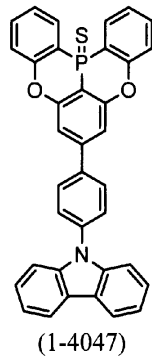
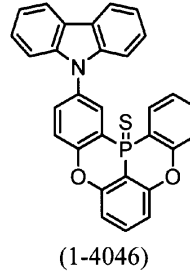
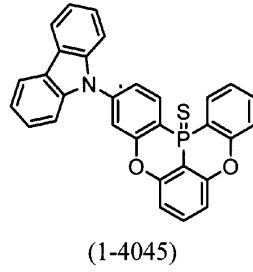
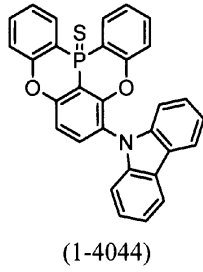
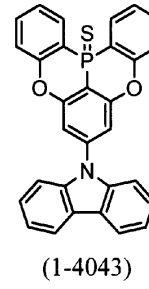
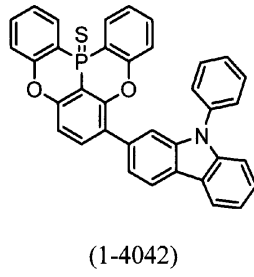
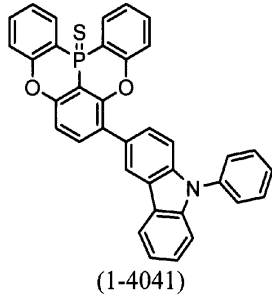


(1-4033)

【 0 2 2 4】

40

【化 1 7 5】



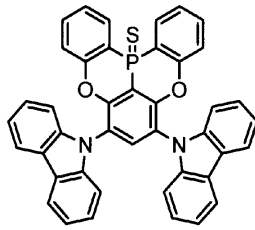
【 0 2 2 5 】

10

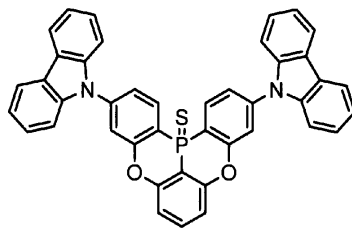
20

30

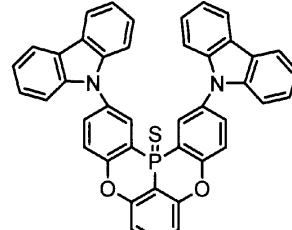
【化 1 7 6】



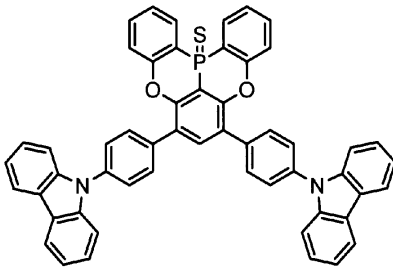
(1-4053)



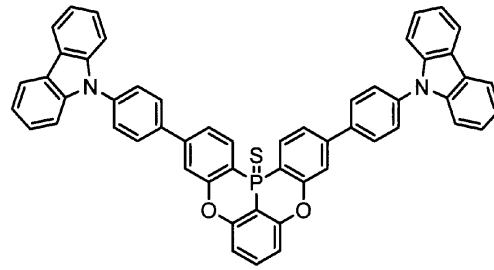
(1-4054)



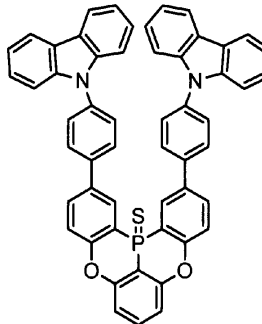
(1-4055)



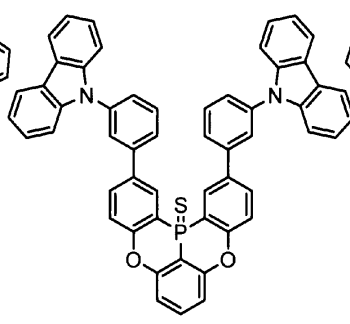
(1-4056)



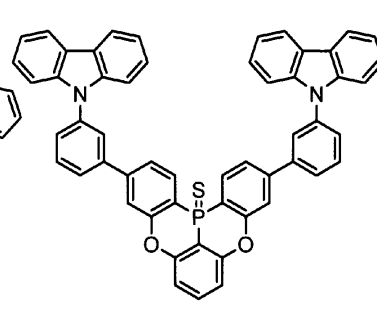
(1-4057)



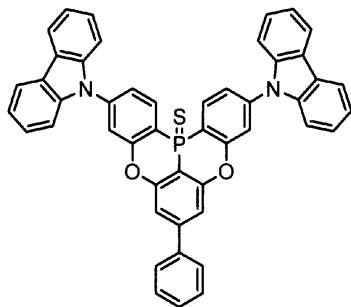
(1-4058)



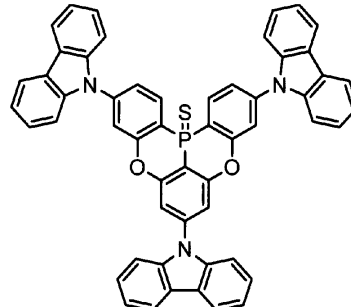
(1-4059)



(1-4060)



(1-4061)



(1-4062)

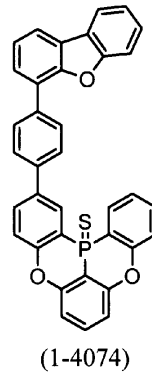
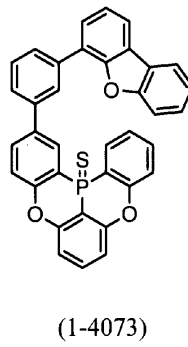
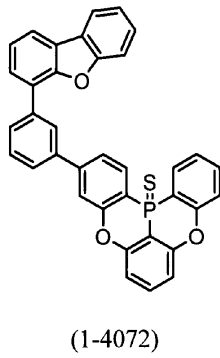
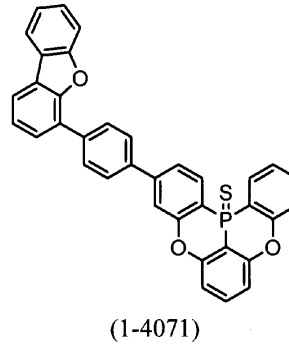
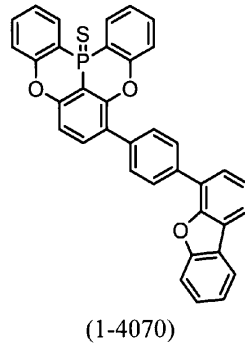
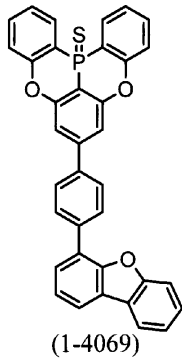
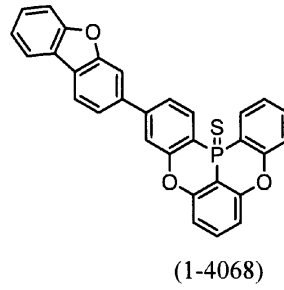
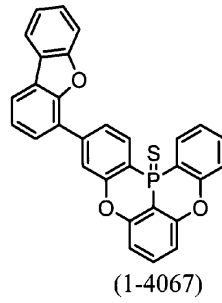
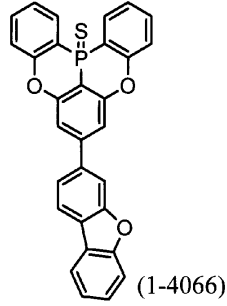
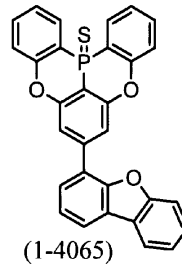
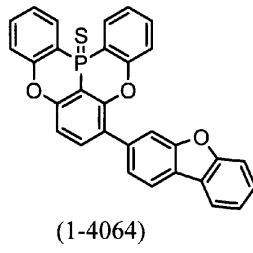
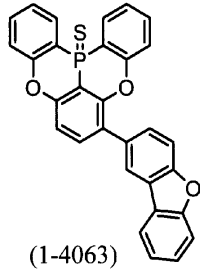
【 0 2 2 6 】

10

20

30

【化 1 7 7】



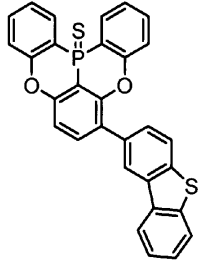
【 0 2 2 7 】

10

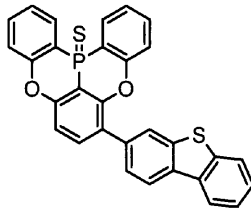
20

30

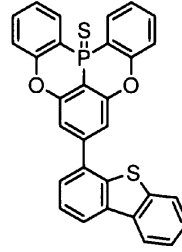
【化 1 7 8】



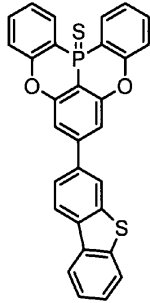
(1-4075)



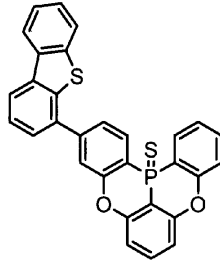
(1-4076)



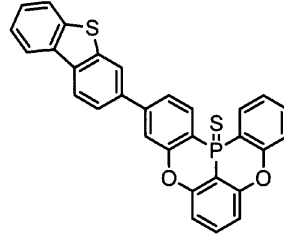
(1-4077)



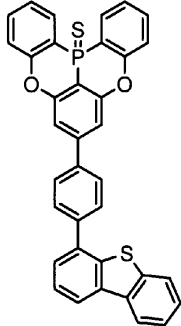
(1-4078)



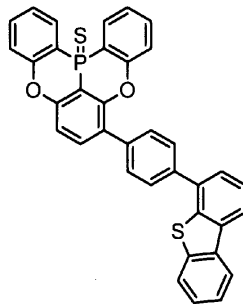
(1-4079)



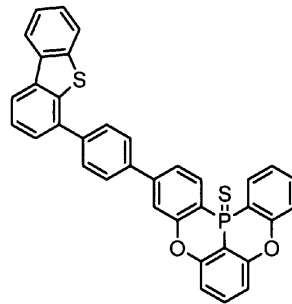
(1-4080)



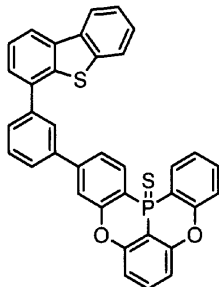
(1-4081)



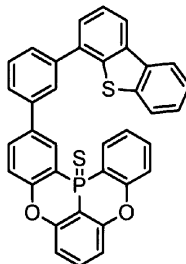
(1-4082)



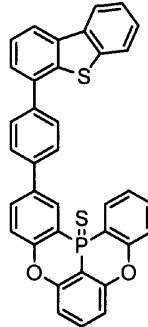
(1-4083)



(1-4084)



(1-4085)



(1-4086)

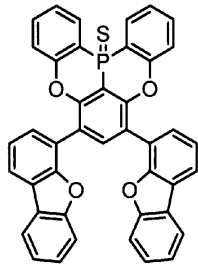
10

20

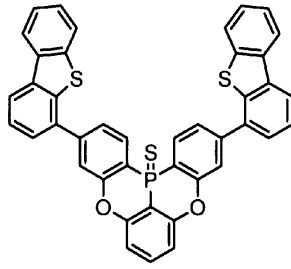
30

【 0 2 2 8 】

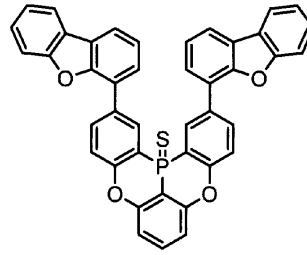
【化 1 7 9】



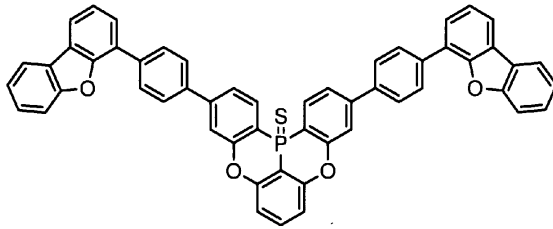
(1-4087)



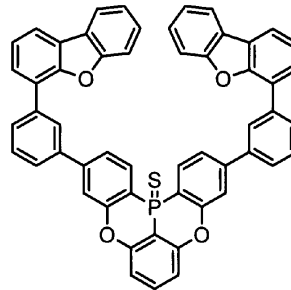
(1-4088)



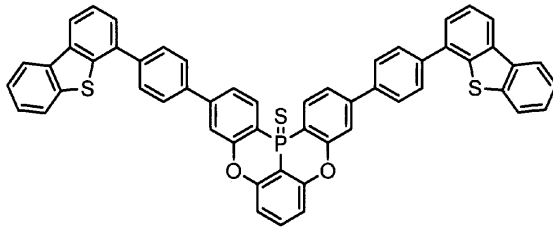
(1-4089)



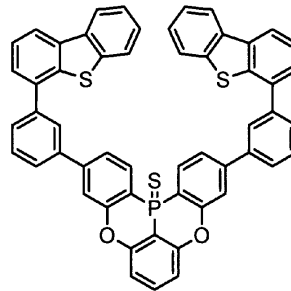
(1-4090)



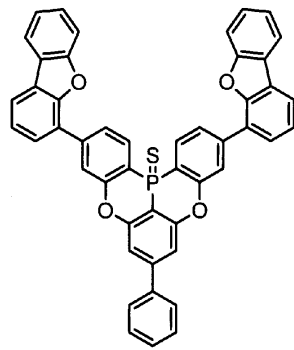
(1-4091)



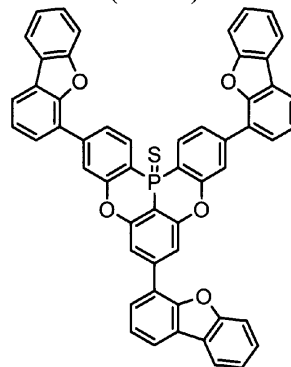
(1-4092)



(1-4093)



(1-4094)



(1-4095)

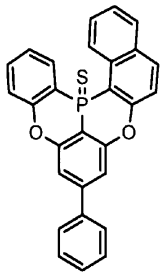
10

20

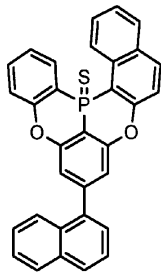
30

【 0 2 2 9 】

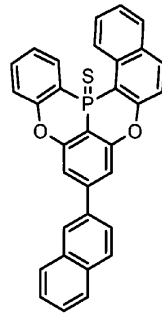
【化 1 8 0】



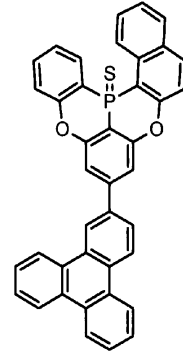
(1-4101)



(1-4102)

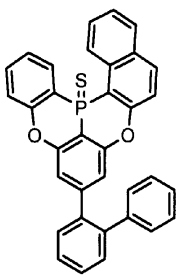


(1-4103)

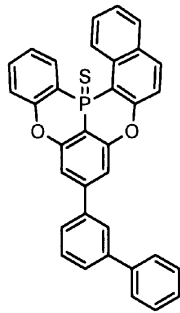


(1-4104)

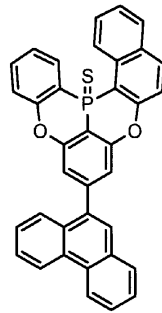
10



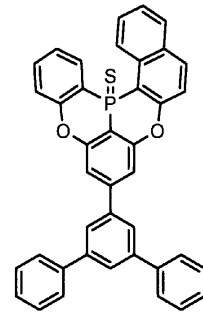
(1-4105)



(1-4106)

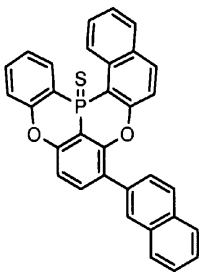


(1-4107)

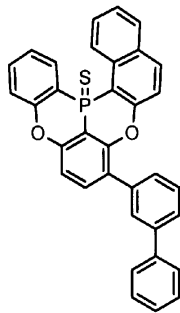


(1-4108)

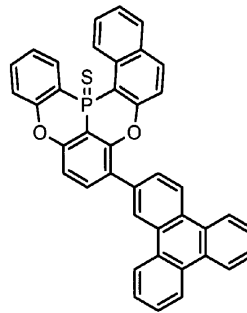
20



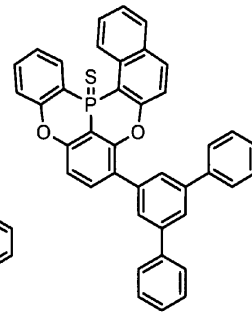
(1-4109)



(1-4110)



(1-4111)

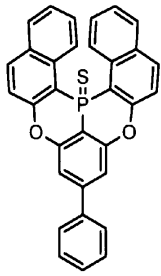


(1-4112)

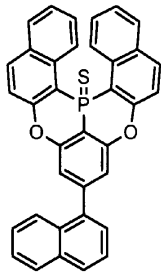
30

【 0 2 3 0】

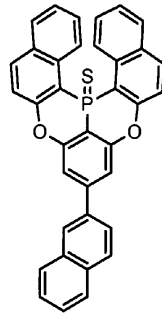
【化 1 8 1】



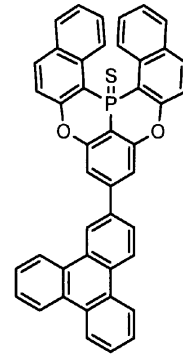
(1-4113)



(1-4114)

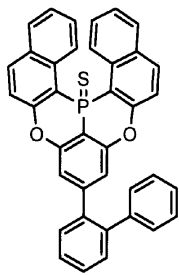


(1-4115)

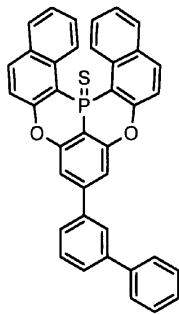


(1-4116)

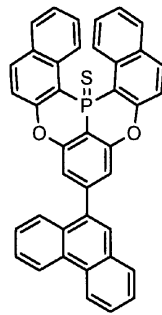
10



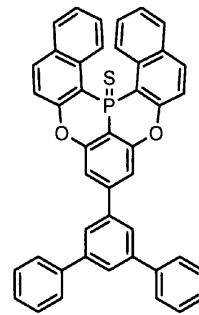
(1-4117)



(1-4118)

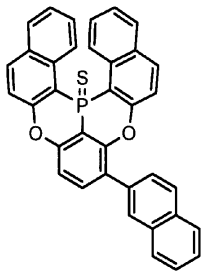


(1-4119)

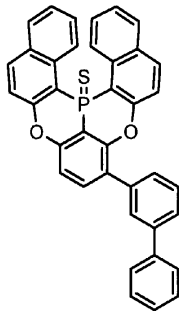


(1-4120)

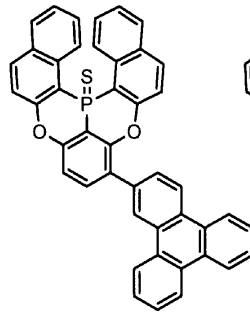
20



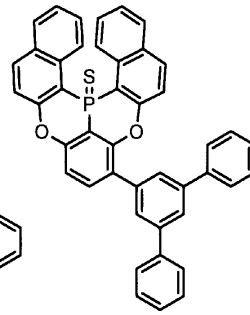
(1-4121)



(1-4122)



(1-4123)

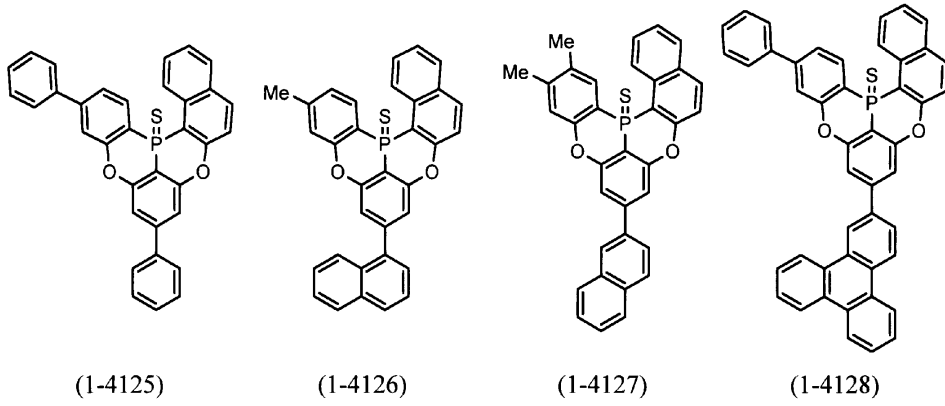


(1-4124)

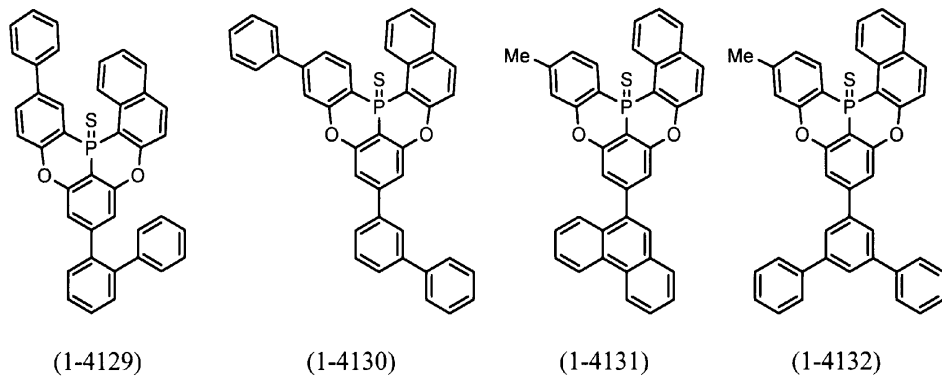
30

【 0 2 3 1】

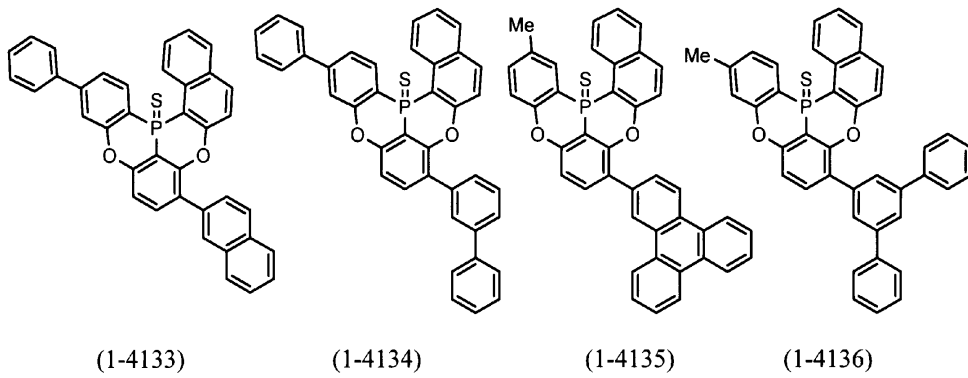
【化 1 8 2】



10



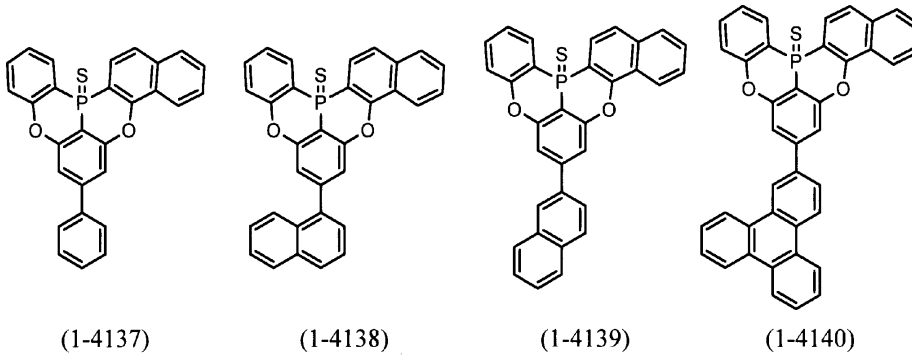
20



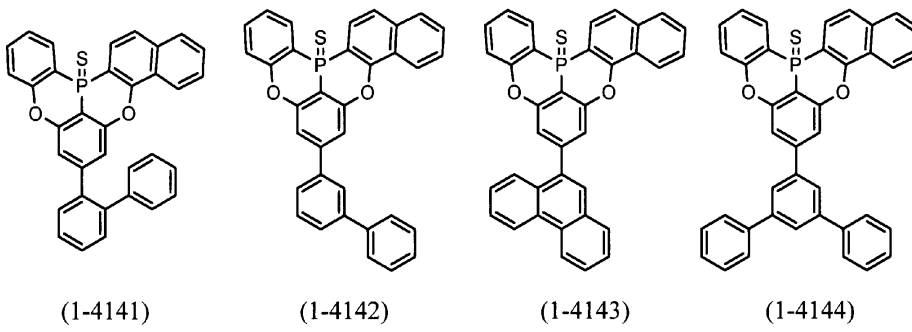
30

【 0 2 3 2】

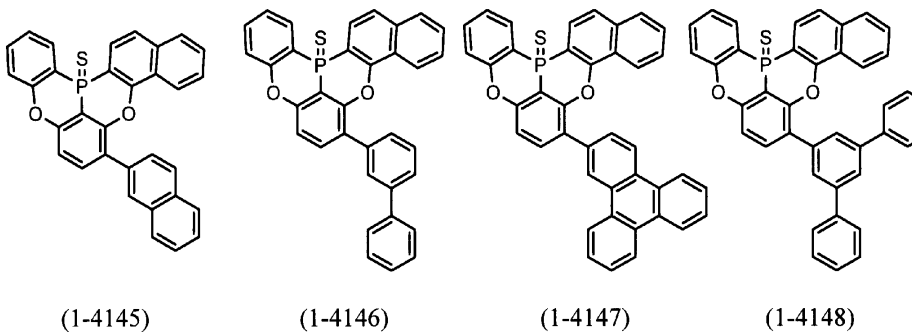
【化 1 8 3】



10



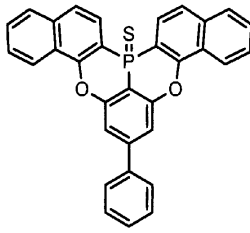
20



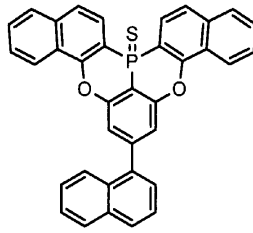
30

【 0 2 3 3】

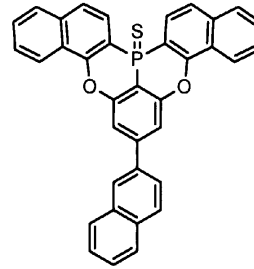
【化 1 8 4】



(1-4149)

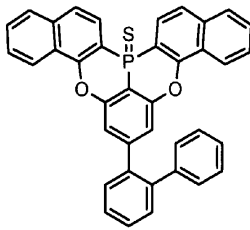


(1-4150)

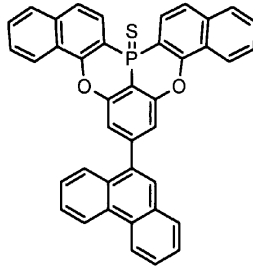


(1-4151)

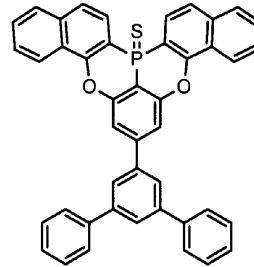
10



(1-4152)

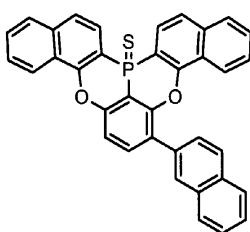


(1-4153)

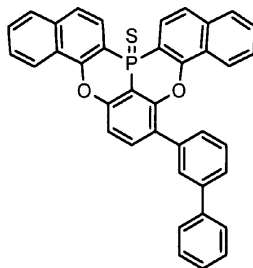


(1-4154)

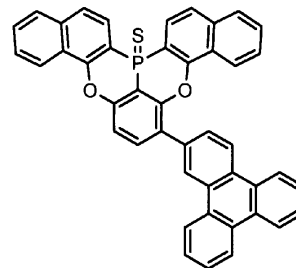
20



(1-4155)



(1-4156)

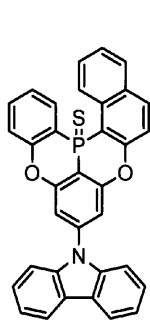


(1-4157)

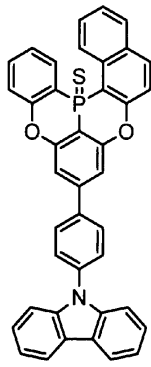
30

【 0 2 3 4】

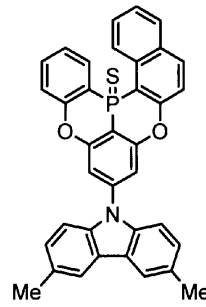
【化 1 8 5】



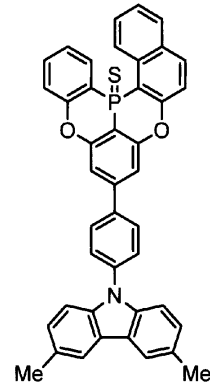
(1-4161)



(1-4162)

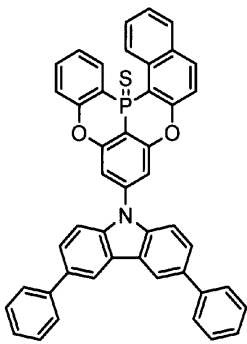


(1-4163)

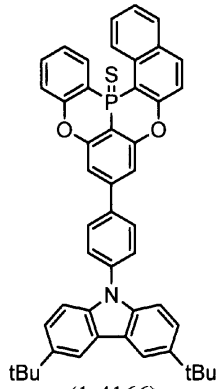


(1-4164)

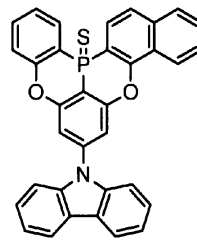
10



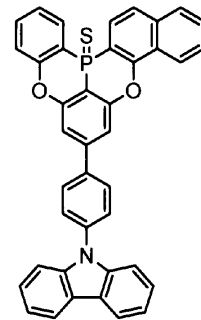
(1-4165)



(1-4166)

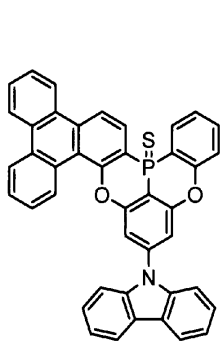


(1-4167)

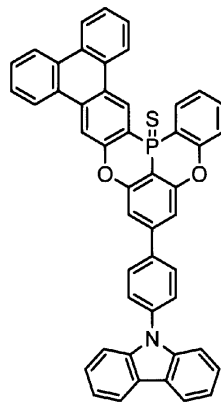


(1-4168)

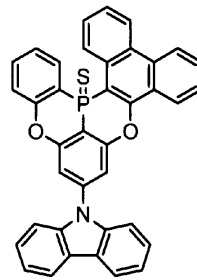
20



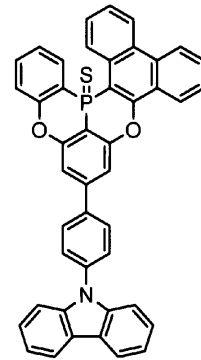
(1-4169)



(1-4170)



(1-4171)

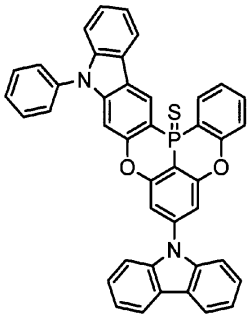


(1-4172)

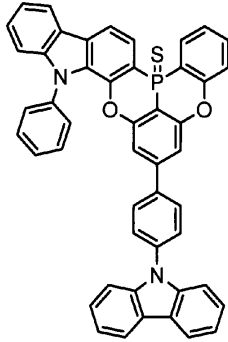
30

【 0 2 3 5】

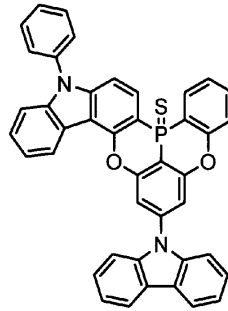
【化 1 8 6】



(1-4173)

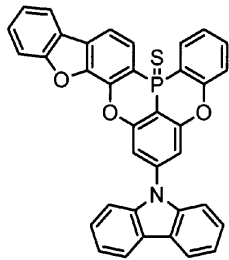


(1-4174)

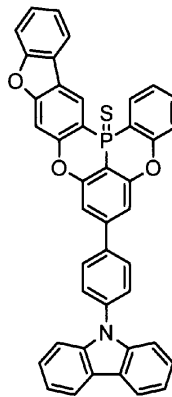


(1-4175)

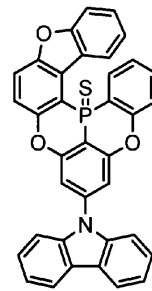
10



(1-4176)

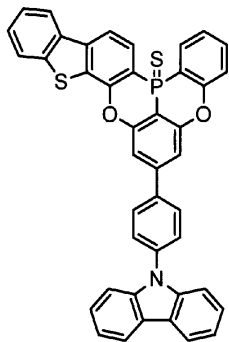


(1-4177)

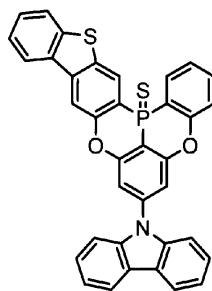


(1-4178)

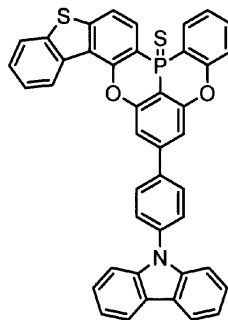
20



(1-4179)



(1-4180)

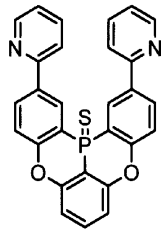


(1-4181)

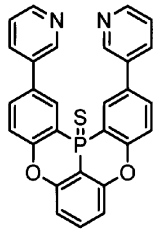
30

【 0 2 3 6 】

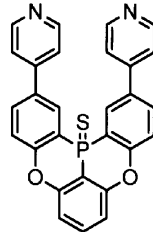
【化 1 8 7】



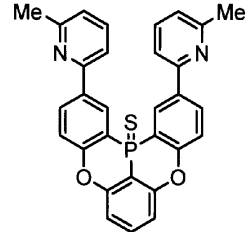
(1-4191)



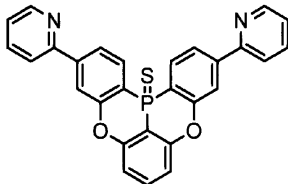
(1-4192)



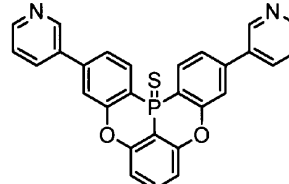
(1-4193)



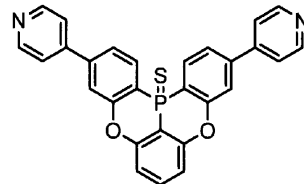
(1-4194)



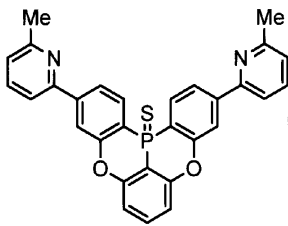
(1-4195)



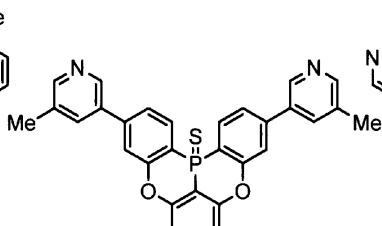
(1-4196)



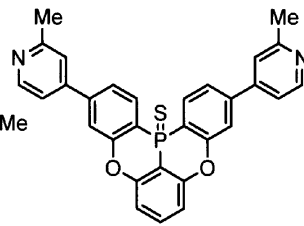
(1-4197)



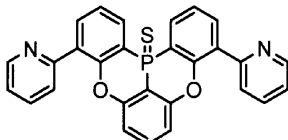
(1-4198)



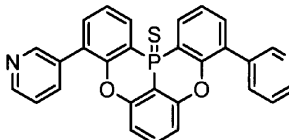
(1-4199)



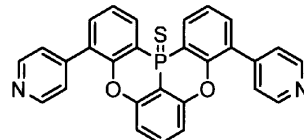
(1-4200)



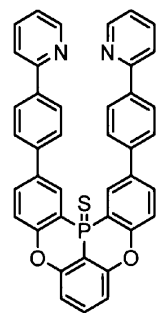
(1-4201)



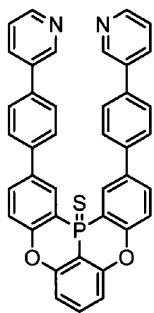
(1-4202)



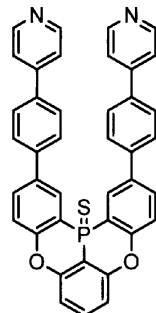
(1-4203)



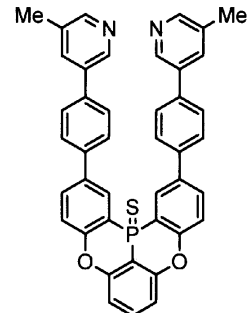
(1-4204)



(1-4205)



(1-4206)



(1-4207)

【 0 2 3 7】

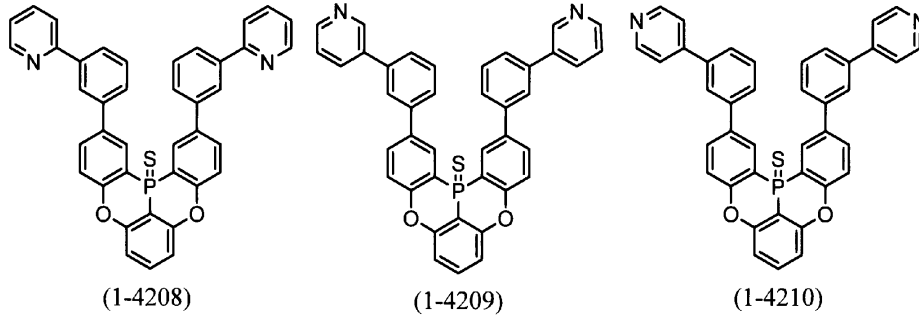
10

20

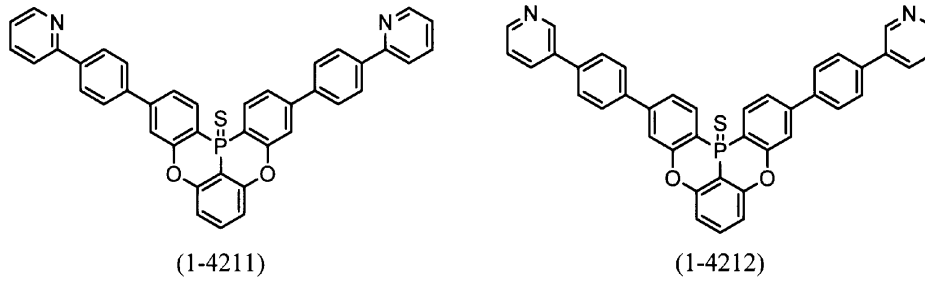
30

40

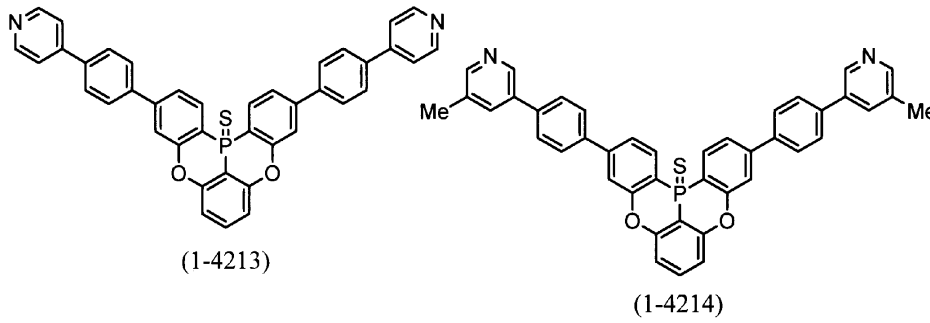
【化 1 8 8】



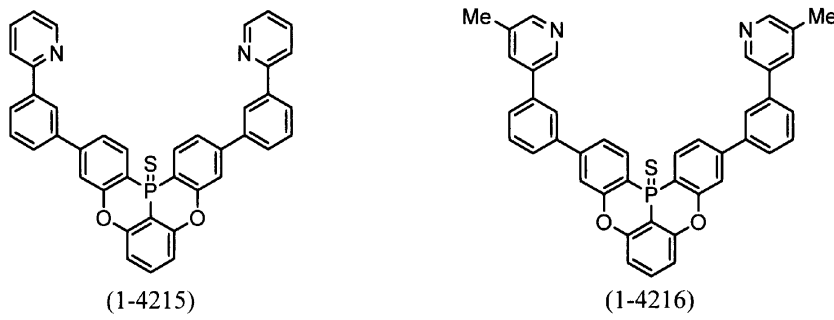
10



20

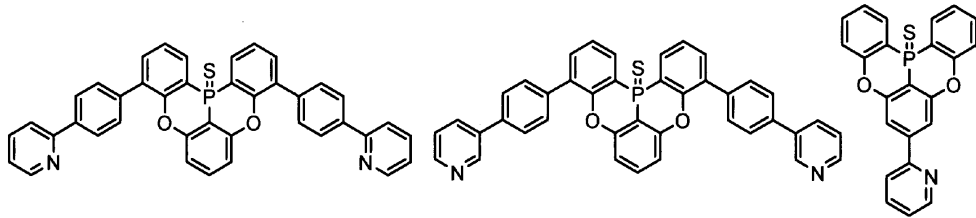


30



【 0 2 3 8 】

【化 1 8 9】

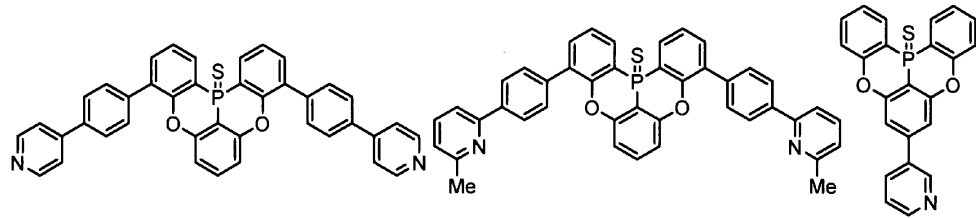


(1-4217)

(1-4218)

(1-4219)

10

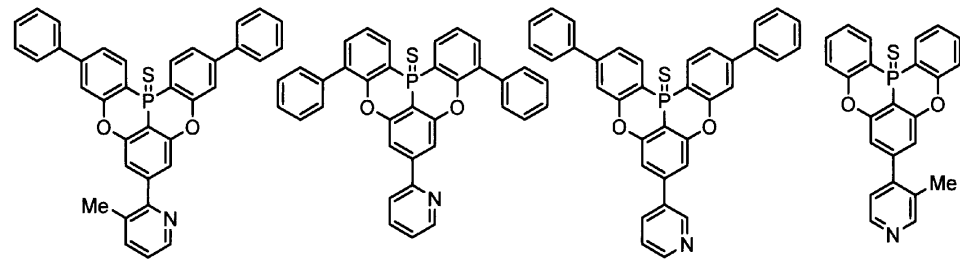


(1-4220)

(1-4221)

(1-4222)

20



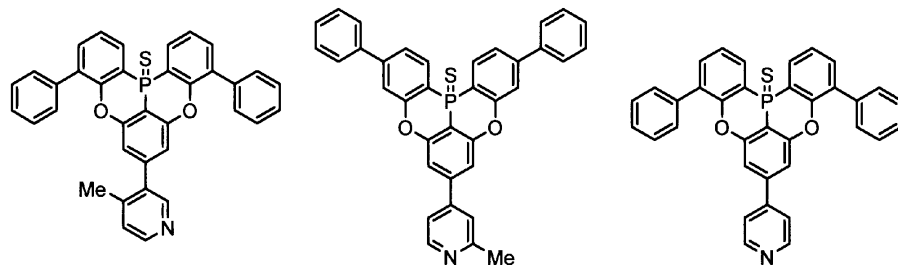
(1-4223)

(1-4224)

(1-4225)

(1-4226)

30



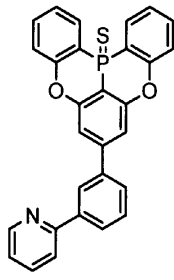
(1-4227)

(1-4228)

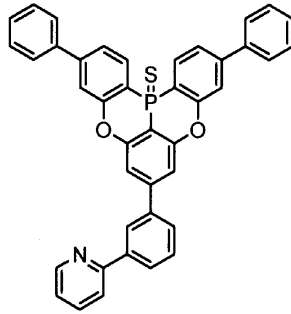
(1-4229)

【 0 2 3 9】

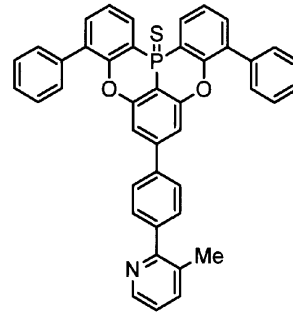
【化 1 9 0】



(1-4230)

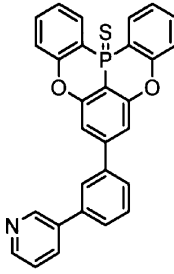


(1-4231)

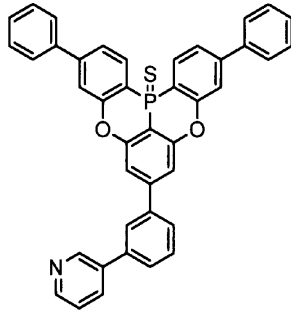


(1-4232)

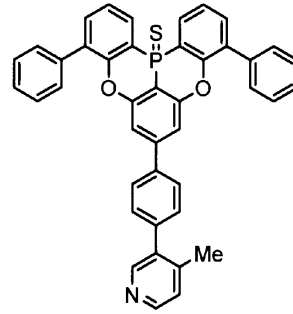
10



(1-4233)

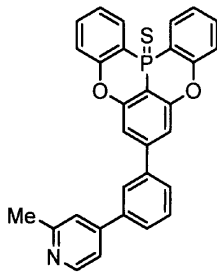


(1-4234)

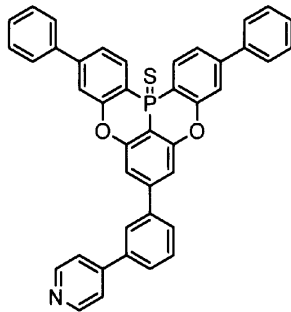


(1-4235)

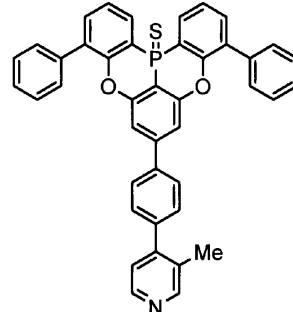
20



(1-4236)

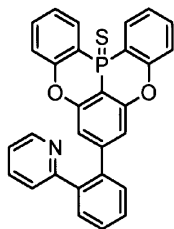


(1-4237)

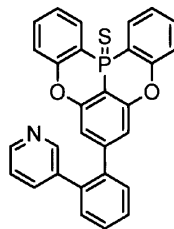


(1-4238)

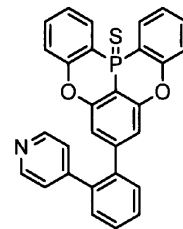
30



(1-4239)



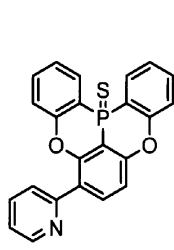
(1-4240)



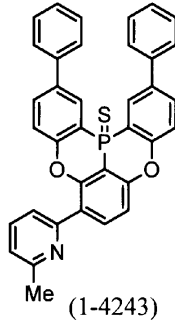
(1-4241)

【 0 2 4 0 】

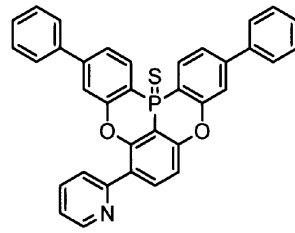
【化 1 9 1】



(1-4242)

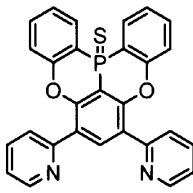


(1-4243)

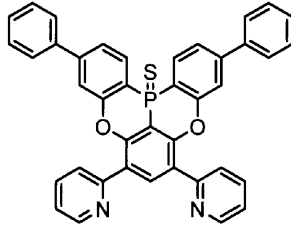


(1-4244)

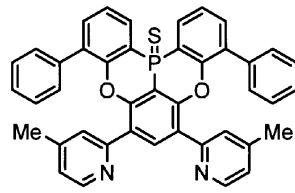
10



(1-4245)

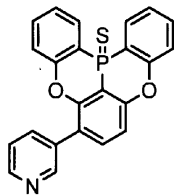


(1-4246)

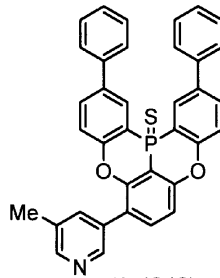


(1-4247)

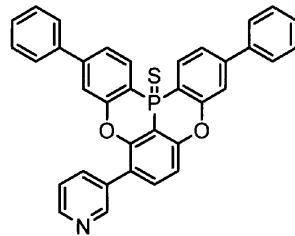
20



(1-4248)

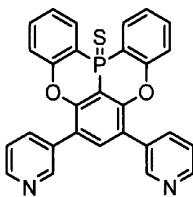


(1-4249)

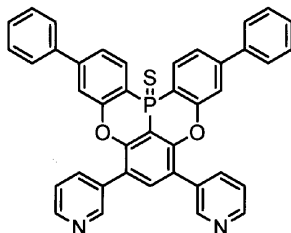


(1-4250)

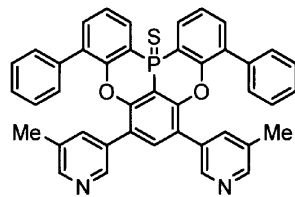
30



(1-4251)



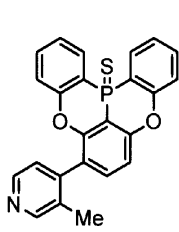
(1-4252)



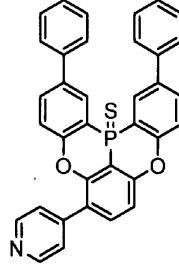
(1-4253)

【 0 2 4 1 】

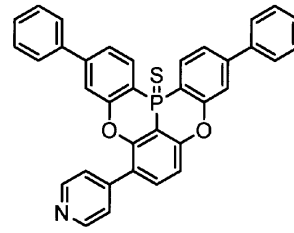
【化 1 9 2】



(1-4254)

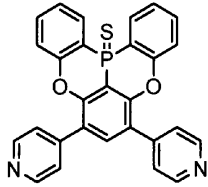


(1-4255)

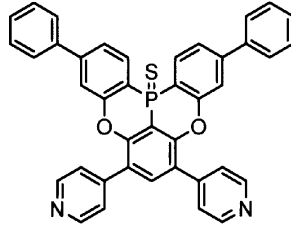


(1-4256)

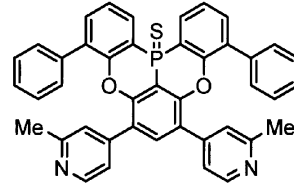
10



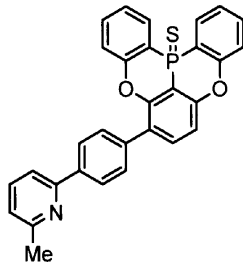
(1-4257)



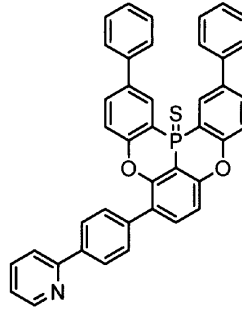
(1-4258)



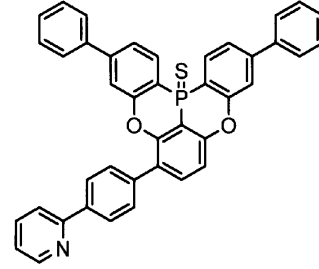
(1-4259)



(1-4260)

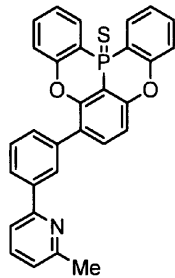


(1-4261)

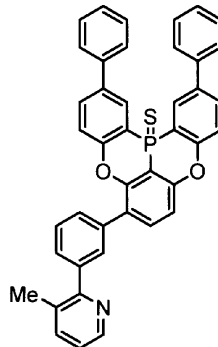


(1-4262)

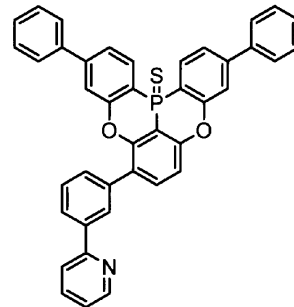
20



(1-4263)



(1-4264)

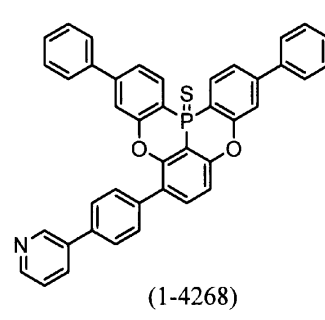
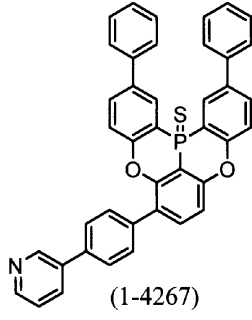
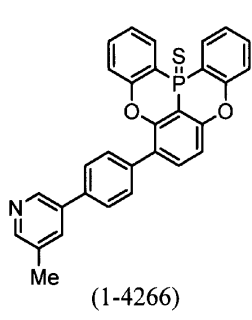


(1-4265)

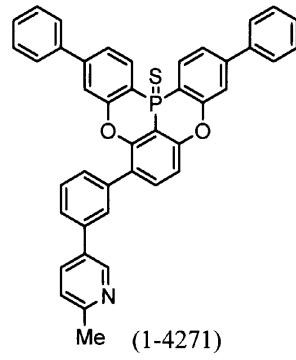
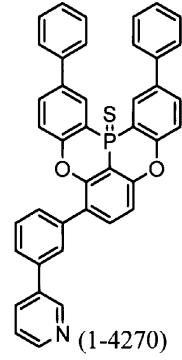
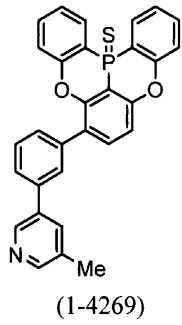
30

【 0 2 4 2 】

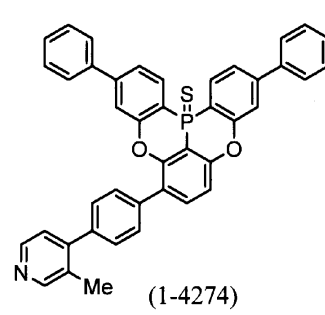
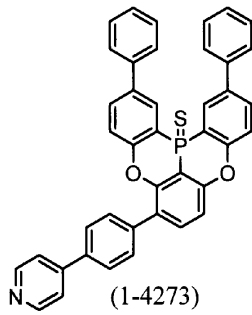
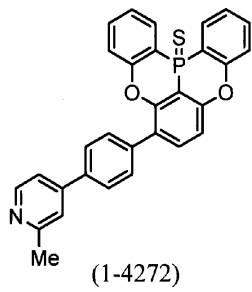
【化 1 9 3】



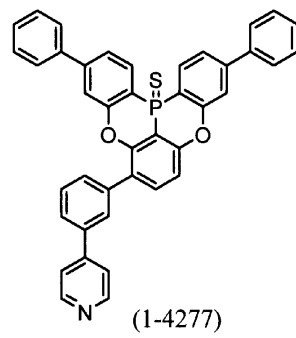
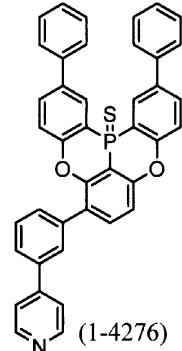
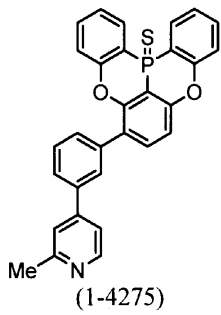
10



20

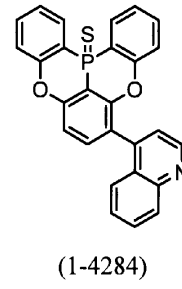
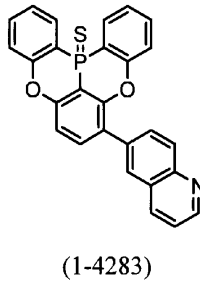
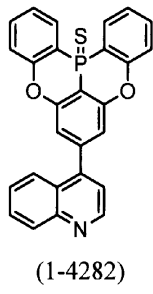
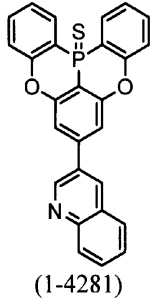


30

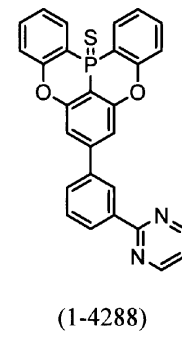
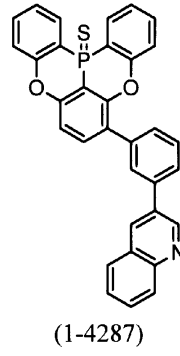
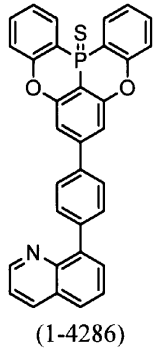
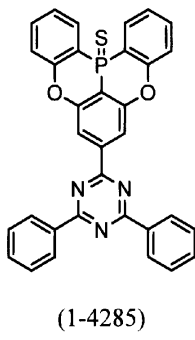


【 0 2 4 3】

【化 1 9 4】



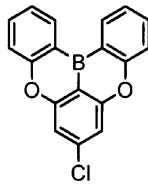
10



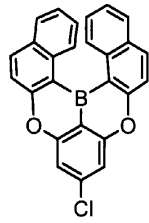
20

【 0 2 4 4 】

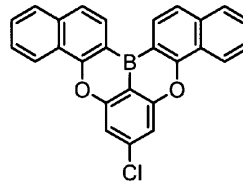
【化 1 9 5】



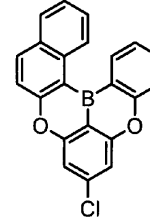
(1-4301)



(1-4302)

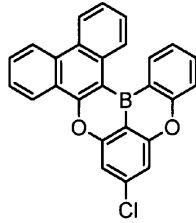


(1-4303)

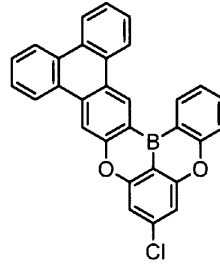


(1-4304)

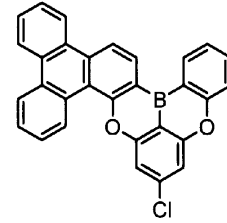
10



(1-4305)

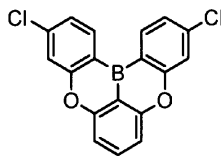


(1-4306)

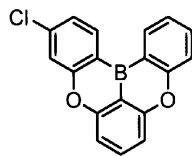


(1-4307)

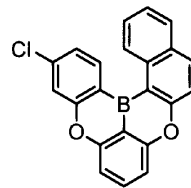
20



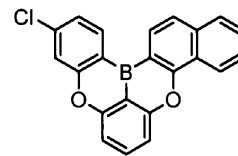
(1-4308)



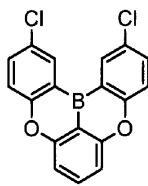
(1-4309)



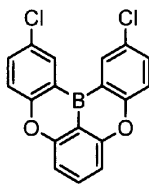
(1-4310)



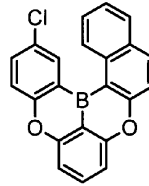
(1-4311)



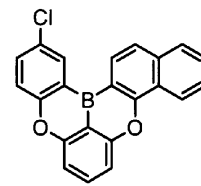
(1-4312)



(1-4313)



(1-4314)

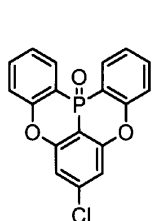


(1-4315)

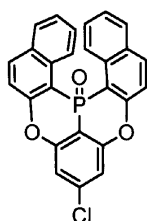
30

【 0 2 4 5】

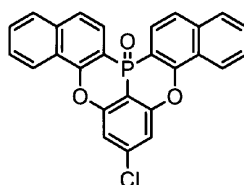
【化196】



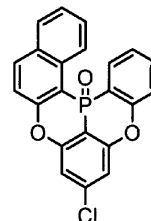
(1-4321)



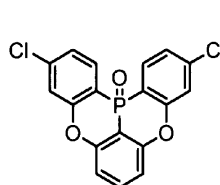
(1-4322)



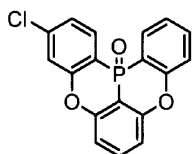
(1-4323)



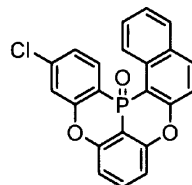
(1-4324)



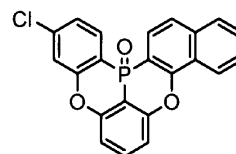
(1-4325)



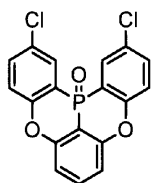
(1-4326)



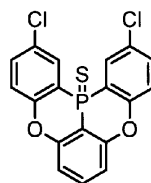
(1-4327)



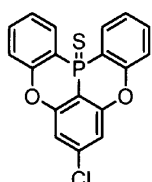
(1-4328)



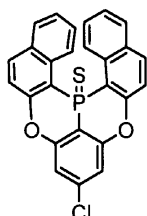
(1-4329)



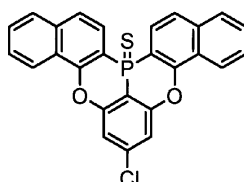
(1-4341)



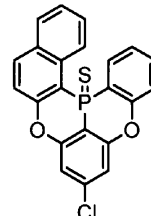
(1-4342)



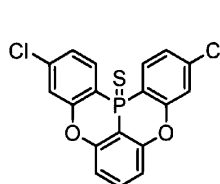
(1-4343)



(1-4344)



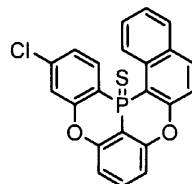
(1-4345)



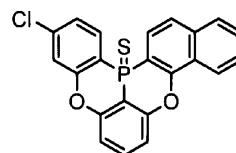
(1-4346)



(1-4347)



(1-4348)



(1-4349)

【0246】

また、本発明の多環芳香族化合物およびその多量体は、A環、B環およびC環（a環、b環およびc環）の少なくとも1つにおける、 Y^1 に対するパラ位にフェニルオキシ基、カルバゾリル基またはジフェニルアミノ基を導入することで、T1エネルギーの向上（およそ0.01~0.1 eV向上）が期待できる。特に、 Y^1 がB（ホウ素）、 X^1 および X^2 がOまたはN-R（Rは上記説明どおり）の場合に、B（ホウ素）に対するパラ位にフェニルオキシ基を導入することで、A環、B環およびC環（a環、b環およびc環）であるベンゼン環上のHOMOがよりホウ素に対するメタ位に局在化し、LUMOがホウ素に対するオルトおよびパラ位に局在化するため、T1エネルギーの向上が特に期待できる。

【0247】

このような具体例としては、例えば、下記式（1-4401）~（1-4422）で表

10

20

30

40

50

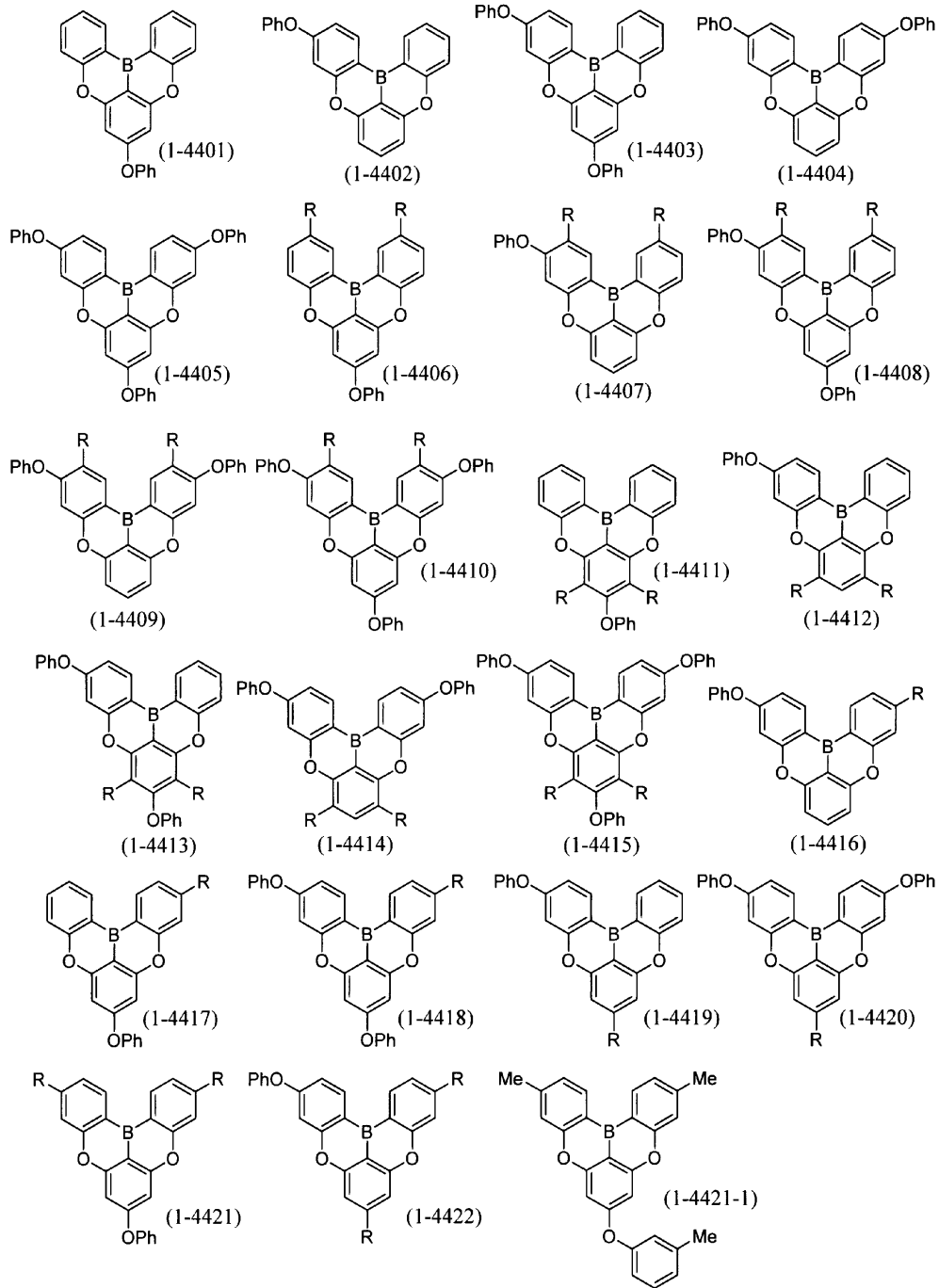
される化合物、および、下記式(1-4501)~(1-4522)で表される化合物が挙げられる。

なお、式中のRはアルキルであり、直鎖および分枝鎖のいずれでもよく、例えば、炭素数1~24の直鎖アルキルまたは炭素数3~24の分枝鎖アルキルがあげられる。炭素数1~18のアルキル(炭素数3~18の分枝鎖アルキル)が好ましく、炭素数1~12のアルキル(炭素数3~12の分枝鎖アルキル)がより好ましく、炭素数1~6のアルキル(炭素数3~6の分枝鎖アルキル)がさらに好ましく、炭素数1~4のアルキル(炭素数3~4の分枝鎖アルキル)が特に好ましい。また、Rとしては他にフェニルが挙げられる。

また、「PhO-」はフェニルオキシ基であり、このフェニルは例えば式(1-4421-1)のように直鎖または分枝鎖のアルキルで置換されていてもよく、例えば、炭素数1~24の直鎖アルキルまたは炭素数3~24の分枝鎖アルキル、炭素数1~18のアルキル(炭素数3~18の分枝鎖アルキル)、炭素数1~12のアルキル(炭素数3~12の分枝鎖アルキル)、炭素数1~6のアルキル(炭素数3~6の分枝鎖アルキル)、炭素数1~4のアルキル(炭素数3~4の分枝鎖アルキル)で置換されていてもよい。

【0248】

【化 1 9 7】



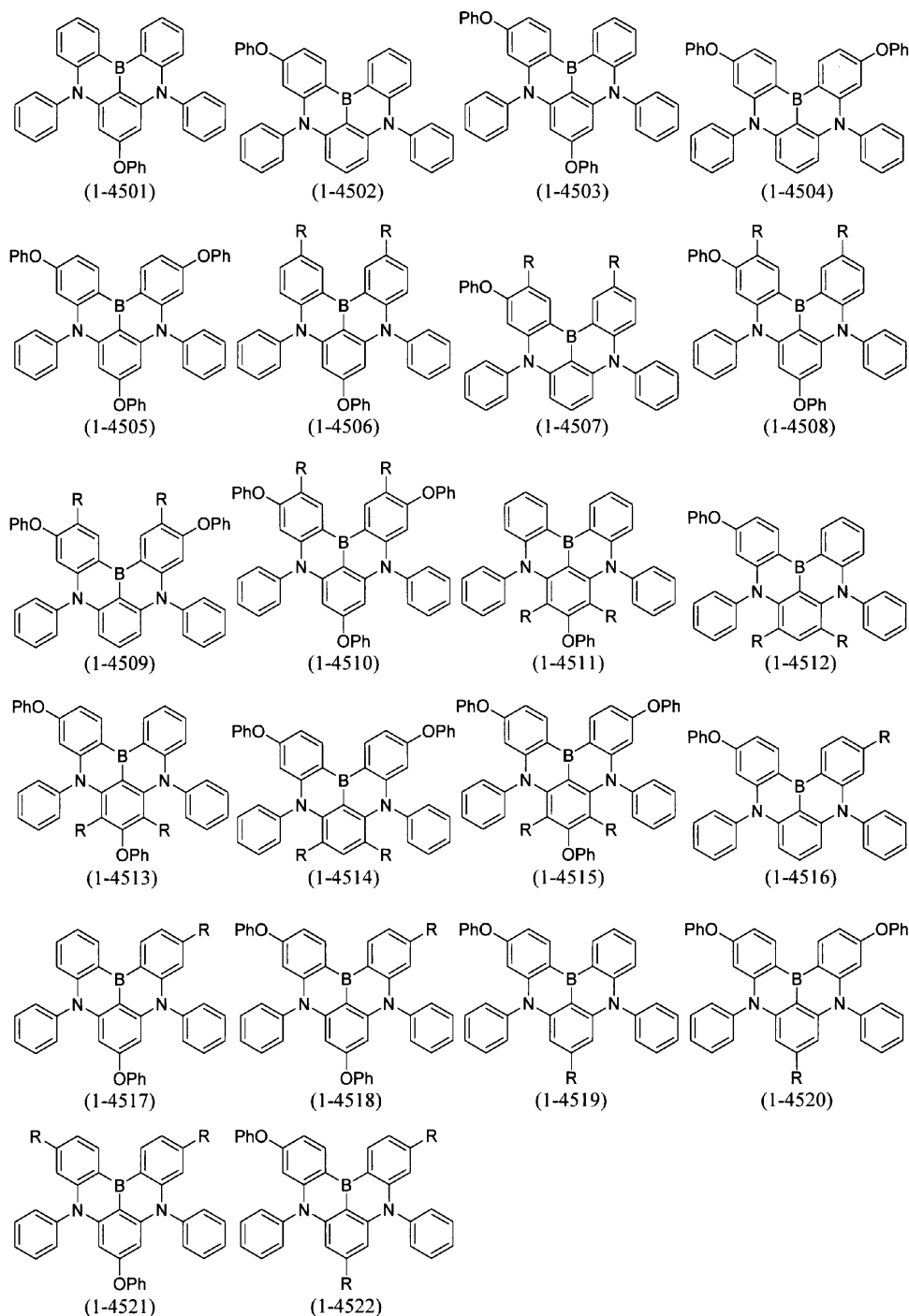
10

20

30

【 0 2 4 9 】

【化198】



10

20

30

【0250】

また、本発明の多環芳香族化合物およびその多量体の具体的な例としては、上述した式 (1-1) ~ (1-825)、式 (1-1001) ~ (1-1281)、式 (1-1301) ~ (1-1311)、式 (1-1351) ~ (1-1361)、式 (1-1401) ~ (1-1460)、式 (1-2001) ~ (1-2299)、式 (1-2301) ~ (1-2619)、式 (1-2621) ~ (1-2705)、式 (1-3581) ~ (1-3828)、式 (1-3831) ~ (1-4033)、式 (1-4041) ~ (1-4288)、式 (1-4301) ~ (1-4349)、式 (1-4401) ~ (1-4422)、および、式 (1-4501) ~ (1-4522) で表される化合物において、化合物中の1個または複数個の芳香環における少なくとも1つの水素が1個または複数個のアルキルやアリールで置換された化合物が挙げられ、より好ましくは1~2個の炭素数1~12のアルキルや炭素数6~10のアリールで置換された化合物が挙げられる。

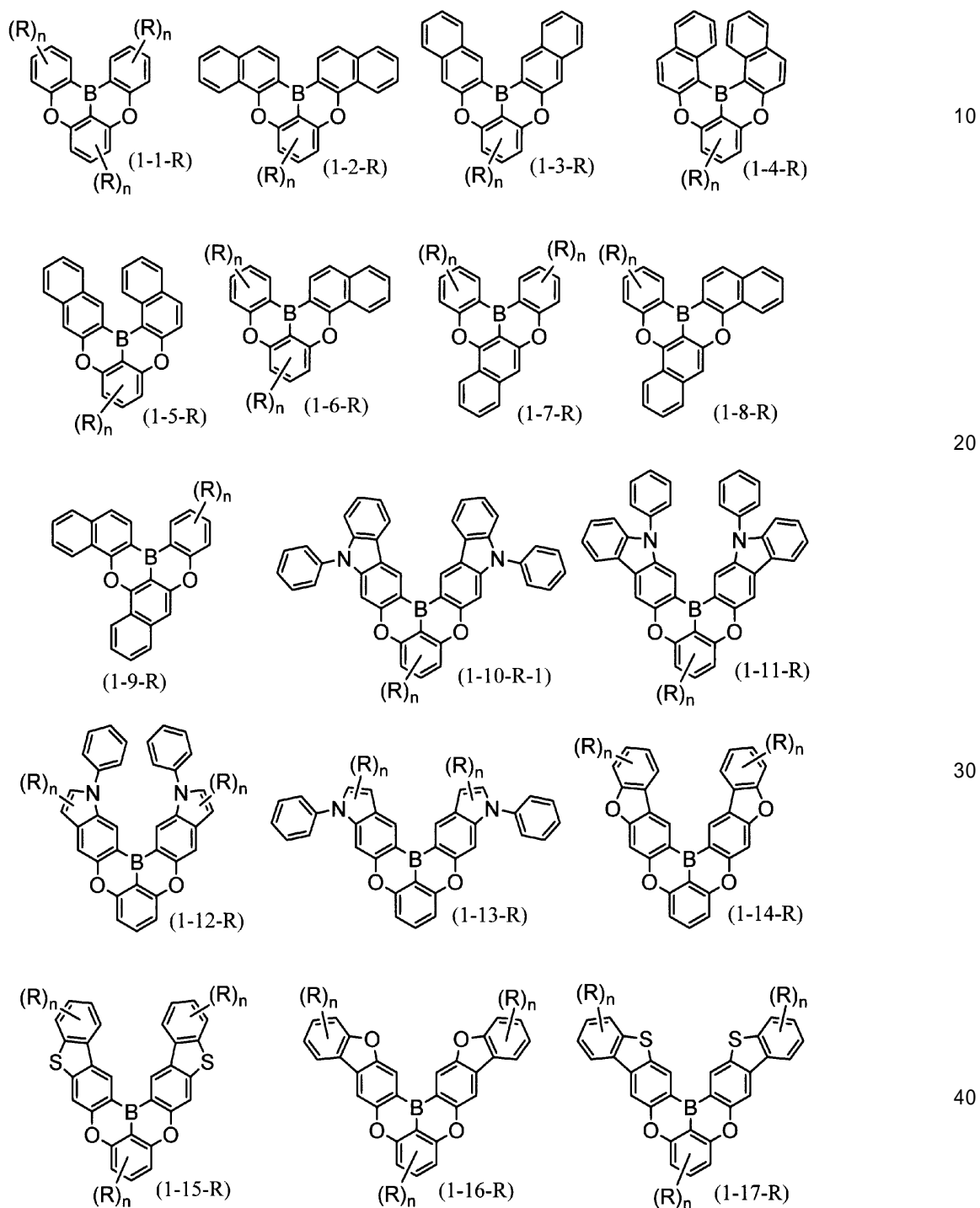
40

50

具体的には、以下の式(1-1-R)～式(1-4401-R)で表される化合物が挙げられる。下記式中のRはそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキルまたは炭素数6～10のアリール、好ましくは炭素数1～4のアルキルまたはフェニルであり、nはそれぞれ独立して0～2、好ましくは1である。

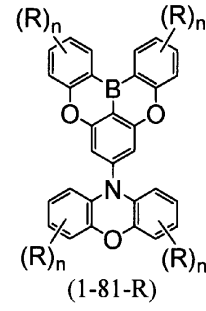
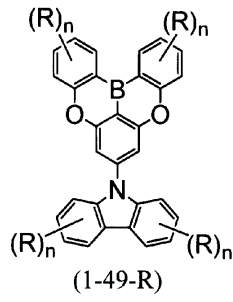
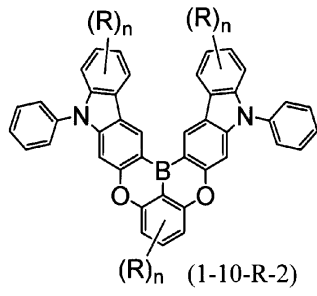
【0251】

【化199】

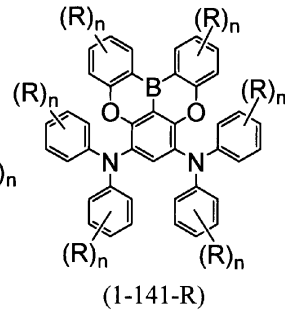
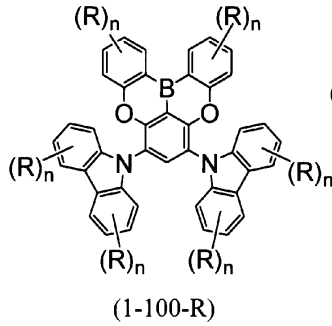
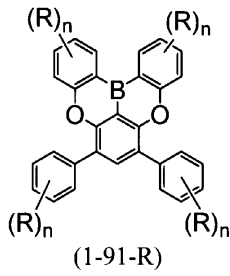


【0252】

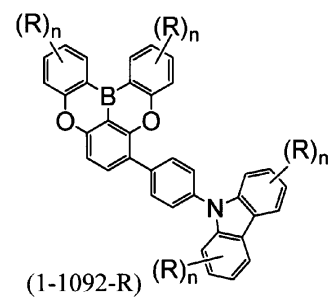
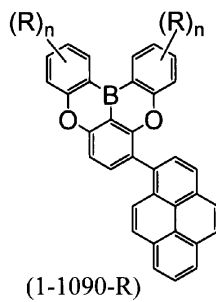
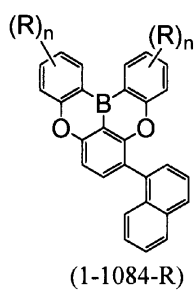
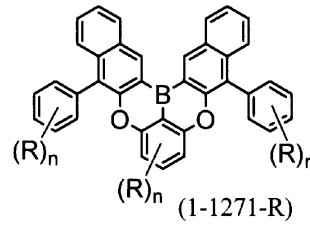
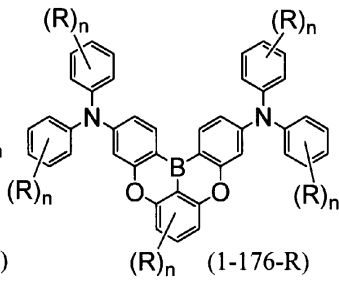
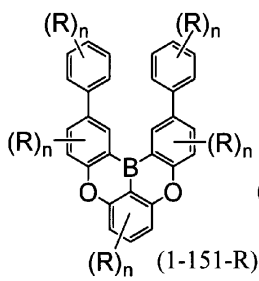
【化200】



10



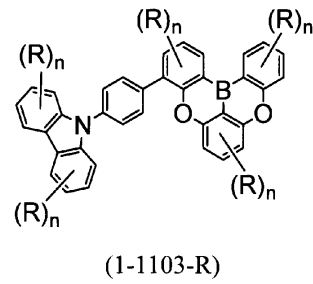
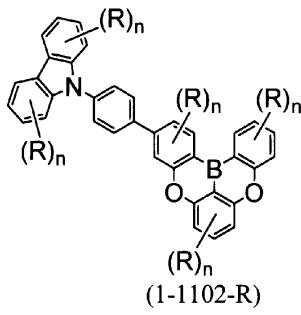
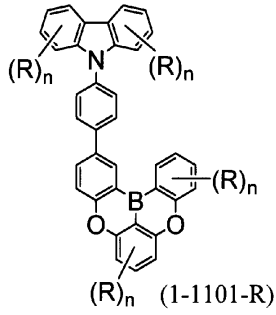
20



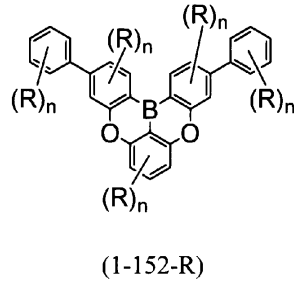
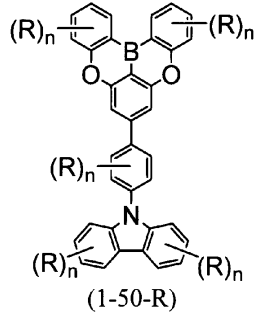
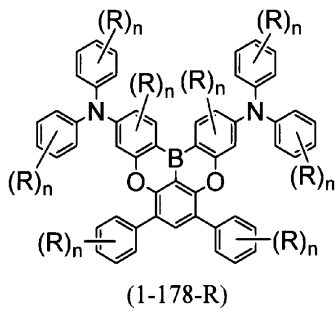
30

【0253】

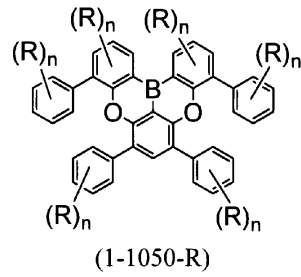
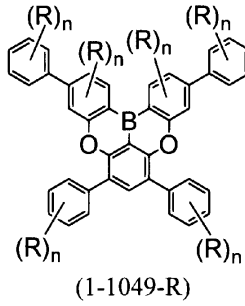
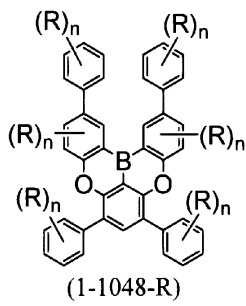
【化 2 0 1】



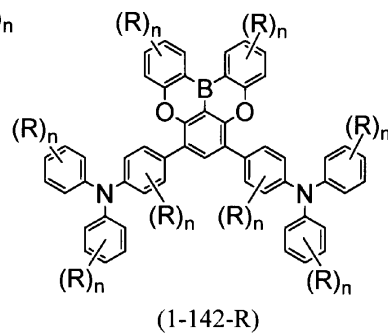
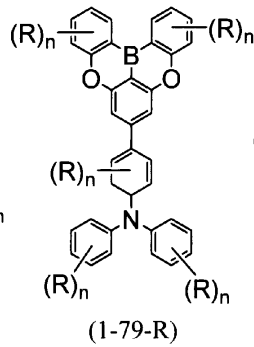
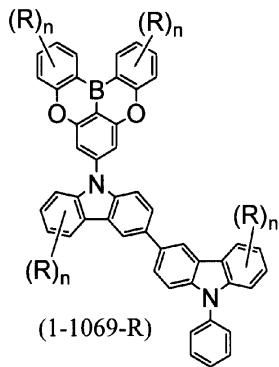
10



20

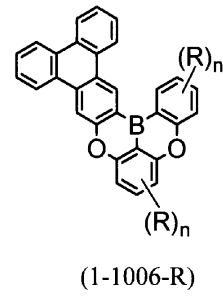
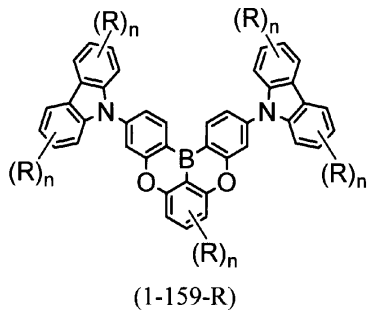
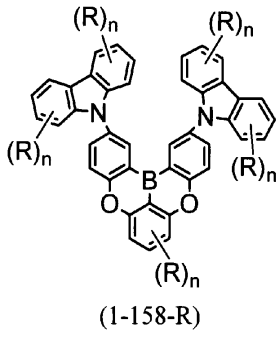


30

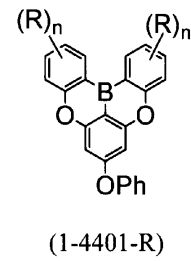
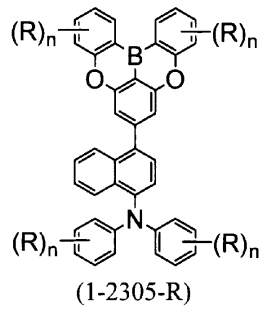
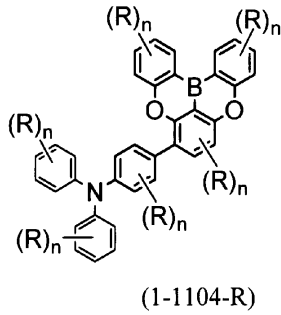


【 0 2 5 4 】

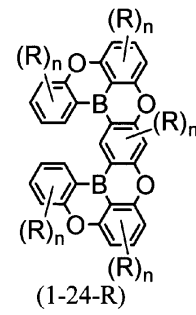
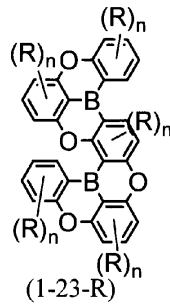
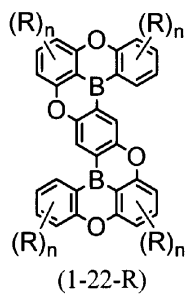
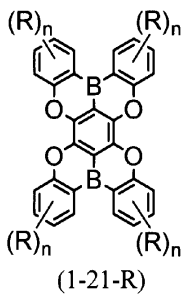
【化 2 0 2】



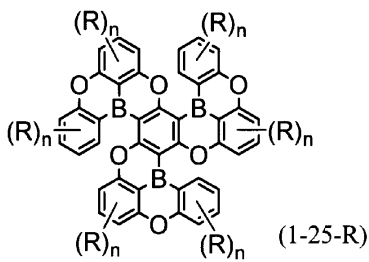
10



20

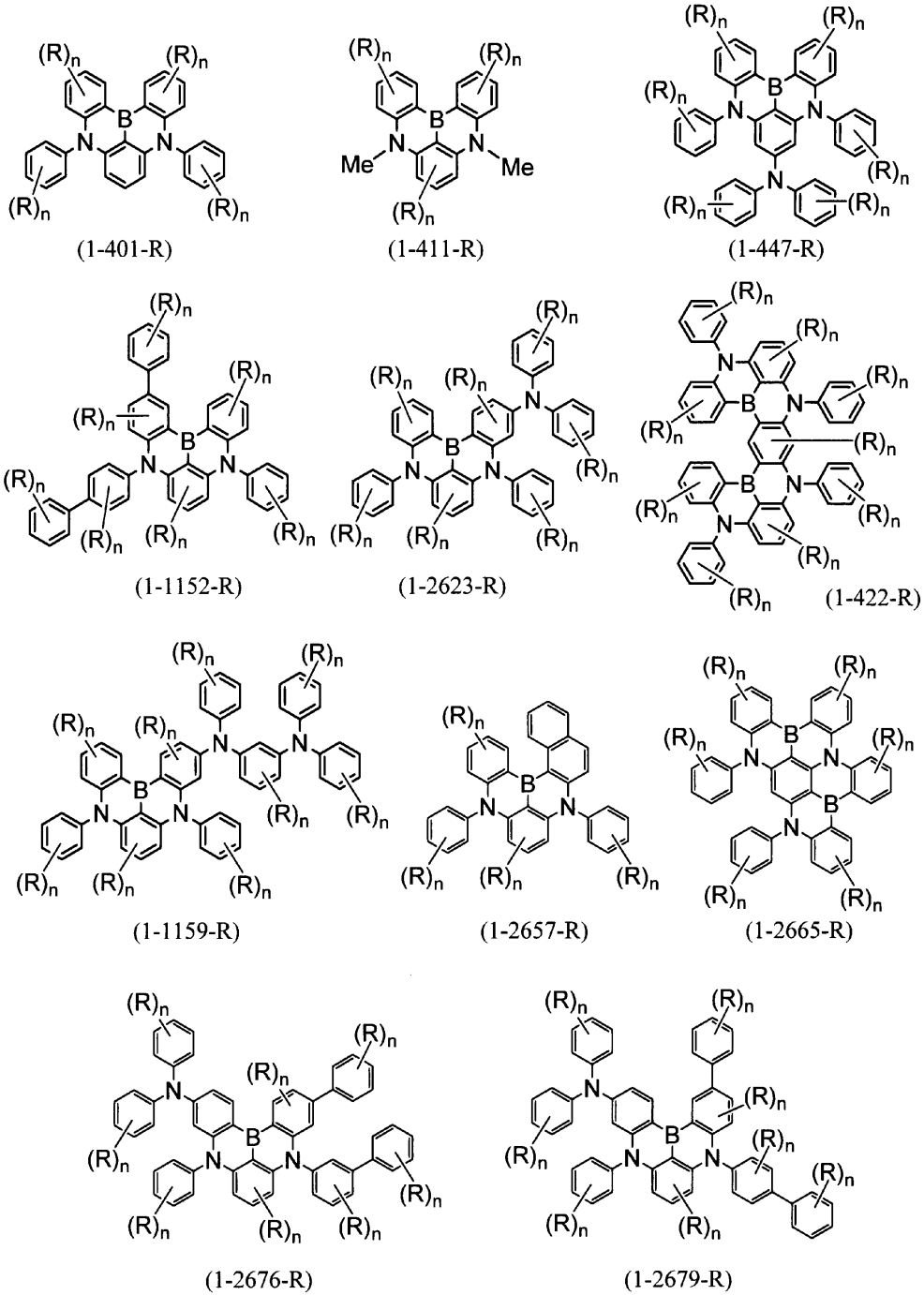


30



【 0 2 5 5】

【化 2 0 3】



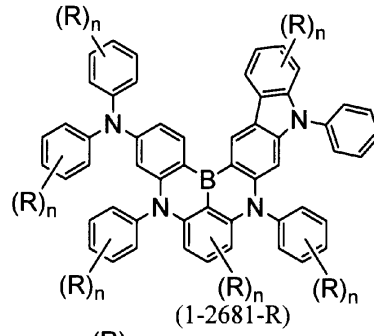
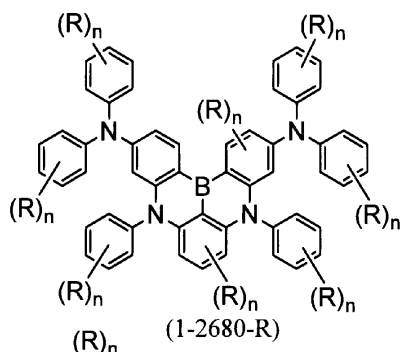
10

20

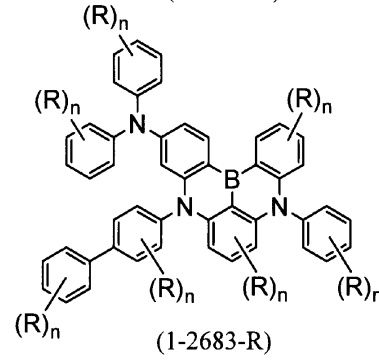
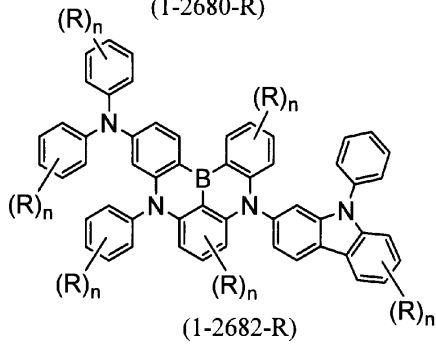
30

【 0 2 5 6】

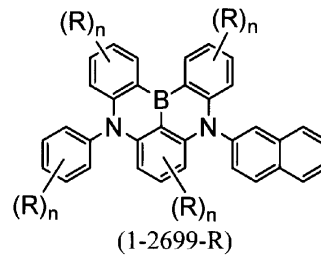
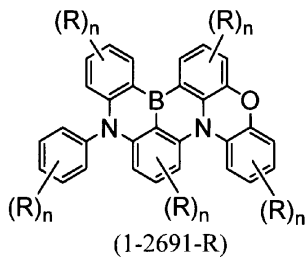
【化 2 0 4】



10



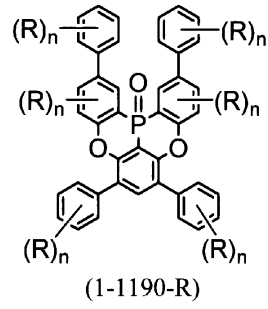
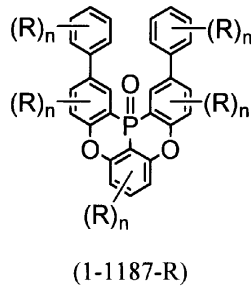
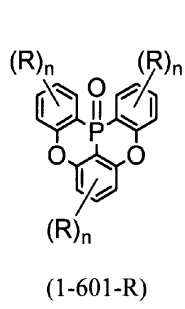
20



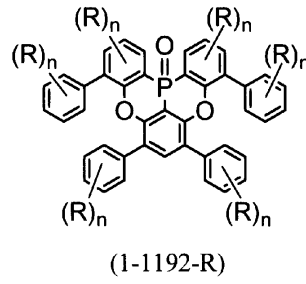
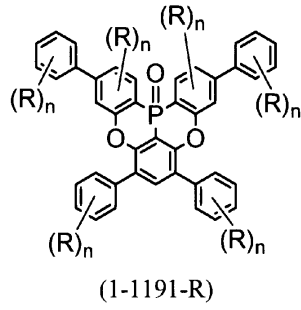
【 0 2 5 7】

30

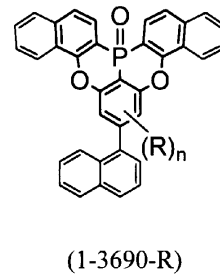
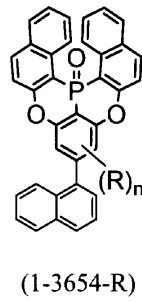
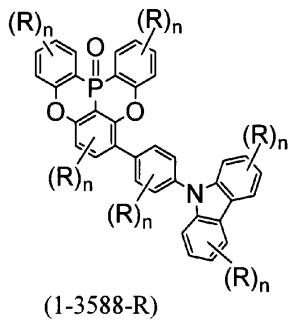
【化 2 0 5】



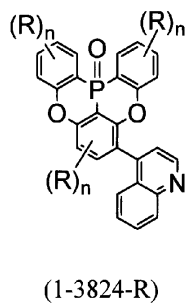
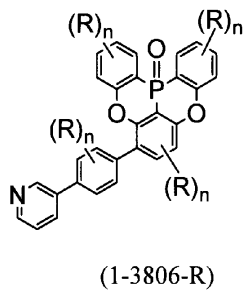
10



20

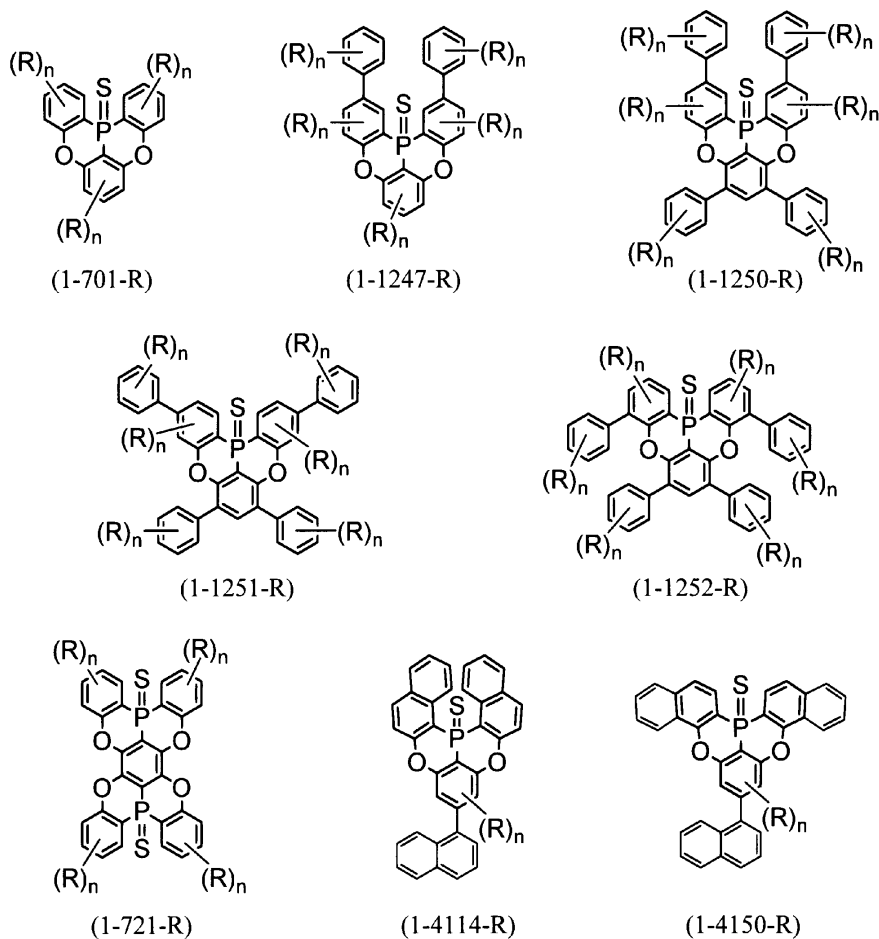


30



【 0 2 5 8】

【化206】

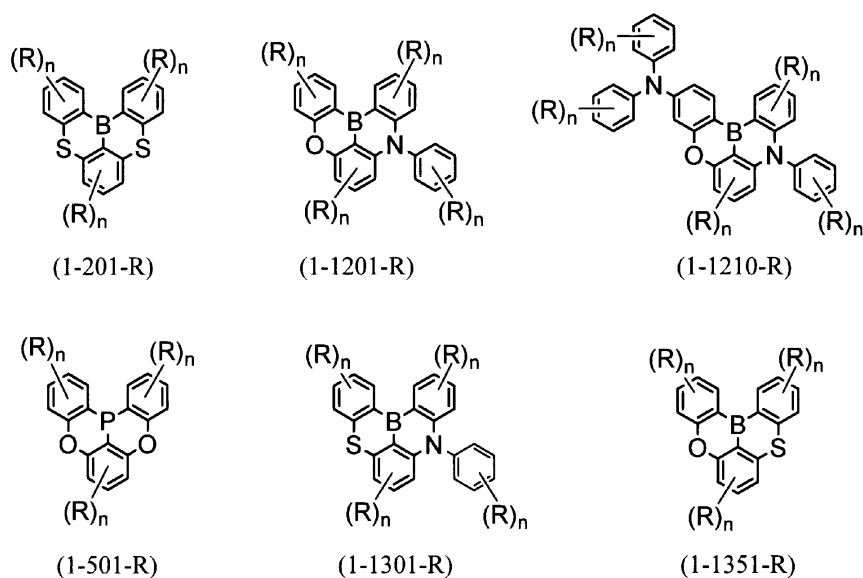


10

20

【0259】

【化207】



30

40

【0260】

また、本発明の多環芳香族化合物およびその多量体の具体的な例としては、化合物中の1個または複数個のフェニル基または1個のフェニレン基における少なくとも1つの水素が1個または複数個の炭素数1～4のアルキル、好ましくは炭素数1～3のアルキル（好

50

ましくは1個または複数個のメチル基)で置換された化合物が挙げられ、より好ましくは、1個のフェニル基のオルト位における水素(2箇所のうち2箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)または1個のフェニレン基のオルト位における水素(最大4箇所のうち4箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)がメチル基で置換された化合物が挙げられる。

【0261】

このような化合物としては、上記式(1-1)~(1-825)で表される化合物、式(1-1001)~(1-1281)で表される化合物、式(1-1301)~(1-1311)で表される化合物、式(1-1351)~(1-1361)で表される化合物、式(1-1401)~(1-1460)で表される化合物、式(1-2001)~(1-2299)で表される化合物、式(1-2301)~(1-2619)で表される化合物、式(1-2621)~(1-2705)で表される化合物、式(1-3581)~(1-3828)で表される化合物、式(1-3831)~(1-4033)で表される化合物、式(1-4041)~(1-4288)で表される化合物、および、式(1-4301)~(1-4349)で表される化合物の中でもフェニル基やフェニレン基が含まれる化合物において、その1個または複数個のフェニル基または1個のフェニレン基における少なくとも1つの水素が炭素数1~4のアルキル、好ましくは1個または複数個の炭素数1~3のアルキル(好ましくは1個または複数個のメチル基)で置換された化合物が挙げられ、より好ましくは、1個のフェニル基のオルト位における水素(2箇所のうち2箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)または1個のフェニレン基のオルト位における水素(最大4箇所のうち4箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)がメチル基で置換された化合物が挙げられる。

10

20

【0262】

特に、式(1-1)、式(1-41)、式(1-42)、式(1-45)、式(1-50)、式(1-79)、式(1-83)、式(1-84)、式(1-91)、式(1-94)、式(1-95)、式(1-97)、式(1-151)、式(1-152)、式(1-1021)~式(1-1036)、式(1-1037)、式(1-1038)、式(1-1039)、式(1-1048)、式(1-1049)、式(1-1050)、式(1-1077)、式(1-1078)、式(1-1079)、式(1-1187)、式(1-1190)、式(1-1191)および式(1-1192)で表される化合物における1個または複数個のフェニル基または1個のフェニレン基における少なくとも1つの水素が1個または複数個の炭素数1~4のアルキル、好ましくは炭素数1~3のアルキル(好ましくは1個または複数個のメチル基)で置換された化合物が挙げられ、より好ましくは、1個のフェニル基のオルト位における水素(2箇所のうち2箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)または1個のフェニレン基のオルト位における水素(最大4箇所のうち4箇所とも、好ましくはいずれか1箇所)がメチル基で置換された化合物が挙げられる。

30

【0263】

化合物中の末端のフェニル基やp-フェニレン基のオルト位における少なくとも1つの水素をメチル基などで置換することにより、隣り合う芳香環同士が直交しやすくなって共役が弱まる結果、三重項励起エネルギー(E_T)を高めることが可能となる。

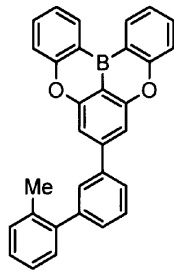
【0264】

具体的には、以下の式(1-1-1)で表される化合物、および式(1-41-1)~式(1-1192-9)で表される化合物が挙げられる。

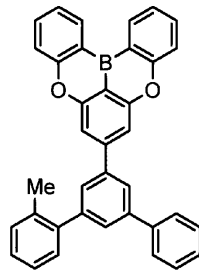
40

【0265】

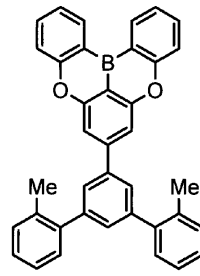
【化 2 0 8】



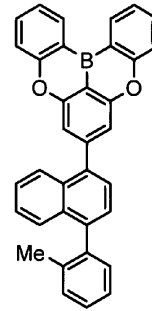
(1-41-1)



(1-42-1)

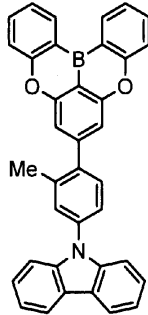


(1-42-2)

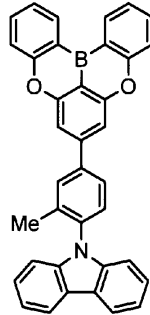


(1-45-1)

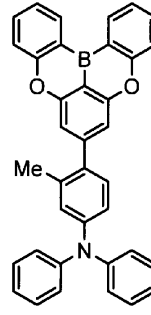
10



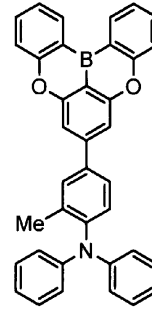
(1-50-2)



(1-50-2)

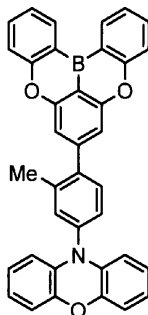


(1-79-1)

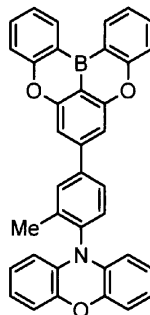


(1-79-2)

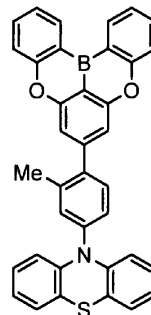
20



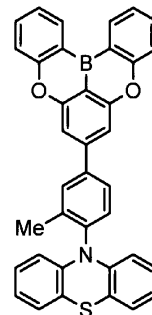
(1-83-1)



(1-83-2)

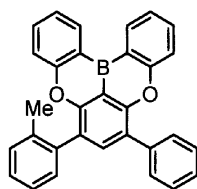


(1-84-1)

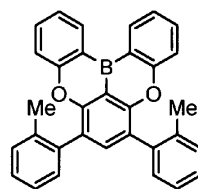


(1-84-2)

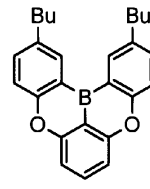
30



(1-91-1)



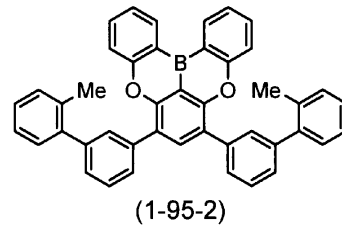
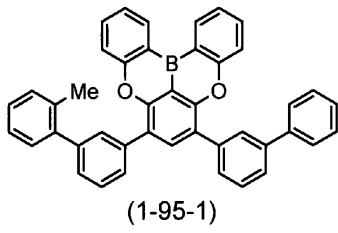
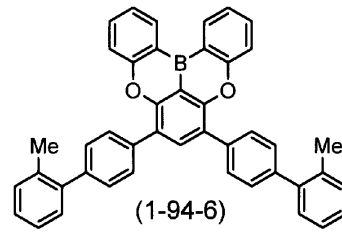
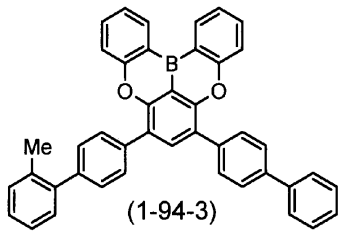
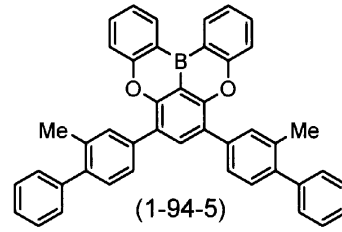
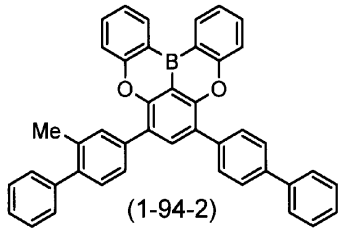
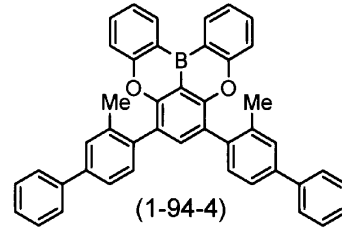
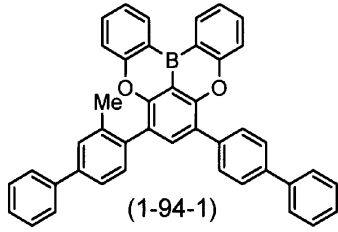
(1-91-2)



(1-1-1)

【 0 2 6 6】

【化 2 0 9】



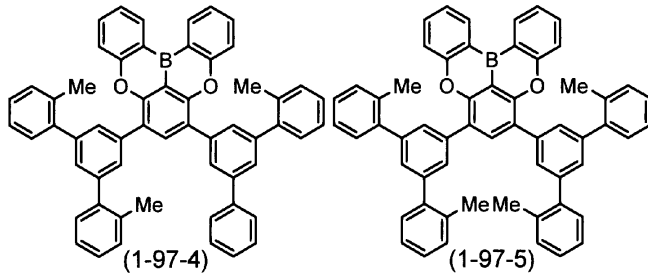
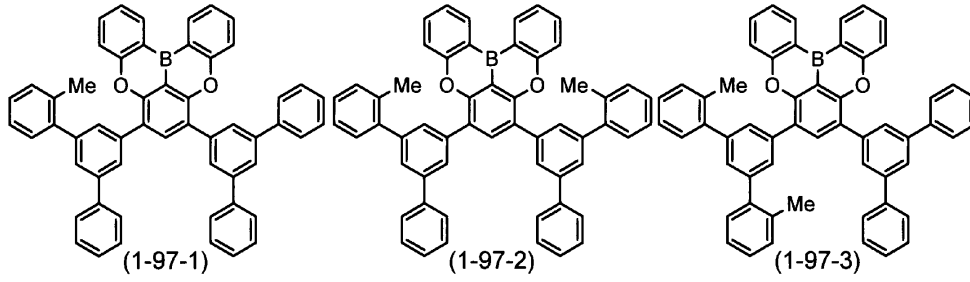
【 0 2 6 7】

10

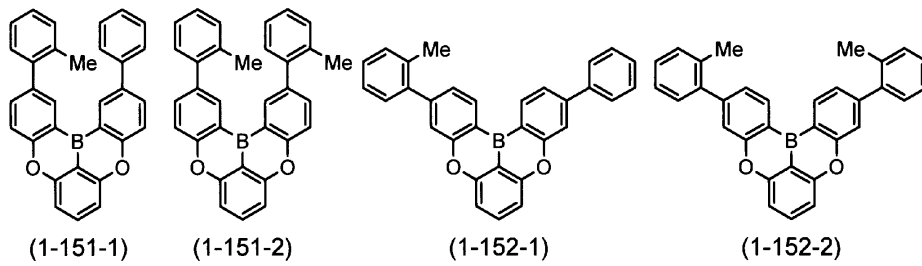
20

30

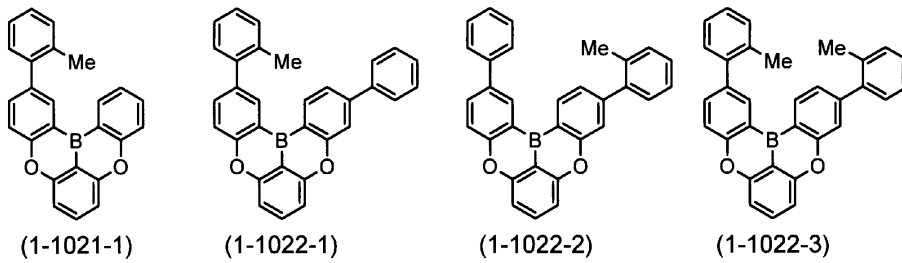
【化 2 1 0】



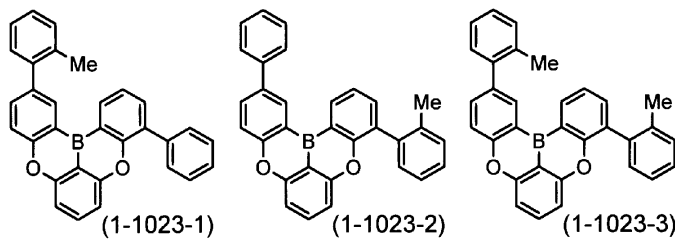
10



20

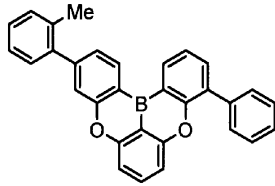


30

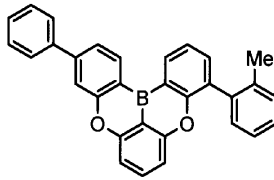


【 0 2 6 8 】

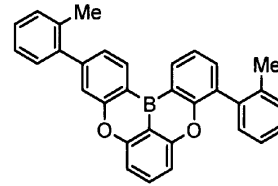
【化 2 1 1】



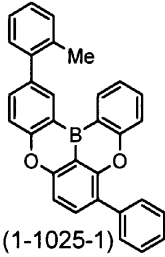
(1-1024-1)



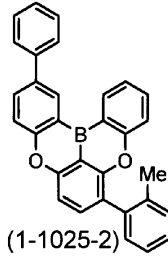
(1-1024-2)



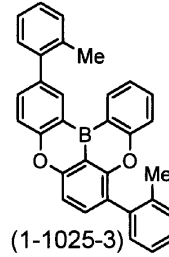
(1-1024-3)



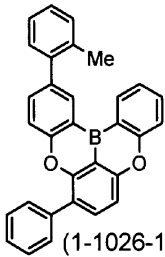
(1-1025-1)



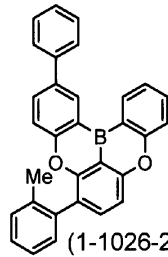
(1-1025-2)



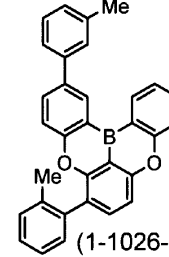
(1-1025-3)



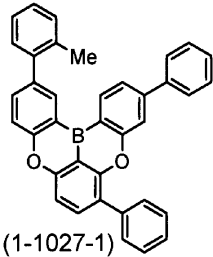
(1-1026-1)



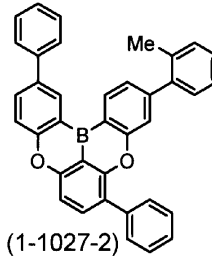
(1-1026-2)



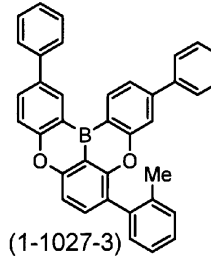
(1-1026-3)



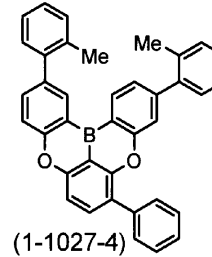
(1-1027-1)



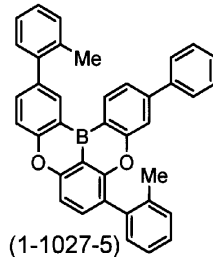
(1-1027-2)



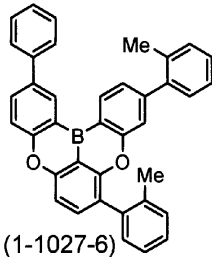
(1-1027-3)



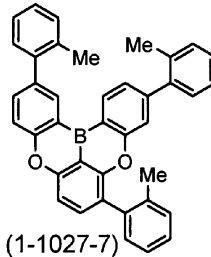
(1-1027-4)



(1-1027-5)



(1-1027-6)



(1-1027-7)

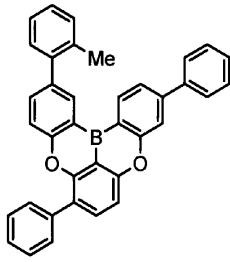
10

20

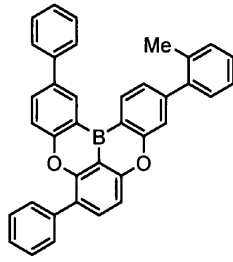
30

【 0 2 6 9 】

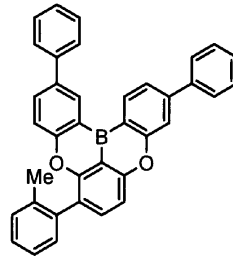
【化 2 1 2】



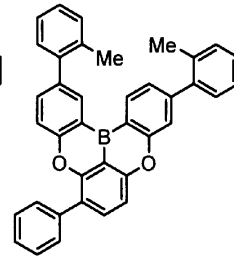
(1-1028-1)



(1-1028-2)

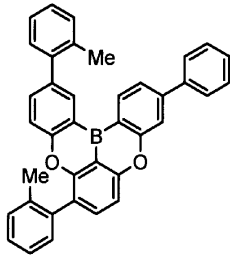


(1-1028-3)

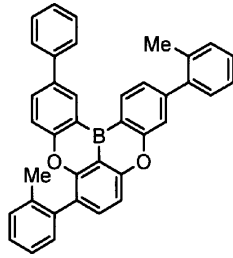


(1-1028-4)

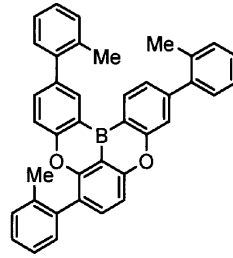
10



(1-1028-5)

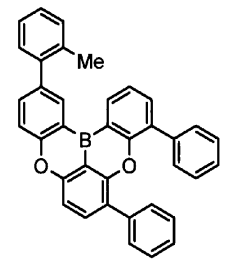


(1-1028-6)

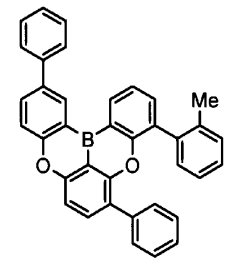


(1-1028-7)

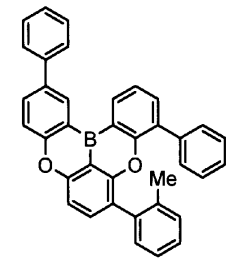
20



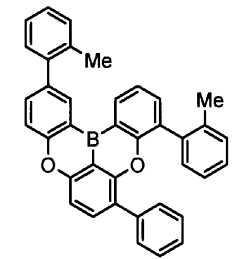
(1-1029-1)



(1-1029-2)

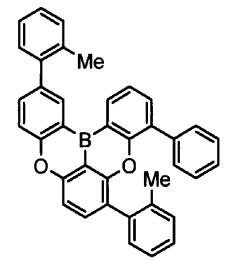


(1-1029-3)

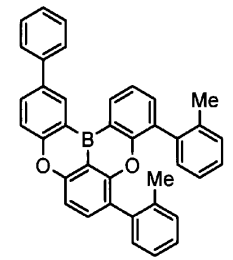


(1-1029-4)

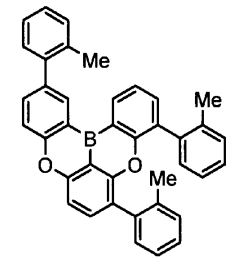
30



(1-1029-5)



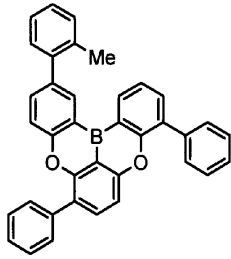
(1-1029-6)



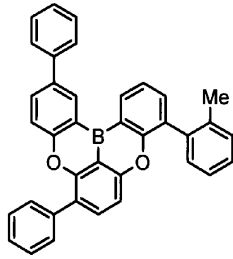
(1-1029-7)

【 0 2 7 0 】

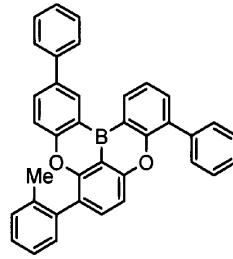
【化 2 1 3】



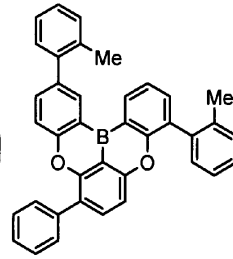
(1-1030-1)



(1-1030-2)

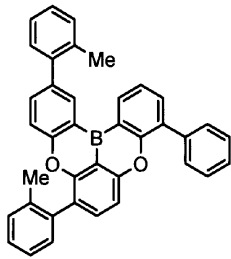


(1-1030-3)

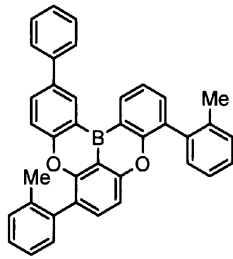


(1-1030-4)

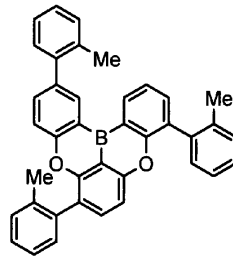
10



(1-1030-5)

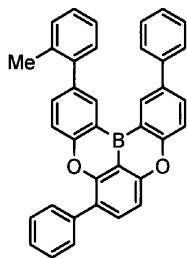


(1-1030-6)

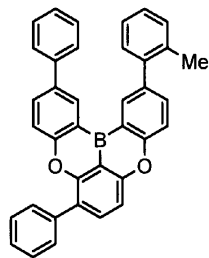


(1-1030-7)

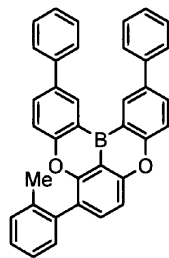
20



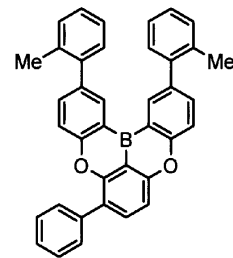
(1-1031-1)



(1-1031-2)

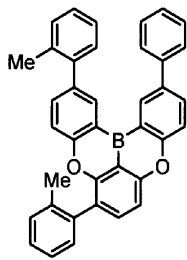


(1-1031-3)

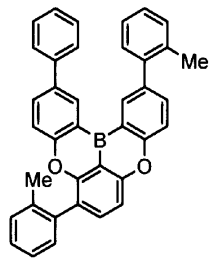


(1-1031-4)

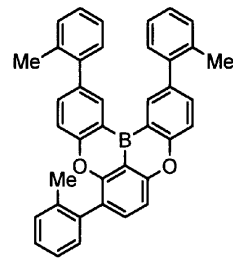
30



(1-1031-5)



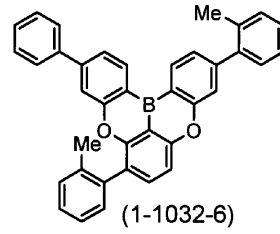
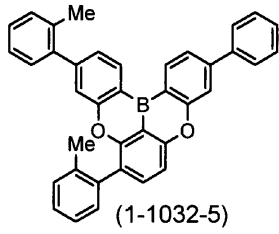
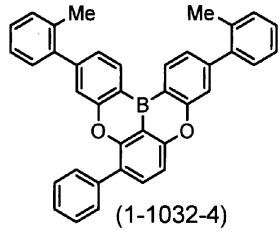
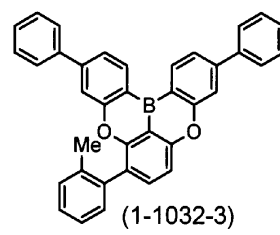
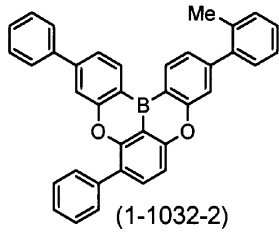
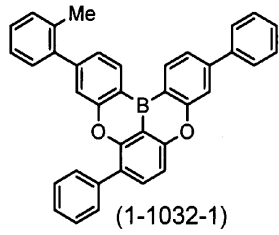
(1-1031-6)



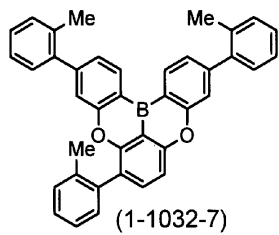
(1-1031-7)

【 0 2 7 1 】

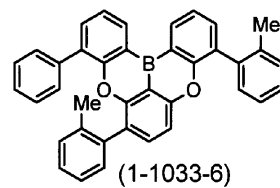
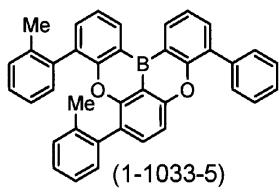
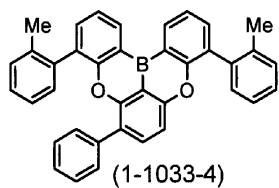
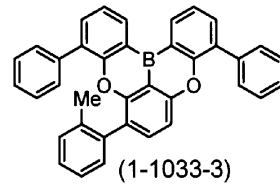
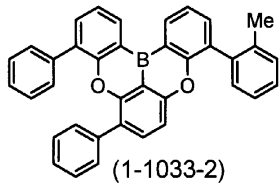
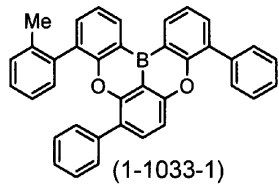
【化 2 1 4】



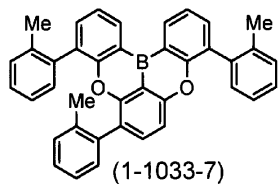
10



20

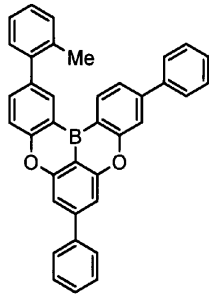


30

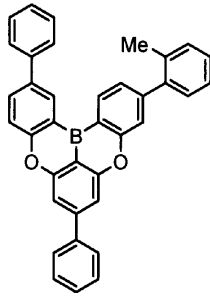


【 0 2 7 2 】

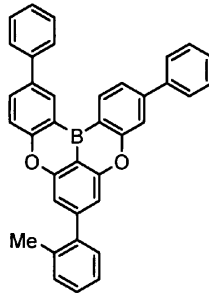
【化 2 1 5】



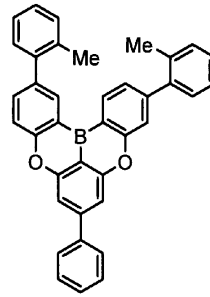
(1-1034-1)



(1-1034-2)

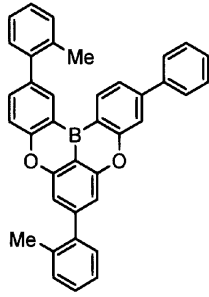


(1-1034-3)

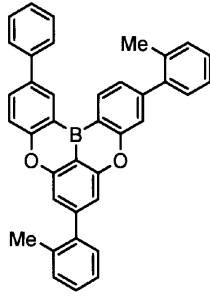


(1-1034-4)

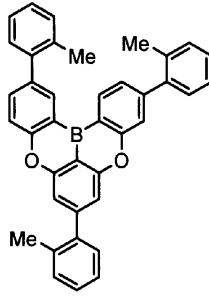
10



(1-1034-5)

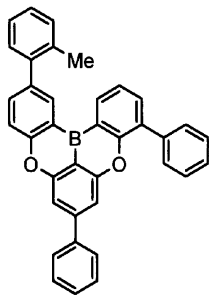


(1-1034-6)

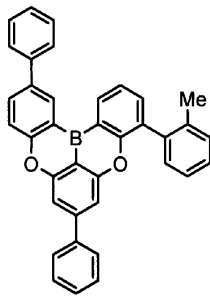


(1-1034-7)

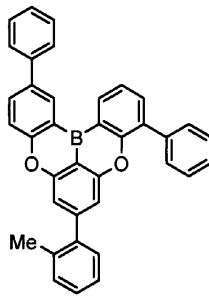
20



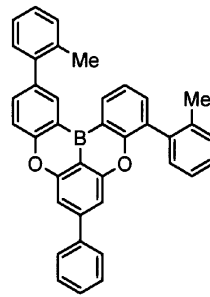
(1-1035-1)



(1-1035-2)

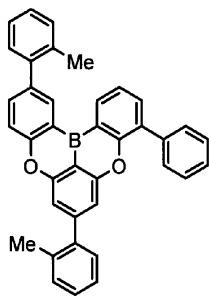


(1-1035-3)

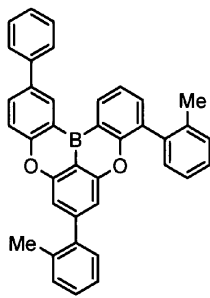


(1-1035-4)

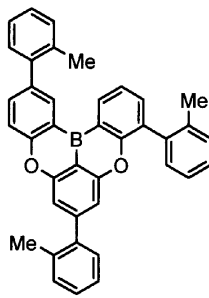
30



(1-1035-5)



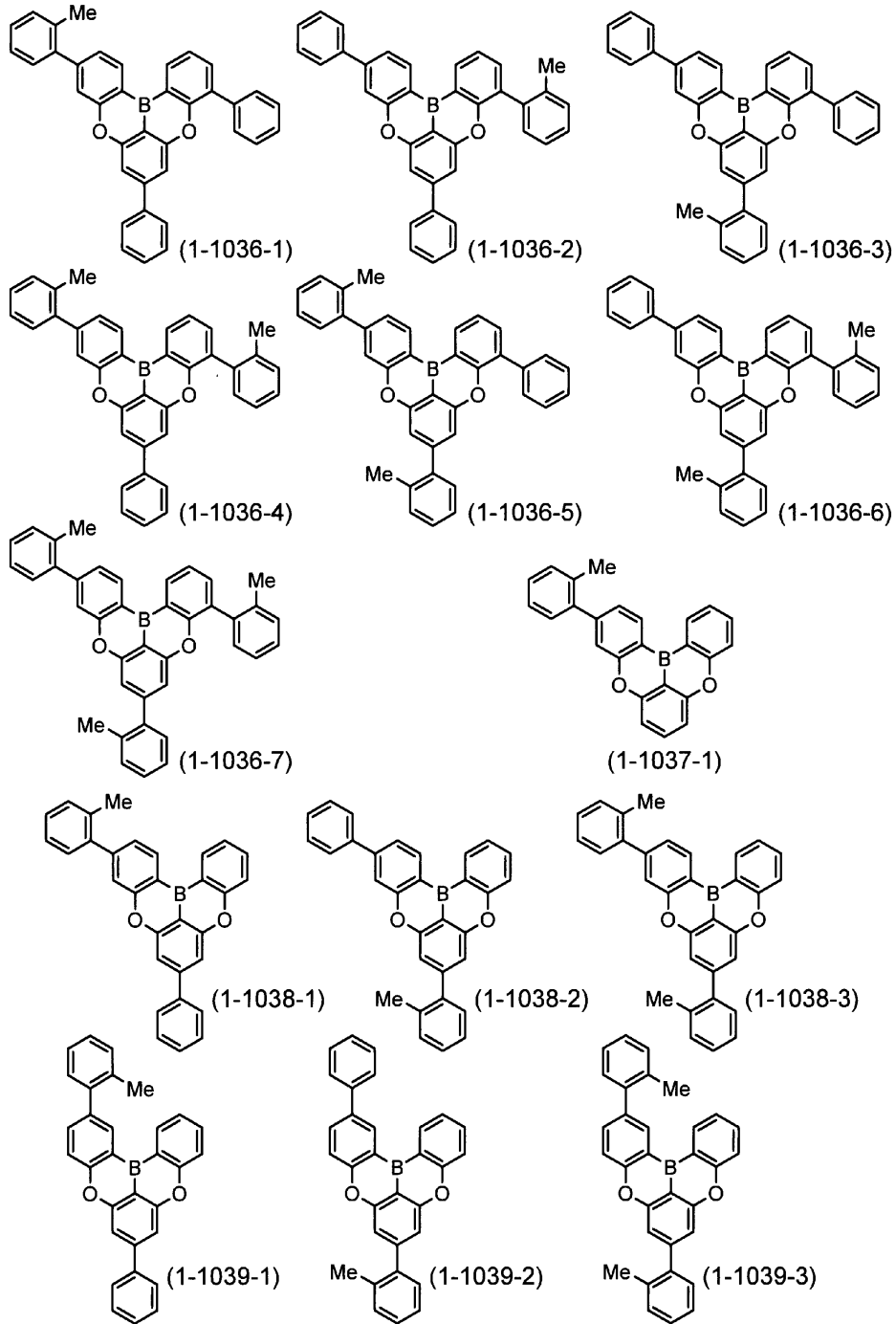
(1-1035-6)



(1-1035-7)

【 0 2 7 3 】

【化 2 1 6】



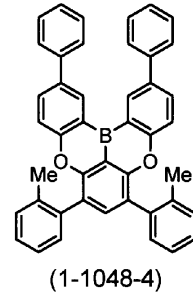
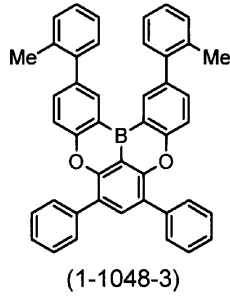
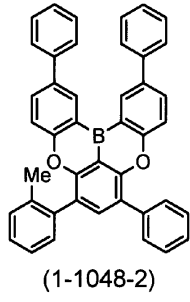
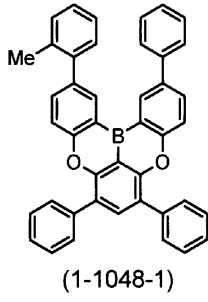
10

20

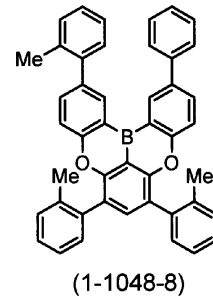
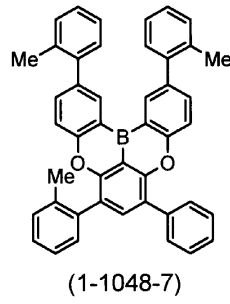
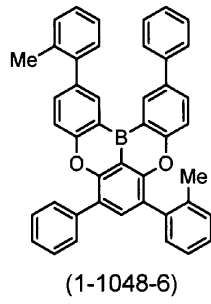
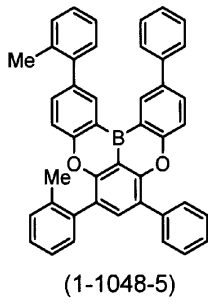
30

【 0 2 7 4 】

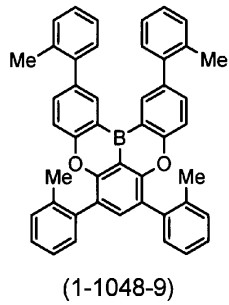
【化 2 1 7】



10



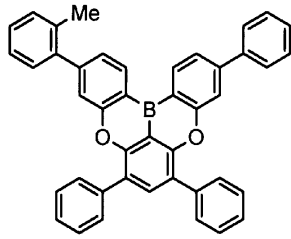
20



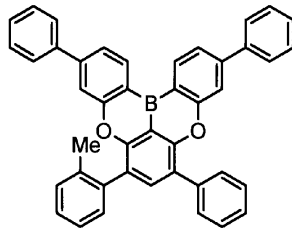
30

【 0 2 7 5 】

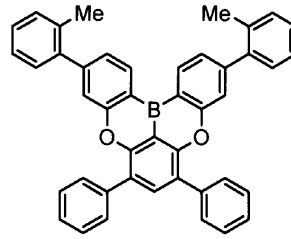
【化 2 1 8】



(1-1049-1)

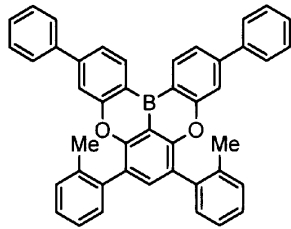


(1-1049-2)

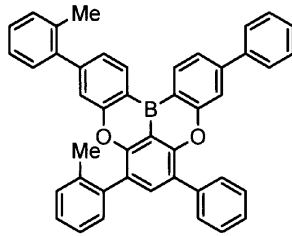


(1-1049-3)

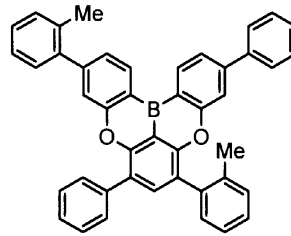
10



(1-1049-4)

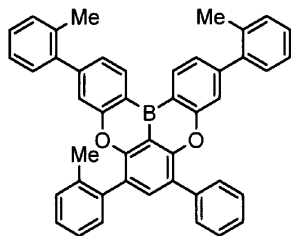


(1-1049-5)

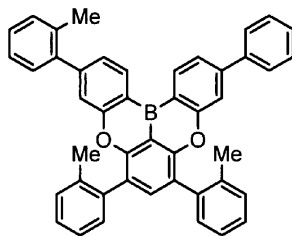


(1-1049-6)

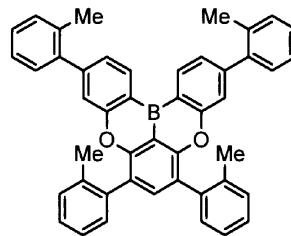
20



(1-1049-7)



(1-1049-8)

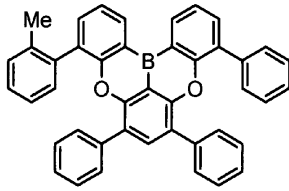


(1-1049-9)

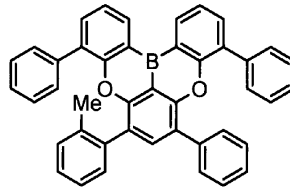
【 0 2 7 6 】

30

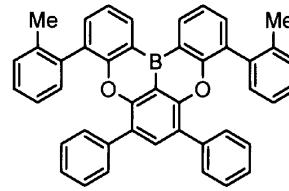
【化 2 1 9】



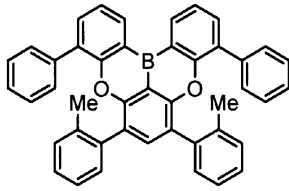
(1-1050-1)



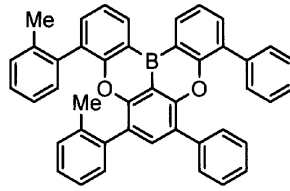
(1-1050-2)



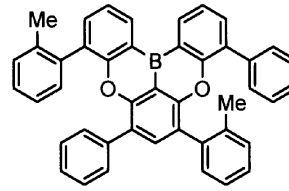
(1-1050-3)



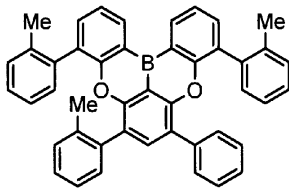
(1-1050-4)



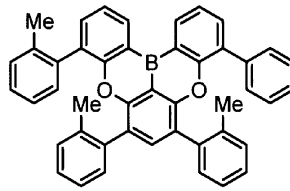
(1-1050-5)



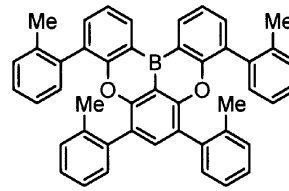
(1-1050-6)



(1-1050-7)



(1-1050-8)



(1-1050-9)

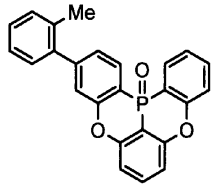
【 0 2 7 7 】

10

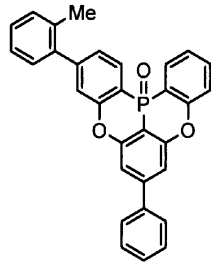
20

30

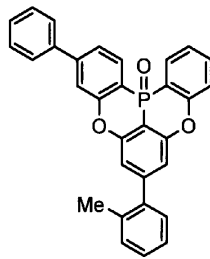
【化 2 2 0】



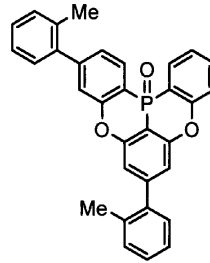
(1-1177-1)



(1-1178-1)

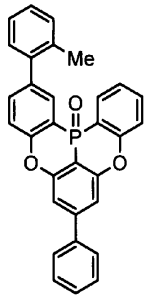


(1-1178-2)

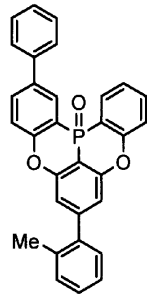


(1-1178-3)

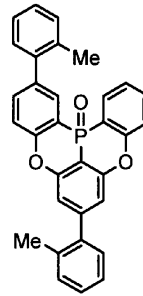
10



(1-1179-1)

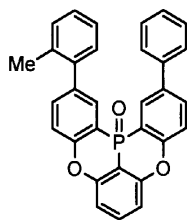


(1-1179-2)

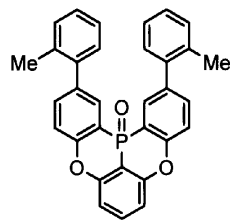


(1-1179-3)

20



(1-1187-1)

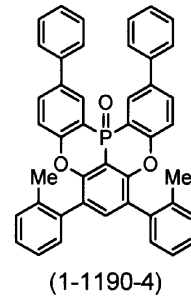
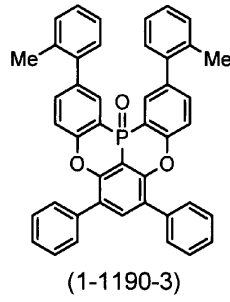
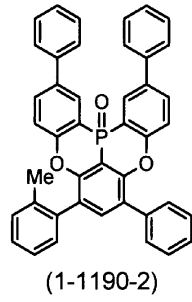
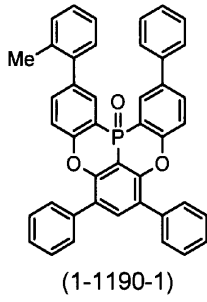


(1-1187-2)

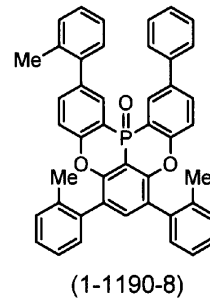
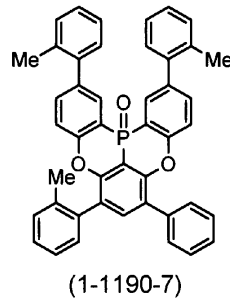
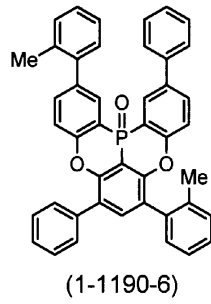
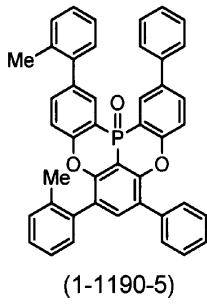
30

【 0 2 7 8 】

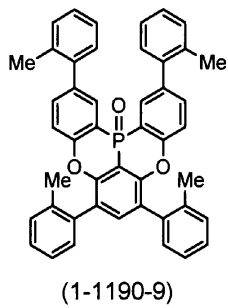
【化 2 2 1】



10



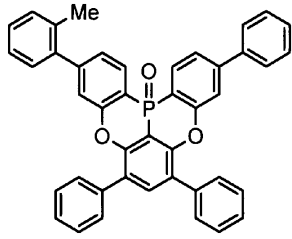
20



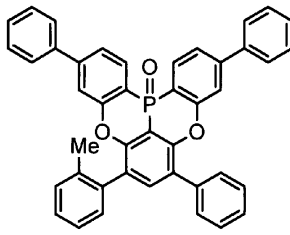
30

【 0 2 7 9 】

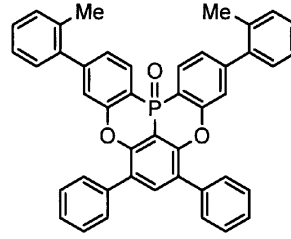
【化 2 2 2】



(1-1191-1)

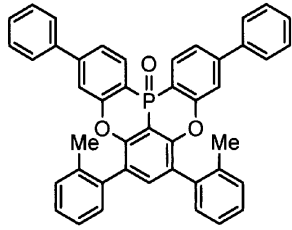


(1-1191-2)

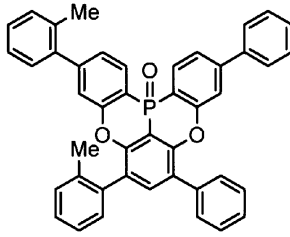


(1-1191-3)

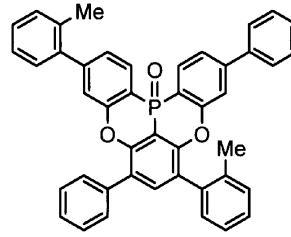
10



(1-1191-4)

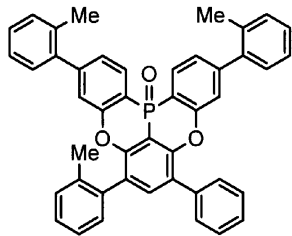


(1-1191-5)

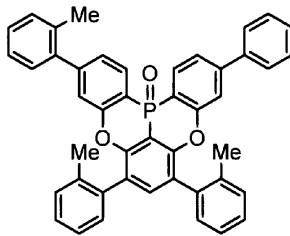


(1-1191-6)

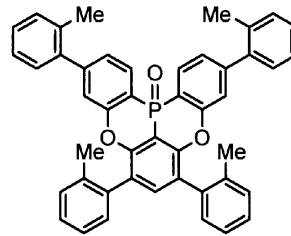
20



(1-1191-7)



(1-1191-8)

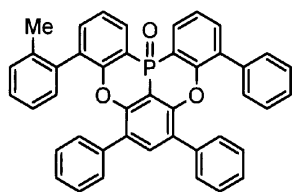


(1-1191-9)

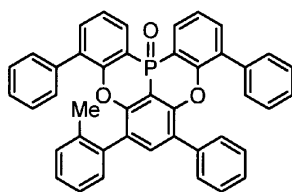
30

【 0 2 8 0 】

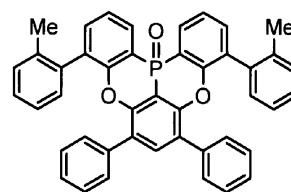
【化 2 2 3】



(1-1192-1)

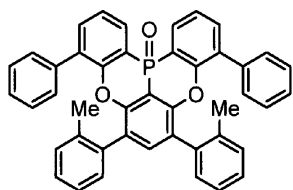


(1-1192-2)

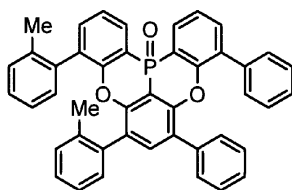


(1-1192-3)

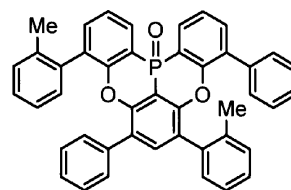
10



(1-1192-4)

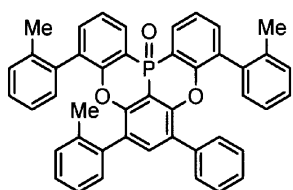


(1-1192-5)

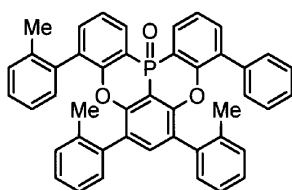


(1-1192-6)

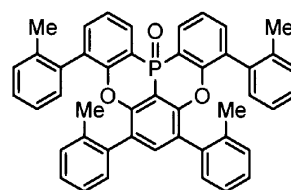
20



(1-1192-7)



(1-1192-8)



(1-1192-9)

【0 2 8 1】

2. 多環芳香族化合物およびその多量体の製造方法

一般式(1)や(2)で表される多環芳香族化合物およびその多量体は、基本的には、まずA環(a環)とB環(b環)およびC環(c環)とを結合基(X^1 や X^2 を含む基)で結合させることで中間体を製造し(第1反応)、その後、A環(a環)、B環(b環)およびC環(c環)を結合基(Y^1 を含む基)で結合させることで最終生成物を製造することができる(第2反応)。第1反応では、例えばエーテル化反応であれば、求核置換反応、ウルマン反応といった一般的反応が利用でき、アミノ化反応であればブッフバルト-ハートウィッグ反応といった一般的反応が利用できる。また、第2反応では、タンデムヘテロフリーデルクラフツ反応(連続的な芳香族求電子置換反応、以下同様)が利用できる。

30

【0 2 8 2】

第2反応は、下記スキーム(1)や(2)に示すように、A環(a環)、B環(b環)およびC環(c環)を結合する Y^1 を導入する反応であり、例として Y^1 がホウ素原子、 X^1 および X^2 が酸素原子の場合を以下に示す。まず、 X^1 と X^2 の水素原子をn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムまたはt-ブチルリチウム等でオルトメタル化する。次いで、三塩化ホウ素や三臭化ホウ素等を加え、リチウム-ホウ素の金属交換を行った後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン等のプレンステッド塩基を加えることで、タンデムボラフリーデルクラフツ反応させ、目的物を得ることができる。第2反応においては反応を促進させるために三塩化アルミニウム等のルイス酸を加えてもよい。

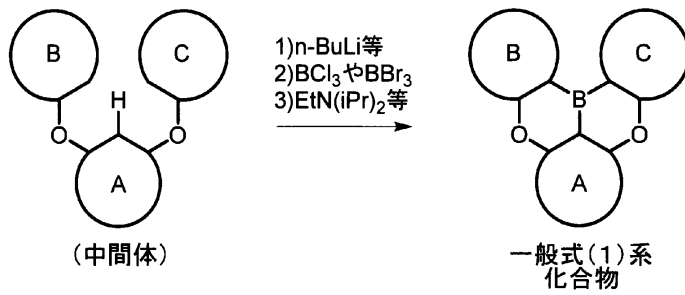
40

【0 2 8 3】

50

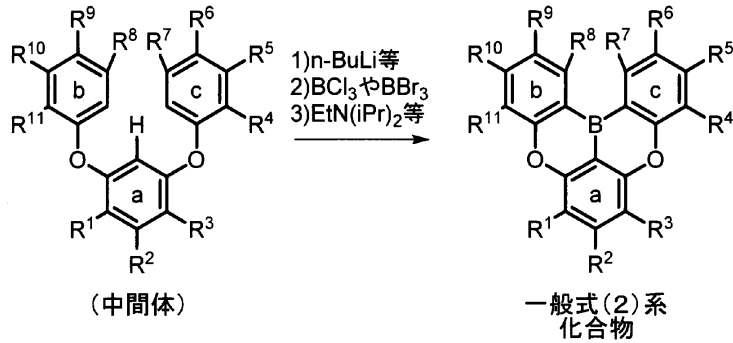
【化224】

スキーム(1)



10

スキーム(2)



20

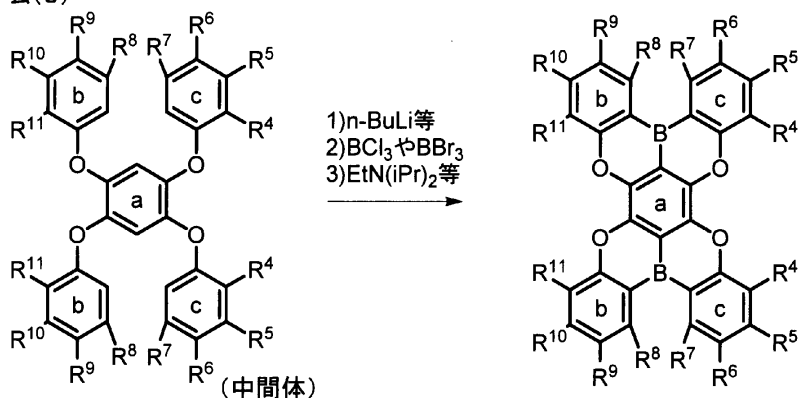
【0284】

なお、上記スキーム(1)や(2)は、一般式(1)や(2)で表される多環芳香族化合物の製造方法を主に示しているが、その多量体については、複数のA環(a環)、B環(b環)およびC環(c環)を有する中間体を用いることで製造することができる。詳細には下記スキーム(3)~(5)で説明する。この場合、使用するブチルリチウム等の試薬の量を2倍量、3倍量とすることで目的物を得ることができる。

【0285】

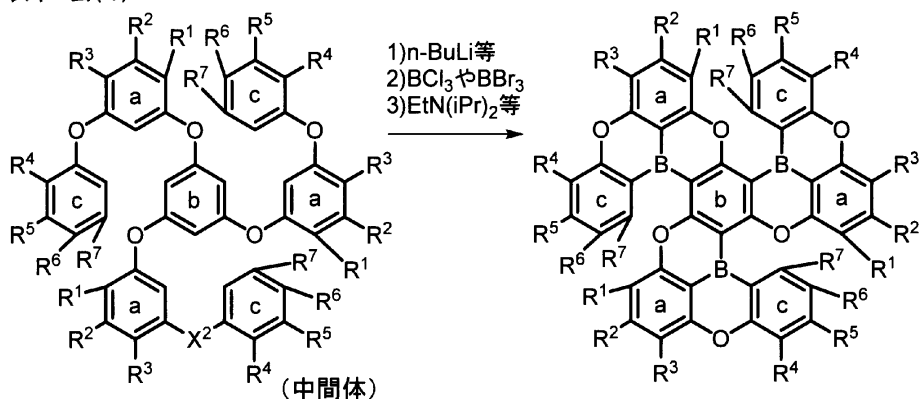
【化225】

スキーム(3)



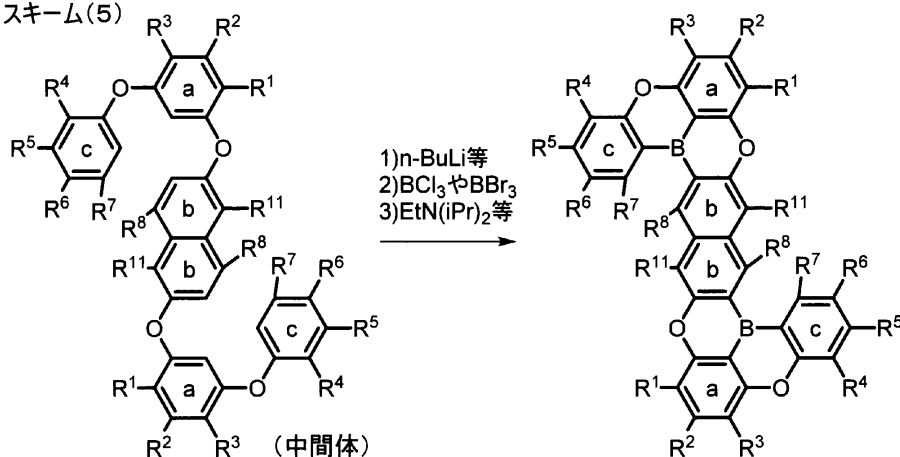
10

スキーム(4)



20

スキーム(5)



30

【0286】

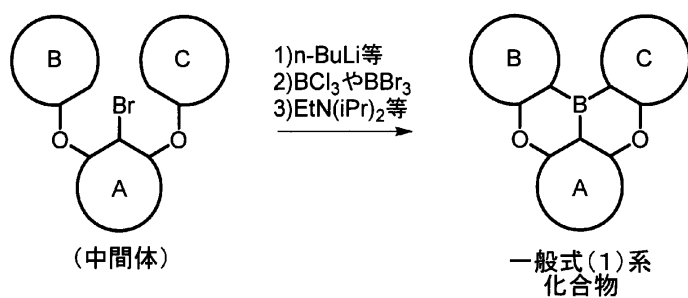
上記スキームにおいては、オルトメタル化により所望の位置ヘリチウムを導入したが、下記スキーム(6)および(7)のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子等を導入し、ハロゲン-メタル交換によっても所望の位置ヘリチウムを導入することができる。

40

【0287】

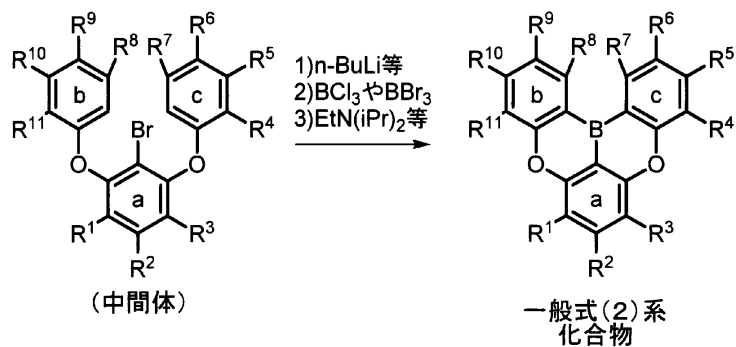
【化226】

スキーム(6)



10

スキーム(7)



20

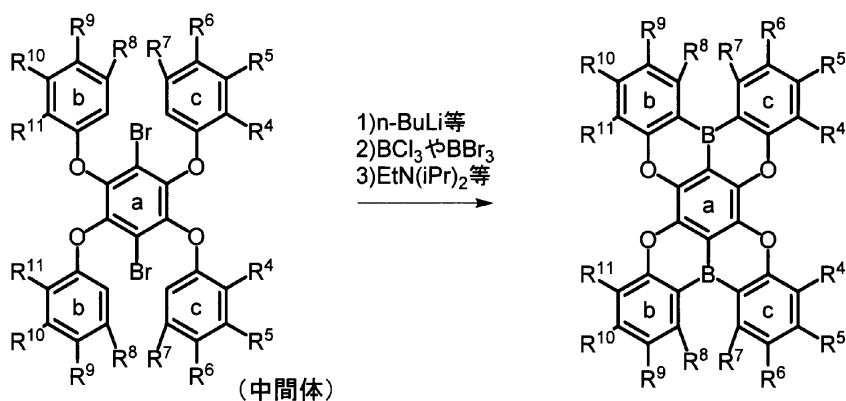
【0288】

また、スキーム(3)で説明した多量体の製造方法についても、上記スキーム(6)および(7)のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入し、ハロゲン-メタル交換によっても所望の位置へリチウムを導入することができる(下記スキーム(8)、(9)および(10))。

【0289】

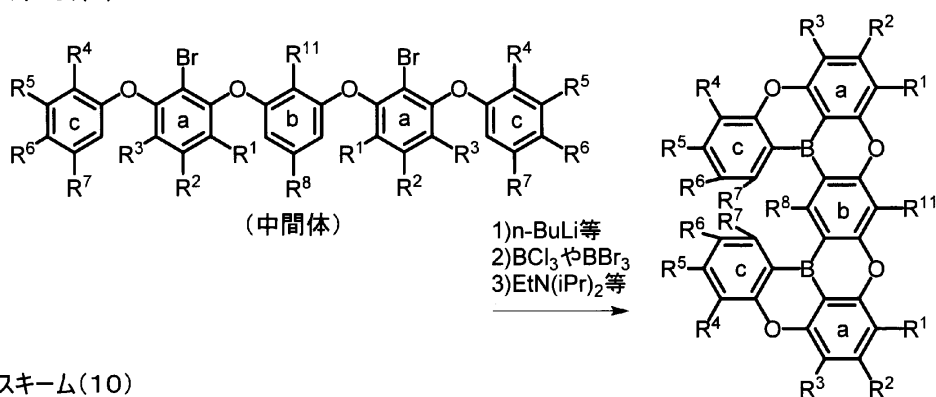
【化 2 2 7】

スキーム(8)



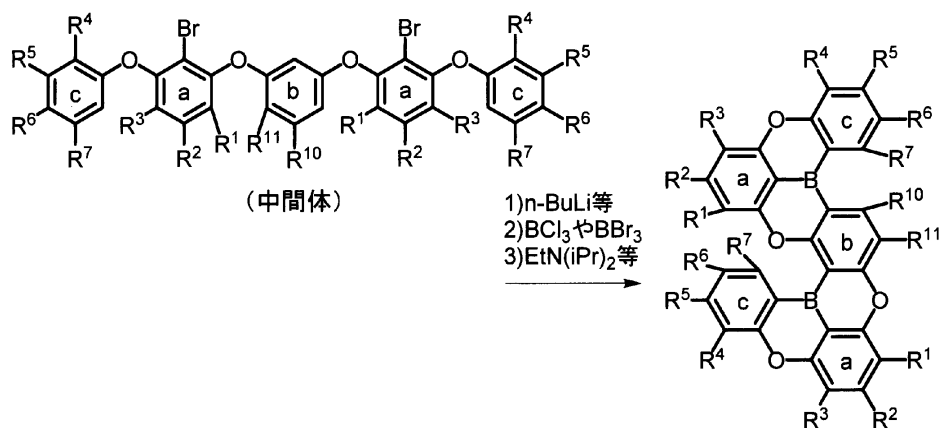
10

スキーム(9)



20

スキーム(10)



30

【 0 2 9 0】

この方法によれば、置換基の影響でオルトメタル化ができないようなケースでも目的物を合成することができ有用である。

40

【 0 2 9 1】

上述の合成法を適宜選択し、使用する原料も適宜選択することで、所望の位置に置換基を有し、Y¹がホウ素原子、X¹およびX²が酸素原子である多環芳香族化合物およびその多量体を合成することができる。

【 0 2 9 2】

次に、例としてY¹がホウ素原子、X¹およびX²が窒素原子の場合を下記スキーム(11)および(12)に示す。X¹およびX²が酸素原子である場合と同様に、まずX¹とX²の間の水素原子をn-ブチルリチウム等でオルトメタル化する。次いで、三臭化ホウ素等を加え、リチウム-ホウ素の金属交換を行った後、N,N-ジイソプロピルエチル

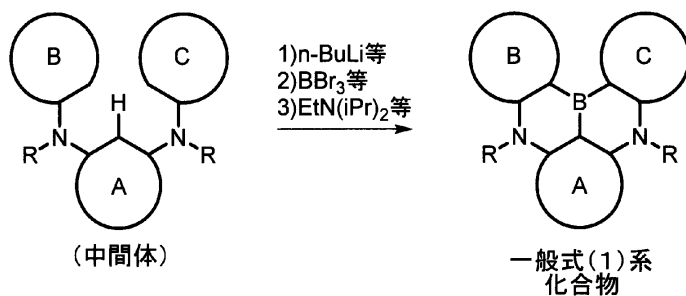
50

アミン等のプレnstेटド塩基を加えることで、タンデムボラフリーデルクラフツ反応させ、目的物を得ることができる。ここでは反応を促進させるために三塩化アルミニウム等のルイス酸を加えてもよい。

【0293】

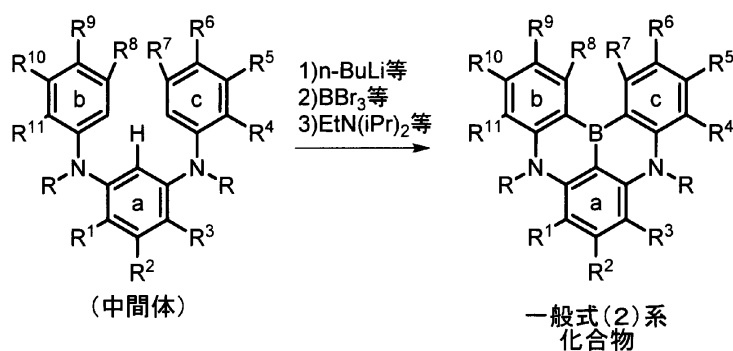
【化228】

スキーム(11)



10

スキーム(12)



20

【0294】

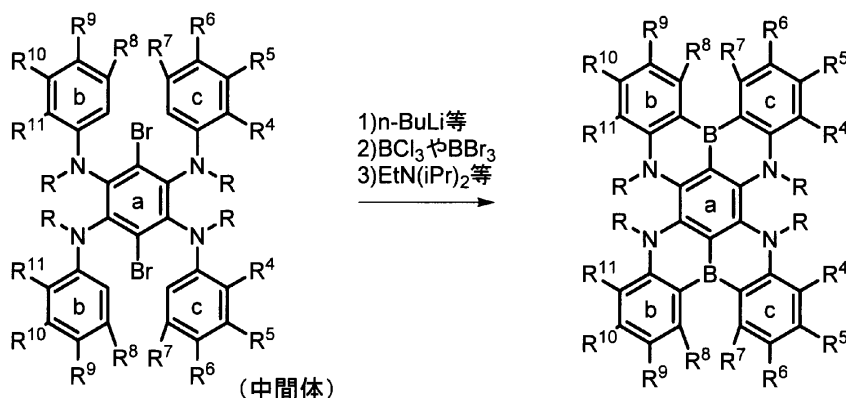
また、Y¹がホウ素原子、X¹およびX²が窒素原子の場合の多量体についても、上記スキーム(6)および(7)のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入し、ハロゲン-メタル交換によっても所望の位置へリチウムを導入することができる(下記スキーム(13)、(14)および(15))。

30

【0295】

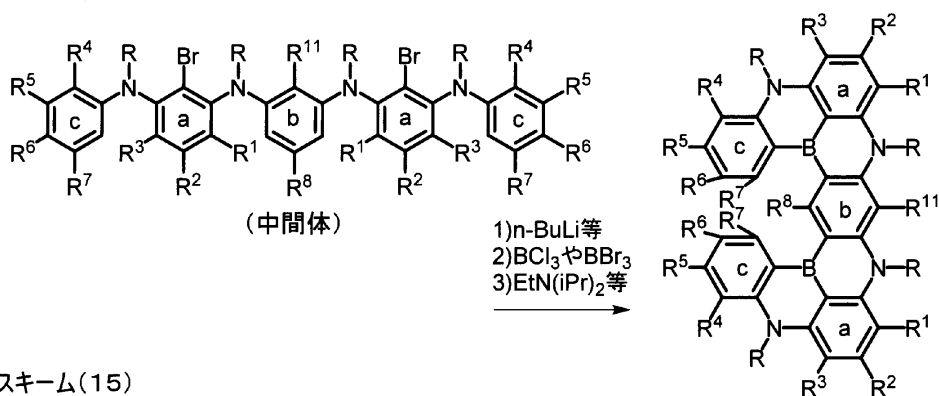
【化229】

スキーム(13)



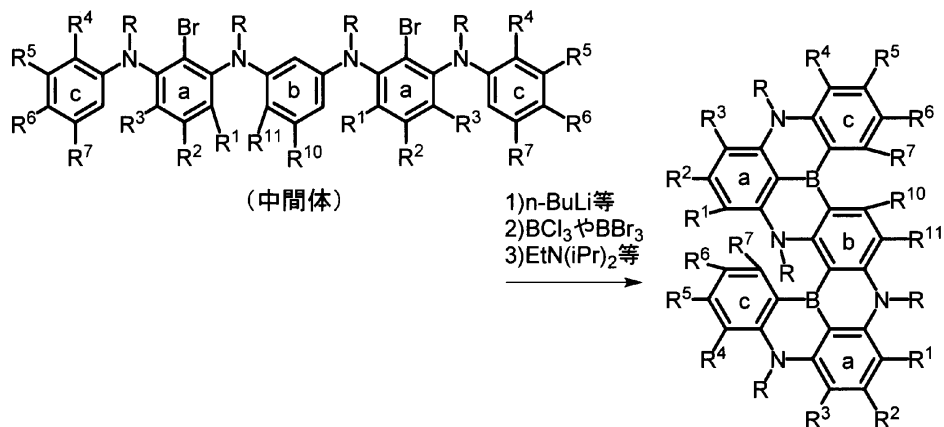
10

スキーム(14)



20

スキーム(15)



30

【0296】

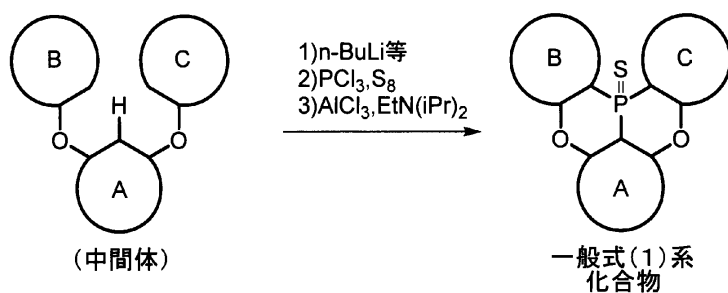
次に、例として Y^1 がリンスルフィド、リンオキサイドまたはリン原子であり、 X^1 および X^2 が酸素原子である場合を下記スキーム(16)~(19)に示す。これまでと同様に、まず X^1 と X^2 の間の水素原子をn-ブチルリチウム等でオルトメタル化する。次いで、三塩化リン、硫黄の順に添加し、最後に三塩化アルミニウム等のルイス酸およびN,N-ジイソプロピルエチルアミン等のブレンステッド塩基を加えることで、タンデムホスファフリーデルクラフツ反応させ、 Y^1 がリンスルフィドである化合物を得ることができる。また、得られたリンスルフィド化合物をm-クロロ過安息香酸(m-CPBA)で処理することで Y^1 がリンオキサイドである化合物を得ることができ、トリエチルホスフィンで処理することで Y^1 がリン原子である化合物を得ることができる。

40

【0297】

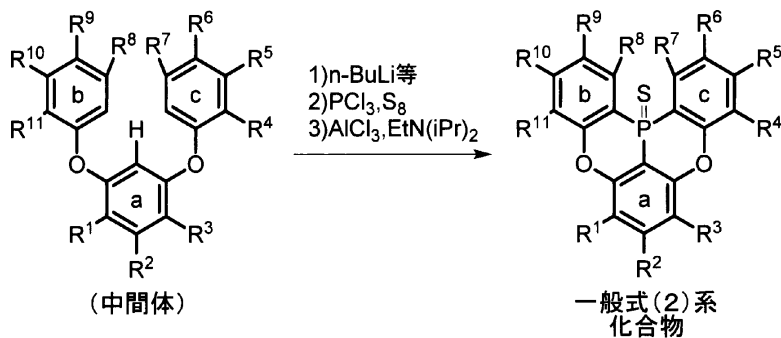
【化230】

スキーム(16)



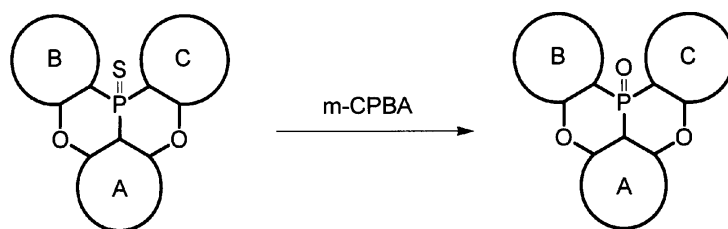
10

スキーム(17)

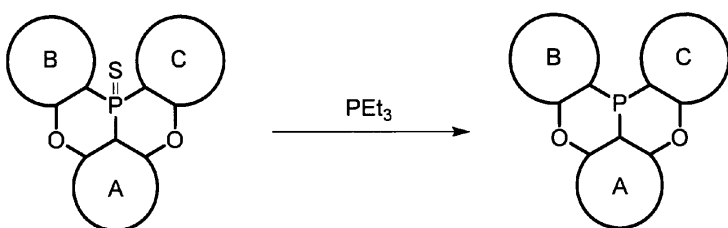


20

スキーム(18)



スキーム(19)



30

【0298】

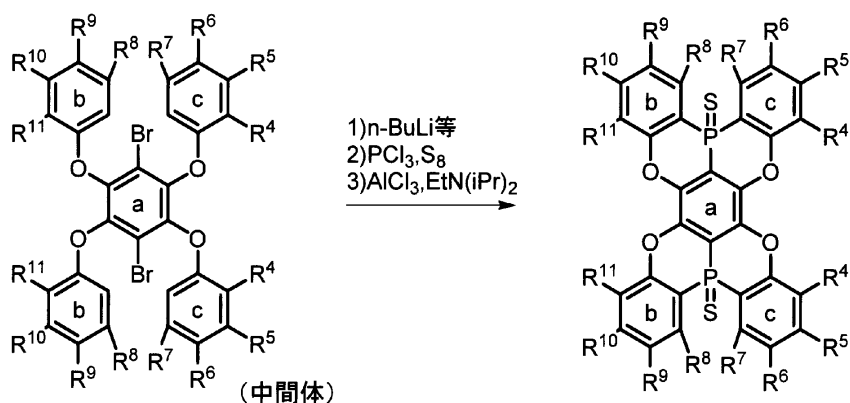
また、Y¹がリンスルフィド、X¹およびX²が酸素原子の場合の多量体についても、上記スキーム(6)および(7)のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入し、ハロゲン-メタル交換によっても所望の位置へリチウムを導入することができる(下記スキーム(20)、(21)および(22))。また、このようにしてできたY¹がリンスルフィド、X¹およびX²が酸素原子の場合の多量体も、上記スキーム(18)および(19)のようにして、m-クロロ過安息香酸(m-CPBA)で処理することでY¹がリンオキサイドである化合物を得ることができ、トリエチルホスフィンで処理することでY¹がリン原子である化合物を得ることができる。

40

【0299】

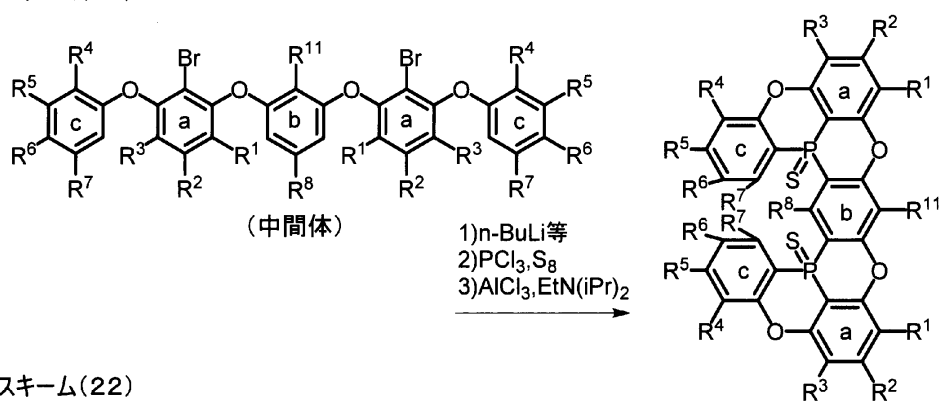
【化231】

スキーム(20)



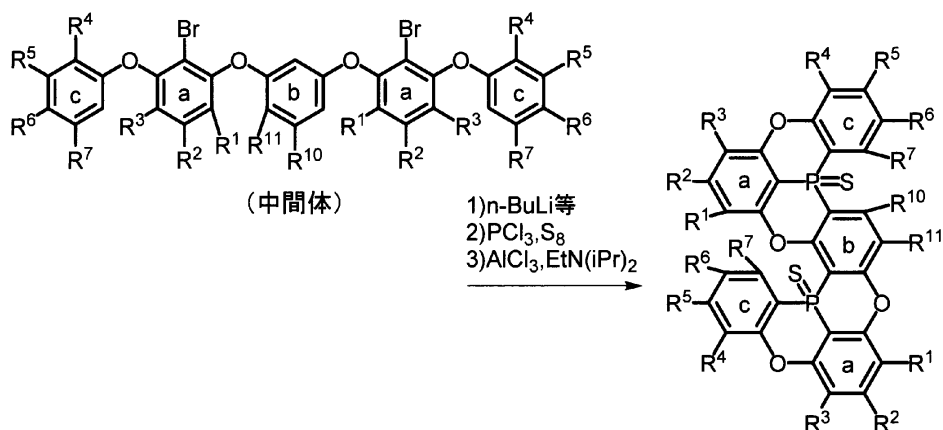
10

スキーム(21)



20

スキーム(22)



30

【0300】

ここでは、 Y^1 が、B、P、P=OまたはP=Sであり、 X^1 および X^2 がOまたはN Rである例を記載したが、原料を適宜変更することで、 Y^1 が、Al、Ga、As、Si-RまたはGe-Rであったり、 X^1 および X^2 がSである化合物も合成することができる。

40

【0301】

以上の反応で用いられる溶媒の具体例は、t-ブチルベンゼンやキシレンなどである。

【0302】

また、一般式(2)では、a環、b環およびc環の置換基 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素はアリールまたはヘテロアリールで置換されていてもよい。したがって、一般式(2)で表される多環芳香族化合

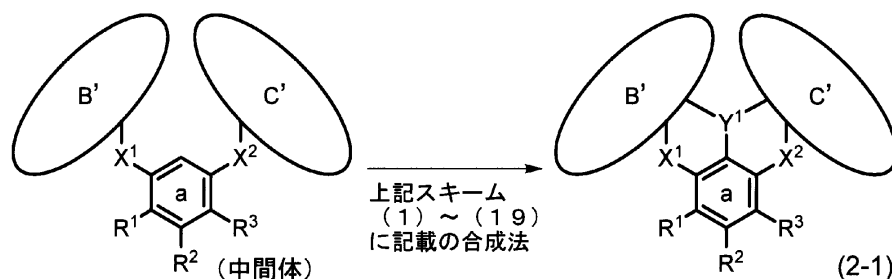
50

物は、a環、b環およびc環における置換基の相互の結合形態によって、下記スキーム(23)および(24)の式(2-1)および式(2-2)に示すように、化合物を構成する環構造が変化する。これらの化合物は下記スキーム(23)および(24)に示す中間体に上記スキーム(1)~(19)で示した合成法を適用することで合成することができる。

【0303】

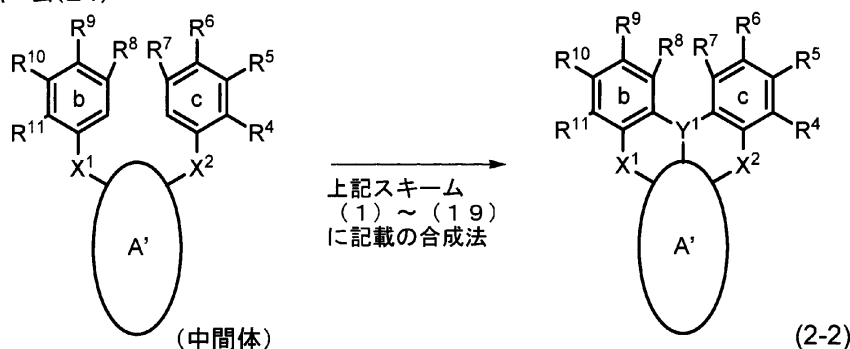
【化232】

スキーム(23)



10

スキーム(24)



20

【0304】

上記式(2-1)および式(2-2)中のA'環、B'環およびC'環は、置換基R¹~R¹¹のうちの隣接する基同士が結合して、それぞれa環、b環およびc環と共に形成したアリール環またはヘテロアリール環を示す(a環、b環またはc環に他の環構造が縮合してできた縮合環ともいえる)。なお、式では示してはいないが、a環、b環およびc環の全てがA'環、B'環およびC'環に変化した化合物もある。

30

【0305】

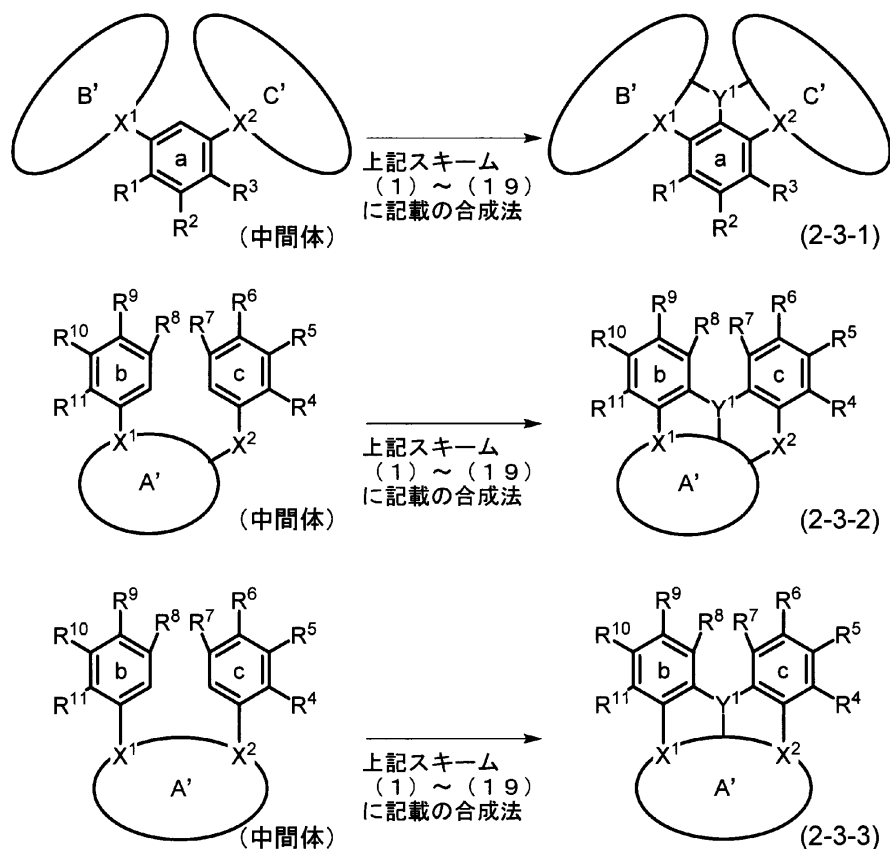
また、一般式(2)における「N-RのRは-O-、-S-、-C(-R)₂-または単結合により前記a環、b環および/またはc環と結合している」との規定は、下記スキーム(25)の式(2-3-1)で表される、X¹やX²が縮合環B'および縮合環C'に取り込まれた環構造を有する化合物や、式(2-3-2)や式(2-3-3)で表される、X¹やX²が縮合環A'に取り込まれた環構造を有する化合物で表現することができる。これらの化合物は下記スキーム(25)に示す中間体に上記スキーム(1)~(19)で示した合成法を適用することで合成することができる。

40

【0306】

【化233】

スキーム(25)



10

20

【0307】

また、上記スキーム(1)~(17)および(20)~(25)の合成法では、三塩化ホウ素や三臭化ホウ素等を加える前に、 X^1 と X^2 間の水素原子(またはハロゲン原子)をブチルリチウム等でオルトメタル化することで、タンデムヘテロフリーデルクラフツ反応させた例を示したが、ブチルリチウム等を用いたオルトメタル化を行わずに、三塩化ホウ素や三臭化ホウ素等の添加により反応を進行させることもできる。

30

【0308】

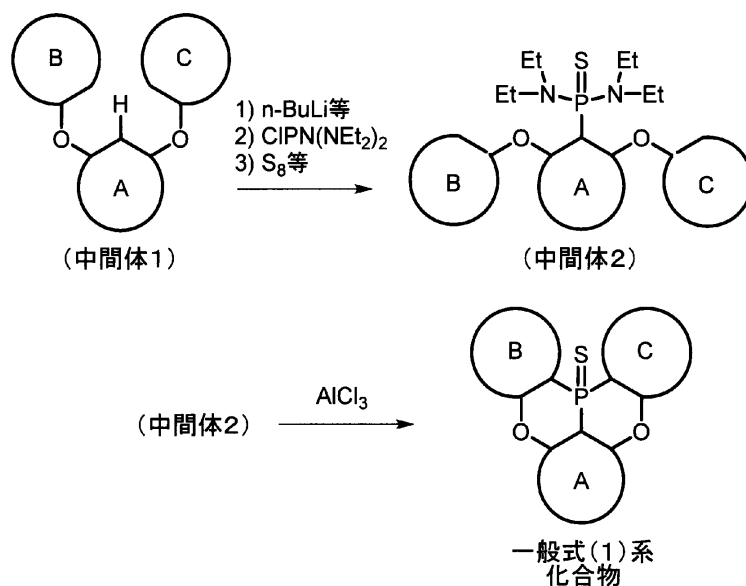
また、 Y^1 がリン系の場合には、下記スキーム(26)や(27)に示すように、 X^1 と X^2 (下記式ではO)間の水素原子をn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムまたはt-ブチルリチウム等でオルトメタル化し、次いで、ビスジエチルアミノクロロホスフィンを加え、リチウム-リンの金属交換を行った後、三塩化アルミニウム等のルイス酸を加えることで、タンデムホスファフリーデルクラフツ反応させ、目的物を得ることができる。この反応方法は国際公開第2010/104047号公報(例えば27頁)にも記載されている。

40

【0309】

【化234】

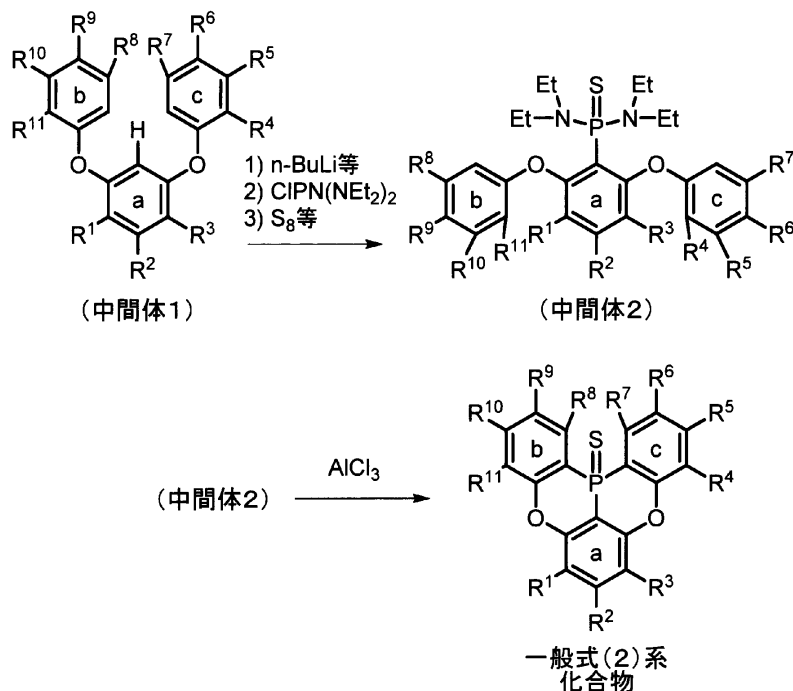
スキーム(26)



10

【化235】

スキーム(27)



20

30

【0310】

なお、上記スキーム(26)や(27)においても、ブチルリチウム等のオルトメタル化試薬を中間体1のモル量に対して2倍、3倍のモル量を使用することで多量体化合物を合成することができる。また、リチウム等のメタルを導入したい位置にあらかじめ臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入しておき、ハロゲン-メタル交換することで所望の位置へメタルを導入することができる。

【0311】

なお、上記スキーム(1)~(27)で使用するオルトメタル化試薬としては、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等のアルキルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムテトラメチルピペリジド、リチ

40

50

ウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドなどの有機アルカリ化合物が挙げられる。

【0312】

なお、上記スキーム(1)～(27)で使用するメタル-Y¹の金属交換試薬としては、Y¹の三フッ化物、Y¹の三塩化物、Y¹の三臭化物、Y¹の三ヨウ化物などのY¹のハロゲン化物、CIPN(NEt₂)₂などのY¹のアミノ化ハロゲン化物、Y¹のアルコキシ化物、Y¹のアリールオキシ化物などが挙げられる。

【0313】

なお、上記スキーム(1)～(27)で使用するブレンステッド塩基としては、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、2,6-ルチジン、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸カリウム、トリフェニルボラン、テトラフェニルシラン、Ar₄BNa、Ar₄BK、Ar₃B、Ar₄Si(なお、Arはフェニルなどのアリール)などが挙げられる。

【0314】

上記スキーム(1)～(27)で使用するルイス酸としては、AlCl₃、AlBr₃、AlF₃、BF₃・OEt₂、BCl₃、BBr₃、GaCl₃、GaBr₃、InCl₃、InBr₃、In(OTf)₃、SnCl₄、SnBr₄、AgOTf、ScCl₃、Sc(OTf)₃、ZnCl₂、ZnBr₂、Zn(OTf)₂、MgCl₂、MgBr₂、Mg(OTf)₂、LiOTf、NaOTf、KOTf、Me₃SiOTf、Cu(OTf)₂、CuCl₂、YCl₃、Y(OTf)₃、TiCl₄、TiBr₄、ZrCl₄、ZrBr₄、FeCl₃、FeBr₃、CoCl₃、CoBr₃などが挙げられる。

【0315】

上記スキーム(1)～(27)では、タンデムヘテロフリーデルクラフツ反応の促進のためにブレンステッド塩基またはルイス酸を使用してもよい。ただし、Y¹の三フッ化物、Y¹の三塩化物、Y¹の三臭化物、Y¹の三ヨウ化物などのY¹のハロゲン化物を用いた場合は、芳香族求電子置換反応の進行とともに、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素といった酸が生成するため、酸を捕捉するブレンステッド塩基の使用が効果的である。一方、Y¹のアミノ化ハロゲン化物、Y¹のアルコキシ化物を用いた場合は、芳香族求電子置換反応の進行とともに、アミン、アルコールが生成するために、多くの場合、ブレンステッド塩基を使用する必要はないが、アミノ基やアルコキシ基の脱離能が低いために、その脱離を促進するルイス酸の使用が効果的である。

【0316】

また、本発明の多環芳香族化合物やその多量体には、少なくとも一部の水素原子が重水素で置換されているものやフッ素や塩素などのハロゲンで置換されているものも含まれるが、このような化合物などは所望の箇所が重水素化、フッ素化または塩素化された原料を用いることで、上記と同様に合成することができる。

【0317】

本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、有機デバイス用材料として用いることができる。有機デバイスとしては、例えば、有機電界発光素子、有機電界効果トランジスタまたは有機薄膜太陽電池などがあげられる。

【0318】

3. 有機電界発光素子

本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、例えば、有機電界発光素子の材料として用いることができる。以下に、本実施形態に係る有機EL素子について図面に基づいて詳細に説明する。図1は、本実施形態に係る有機EL素子を示す概略断面図である。

【0319】

<有機電界発光素子の構造>

図 1 に示された有機電界発光素子 100 は、基板 101 と、基板 101 上に設けられた陽極 102 と、陽極 102 の上に設けられた正孔注入層 103 と、正孔注入層 103 の上に設けられた正孔輸送層 104 と、正孔輸送層 104 の上に設けられた発光層 105 と、発光層 105 の上に設けられた電子輸送層 106 と、電子輸送層 106 の上に設けられた電子注入層 107 と、電子注入層 107 の上に設けられた陰極 108 とを有する。

【0320】

なお、有機電界発光素子 100 は、作製順序を逆にして、例えば、基板 101 と、基板 101 上に設けられた陰極 108 と、陰極 108 の上に設けられた電子注入層 107 と、電子注入層 107 の上に設けられた電子輸送層 106 と、電子輸送層 106 の上に設けられた発光層 105 と、発光層 105 の上に設けられた正孔輸送層 104 と、正孔輸送層 104 の上に設けられた正孔注入層 103 と、正孔注入層 103 の上に設けられた陽極 102 とを有する構成としてもよい。

【0321】

上記各層すべてがなくてはならないわけではなく、最小構成単位を陽極 102 と発光層 105 と陰極 108 とからなる構成として、正孔注入層 103、正孔輸送層 104、電子輸送層 106、電子注入層 107 は任意に設けられる層である。また、上記各層は、それぞれ単一層からなってもよいし、複数層からなってもよい。

【0322】

有機電界発光素子を構成する層の態様としては、上述する「基板 / 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」の構成態様の他に、「基板 / 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極」、「基板 / 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極」の構成態様であつてもよい。

【0323】

<有機電界発光素子における基板>

基板 101 は、有機電界発光素子 100 の支持体となるものであり、通常、石英、ガラス、金属、プラスチックなどが用いられる。基板 101 は、目的に応じて板状、フィルム状、またはシート状に形成され、例えば、ガラス板、金属板、金属箔、プラスチックフィルム、プラスチックシートなどが用いられる。なかでも、ガラス板、および、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂製の板が好ましい。ガラス基板であれば、ソーダライムガラスや無アルカリガラスなどが用いられ、また、厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、例えば、0.2 mm 以上あればよい。厚さの上限値としては、例えば、2 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することができる。また、基板 101 には、ガスバリア性を高めるために、少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜などのガスバリア膜を設けてもよく、特にガスバリア性が低い合成樹脂製の板、フィルムまたはシートを基板 101 として用いる場合にはガスバリア膜を設けるのが好ましい。

【0324】

<有機電界発光素子における陽極>

陽極 102 は、発光層 105 へ正孔を注入する役割を果たすものである。なお、陽極 102 と発光層 105 との間に正孔注入層 103 および / または正孔輸送層 104 が設けられている場合には、これらを介して発光層 105 へ正孔を注入することになる。

【0325】

陽極 102 を形成する材料としては、無機化合物および有機化合物があげられる。無機化合物としては、例えば、金属（アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、クロムなど）、金属酸化物（インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウム - スズ酸化物（ITO）、インジウム - 亜鉛酸化物（IZO）など）、ハロゲン化金属（ヨウ化銅など）、硫化銅、カーボンブラック、ITO ガラスやネサガラスなどがあげられる。有機化合物としては、例えば、ポリ（3 - メチルチオフェン）などのポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどがあげられる。その他、有機電界発光素子の陽極として用いられている物質の中から適宜選択して用いることができる。

【0326】

透明電極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 / 程度の基板の供給も可能になっていることから、例えば100 ~ 5 / 、好ましくは50 ~ 5 / の低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常50 ~ 300 nmの間で用いられることが多い。

【0327】

<有機電界発光素子における正孔注入層、正孔輸送層>

正孔注入層103は、陽極102から移動してくる正孔を、効率よく発光層105内または正孔輸送層104内に注入する役割を果たすものである。正孔輸送層104は、陽極102から注入された正孔または陽極102から正孔注入層103を介して注入された正孔を、効率よく発光層105に輸送する役割を果たすものである。正孔注入層103および正孔輸送層104は、それぞれ、正孔注入・輸送材料の一種または二種以上を積層、混合するか、正孔注入・輸送材料と高分子結着剤の混合物により形成される。また、正孔注入・輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して層を形成してもよい。

【0328】

正孔注入・輸送性物質としては電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率よく注入・輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率よく輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。

【0329】

正孔注入層103および正孔輸送層104を形成する材料としては、上記一般式(1)で表される多環芳香族化合物またはその多量体を使用することができる。また、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されている化合物、p型半導体、有機電界発光素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。それらの具体例は、カルバゾール誘導体（N - フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど）、ビス（N - アリールカルバゾール）またはビス（N - アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体（芳香族第3級アミノを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1 - ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（3 - メチルフェニル） - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（3 - メチルフェニル） - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミン、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミン、N⁴, N^{4'} - ジフェニル - N⁴, N^{4'} - ビス（9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル） - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン、N⁴, N^{4'}, N^{4''}, N^{4'''} - テトラ [1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル） - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン、4, 4', 4'' - トリス（3 - メチルフェニル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、スターバーストアミン誘導体など）、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体（無金属、銅フタロシアニンなど）、ピラゾ

リン誘導体、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、キノキサリン誘導体（例えば、1, 4, 5, 8, 9, 12 - ヘキサアザトリフェニレン - 2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサカルボニトリルなど）、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリシランなどである。ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましいが、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0330】

また、有機半導体の導電性は、そのドーピングにより、強い影響を受けることも知られている。このような有機半導体マトリックス物質は、電子供与性の良好な化合物、または、電子受容性の良好な化合物から構成されている。電子供与物質のドーピングのために、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）または2, 3, 5, 6 - テトラフルオロテトラシアノ - 1, 4 - ベンゾキノジメタン（F4TCNQ）などの強い電子受容体が知られている（例えば、文献「M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204(1998)」および文献「J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(6), 729-731(1998)」を参照）。これらは、電子供与型ベース物質（正孔輸送物質）における電子移動プロセスによって、いわゆる正孔を生成する。正孔の数および移動度によって、ベース物質の伝導性が、かなり大きく変化する。正孔輸送特性を有するマトリックス物質としては、例えばベンジジン誘導体（TPDなど）またはスターバーストアミン誘導体（TDATAなど）、あるいは、特定の金属フタロシアニン（特に、亜鉛フタロシアニンZnPcなど）が知られている（特開2005-167175号公報）。

【0331】

<有機電界発光素子における発光層>

発光層105は、電界を与えられた電極間において、陽極102から注入された正孔と、陰極108から注入された電子とを再結合させることにより発光するものである。発光層105を形成する材料としては、正孔と電子との再結合によって励起されて発光する化合物（発光性化合物）であればよく、安定な薄膜形状を形成することができ、かつ、固体状態で強い発光（蛍光）効率を示す化合物であるのが好ましい。本発明では、発光層用の材料として、上記一般式（1）で表される多環芳香族化合物またはその多量体を用いることができる。

【0332】

発光層は単一層でも複数層からなってもどちらでもよく、それぞれ発光層用材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成される。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

【0333】

ホスト材料の使用量はホスト材料の種類によって異なり、そのホスト材料の特性に合わせて決めればよい。ホスト材料の使用量の目安は、好ましくは発光層用材料全体の50 ~ 99.999重量%であり、より好ましくは80 ~ 99.95重量%であり、さらに好ましくは90 ~ 99.9重量%である。上記一般式（1）で表される多環芳香族化合物またはその多量体はホスト材料としても使用することもできる。

【0334】

ドーパント材料の使用量はドーパント材料の種類によって異なり、そのドーパント材料の特性に合わせて決めればよい。ドーパントの使用量の目安は、好ましくは発光層用材料全体の0.001 ~ 50重量%であり、より好ましくは0.05 ~ 20重量%であり、さらに好ましくは0.1 ~ 10重量%である。上記の範囲であれば、例えば、濃度消光現象を防止できるという点で好ましい。上記一般式（1）で表される多環芳香族化合物またはその多量体はドーパント材料としても使用することもできる

10

20

30

40

50

【 0 3 3 5 】

上記一般式(1)で表される多環芳香族化合物またはその多量体と併用することができるホスト材料としては、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾフルオレン誘導体などが挙げられる。

【 0 3 3 6 】

また、上記一般式(1)で表される多環芳香族化合物またはその多量体と併用することができるドーパント材料としては、特に限定されるものではなく、既知の化合物を用いることができ、所望の発光色に応じて様々な材料の中から選択することができる。具体的には、例えば、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトピレン、ジベンゾピレン、ルブレンおよびクリセンなどの縮合環誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体(特開平1-245087号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体(特開平2-247278号公報)、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメシチルイソベンゾフラン、ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ピペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンゾチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンゾイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンゾオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンゾアンスラセン誘導体、キサントゲン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1,2,5-チアジアゾロピレン誘導体、ピロメテン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、デアザフラビン誘導体、フルオレン誘導体およびベンゾフルオレン誘導体などがあげられる。

【 0 3 3 7 】

発色光ごとに例示すると、青～青緑色ドーパント材料としては、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデン、クリセンなどの芳香族炭化水素化合物やその誘導体、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9,9'-スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサントゲンなどの芳香族複素環化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などがあげられる。

【 0 3 3 8 】

また、緑～黄色ドーパント材料としては、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体

10

20

30

40

50

、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体およびルブレンなどのナフタセン誘導体などがあげられ、さらに上記青～青緑色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール、ヘテロアリール、アリールビニル、アミノ、シアノなど長波長化を可能とする置換基を導入した化合物も好適な例としてあげられる。

【0339】

さらに、橙～赤色ドーパント材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピランやその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサジン誘導体、オキサジン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、フェノキサゾン誘導体およびチアジアゾロピレン誘導体などあげられ、さらに上記青～青緑色および緑～黄色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール、ヘテロアリール、アリールビニル、アミノ、シアノなど長波長化を可能とする置換基を導入した化合物も好適な例としてあげられる。

10

【0340】

その他、ドーパントとしては、化学工業2004年6月号13頁、および、それにあげられた参考文献などに記載された化合物などの中から適宜選択して用いることができる。

20

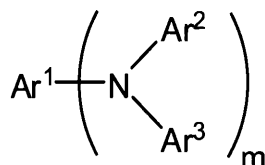
【0341】

上述するドーパント材料の中でも、特にスチルベン構造を有するアミン、ペリレン誘導体、ポラン誘導体、芳香族アミン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体またはピレン誘導体が好ましい。

【0342】

スチルベン構造を有するアミンは、例えば、下記式で表される。

【化236】



30

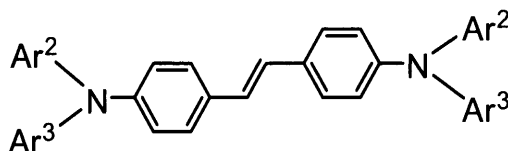
当該式中、Ar¹は炭素数6～30のアリールに由来するm個の基であり、Ar²およびAr³は、それぞれ独立して炭素数6～30のアリールであるが、Ar¹～Ar³の少なくとも1つはスチルベン構造を有し、Ar¹～Ar³は置換されていてもよく、そして、mは1～4の整数である。

【0343】

スチルベン構造を有するアミンは、下記式で表されるジアミノスチルベンがより好ましい。

40

【化237】



当該式中、Ar²およびAr³は、それぞれ独立して炭素数6～30のアリールであり、Ar²およびAr³は置換されていてもよい。

50

【0344】

炭素数6～30のアリールの具体例は、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、スチルベン、ジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、ジスチリルフルオレンなどが挙げられる。

【0345】

スチルベン構造を有するアミンの具体例は、N, N, N', N' - テトラ(4 - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミノスチルベン、N, N, N', N' - テトラ(1 - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノスチルベン、N, N, N', N' - テトラ(2 - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノスチルベン、N, N' - ジ(2 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノスチルベン、N, N' - ジ(9 - フェナントリル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノスチルベン、4, 4' - ビス[4'' - ビス(ジフェニルアミノ)スチリル] - ビフェニル、1, 4 - ビス[4' - ビス(ジフェニルアミノ)スチリル] - ベンゼン、2, 7 - ビス[4' - ビス(ジフェニルアミノ)スチリル] - 9, 9 - ジメチルフルオレン、4, 4' - ビス(9 - エチル - 3 - カルバゾピニレン) - ビフェニル、4, 4' - ビス(9 - フェニル - 3 - カルバゾピニレン) - ビフェニルなどが挙げられる。

また、特開2003-347056号公報、および特開2001-307884号公報などに記載されたスチルベン構造を有するアミンを用いてもよい。

【0346】

ペリレン誘導体としては、例えば、3, 10 - ビス(2, 6 - ジメチルフェニル)ペリレン、3, 10 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)ペリレン、3, 10 - ジフェニルペリレン、3, 4 - ジフェニルペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ - t - プチルペリレン、3, 4, 9, 10 - テトラフェニルペリレン、3 - (1' - ピレニル) - 8, 11 - ジ(t - プチル)ペリレン、3 - (9' - アントリル) - 8, 11 - ジ(t - プチル)ペリレン、3, 3' - ビス(8, 11 - ジ(t - プチル)ペリレニル)などがあげられる。

また、特開平11-97178号公報、特開2000-133457号公報、特開2000-26324号公報、特開2001-267079号公報、特開2001-267078号公報、特開2001-267076号公報、特開2000-34234号公報、特開2001-267075号公報、および特開2001-217077号公報などに記載されたペリレン誘導体を用いてもよい。

【0347】

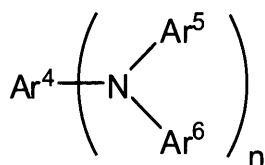
ボラン誘導体としては、例えば、1, 8 - ジフェニル - 10 - (ジメシチルボリル)アントラセン、9 - フェニル - 10 - (ジメシチルボリル)アントラセン、4 - (9' - アントリル)ジメシチルボリルナフタレン、4 - (10' - フェニル - 9' - アントリル)ジメシチルボリルナフタレン、9 - (ジメシチルボリル)アントラセン、9 - (4' - ビフェニル) - 10 - (ジメシチルボリル)アントラセン、9 - (4' - (N - カルバゾリル)フェニル) - 10 - (ジメシチルボリル)アントラセンなどがあげられる。

また、国際公開第2000/40586号パンフレットなどに記載されたボラン誘導体を用いてもよい。

【0348】

芳香族アミン誘導体は、例えば、下記式で表される。

【化238】



10

20

30

40

50

当該式中、 Ar^4 は炭素数 6 ~ 30 のアリールに由来する n 個の基であり、 Ar^5 および Ar^6 はそれぞれ独立して炭素数 6 ~ 30 のアリールであり、 $Ar^4 \sim Ar^6$ は置換されていてもよく、そして、n は 1 ~ 4 の整数である。

【0349】

特に、 Ar^4 がアントラセン、クリセン、フルオレン、ベンゾフルオレンまたはピレンに由来する 2 個の基であり、 Ar^5 および Ar^6 がそれぞれ独立して炭素数 6 ~ 30 のアリールであり、 $Ar^4 \sim Ar^6$ は置換されていてもよく、そして、n は 2 である、芳香族アミン誘導体がより好ましい。

【0350】

炭素数 6 ~ 30 のアリールの具体例は、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フルオレンフェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、ペンタセンなどが挙げられる。

10

【0351】

芳香族アミン誘導体としては、クリセン系としては、例えば、N, N, N', N' - テトラフェニルクリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (p - トリル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (m - トリル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (4 - イソプロピルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (ナフタレン - 2 - イル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (p - トリル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - t - ブチルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミン、N, N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N, N' - ジ (p - トリル) クリセン - 6, 12 - ジアミンなどが挙げられる。

20

【0352】

また、ピレン系としては、例えば、N, N, N', N' - テトラフェニルピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (p - トリル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (m - トリル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (4 - イソプロピルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (3, 4 - ジメチルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (p - トリル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4 - t - ブチルフェニル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N, N' - ジ (p - トリル) ピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (3, 4 - ジメチルフェニル) - 3, 8 - ジフェニルピレン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N, N - テトラフェニルピレン - 1, 8 - ジアミン、N, N' - ビス (ビフェニル - 4 - イル) - N, N' - ジフェニルピレン - 1, 8 - ジアミン、N¹, N⁶ - ジフェニル - N¹, N⁶ - ビス - (4 - トリメチルシラニル - フェニル) - 1H, 8H - ピレン - 1, 6 - ジアミンなどが挙げられる。

30

40

【0353】

また、アントラセン系としては、例えば、N, N, N, N - テトラフェニルアントラセン - 9, 10 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (p - トリル) アントラセン - 9, 10 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ (m - トリル) アントラセン - 9, 10 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (4 - イソプロピルフェニル) アントラセン - 9, 10 - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (p - トリル) アントラ

50

セン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ジフェニル - N , N' - ジ (m - トリル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ジフェニル - N , N' - ビス (4 - エチルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ジフェニル - N , N' - ビス (4 - エチルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ジフェニル - N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ジフェニル - N , N' - ビス (4 - t - ブチルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N , N' - ジ (p - トリル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、2 , 6 - ジ - t - ブチル - N , N , N' , N' - テトラ (p - トリル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、2 , 6 - ジ - t - ブチル - N , N' - ジフェニル - N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、2 , 6 - ジ - t - ブチル - N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N , N' - ジ (p - トリル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、2 , 6 - ジシクロヘキシル - N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N , N' - ジ (p - トリル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、2 , 6 - ジシクロヘキシル - N , N' - ビス (4 - イソプロピルフェニル) - N , N' - ビス (4 - t - ブチルフェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジアミン、9 , 10 - ビス (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) アントラセン、9 , 10 - ビス (4 - ジ (1 - ナフチルアミノ) フェニル) アントラセン、9 , 10 - ビス (4 - ジ (2 - ナフチルアミノ) フェニル) アントラセン、10 - ジ - p - トリルアミノ - 9 - (4 - ジ - p - トリルアミノ - 1 - ナフチル) アントラセン、10 - ジフェニルアミノ - 9 - (4 - ジフェニルアミノ - 1 - ナフチル) アントラセン、10 - ジフェニルアミノ - 9 - (6 - ジフェニルアミノ - 2 - ナフチル) アントラセンなどが挙げられる。

10

20

【 0 3 5 4 】

また、他には、[4 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) ナフタレン - 1 - イル] - ジフェニルアミン、[6 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) ナフタレン - 2 - イル] - ジフェニルアミン、4 , 4' - ビス [4 - ジフェニルアミノナフタレン - 1 - イル] ビフェニル、4 , 4'' - ビス [4 - ジフェニルアミノナフタレン - 1 - イル] - p - テルフェニル、4 , 4''' - ビス [6 - ジフェニルアミノナフタレン - 2 - イル] - p - テルフェニルなどがあげられる。

また、特開2006-156888号公報などに記載された芳香族アミン誘導体を用いてもよい。

30

【 0 3 5 5 】

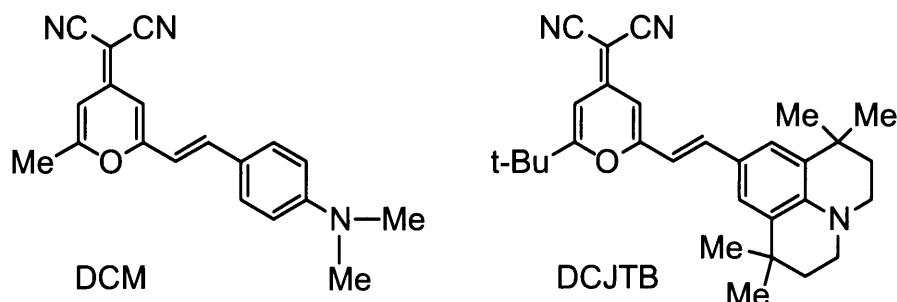
クマリン誘導体としては、クマリン - 6、クマリン - 3 3 4 などがあげられる。

また、特開2004-43646号公報、特開2001-76876号公報、および特開平6-298758号公報などに記載されたクマリン誘導体を用いてもよい。

【 0 3 5 6 】

ピラン誘導体としては、下記のDCM、DCJTBなどがあげられる。

【 化 2 3 9 】



40

また、特開2005-126399号公報、特開2005-097283号公報、特開2002-234892号公報、特開2001-220577号公報、特開2001-081090号公報、および特開2001-052869号公報などに記載されたピラン誘導体を用いてもよい。

50

【 0 3 5 7 】

<有機電界発光素子における電子注入層、電子輸送層>

電子注入層 107 は、陰極 108 から移動してくる電子を、効率よく発光層 105 内または電子輸送層 106 内に注入する役割を果たすものである。電子輸送層 106 は、陰極 108 から注入された電子または陰極 108 から電子注入層 107 を介して注入された電子を、効率よく発光層 105 に輸送する役割を果たすものである。電子輸送層 106 および電子注入層 107 は、それぞれ、電子輸送・注入材料の一種または二種以上を積層、混合するか、電子輸送・注入材料と高分子結着剤の混合物により形成される。

【 0 3 5 8 】

電子注入・輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することをつかさどる層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本実施形態における電子注入・輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる層の機能も含まれてもよい。

【 0 3 5 9 】

電子輸送層 106 または電子注入層 107 を形成する材料（電子輸送材料）としては、上記一般式（1）で表される多環芳香族化合物またはその多量体を使用することができる。また、光導電材料において電子伝達化合物として従来から慣用されている化合物、有機電界発光素子の電子注入層および電子輸送層に使用されている公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。

【 0 3 6 0 】

電子輸送層または電子注入層に用いられる材料としては、炭素、水素、酸素、硫黄、ケイ素およびリンの中から選ばれる一種以上の原子で構成される芳香環もしくは複素芳香環からなる化合物、ピロール誘導体およびその縮合環誘導体および電子受容性窒素を有する金属錯体の中から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。具体的には、ナフタレン、アントラセンなどの縮合環系芳香環誘導体、4,4'-ビス（ジフェニルエチル）ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタリイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体などがあげられる。電子受容性窒素を有する金属錯体としては、例えば、ヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体およびベンゾキノリン金属錯体などがあげられる。これらの材料は単独でも用いられるが、異なる材料と混合して使用しても構わない。

【 0 3 6 1 】

また、他の電子伝達化合物の具体例として、ピリジン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタリイミド誘導体、アントラキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体（1,3-ビス〔（4-t-ブチルフェニル）1,3,4-オキサジアゾリル〕フェニレンなど）、チオフェン誘導体、トリアゾール誘導体（N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなど）、チアジアゾール誘導体、オキシニ誘導体の金属錯体、キノリノール系金属錯体、キノキサリン誘導体、キノキサリン誘導体のポリマー、ベンザゾール類化合物、ガリウム錯体、ピラゾール誘導体、パーフルオロ化フェニレン誘導体、トリアジン誘導体、ピラジン誘導体、ベンゾキノリン誘導体（2,2'-ビス（ベンゾ[h]キノリン-2-イル）-9,9'-スピロピフルオレンなど）、イミダゾピリジン誘導体、ボラン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体（トリス（N-フェニルベンゾイミダゾール-2-イル）ベンゼンなど）、ベンゾ

10

20

30

40

50

オキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、キノリン誘導体、テルピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、ピピリジン誘導体、テルピリジン誘導体（1, 3 - ビス（4' - （2, 2' : 6' 2'' - テルピリジニル））ベンゼンなど）、ナフチリジン誘導体（ビス（1 - ナフチル） - 4 - （1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル）フェニルホスフィンオキサイドなど）、アルダジン誘導体、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、リンオキサイド誘導体、ビスチリル誘導体などがあげられる。

【0362】

また、電子受容性窒素を有する金属錯体を用いることもでき、例えば、キノリノール系金属錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体およびベンゾキノリン金属錯体などがあげられる。

10

【0363】

上述した材料は単独でも用いられるが、異なる材料と混合して使用しても構わない。

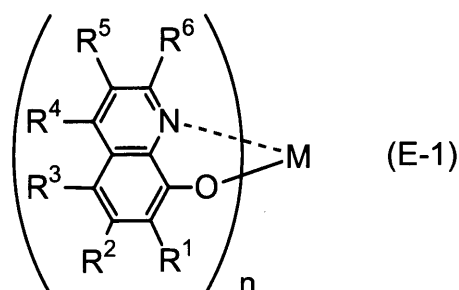
【0364】

上述した材料の中でも、キノリノール系金属錯体、ピピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体またはボラン誘導体が好ましい。

【0365】

キノリノール系金属錯体は、下記一般式（E - 1）で表される化合物である。

【化240】



20

式中、R¹ ~ R⁶ は水素または置換基であり、MはLi、Al、Ga、BeまたはZnであり、nは1 ~ 3の整数である。

30

【0366】

キノリノール系金属錯体の具体例としては、8 - キノリノールリチウム、トリス（8 - キノリノラート）アルミニウム、トリス（4 - メチル - 8 - キノリノラート）アルミニウム、トリス（5 - メチル - 8 - キノリノラート）アルミニウム、トリス（3, 4 - ジメチル - 8 - キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 5 - ジメチル - 8 - キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 6 - ジメチル - 8 - キノリノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（フェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（2 - メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（3 - メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（4 - メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（2 - フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（3 - フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（4 - フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（2, 3 - ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（2, 6 - ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（3, 4 - ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（3, 5 - ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラート）（2, 6 - ジフェニルフェノラート）ア

40

50

ルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,5,6-テトラメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-t-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン)ベリリウムなどがあげられる。

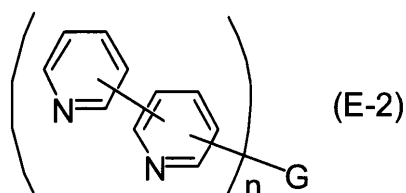
10

20

【0367】

ピリジン誘導体は、下記一般式(E-2)で表される化合物である。

【化241】



30

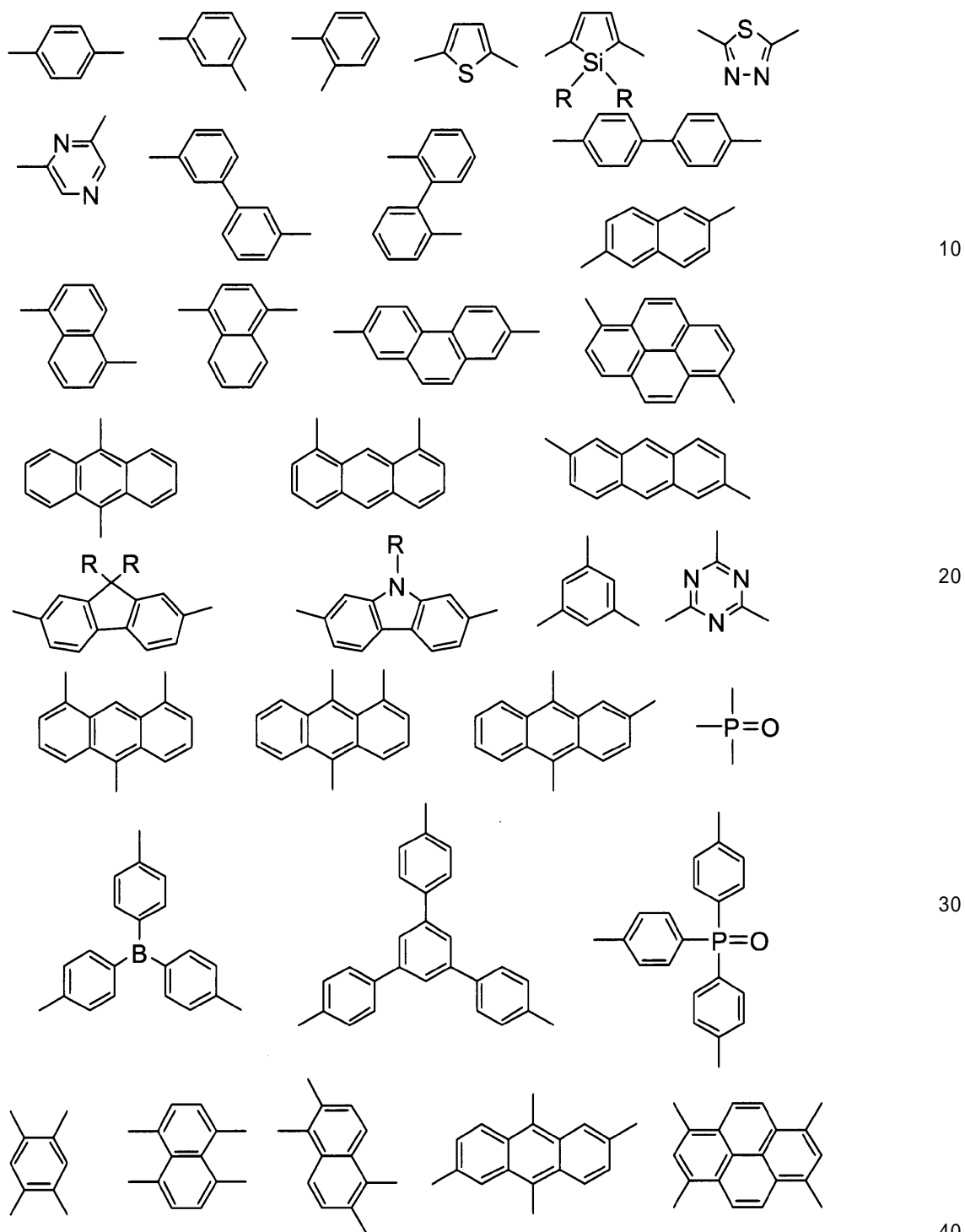
式中、Gは単なる結合手またはn個の連結基を表し、nは2~8の整数である。また、ピリジン-ピリジンまたはピリジン-Gの結合に用いられない炭素は置換されていてもよい。

【0368】

一般式(E-2)のGとしては、例えば、以下の構造式のものあげられる。なお、下記構造式中のRは、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ビフェニルまたはテルフェニルである。

40

【化 2 4 2】



【0369】

ピリジン誘導体の具体例としては、2,5-ビス(2,2'-ピリジン-6-イル)-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール、2,5-ビス(2,2'-ピリジン-6-イル)-1,1-ジメチル-3,4-ジメチルシロール、2,5-ビス(2,2'-ピリジン-5-イル)-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール、2,5-ビス(2,2'-ピリジン-5-イル)-1,1-ジメチル-3,4-ジメチルシロール、9,10-ジ(2,2'-ピリジン-6-イル)アントラセン、9,10-ジ(2,2'-ピリジン-5-イル)アントラセン、9,10-ジ(2,3'-ピリジン-6-イル)アントラセン、9,10-ジ(2,3'-ピリジン-5-イル)アントラセン、9,1

10

20

30

40

50

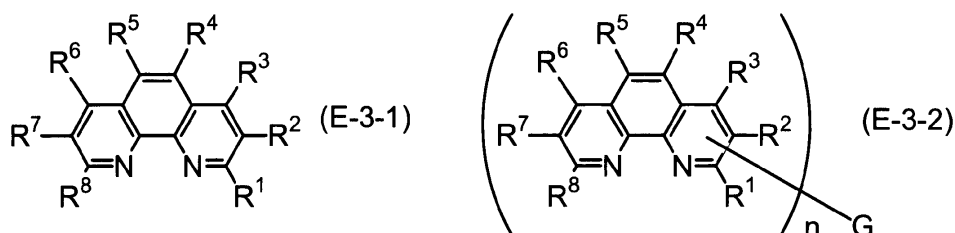
0 - ジ (2 , 3 ' - ピリジン - 6 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (2 , 3 ' - ピリジン - 5 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (2 , 2 ' - ピリジン - 6 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (2 , 2 ' - ピリジン - 5 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (2 , 4 ' - ピリジン - 6 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (2 , 4 ' - ピリジン - 5 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (3 , 4 ' - ピリジン - 6 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 9 , 10 - ジ (3 , 4 ' - ピリジン - 5 - イル) - 2 - フェニルアントラセン、 3 , 4 - ジフェニル - 2 , 5 - ジ (2 , 2 ' - ピリジン - 6 - イル) チオフェン、 3 , 4 - ジフェニル - 2 , 5 - ジ (2 , 3 ' - ピリジン - 5 - イル) チオフェン、 6 ' 6 " - ジ (2 - ピリジル) 2 , 2 ' : 4 ' , 4 " : 2 " , 2 " ' - クアテルピリジンなどがあげられる。

10

【 0 3 7 0 】

フェナントロリン誘導体は、下記一般式 (E - 3 - 1) または (E - 3 - 2) で表される化合物である。

【 化 2 4 3 】



20

式中、 $R^1 \sim R^8$ は水素または置換基であり、隣接する基は互いに結合して縮合環を形成してもよく、 G は単なる結合手または n 価の連結基を表し、 n は 2 ~ 8 の整数である。また、一般式 (E - 3 - 2) の G としては、例えば、ピピリジン誘導体の欄で説明したものと同一ものがあげられる。

【 0 3 7 1 】

フェナントロリン誘導体の具体例としては、4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン、2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン、9 , 10 - ジ (1 , 10 - フェナントロリン - 2 - イル) アントラセン、2 , 6 - ジ (1 , 10 - フェナントロリン - 5 - イル) ピリジン、1 , 3 , 5 - トリ (1 , 10 - フェナントロリン - 5 - イル) ベンゼン、9 , 9 ' - ジフルオル - ビス (1 , 10 - フェナントロリン - 5 - イル) 、バソクプロインや 1 , 3 - ビス (2 - フェニル - 1 , 10 - フェナントロリン - 9 - イル) ベンゼンなどがあげられる。

30

【 0 3 7 2 】

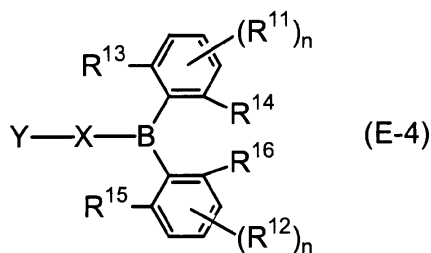
特に、フェナントロリン誘導体を電子輸送層、電子注入層に用いた場合について説明する。長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、フェナントロリン誘導体の中でも、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により三次元的立体構造を有するもの、あるいは複数のフェナントロリン骨格を連結したものが好ましい。さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結する場合、連結ユニット中に共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環を含んでいる化合物がより好ましい。

40

【 0 3 7 3 】

ボラン誘導体は、下記一般式 (E - 4) で表される化合物であり、詳細には特開2007-27587号公報に開示されている。

【化 2 4 4】



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X は、置換されていてもよいアリーレンであり、 Y は、置換されていてもよい炭素数 16 以下のアリール、置換されているポリル、または置換されていてもよいカルバゾールであり、そして、 n はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数である。

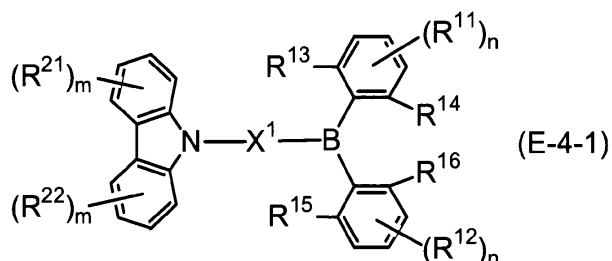
10

【0374】

上記一般式 (E-4) で表される化合物の中でも、下記一般式 (E-4-1) で表される化合物、さらに下記一般式 (E-4-1-1) ~ (E-4-1-4) で表される化合物が好ましい。具体例としては、9-[4-(4-ジメチルポリルナフタレン-1-イル)フェニル]カルバゾール、9-[4-(4-ジメチルポリルナフタレン-1-イル)ナフタレン-1-イル]カルバゾールなどがあげられる。

20

【化 2 4 5】



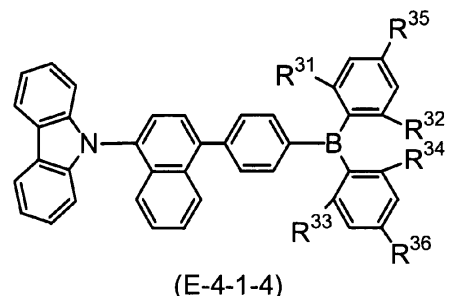
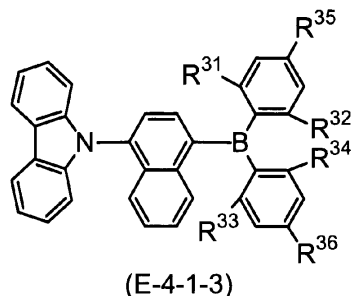
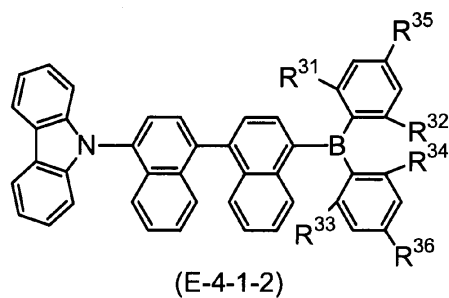
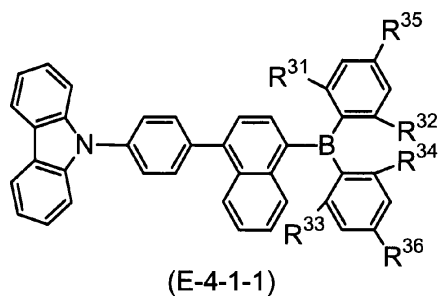
30

式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数 20 以下のアリーレンであり、 n はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、そして、 m はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数である。

40

【0375】

【化246】

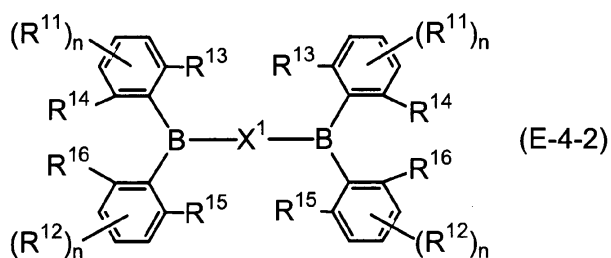


各式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

【0376】

上記一般式(E-4)で表される化合物の中でも、下記一般式(E-4-2)で表される化合物、さらに下記一般式(E-4-2-1)で表される化合物が好ましい。

【化247】



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレンであり、そして、 n はそれぞれ独立して0~3の整数である。

【0377】

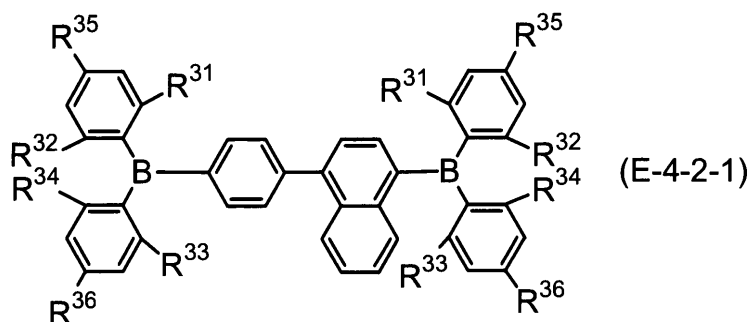
10

20

30

40

【化248】



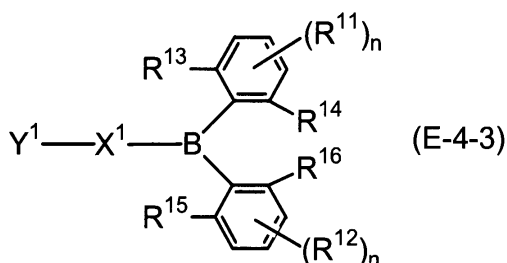
10

式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

【0378】

上記一般式(E-4)で表される化合物の中でも、下記一般式(E-4-3)で表される化合物、さらに下記一般式(E-4-3-1)または(E-4-3-2)で表される化合物が好ましい。

【化249】



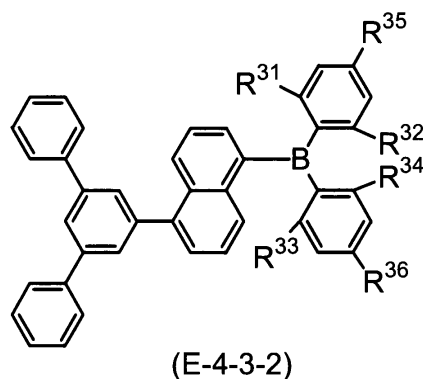
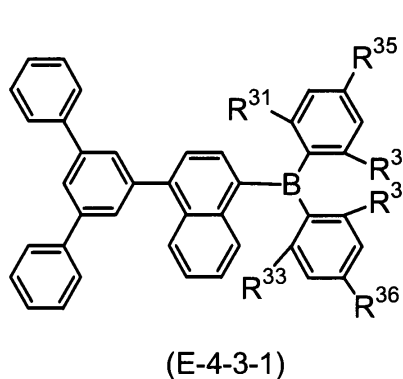
20

式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレンであり、 Y^1 は、置換されていてもよい炭素数14以下のアリールであり、そして、 n はそれぞれ独立して0~3の整数である。

30

【0379】

【化250】



40

各式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、

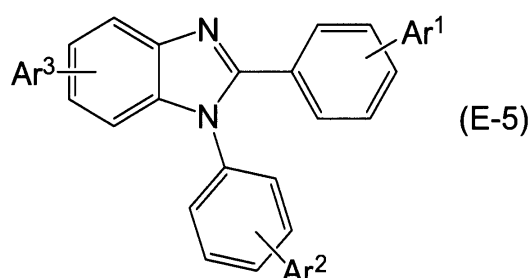
50

イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

【0380】

ベンゾイミダゾール誘導体は、下記一般式(E-5)で表される化合物である。

【化251】



10

式中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ はそれぞれ独立に水素または置換されてもよい炭素数6～30のアリールである。特に、 Ar^1 が置換されてもよいアントリルであるベンゾイミダゾール誘導体が好ましい。

【0381】

炭素数6～30のアリールの具体例は、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、アセナフチレン-1-イル、アセナフチレン-3-イル、アセナフチレン-4-イル、アセナフチレン-5-イル、フルオレン-1-イル、フルオレン-2-イル、フルオレン-3-イル、フルオレン-4-イル、フルオレン-9-イル、フェナレン-1-イル、フェナレン-2-イル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、フルオランテン-1-イル、フルオランテン-2-イル、フルオランテン-3-イル、フルオランテン-7-イル、フルオランテン-8-イル、トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、クリセン-1-イル、クリセン-2-イル、クリセン-3-イル、クリセン-4-イル、クリセン-5-イル、クリセン-6-イル、ナフタセン-1-イル、ナフタセン-2-イル、ナフタセン-5-イル、ペリレン-1-イル、ペリレン-2-イル、ペリレン-3-イル、ペンタセン-1-イル、ペンタセン-2-イル、ペンタセン-5-イル、ペンタセン-6-イルである。

20

30

【0382】

ベンゾイミダゾール誘導体の具体例は、1-フェニル-2-(4-(10-フェニルアントラセン-9-イル)フェニル)-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(4-(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(3-(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、5-(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、1-(4-(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-2-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(4-(9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン-2-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、1-(4-(9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン-2-イル)フェニル)-2-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、5-(9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン-2-イル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾールである。

40

【0383】

電子輸送層または電子注入層には、さらに、電子輸送層または電子注入層を形成する材料を還元できる物質を含んでもよい。この還元性物質は、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、

50

アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも1つを好適に使用することができる。

【0384】

好ましい還元性物質としては、Na（仕事関数2.36 eV）、K（同2.28 eV）、Rb（同2.16 eV）またはCs（同1.95 eV）などのアルカリ金属や、Ca（同2.9 eV）、Sr（同2.0~2.5 eV）またはBa（同2.52 eV）などのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性物質は、K、RbまたはCsのアルカリ金属であり、さらに好ましくはRbまたはCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子輸送層または電子注入層を形成する材料への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性物質として、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRb、またはCsとNaとKとの組み合わせが好ましい。Csを含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子輸送層または電子注入層を形成する材料への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

10

【0385】

<有機電界発光素子における陰極>

陰極108は、電子注入層107および電子輸送層106を介して、発光層105に電子を注入する役割を果たすものである。

20

【0386】

陰極108を形成する材料としては、電子を有機層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されないが、陽極102を形成する材料と同様のものを用いることができる。なかでも、スズ、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金、鉄、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムおよびマグネシウムなどの金属またはそれらの合金（マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、フッ化リチウム/アルミニウムなどのアルミニウム-リチウム合金など）などが好ましい。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は一般に大気中で不安定であることが多い。この点を改善するために、例えば、有機層に微量のリチウム、セシウムやマグネシウムをドーピングして、安定性の高い電極を使用する方法が知られている。その他のドーパントとしては、フッ化リチウム、フッ化セシウム、酸化リチウムおよび酸化セシウムのような無機塩も使用することができる。ただし、これらに限定されるものではない。

30

【0387】

さらに、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、スズ、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などを積層することが、好ましい例としてあげられる。これらの電極の作製法も、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど、導通を取ることができれば特に制限されない。

40

【0388】

<各層で用いてもよい結着剤>

以上の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および電子注入層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、

50

フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0389】

<有機電界発光素子の作製方法>

有機電界発光素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、印刷法、スピコート法またはキャスト法、コーティング法などの方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に限定はなく、材料の性質に応じて適宜設定することができるが、通常2 nm ~ 5000 nmの範囲である。膜厚は通常、水晶発振式膜厚測定装置などで測定できる。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、材料の種類、膜の目的とする結晶構造および会合構造などにより異なる。蒸着条件は一般的に、ポート加熱温度 + 50 ~ + 400、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度 0.01 ~ 50 nm/秒、基板温度 - 150 ~ + 300、膜厚 2 nm ~ 5 μm の範囲で適宜設定することが好ましい。

10

【0390】

次に、有機電界発光素子を作製する方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/ホスト材料とドーパント材料からなる発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなる有機電界発光素子の作製法について説明する。適当な基板上に、陽極材料の薄膜を蒸着法などにより形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔注入層および正孔輸送層の薄膜を形成させる。この上にホスト材料とドーパント材料を共蒸着し薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に電子輸送層、電子注入層を形成させ、さらに陰極用物質からなる薄膜を蒸着法などにより形成させて陰極とすることにより、目的の有機電界発光素子が得られる。なお、上述の有機電界発光素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

20

【0391】

このようにして得られた有機電界発光素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として印加すればよく、電圧2 ~ 40 V程度を印加すると、透明または半透明の電極側(陽極または陰極、および両方)より発光が観測できる。また、この有機電界発光素子は、パルス電流や交流電流を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

30

【0392】

<有機電界発光素子の応用例>

また、本発明は、有機電界発光素子を備えた表示装置または有機電界発光素子を備えた照明装置などにも応用することができる。

有機電界発光素子を備えた表示装置または照明装置は、本実施形態にかかる有機電界発光素子と公知の駆動装置とを接続するなど公知の方法によって製造することができ、直流駆動、パルス駆動、交流駆動など公知の駆動方法を適宜用いて駆動することができる。

【0393】

表示装置としては、例えば、カラーフラットパネルディスプレイなどのパネルディスプレイ、フレキシブルカラー有機電界発光(EL)ディスプレイなどのフレキシブルディスプレイなどがあげられる(例えば、特開平10-335066号公報、特開2003-321546号公報、特開2004-281086号公報など参照)。また、ディスプレイの表示方式としては、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式などがあげられる。なお、マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

40

【0394】

マトリクスとは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300

50

μm 以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺が mm オーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリックスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0395】

セグメント方式(タイプ)では、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などがあげられる。

【0396】

照明装置としては、例えば、室内照明などの照明装置、液晶表示装置のバックライトなどがあげられる(例えば、特開2003-257621号公報、特開2003-277741号公報、特開2004-19211号公報など参照)。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本実施形態に係る発光素子を用いたバックライトは薄型で軽量が特徴になる。

【0397】

4. その他の有機デバイス

本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、上述した有機電界発光素子の他に、有機電界効果トランジスタまたは有機薄膜太陽電池などの作製に用いることができる。

【0398】

有機電界効果トランジスタは、電圧入力によって発生させた電界により電流を制御するトランジスタのことであり、ソース電極とドレイン電極の他にゲート電極が設けられている。ゲート電極に電圧を印加すると電界が生じ、ソース電極とドレイン電極間を流れる電子(あるいはホール)の流れを任意にせき止めて電流を制御することができるものである。電界効果トランジスタは、単なるトランジスタ(バイポーラトランジスタ)に比べて小型化が容易であり、集積回路などを構成する素子としてよく用いられている。

【0399】

有機電界効果トランジスタの構造は、通常、本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体を用いて形成される有機半導体活性層に接してソース電極及びドレイン電極が設けられており、さらに有機半導体活性層に接した絶縁層(誘電体層)を挟んでゲート電極が設けられていけばよい。その素子構造としては、例えば以下の構造があげられる。

- (1) 基板/ゲート電極/絶縁体層/ソース電極・ドレイン電極/有機半導体活性層
- (2) 基板/ゲート電極/絶縁体層/有機半導体活性層/ソース電極・ドレイン電極
- (3) 基板/有機半導体活性層/ソース電極・ドレイン電極/絶縁体層/ゲート電極
- (4) 基板/ソース電極・ドレイン電極/有機半導体活性層/絶縁体層/ゲート電極

このように構成された有機電界効果トランジスタは、アクティブマトリックス駆動方式の液晶ディスプレイや有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの画素駆動スイッチング素子等として適用できる。

【0400】

有機薄膜太陽電池は、ガラスなどの透明基板上にITOなどの陽極、ホール輸送層、光電変換層、電子輸送層、陰極が積層された構造を有する。光電変換層は陽極側にp型半導体層を有し、陰極側にn型半導体層を有している。本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、その物性に応じて、ホール輸送層、p型半導体層、n型半導体層、電子輸

10

20

30

40

50

送層の材料として用いることが可能である。本発明に係る多環芳香族化合物およびその多量体は、有機薄膜太陽電池においてホール輸送材料や電子輸送材料として機能しうる。有機薄膜太陽電池は、上記の他にホールブロック層、電子ブロック層、電子注入層、ホール注入層、平滑化層などを適宜備えていてもよい。有機薄膜太陽電池には、有機薄膜太陽電池に用いられる既知の材料を適宜選択して組み合わせて用いることができる。

【実施例】

【0401】

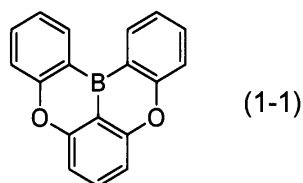
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず、多環芳香族化合物の合成例について、以下に説明する。

【0402】

合成例(1)

5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化252】



10

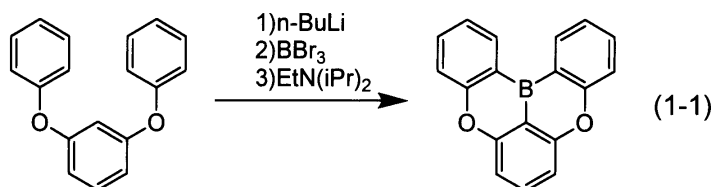
20

【0403】

まず、ジフェノキシベンゼン(0.26g)およびオルトキシレン(3.0ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下で、1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(0.75ml)を0で加えた。30分間撹拌した後、70まで昇温し、更に4時間撹拌した。窒素気流下、100で加熱撹拌することでヘキサンを留去した後、-20まで冷却して三臭化ホウ素(0.114ml)を加え、1時間撹拌した。室温まで昇温して1時間撹拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.342ml)を加えて120で5時間加熱撹拌した。その後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.171ml)を追加して、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗精製物を得た。メタノールを用いて粗成生物を洗浄することで白色固体として式(1-1)で表される化合物(0.121g)を得た。

30

【化253】



【0404】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 8.69(dd, 2H), 7.79(t, 1H), 7.70(ddd, 2H), 7.54(dt, 2H), 7.38(ddd, 2H), 7.22(d, 2H).

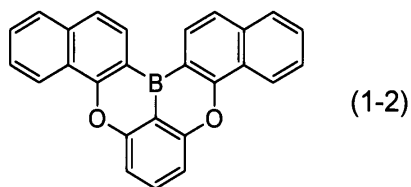
【0405】

合成例(2)

15b-ボラ-5,9-ジオキサフェナントロ[1,2,3-ij]テトラフェンの合成

40

【化254】

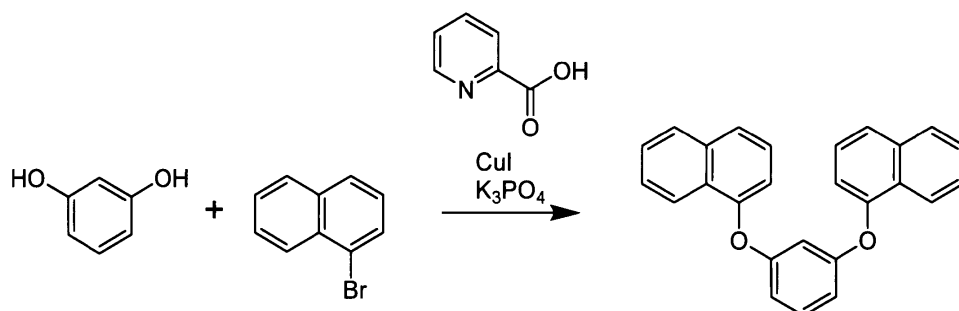


【0406】

まずヨウ化銅(I) (19.7 mg)、 α -ピコリン酸 (26.2 mg)、リン酸カリウム (0.429 g)、レゾルシノール (57.5 mg) およびジメチルスルホキシド (2.0 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、室温で1-プロモナフタレン (0.154 ml) を添加した。90℃で33.5時間加熱撹拌した後、1規定アンモニア水 (3.0 ml) を室温に加え、トルエンで水層を三回抽出した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン) で精製し、1,3-ビス(1-ナフチルオキシ)ベンゼン (0.155 g) を白色固体として得た。

10

【化255】



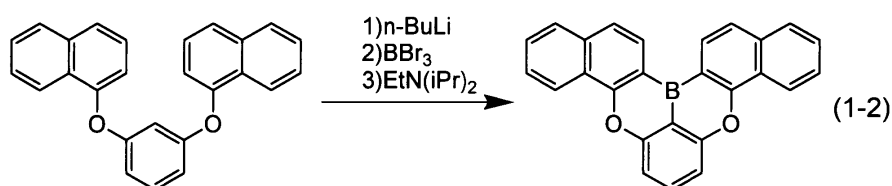
20

【0407】

1,3-ビス(1-ナフチルオキシ)ベンゼン (4.45 g) およびオルトキシレン (36 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.6 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (9.0 ml) を滴下した。70℃まで昇温して4時間撹拌した後、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。0℃まで冷却して三臭化ホウ素 (1.37 ml) を加えて2時間撹拌した後、室温まで昇温して12時間撹拌した。再度0℃まで冷却して*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (6.16 ml) を添加した後、120℃まで昇温して8時間撹拌した。*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (3.08 ml) を0℃で添加した後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。メタノールとアセトニトリルを用いて洗浄することにより、白色固体として式(1-2)で表される化合物 (0.405 g) を得た。

30

【化256】



40

【0408】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.82 - 8.85 (m, 2H)、8.71 (d, 2H)、7.94 - 7.97 (m, 2H)、7.89 (t, 1H)、7.78 (d, 2H)、7.66 - 7.71 (m, 4H)、7.48 (d, 2H)

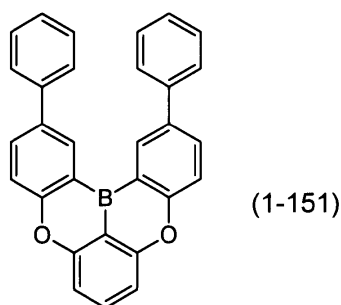
50

【0409】

合成例(3)

2,12-ジフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]
アントラセンの合成

【化257】



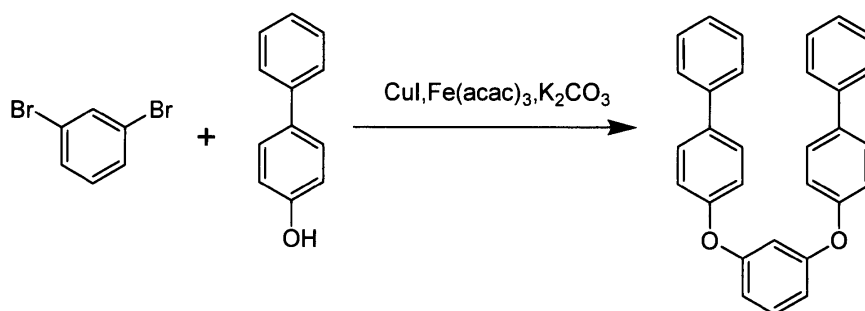
10

【0410】

1,3-ジブロモベンゼン(25g)、[1,1'-ビフェニル]-4-オール(39.7g)および炭酸カリウム(58.6g)のNMP(120ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(1.0g)および鉄(III)アセチルアセトナート(3.7g)を加え、150℃まで昇温して4時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルおよびアンモニア水を加えることで析出した塩を、セライトを敷いた桐山口ろ紙を用いた吸引ろ過にて除去した。ろ液を分液し、有機層の溶媒を減圧留去した後、酢酸エチルに溶解させ、ヘプタンを加えることで再沈殿させた。更にシリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したクロロベンゼン)を通し、溶媒を減圧留去して得られた固体を酢酸エチル/ヘプタンで再沈殿させ、1,3-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)ベンゼン(33.0g)を得た。

20

【化258】



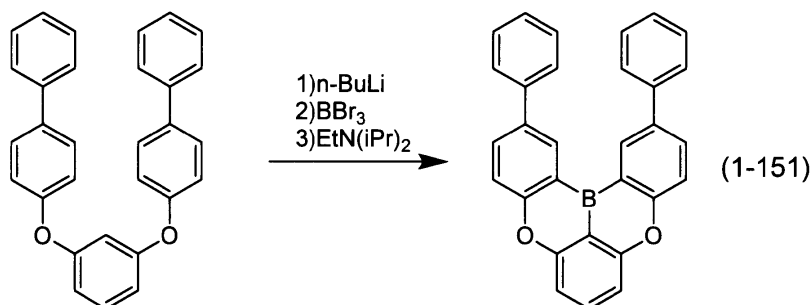
30

【0411】

1,3-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)ベンゼン(30.0g)およびオルトキシレン(500ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(29.2ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して1時間撹拌し、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。室温で一晩撹拌した後、-30℃まで冷却して三臭化ホウ素(8.4ml)を加え、室温で昇温して1時間撹拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(25.0ml)を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120℃で4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、析出した結晶を吸引ろ過にて採取し、酢酸ナトリウム水溶液で洗浄した。更にヘプタン、酢酸エチルそしてメタノールの順に洗浄することで、式(1-151)で表される化合物(16.6g)を得た。

40

【化259】



10

【0412】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.96 (m, 2H)、7.97 (d, 2H)、7.83 (t, 1H)、7.74 (m, 4H)、7.64 (d, 2H)、7.51 (t, 4H)、7.40 (t, 2H)、7.28 (d, 2H)。

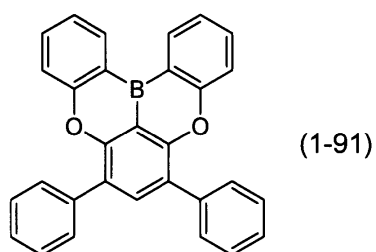
【0413】

合成例(4)

6,8-ジフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化260】

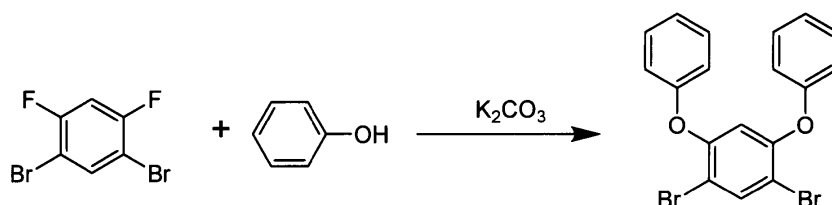


【0414】

1,5-ジブromo-2,4-ジフルオロベンゼン(30.0g)、フェノール(31.2g)、炭酸カリウム(45.7g)およびNMP(150ml)の入ったフラスコを160で加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、NMPを減圧留去した後、水およびトルエンを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム(展開液:ヘプタン/トルエン=1(容積比))で精製することで、(4,6-ジブromo-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジベンゼン(44.0g)を得た。

30

【化261】



40

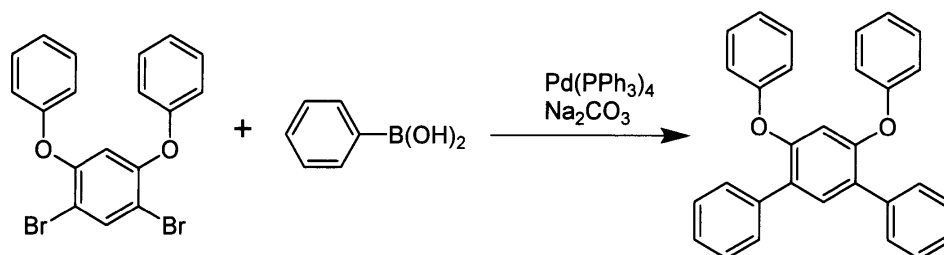
【0415】

窒素雰囲気下、(4,6-ジブromo-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジベンゼン(44.0g)、フェニルボロン酸(34.8g)、炭酸ナトリウム(60.6g)、トルエン(500ml)、イソプロパノール(100ml)および水(100ml)の懸濁溶液に、Pd(PPh₃)₄(5.5g)を加え、還流温度で8時間撹拌した。反応

50

液を室温まで冷却し、水およびトルエンを加え分液し、有機層の溶媒を減圧留去した。得られた固体を加熱したクロロベンゼンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラム（展開液：トルエン）に通した。溶媒を適当量留去した後、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、4',6'-ジフェノキシ-1,1':3',1''-テルフェニル（41.0g）を得た。

【化262】



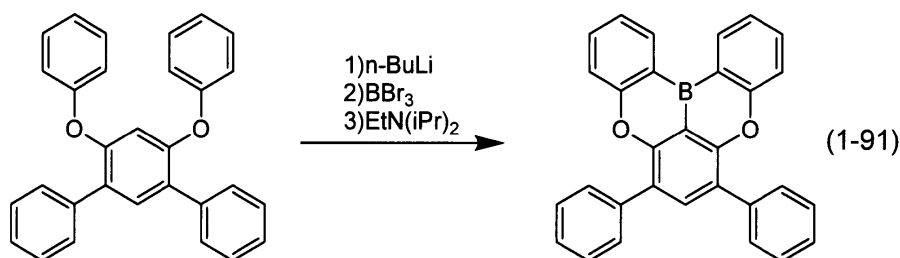
10

【0416】

4',6'-ジフェノキシ-1,1':3',1''-テルフェニル（30.0g）およびオルトキシレン（300ml）の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液（29.0ml）を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して4時間攪拌し、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素（8.4ml）を加え、室温で昇温して1時間攪拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン（25.0ml）を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃で4時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、有機物をトルエンで抽出した。得られたトルエン溶液に水を加え、分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をクロロベンゼンに溶解させた後、適当量を減圧留去し、ヘプタンを加えることで再沈殿させた。更にヘプタンを酢酸エチルに代えて同様に再沈殿させることで、式（1-91）で表される化合物（4.2g）を得た。

20

【化263】



30

【0417】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR（400MHz，CDCl₃）：δ = 8.74（d，2H）、8.00（s，1H）、7.81（d，4H）、7.69（t，2H）、7.54（t，4H）、7.49（m，2H）、7.37-7.46（m，4H）。

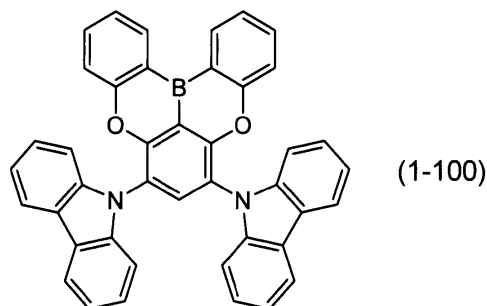
40

【0418】

合成例（5）

6,8-ジ（9H-カルバゾール-9-イル）-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化264】



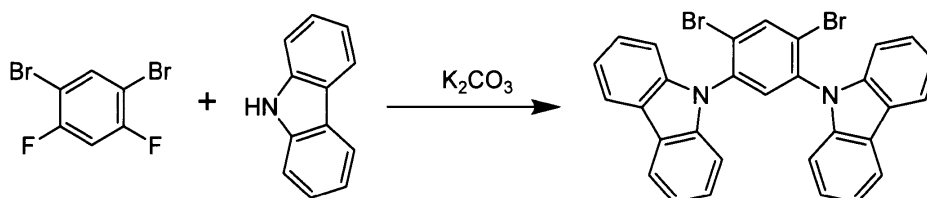
10

【0419】

窒素雰囲気下、1,5-ジブromo-2,4-ジフルオロベンゼン(600.0g)、カルバゾール(81.1g)、炭酸カリウム(91.0g)およびNMP(300ml)の溶液を155℃に加熱して4時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、水を加え無機塩を溶解させ、吸引ろ過にて有機物を採取した。酢酸エチルで洗浄した後、加熱したオルトジクロロベンゼンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラム(展開液:オルトジクロロベンゼン)に通した。溶媒を減圧留去した後、更に酢酸エチルで洗浄し、9,9'-(4,6-ジブromo-1,3-フェニレン)ビス(9H-カルバゾール)(108.0g)を得た。

20

【化265】

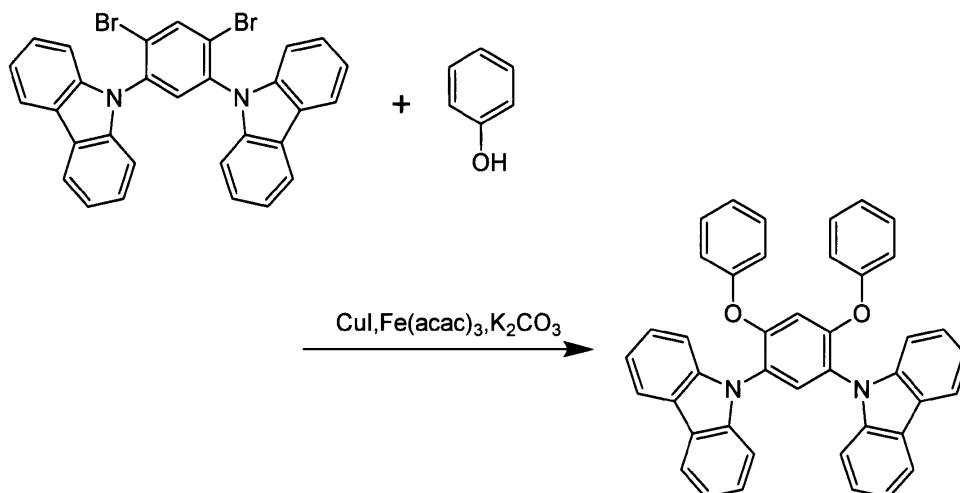


【0420】

9,9'-(4,6-ジブromo-1,3-フェニレン)ビス(9H-カルバゾール)(50.0g)、フェノール(10.0g)および炭酸カリウム(49.0g)のNMP(200ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(0.84g)および鉄(III)アセチルアセトナート(3.1g)を加え、150℃まで昇温して4時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルおよびアンモニア水を加え分液し、有機層の溶媒を減圧留去した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1(容積比))で精製した後、溶媒を減圧留去して得られた固体をヘプタンで洗浄して、9,9'-(4,6-ジフェノキシ-1,3-フェニレン)ビス(9H-カルバゾール)(16.8g)を得た。

30

【化266】

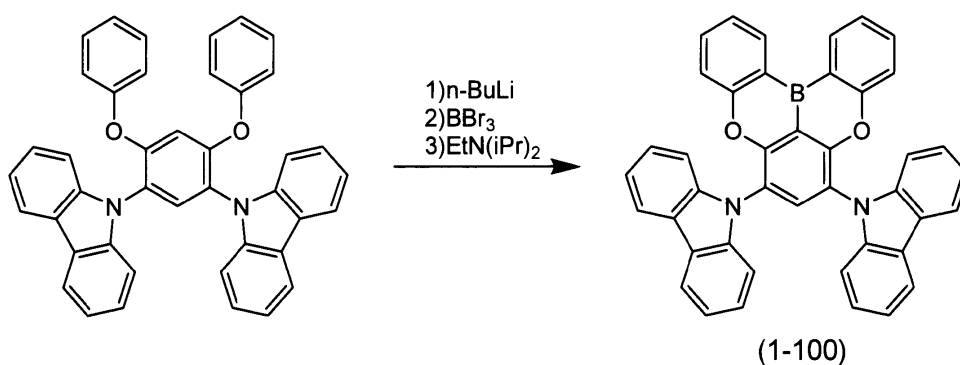


【0421】

9,9'-(4,6-ジフェノキシ-1,3-フェニレン)ビス(9H-カルバゾール)(16.5g)およびオルトキシレン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(11.2ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して4時間攪拌し、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(3.2ml)を加え、室温で昇温して1時間攪拌した。その後、再び0℃まで冷却して*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(25.0ml)を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃で4時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去することで析出した固体を吸引ろ過にて採取し、ヘプタンで洗浄した。得られた固体のクロロベンゼン溶液から適量の溶媒を減圧留去し、更に酢酸エチルを加えて再沈殿させることで、式(1-100)で表される化合物(9.5g)を得た。

20

【化267】



【0422】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 8.77(d, 2H)、8.25(s, 1H)、8.21(d, 4H)、7.61(t, 2H)、7.42(m, 6H)、7.33(m, 8H)、7.10(d, 2H)。

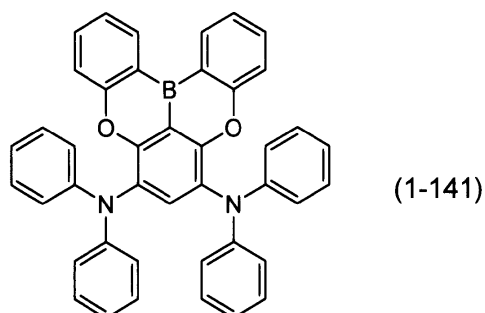
40

【0423】

合成例(6)

N⁶, N⁶, N⁸, N⁸-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13*b*-ボラナフト[3,2,1-*d*e]アントラセン-6,8-ジアミンの合成

【化268】

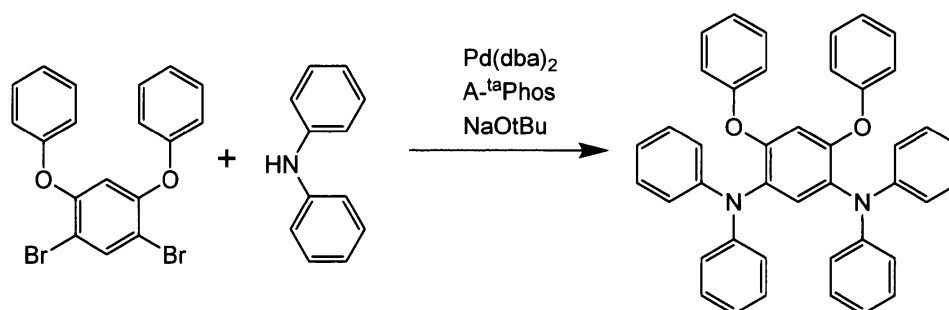


10

((4 , 6 - ジブプロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ジベンゼン (45 . 0 g)、ジフェニルアミン (45 . 0 g)、Pd (dba)₂ (1 . 2 g)、(4 - (N , N - ジメチルアミノ) フェニル) ジ - t ブチルホスフィン (A - t^a Phos) (1 . 1 g)、NaOtBu (25 . 7 g) およびトルエン (250 ml) の入ったフラスコを 100 に加熱し、4 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水および酢酸エチルを加え分液した後、溶媒を減圧留去した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 1 (容積比)) で精製し、酢酸エチルに溶解させたところにヘプタンを加えることで再沈殿させ、4 , 6 - ジフェノキシ - N¹ , N¹ , N³ , N³ - テトラフェニルベンゼン - 1 , 3 - ジアミン (17 . 6 g) を得た。

20

【化269】



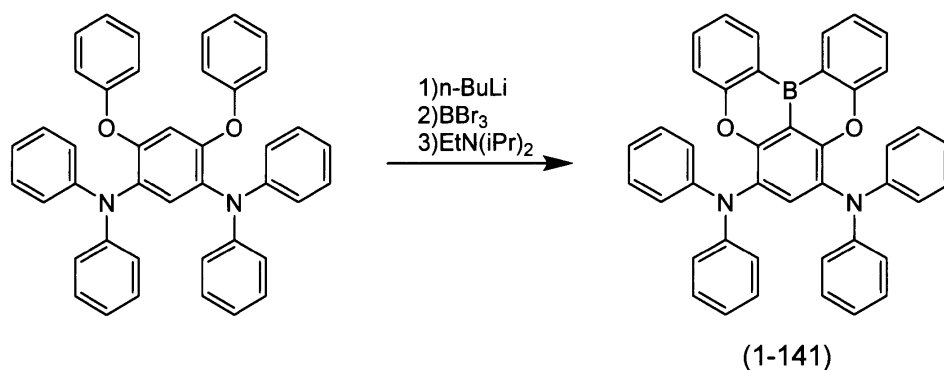
30

【0424】

4 , 6 - ジフェノキシ - N¹ , N¹ , N³ , N³ - テトラフェニルベンゼン - 1 , 3 - ジアミン (17 . 5 g) およびオルトキシレン (130 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、2 . 6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (11 . 8 ml) を加えた。滴下終了後、70 まで昇温して4 時間攪拌し、更に 100 まで昇温してヘキサンを留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (3 . 4 ml) を加え、室温で昇温して 1 時間攪拌した。その後、再び 0 まで冷却して N , N - ジイソプロピルエチルアミン (10 . 0 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 で4 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去することで析出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : ヘプタン / トルエン = 3 / 2 (容積比)) で精製した。更にクロロベンゼンに溶かした後、適量の溶媒を減圧留去することで再沈殿させ、式 (1 - 141) で表される化合物 (5 . 5 g) を得た。

40

【化270】



10

【0425】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.60 (d, 2H)、7.80 (s, 1H)、7.55 (t, 2H)、7.30 (t, 2H)、7.22 (m, 8H)、7.12 (m, 8H)、7.02 (d, 2H)、6.94 (t, 4H)。

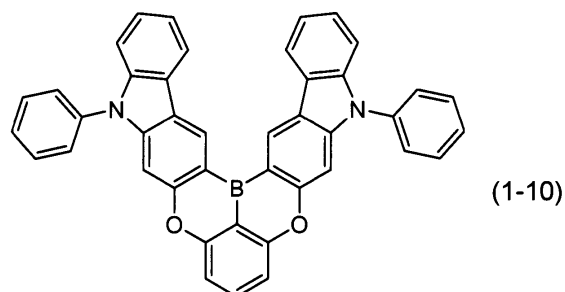
【0426】

合成例(7)

5,13-ジフェニル-5,13-ジヒドロ-7,11-ジオキサ-18b-ボラフェナレノ[2,1-b:8,9-b']ジカルバゾールの合成

20

【化271】



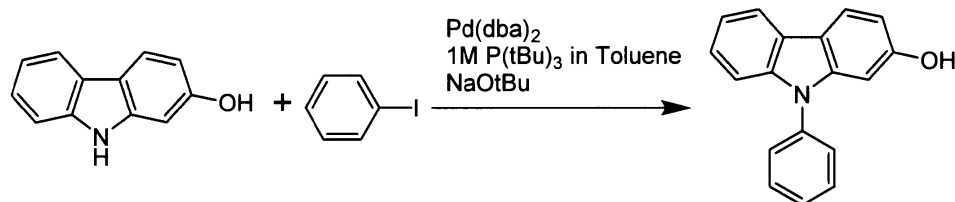
30

【0427】

窒素雰囲気下、9H-カルバゾール-2-オール(25.0g)、ヨードベンゼン(30.6g)、Pd(dba)₂(2.4g)、1Mトリ-t-ブチルホスフィントルエン溶液(8.2ml)、NaOtBu(33.0g)および1,2,4-トリメチルベンゼン(250ml)の入ったフラスコを120℃まで加熱して6時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、水および酢酸エチルを加えた後、希塩酸を加え中和した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1(容積比))で精製し、更にヘプタンで洗浄することで、9-フェニル-9H-カルバゾール-2-オール(30.8g)を得た。

40

【化272】

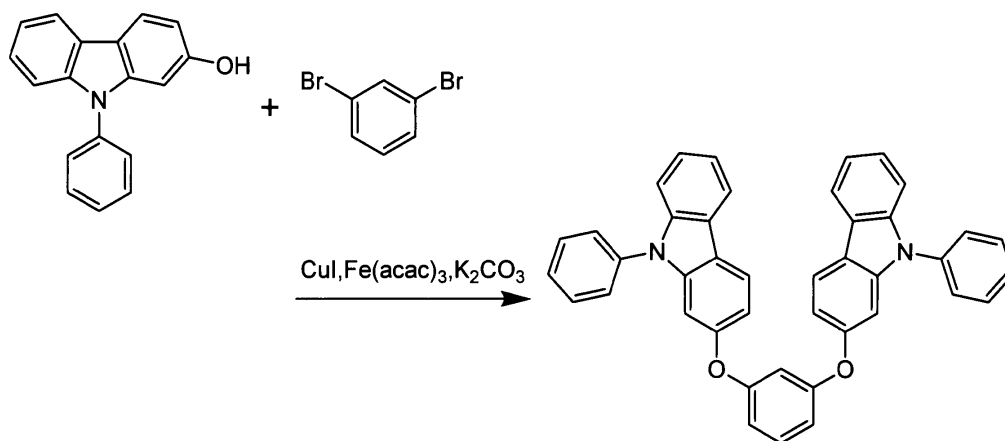


【0428】

50

9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 2 - オール (3 0 . 7 g)、1 , 3 - ジブロモベンゼン (1 2 . 7 g) および炭酸カリウム (3 0 . 0 g) の NMP (1 5 0 m l) 溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅 (I) (0 . 5 1 g) および鉄 (III) アセチルアセトナート (1 . 9 g) を加え、1 5 0 °C まで昇温して 8 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルおよびアンモニア水を加え分液し、有機層の溶媒を減圧留去した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 4 / 6 (容積比)) で精製して、1 , 3 - ビス ((9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 2 - イル) オキシ) ベンゼン (2 2 . 0 g) を得た。

【化 2 7 3】



10

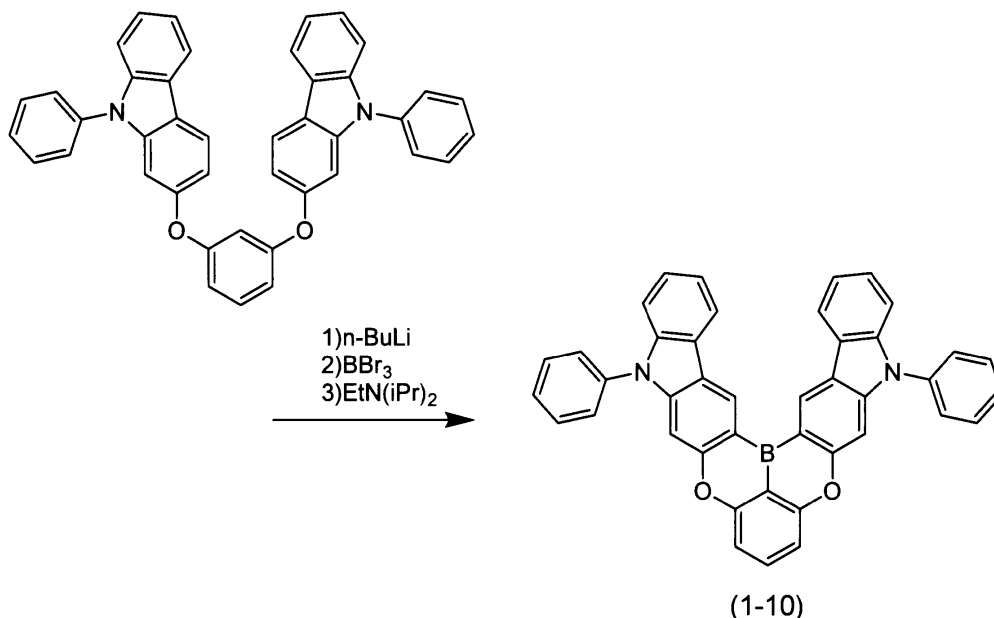
20

【 0 4 2 9】

1 , 3 - ビス ((9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 2 - イル) オキシ) ベンゼン (2 2 . 0 g) および t ブチルベンゼン (1 2 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、2 . 6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 5 . 0 m l) を加えた。滴下終了後、7 0 °C まで昇温して 4 時間攪拌し、更に 1 0 0 °C まで昇温してヘキサンを留去した。- 5 0 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (1 1 g) を加え、室温で昇温して 1 時間攪拌した。その後、再び 0 °C まで冷却して N , N - ジイソプロピルエチルアミン (9 . 6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 2 0 °C で 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸ナトリウム水溶液を加えたことで生じた析出物を吸引ろ過にて採取した。ヘプタン、酢酸エチル、メタノールの順で洗浄し、更に還流させたクロロベンゼンで洗浄することで、式 (1 - 1 0) で表される化合物 (6 . 8 g) を得た。

30

【化274】



【0430】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

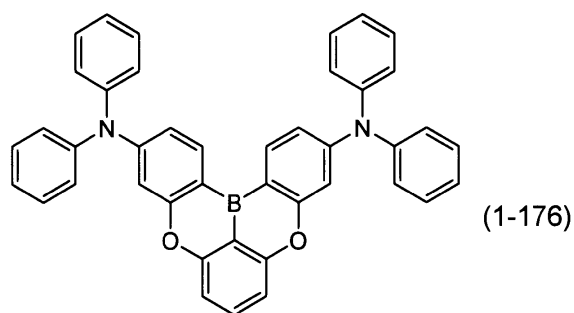
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 9.61 (s, 2H)、8.42 (m, 2H)、7.64 - 7.77 (m, 9H)、7.52 - 7.58 (m, 2H)、7.42 - 7.51 (m, 8H)、7.13 (d, 2H)。

【0431】

合成例(8)

N³, N³, N¹¹, N¹¹-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-3,11-ジアミンの合成

【化275】

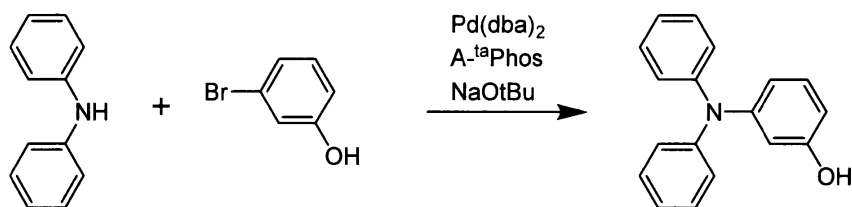


【0432】

ジフェニルアミン(41.0g)、3-ブロモフェノール(40.0g)、Pd(dba)₂(0.7g)、A^tPhos(0.6g)、NaOtBu(56.0g)およびトルエン(400ml)の入ったフラスコを80℃に加熱し、1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1(容積比))で精製し、得られた固体をヘプタンで洗浄することで3-(ジフェニルアミノ)フェノール(69.5g)を得た。

40

【化276】

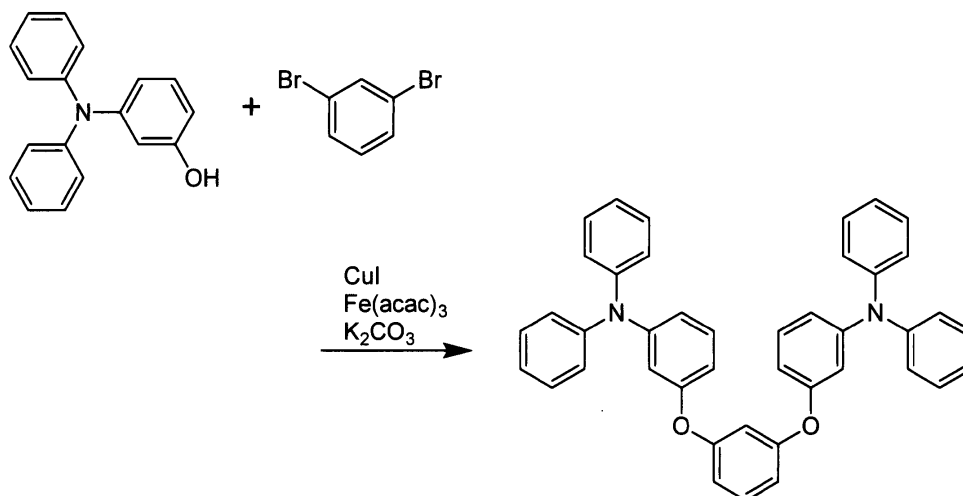


【0433】

3-(ジフェニルアミノ)フェノール(34.1g)、1,3-ジブロモベンゼン(14.0g)および炭酸カリウム(33.0g)のNMP(150ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(0.56g)および鉄(III)アセチルアセトナート(2.1g)を加え、150℃まで昇温して10時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルおよびアンモニア水を加え分液し、有機層の溶媒を減圧留去した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製して、3,3'-(1,3-フェニレンビス(オキシ))ビス(N,N-ジフェニルアニリン)(27.0g)を得た。

10

【化277】



20

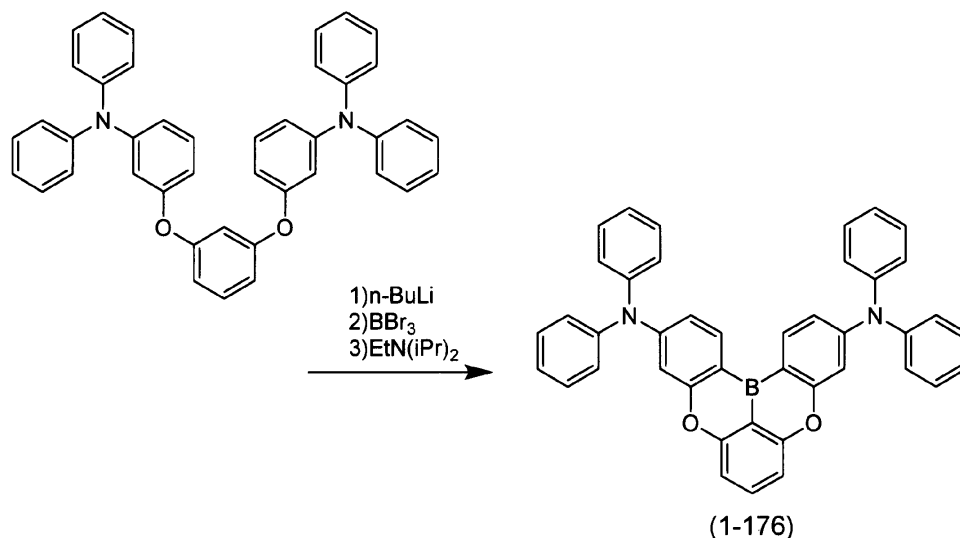
30

【0434】

3,3'-(1,3-フェニレンビス(オキシ))ビス(N,N-ジフェニルアニリン)(27.0g)およびキシレン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(18.3ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して4時間攪拌し、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(13.6g)を加え、室温で昇温して1時間攪拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(11.7g)を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃で2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸ナトリウム水溶液を加えたことで生じた析出物を吸引ろ過にて採取した。得られた固体をオルトジクロロベンゼンに溶解させた後、濃縮することで再沈殿させ、式(1-176)で表される化合物(6.2g)を得た。

40

【化278】



10

【0435】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.35 (d, 2H)、7.61 (t, 1H)、7.34 (t, 8H)、7.23 (d, 8H)、7.15 (t, 4H)、7.02 (m, 4H)、6.98 (m, 2H) .

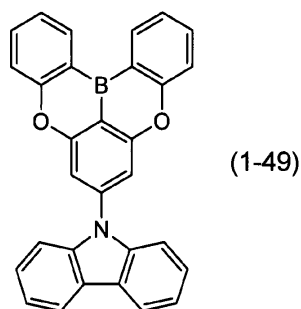
20

【0436】

合成例(9)

9-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-イル)-9H-カルバゾールの合成

【化279】



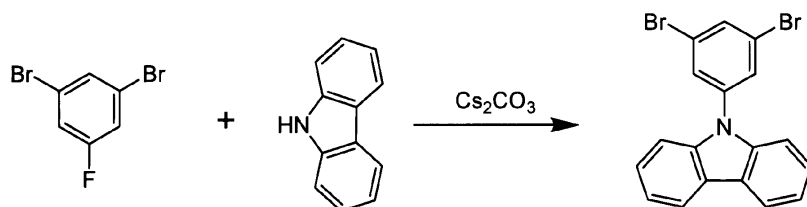
30

【0437】

窒素雰囲気下、1,3-ジブromo-5-フルオロベンゼン(50.0g)、カルバゾール(39.5g)、炭酸セシウム(96.2g)およびDMSO(500ml)の入ったフラスコを150℃に加熱して10時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水を加えて析出した沈殿を吸引ろ過にて採取した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/10(容積比))で精製した後、トルエン/ヘプタン混合溶媒から再結晶させることで、9-(3,5-ジブromoフェニル)-9H-カルバゾール(49.0g)を得た。

40

【化280】

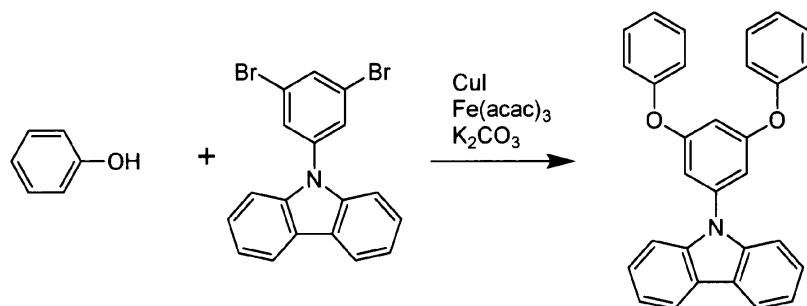


【0438】

フェノール (21.1 g)、9-(3,5-ジブロモフェニル)-9H-カルバゾール (30.0 g) および炭酸カリウム (41.3 g) の NMP (240 ml) 溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅 (I) (0.71 g) および鉄 (III) アセチルアセトナート (2.6 g) を加え、150 °C まで昇温して6時間撹拌した。反応液を室温まで冷却後、トルエンを加え、セライトを敷いた桐山ロートを用いて吸引ろ過した。ろ液に飽和塩化ナトリウムして分液した後、有機層を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 2/1 (容積比)) で精製することで、9-(3,5-ジフェノキシフェニル)-9H-カルバゾール (27.3 g) を得た。

10

【化281】



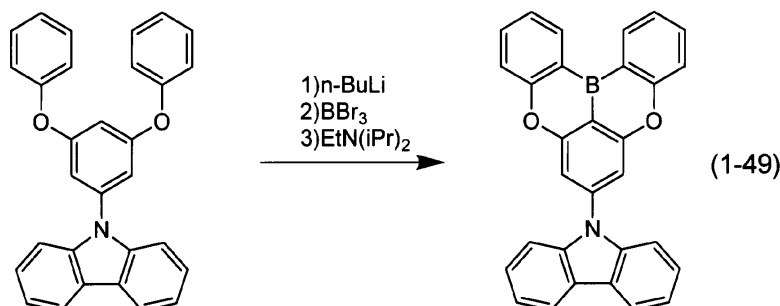
20

【0439】

9-(3,5-ジフェノキシフェニル)-9H-カルバゾール (10.0 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、1.6 M の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (16.1 ml) を加えた。滴下終了後、70 °C まで昇温して4時間撹拌し、更に100 °C まで昇温してヘキサンを留去した。-50 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (2.7 ml) を加え、室温で昇温して1時間撹拌した。その後、再び0 °C まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン (8.1 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120 °C で8時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸ナトリウム水溶液およびトルエンを加えて分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンから再結晶させることで、式 (1-49) で表される化合物 (1.7 g) を得た。

30

【化282】



40

【0440】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

50

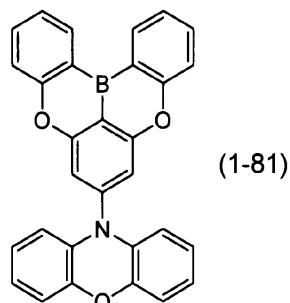
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (d, 2H)、8.18 (d, 2H)、7.75 (t, 2H)、7.71 (d, 2H)、7.58 (d, 2H)、7.50 (s, 2H)、7.42 - 7.49 (m, 4H)、7.35 (t, 2H).

【0441】

合成例(10)

10-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-イル)-10H-フェノキサジンの合成

【化283】



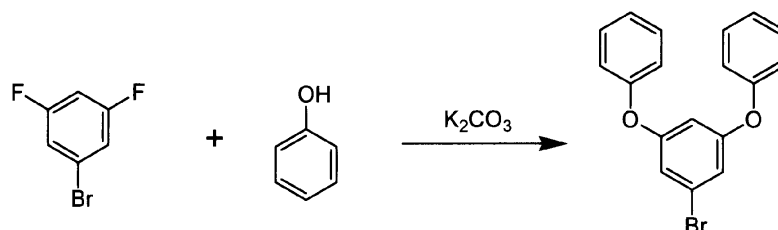
10

【0442】

窒素雰囲気下、1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン(23.0g)、フェノール(33.6g)、炭酸カリウム(49.4g)およびNMP(150ml)の溶液を、170に加熱して10時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、トルエンおよび飽和塩化ナトリウム水溶液を加え分液し、溶媒を減圧留去した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン)で精製し、((5-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン(35.9g)を得た。

20

【化284】



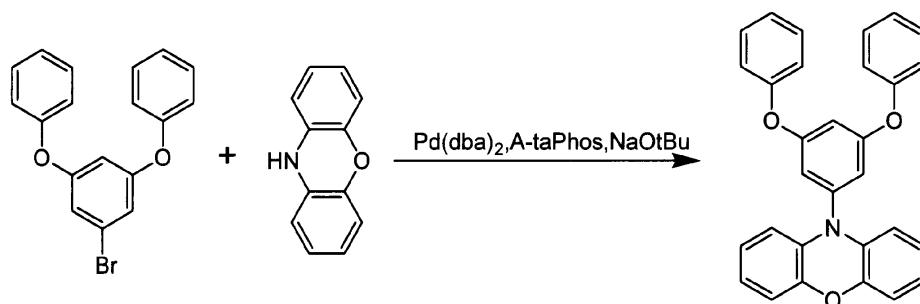
30

【0443】

窒素雰囲気下、((5-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン(14.0g)、フェノキサジン(8.3g)、Pd(dba)₂(0.71g)、A^tPhos(0.98g)、NaOtBu(5.9g)およびオルトキシレン(100ml)の入ったフラスコを120に加熱して1時間撹拌した。反応液を室温まで冷却後、水およびトルエンを加えて分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/5(容積比))で精製することで、10-(3,5-ジフェノキシフェニル)-10H-フェノキサジン(18.0g)を得た。

40

【化285】



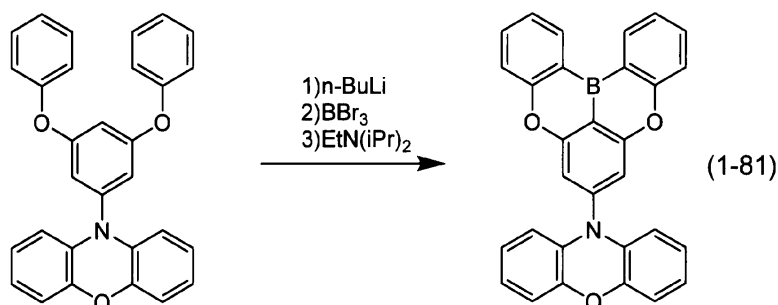
10

【0444】

10 - (3,5-ジフェノキシフェニル) - 10H - フェノキサジン (10.0 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (15.5 ml) を加えた。滴下終了後、70 まで昇温して4時間攪拌し、更に100 まで昇温してヘキサンを留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (2.6 ml) を加え、室温で昇温して1時間攪拌した。その後、再び0 まで冷却してN, N - ジイソプロピルエチルアミン (7.8 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸ナトリウム水溶液およびトルエンを加えて分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 1/10 (容積比)) で精製し、更にトルエンから再結晶させることで、式 (1-81) で表される化合物 (1.8 g) を得た。

20

【化286】



30

【0445】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (d, 2H)、7.75 (t, 2H)、7.56 (d, 2H)、7.44 (t, 2H)、7.25 (s, 2H)、6.57 - 6.80 (m, 6H)、6.13 (br, 2H)。

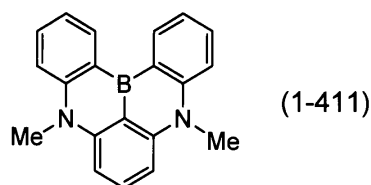
【0446】

合成例 (11)

5,9-ジメチル-5,9-ジヒドロ-5,9-ジアザ-1,3b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

40

【化287】



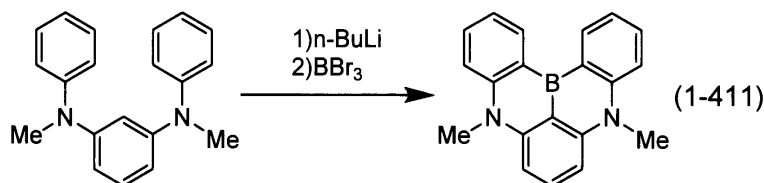
【0447】

N^1, N^3 - ジメチル - N^1, N^3 - ジフェニルベンゼン - 1,3 - ジアミン (2.9

50

g) の *t*-ブチルベンゼン (20 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、0 °C で 1.6 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (25.0 ml) を加えた。100 °C まで昇温してヘキサンを留去し、更に 21 時間加熱撹拌した。-40 °C まで冷却して THF (10 ml) を加えた後、三臭化ホウ素 (1.9 ml) を加え、1 時間かけて室温まで昇温した後、0 °C まで冷却して *N,N*-ジイソプロピルアミン (5.2 ml) を加え、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過した。溶媒を減圧留去した後、アセトニトリルで洗浄することで、黄緑色固体として式 (1-411) で表される化合物 (0.96 g) を得た。

【化 288】



【0448】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

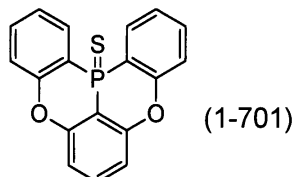
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (dd, 2H), 7.75 (t, 1H), 7.67 (m, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.29 (m, 2H), 7.00 (d, 2H), 3.91 (s, 6H).

【0449】

合成例 (12)

5,9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化 289】

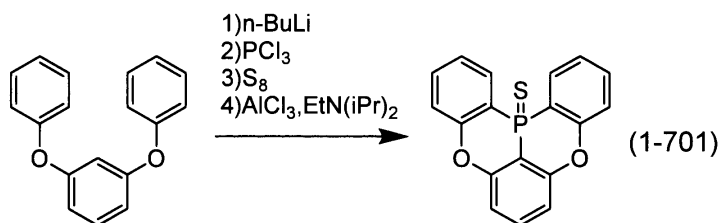


【0450】

m-ジフェノキシベンゼン (5.25 g) のベンゼン (60 mL) 溶液に、窒素雰囲気下、0 °C で 1.6 M の *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (15.0 mL) を加えた。70 °C で昇温し、4 時間撹拌した後、0 °C まで冷却した三塩化リン (4.12 g) を加えた。80 °C まで加熱して 1 時間撹拌した後、硫黄 (1.15 g) を添加し、更に 80 °C で 1 時間撹拌した。再び 0 °C まで冷却して三塩化アルミニウム (18.7 g) および *N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (6.20 g) を加えた後、80 °C まで昇温して 20 時間撹拌した。室温まで冷却した後、反応液を 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (31.4 g) のジクロロメタン (300 mL) 溶液に加えた。次いでセライト敷いた桐山ロートを用いて吸引濾過し、溶媒を減圧留去して得られた黄褐色の油状物質を、シリカゲルショートパスカラム (展開液: ジクロロメタン) で精製した。溶媒を減圧留去して粗生成物をアセトニトリルを用いて洗浄することで、白色固体の式 (1-701) で表される化合物 (3.56 g) を得た。

40

【化290】



【0451】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.14 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.53 (t, 1H), 7.35 - 7.37 (m, 4H), 7.12 (dd, 2H).

【0452】

¹H NMR (ppm in CDCl₃): 7.13 (dd, 2H, J = 4.4 Hz, 8.0 Hz), 7.34-7.40 (m, 4H), 7.53 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.55 (ddd, 2H, J = 0.8 Hz, 1.6, 7.6 Hz), 8.15 (ddd, 2H, J = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 13.2 Hz)

¹³C NMR (ppm in CDCl₃): 102.5 (d, 1C, J = 82.8 Hz), 112.8 (d, 2C, J = 4.8 Hz), 119.7 (d, 2C, J = 92.4 Hz), 119.8 (d, 2C, J = 5.8 Hz), 125.1 (d, 2C, J = 10.6 Hz), 129.0 (d, 2C, J = 6.7 Hz), 132.9 (2C), 133.2, 155.7 (2C), 156.1 (2C)

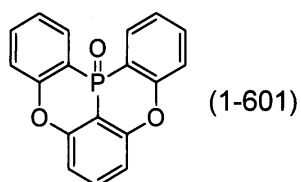
20

【0453】

合成例(13)

5,9-ジオキサ-1,3b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化291】



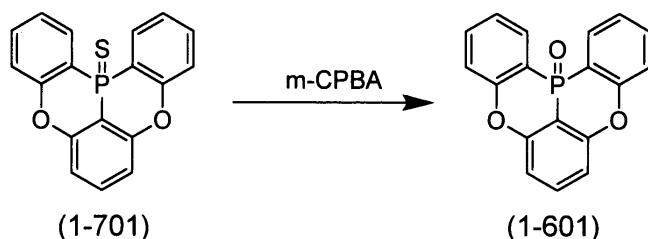
30

【0454】

5,9-ジオキサ-1,3b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(1.79 g)のジクロロメタン(100 mL)溶液に、0 で m-クロロ過安息香酸(m-CPBA)(1.61 g)を加えた後、室温で22時間攪拌した。飽和亜硫酸ナトリウム水溶液(10.0 mL)を添加して室温で攪拌した後、不溶物をろ別し、分液した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルショートパスカラム(展開液:ジクロロメタン/酢酸エチル = 1(容積比))で精製した後、得られた粗生成物をヘキサンを用いて洗浄することで、式(1-601)で表される化合物(1.07 g)を得た。

40

【化292】



【0455】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.22 (m, 2H), 7.64 (dd, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.39 - 7.43 (m, 4H), 7.17 (dd, 2H).

【0456】

また、13b-チオホスファ-5,9-ジオキサナフト[3,2,1-de]アントラセン(1.79 g、5.55 mmol)およびジクロロメタン(100 mL)に、0 で m-クロロ過安息香酸(1.24 g、77 wt%、5.55 mmol)を添加して室温で撹拌した。22時間後、0 で m-クロロ過安息香酸(0.373 g、77 wt%、1.66 mmol)を添加して室温で撹拌した。1時間後、亜硫酸ナトリウム飽和溶液(10.0 mL)を添加して室温で撹拌した。濾過により不溶物を取り除き、ジクロロメタン層を分けた後、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を合わせて濃縮した後、ジクロロメタンおよび酢酸エチルを展開溶媒として用いてシリカゲルショートパスカラムを行い、濾液の溶媒を減圧下に留去した。得られた粗生成物をヘキサンを用いて洗浄することで、白色固体として式(1-601)で表される化合物を得た(1.07 g、収率63%)。

20

【0457】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H NMR}$ (ppm in CDCl_3): 7.16 (dd, 2H, $J = 4.0$ Hz, 8.4 Hz), 7.37-7.44 (m, 4H), 7.61 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.62 (dd, 2H, $J = 1.6$ Hz, 7.6 Hz), 8.21 (dd, 2H, $J = 1.6$ Hz, 7.6 Hz, 12.0 Hz)

30

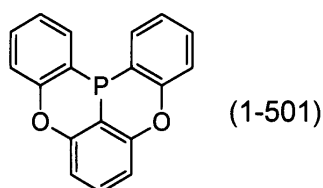
$^{13}\text{C NMR}$ (ppm in CDCl_3): 103.7(d, 1C, $J = 98.2$ Hz), 112.2 (d, 2C, $J = 4.8$ Hz), 117.6 (d, 2C, $J = 116.3$ Hz), 119.9 (d, 2C, $J = 5.8$ Hz), 124.5 (d, 2C, $J = 11.5$ Hz), 129.4 (d, 2C, $J = 4.8$ Hz), 133.6 (2C), 134.1, 156.6 (2C), 157.4 (2C)

【0458】

合成例(14)

5,9-ジオキサ-13b-ホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化293】



40

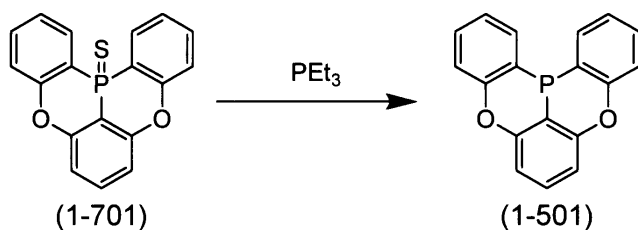
【0459】

5,9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(0.32 g)および脱気したo-キシレン(3.0 mL)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下でトリエチルホスフィン(0.168 g)を加えた後、120 で21時間撹拌した。溶媒及び副生するトリエチルホスフィン sulfide を減圧留去し、式(1-501)で

50

表される化合物 (0 . 0 8 g) を得た。

【化 2 9 4】



10

【 0 4 6 0】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : = 7 . 7 7 (m , 2 H)、7 . 3 3 (m , 2 H)、7 . 2 5 (m , 1 H)、7 . 1 8 - 7 . 2 2 (m , 4 H)、6 . 9 3 (d d , 2 H) .

【 0 4 6 1】

また、5 , 9 - ジオキサ - 1 3 b - チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン (0 . 3 2 2 g、1 . 0 0 m m o l) および脱気した o - キシレン (6 . 0 m L) に、窒素雰囲気下でトリエチルホスフィン (0 . 1 3 0 g、1 . 1 0 m m o l) を添加して 1 2 0 で 20 攪拌した。1 4 時間後、溶媒及び副生するトリエチルホスフィンスルフィドを減圧下に留去することで、白色固体として式 (1 - 5 0 1) で表される化合物を得た (0 . 2 8 3 g、収率 9 7 %)。

【 0 4 6 2】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H NMR (ppm in C D C l ₃); 6.94 (dd, 2H, J = 2.0 Hz, 8.4 Hz), 7.18-7.22 (m, 4H), 7.25 (dt, 1H, J = 1.2 Hz, 8.4 Hz), 7.33 (ddd, 2H, J = 0.8 Hz, 1.6 Hz, 7.6 Hz), 7.77 (ddd, 2H, J = 1.6 Hz, 6.4 Hz, 7.6 Hz)

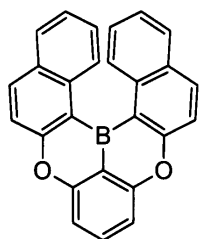
¹³C NMR (ppm in C D C l ₃); 107.2 (d, 1C, J = 4.8 Hz), 112.5 (2C), 118.7 (2C), 121.5 (d, 2C, J = 28.0 Hz), 124.6 (d, 2C, J = 3.8 Hz), 129.7 (d, 2C, J = 4.8 Hz), 129.8, 129.9 (2C), 153.7 (d, 2C, J = 8.7 Hz), 154.5 (d, 2C, J = 6.8 Hz) 30

【 0 4 6 3】

合成例 (1 5)

7 , 1 1 - ジオキサ - 1 7 c - ボラフェナントロ [2 , 3 , 4 - n o] テトラフェンの合成

【化 2 9 5】



(1-4)

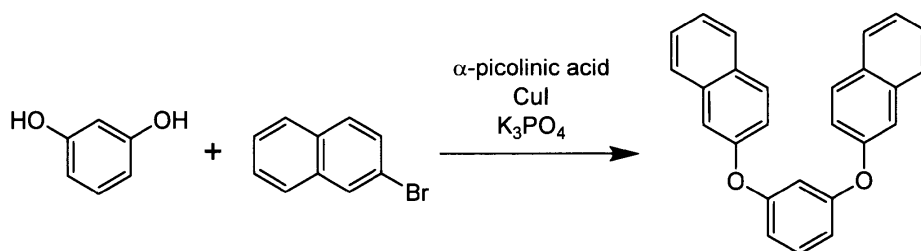
40

【 0 4 6 4】

まず、ヨウ化銅 (4 . 9 g)、 - ピコリン酸 (6 . 3 g)、リン酸カリウム (1 0 1 . 9 g)、レゾルシノール (1 2 . 8 g) およびジメチルスルホキシド (D M S O) (4 0 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、2 - プロモナフタレン (5 0 . 6 g) を添加し、1 3 0 で 1 7 時間加熱攪拌した。反応停止後、反応液を 0 まで冷却し、1 規定アンモニア水 (1 6 0 m l) を加え、トルエンを加えて分液した。溶媒を減圧留去し 50

て得られた固体をメタノールで洗浄することで、1,3-ビス(2-ナフチルオキシ)ベンゼン(3.4.5 g)を白色固体として得た。

【化296】



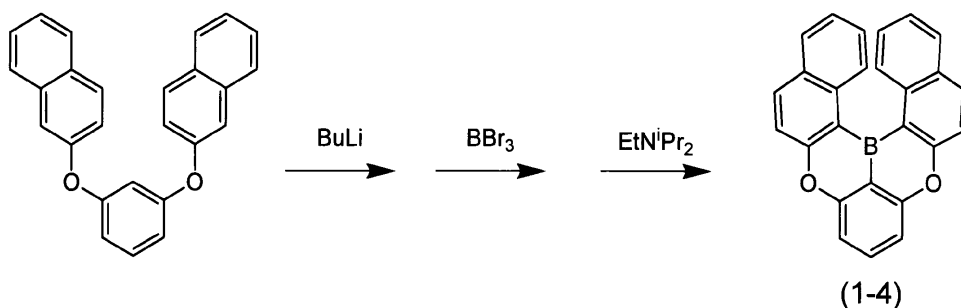
10

【0465】

窒素雰囲気下、1,3-ビス(2-ナフチルオキシ)ベンゼン(1.8 g)およびt-ブチルベンゼン(15 ml)の入ったフラスコを0℃まで冷却し、1.6 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(4.7 ml)を滴下した。滴下終了後、90℃で0.5時間加熱攪拌することでヘキサンを留去し、この温度で更に3.5時間加熱攪拌した。その後、反応液を-40℃まで冷却して三臭化ホウ素(0.95 ml)を加えて2時間攪拌した。更に室温で13時間攪拌した後、0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(1.74 ml)添加した。更に100℃で24時間加熱攪拌した後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をアセトニトリルを用いて洗浄することで、式(1-4)で表される化合物(0.6 g)を得た。

20

【化297】



30

【0466】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.16 (d, 2H)、7.91 (d, 2H)、7.80 (t, 1H)、7.76 (d, 2H)、7.74 (d, 2H)、7.42 (dd, 2H)、7.39 (d, 2H)、7.09 (dd, 2H)。

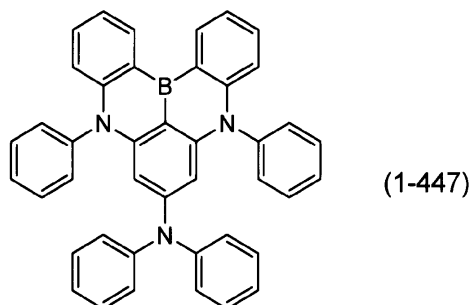
【0467】

合成例(16)

N,N,5,9-テトラフェニル-5,9-ジヒドロ-5,9-ジアザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-アミンの合成

40

【化298】



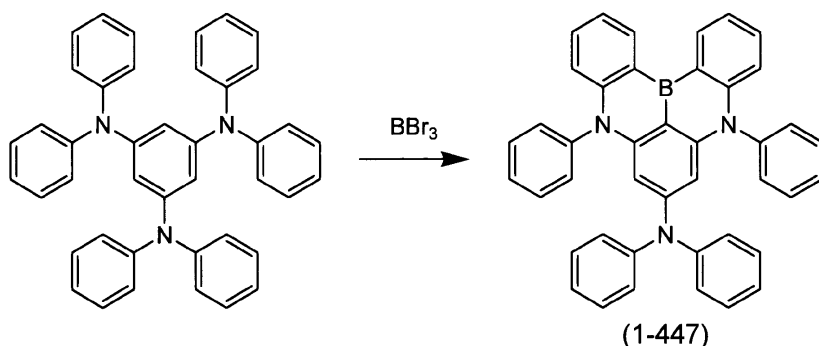
10

【0468】

窒素雰囲気下、 $N^1, N^1, N^3, N^3, N^5, N^5$ -ヘキサフェニル-1,3,5-ベンゼントリアミン(11.6g, 20mmol)およびo-ジクロロベンゼン(120ml)の入ったフラスコに、室温で三臭化ホウ素(3.78ml, 40mmol)を加えた後、170で48時間加熱撹拌した。その後、60で減圧下、反応溶液を留去した。フロリジルショートパスカラムを用いてろ過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ヘキサンを用いて粗生成物を洗浄することで、黄色固体である式(1-447)で表される化合物(11.0g)を得た。

【化299】

20



30

【0469】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 8.89 (dd, 2H), 7.47 (t, 4H), 7.39 (m, 4H), 7.24 (m, 6H), 7.10 (m, 4H), 6.94 (m, 6H), 6.72 (d, 2H), 5.22 (m, 2H)。

【0470】

また、 $N^1, N^1, N^3, N^3, N^5, N^5$ -ヘキサフェニルベンゼン-1,3,5-トリアミン(11.6g, 20mmol)およびオルトジクロロベンゼン(ODCB, 120mL)に、窒素雰囲気下、室温で三臭化ホウ素(3.78mL, 40mmol)を加えた後、170で48時間加熱撹拌した。その後、60で減圧下、反応溶液を留去した。フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ヘキサンを用いて粗生成物を洗浄することで、黄色固体として式(1-447)で表される化合物を得た(11.0g、収率94%)。

40

【0471】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 5.62 (brs, 2H), 6.71 (d, 2H), 6.90-6.93 (m, 6H), 7.05-7.09 (m, 4H), 7.20-7.27 (m, 6H), 7.33-7.38 (m, 4H), 7.44-7.48 (m, 4H), 8.90 (dd, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (101MHz, CDCl_3) δ 98.4 (2C), 116.8 (2C), 119.7 (2C), 123.5 (2C), 125.6 (4C), 128.1 (2C), 128.8 (4C), 130.2 (4C), 130.4 (2C), 130.7 (4C)

50

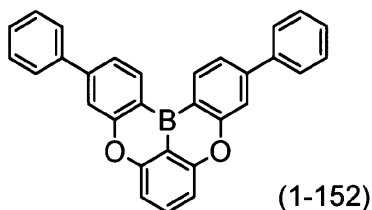
), 134.8 (2C), 142.1 (2C), 146.6 (2C), 147.7 (2C), 147.8 (2C), 151.1

【0472】

合成例(17)

3,11-ジフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]
アントラセンの合成

【化300】



10

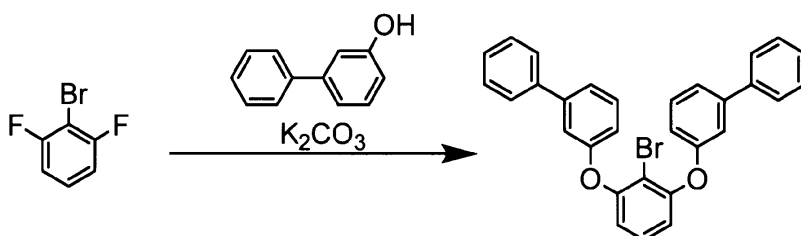
【0473】

2-ブロモ-1,3-ジフルオロベンゼン(12.0g)、[1,1'-ビフェニル]-3-オール(23.0g)、炭酸カリウム(34.0g)およびNMP(130ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、170 で10時間加熱撹拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、水およびトルエンを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン/トルエン=7/3(容積比))

20

で精製することで、3,3''-(2-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジ-1,1'-ビフェニル(26.8g)を得た。

【化301】



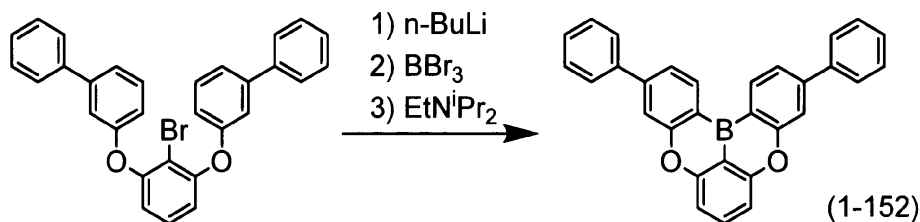
30

【0474】

窒素雰囲気下、3,3''-(2-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジ-1,1'-ビフェニル(14.0g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコを-40 まで冷却し、2.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(11.5ml)を滴下した。滴下終了後、室温まで昇温した後、再び-40 まで冷却して三臭化ホウ素(3.3ml)を加えた。室温まで昇温して13時間撹拌した後、0 まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(9.7ml)を添加し、130 で5時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、氷浴で冷却した酢酸ナトリウム水溶液を加えて撹拌し、吸引ろ過にて析出した固体を採取した。得られた固体を水、メタノール次いでヘプタンの順に洗浄し、更にクロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-152)で表される化合物(8.9g)を得た。

40

【化302】



【0475】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

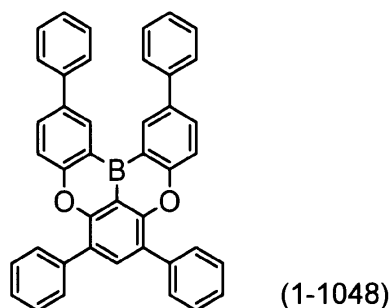
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.75 (d, 2H)、7.75 - 7.84 (m, 7H)、7.65 (d, 2H)、7.53 (t, 4H)、7.44 (t, 2H)、7.25 (d, 2H)。

【0476】

合成例(18)

2,6,8,12-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

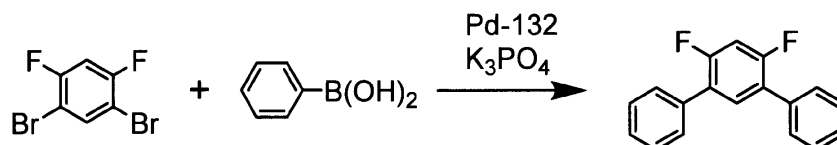
【化303】



【0477】

1,5-ブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン(90.0g)、フェニルボロン酸(88.6g)、リン酸三カリウム(154.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(1.6g)、トルエン(900ml)、イソプロパノール(300ml)および水(150ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、還流温度で1時間加熱撹拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、水を加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム(展開液:ヘプタン/トルエン=1(容積比))で精製することで、4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(86.0g)を得た。

【化304】



【0478】

窒素雰囲気下、4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(35.0g)およびTHF(200ml)の入ったフラスコを-78℃まで冷却して、1Mのsec-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(138ml)を滴下した。30分撹拌した後、臭素(23.0g)を滴下した。滴下終了後、亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、室温

10

20

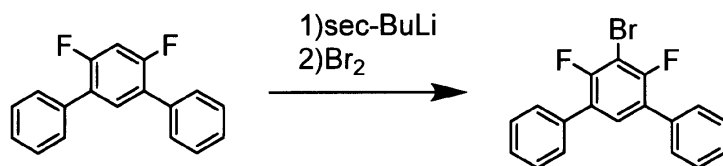
30

40

50

で攪拌し、水およびトルエンを加え、分液した。溶媒を減圧留去し得られた油状の粗精製物にヘプタンを加えることで再沈殿させ、5'-ブromo-4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(41.7g)を得た。

【化305】

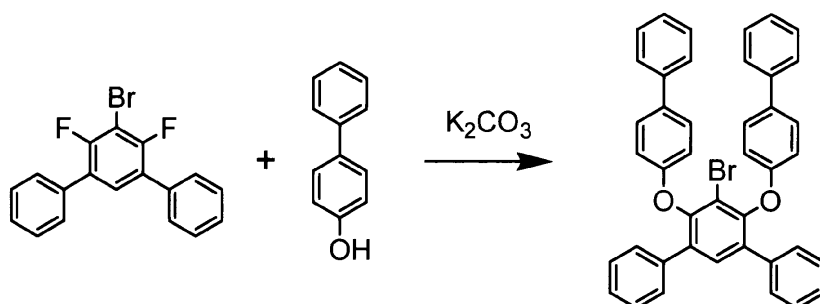


10

【0479】

5'-ブromo-4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(23.0g)、[1,1'-ビフェニル]-4-オール(25.0g)、炭酸カリウム(37.0g)およびNMP(120ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下200℃で2時間加熱攪拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、水およびトルエンを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン/トルエン=7/3(容積比))で精製した。更に酢酸エチルに溶解させた後、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、4',6'-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)-5'-ブromo-1,1':3',1''-テルフェニル(38.2g)を得た。

【化306】



20

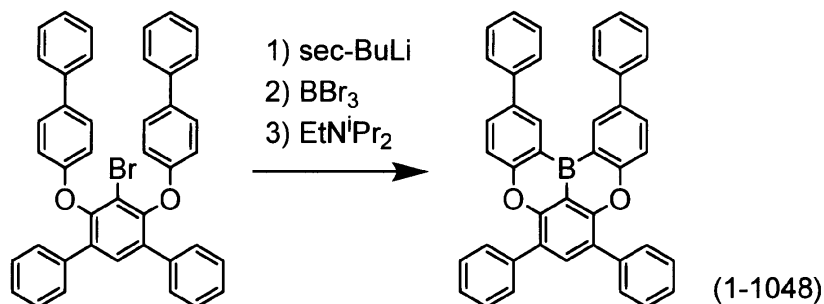
30

【0480】

窒素雰囲気下、4',6'-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)-5'-ブromo-1,1':3',1''-テルフェニル(19.0g)およびキシレン(200ml)の入ったフラスコを-40℃まで冷却し、1.0Mの*sec*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(31.0ml)を滴下した。滴下終了後、約60℃まで昇温して減圧蒸留を行い、再び-40℃まで冷却して三臭化ホウ素(3.3ml)を加えた。室温まで昇温して0.5時間攪拌した後、0℃まで冷却して*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(9.7ml)を添加し、130℃で昇温して3時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、氷浴で冷却した酢酸ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、吸引ろ過にて析出した固体を採取した。得られた固体を水、メタノール次いでヘプタンの順に洗浄し、更に還流温度まで加熱したトルエン、還流温度まで加熱したクロロベンゼンで洗浄し、式(1-1048)で表される化合物(9.2g)を得た。

40

【化307】



10

【0481】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 9.00 (m, 2H)、8.03 (s, 1H)、7.96 (dd, 2H)、7.84 (d, 4H)、7.75 (d, 4H)、7.50 - 7.60 (m, 10H)、7.46 (t, 2H)、7.40 (t, 2H)。

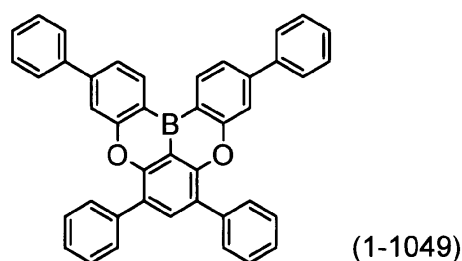
【0482】

合成例(19)

3, 6, 8, 11-テトラフェニル-5, 9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3, 2, 1-de]アントラセンの合成

20

【化308】

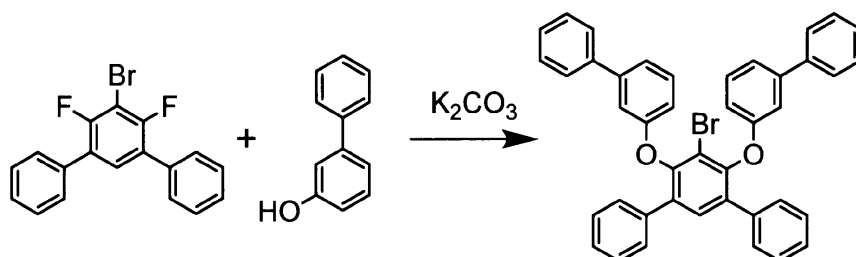


【0483】

5'-プロモ-4', 6'-ジフルオロ-1, 1':3', 1''-テルフェニル(23.0g)、[1, 1'-ビフェニル]-3-オール(25.0g)、炭酸カリウム(37.0g)およびNMP(120ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下200℃で2時間加熱撹拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、水およびトルエンを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン/トルエン=7/3(容積比))で精製し、更にヘプタンで洗浄することで、4', 6'-ビス([1, 1'-ビフェニル]-3-イルオキシ)-5'-プロモ-1, 1':3', 1''-テルフェニル(40.0g)を得た。

30

【化309】



40

【0484】

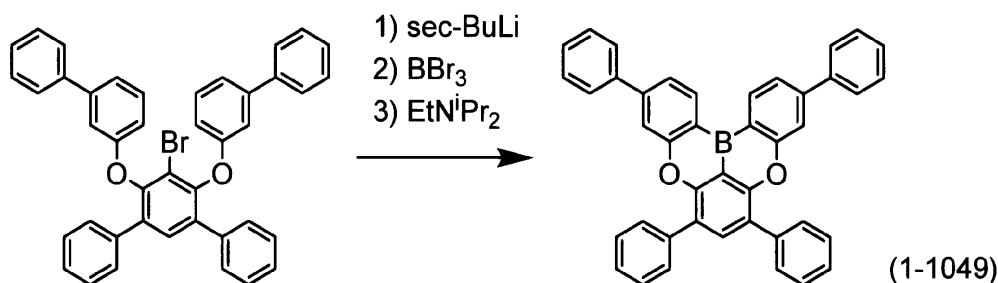
窒素雰囲気下、4', 6'-ビス([1, 1'-ビフェニル]-3-イルオキシ)-5'-プロモ-1, 1':3', 1''-テルフェニル(20.0g)およびキシレン(15

50

0 ml) の入ったフラスコを - 40 °C まで冷却し、1.0 M の *sec*-ブチルリチウムクロロヘキサン溶液 (33.0 ml) を滴下した。滴下終了後、約 60 °C まで昇温して減圧蒸留を行い、再び - 40 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (3.5 ml) を加えた。室温まで昇温して 0.5 時間攪拌した後、0 °C まで冷却して *N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (10.8 ml) を添加し、120 °C まで昇温して 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、氷浴で冷却した酢酸ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、吸引ろ過にて析出した固体を採取した。得られた固体を水、メタノール次いでヘプタンの順に洗浄し、更に還流温度まで加熱した酢酸エチル、還流温度まで加熱したクロロベンゼンで洗浄し、式 (1-1049) で表される化合物 (10.0 g) を得た。

【化 3 1 0】

10



【0 4 8 5】

20

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (d, 2H), 7.98 (s, 1H), 7.82 (d, 4H), 7.71 (d, 4H), 7.64 (m, 4H), 7.55 (t, 4H), 7.50 (t, 4H), 7.40 - 7.47 (m, 4H).

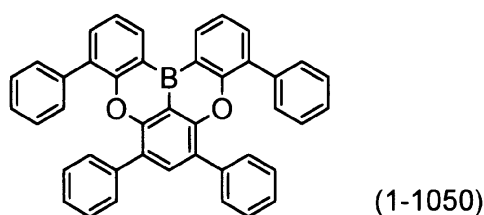
【0 4 8 6】

合成例 (20)

3, 6, 8, 11-テトラフェニル-5, 9-ジオキサ-1, 3-b-ボラナフト [3, 2, 1-de] アントラセンの合成

【化 3 1 1】

30

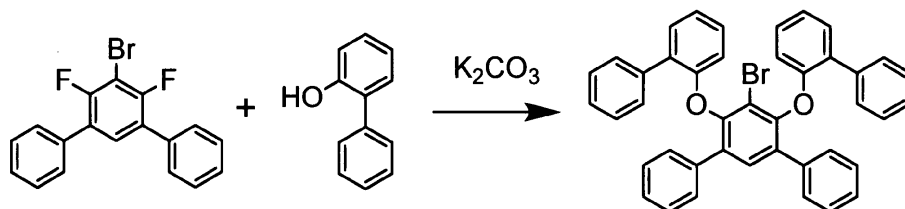


【0 4 8 7】

5'-プロモ-4', 6'-ジフルオロ-1, 1':3', 1''-テルフェニル (23.0 g)、[1, 1'-ビフェニル]-2-オール (25.0 g)、炭酸カリウム (37.0 g) および NMP (120 ml) の入ったフラスコを、窒素雰囲気下 200 °C で 4 時間加熱攪拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、NMP を減圧留去した後、水およびトルエンを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘプタン/トルエン = 7/3 (容積比)) で精製して、4', 6'-ビス ([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)-5'-プロモ-1, 1':3', 1''-テルフェニル (38.2 g) を得た。

40

【化 3 1 2】



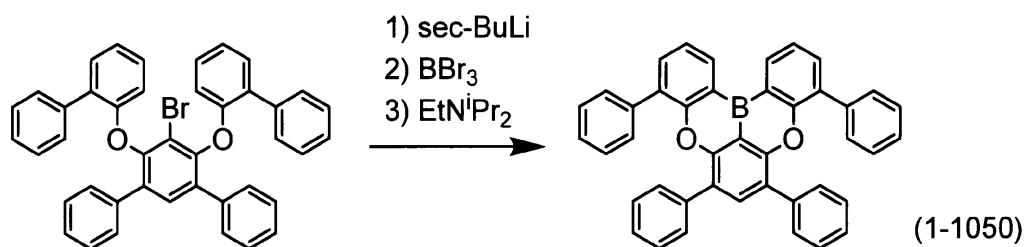
【 0 4 8 8】

窒素雰囲気下、4', 6'-ビス([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)-5'-プロモ-1, 1':3', 1''-テルフェニル(20.0g)およびキシレン(150ml)の入ったフラスコを-40℃まで冷却し、1.0Mのsec-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(33.0ml)を滴下した。滴下終了後、約60℃まで昇温してキシレンより低沸点の成分を減圧留去し、再び-40℃まで冷却して三臭化ホウ素(3.5ml)を加えた。室温まで昇温して0.5時間攪拌した後、0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(10.8ml)を添加し、130℃まで昇温して4時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、氷浴で冷却した酢酸ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、吸引ろ過にて析出した固体を採取した。得られた固体を水、メタノール次いでヘプタンの順に洗浄し、更にトルエンから再結晶させることで、式(1-1050)で表される化合物(14.1g)を得た。

10

20

【化 3 1 3】



30

【 0 4 8 9】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 8.78 (d, 2H)、7.81 (s, 1H)、7.68 (d, 2H)、7.48 (t, 2H)、7.38 (d, 4H)、7.35 (d, 4H)、7.27 (m, 2H)、7.19 (m, 6H)、7.10 (t, 4H)。

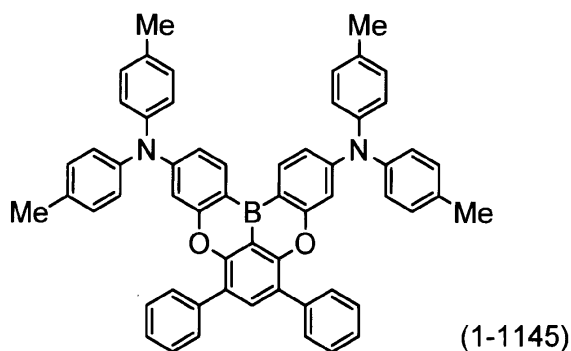
【 0 4 9 0】

合成例(21)

6, 8-ジフェニル-N³, N³, N¹¹, N¹¹-テトラ-p-トリル-5, 9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3, 2, 1-de]アントラセン-3, 11-ジアミンの合成

40

【化314】



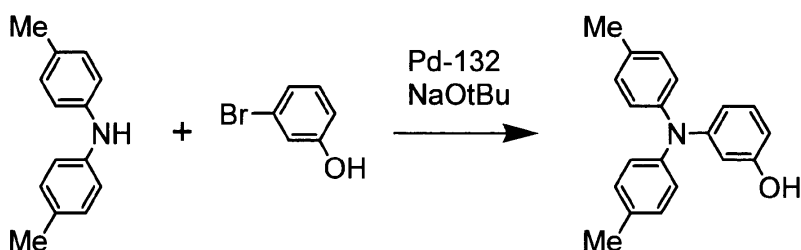
10

【0491】

ジ-p-トリルアミン(36.0g)、3-ブロモフェノール(30.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(0.6g)、NaOtBu(42.0g)およびトルエン(300ml)の入ったフラスコを90℃に加熱し、1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/1(容積比))で精製し、得られた固体をヘプタンで洗浄することで3-(ジ-p-トリルアミノ)フェノール(60.0g)を得た。

20

【化315】

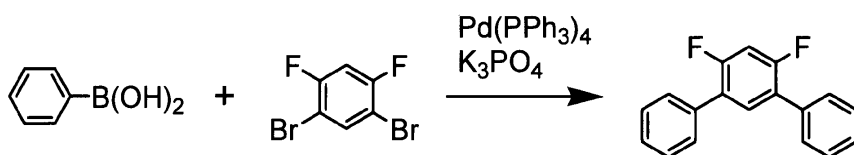


【0492】

窒素雰囲気下、1,5-ジブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン(30.0g)、フェニルボロン酸(29.6g)、Pd(PPh₃)₄(2.6g)、リン酸三カリウム(51.0g)、トルエン(400ml)、イソプロパノール(100ml)および水(50ml)の入ったフラスコを還流温度で5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水及びトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン)で精製して、4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(25.0g)を得た。

30

【化316】



40

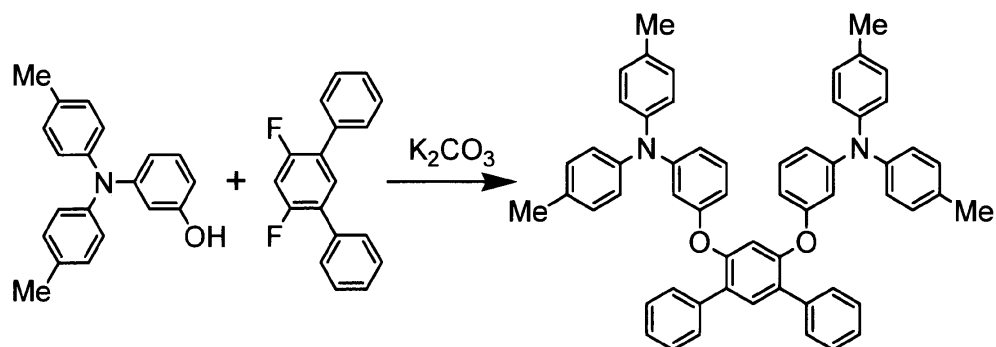
【0493】

窒素雰囲気下、3-(ジ-p-トリルアミノ)フェノール(28.7g)、4',6'-ジフルオロ-1,1':3',1''-テルフェニル(12.0g)、炭酸カリウム(19.0g)およびNMP(120ml)の入ったフラスコを200℃で5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水および酢酸エチルを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製し

50

て、3,3'-([1,1':3',1''-テルフェニル]-4',6'-ジイルビス(オキシ))ビス(N,N-ジ-p-トリルアニリン)(33.0g)を得た。

【化317】



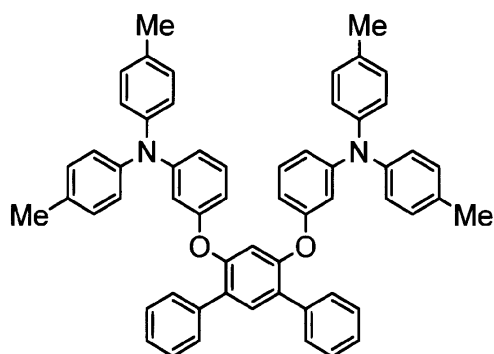
10

【0494】

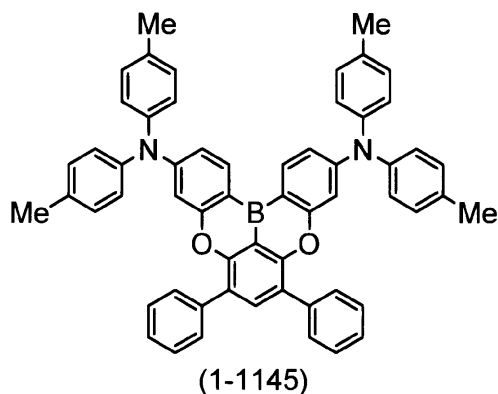
3,3'-([1,1':3',1''-テルフェニル]-4',6'-ジイルビス(オキシ))ビス(N,N-ジ-p-トリルアニリン)(27.0g)およびキシレン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(18.3ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して4時間攪拌し、更に100℃まで昇温してヘキサンを留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(13.6g)を加え、室温で昇温して1時間攪拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(11.7g)を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃まで昇温して1時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/7(容積比))で精製し、更に活性炭カラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン)で精製した。溶媒を減圧留去し得られた固体をクロロベンゼンに溶かし、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、式(1-1145)で表される化合物(2.5g)を得た。

20

【化 3 1 8】



1)n-BuLi
2)BBr₃
3)EtN(iPr)₂



【 0 4 9 5】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

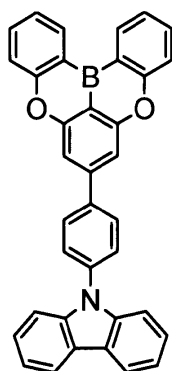
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.34 (d, 2H)、7.79 (s, 1H)、7.71 (d, 4H)、7.43 (t, 4H)、7.34 (t, 2H)、7.05 - 7.15 (m, 16H)、6.90 (m, 4H)、2.34 (s, 12H)。

【 0 4 9 6】

合成例 (22)

9 - (4 - (5, 9 - ジオキサ - 13 b - ボラナフト [3, 2, 1 - d e] アントラセン - 7 - イル) フェニル) - 9 H - カルバゾールの合成

【化 3 1 9】



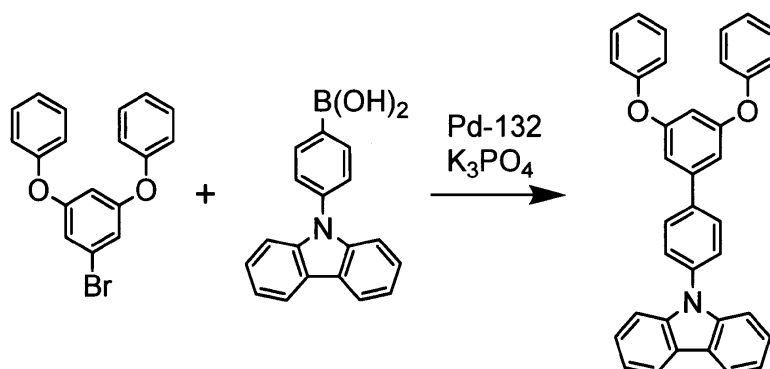
(1-50)

【 0 4 9 7】

窒素雰囲気下、((5 - プロモ - 1, 3 - フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン (27.0 g)、(4 - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フェニル) ボロン酸 (25.0 g)、リン酸三カリウム (34.0 g)、Pd - 132 (ジョンソンマッセイ) (0.3 g)、トルエン (400 ml)、イソプロパノール (100 ml) および水 (50 ml)

の入ったフラスコを、還流温度で1時間加熱攪拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、水を加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム（展開液：トルエン）で精製することで、9 - (3 ' , 5 ' - ジフェノキシ - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 H - カルバゾール (3 8 . 0 g) を得た。

【化 3 2 0】



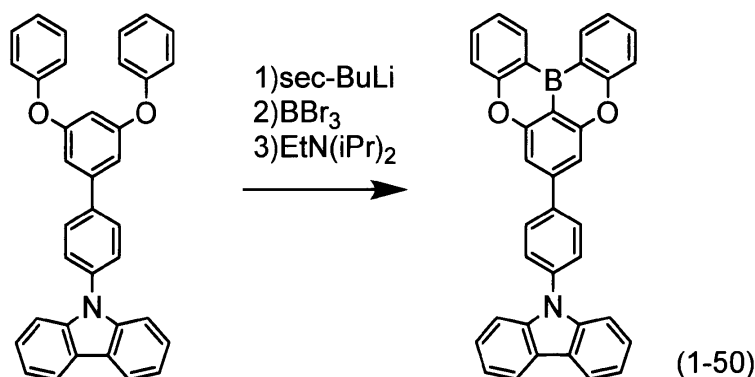
10

【 0 4 9 8】

9 - (3 ' , 5 ' - ジフェノキシ - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 H - カルバゾール (1 9 . 0 g) およびキシレン (1 3 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、1 . 0 M の *sec* - ブチルリチウムシクロヘキサン溶液 (3 9 . 6 m l) を加えた。滴下終了後、7 0 °C まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 5 0 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (4 . 3 m l) を加え、室温まで昇温して0 . 5 時間攪拌した。その後、再び0 °C まで冷却してN , N - ジイソプロピルエチルアミン (1 3 . 1 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 2 0 °C まで昇温して2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液次いでヘプタンを加えて生じた固体を吸引る過にて採取した。得られた固体を水次いでトルエンで洗浄した後、還流した酢酸エチルで洗浄した。更にクロロベンゼンから再結晶させることで、式 (1 - 5 0) で表される化合物 (1 5 . 6 g) を得た。

20

【化 3 2 1】



30

40

【 0 4 9 9】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z , CDCl_3) : δ = 8 . 7 3 (d , 2 H) , 8 . 1 7 (d , 2 H) , 8 . 0 1 (d , 2 H) , 7 . 7 4 (m , 4 H) , 7 . 6 0 (d , 2 H) , 7 . 5 8 (s , 2 H) , 7 . 5 3 (d , 2 H) , 7 . 4 0 - 7 . 4 8 (m , 4 H) , 7 . 3 2 (t , 2 H) .

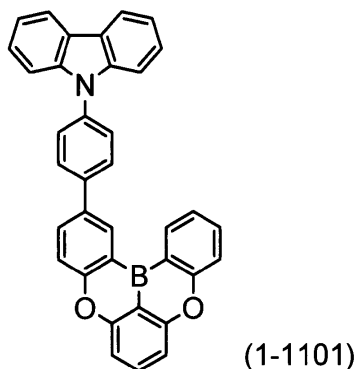
【 0 5 0 0】

合成例 (2 3)

50

9 - (4 - (5 , 9 - ジオキサ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセン - 2 - イル) フェニル) - 9 H - カルバゾールの合成

【化 3 2 2】



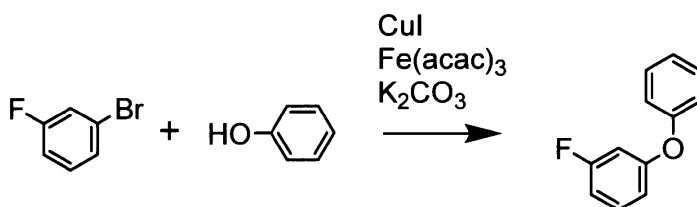
10

【 0 5 0 1】

窒素雰囲気下、1 - ブロモ - 3 - フルオロベンゼン (5 0 . 0 g)、フェノール (3 0 . 0 g) および炭酸カリウム (7 9 . 0 g) の N M P (3 0 0 m l) 溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅 (I) (1 . 6 g) および鉄 (III) アセチルアセトナート (6 . 1 g) を加え、1 5 0 °C まで昇温して 4 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルおよびアンモニア水を加えることで析出した塩を、セライトを敷いた桐山口ろを用いた吸引ろ過にて除去した。ろ液を分液し、有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム (展開液 : トルエン / ヘプタン = 2 / 8 (容積比)) で精製して、1 - フルオロ - 3 - フェノキシベンゼン (4 1 . 0 g) を得た。

20

【化 3 2 3】



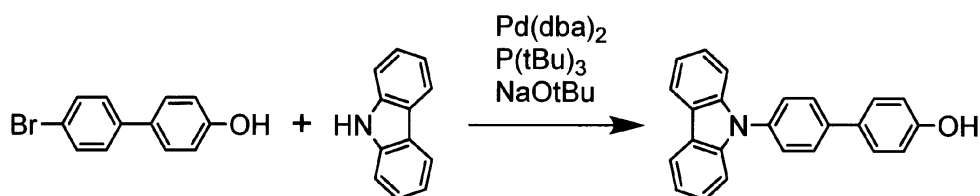
30

【 0 5 0 2】

4' - ブロモ - [1 , 1' - ビフェニル] - 4 - オール (2 5 . 0 g)、カルバゾール (1 8 . 5 g)、Pd (dba)₂、1 M のトリ t - ブチルホスフィントルエン溶液 (4 . 0 m l)、Na O t B u (2 4 . 0 g) および 1 , 2 , 4 - トリメチルベンゼン (3 0 0 m l) の入ったフラスコを 1 5 0 °C で 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、希塩酸を加えて析出した固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体を水洗し、シリカゲルショートパスカラム (クロロベンゼン / 酢酸エチル / エタノール = 5 / 4 / 1 (容積比)) で精製した。溶媒を減圧留去して得られた固体をクロロベンゼンで洗浄した。更に、クロロベンゼンに溶かし、酢酸エチルおよびエタノールを加えることで再沈殿させ、4' - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) - [1 , 1' - ビフェニル] - 4 - オール (2 9 . 3 g) を得た。

40

【化 3 2 4】

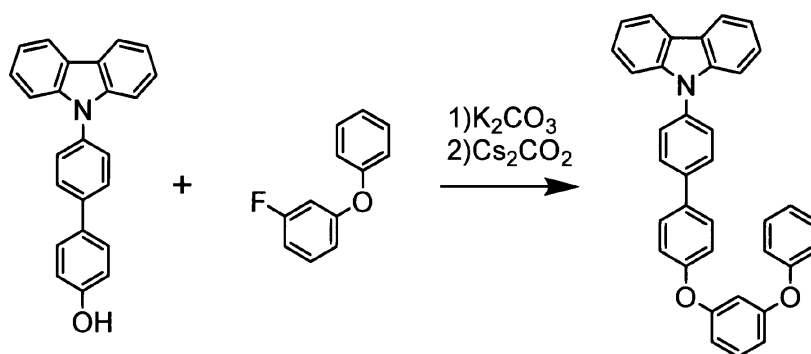


50

【0503】

1-フルオロ-3-フェノキシベンゼン(16.3g)、4'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-オール(29.0g)、炭酸カリウム(29.0g)およびNMP(150ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下200で4時間加熱撹拌した。この時点で反応の進行が遅かったため、炭酸セシウム(31.0g)を追加して、更に8時間加熱撹拌した。反応停止後、反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン/トルエン=8/2(容積比))で精製して、9-(4'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9H-カルバゾール(37.1g)を得た。

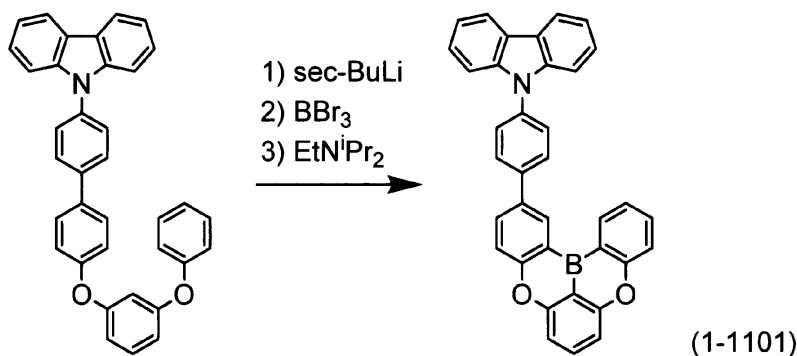
【化325】



【0504】

9-(4'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9H-カルバゾール(18.0g)およびキシレン(130ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0で、1.0Mのsec-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(37.5ml)を加えた。滴下終了後、70まで昇温して4時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-50まで冷却して三臭化ホウ素(4.0ml)を加え、室温で昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び0まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(13.4ml)を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120まで昇温して2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液次いで酢酸エチルを加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体を還流した酢酸エチルで洗浄し、次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したクロロベンゼン)で精製した。更にクロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-1101)で表される化合物(6.9g)を得た。

【化326】



【0505】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1H\text{-NMR}$ (400MHz, $CDCl_3$): δ = 8.98(m, 1H)、8.80(d

10

20

30

40

50

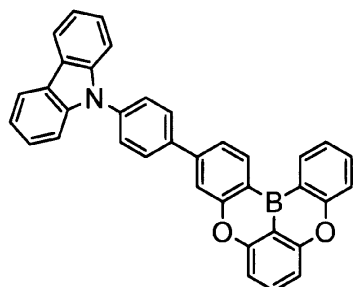
, 1 H)、8.18 (d, 2 H)、8.04 (dd, 1 H)、7.96 (d, 2 H)、7.84 (t, 1 H)、7.72 - 7.78 (m, 3 H)、7.70 (d, 1 H)、7.60 (d, 1 H)、7.54 (d, 2 H)、7.43 - 7.48 (m, 3 H)、7.26 - 7.34 (m, 4 H)。

【0506】

合成例(24)

9-(4-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-3-イル)フェニル)-9H-カルバゾールの合成

【化327】



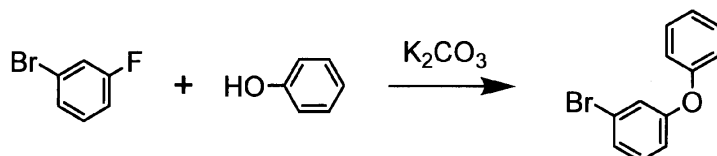
(1-1102)

10

【0507】

窒素雰囲気下、1-ブロモ-3-フルオロベンゼン(50.0g)、フェノール(30.0g)、炭酸カリウム(80.0g)およびNMP(300ml)の入ったフラスコを、200℃で12時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルシヨートパスカラム(展開液:トルエン/ヘプタン=2/8(容積比))で精製して、1-ブロモ-3-フェノキシベンゼン(58.2g)を得た。

【化328】



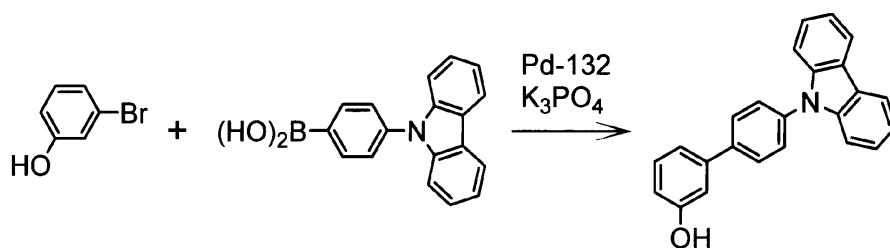
20

30

【0508】

3-ブロモフェノール(10.0g)、(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ボロン酸(18.5g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(0.2g)、リン酸三カリウム(25.0g)、トルエン(200ml)、イソプロパノール(50ml)および水(25ml)の入ったフラスコを還流温度で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルシヨートパスカラム(展開液:加熱したクロロベンゼン)で精製し、溶媒を減圧留去して得られた固体を還流させたヘプタンで洗浄し、4'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-オール(18.5g)を得た。

【化329】



40

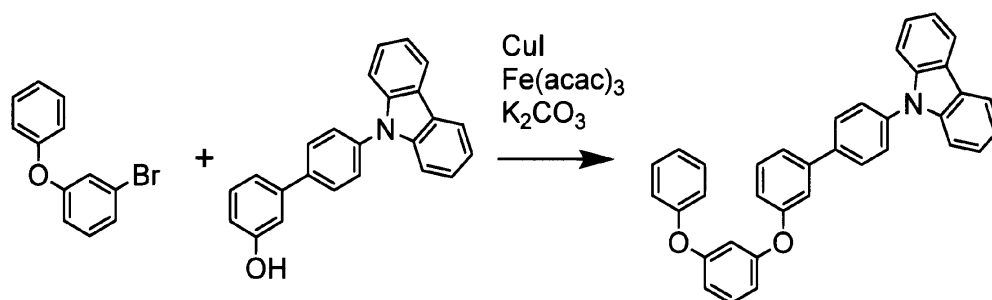
50

【0509】

1-ブロモ-3-フェノキシベンゼン(12.5g)、4'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-オール(18.5g)および炭酸カリウム(14.0g)のNMP(100ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(0.3g)および鉄(III)アセチルアセトナート(1.1g)を加え、160℃まで昇温して6時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、酢酸エチルおよびアンモニア水を加えることで析出した固体を、セライトを敷いた桐山ロートを用いた吸引ろ過にて除去した。ろ液を分液し、有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/7(容積比))で精製して、9-(3'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9H-カルバゾール(21.0g)を得た。

10

【化330】



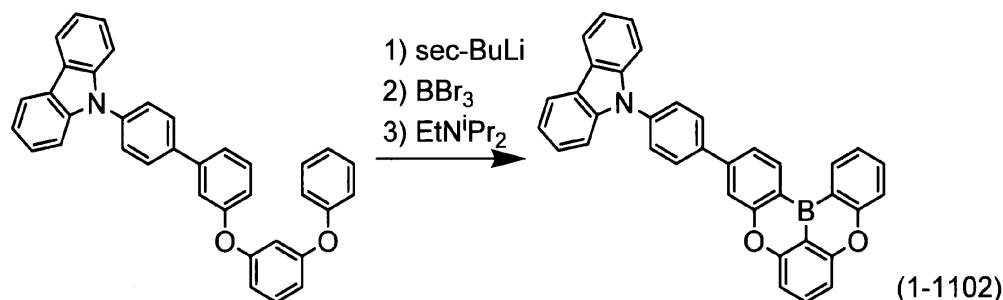
20

【0510】

9-(3'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9H-カルバゾール(21.0g)およびキシレン(130ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.0Mのsec-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(43.8ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して3時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(4.7ml)を加え、室温で昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(14.6ml)を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、130℃まで昇温して2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液次いでヘプタンを加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体を還流させた酢酸エチルで洗浄し、次いで、クロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-1102)で表される化合物(13.6g)を得た。

30

【化331】



40

【0511】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 8.81(d, 1H)、8.75(d, 1H)、8.18(d, 2H)、8.00(d, 2H)、7.89(m, 1H)、7.83(t, 1H)、7.71-7.77(m, 4H)、7.58(d, 1H)、7.53

50

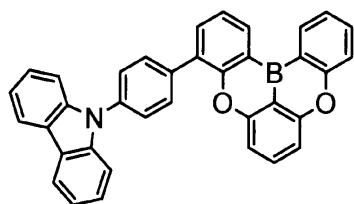
(d, 2H)、7.41 - 7.48 (m, 3H)、7.26 - 7.34 (m, 4H) .

【0512】

合成例(25)

9-(4-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-4-イル)フェニル)-9H-カルバゾールの合成

【化332】



(1-1103)

10

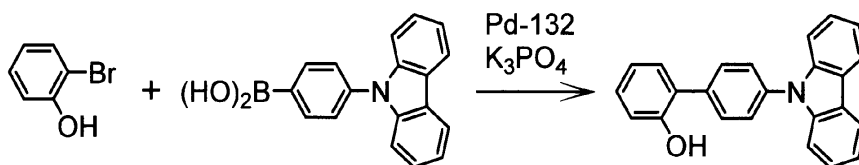
【0513】

2-ブロモフェノール(10.0g)、(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ボロン酸(18.2g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(0.2g)、リン酸三カリウム(25.0g)、トルエン(200ml)、イソプロパノール(50ml)および水(25ml)の入ったフラスコを還流温度で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したトルエン)で精製した後、溶媒を減圧留去して得られた固体を還流させたヘプタンで洗浄して、4'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-

20

-ピフェニル]-2-オール(18.7g)を得た。

【化333】



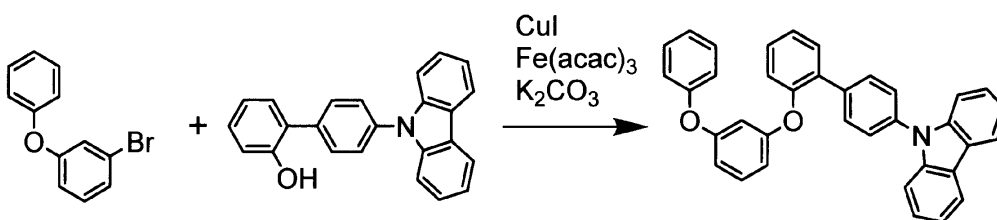
【0514】

1-ブロモ-3-フェノキシベンゼン(12.6g)、4'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ピフェニル]-2-オール(18.7g)および炭酸カリウム(14.0g)のNMP(100ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(0.5g)および鉄(III)アセチルアセトナート(1.8g)を加え、150℃まで昇温して6時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、酢酸エチルおよびアンモニア水を加えることで析出した固体を、セライトを敷いた桐山ロータを用いた吸引過にて除去した。ろ液を分液し、有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/7(容積比))で精製して、9-(2'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ピフェニル]-4-イル)-9H-カルバゾール(20.0g)を得た。

30

40

【化334】



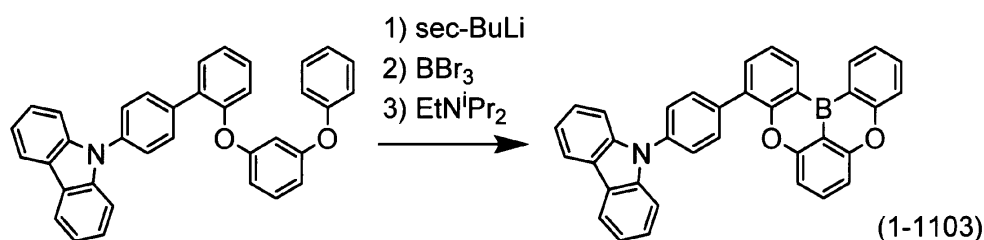
【0515】

9-(2'-(3-フェノキシフェノキシ)-[1,1'-ピフェニル]-4-イル)

50

- 9 H - カルバゾール (2 0 . 0 g) およびキシレン (1 3 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1 . 0 M の *sec* - ブチリチウムシクロヘキサン溶液 (4 1 . 7 m l) を加えた。滴下終了後、7 0 まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 5 0 まで冷却して三臭化ホウ素 (4 . 5 m l) を加え、室温まで昇温して0 . 5 時間攪拌した。その後、再び0 まで冷却してN , N - ジイソプロピルエチルアミン (1 3 . 9 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 3 0 まで昇温して3時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液次いでヘプタンを加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体を還流させた酢酸エチルで洗浄した後、クロロベンゼンに溶かし、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、式 (1 - 1 1 0 3) で表される化合物 (8 . 5 g) を得た。

【化 3 3 5】



【 0 5 1 6 】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

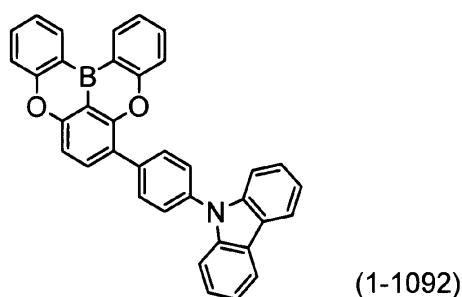
¹H - NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : = 8 . 7 7 (t , 2 H) , 8 . 1 9 (d , 2 H) , 7 . 9 6 (d , 2 H) , 7 . 8 6 (d , 1 H) , 7 . 8 0 (t , 1 H) , 7 . 7 2 - 7 . 7 7 (m , 3 H) , 7 . 5 9 (d , 3 H) , 7 . 5 4 (t , 1 H) , 7 . 4 7 (t , 2 H) , 7 . 4 4 (t , 1 H) , 7 . 3 3 (t , 2 H) , 7 . 2 6 (m , 1 H) , 7 . 1 9 (d , 1 H) .

【 0 5 1 7 】

合成例 (2 6)

9 - (4 - (5 , 9 - ジオキサ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセン - 8 - イル) フェニル) - 9 H - カルバゾールの合成

【化 3 3 6】



【 0 5 1 8 】

窒素雰囲気下、1 - ブロモ - 2 , 4 - ジフルオロベンゼン (4 6 . 6 g) 、フェノール (5 0 . 0 g) 、炭酸カリウム (1 3 3 . 0 g) およびNMP (3 0 0 m l) の入ったフラスコを、2 0 0 で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 2 / 8 (容積比)) で精製して、((4 - ブロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ジベンゼン (5 8 . 2 g) を得た。

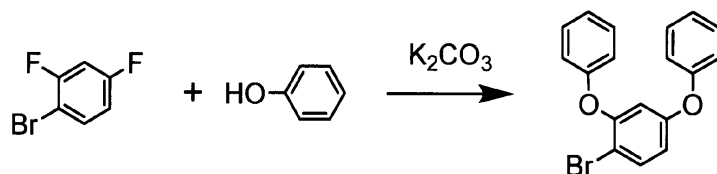
10

20

30

40

【化 3 3 7】

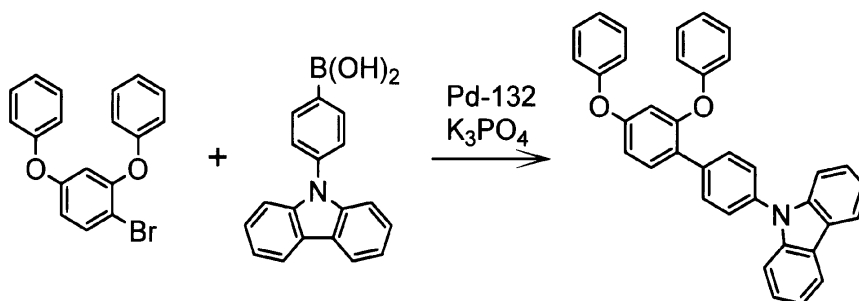


【 0 5 1 9 】

((4 - ブロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ジベンゼン (1 5 . 0 g) 、
 (4 - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フェニル) ボロン酸 (1 3 . 9 g) 、 Pd - 1
 3 2 (ジョンソンマッセイ) (0 . 2 g) 、 リン酸三カリウム (1 9 . 0 g) 、 トルエン
 (2 0 0 m l) 、 イソプロパノール (5 0 m l) および水 (2 5 m l) の入ったフラスコ
 を還流温度で 2 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加
 え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタ
 ン混合溶媒) で精製し、9 - (2 ' , 4 ' - ジフェノキシ - [1 , 1 ' - ビフェニル] -
 4 - イル) - 9 H - カルバゾール (2 0 . 0 g) を得た。この際、「有機化学実験のてび
 き (1) - 物質取扱法と分離精製法 - 」株式会社化学同人出版、9 4 頁に記載の方法を参
 考にして、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。

10

【化 3 3 8】



20

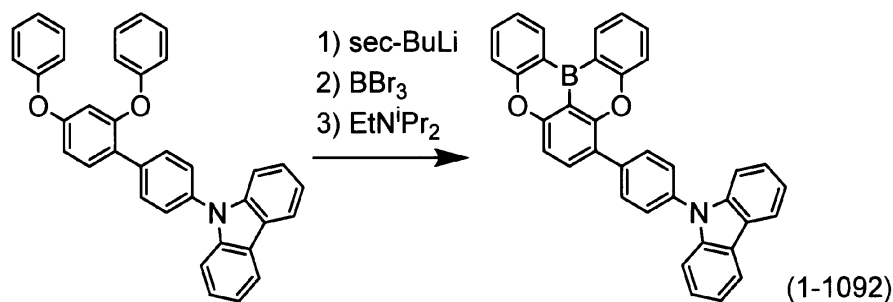
【 0 5 2 0 】

9 - (2 ' , 4 ' - ジフェノキシ - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 H - カ
 ルバゾール (2 0 . 0 g) およびキシレン (1 3 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰
 囲気下、0 で、1 . 0 M の s e c - ブチルリチウムシクロヘキサン溶液 (4 1 . 7 m l)
 を加えた。滴下終了後、7 0 まで昇温して 3 時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成
 分を減圧留去した。- 5 0 まで冷却して三臭化ホウ素 (4 . 5 m l) を加え、室温まで
 昇温して 0 . 5 時間撹拌した。その後、再び 0 まで冷却して N , N - ジイソプロピルエ
 チルアミン (1 3 . 9 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、1 3 0 まで
 昇温して 3 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム
 水溶液次いでヘプタンを加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体を還流
 した酢酸エチルで洗浄し、次いで、クロロベンゼンから再結晶させることで、式 (1 - 1
 0 9 2) で表される化合物 (1 2 . 9 g) を得た。

30

40

【化339】



10

【0521】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.75 (d, 2H)、8.19 (d, 2H)、8.02 (m, 3H)、7.70 - 7.78 (m, 4H)、7.54 - 7.62 (m, 4H)、7.38 - 7.50 (m, 5H)、7.32 (t, 2H)。

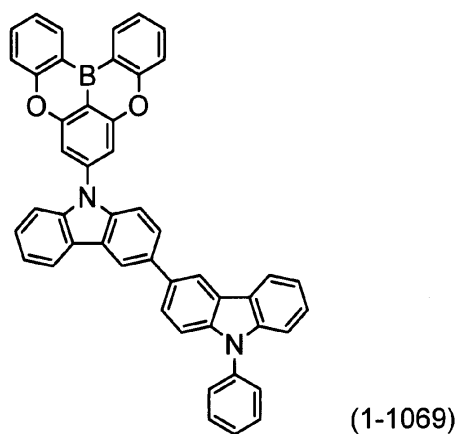
【0522】

合成例(27)

9-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-イル)-9'-フェニル-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾールの合成

20

【化340】



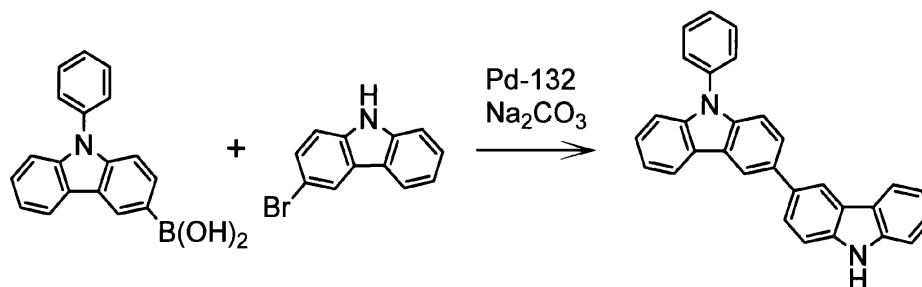
30

【0523】

(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ボロン酸(50.0g)、3-ブromo-9H-カルバゾール(39.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(1.2g)、炭酸ナトリウム(46.1g)、トルエン(400ml)、エタノール(100ml)および水(100ml)の入ったフラスコを還流温度で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、アミノ基修飾シリカゲル(NH DM1020:富士シリシア製)カラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン)で精製し、9-フェニル-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾール(52.0g)を得た。

40

【化341】



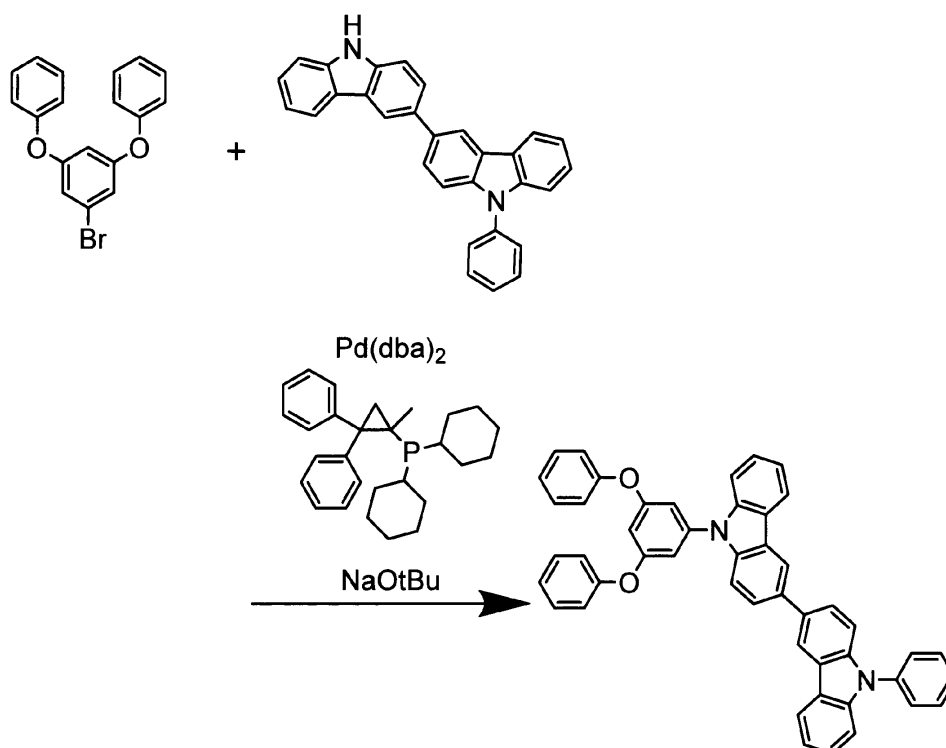
10

【0524】

((5 - プロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (オキシ) ジベンゼン (29 . 2 g) 、 9 - フェニル - 9 H , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール (35 . 0 g) 、 Pd (dba)₂ (0 . 5 g) 、 ジシクロヘキシル (1 - メチル - 2 , 2 - ジフェニルシクロプロピル) ホスフィン (Cy - c B R I D P) (0 . 9 g) 、 NaOtBu (24 . 7 g) およびキシレン (300 ml) の入ったフラスコを 150 に加熱し、17時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水を加え分液した後、溶媒を減圧留去した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 4 (容積比)) で精製し、9 - (3 , 5 - ジフェノキシフェニル) - 9 ' - フェニル - 9 H , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール (46 . 5 g) を得た。

20

【化342】



30

40

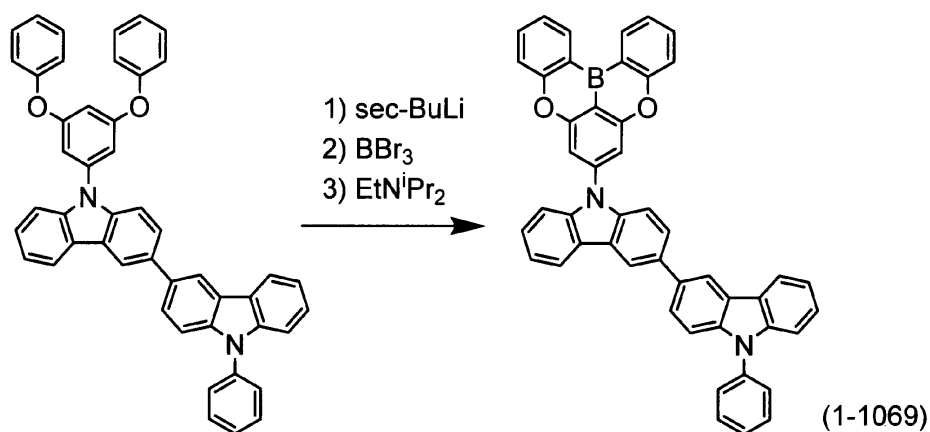
【0525】

9 - (3 , 5 - ジフェノキシフェニル) - 9 ' - フェニル - 9 H , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール (20 . 0 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1 . 0 M の sec - ブチルリチウムシクロヘキサン溶液 (28 . 5 ml) を加えた。滴下終了後、70 まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (3 . 4 ml) を加え、室温まで昇温して0 . 5 時間攪拌した。その後、再び0 まで冷却してN , N - ジイソプロピ

50

ルエチルアミン (10.4 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、130 まで昇温して4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いでトルエンを加えて分液した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容積比)) で精製した後、溶媒を減圧留去して得られた固体をトルエンに溶かし、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、式 (1-1069) で表される化合物 (1.0 g) を得た。

【化343】



10

20

【0526】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (dd, 2H)、8.48 (s, 2H)、8.26 (t, 2H)、7.73 - 7.86 (m, 6H)、7.58 - 7.67 (m, 6H)、7.41 - 7.57 (m, 9H)、7.38 (t, 1H)、7.33 (m, 1H)。

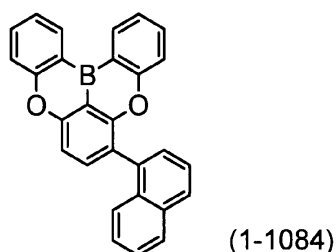
【0527】

合成例 (28)

8-(ナフタレン-1-イル)-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

30

【化344】

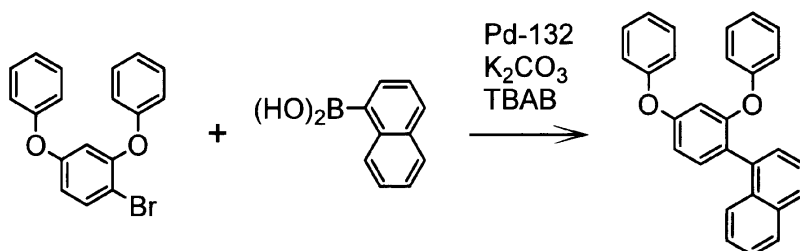


【0528】

((4-プロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン (25.0 g)、1-ナフタレンボロン酸 (13.9 g)、Pd-132 (ジョンソンマッセイ) (0.1 g)、炭酸カリウム (20.2 g)、テトラブチルアンモニウムブロマイド (TBAB) (0.7 g)、ソルミックスA-11 (200 ml) および水 (50 ml) の入ったフラスコを還流温度で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン混合溶媒) で精製した。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。更にソルミックスA-11/トルエン混合溶媒から再結晶させ、1-(2,4-ジフェノキシフェニル)ナフタレン (22.9 g) を得た。

40

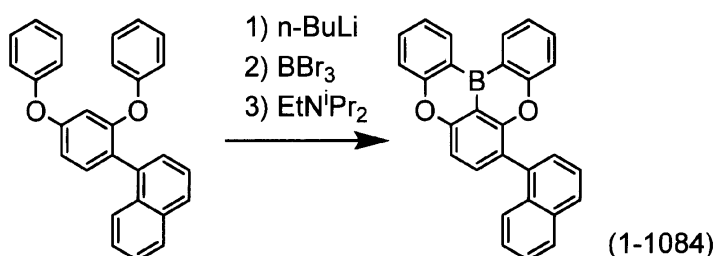
【化345】



【0529】

1 - (2, 4 - ジフェノキシフェニル) ナフタレン (13.0 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (22.6 ml) を加えた。滴下終了後、80 まで昇温して4時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-50 まで冷却して三臭化ホウ素 (3.8 ml) を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び0 まで冷却してN, N - ジイソプロピルエチルアミン (11.7 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 まで昇温して4時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いでトルエンを加えて分液した。次いで、トルエン/ヘプタンから再結晶させることで、式 (1 - 1084) で表される化合物 (4.0 g) を得た。

【化346】



【0530】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

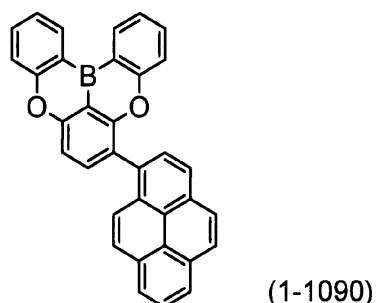
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.87 (m, 2H)、7.98 (d, 2H)、7.85 (d, 1H)、7.75 (t, 1H)、7.67 (d, 1H)、7.62 (m, 3H)、7.51 (m, 2H)、7.30 - 7.43 (m, 4H)、7.02 (d, 1H)。

【0531】

合成例 (29)

8 - (ピレン - 1 - イル) - 5, 9 - ジオキサ - 13 b - ボラナフト [3, 2, 1 - d e] アントラセンの合成

【化347】



【0532】

10

20

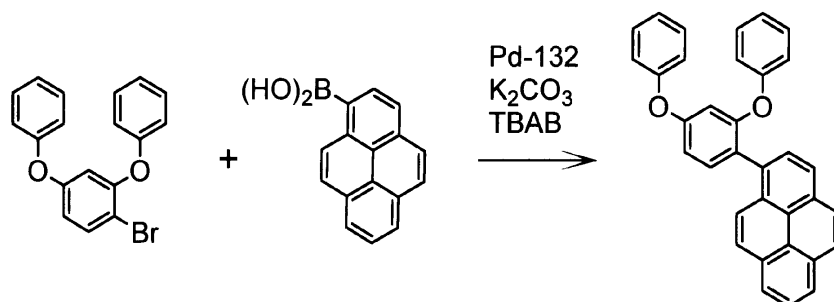
30

40

50

((4 - プロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ジベンゼン (12 . 0 g)、
1 - ピレンボロン酸 (9 . 5 g)、Pd - 132 (ジョンソンマッセイ) (0 . 03 g)
、炭酸カリウム (9 . 7 g)、TBAB (3 . 4 g)、ソルミックス A - 11 (60 ml)
および水 (24 ml) の入ったフラスコを還流温度で 1 時間加熱撹拌した。反応液を室
温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルショートパス
カラム (展開液 : トルエン) で精製し、更にソルミックス A - 11 / 酢酸エチル混合溶媒
から再結晶させ、1 - (2 , 4 - ジフェノキシフェニル) ピレン (13 . 3 g) を得た。

【化 3 4 8】



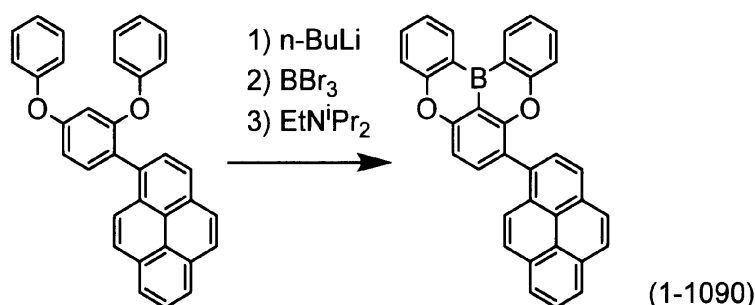
10

【 0 5 3 3】

1 - (2 , 4 - ジフェノキシフェニル) ピレン (12 . 5 g) およびキシレン (100
ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1 . 6 M の n - ブチルリチウムヘキ
サン溶液 (18 . 2 ml) を加えた。滴下終了後、80 まで昇温して 4 時間撹拌した後、
キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (3 .
1 ml) を加え、室温まで昇温して 0 . 5 時間撹拌した。その後、再び 0 まで冷却して
N , N - ジイソプロピルエチルアミン (9 . 4 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹
拌した後、120 まで昇温して 4 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で
冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いでヘプタンを加え、析出した固体を吸引ろ過にて採
取した。水、ソルミックス A 11 の順で洗浄した後、キシレンから再結晶させた。更にク
ロロベンゼンから再結晶させることで、式 (1 - 1090) で表される化合物 (3 . 3 g)
を得た。

20

【化 3 4 9】



30

【 0 5 3 4】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : δ = 8 . 76 (d , 1 H)、8 . 71 (d
, 1 H)、8 . 32 (d , 1 H)、8 . 23 (d , 1 H)、8 . 18 (m , 4 H)、7 .
95 - 8 . 05 (m , 4 H)、7 . 79 (t , 1 H)、7 . 64 (d , 1 H)、7 . 45
(m , 3 H)、7 . 35 (t , 1 H)、6 . 97 (d , 1 H) .

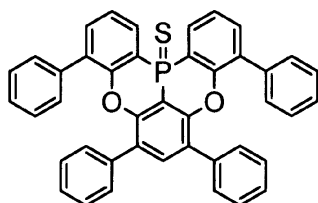
40

【 0 5 3 5】

合成例 (30)

3 , 6 , 8 , 11 - テトラフェニル - 5 , 9 - ジオキサ - 13 b - チオホスファナフト
[3 , 2 , 1 - d e] アントラセンの合成

【化350】

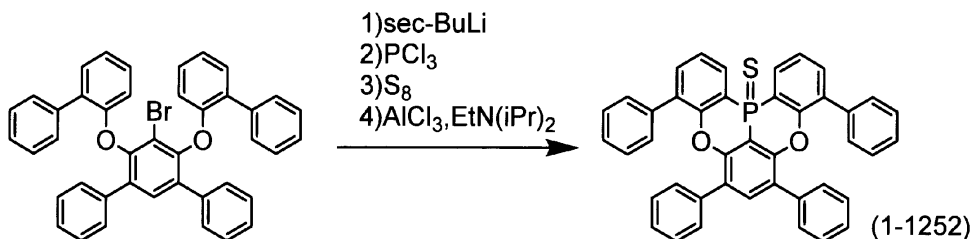


(1-1252)

【0536】

窒素雰囲気下、4', 6'-ビス([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)-5'-プロモ-1, 1':3', 1''-テルフェニル(17.0g)およびキシレン(150ml)の入ったフラスコを-40℃まで冷却し、1.0Mの*sec*-ブチルリチウムシクロヘキサノール溶液(27.1ml)を滴下した。滴下終了後、約80℃まで昇温してキシレンより低沸の成分を減圧蒸留した後、-10℃まで冷却して三塩化リン(3.5ml)を加えた。80℃まで昇温して1時間攪拌した後、硫黄(12.2g)を加え、更に1時間加熱攪拌した。次いで、一旦、-10℃まで冷却して塩化アルミニウム(24.6g)および*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(11.0ml)を加えた後、120℃まで昇温して12時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、反応液を1, 4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタンのトルエン溶液に加えて攪拌した。水、トルエンおよび酢酸エチルを加えて分液した後、溶媒を減圧留去した。次いで、得られた粗製物をトルエンに溶かし、ヘプタンを加えることで析出した固体を濾別し、ろ液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン混合溶媒)で精製した。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。更に酢酸エチルで洗浄して、式(1-1252)で表される化合物(4.7g)を得た。

【化351】



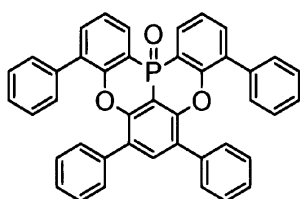
30

【0537】

合成例(31)

3, 6, 8, 11-テトラフェニル-5, 9-ジオキサ-13*b*-オキソホスファナフト[3, 2, 1-*de*]アントラセンの合成

【化352】



(1-1192)

40

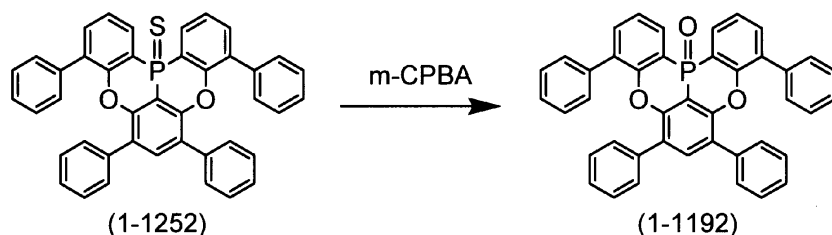
【0538】

上記式(1-1252)で表される化合物(4.7g)のジクロロメタン(150ml)溶液に、0℃で*m*-CPBA(1.9g)を加えた後、室温まで昇温して5時間攪拌した。飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を添加して室温で攪拌した後、不溶物をろ別し、更に分液した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/

50

酢酸エチル混合溶媒)で精製した。この際、展開液中の酢酸エチルの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。溶媒を減圧留去し、得られた固体をトルエンに溶かし、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、式(1-1192)で表される化合物(1.1g)を得た。

【化353】



10

【0539】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (m, 2H)、7.56 (d, 2H)、7.53 (s, 1H)、7.47 (t, 2H)、7.16 - 7.23 (m, 12H)、7.07 - 7.10 (m, 8H)。

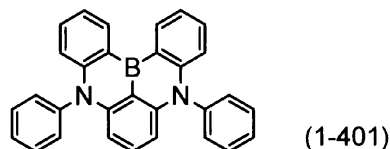
【0540】

合成例(32)

5,9-ジフェニル-5,9-ジヒドロ-5,9-ジアザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化354】

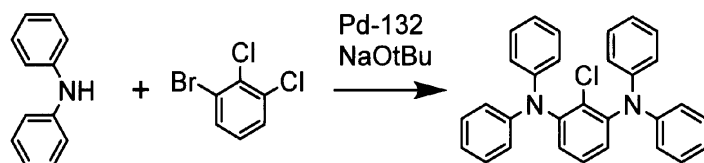


【0541】

窒素雰囲気下、ジフェニルアミン(66.0g)、1-ブロモ-2,3-ジクロロベンゼン(40.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(1.3g)、NaOtBu(43.0g)およびキシレン(400ml)の入ったフラスコを80℃で2時間加熱撹拌した後、120℃まで昇温して更に3時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え、析出した固体を吸引ろ過にて採取した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したトルエン)で精製した。溶媒を減圧留去して得られた固体をヘプタンで洗浄することで2-クロロ-N¹,N¹,N³,N³-テトラフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(65.0g)を得た。

30

【化355】



40

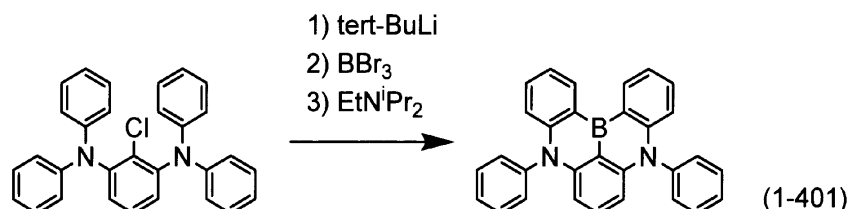
【0542】

2-クロロ-N¹,N¹,N³,N³-テトラフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(20.0g)およびtert-ブチルベンゼン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、-30℃で、1.7Mのtert-ブチルリチウムペンタン溶液(27.6ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して2時間撹拌した後、tert-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-30℃まで冷却して三臭化ホウ素(5.1m

50

1) を加え、室温まで昇温して 0.5 時間攪拌した。その後、再び 0 まで冷却して N, N - ジイソプロピルエチルアミン (15.6 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 まで昇温して 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いでヘプタンを加えて分液した。次いで、シリカゲルシヨートパスカラム (添加液: トルエン) で精製した後、溶媒を減圧留去し得られた固体をトルエンに溶かし、ヘプタンを加えて再沈殿させ、式 (1-401) で表される化合物 (6.0 g) を得た。

【化 3 5 6】



10

【0 5 4 3】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H - NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.94 (d, 2H), 7.70 (t, 4H), 7.60 (t, 2H), 7.42 (t, 2H), 7.38 (d, 4H), 7.26 (m, 3H), 6.76 (d, 2H), 6.14 (d, 2H).

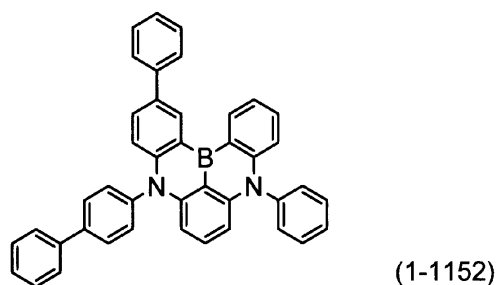
20

【0 5 4 4】

合成例 (33)

9 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - 5, 12 - ジフェニル - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13b - ボラナフト [3, 2, 1 - de] アントラセンの合成

【化 3 5 7】



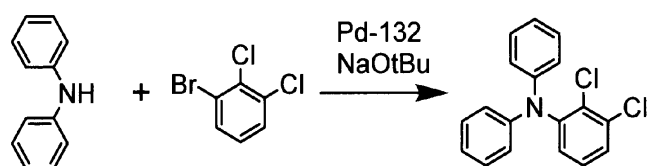
30

【0 5 4 5】

窒素雰囲気下、ジフェニルアミン (37.5 g)、1 - ブロモ - 2, 3 - ジクロロベンゼン (50.0 g)、Pd - 132 (ジョンソンマッセイ) (0.8 g)、NaOtBu (32.0 g) およびキシレン (500 ml) の入ったフラスコを 80 で 4 時間加熱攪拌した後、120 まで昇温して更に 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン / ヘプタン = 1 / 20 (容積比)) で精製し、2, 3 - ジクロロ - N, N - ジフェニルアニン (63.0 g) を得た。

40

【化 3 5 8】

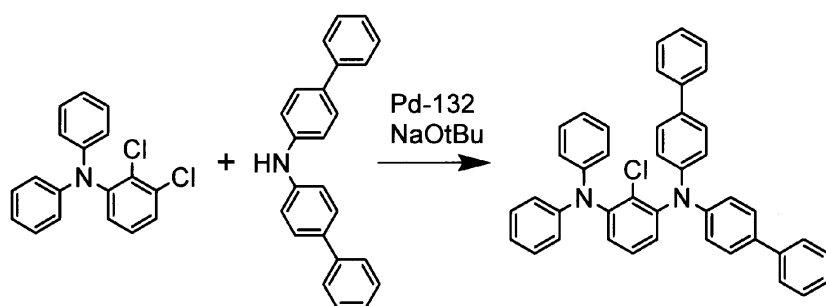


【0 5 4 6】

50

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロ-N,N-ジフェニルアニリン(16.2g)、ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)アミン(15.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(0.3g)、NaOtBu(6.7g)およびキシレン(150ml)の入ったフラスコを120で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したトルエン)で精製し、更にヘプタン/酢酸エチル=1(容積比)混合溶媒で洗浄することで、N¹,N¹-ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2-クロロ-N³,N³-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(22.0g)を得た。

【化359】



10

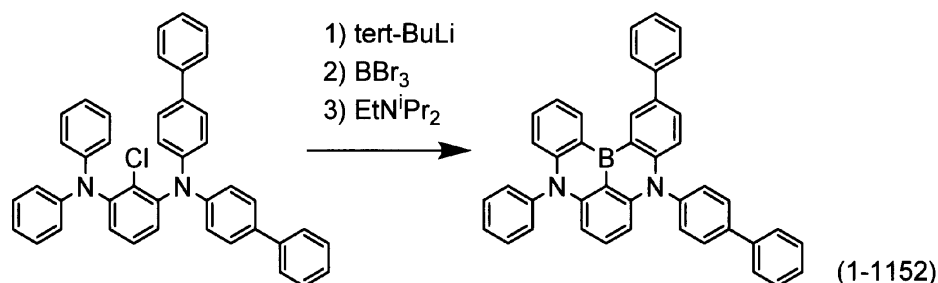
【0547】

N¹,N¹-ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2-クロロ-N³,N³-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(22.0g)およびtert-ブチルベンゼン(130ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、-30で、1.6Mのtert-ブチルリチウムペンタン溶液(37.5ml)を加えた。滴下終了後、60まで昇温して1時間撹拌した後、tert-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-30まで冷却して三臭化ホウ素(6.2ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び0まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(12.8ml)を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120まで昇温して2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したクロロベンゼン)で精製した。還流したヘプタンおよび還流した酢酸エチルで洗浄後、更にクロロベンゼンから再沈殿させることで、式(1-1152)で表される化合物(5.1g)を得た。

20

30

【化360】



40

【0548】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz,CDCl₃): = 9.17(s,1H)、8.99(d,1H)、7.95(d,2H)、7.68-7.78(m,7H)、7.60(t,1H)、7.40-7.56(m,10H)、7.36(t,1H)、7.30(m,2H)、6.95(d,1H)、6.79(d,1H)、6.27(d,1H)、6.18(d,1H)。

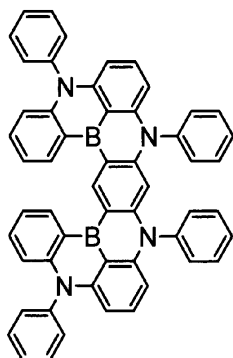
50

【0549】

合成例(34)

5, 9, 11, 15 - テトラフェニル - 5, 9, 11, 15 - テトラヒドロ - 5, 9, 11, 15 - テトラアザ - 19b, 20b - ジボラナフト[3, 2, 1 - de : 1', 2', 3' - jk] ペンタセンの合成

【化361】



(1-422)

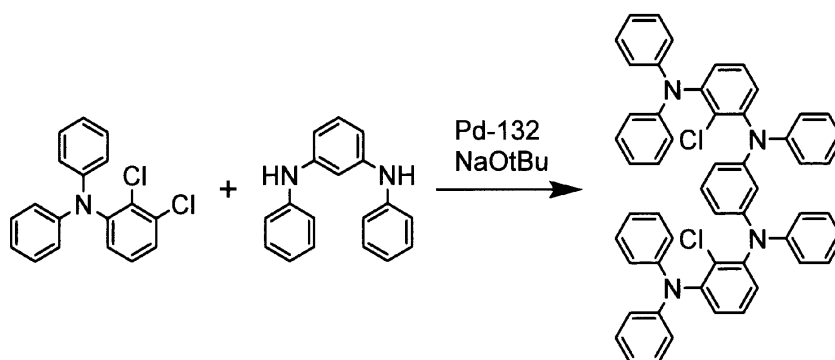
10

【0550】

窒素雰囲気下、2, 3 - ジクロロ - N, N - ジフェニルアニリン (36.0 g)、N¹, N³ - ジフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (12.0 g)、Pd - 132 (ジョンソンマッセイ) (0.3 g)、NaOtBu (11.0 g) およびキシレン (150 ml) の入ったフラスコを 120 で 3 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン混合溶媒) で精製した。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。更に活性炭カラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン) で精製することで、N¹, N^{1'} - (1, 3 - フェニレン) ビス(2 - クロロ - N¹, N³, N³ - トリフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン) (22.0 g) を得た。

20

【化362】



30

40

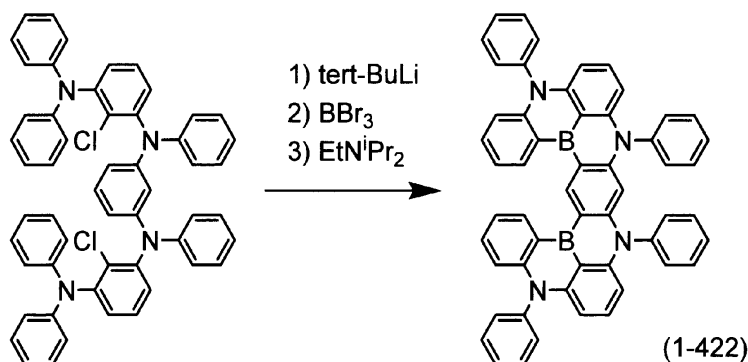
【0551】

N¹, N^{1'} - (1, 3 - フェニレン) ビス(2 - クロロ - N¹, N³, N³ - トリフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン) (22.0 g) および tert - ブチルベンゼン (150 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、- 30 で、1.6 M の tert - ブチルリチウムペンタン溶液 (42.0 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して 5 時間撹拌した後、tert - ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。- 30 まで冷却して三臭化ホウ素 (7.6 ml) を加え、室温まで昇温して 0.5 時間撹拌した。その後、再び 0 まで冷却して N, N - ジイソプロピルエチルアミン (18.9 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120 まで昇温して 2 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液を加え、析出した固

50

体を濾別した。ろ液を分液し、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン/ヘプタン = 1（容積比））で精製した。溶媒を減圧留去して得られた固体をクロロベンゼンに溶かし、酢酸エチルを加えることで再沈殿させ、式（1-422）で表される化合物（0.6 g）を得た。

【化363】



10

【0552】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR（400 MHz, DMSO-d₆）： = 10.38 (s, 1H)、9.08 (d, 2H)、7.81 (t, 4H)、7.70 (t, 2H)、7.38 - 7.60 (m, 14H)、7.30 (t, 2H)、7.18 (d, 4H)、6.74 (d, 2H)、6.07 (d, 2H)、6.02 (d, 2H)、5.78 (s, 1H)。

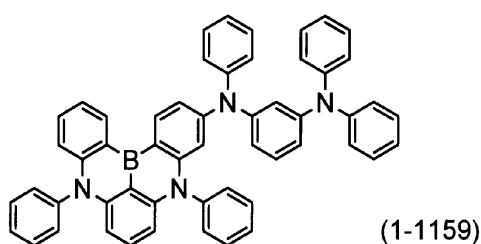
20

【0553】

合成例（35）

N¹ - (5, 9 - ジフェニル - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13b - ボラナフト [3, 2, 1 - de] アントラセン - 3 - イル) - N¹, N³, N³ - トリフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミンの合成

【化364】



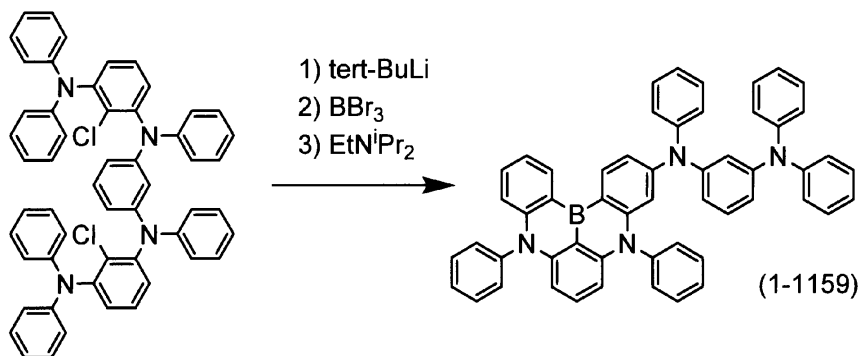
30

【0554】

式（1-422）で表される化合物（0.6 g）のシリカゲルカラムクロマト精製において、当該誘導体を含むフラクションを分取した。更に還流したヘプタンで洗浄後、クロロベンゼン/酢酸エチルから再沈殿させることで、式（1-1159）で表される化合物（1.1 g）を得た。

40

【化365】



10

【0555】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): = 8.78 (d, 1H)、8.66 (d, 1H)、7.69 (t, 2H)、7.59 (t, 1H)、7.59 (t, 2H)、7.49 (m, 2H)、7.40 (d, 2H)、7.22 - 7.32 (m, 10H)、7.18 (t, 1H)、6.97 - 7.07 (m, 9H)、6.89 (d, 1H)、6.60 - 6.70 (m, 4H)、6.11 (s, 1H)、5.96 (m, 2H)。

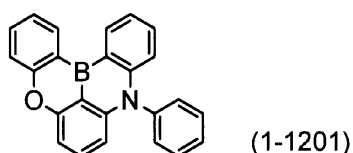
20

【0556】

合成例(36)

9-フェニル-9H-5-オキサ-9-アザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化366】

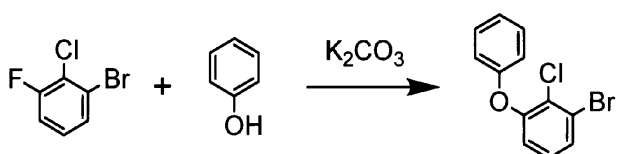


30

【0557】

窒素雰囲気下、1-ブロモ-2-クロロ-3-フルオロベンゼン(25.0g)、フェノール(12.3g)、炭酸カリウム(33.0g)およびNMP(150ml)の入ったフラスコを180℃で4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧除去した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:トルエン/ヘプタン=1/1(容積比))で精製し、1-ブロモ-2-クロロ-3-フェノキシベンゼン(32.0g)を得た。

【化367】



40

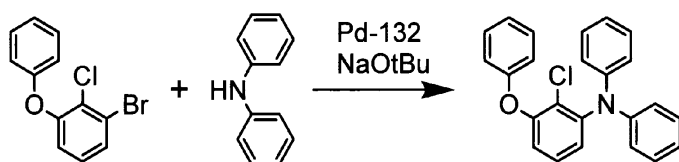
【0558】

窒素雰囲気下、ジフェニルアミン(21.0g)、1-ブロモ-2-クロロ-3-フェノキシベンゼン(32.0g)、Pd-132(ジョンソンマッセイ)(0.4g)、NaOtBu(16.0g)およびキシレン(200ml)の入ったフラスコを80℃で4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=2/8(容積比))で精製し、更にヘプタンから再沈殿させ、2-クロロ-3-フェノキシ-N

50

, N - ジフェニルアニリン (3 5 . 0 g) を得た。

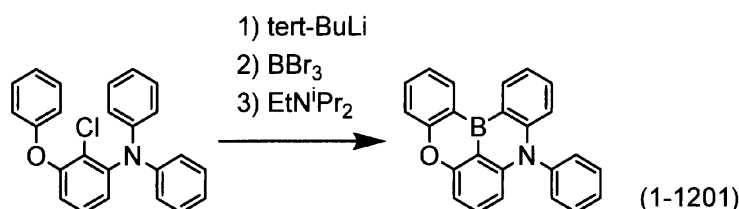
【化 3 6 8】



【 0 5 5 9】

2 - クロロ - 3 - フェノキシ - N , N - ジフェニルアニリン (1 6 . 0 g) および tert - ブチルベンゼン (1 5 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、 - 3 0 で、
1 . 7 M の tert - ブチルリチウムペンタン溶液 (2 6 . 5 m l) を加えた。滴下終了後、1 5 まで昇温して 2 時間攪拌し、再び - 3 0 まで冷却して三臭化ホウ素 (4 . 9 m l) を加えた。次いで、減圧しながら 6 0 まで昇温して tert - ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。その後、0 まで冷却して N , N - ジイソプロピルエチルアミン (1 5 . 0 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 2 0 まで昇温して 1 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン混合溶媒) で精製した。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。更に活性炭カラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン) で精製し、式 (1 - 1 2 0 1) で表される化合物 (0 . 8 g) を得た。

【化 3 6 9】



【 0 5 6 0】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

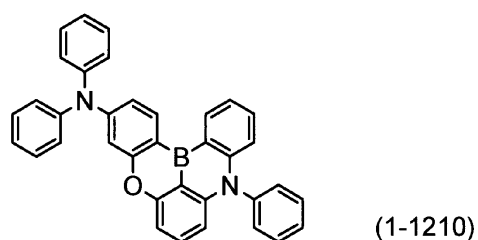
$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : δ = 8 . 9 2 (d , 1 H) , 8 . 7 8 (d , 1 H) , 7 . 7 0 (t , 2 H) , 7 . 6 6 (t , 1 H) , 7 . 6 1 (t , 1 H) , 7 . 5 3 (m , 2 H) , 7 . 4 7 (t , 1 H) , 7 . 3 7 (m , 3 H) , 7 . 2 7 (t , 1 H) , 7 . 1 1 (d , 1 H) , 6 . 8 0 (d , 1 H) , 6 . 3 1 (d , 1 H) .

【 0 5 6 1】

合成例 (3 7)

N , N , 9 - トリフェニル - 9 H - 5 - オキサ - 9 - アザ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセン - 3 - アミンの合成

【化 3 7 0】

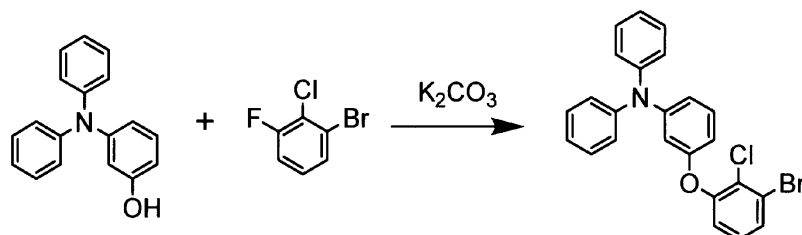


【 0 5 6 2】

窒素雰囲気下、1 - ブロモ - 2 - クロロ - 3 - フルオロベンゼン (2 0 . 0 g) 、 3 - (ジフェニルアミノ) フェノール (2 7 . 4 g) 、 炭酸カリウム (2 6 . 4 g) および N

MP (150 ml) の入ったフラスコを 180 で 6 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、NMP を減圧留去した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 2/1 (容積比)) で精製し、3 - (3 - ブロモ - 2 - クロロフェノキシ) - N, N' - ジフェニルアニリン (31.6 g) を得た。

【化 371】

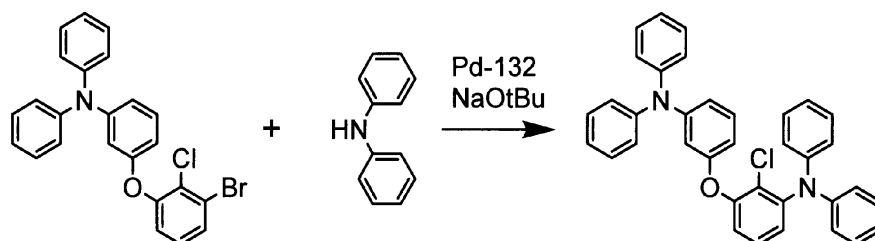


10

【0563】

窒素雰囲気下、ジフェニルアミン (13.0 g)、3 - (3 - ブロモ - 2 - クロロフェノキシ) - N, N' - ジフェニルアニリン (31.6 g)、Pd-132 (ジョンソンマッセイ) (0.5 g)、NaOtBu (10.1 g) および 1, 2, 4 - トリメチルベンゼン (150 ml) の入ったフラスコを還流温度で 1 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、吸引ろ過にて不溶性の塩を除去した。次いで、活性炭ショートパスカラム (展開液: トルエン) で精製し、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 1/6 (容積比)) で精製し、2 - クロロ - 3 - (3 - ジフェニルアミノ)フェノキシ - N, N - ジフェニルアニリン (26.3 g) を得た。

【化 372】



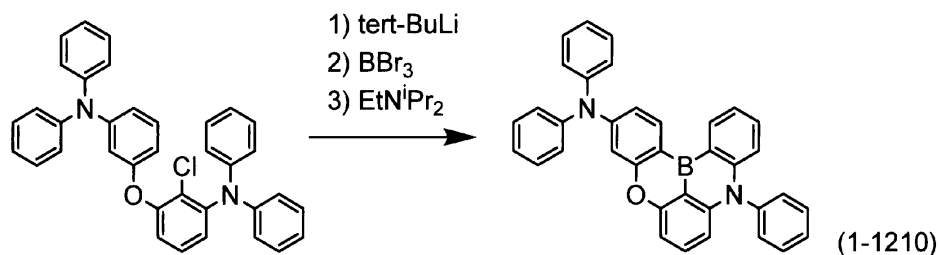
30

【0564】

2 - クロロ - 3 - (3 - ジフェニルアミノ)フェノキシ - N, N - ジフェニルアニリン (26.3 g) および tert - ブチルベンゼン (150 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、-30 で、1.6 M の tert - ブチルリチウムペンタン溶液 (31.4 ml) を加えた。滴下終了後、室温まで昇温して終夜で撹拌し、再び -30 まで冷却して三臭化ホウ素 (5.4 ml) を加えた。次いで、減圧しながら 60 まで昇温して tert - ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。その後、0 まで冷却して N, N - ジイソプロピルエチルアミン (17.0 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120 まで昇温して 5.5 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン) で精製し、更にトルエンから再結晶させ、式 (1-1210) で表される化合物 (0.6 g) を得た。

40

【化373】



【0565】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (d, 1H)、8.57 (d, 1H)、7.70 (t, 2H)、7.61 (t, 1H)、7.44 (m, 2H)、7.37 (t, 6H)、7.12 - 7.30 (m, 7H)、7.03 (m, 2H)、6.92 (d, 1H)、6.76 (d, 1H)、6.26 (d, 1H)。

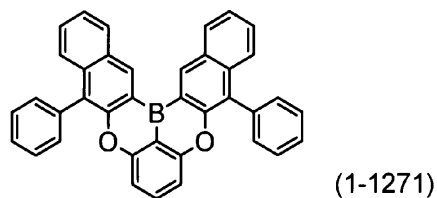
【0566】

合成例(38)

5,11-ジフェニル-6,10-ジオキサ-16b-ボラアントラ[3,2,1-de]テトラセンの合成

【化374】

20

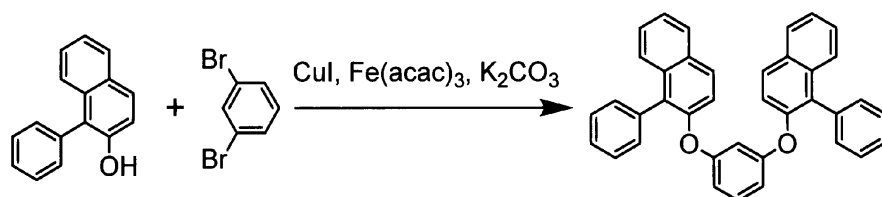


【0567】

Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10598-10601に記載されている方法で合成した1-フェニルナフタレン-2-オール(20.0g)、1,3-ジブロモベンゼン(9.7g)および炭酸カリウム(23.0g)のNMP(100ml)溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅(I)(0.8g)および鉄(III)アセチルアセトナート(3.0g)を加え、150℃まで昇温して6時間撹拌した。反応液を室温まで冷却し、アンモニア水を加えることで析出した塩を、セライトを敷いた桐山ロートを用いた吸引ろ過にて除去した。ろ液に酢酸エチルを加えて分液した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/7)で精製することで、1,3-ビス((1-フェニルナフタレン-2-イル)オキシ)ベンゼン(12.0g)を得た。

30

【化375】



40

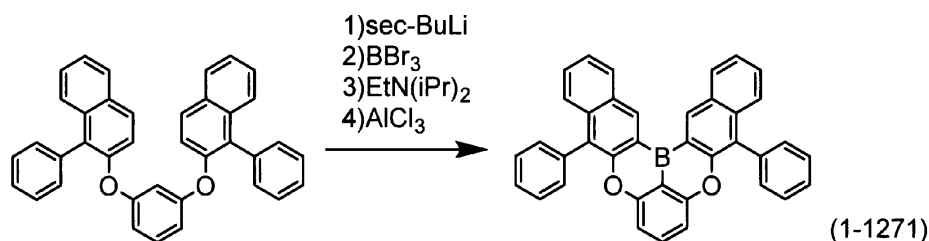
【0568】

1,3-ビス((1-フェニルナフタレン-2-イル)オキシ)ベンゼン(12.0g)およびオルトキシレン(100ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、2.6Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(24.5ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して2時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。

50

まで冷却して三臭化ホウ素 (4 . 9 m l) を加え、室温まで昇温して 0 . 5 時間攪拌した。その後、再び 0 まで冷却して N , N - ジイソプロピルエチルアミン (8 . 1 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 2 0 まで昇温して 3 時間加熱攪拌した。更に反応を促進させる為に塩化アルミニウム (6 . 2 g) を加え、1 3 0 で 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液を加えて生じた懸濁液をそのまま分液した。次いで、有機層にヘプタンを加えることで生じた固体を吸引る過にて採取した。得られた固体を還流させた酢酸エチル、トルエン、クロロベンゼンの順に洗浄して、式 (1 - 1 2 7 1) で表される化合物 (5 . 3 g) を得た。

【化 3 7 6】



10

【 0 5 6 9 】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : = 9 . 5 6 (s , 2 H) , 8 . 2 8 (d , 2 H) , 7 . 7 4 (m , 2 H) , 7 . 5 0 - 7 . 6 6 (m , 1 5 H) , 6 . 9 0 (d , 2 H) .

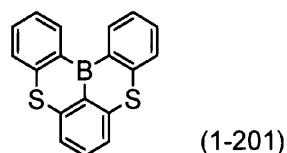
20

【 0 5 7 0 】

合成例 (3 9)

5 , 9 - ジチア - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセンの合成

【化 3 7 7】



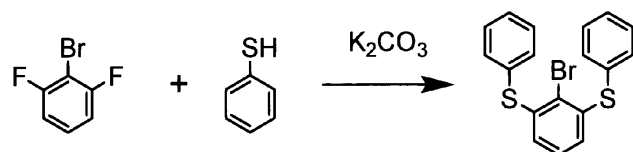
30

【 0 5 7 1 】

窒素雰囲気下、2 - ブロモ - 1 , 3 - ジフルオロベンゼン (2 3 . 6 g) 、ベンゼンチオール (2 7 . 2 g) 、炭酸カリウム (6 7 . 0 g) および NMP (1 5 0 m l) の溶液を、1 8 0 に加熱して 1 2 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、NMP を減圧留去した後、水および酢酸エチルを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 9 (容積比)) で精製した。得られた粗精製品をトルエンに溶かし、ヘプタンを加えて再沈殿させることで、(2 - ブロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (フェニルサルファン) (9 . 5 g) を得た。

【化 3 7 8】

40



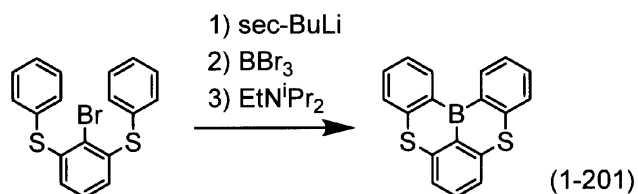
【 0 5 7 2 】

窒素雰囲気下、(2 - ブロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (フェニルサルファン) (9 . 5 g) およびキシレン (1 0 0 m l) の入ったフラスコを - 4 0 まで冷却し、1 . 0 M の s e c - ブチリチウムシクロヘキサン溶液 (2 6 . 7 m l) を滴下した。滴下終了

50

後、約 60 °C まで昇温してキシレンより低沸点の成分を減圧留去し、再び -40 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (2.9 ml) を加えた。室温まで昇温して 0.5 時間攪拌した後、0 °C まで冷却して N,N-ジイソプロピルエチルアミン (8.9 ml) を添加し、120 °C まで昇温して 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、氷浴で冷却した酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加えて分液した。溶媒を減圧留去して得られた油状物質にヘプタンを加えることで再沈殿させ、得られた固体を還流させた酢酸エチルで洗浄することで、式 (1-201) で表される化合物 (4.6 g) を得た。

【化 379】



10

【0573】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.54 - 7.62 (m, 4H), 7.50 (t, 1H), 7.43 (t, 2H).

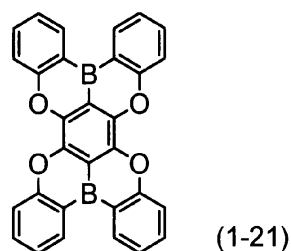
20

【0574】

合成例 (40)

9, 10, 19, 20-テトラオキサ-4b, 14b-ジボラジナフト[1, 2, 3-fg: 1', 2', 3'-qr]ペンタセンの合成

【化 380】



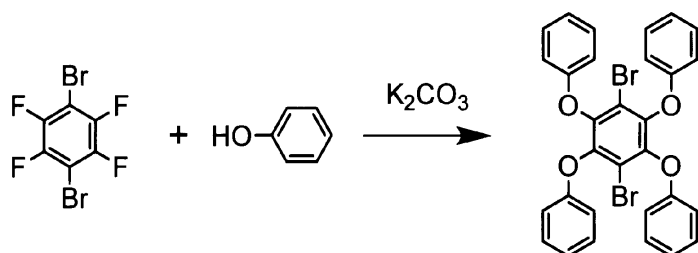
30

【0575】

窒素雰囲気下、1, 4-ジブromo-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン (6.24 g)、フェノール (9.53 g)、炭酸カリウム (14.0 g) および NMP (20 ml) の入ったフラスコを 140 °C で 18 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、飽和食塩水およびトルエンを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム (展開液: トルエン) で精製した。溶媒を減圧留去して、粗精製物をメタノールを用いて洗浄することで 1, 4-ジブromo-2, 3, 5, 6-テトラフェノキシベンゼン (9.64 g) を得た。

40

【化 3 8 1】



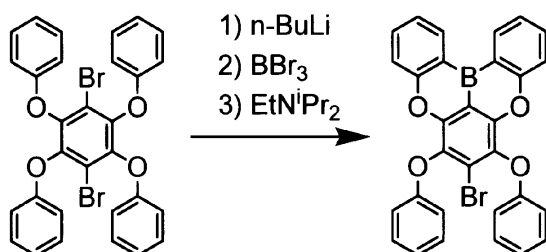
10

【0 5 7 6】

1,4-ジブロモ-2,3,5,6-テトラフェノキシベンゼン(0.604 g)のt-ブチルベンゼン(3.0 ml)溶液に、窒素雰囲気下、0 で、1.6 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(0.610 ml)を加えた。1時間攪拌した後、室温まで昇温し、t-ブチルベンゼン(4.0 ml)を加えた。-50 まで冷却して三臭化ホウ素(0.105 ml)を加え、30分間攪拌した。0 まで昇温して30分間攪拌した後、60 まで昇温して10時間攪拌した。その後、0 まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.350 ml)を加え、還流温度で17時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過した。溶媒を減圧留去した後、ヘキサンで洗浄することで、淡橙色個体として、7-ブロモ-6,8-ジフェノキシ-

20

【化 3 8 2】



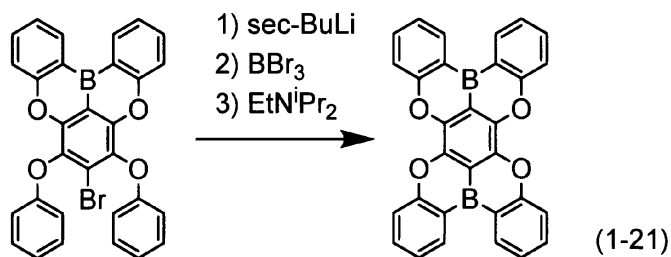
30

【0 5 7 7】

7-ブロモ-6,8-ジフェノキシ-5,9-ジオキサ-1,3-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン(0.103 g)のt-ブチルベンゼン(2.5 ml)溶液に、窒素雰囲気下、-50 で、1.1 Mのsec-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.98 ml)を加えた。30分間攪拌した後、0 まで昇温して2時間攪拌した。再度-50 まで冷却して三臭化ホウ素(0.220 ml)を加え、室温まで昇温して30分間攪拌した。その後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(65.9 μl)を加え、還流温度で11時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、セライト敷いたガラスフィルターで吸引ろ過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ヘキサンとクロロホルムを用いて洗浄することにより、橙色固体として式(1-21)で表される化合物(4.10 mg)を得た。

40

【化383】



【0578】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H NMR (ppm in CDCl₃); 8.80 (dd, J = 1.6, 7.8 Hz, 4H)、7.83 (ddd, J = 1.6, 6.0, 8.4 Hz, 4H)、7.81 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 4H)、7.46 (ddd, J = 2.0, 6.0, 7.8 Hz, 4H)。

LRMS (EI+) m/z 462 (M⁺)

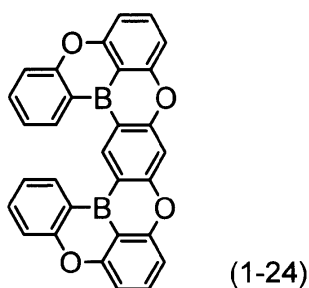
【0579】

合成例(41)及び(42)

19b, 20b - ジボラ - 5, 9, 11, 15 - テトラオキサジナフト [3, 2, 1 - de : 1', 2', 3' - jk] ペンタセンの合成

20

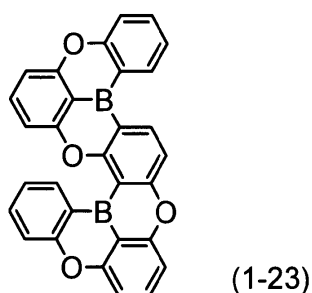
【化384】



30

4b, 13b - ジボラ - 5, 9, 16, 20 - テトラオキサジナフト [3, 2, 1 - de : 3', 2', 1' - pq] ペンタフェンの合成

【化385】



40

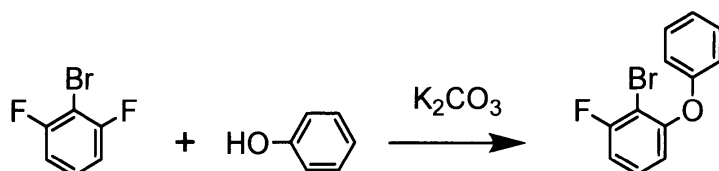
【0580】

フェノール (12.3 g, 0.130 mol)、炭酸カリウム (18.0 g, 0.130 mol) および N - メチルピロリドン (NMP、250 mL) に、窒素雰囲気下、室温で 1 - ブロモ - 2, 6 - ジフルオロベンゼン (25.2 g, 0.130 mol) を添加し、120 で 160 時間加熱撹拌した。その後、NMP を減圧留去した後、トルエンを加えた。シリカゲルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去することで 2 - ブロモ - 1 - フルオロ - 3 - フェノキシベンゼンを淡赤色の液体として得た (26.4 g、

50

収率 76%)。

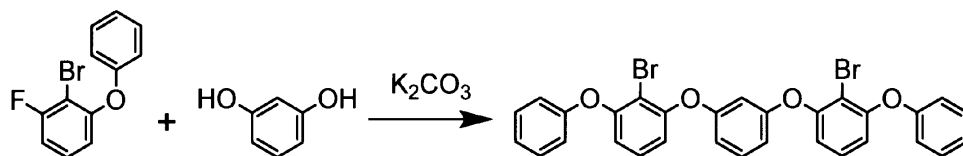
【化 386】



【0581】

レゾルシノール (14.4 g、14.4 mmol)、炭酸カリウム (3.97 g、28.7 mmol) および NMP (57.4 mL) に、窒素雰囲気下、室温で 2-ブロモ-1-フルオロ-3-フェノキシベンゼン (7.67 g、28.7 mmol) を添加し、150 で 160 時間加熱撹拌した後、160 で 22 時間加熱撹拌した。その後、NMP を減圧留去した後、トルエンを加えた。フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。トルエンを用いて再結晶することで、白色固体として 1,3-ビス(2-ブロモ-3-フェノキシフェノキシ)ベンゼンを得た (5.35 g、収率 62%)。

【化 387】



【0582】

1,3-ビス(2-ブロモ-3-フェノキシフェノキシ)ベンゼン (0.302 g、0.50 mmol) および tert-ブチルベンゼン (5.0 mL) に、窒素雰囲気下、-42 でブチルリチウムのヘキサン溶液 (0.688 mL、1.64 M、1.1 mmol) を添加した後、室温で 22 時間撹拌した。-42 で三臭化ホウ素 (0.142 mL、1.5 mmol) を加え、50 で 3 時間撹拌した。70 で 17 時間撹拌した後、減圧下、0 で反応溶液の 10% を留去した。N,N-ジイソプロピルエチルアミン (0.348 mL、2.0 mmol) を 0 で添加し、150 で 20 時間加熱撹拌した後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ジクロロメタンおよびアセトニトリルを用いて洗浄することで白色固体を得た。次いで、酢酸エチルを用いて再結晶することで白色固体として式 (1-24) で表される化合物を得た (19.2 mg、収率 8.3%)。更に、ろ液の溶媒を減圧留去することで淡黄色の固体として式 (1-24) で表される化合物と式 (1-23) で表される化合物を 1:5 の混合物として得た (30.8 mg、収率 13%)。これらの結果より、式 (1-24) で表される化合物の収率は 11% (24.3 mg)、式 (1-23) で表される化合物の収率は 11% (25.7 mg) と算出される。

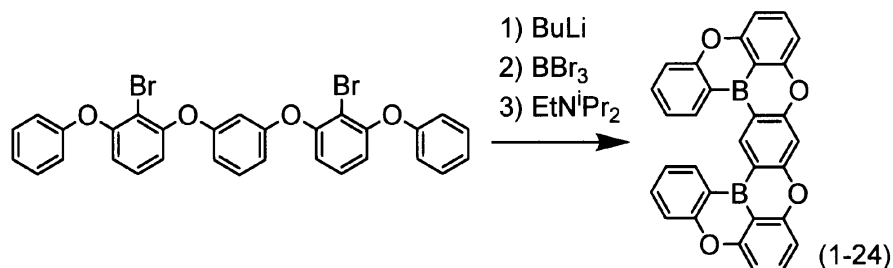
10

20

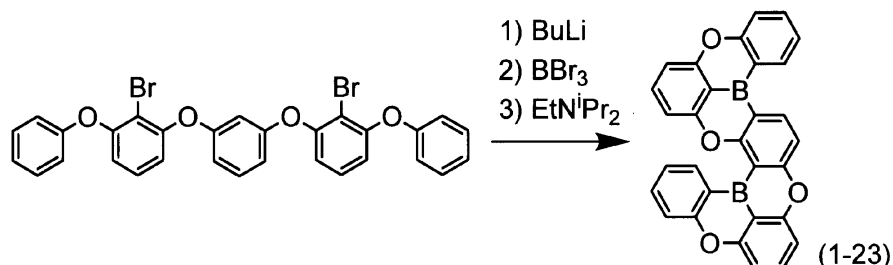
30

40

【化388】



10



【0583】

NMR測定により式(1-24)で表される化合物の構造を確認した。

20

¹H NMR (ppm in CDCl₃); 10.13 (s, 1H), 8.92 (dd, J = 1.6, 8.0 Hz, 2H), 7.82 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.78 (ddd, J = 1.6, 6.8, 8.0 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.51-7.54 (m, 4H), 6.98 (s, 1H).

LRMS(EI+) m/z 462 (M⁺)

【0584】

NMR測定により式(1-23)で表される化合物の構造を確認した。

¹H NMR (ppm in DMSO-d₆); 8.92 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.77 (dd, J = 1.6, 7.6 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.93 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.81 (ddd, J = 1.6, 7.2, 8.4 Hz, 1H), 7.67 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.58-7.63 (m, 2H), 7.47-7.50 (m, 3H), 7.35 (dd, J = 1.6, 8.4 Hz, 1H), 7.31 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 8.0 Hz, 2H).

30

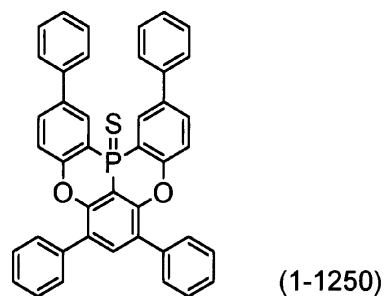
LRMS(EI+) m/z 462 (M⁺)

【0585】

合成例(43)

2,6,8,12-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化389】



40

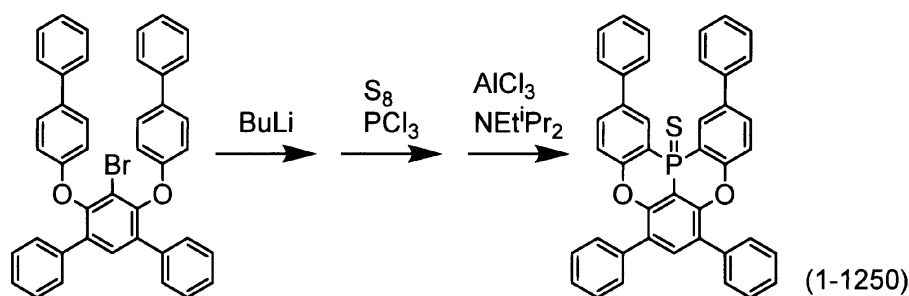
【0586】

まず、4',6'-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)-5'-プロモモ-1,1':3',1''-ターフェニル(12.9g、20.0mmol)およびベンゼン(36mL)に、窒素雰囲気下、0℃でブチルリチウムのヘキサン溶液(12.2m

50

L、1.64 M、20.0 mmol)を添加し、室温で1時間攪拌した。0 で三塩化リン(1.90 mL、22.0 mmol)を加えて80 で1時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、硫黄(0.770 g、24.0 mmol)およびo-ジクロロベンゼン(60 mL)を添加し、80 で1時間攪拌した。-70 で三塩化アルミニウム(18.6 g、0.140 mol)および0 でN,N-ジイソプロピルエチルアミン(8.20 mL、48.0 mmol)を添加し、100 で16時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(31.4 g、0.280 mol)のジクロロメタン(300 mL)溶液に加えた。次いでセライト敷いたガラスフィルターを用いて吸引濾過し、濾液の溶媒を減圧下に留去した。トルエンに溶かして、シリカゲルを敷いたガラスフィルターを用いて吸引濾過した後、濾液の溶媒を減圧留去した。ジクロロメタンに溶かして水を加えた後、ジクロロメタン層を分けて水層をジクロロメタンで抽出した。溶媒を減圧留去して粗生成物をヘキサン、メタノール、アセトニトリル、酢酸エチルを用いて洗浄することで白色固体として式(1-1250)で表される化合物(0.723 g)を得た。

【化390】



【0587】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3); 7.33 (dd, $J_{\text{HP}} = 6.2$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.38-7.55 (m, 12H), 7.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.63 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.71 (s, 1H), 7.74 (dd, $J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.41 (dd, $J_{\text{HP}} = 13.4$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 2H).

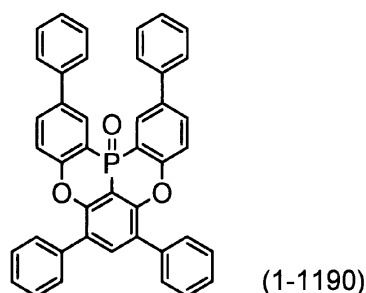
^{13}C NMR (ppm in CDCl_3); 103.2 (d, $J_{\text{CP}} = 81.9$ Hz), 119.9 (d, $J_{\text{CP}} = 81.4$ Hz, 2C), 120.3 (2C), 126.9 (2C), 127.0 (4C), 127.3 (d, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, 2C), 127.8 (2C), 128.0 (2C), 128.4 (4C), 129.1 (4C), 129.6 (4C), 131.7 (2C), 135.9, 136.0 (2C), 138.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, 2C), 139.3 (2C), 151.8 (2C), 155.2 (2C).

【0588】

合成例(44)

2,6,8,12-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化391】



【0589】

上記式(1-1250)で表わされる化合物(0.633 g、1.01 mmol)およ

10

20

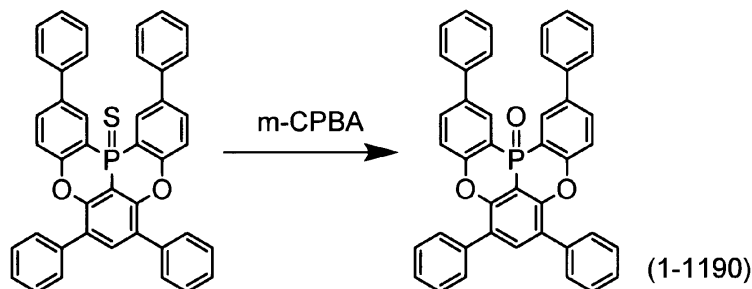
30

40

50

びジクロロメタン (100 mL) に、0 で m-クロロ過安息香酸 (0.247 g、77 w%、1.10 mmol) を添加して室温で撹拌した。6 時間後、0 で m-クロロ過安息香酸 (44.9 mg、77 w%、0.200 mmol) を添加して室温で撹拌した。14 時間後、亜硫酸ナトリウム飽和溶液 (10.0 mL) を添加して室温で撹拌した。濾過により不溶物を取り除き、ジクロロメタン層を分けた後、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を合わせて濃縮した後、ジクロロメタンおよび酢酸エチルを展開溶媒として用いてシリカゲルショートパスカラムを行い、濾液の溶媒を減圧下に留去した。得られた粗生成物をメタノールを用いて洗浄することで、白色固体として式 (1-1190) で表される化合物 (0.580 g) を得た。

【化 3 9 2】



【0 5 9 0】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3); 7.37-7.56 (m, 14H), 7.62 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.69 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.79 (s, 1H), 7.80 (dd, $J = 2.3, 8.7$ Hz, 2H), 8.44 (dd, $J = 2.3$ Hz, 2H).

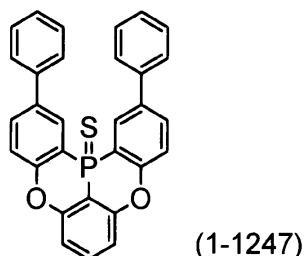
^{13}C NMR (ppm in CDCl_3); 104.0 (d, $J_{\text{CP}} = 97.3$ Hz), 117.6 (d, $J_{\text{CP}} = 116.6$ Hz, 2C), 120.4 (2C), 126.3 (2C), 127.0 (4C), 127.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, 2C), 127.7 (2C), 127.9 (2C), 128.4 (4C), 129.0 (4C), 129.6 (4C), 132.4 (2C), 136.0, 136.7 (2C), 138.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, 2C), 139.3 (2C), 152.1 (2C), 156.7 (2C).

【0 5 9 1】

合成例 (45)

2, 12 - ジフェニル - 5, 9 - ジオキサ - 13 b - チオホスファナフト [3, 2, 1 - de] アントラセンの合成

【化 3 9 3】



【0 5 9 2】

まず、1, 3 - ビス ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イルオキシ) ベンゼン (6.22 g、15.0 mmol) およびベンゼン (120 mL) に、窒素雰囲気下、0 でブチルリチウムのヘキサン溶液 (11.0 mL、1.64 M、18.0 mmol) を添加し、70 で 18 時間撹拌した。0 で三塩化リン (1.76 mL、22.5 mmol) を加えて 80 で 2 時間撹拌した。溶媒を減圧下留去した後、硫黄 (0.866 g、27.0 mmol) および o - ジクロロベンゼン (60 mL) を添加し、80 で 1 時間撹拌した。95 で三塩化アルミニウム (14.0 g、105 mmol) および 0 で N, N -

10

20

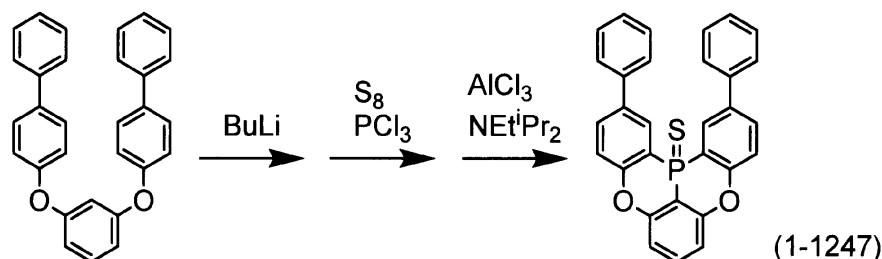
30

40

50

ジイソプロピルエチルアミン (6 . 1 8 m L 、 3 6 . 0 m m o l) を添加し、 8 0 ° で 1 6 時間撹拌した。室温まで冷却した後、反応混合液を 1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (2 3 . 6 g 、 2 1 0 m m o l) のジクロロメタン (3 0 0 m l) 溶液に加えた。次いでセライト敷いたガラスフィルターを用いて吸引濾過し、シリカゲルショートパスカラム (展開液 : ジクロロメタン) で精製した。溶媒を減圧留去して粗生成物をメタノールおよびトルエンを用いて洗浄することで白色固体として式 (1 - 1 2 4 7) で表される化合物 (1 . 3 1 g) を得た。

【化 3 9 4】



【 0 5 9 3 】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3) ; 7.17 (dd, $J_{\text{HP}} = 4.1$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.41 (tt, $J = 1.4, 7.3$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J_{\text{HP}} = 2.3$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.49 (dd, $J = 7.3, 8.0$ Hz, 4H), 7.57 (t, $J = 8.2$ Hz 1H), 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.78 (dd, $J = 2.3, 8.7$ Hz, 2H), 8.39 (dd $J = 2.3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, 2H).

20

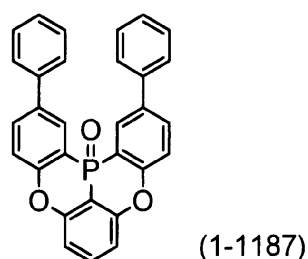
^{13}C NMR (ppm in CDCl_3) ; 102.4 (d, $J_{\text{CP}} = 82.4$ Hz), 112.9 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, 2C), 120.1 (d, $J_{\text{CP}} = 92$ Hz, 2C), 120.3 (d, $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz 2C), 127.0 (4C), 127.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 127.9 (2C), 129.1 (4C), 131.7 ($J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 2C), 133.3, 138.5 ($J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2C), 139.3 (2C), 155.1 ($J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, 2C), 156.2 (2C).

【 0 5 9 4 】

合成例 (4 6)

2 , 1 2 - ジフェニル - 5 , 9 - ジオキサ - 1 3 b - オキソホスファナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセンの合成

【化 3 9 5】



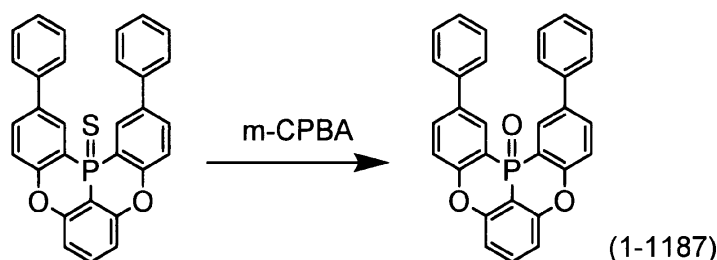
【 0 5 9 5 】

式 (1 - 1 2 4 7) で表される化合物 (2 . 4 5 g 、 5 . 1 7 m m o l) およびジクロロメタン (5 0 0 m L) に、 0 ° で m - クロロ過安息香酸 (1 . 1 6 g 、 7 7 w t % 、 5 . 1 6 m m o l) を添加して室温で撹拌した。5時間後、 0 ° で m - クロロ過安息香酸 (0 . 3 5 0 g 、 7 7 w t % 、 1 . 5 6 m m o l) を添加して室温で撹拌した。16時間後、亜硫酸ナトリウム飽和溶液 (2 0 . 0 m l) を添加して室温で撹拌した。ジクロロメタン層を分けた後、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を合わせて濃縮した後、ジクロロメタンおよびジクロロメタン / 酢酸エチル = 1 (容積比) を展開溶媒として用

50

いてシリカゲルショートパスカラムで精製した。得られた濾液を減圧下留去して、白色固体として式(1-1187)で表される化合物(2.32g)を得た。

【化396】



10

【0596】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3); 7.20 (dd, $J_{\text{HP}} = 4.1$ Hz, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.41 (tt, $J = 1.4, 7.4$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.62 (dd, $J = 1.4, 7.5$ Hz, 4H), 7.64 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.83 (dd, $J = 2.2, 8.7$ Hz, 2H), 8.41 (dd, $J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (ppm in CDCl_3); 103.6 (d, $J_{\text{CP}} = 97.8$ Hz), 112.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, 2C), 118.0 (d, $J_{\text{CP}} = 116.0$ Hz, 2C), 120.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, 2C), 127.1 (4C), 127.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 128.0 (2C), 129.2 (4C), 132.6 (2C), 134.3, 138.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, 2C), 139.5 (2C), 156.8 (2C), 156.8 (d, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, 2C)

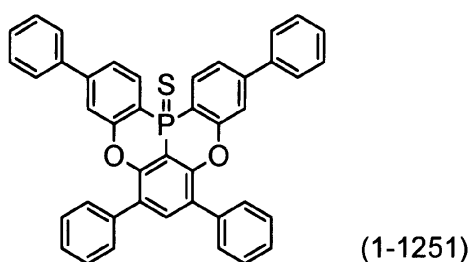
20

【0597】

合成例(47)

3, 6, 8, 11-テトラフェニル-5, 9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3, 2, 1-de]アントラセンの合成

【化397】



30

【0598】

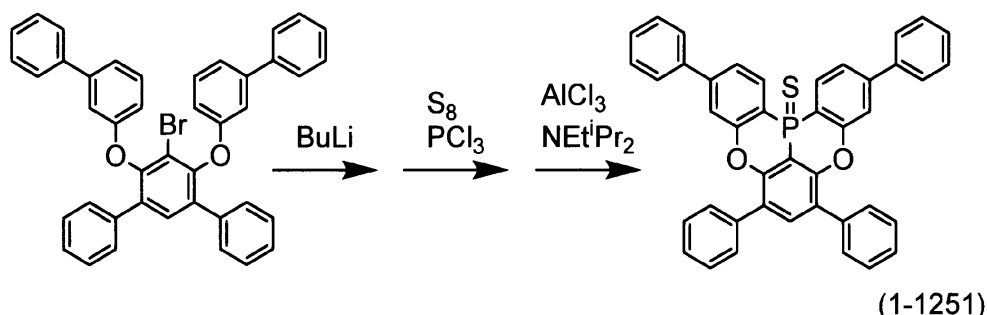
まず、4', 6'-ビス([1, 1'-ビフェニル-3-イルオキシ]) - 5'-ブromo-1, 1'; 3', 1''-テルフェニル(12.9g, 20.0mmol)およびベンゼン(70mL)に、窒素雰囲気下、0℃でブチルリチウムのヘキサン溶液(12.2mL, 1.64M, 20.0mmol)を添加し、2時間攪拌した。0℃で三塩化リン(1.92mL, 22.0mmol)を加えて80℃で1時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、硫黄(0.769g, 24.0mmol)およびo-ジクロロベンゼン(60mL)を添加し、80℃で1時間攪拌した。-95℃で三塩化アルミニウム(18.7g, 140mmol)および0℃でN,N-ジイソプロピルエチルアミン(8.20mL, 48.0mmol)を添加し、100℃で16時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(31.4g, 280mmol)のジクロロメタン(300mL)溶液に加えた。次いでセライト敷いたガラスフィルターを用いて吸引濾過し、濾液を減圧下に濃縮した後、トルエンを用いて希釈し、不溶物を濾過により除

40

50

去した。濾液の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム（展開液：ジクロロメタン）で精製した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム（展開液：トルエン）で精製した。溶媒を減圧留去して粗生成物をアセトニトリルおよびヘキサンを用いて洗浄することで白色固体として式（1-1251）で表される化合物（1.22 g）を得た。

【化398】



10

【0599】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3); 7.40-7.50 (m, 10H), 7.52 (dd, $J = 7.2$ Hz, 7.6 Hz, 4H), 7.59 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.63 (ddd, $J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 8.0 Hz, 2H), 7.67-7.70 (m, 5H), 8.26 (dd, $J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 2H).

20

^{13}C NMR (ppm in CDCl_3); 103.5 (d, $J_{\text{CP}} = 80.5$ Hz), 117.9 (d, $J_{\text{CP}} = 93.9$ Hz, 2C), 118.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 124.2 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2C), 126.9 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 127.3 (4C), 127.7 (2C), 128.4 (4C), 128.6 (2C), 129.0 (4C), 129.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 129.6 (4C), 135.9, 136.1 (2C), 139.0 (2C), 146.3 (2C), 151.7 (2C), 156.1 (2C).

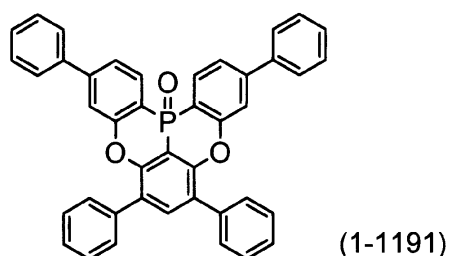
【0600】

合成例(48)

3,6,8,11-テトラフェニル-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

30

【化399】



【0601】

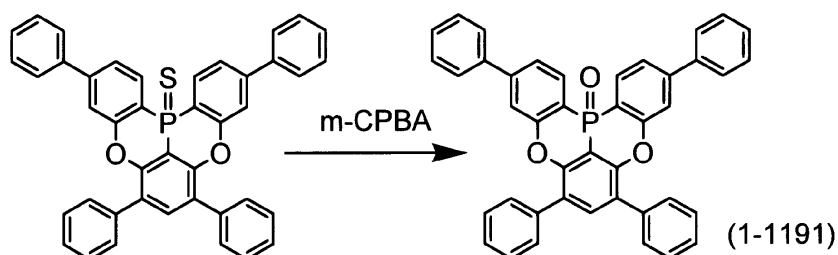
上記式（1-1251）で表わされる化合物（1.12 g、1.79 mmol）およびジクロロメタン（150 mL）に、0 で m-クロロ過安息香酸（0.404 g、77 w%、1.79 mmol）を添加して室温で攪拌した。5時間後、0 で m-クロロ過安息香酸（0.674 g、77 w%、0.391 mmol）を添加して室温で攪拌した。16時間後、亜硫酸ナトリウム飽和溶液（10 mL）および水（40 mL）を添加して室温で攪拌した。濾過により不溶物を取り除き、ジクロロメタン層を分けた後、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を合わせて濃縮した後、ジクロロメタンおよびジクロロメタン/酢酸エチル = 1（容積比）を展開溶媒として用いてシリカゲルショートパスカラムを行い、濾液の溶媒を減圧下に留去した。得られた粗生成物をメタノールを用いて洗浄することで、白色固体として式（1-1191）で表される化合物（1.04 g）を得

40

50

た。

【化400】



10

【0602】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H NMR (ppm in CDCl_3); 7.40-7.50 (m, 10H), 7.53 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 7.61 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.64 (dt, $J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 8.0 Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H), 7.77 (s, 1H), 8.32 (dd, $J_{\text{HP}} = 11.7$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (ppm in CDCl_3); 104.3 (d, $J_{\text{CP}} = 96.8$ Hz), 115.9 (d, $J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, 2C), 118.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 2C), 123.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, 2C), 126.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, 2C), 127.3 (4C), 127.7 (2C), 128.5 (4C), 128.6 (2C), 129.0 (4C), 129.6 (4C), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, 2C), 136.1, 136.7 (2C), 139.0 (2C), 146.9 (2C), 152.2 (2C), 157.7 (2C).

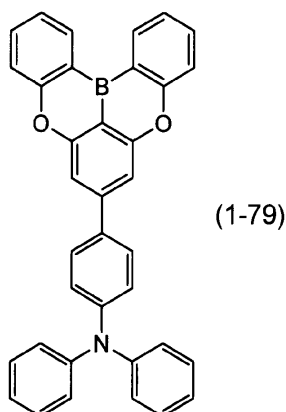
20

【0603】

合成例(49)

4-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-イル)-N,N-ジフェニルアニリンの合成

【化401】



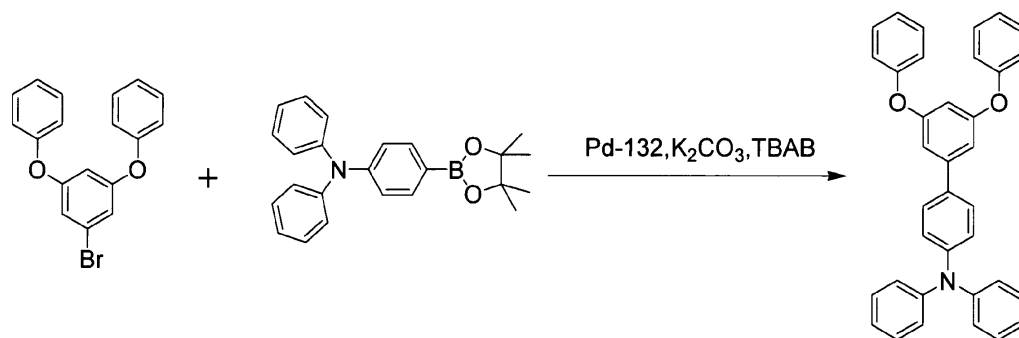
30

【0604】

窒素雰囲気下、((5-プロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン(5.0g)、N,N-ジフェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)アニリン(5.7g)、Pd-132(0.31g)、炭酸カリウム(4.1g)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)(0.24g)、トルエン(40ml)および水(5ml)の入ったフラスコを還流温度に加熱して4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、水およびトルエンを加えて分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラムを行った。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/2(容積比))で精製することで、3,5-ジフェノキシ-N,N-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン(7.2g)を得た。

40

【化402】



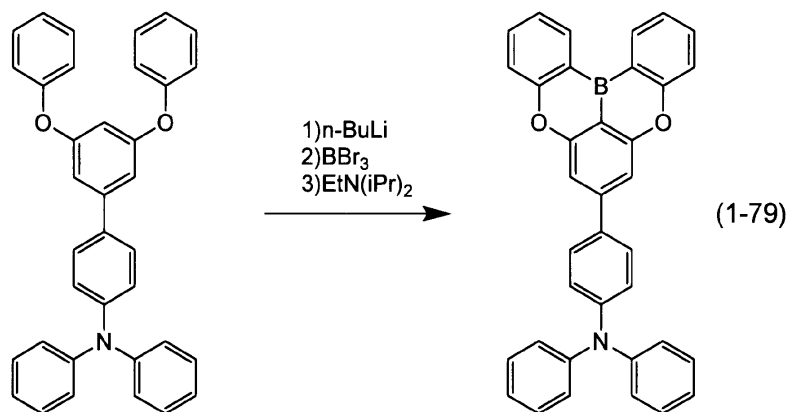
10

【0605】

3,5-ジフェノキシ-N,N-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン (7.2 g) およびキシレン (72 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.6 M の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (9.8 ml) を加えた。滴下終了後、70 まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-30 まで冷却して三臭化ホウ素 (1.6 ml) を加え、室温まで昇温して30分攪拌した。その後、再び0 まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン (5.0 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 で2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水およびトルエンを加えて分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラムを行った。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 1/4 (容積比)) で精製し、更にヘプタンで再沈殿させることで、式 (1-79) で表される化合物 (1.5 g) を得た。

20

【化403】



30

【0606】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.70 (dd, 2H), 7.72 (t, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.30 (t, 4H), 7.19 (m, 6H), 7.08 (t, 2H).

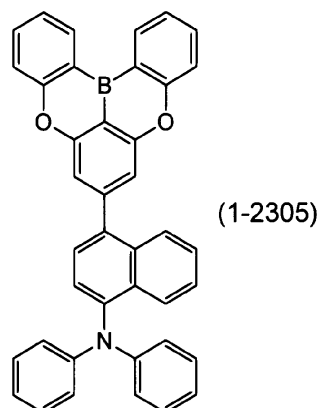
40

【0607】

合成例 (50)

4-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-イル)-N,N-ジフェニルナフタレン-1-アミンの合成

【化404】



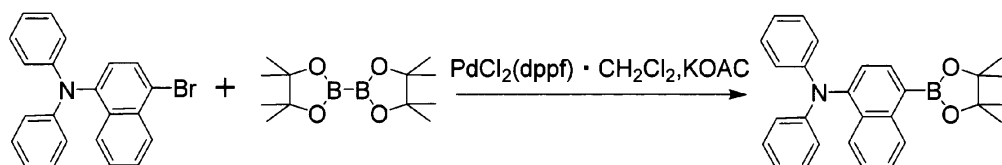
10

【0608】

窒素雰囲気下、4-ブロモ-N,N-ジフェニルナフタレン-1-アミン(30.0g)、ビスピナコラートジボロン(24.4g)、(1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II)(PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂)(2.0g)、酢酸カリウム(23.6g)およびシクロペンチルメチルエーテル(300ml)の入ったフラスコを還流温度に加熱して4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、水および酢酸エチルを加えて分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、活性炭ショートパスカラムを行った。更にヘプタンで再沈殿させることで、N,N-ジフェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン-1-アミン(33.0g)を得た。

20

【化405】



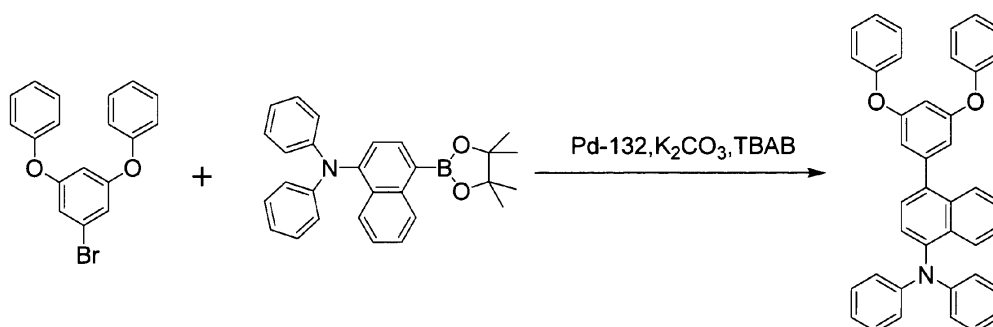
30

【0609】

窒素雰囲気下、((5-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジベンゼン(5.0g)、N,N-ジフェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン-1-アミン(7.4g)、Pd-132(0.31g)、炭酸カリウム(4.1g)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)(0.24g)、トルエン(40ml)および水(5ml)の入ったフラスコを還流温度に加熱して4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、水およびトルエンを加えて分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラムを行った。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/2(容積比))で精製することで、4-(3,5-ジフェノキシ)-N,N-ジフェニルナフタレン-1-アミン(7.7g)を得た。

40

【化406】



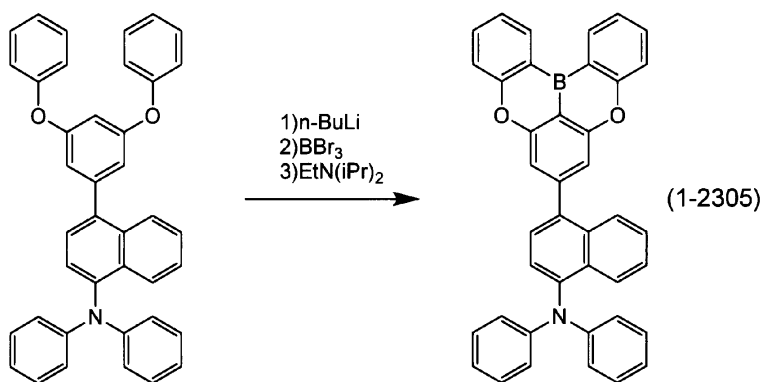
10

【0610】

4 - (3 , 5 - ジフェノキシ) - N , N - ジフェニルナフタレン - 1 - アミン (7 . 0 g) およびキシレン (1 0 5 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、1 . 6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (8 . 7 m l) を加えた。滴下終了後、7 0 °C まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 3 0 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (1 . 4 m l) を加え、室温まで昇温して30分攪拌した。その後、再び0 °C まで冷却してN , N - ジイソプロピルエチルアミン (5 . 3 m l) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、1 2 0 °C で2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水およびトルエンを加えて分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラムを行った。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 4 (容積比)) で精製し、更にメタノール溶液、次いでヘプタンで再沈殿させることで、式 (1 - 2 3 0 5) で表される化合物 (0 . 9 g) を得た。

20

【化407】



30

【0611】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : δ = 8 . 7 3 (d d , 2 H) 、 8 . 0 8 (m , 2 H) 、 7 . 7 3 (t , 2 H) 、 7 . 5 7 (d , 2 H) 、 7 . 5 4 (d , 1 H) 、 7 . 3 7 - 6 . 4 6 (m , 7 H) 、 7 . 2 4 (m , 4 H) 、 7 . 1 1 (d , 4 H) 、 6 . 9 7 (t , 2 H) .

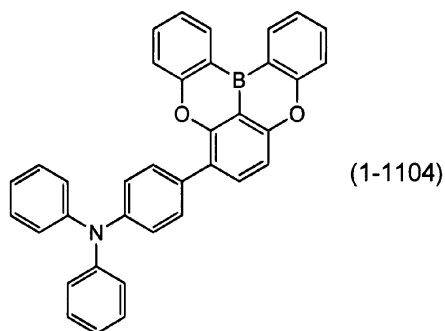
40

【0612】

合成例 (5 1)

4 - (5 , 9 - ジオキサ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - d e] アントラセン - 6 - イル) - N , N - ジフェニルアニリンの合成

【化408】

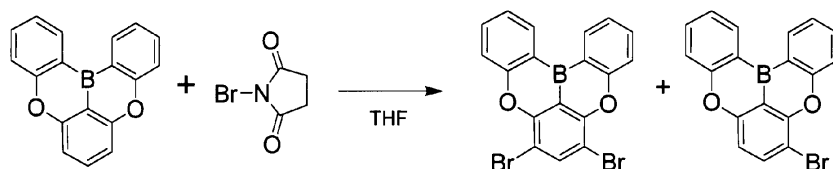


10

【0613】

窒素雰囲気下、5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン(9.0g)、N-ブロモスクシンイミド(6.5g)およびTHF(180ml)の入ったフラスコを室温で3時間撹拌した。反応液を室温まで冷却後、水を加えて塩分を溶解させ、吸引ろ過にて目的物を採取した。更にメタノールで洗浄することで、5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンのプロモ体およびジプロモ体の混合物(10.9g)を得た。

【化409】



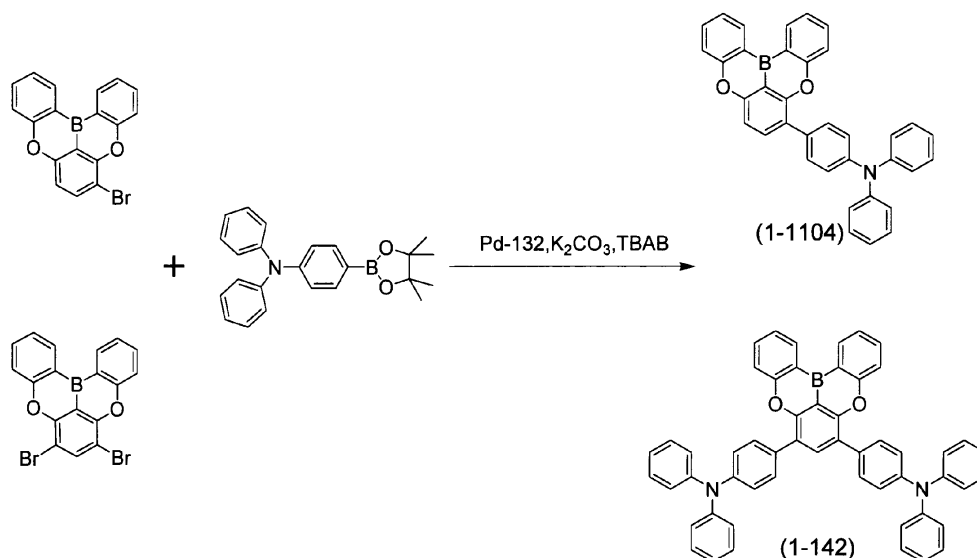
20

【0614】

窒素雰囲気下、5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン(2.0g)のプロモ体およびジプロモ体の混合物、N,N-ジフェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)アニリン(2.1g)、Pd-132(0.12g)、炭酸カリウム(1.6g)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)(0.09g)、トルエン(24ml)および水(4ml)の入ったフラスコを還流温度に加熱して5時間撹拌した。反応液を室温まで冷却後、水およびトルエンを加えて分液し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラムを行った。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/4(容積比))で精製し、更にトルエンから再結晶させることで、式(1-1104)で表される化合物(0.9g)を得た。

30

【化410】



10

【0615】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

20

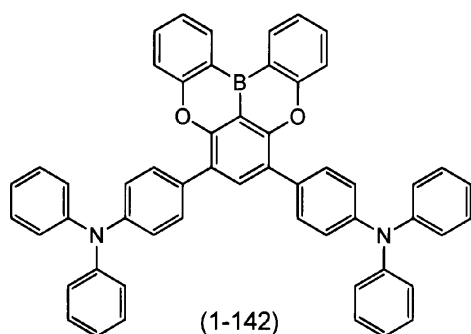
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.72 (m, 2H)、7.91 (d, 1H)、7.65 - 7.75 (m, 4H)、7.57 (d, 1H)、7.50 (d, 1H)、7.39 (m, 2H)、7.30 (m, 5H)、7.22 (m, 6H)、7.25 (t, 2H)。

【0616】

合成例(52)

4,4'-(5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-6,8-ジイル)ビス(N,N-ジフェニルアニリン)の合成

【化411】



30

40

【0617】

上記合成例(51)において、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/4(容積比))で精製し、当該化合物に該当するバンドを分取し、更にトルエンから再結晶させることで、式(1-142)で表される化合物(0.2g)を得た。

【0618】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.73 (d, 2H)、8.01 (s, 1H)、7.70 (m, 6H)、7.52 (d, 2H)、7.40 (t, 2H)、7.19 - 7.35 (m, 20H)、7.06 (t, 4H)。

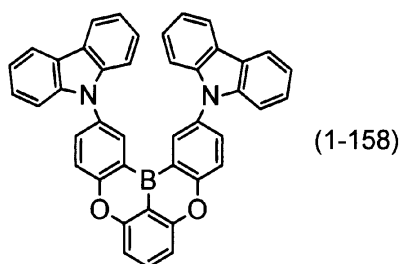
50

【0619】

合成例(53)

2,12-ジ(9H-カルバゾリル-9-イル)-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化412】



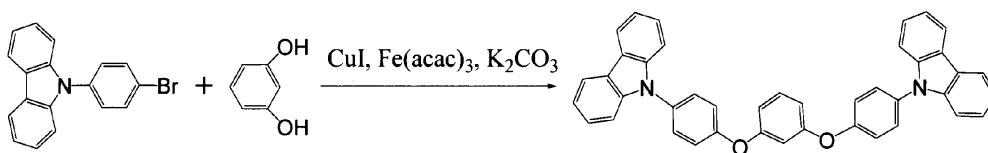
10

【0620】

窒素雰囲気下、9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾール(109.7g)、レゾルシノール(15.0g)、ヨウ化銅(2.6g)、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (57.7g)、炭酸カリウム(75.3g)、およびNMP(150ml)の入ったフラスコを、130で56時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルを加えた後、セライトを敷いた桐山オートろ過を行い、固形分を除去した。ろ液に水を加えて分液した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/10(容積比))で精製した。更にトルエン/ヘプタン混合溶媒から再結晶させることで、1,3-ビス(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェノキシ)ベンゼン(15.0g)を得た。

20

【化413】



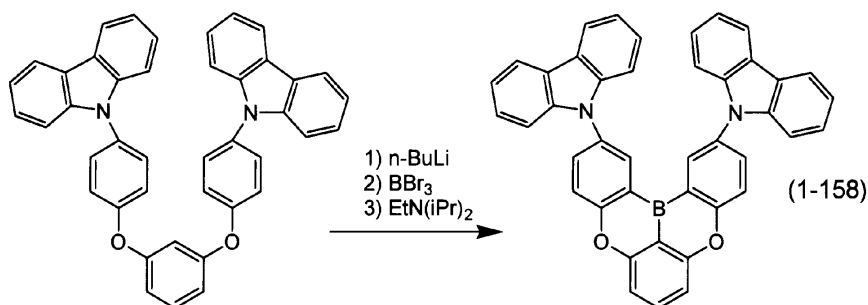
【0621】

1,3-ビス(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェノキシ)ベンゼン(13.5g)およびキシレン(105ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0で、1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(16.0ml)を加えた。滴下終了後、80まで昇温して4時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-60まで冷却して三臭化ホウ素(2.6ml)を加え、室温まで昇温して30分撹拌した。その後、再び0まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(7.9ml)を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120で3時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸カリウム水溶液およびヘプタンを加えて吸引ろ過を行った。得られた固体を水ついでソルミックスで洗浄し、クロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-158)で表される化合物(5.6g)を得た。

30

40

【化414】



10

【0622】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 (m, 2H), 8.06 (m, 4H), 7.92 (t, 1H), 7.89 (dd, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.38 (m, 6H), 7.20 (m, 8H).

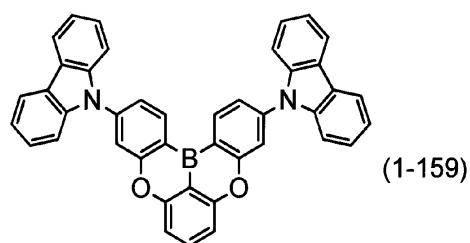
【0623】

合成例(54)

3,11-ジ(9H-カルバゾリル-9-イル)-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化415】

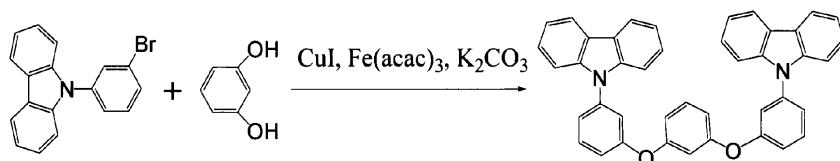


【0624】

窒素雰囲気下、9-(3-プロモフェニル)-9H-カルバゾール(131.7g)、レゾルシノール(15.0g)、ヨウ化銅(2.6g)、Fe(acac)₃(115.4g)、炭酸カリウム(75.3g)、およびNMP(350ml)の入ったフラスコを、130℃で30時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、水および酢酸エチルを加えた後、セライトを敷いた桐山ロートでろ過を行い、固形分を除去した。ろ液に水を加えて分液した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/10(容積比))で精製することで、1,3-ビス(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェノキシ)ベンゼン(11.6g)を得た。

30

【化416】



40

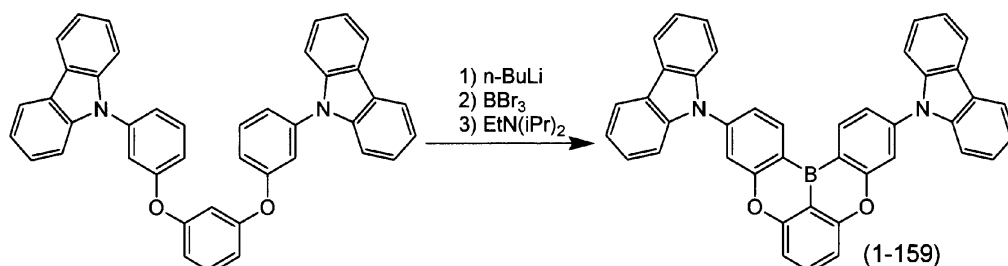
【0625】

1,3-ビス(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェノキシ)ベンゼン(11.6g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(13.5ml)を加えた。滴下終了後、80℃まで昇温して4時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-60℃ま

50

で冷却して三臭化ホウ素 (2.2 ml) を加え、室温まで昇温して30分攪拌した。その後、再び0℃まで冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン (6.8 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃で3時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸カリウム水溶液およびヘプタンを加えて吸引ろ過を行った。得られた固体を水ついでソルミックスで洗浄し、クロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-159)で表される化合物(3.0 g)を得た。

【化417】



10

【0626】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.96 (d, 2H), 8.19 (d, 4H), 7.87 (m, 3H), 7.70 (m, 6H), 7.49 (t, 4H), 7.36 (t, 4H), 7.33 (d, 2H).

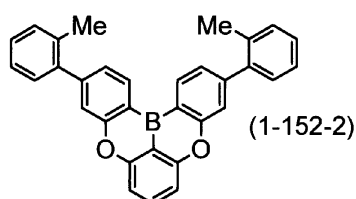
20

【0627】

合成例(55)

3,11-ジ-*o*-トリル-(5,9-ジオキサ-1,3*b*-ボラナフト[3,2,1-*de*])アントラセンの合成

【化418】



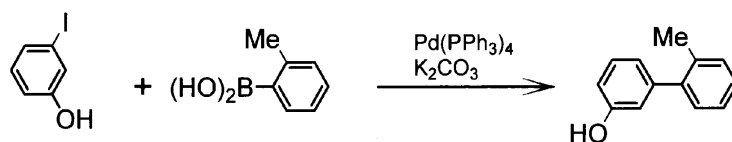
30

【0628】

3-ヨードフェノール(25.0 g)、オルトトリルボロン酸(18.5 g)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.9 g)、炭酸カリウム(47.1 g)、トルエン(150 ml)、*t*-ブタノール(30 ml)および水(10 ml)の入ったフラスコを還流温度で1時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、トルエンを加えて吸引ろ過を行い、無機塩を除去した。ろ液に希塩酸を加え分液した後、活性炭ショートパスカラム(展開液:トルエン)で精製した。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=1/1(容積比))で精製して、2'-メチル-[1,1'-ビフェニル]-3-オール(14.8 g)を得た。

40

【化419】



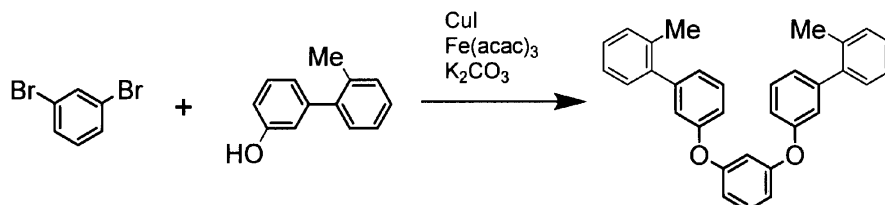
【0629】

1,3-ジブロモベンゼン(10.0 g)、2'-メチル-[1,1'-ビフェニル]

50

- 3 - オール (18.0 g) および炭酸カリウム (23.4 g) の NMP (30 ml) 溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅 (I) (0.4 g) および鉄 (III) アセチルアセトナート (1.5 g) を加え、200 °C まで昇温して6時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、NMP を減圧留去した後、水及びトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 5 (容積比)) で精製して、1,3 - ビス (2' - メチル - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) オキシ) ベンゼン (8.4 g) を得た。

【化420】

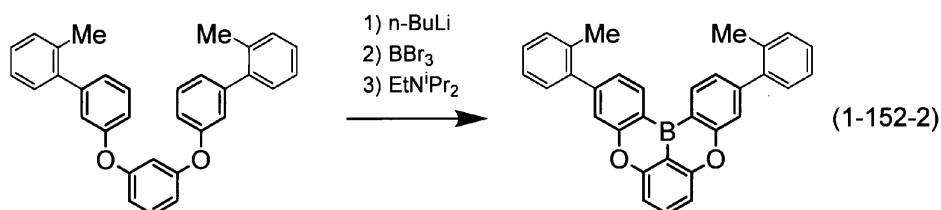


【0630】

1,3 - ビス (2' - メチル - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) オキシ) ベンゼン (8.4 g) およびキシレン (50 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、1.6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (13.1 ml) を加えた。滴下終了後、70 °C まで昇温して3時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。- 50 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (2.2 ml) を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び0 °C まで冷却してN,N - ジイソプロピルエチルアミン (6.6 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、130 °C まで昇温して3時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液次いでヘプタンを加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体をヘプタンで洗浄し、更にトルエンから再結晶させることで、式 (1 - 152 - 2) で表される化合物 (1.0 g) を得た。

20

【化421】



【0631】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H - NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.75 (d, 2H), 7.81 (t, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.28 - 7.40 (m, 8H), 7.25 (m, 4H), 2.39 (s, 6H).

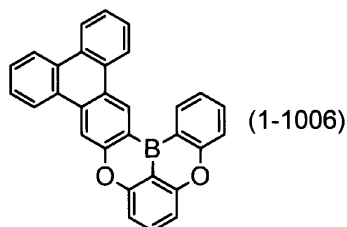
40

【0632】

合成例 (56)

5,9 - ジオキサ - 19b - ボラナジベンゾ [a, c] ナフト [1,2,3 - hi] テトラセンの合成

【化422】

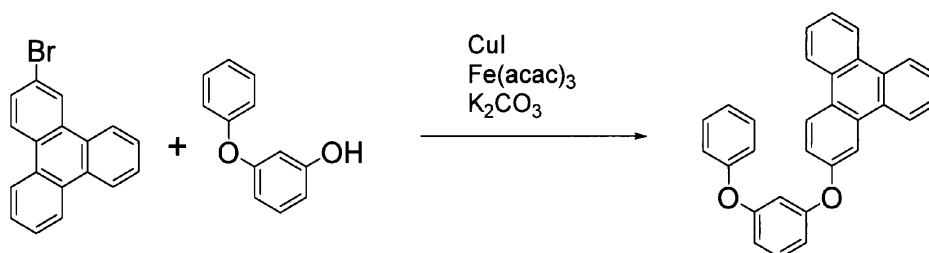


【0633】

2 - プロモトリフェニレン (25.0 g)、3 - フェノキシフェノール (19.7 g) および炭酸カリウム (45.0 g) の NMP (150 ml) 溶液に、窒素雰囲気下でヨウ化銅 (I) (0.8 g) および鉄 (III) アセチルアセトナート (5.8) を加え、180 で6時間加熱撹拌した。NMPを減圧留去した後、水及びトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 1/5 (容積比)) で精製して、2 - (3 - フェノキシフェノキシ) トリフェニレン (23.3 g) を得た。

10

【化423】



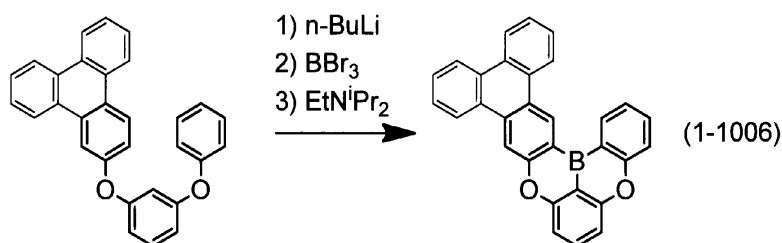
20

【0634】

2 - (3 - フェノキシフェノキシ) トリフェニレン (23.3 g) およびキシレン (200 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (38.8 ml) を加えた。滴下終了後、70 まで昇温して3時間撹拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-50 まで冷却して三臭化ホウ素 (11.6 ml) を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び0 まで冷却してN, N - ジイソプロピルエチルアミン (19.3 ml) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、130 まで昇温して3時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液を加え、生じた固体を吸引ろ過にて採取した。得られた固体のオルトジクロロベンゼン溶液から再結晶させることで、式 (1 - 1006) で表される化合物 (4.8 g) を得た。

30

【化424】



40

【0635】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.00 (s, 1H)、8.97 (d, 1H)、8.86 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)、8.72 (s, 1H)、8.67 (m, 2H)、7.86 (t, 1H)、7.67 - 7.83 (m, 5H)、7.6

50

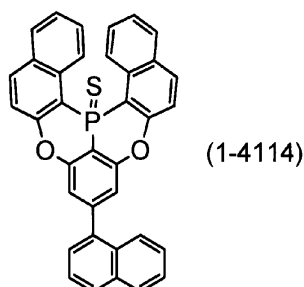
3 (d, 1H)、7.56 (t, 1H)、7.31 (d, 1H)、7.28 (d, 1H)

【0636】

合成例(57)

9-(ナフタレン-1-イル)-7,11-ジオキサ-17c-チオホスファフェナン
トロ[2,3,4-no]テトラフェンの合成

【化425】



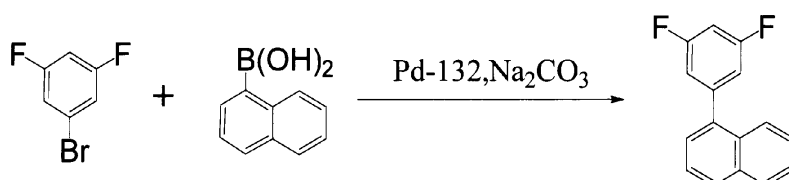
10

【0637】

窒素雰囲気下、1-ブromo-3,5-ジフルオロベンゼン(25.0g)、1-ナフタレンボロン酸(24.0g)、Pd-132(1.8g)、炭酸カリウム(41.2g)、トルエン(200ml)、エタノール(50ml)および水(50ml)の入ったフラスコを還流温度で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/4(容積比))で精製して、1-(3,5-ジフルオロフェニル)ナフタレン(32.0g)を得た。

20

【化426】

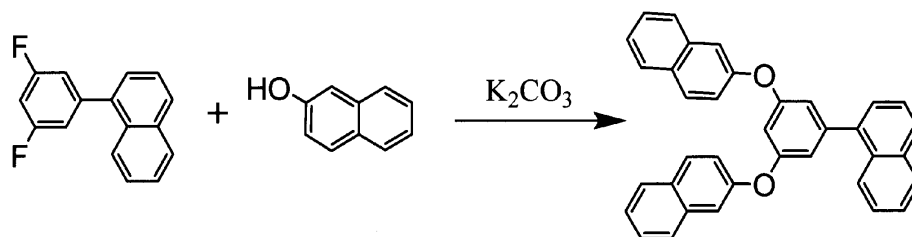


30

【0638】

窒素雰囲気下、1-(3,5-ジフルオロフェニル)ナフタレン(13.0g)、2-ナフトール(25.0g)、炭酸ナトリウム(39.9g)およびNMP(100ml)の入ったフラスコを、200℃で14時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水、トルエン、酢酸エチルを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/1(容積比))で精製し、更にヘプタン/トルエン混合溶媒で再沈殿させることで、2,2'-((5-(ナフタレン-1-イル)-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ジナフタレン(20.0g)を得た。

【化427】



40

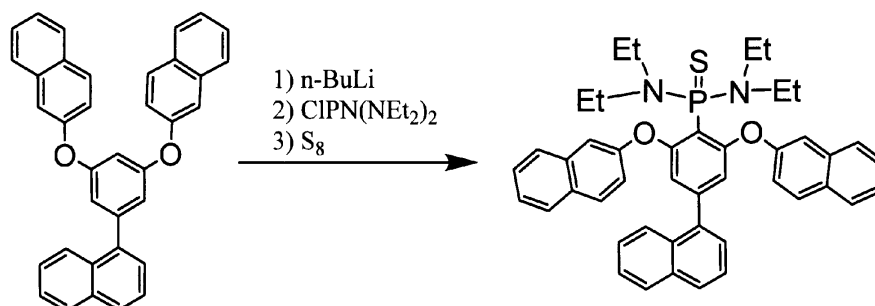
【0639】

2,2'-((5-(ナフタレン-1-イル)-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))

50

ジナフタレン (7.7 g) およびトルエン (120 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 °C で、1.6 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (9.9 ml) を加えた。滴下終了後、70 °C まで昇温して4時間撹拌した。一旦、-50 °C まで冷却してビスジエチルアミノクロロホスフィン (5.0 ml) を加え、100 °C まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び -20 °C まで冷却して硫黄 (1.0 g) を加え、室温で終夜撹拌した。反応液に水を加え、トルエン/酢酸エチル混合溶液で抽出した。溶媒を減圧留去した後、加熱したヘプタンで洗浄することで、(4-(ナフタレン-1-イル)-2,6-ビス(ナフタレン-2-イルオキシ)-1-(*N,N,N',N'*-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン (6.8 g) を得た。

【化428】

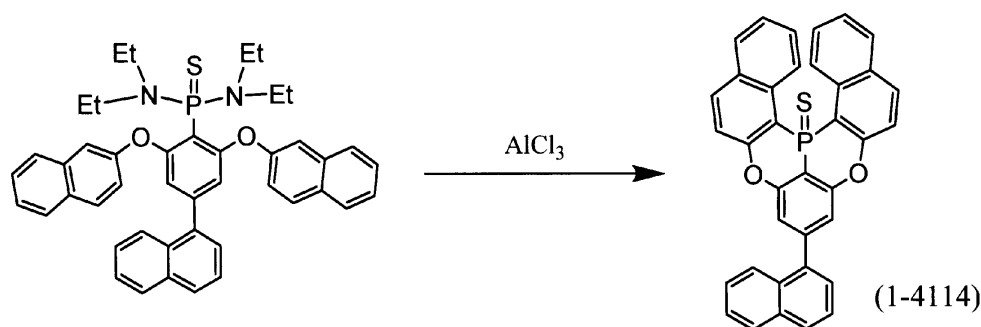


10

【0640】

窒素雰囲気下、(4-(ナフタレン-1-イル)-2,6-ビス(ナフタレン-2-イルオキシ)-1-(*N,N,N',N'*-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン (5.8 g)、塩化アルミニウム (3.3 g) およびオルトジクロロベンゼン (120 ml) の入ったフラスコを 155 °C で10時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン) で精製することで式 (1-4114) で表される化合物 (1.0 g) を得た。

【化429】



20

30

【0641】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.10 (br, 1H)、7.80 - 8.20 (m, 20H) .

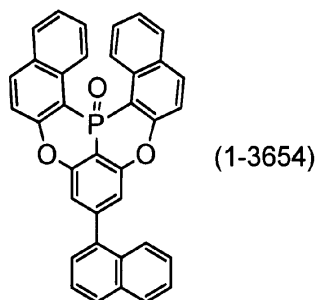
【0642】

合成例 (58)

9-(ナフタレン-1-イル)-7,11-ジオキサ-17c-オキソホスファフェナントロ[2,3,4-no]テトラフェンの合成

40

【化430】



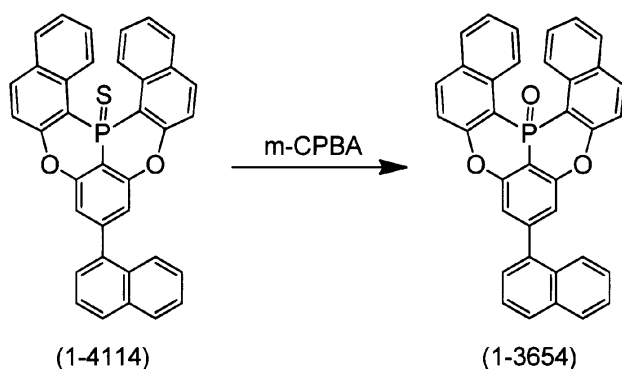
10

【0643】

合成例(57)で得られた9-(ナフタレン-1-イル)-7,11-ジオキサ-17c-チオホスファフェナントロ[2,3,4-no]テトラフェン(1.0g)のジクロロメタン(80mL)溶液に、0 でm-クロロ過安息香酸(m-CPBA)(0.8g)を加えた後、室温で1時間攪拌した。飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を添加して室温で攪拌した後、トルエン/酢酸エチル混合溶液で分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=4/1(容積比))で精製し、目的物を含むフラクションの溶媒を減圧留去することで再沈殿させ、式(1-3654)で表される化合物(0.5g)を得た。

20

【化431】



30

【0644】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (br, 1H)、8.14 (br, 1H)、7.92 - 8.00 (m, 4H)、7.89 (br, 1H)、7.78 (br, 1H)、7.30 - 7.76 (m, 12H)、7.05 (br, 1H)。

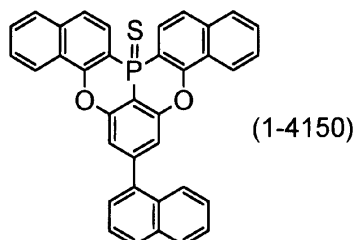
【0645】

合成例(59)

7-(ナフタレン-1-イル)-5,9-ジオキサ-15b-チオホスファフェナントロ[1,2,3-ij]テトラフェンの合成

40

【化432】

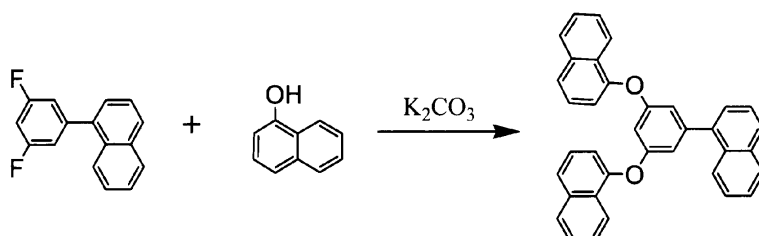


50

【0646】

窒素雰囲気下、1-(3,5-ジフルオロフェニル)ナフタレン(13.9g)、1-ナフトール(25.0g)、炭酸カリウム(39.9g)およびNMP(100ml)の入ったフラスコを、200℃で24時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/4(容積比))で精製し、更にヘプタン/トルエン混合溶液から再結晶させることで、1,1'-((5-(ナフタレン-1-イル))-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジナフタレン(15.0g)を得た。

【化433】

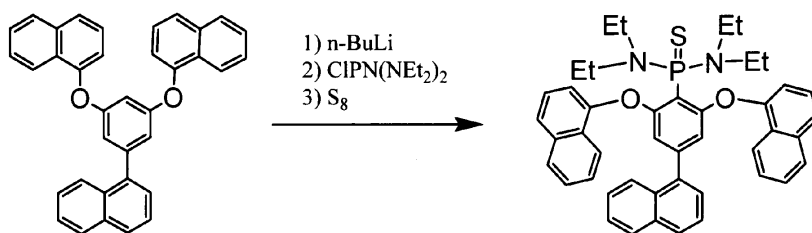


10

【0647】

1,1'-((5-(ナフタレン-1-イル))-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ジナフタレン(7.7g)およびトルエン(120ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(9.9ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して4時間撹拌した。一旦、-50℃まで冷却してビスジエチルアミノクロロホスフィン(5.0ml)を加え、室温まで昇温して2時間撹拌した。その後、再び-20℃まで冷却して硫黄(1.0g)を加え、室温で終夜撹拌した。反応液に水を加え、トルエンで抽出した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(トルエン)で精製しすることで、(4-(ナフタレン-1-イル)-2,6-ビス(ナフタレン-1-イルオキシ))-1-(N,N,N',N'-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン(5.4g)を得た。

【化434】



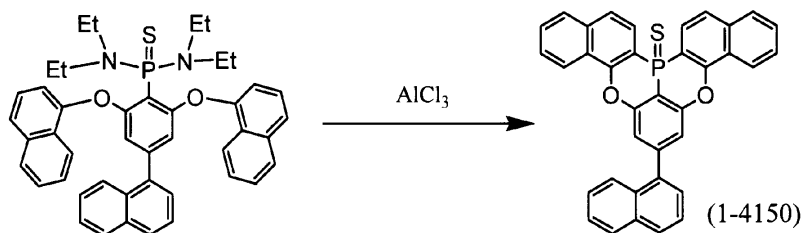
30

【0648】

窒素雰囲気下、(4-(ナフタレン-1-イル)-2,6-ビス(ナフタレン-1-イルオキシ))-1-(N,N,N',N'-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン(5.4g)、塩化アルミニウム(3.4g)およびオルトジクロロベンゼン(120ml)の入ったフラスコを130℃で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/1(容積比))で精製することで式(1-4150)で表される化合物(1.0g)を得た。

40

【化435】



【0649】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.60 (d, 2H)、8.25 (m, 2H)、8.03 (br, 1H) 7.85 - 7.99 (m, 6H)、7.66 (m, 4H)、7.50 - 7.62 (m, 6H)。

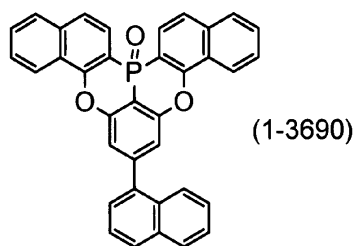
【0650】

合成例(60)

7-(ナフタレン-1-イル)-5,9-ジオキサ-15b-オキソホスファフェナントロ[1,2,3-ij]テトラフェンの合成

【化436】

20



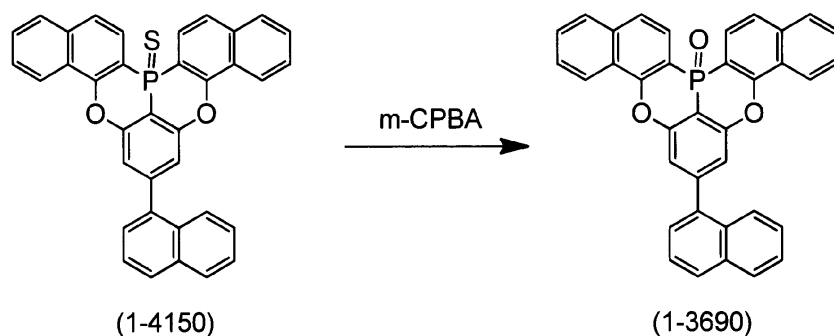
【0651】

合成例(59)で得られた7-(ナフタレン-1-イル)-5,9-ジオキサ-15b-チオホスファフェナントロ[1,2,3-ij]テトラフェン(1.0g)のジクロロメタン(80mL)溶液に、0 でm-クロロ過安息香酸(m-CPBA)(1.0g)を加えた後、室温で1時間攪拌した。飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を添加して室温で攪拌した後、トルエン/酢酸エチル混合溶液で分液した。溶媒を減圧留去した後、クロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-3690)で表される化合物(0.5g)を得た。

30

【化437】

40



【0652】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.64 (d, 2H)、8.28 (t

50

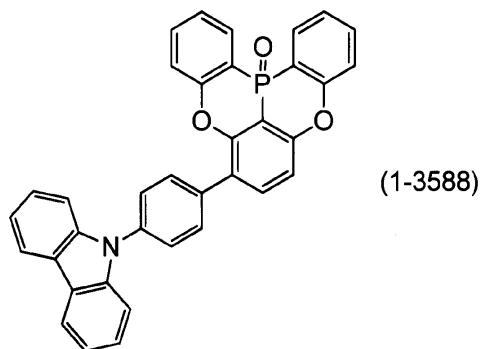
, 2 H)、7.85 - 8.05 (m, 7 H)、7.68 (m, 4 H)、7.48 - 7.62 (m, 6 H) .

【0653】

合成例(61)

9-(4-(5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン-8-イル)フェニル)-9H-カルバゾールの合成

【化438】



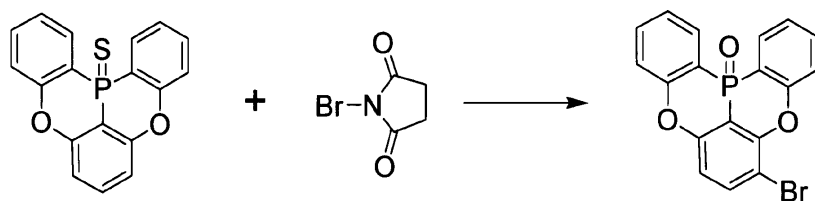
10

【0654】

窒素雰囲気下、5,9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(3.5g)、N-ブロモスクシンイミド(7.7g)およびDMF(60ml)の入ったフラスコを室温で3時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、水を加えて塩分を溶解させ、吸引ろ過にて目的物を採取した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=3/1(容積比))で精製することで、8-ブロモ-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(2.9g)を得た。

20

【化439】



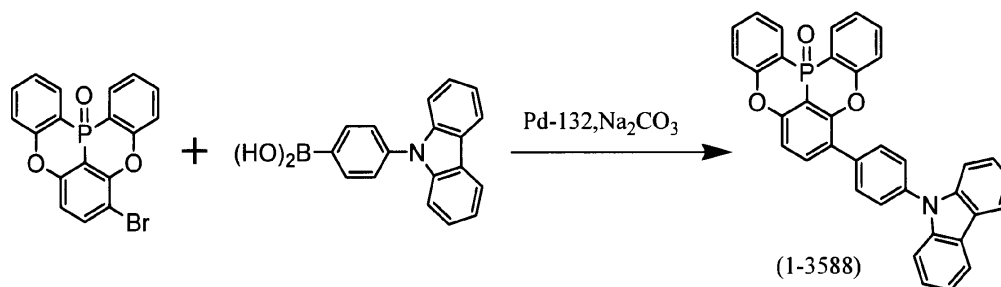
30

【0655】

窒素雰囲気下、8-ブロモ-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(1.6g)、(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ボロン酸(1.3g)、Pd-132(0.03g)、炭酸ナトリウム(1.1g)、トルエン(40ml)、エタノール(10ml)および水(10ml)の入ったフラスコを還流温度で4時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=2/1(容積比))で精製した。目的物を含むフラクションの溶媒を減圧留去することで再沈殿させ、式(1-3588)で表される化合物(1.2g)を得た。

40

【化440】



10

【0656】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.21 - 8.30 (m, 2H)、8.18 (d, 2H)、7.87 (d, 2H)、7.80 (d, 1H)、7.73 (d, 2H)、7.67 (t, 1H)、7.63 (d, 1H)、7.56 (d, 2H)、7.29 - 7.50 (m, 9H)。

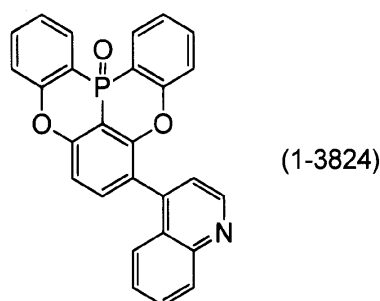
【0657】

合成例(62)

4-(5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン-8-イル)キノリンの合成

20

【化441】



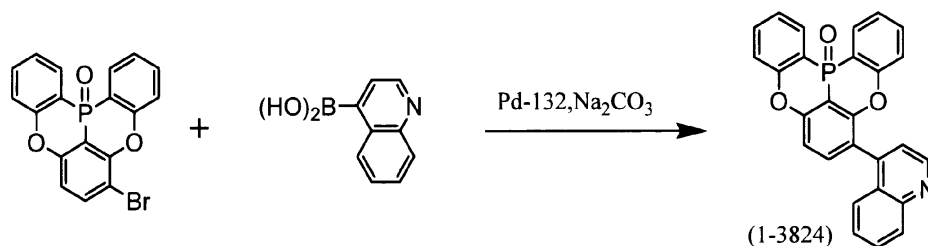
30

【0658】

窒素雰囲気下、8-ブロモ-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(1.5g)、4-キノリンボロン酸(0.8g)、Pd-132(0.03g)、炭酸ナトリウム(1.0g)、トルエン(40ml)、エタノール(10ml)および水(10ml)の入ったフラスコを還流温度で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、活性アルミナカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル混合溶媒)で精製した。その際、「有機化学実験のてびき(1)-物質取扱法と分離精製法-」株式会社化学同人出版、94頁に記載の方法を参考にして、展開液中の酢酸エチルの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。目的物を含むフラクションの溶媒を減圧留去することで再沈殿させ、式(1-3824)で表される化合物(0.8g)を得た。

40

【化442】



10

【0659】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

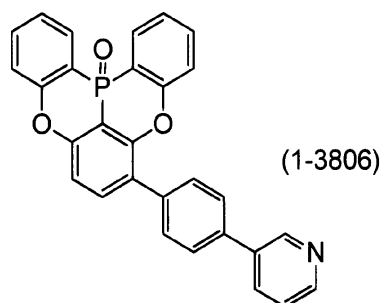
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): = 9.00 - 9.10 (m, 1H)、8.19 - 8.32 (m, 4H)、7.26 - 7.95 (m, 10H)、6.68 - 6.98 (m, 1H)。

【0660】

合成例(63)

3-(4-(5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン-8-イル)フェニル)ピリジンの合成

【化443】



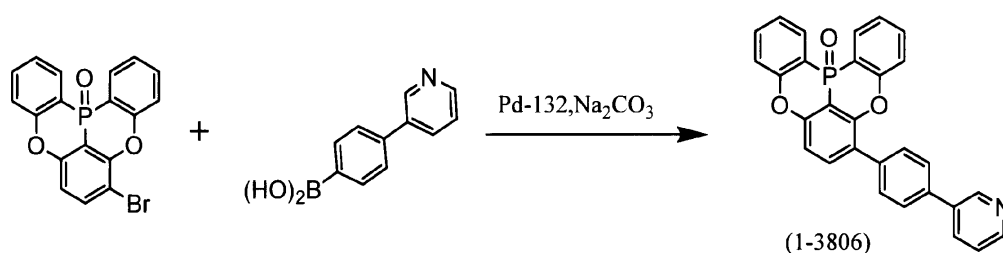
20

【0661】

窒素雰囲気下、8-ブロモ-5,9-ジオキサ-13b-オキソホスファナフト[3,2,1-de]アントラセン(1.7g)、(4-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボロン酸(1.0g)、Pd-132(0.03g)、炭酸ナトリウム(1.2g)、トルエン(40ml)、エタノール(10ml)および水(10ml)の入ったフラスコを還流温度で4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、活性アルミナカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル混合溶媒)で精製した。その際、展開液中の酢酸エチルの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。目的物を含むフラクションの溶媒を減圧留去することで再沈殿させ、式(1-3806)で表される化合物(1.4g)を得た。

30

【化444】



40

【0662】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

50

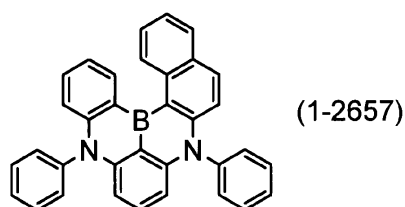
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): = 8.96 (m, 1H)、8.64 (m, 1H)、8.18 - 8.29 (m, 2H)、7.98 (m, 1H)、7.71 - 7.78 (m, 5H)、7.66 (t, 1H)、7.58 (t, 1H)、7.37 - 7.49 (m, 4H)、7.26 - 7.37 (m, 2H)。

【0663】

合成例(64)および(65)

3,7-ジフェニル-3,7-ジヒドロ-3,7-ジアザ-11b-ボラナフト[3,2,1-no]テトラフェンの合成

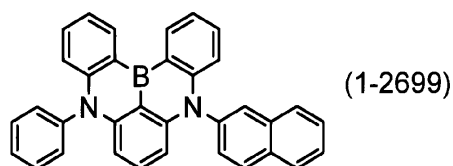
【化445】



10

9-(ナフタレン-2-イル)-5-フェニル-5,9-ジヒドロ-5,9-ジアザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化446】



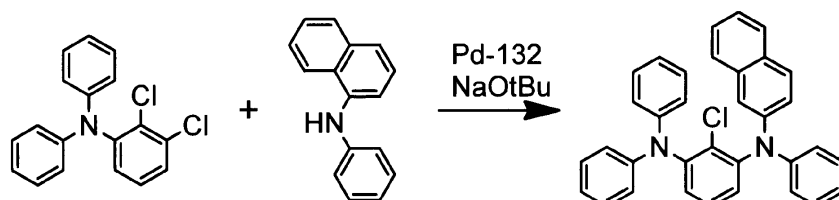
20

【0664】

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロ-N,N-ジフェニルアニリン(15.0g)、N-フェニルナフタレン-1-アミン(10.0g)、Pd-132(0.3g)、NaOtBu(6.9g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコを120で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:トルエン/ヘプタン=1/1(容積比))で精製し、更にヘプタン溶媒で再沈殿させることで、2-クロロ-N¹-(ナフタレン-2-イル)-N¹,N³,N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(18.0g)を得た。

30

【化447】



40

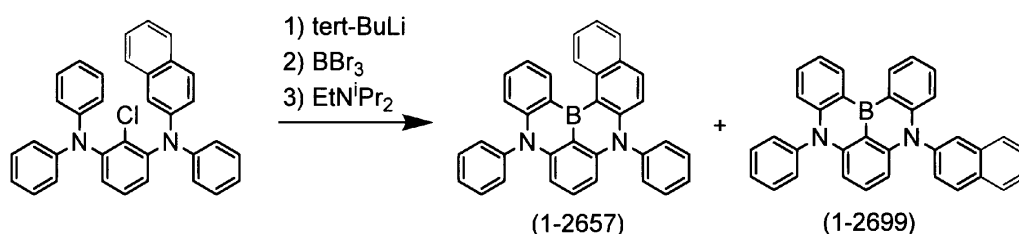
【0665】

2-クロロ-N¹-(ナフタレン-2-イル)-N¹,N³,N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(18.0g)およびt-ブチルベンゼン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.6Mのt-ブチルリチウムペンタン溶液(45.3ml)を加えた。滴下終了後、60まで昇温して2時間撹拌した後、t-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50まで冷却して三臭化ホウ素(6.8ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び氷浴で冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(12.5ml)を加えた。発熱が収まる

50

まで室温で撹拌した後、120℃まで昇温して1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン/ヘプタン=3/7）で精製した。更に加熱したヘプタンで洗浄後、更にトルエン/酢酸エチル混合溶液から再沈殿させることで、式(1-2657)で表される化合物(3.2g)を得た。また、この再沈殿のろ液を活性炭カラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン/ヘプタン=1/1）で精製した後、ヘプタン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式(1-2699)で表される化合物(0.1g)を得た。

【化448】



10

【0666】

NMR測定により得られた化合物(1-2657)の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 8.94(m, 1H)、8.50(d, 1H)、7.80(m, 1H)、7.77(d, 1H)、7.70(m, 4H)、7.61(m, 2H)、7.46(m, 2H)、7.35-7.44(m, 5H)、7.25(m, 1H)、7.03(t, 1H)、6.95(d, 1H)、6.77(d, 1H)、6.23(d, 1H)、6.18(d, 1H)。

20

【0667】

NMR測定により得られた化合物(1-2699)の構造を確認した。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 8.97(m, 2H)、8.18(d, 1H)、8.03(d, 1H)、7.92(m, 2H)、7.70(t, 2H)、7.56-6.66(m, 3H)、7.36-4.8(m, 5H)、7.20-7.32(m, 3H)、6.78(t, 2H)、6.15(m, 2H)。

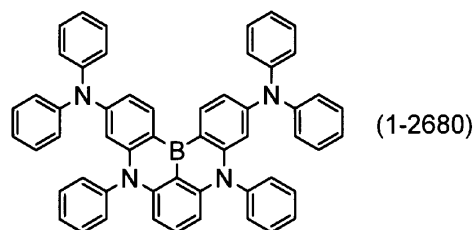
30

【0668】

合成例(66)

N³, N³, N¹¹, N¹¹, 5, 9-ヘキサフェニル-5, 9-ジアザ-13b-ボラナフト[3, 2, 1-de]アントラセン-3, 11-ジアミンの合成

【化449】

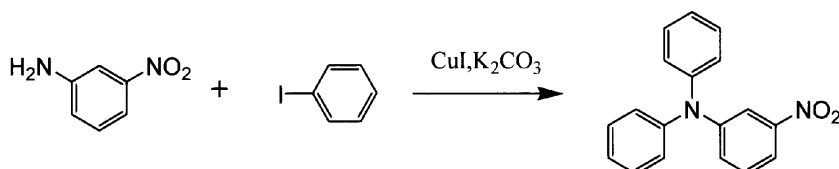


40

【0669】

窒素雰囲気下、3-ニトロアニリン(25.0g)、ヨードベンゼン(81.0g)、ヨウ化銅(3.5g)、炭酸カリウム(100.0g)およびオルトジクロロベンゼン(250ml)の入ったフラスコを還流温度で14時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、アンモニア水を加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン/ヘプタン=3/7(容積比)）で精製することで、3-ニトロ-N, N-ジフェニルアニリン(44.0g)を得た。

【化450】

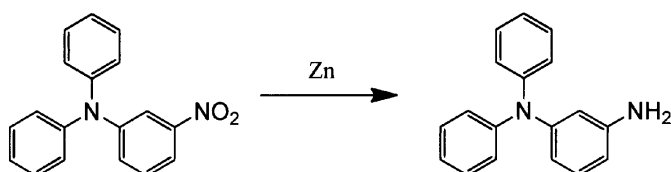


【0670】

窒素雰囲気下、氷浴で冷却した酢酸を加えて攪拌した。この溶液に、3-ニトロ-N,N-ジフェニルアニリン(44.0g)を反応温度が著しく上昇しない程度に分割して添加した。添加終了後、室温で30分間攪拌し、原料の消失を確認した。反応終了後、上澄みをデカンテーションにて採取して炭酸ナトリウムで中和し、酢酸エチルで抽出した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=9/1(容積比))で精製した。目的物が入ったフラクションから溶媒を減圧留去し、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、N¹, N¹-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(36.0g)を得た。

10

【化451】



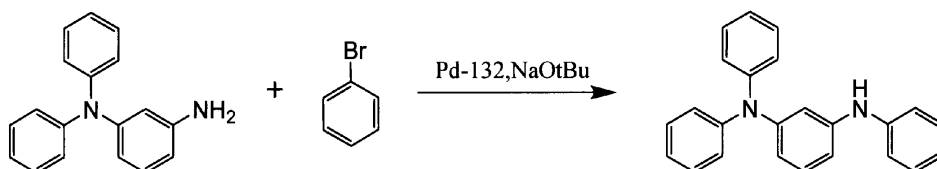
20

【0671】

窒素雰囲気下、N¹, N¹-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(60.0g)、Pd-132(1.3g)、NaOtBu(33.5g)およびキシレン(300ml)の入ったフラスコを120で加熱攪拌した。この溶液に、プロモベンゼン(36.2g)のキシレン(50ml)溶液をゆっくり滴下し、滴下終了後、1時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=5/5(容積比))で精製することで、N¹, N¹, N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(73.0g)を得た。

30

【化452】



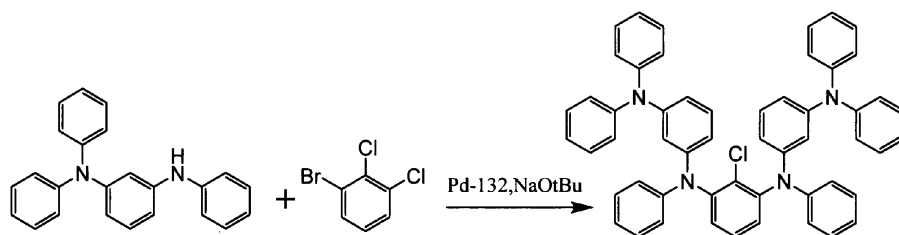
40

【0672】

窒素雰囲気下、N¹, N¹, N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(20.0g)、1-ブロモ-2,3-ジクロロベンゼン(6.4g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(6.8g)およびキシレン(70ml)の入ったフラスコを120で2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製することで、N¹, N¹'-(2-クロロ-1,3-フェニレン)ビス(N¹, N³, N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン)(15.0g)を得た。

50

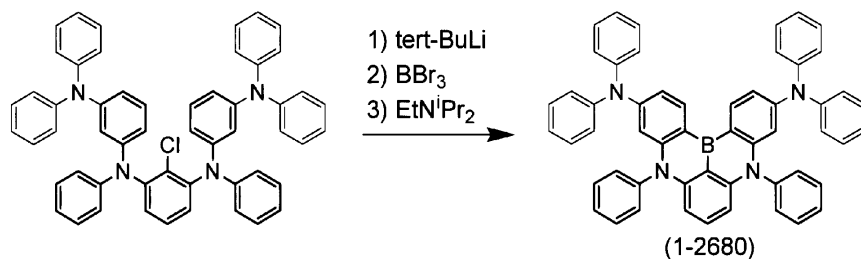
【化453】



【0673】

$N^1, N^{1'}$ - (2-クロロ-1,3-フェニレン)ビス(N^1, N^3, N^3 - トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン) (12.0 g) および *t*-ブチルベンゼン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.7 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (18.1 ml) を加えた。滴下終了後、60 °C まで昇温して2時間攪拌した後、*t*-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50 °C まで冷却して三臭化ホウ素 (2.9 ml) を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び氷浴で冷却して *N, N*-ジイソプロピルエチルアミン (5.4 ml) を加えた。発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 °C まで昇温して3時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加え、不溶性の固体を濾別した後分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 5/5) で精製した。更に加熱したヘプタン、酢酸エチルで洗浄後、トルエン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1-2680) で表される化合物 (2.0 g) を得た。

【化454】



【0674】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.65 (d, 2H)、7.44 (t, 4H)、7.33 (t, 2H)、7.20 (m, 12H)、7.13 (t, 1H)、7.08 (m, 8H)、7.00 (t, 4H)、6.89 (dd, 2H)、6.16 (m, 2H)、6.03 (d, 2H)。

【0675】

合成例 (67)

9 - ([1,1'-ビフェニル]-4-イル) - *N, N*, 5, 12 - テトラフェニル - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13b - ボラナフト [3, 2, 1-d]アントラセン - 3 - アミンの合成

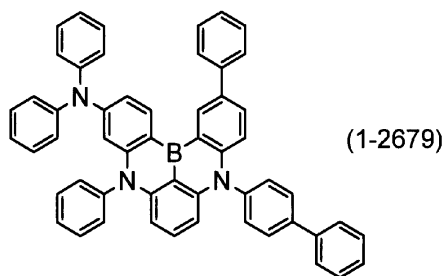
10

20

30

40

【化455】

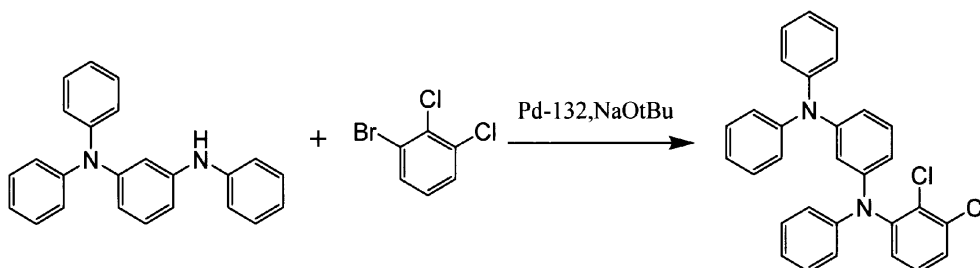


【0676】

10

窒素雰囲気下、 N^1, N^1, N^3 -トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(51.7g)、1-ブロモ-2,3-ジクロロベンゼン(35.0g)、Pd-132(0.6g)、NaOtBu(22.4g)およびキシレン(350ml)の入ったフラスコを90で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=5/5(容積比))で精製することで、 N^1 -(2,3-ジクロロフェニル)- N^1, N^3, N^3 -トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(61.8g)を得た。

【化456】



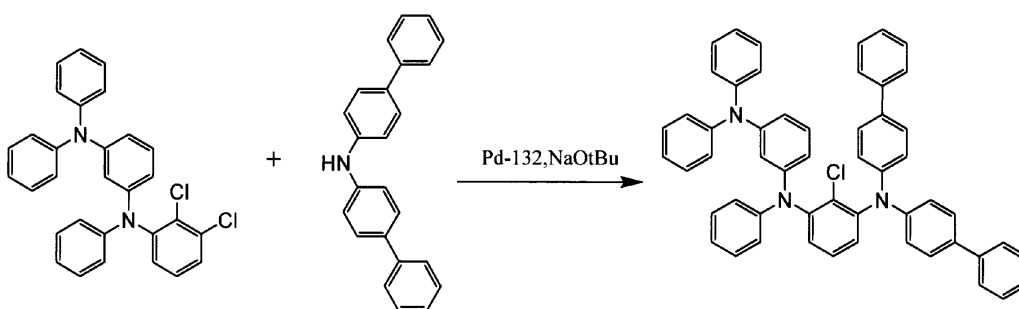
20

【0677】

窒素雰囲気下、 N^1 -(2,3-ジクロロフェニル)- N^1, N^3, N^3 -トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(15.0g)、ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)アミン(10.0g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)およびキシレン(70ml)の入ったフラスコを120で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、シリカゲルショートパスカラム(展開液:トルエン)で精製した。得られた油状物を酢酸エチル/ヘプタン混合溶媒で再沈殿させることで、 N^1, N^1 -ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2クロロ- N^3 -(3-(ジフェニルアミノ)フェニル)- N^3 -フェニルベンゼン-1,3-ジアミン(18.5g)を得た。

30

【化457】



40

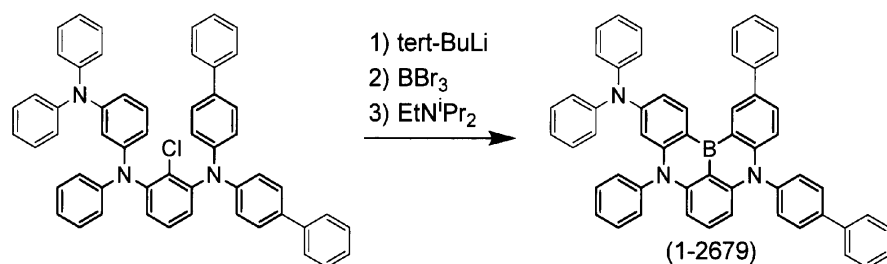
【0678】

N^1, N^1 -ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2クロロ- N^3 -(3-(

50

ジフェニルアミノ)フェニル)-N³-フェニルベンゼン-1,3-ジアミン(18.0g)およびt-ブチルベンゼン(130ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.7Mのt-ブチルリチウムペンタン溶液(27.6ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して3時間攪拌した後、t-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(4.5ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び氷浴で冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(8.2ml)を加えた。発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃まで昇温して1時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、加熱したクロロベンゼンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラム(展開液:加熱したトルエン)で精製した。更にクロロベンゼンから再結晶させることで、式(1-2679)で表される化合物(3.0g)を得た。

【化458】



【0679】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

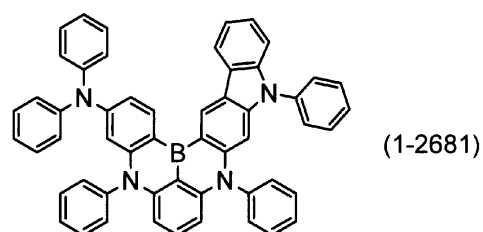
¹H-NMR(400MHz,CDCl₃): =9.09(m,1H)、8.79(d,1H)、7.93(d,2H)、7.75(d,2H)、7.72(d,2H)、7.67(m,1H)、7.52(t,2H)、7.40-7.50(m,7H)、7.27-7.38(m,2H)、7.19-7.26(m,7H)、7.11(m,4H)、7.03(t,2H)、6.96(dd,1H)、6.90(d,1H)、6.21(m,2H)、6.12(d,1H)。

【0680】

合成例(68)および(69)

N,N,5,9,11-ペンタフェニル-9,11-ジヒドロ-5H-5,9,11-トリアザ-16b-ボラインデノ[2,1-b]ナフト[1,2,3-fg]アントラセン-3-アミンの合成

【化459】



N,N,5-トリフェニル-9-(9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル)-5,9-ジヒドロ-5H-5,9-ジアザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-3-アミンの合成

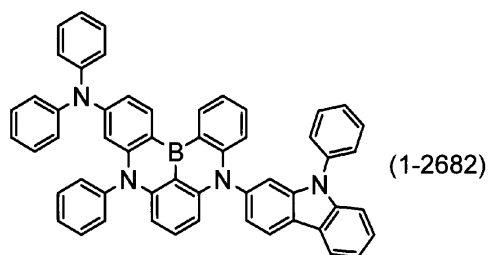
10

20

30

40

【化460】

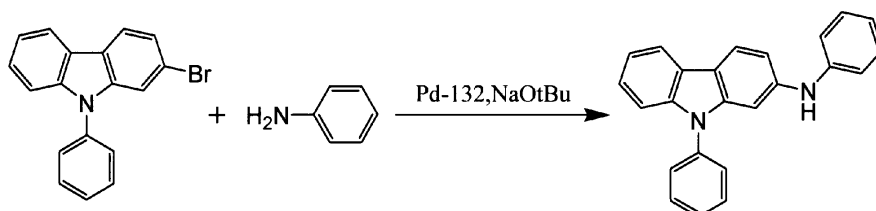


【0681】

10

窒素雰囲気下、2-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾール(10.0g)、アニリン(3.5g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコを120℃で4時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液し、更に有機層を希塩酸で洗浄し、未反応のアニリンを除去した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製することで、N,9-ジフェニル-9H-カルバゾール-2-アミン(10.4g)を得た。

【化461】



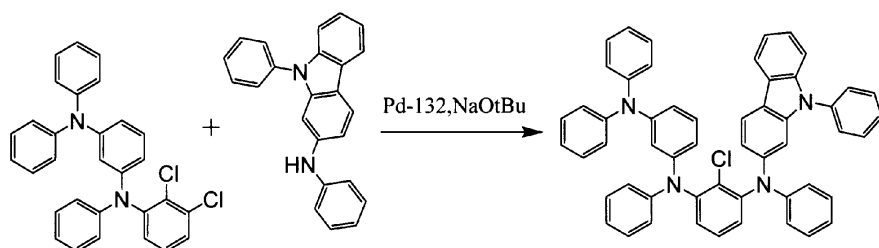
20

【0682】

窒素雰囲気下、N¹-(2,3-ジクロロフェニル)-N¹,N³,N³-トリフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(14.0g)、N,9-ジフェニル-9H-カルバゾール-2-アミン(10.4g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.1g)およびキシレン(90ml)の入ったフラスコを120℃で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製することで、2-クロロ-N¹-(3-(ジフェニルアミノ)フェニル)-N¹,N³-ジフェニル-N³-(9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル)ベンゼン-1,3-ジアミン(18.5g)を得た。

30

【化462】



40

【0683】

2-クロロ-N¹-(3-(ジフェニルアミノ)フェニル)-N¹,N³-ジフェニル-N³-(9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル)ベンゼン-1,3-ジアミン(18.0g)およびt-ブチルベンゼン(100ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.7Mのt-ブチルリチウム溶液(27.2ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して3時間撹拌した後、t-ブチルベンゼンよ

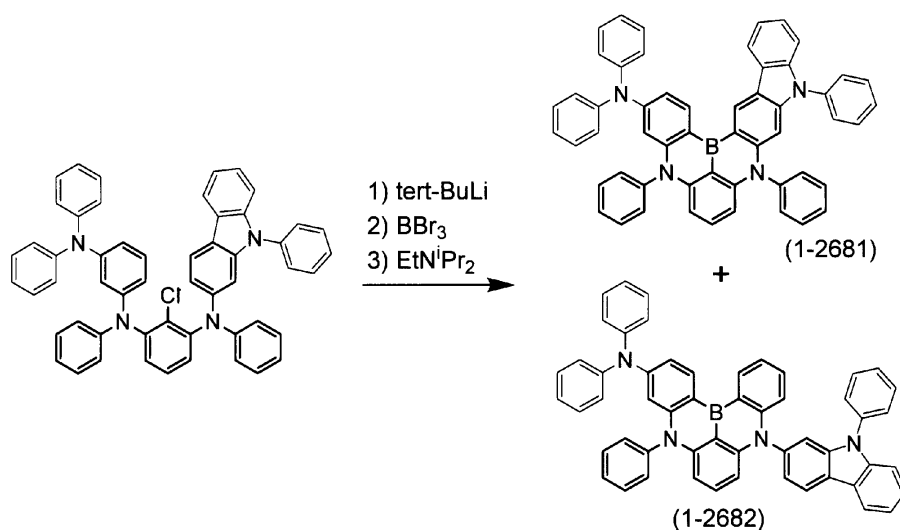
50

り低沸点の成分を減圧留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (4.4 ml) を加え、室温まで昇温して 0.5 時間攪拌した。その後、再び氷浴で冷却して N, N - ジイソプロピルエチルアミン (8.1 ml) を加えた。発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 まで昇温して 1 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加えることで析出した沈殿を吸引する過程にて採取した。次いで、加熱したクロロベンゼンに溶解させ、シリカゲルショートパスカラム (展開液: 加熱したトルエン) で精製した。加熱したヘプタンで洗浄した後、クロロベンゼン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1-2681) で表される化合物 (3.0 g) を得た。

【0684】

反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加えることで析出した沈殿を採取した際のろ液を、活性炭カラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 5/5 (容積比))、次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘプタン = 4/6 (容積比)) で精製した。更にヘプタン/酢酸エチル混合溶媒、次いでヘプタン/トルエン混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1-2682) で表される化合物 (0.6 g) を得た。

【化463】



【0685】

NMR測定により得られた化合物 (1-2681) の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 9.57 (s, 1H)、8.93 (d, 1H)、8.26 (d, 1H)、7.61 (t, 2H)、7.10 - 7.50 (m, 2.5H)、7.04 (m, 3H)、6.59 (s, 1H)、6.25 (m, 1H)、6.10 (t, 2H)。

【0686】

NMR測定により得られた化合物 (1-2682) の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.86 (d, 1H)、8.73 (d, 1H)、8.43 (d, 1H)、8.24 (d, 1H)、7.31 - 7.56 (m, 1.3H)、7.29 (dd, 1H)、7.12 - 7.24 (m, 8H)、7.10 (m, 4H)、7.02 (t, 2H)、6.94 (dd, 1H)、6.79 (d, 1H)、6.16 (m, 2H)、6.07 (d, 1H)。

【0687】

合成例 (70)

12 - メチル - N, N, 5 - トリフェニル - 9 - (p - トリル) - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13 b - ボラナフト [3, 2, 1 - d e] アントラセン - 3 - アミンの

10

20

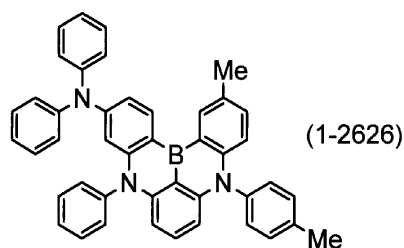
30

40

50

合成

【化464】



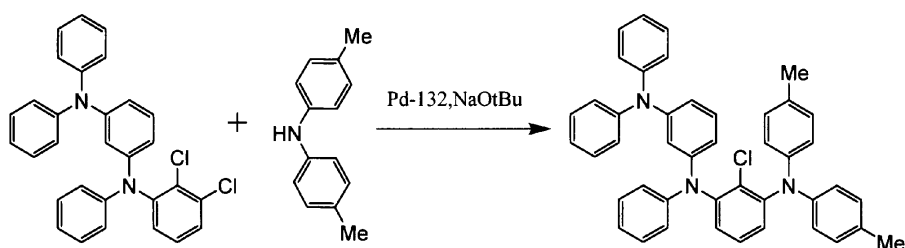
10

【0688】

窒素雰囲気下、 N^1 - (2,3-ジクロロフェニル) - N^1, N^3, N^3 - トリフェニルベンゼン - 1,3-ジアミン (15.0 g)、ジ - p - トリルアミン (6.1 g)、Pd-132 (0.2 g)、NaOtBu (4.5 g) およびキシレン (70 ml) の入ったフラスコを 120 で 1 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 4/6 (容積比)) で精製した。目的物を含むフラクションを減圧留去することで再沈殿させ、2-クロロ - N^1 - (3-(ジフェニルアミノ)フェニル) - N^1 - フェニル - N^3, N^3 - ジ - p - トリルベンゼン - 1,3-ジアミン (15.0 g) を得た。

20

【化465】



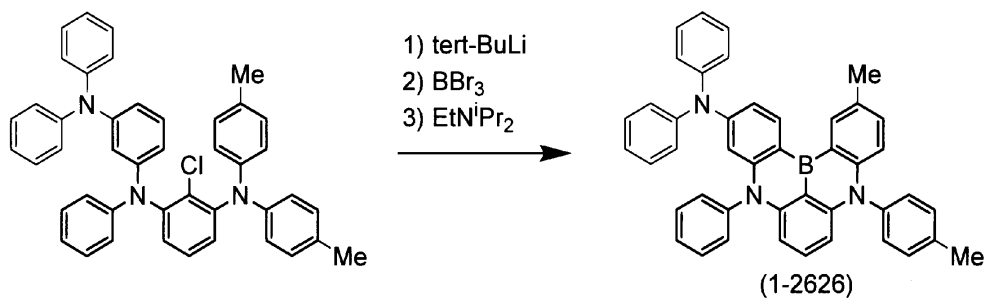
【0689】

2-クロロ - N^1 - (3-(ジフェニルアミノ)フェニル) - N^1 - フェニル - N^3, N^3 - ジ - p - トリルベンゼン - 1,3-ジアミン (15.0 g) および t-ブチルベンゼン (100 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.6 M の t-ブチルリチウムペンタン溶液 (29.2 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して 2 時間撹拌した後、t-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50 まで冷却して三臭化ホウ素 (4.4 ml) を加え、室温まで昇温して 0.5 時間撹拌した。その後、再び氷浴で冷却して N,N-ジイソプロピルエチルアミン (8.1 ml) を加えた。発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120 まで昇温して 2 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 4/6) で精製した。更に加熱したヘプタンで洗浄後、トルエン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1-2626) で表される化合物 (2.0 g) を得た。

30

40

【化466】



10

【0690】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (d, 1H)、8.64 (m, 1H)、7.42 - 7.50 (m, 4H)、7.35 (t, 1H)、7.15 - 7.25 (m, 10H)、7.10 (d, 4H)、7.02 (t, 2H)、7.94 (dd, 1H)、6.68 (d, 1H)、6.20 (m, 1H)、6.11 (d, 1H)、6.04 (d, 1H)、2.52 (s, 3H)、2.48 (s, 3H)。

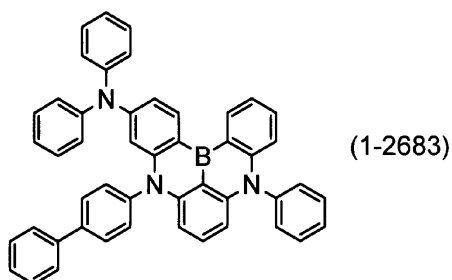
【0691】

合成例(71)

5 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - N, N, 9 - トリフェニル - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13b - ボラナフト[3, 2, 1 - de]アントラセン - 3 - アミンの合成

20

【化467】



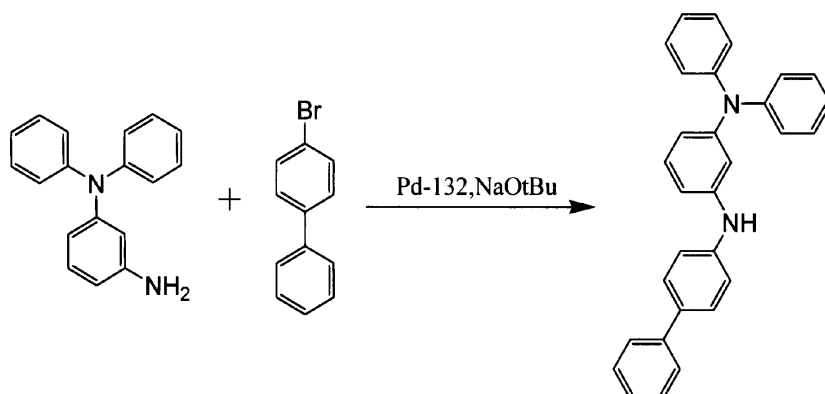
30

【0692】

窒素雰囲気下、 N^1, N^1 - ジフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (12.0 g)、4 - プロモ - 1, 1' - ビフェニル (30.2 g)、Pd - 132 (0.3 g)、NaOtBu (6.6 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコを100 で2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 4/6 (容積比)) で精製した。溶媒を減圧留去して得られた固体をヘプタンで洗浄し、 N^1, N^1 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - N^3, N^3 - ジフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (17.4 g) を得た。

40

【化468】



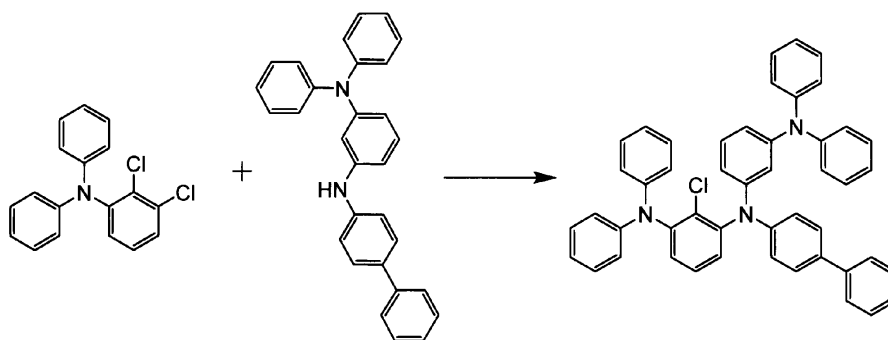
10

【0693】

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロ-N,N-ジフェニルアニリン(12.0g)、N¹-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N³, N³-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(15.0g)、Pd-132(0.3g)、NaOtBu(5.5g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコを120℃で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6(容積比))で精製することで、N¹-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2-クロロ-N¹-(3-(ジフェニルアミノ)フェニル)-N³, N³-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(20.2g)を得た。

20

【化469】



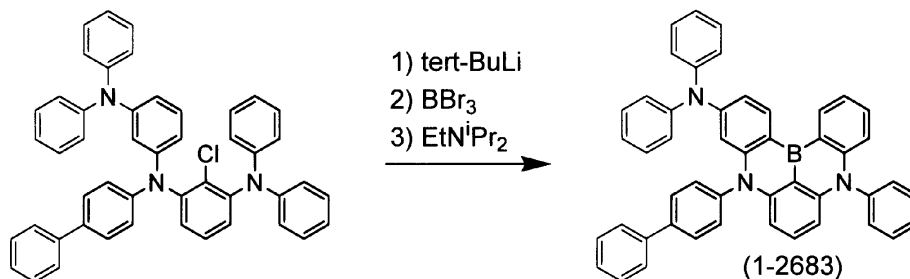
30

【0694】

N¹-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-2-クロロ-N¹-(3-(ジフェニルアミノ)フェニル)-N³, N³-ジフェニルベンゼン-1,3-ジアミン(16.0g)およびt-ブチルベンゼン(100ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.6Mのt-ブチルリチウムペンタン溶液(26.1ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して2時間撹拌した後、t-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(4.0ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び氷浴で冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(8.1ml)を加えた。発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120℃まで昇温して2時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えることで析出した沈殿を吸引ろ過にて採取した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=4/6)で精製した。加熱したヘプタンで洗浄した後、クロロベンゼン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式(1-2683)で表される化合物(2.7g)を得た。

40

【化470】



【0695】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

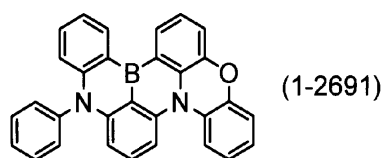
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (d, 1H)、8.74 (d, 1H)、7.68 (t, 2H)、7.64 (d, 2H)、7.58 (m, 3H)、7.50 (t, 2H)、7.36 - 7.44 (m, 4H)、7.16 - 7.28 (m, 8H)、7.10 (m, 4H)、6.97 (m, 3H)、6.72 (d, 1H)、6.22 (m, 2H)、6.10 (d, 1H)。

【0696】

合成例(72)

16-フェニル-16H-8-オキサ-12b, 16-ジアザ-4b-ポラジベンゾ [a, j] ペリレンの合成

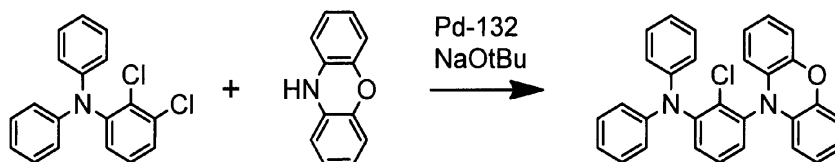
【化471】



【0697】

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロ-N,N-ジフェニルアニリン(18.0g)、10H-フェノキサジン(15.0g)、Pd-132(0.4g)、NaOtBu(8.3g)およびキシレン(100ml)の入ったフラスコを120℃で1時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン)で精製するした。目的物を含むフラクションから溶媒を減圧留去し、ヘプタンを加えることで再沈殿させ、2-クロロ-3-(10H-フェノキサジン-10-イル)-N,N-ジフェニルアニリン(23.0g)を得た。

【化472】



【0698】

2-クロロ-3-(10H-フェノキサジン-10-イル)-N,N-ジフェニルアニリン(20.0g)および*t*-ブチルベンゼン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.6Mの*t*-ブチルリチウムペンタン溶液(54.0ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して3時間撹拌した後、*t*-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(8.2ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、再び氷浴で冷却してN,N-ジ

10

20

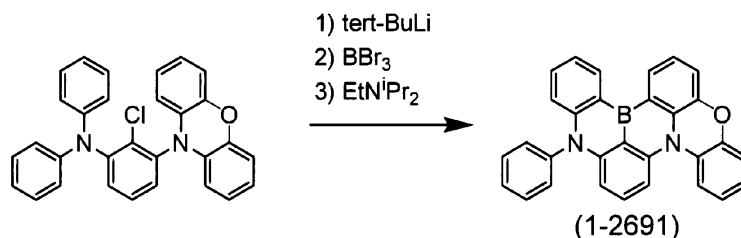
30

40

50

イソプロピルエチルアミン (15.1 ml) を加えた。発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120 °C まで昇温して2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 3/7) で精製し、更に活性炭クロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 5/5 (容積比)) で精製した。クロロベンゼン/酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1-2691) で表される化合物 (2.8 g) を得た。

【化473】



10

【0699】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (d, 1H)、8.20 (d, 1H)、7.65 - 7.80 (m, 3H)、7.56 - 7.64 (d, 2H)、7.38 - 7.54 (m, 3H)、7.20 - 7.37 (m, 3H)、7.16 (m, 1H)、7.11 (m, 1H)、7.05 (t, 1H)、6.97 (t, 1H)、6.77 (d, 1H)、6.27 (d, 1H)。

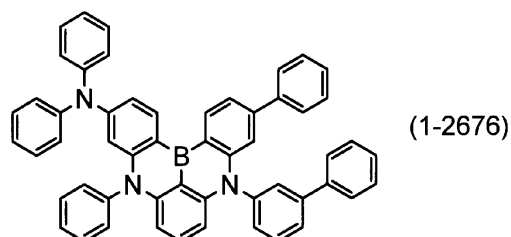
20

【0700】

合成例 (73)

9 - ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - N, N, 5, 11 - テトラフェニル - 5, 9 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13 b - ボラナフト [3, 2, 1 - de] アントラセン - 3 - アミンの合成

【化474】



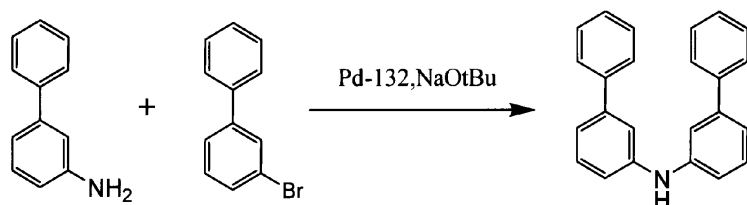
30

【0701】

窒素雰囲気下、[1, 1' - ビフェニル] - 3 - アミン (19.0 g)、4 - ブロモ - 1, 1' - ビフェニル (25.0 g)、Pd - 132 (0.8 g)、NaOtBu (15.5 g) およびキシレン (200 ml) の入ったフラスコを120 °C で6時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン = 5/5 (容積比)) で精製した。溶媒を減圧留去して得られた固体をヘプタンで洗浄し、ジ ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) アミン (30.0 g) を得た。

40

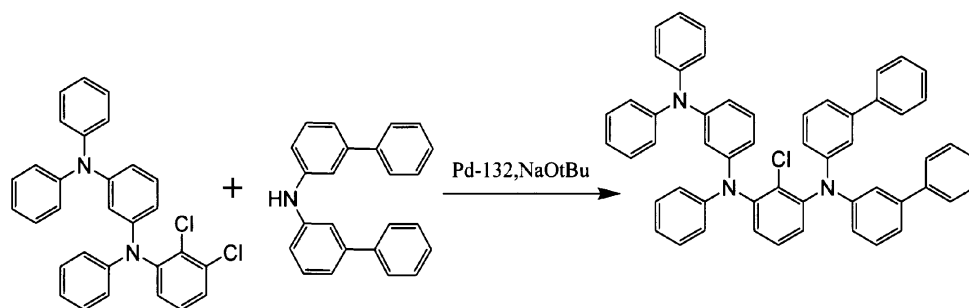
【化475】



【0702】

窒素雰囲気下、 N^1 - (2, 3 - ジクロロフェニル) - N^1, N^3, N^3 - トリフェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (15.0 g)、ジ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル)アミン (10.0 g)、Pd - 132 (0.2 g)、NaOtBu (4.5 g) およびキシレン (70 ml) の入ったフラスコを 120 で 1 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン / ヘプタン = 5 / 5 (容積比)) で精製した。目的物を含むフラクションを減圧留去することで再沈殿させ、 N^1, N^1 - ジ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 2 - クロロ - N^3 - (3 - (ジフェニルアミノ)フェニル) - N^3 - フェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (20.3 g) を得た。

【化476】



【0703】

N^1, N^1 - ジ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 2 - クロロ - N^3 - (3 - (ジフェニルアミノ)フェニル) - N^3 - フェニルベンゼン - 1, 3 - ジアミン (20.0 g) および *t* - ブチルベンゼン (150 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.6 M の *t* - ブチルリチウムペンタン溶液 (32.6 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して 2 時間撹拌した後、*t* - ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。- 50 まで冷却して三臭化ホウ素 (5.0 ml) を加え、室温まで昇温して 0.5 時間撹拌した。その後、再び氷浴で冷却して *N, N* - ジイソプロピルエチルアミン (9.0 ml) を加えた。発熱が収まるまで室温で撹拌した後、120 まで昇温して 1.5 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン / ヘプタン = 5 / 5) で精製した。更に、トルエン / ヘプタン混合溶媒、クロロベンゼン / 酢酸エチル混合溶媒で再沈殿させることで、式 (1 - 2676) で表される化合物 (5.0 g) を得た。

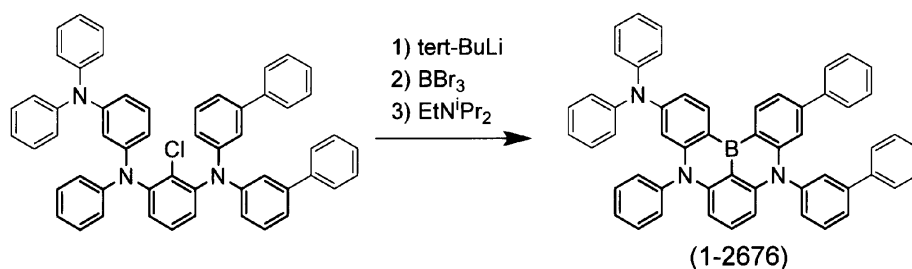
10

20

30

40

【化477】



10

【0704】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): = 8.93 (d, 1H)、8.77 (d, 1H)、7.84 (m, 1H)、7.77 (t, 1H)、7.68 (m, 3H)、7.33 - 7.50 (m, 12H)、7.30 (t, 1H)、7.22 (m, 7H)、7.11 (m, 4H)、7.03 (m, 3H)、6.97 (dd, 1H)、6.20 (m, 2H)、6.11 (d, 1H)。

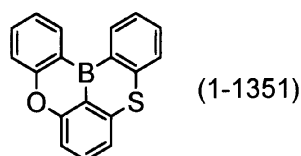
【0705】

合成例(74)

5-オキサ-9-チア-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化478】

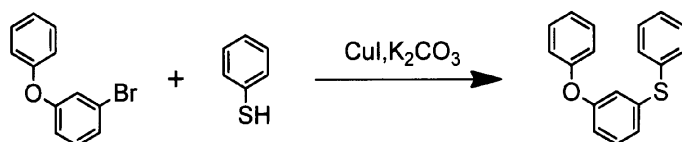


【0706】

窒素雰囲気下、1-ブロモ-3-フェノキシベンゼン(28.5g)、ベンゼンチオール(11.7ml)、ヨウ化銅(I)(2.2g)、炭酸カリウム(32.0g)およびNMP(120ml)の入ったフラスコを170℃まで加熱して6時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、アンモニア水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/9(容積比))で精製することで、(3-フェノキシフェニル)(フェニル)スルファン(23.0g)を得た。

30

【化479】



40

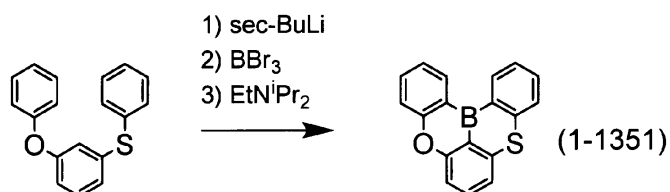
【0707】

(3-フェノキシフェニル)(フェニル)スルファン(20.0g)およびキシレン(250ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.0Mの*sec*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(75.0ml)を加えた。滴下終了後、70℃まで昇温して2時間攪拌した後、キシレンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(8.2ml)を加え、室温で昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び0℃まで冷却して*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(24.9ml)を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃まで昇温して2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/9)

50

で精製した。得られた油状物質にヘプタンを加え再沈殿させた後、酢酸エチル/ヘプタン混合溶媒で再沈殿させることで、式(1-1351)で表される化合物(4.4g)を得た。

【化480】



10

【0708】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (d, 1H)、8.58 (d, 1H)、7.65 - 7.75 (m, 3H)、7.53 - 7.61 (m, 2H)、7.47 (m, 2H)、7.38 (t, 1H)、7.34 (d, 1H)。

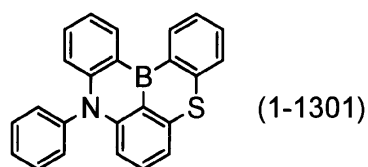
【0709】

合成例(75)

9-フェニル-9H-5-チア-9-アザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化481】

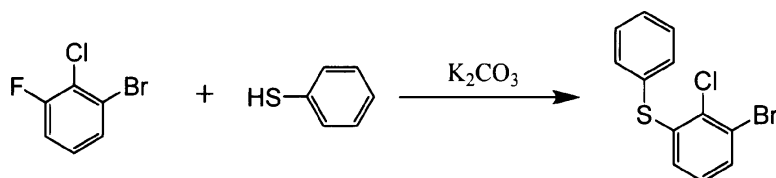


【0710】

窒素雰囲気下、1-ブロモ-2-クロロ-3-フルオロベンゼン(27.4g)、ベンゼンチオール(13.3ml)、炭酸カリウム(36.0g)およびNMP(150ml)を120℃まで加熱して2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、NMPを減圧留去した後、アンモニア水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン)で精製することで、(3-ブロモ-2-クロロフェニル)(フェニル)スルファン(27.4g)を得た。

30

【化482】

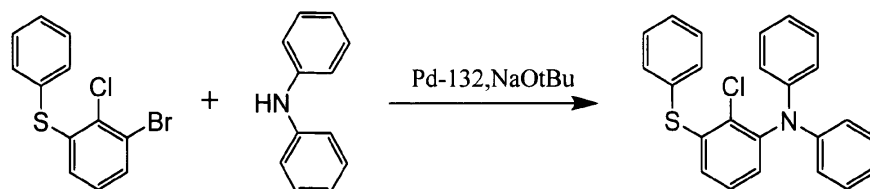


40

【0711】

窒素雰囲気下、(3-ブロモ-2-クロロフェニル)(フェニル)スルファン(27.4g)、ジフェニルアミン(11.0g)、Pd-132(0.4g)、NaOtBu(8.0g)およびキシレン(120ml)の入ったフラスコを90℃で1.5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=1/9(容積比))で精製することで、2-クロロ-N,N-ジフェニル-3-(フェニルチオ)アニリン(19.0g)を得た。

【化483】



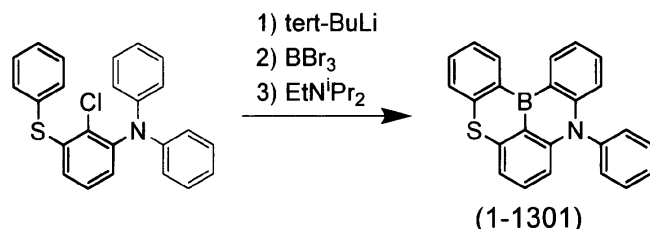
【0712】

2-クロロ-N,N-ジフェニル-3-(フェニルチオ)アニリン(19.0g)およびt-ブチルベンゼン(150ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、1.7Mのt-ブチルリチウム溶液(30.0ml)を加えた。滴下終了後、25℃まで昇温して1時間攪拌した後、t-ブチルベンゼンより低沸点の成分を減圧留去した。-50℃まで冷却して三臭化ホウ素(5.6ml)を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、再び氷浴で冷却してN,N-ジイソプロピルエチルアミン(19.8ml)を加えた。発熱が収まるまで室温で攪拌した後、120℃まで昇温して2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=3/7)で精製した。更に、活性炭カラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン=5/5(容積比))で精製することで、式(1-1301)で表される化合物(0.1g)を得た。

10

20

【化484】



30

【0713】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 8.66 (d, 1H)、8.59 (d, 1H)、7.70 (m, 3H)、7.62 (t, 1H)、7.42 - 7.54 (m, 3H)、7.37 (m, 3H)、7.32 (d, 1H)、7.27 (m, 1H)、6.80 (d, 1H)、6.51 (d, 1H)。

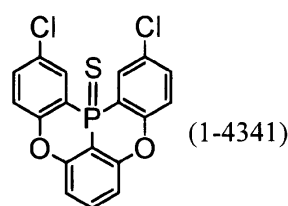
【0714】

合成例(76)

2,12-ジクロロ-5,9-ジオキサ-13b-チオホスファナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

40

【化485】

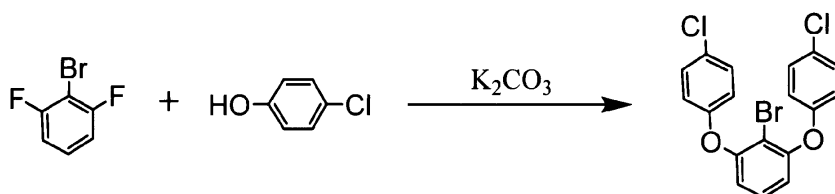


【0715】

2-ブロモ-1,3-ジフルオロベンゼン(12.0g)、4-クロロフェノール(2

50

5.0 g)、炭酸カリウム(38.4 g)およびNMP(150 ml)の入ったフラスコを200℃で6時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、NMPを減圧留去した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘプタン/トルエン=4/1(容積比))で精製し、更にヘプタン溶液から再結晶させることで、4,4'-((2-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(クロロベンゼン)(21.0 g)を得た。
【化486】

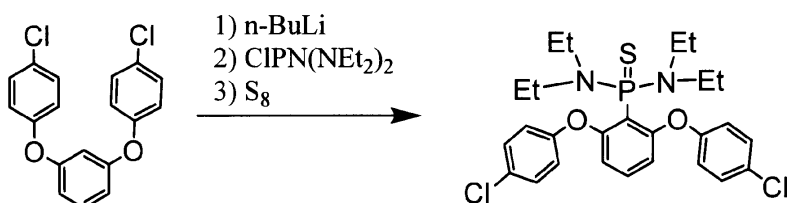


10

【0716】

4,4'-((2-ブロモ-1,3-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(クロロベンゼン)(5.0 g)およびトルエン(50 ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、-75℃で、1.6 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(7.6 ml)を加えた。滴下終了後、1時間撹拌した後、ビスジエチルアミノクロホスフィン(5.1 ml)を加え、-20℃まで昇温して1時間撹拌した。その後、硫黄(0.9 g)を加え、室温で終夜撹拌した。反応液に水を加え、トルエンで抽出した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=4/1(容積比))で精製した。更にヘプタン溶液から再結晶させることで、2,6-ビス(4-クロロフェノキシ)-1-(*N,N,N',N'*-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン(4.6 g)を得た。
【化487】

20

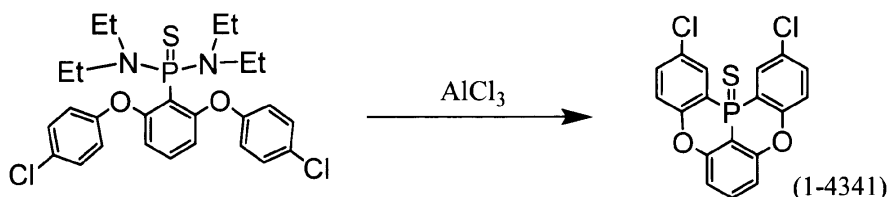


30

【0717】

窒素雰囲気下、2,6-ビス(4-クロロフェノキシ)-1-(*N,N,N',N'*-テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン(3.6 g)、塩化アルミニウム(3.9 g)およびオルトジクロロベンゼン(120 ml)の入ったフラスコを150℃で6時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水を加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/酢酸エチル=2/1(容積比))で精製することで式(1-4341)で表される化合物(1.5 g)を得た。
【化488】

40



【0718】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (dd, 2H)、7.56 (

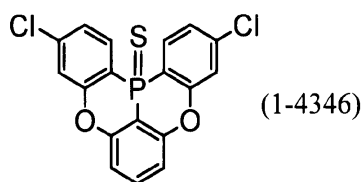
50

t, 1H)、7.52 (dd, 2H)、7.32 (m, 2H)、7.15 (m, 2H) .
【0719】

合成例(77)

3, 11 - ジクロロ - 5, 9 - ジオキサ - 13b - チオホスファナフト [3, 2, 1 - d
e] アントラセンの合成

【化489】



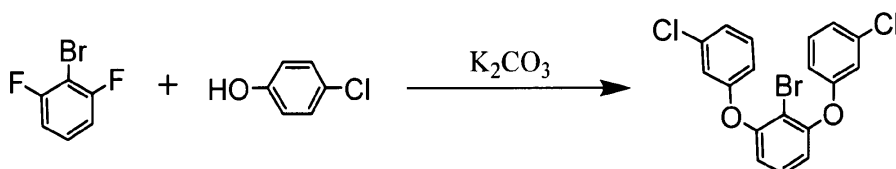
10

【0720】

2 - ブロモ - 1, 3 - ジフルオロベンゼン (12.0 g)、3 - クロロフェノール (25.0 g)、炭酸カリウム (38.4 g) および NMP (150 ml) の入ったフラスコを 200 で 6 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、NMP を減圧留去した後、水およびトルエンを加え分液した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : ヘプタン / トルエン = 4 / 1 (容積比)) で精製し、更にヘプタン溶液から再結晶させることで、3, 3' - ((2 - ブロモ - 1, 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ビス (クロロベンゼン) (22.0 g) を得た。

20

【化490】



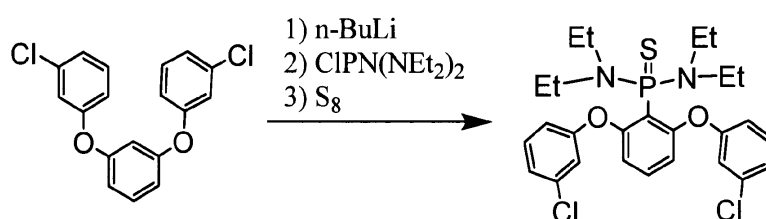
【0721】

3, 3' - ((2 - ブロモ - 1, 3 - フェニレン) ビス (オキシ)) ビス (クロロベンゼン) (6.5 g) およびトルエン (70 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、-75 で、1.6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (10.0 ml) を加えた。滴下終了後、1 時間撹拌した後、ビスジエチルアミノクロロホスフィン (5.0 ml) を加え、-20 まで昇温して 1 時間撹拌した。その後、硫黄 (1.0 g) を加え、室温で終夜撹拌した。反応液に水を加え、トルエンで抽出した。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液 : トルエン / 酢酸エチル = 4 / 1 (容積比)) で精製した。更にヘプタン溶液から再結晶させることで、2, 6 - ビス (3 - クロロフェノキシ) - 1 - (N, N, N', N' - テトラエチルジアミノチオホスファ) ベンゼン (6.8 g) を得た。

30

【化491】

40



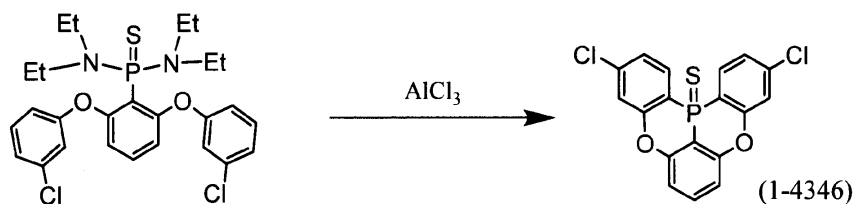
【0722】

窒素雰囲気下、2, 6 - ビス (3 - クロロフェノキシ) - 1 - (N, N, N', N' -

50

テトラエチルジアミノチオホスファ)ベンゼン(4.6g)、塩化アルミニウム(7.2g)およびオルトジクロロベンゼン(100ml)の入ったフラスコを150℃で7時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水を加え分液した。次いで、クロロベンゼン溶液から再結晶させることで、式(1-4346)で表される化合物(2.2g)を得た。

【化492】



10

【0723】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 8.0 (m, 2H)、7.56 (t, 1H)、7.35 - 7.42 (m, 4H)、7.15 (m, 2H)。

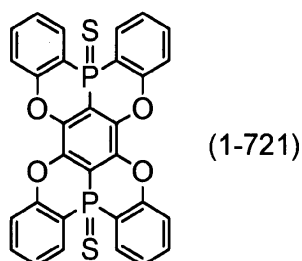
【0724】

合成例(78)

9, 10, 19, 20-テトラオキサ-4b, 14b-ジチオホスファジナフト[1, 2, 3-fg:1', 2', 3'-qr]ペンタセンの合成

20

【化493】

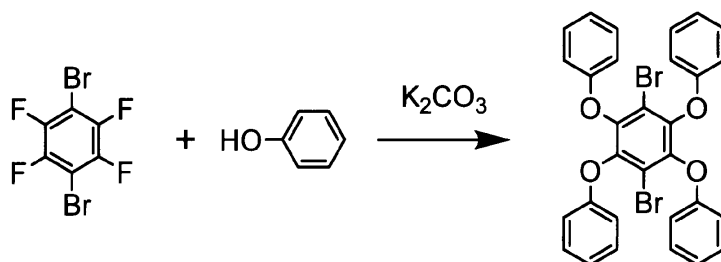


30

【0725】

窒素雰囲気下、1,4-ジブromo-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン(6.24g)、フェノール(9.53g)、炭酸カリウム(14.0g)およびNMP(20ml)の入ったフラスコを140℃で18時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却して、飽和食塩水およびトルエンを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム(展開液:トルエン)で精製した。溶媒を減圧留去して、粗精製物をメタノールを用いて洗浄することで1,4-ジブromo-2,3,5,6-テトラフェノキシベンゼン(9.64g)を得た。

【化494】



40

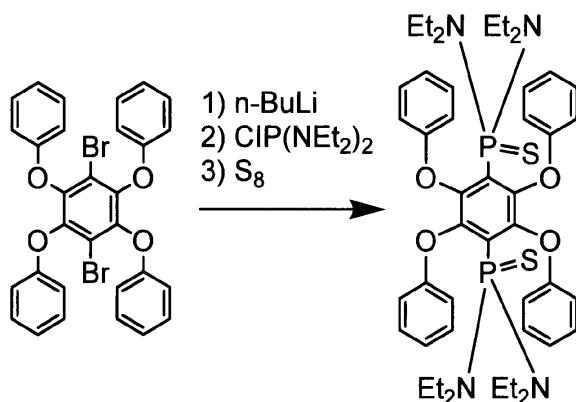
【0726】

1,4-ジブromo-2,3,5,6-テトラフェノキシベンゼン(0.604g)のジエチルエーテル(4.0ml)溶液に、窒素雰囲気下、0℃で、1.6Mのn-ブチルリ

50

チウムヘキサン溶液 (1 . 5 2 m l) を加えた。1 時間攪拌した後、室温まで昇温して 1 時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、0 °C まで冷却してテトラヒドロフラン (5 . 0 m l) およびビスジエチルアミノクロロホスフィン (0 . 5 9 0 m l) を加え、1 時間攪拌した。室温まで昇温して 1 時間攪拌した後、硫黄 (8 0 . 1 m g) を加え、1 時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、メタノールで洗浄することで、白色固体として、1 , 4 - ビス (N , N , N ' , N ' - テトラエチルジアミノホスファ) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフェノキシベンゼン (0 . 6 8 5 g) を得た。

【化 4 9 5】



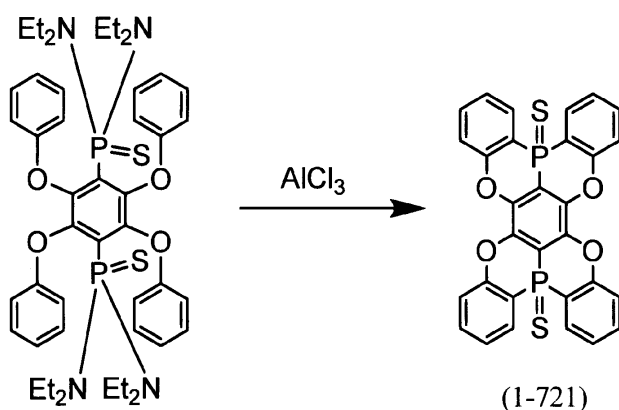
10

20

【 0 7 2 7】

1 , 4 - ビス (N , N , N ' , N ' - テトラエチルジアミノホスファ) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフェノキシベンゼン (0 . 1 7 2 g) の *o* - ジクロロベンゼン (2 . 4 m l) 溶液に、窒素雰囲気下、塩化アルミニウム (0 . 1 6 0 g) を加えた。1 4 0 °C で 3 時間加熱攪拌した後、1 5 0 °C まで昇温して 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やしたリン酸緩衝液 (3 . 0 m l) に注ぎ、次いでクロロホルムとジクロロメタンを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、ジクロロメタンを用いて洗浄することにより、淡黄色固体として式 (1 - 7 2 1) で表される化合物 (4 2 . 6 m g) を得た。

【化 4 9 6】



30

40

【 0 7 2 8】

N M R 測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H NMR}$ (ppm in CDCl_3); 8.16 (dd, $J_{\text{HP}} = 13.2\text{ Hz}$, $J = 7.4\text{ Hz}$, 4H), 7.61 (dd, $J = 7.4$, 8.0 Hz, 4H), 7.53 (dd, $J_{\text{HP}} = 6.2\text{ Hz}$, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H), 7.42 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 4H).

LRMS (DART) m/z 567 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

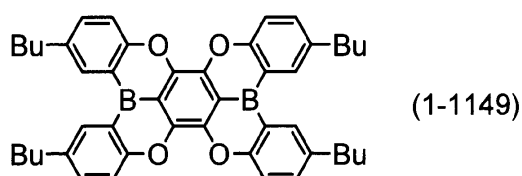
【 0 7 2 9】

合成例 (7 9)

3 , 6 , 1 3 , 1 6 - テトラブチル - 9 , 1 0 , 1 9 , 2 0 - テトラオキサ - 4 b , 1

50

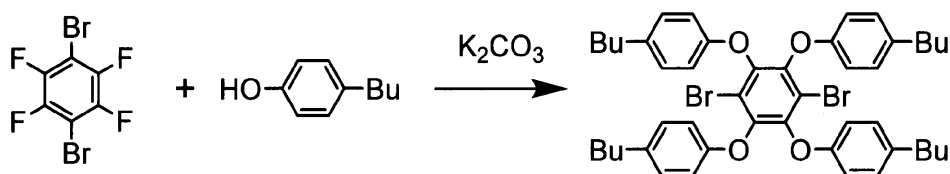
4 b - ジボラジナフト [1 , 2 , 3 - f g : 1 ' , 2 ' , 3 ' - q r] ペンタセンの合成
【化 4 9 7】



【 0 7 3 0】

窒素雰囲気下、1, 4 - ジブromo - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロベンゼン (3 . 0 8 g)、4 - ブチルフェノール (7 . 7 0 m l)、炭酸カリウム (6 . 9 1 g) および N M P (2 0 m l) の入ったフラスコを 1 4 0 で 3 3 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却して、飽和食塩水およびトルエンを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートパスカラム (展開液 : トルエン) で精製した。溶媒を減圧留去して、粗精製物をメタノールを用いて洗浄することで 1, 4 - ジブromo - 2, 3, 5, 6 - テトラ (4 - ブチルフェノキシ) ベンゼン (4 . 1 3 g) を得た。

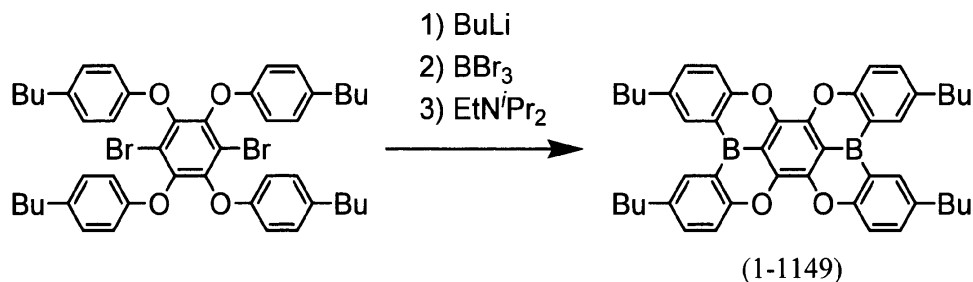
【化 4 9 8】



【 0 7 3 1】

1, 4 - ジブromo - 2, 3, 5, 6 - テトラ (4 - ブチルフェノキシ) ベンゼン (0 . 4 1 4 g) のトルエン (3 . 0 m l) 溶液に、窒素雰囲気下、0 で、1 . 6 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (0 . 6 1 2 m l) を加えた。室温まで昇温して 1 時間撹拌した後、溶媒を減圧留去した。0 まで冷却して o - ジクロロベンゼン (4 . 0 m l) および三臭化ホウ素 (0 . 1 1 8 m l) を加え、6 0 まで昇温して 3 時間撹拌した。0 まで冷却して N, N - ジイソプロピルエチルアミン (0 . 3 5 0 m l) を加えた後、1 4 0 で 1 6 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却し、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液に注ぎ、次いでクロロホルムを加えて分液した。溶媒を減圧留去した後、クロロホルムを用いて再結晶することにより、橙色固体として式 (1 - 1 1 4 9) で表される化合物 (6 7 . 9 m g) を得た。

【化 4 9 9】



【 0 7 3 2】

N M R 測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹ H N M R (ppm in C D C l ₃) ; 8.37 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.48 (dd, J = 2.0 Hz, 8.4 Hz, 4H), 2.78 (t, J = 7.6 Hz, 8H), 1.77 (m, 8H), 1.50 (sex, J = 7.3 Hz, 8H), 1.03 (t, J = 7.3 Hz, 12H).

LRMS (DART) m/z 686 (M⁺)

10

20

30

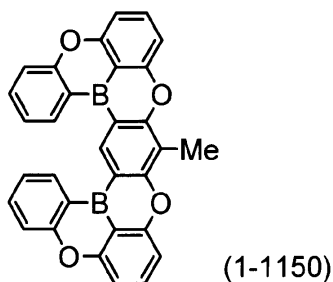
40

50

【0733】

合成例(80)

10-メチル-5,9,11,15-テトラオキサ-19b,20b-ジボラジナフト
[3,2,1-de:1',2',3'-j k]ペンタセンの合成
【化500】



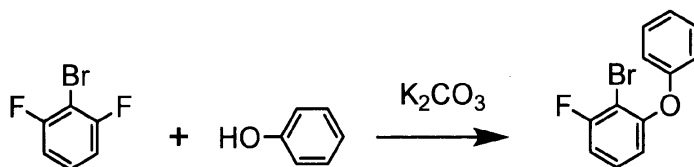
10

【0734】

フェノール(12.3g、0.130mol)、炭酸カリウム(18.0g、0.130mol)およびN-メチルピロリドン(NMP、250mL)に、窒素雰囲気下、室温で1-ブロモ-2,6-ジフルオロベンゼン(25.2g、0.130mol)を添加し、120℃で160時間加熱撹拌した。その後、NMPを減圧留去した後、トルエンを加えた。シリカゲルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去することで2-ブロモ-1-フルオロ-3-フェノキシベンゼンを淡赤色の液体として得た(26.4g、収率76%)。

20

【化501】



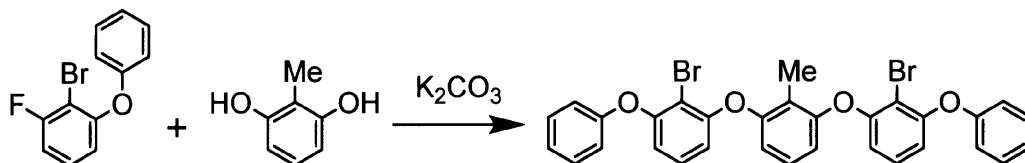
【0735】

2-メチルレゾルシノール(6.03g、49mmol)、炭酸カリウム(53.7g、0.39mol)およびNMP(0.400L)に、窒素雰囲気下、室温で2-ブロモ-1-フルオロ-3-フェノキシベンゼン(27.3g、97.1mmol)を添加し、150℃で30時間加熱撹拌した後、160℃で18時間、170℃で26時間加熱撹拌した。その後、NMPを減圧留去した後、水およびトルエンを加え分液した。有機層をシリカゲルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。トルエンを用いて再結晶することで、白色固体として1,3-ビス(2-ブロモ-3-フェノキシフェノキシ)-2-メチルベンゼンを得た(1番晶;10.44g、71%純度、2番晶;3.73g、68%純度、合計収率33%)。

30

【化502】

40



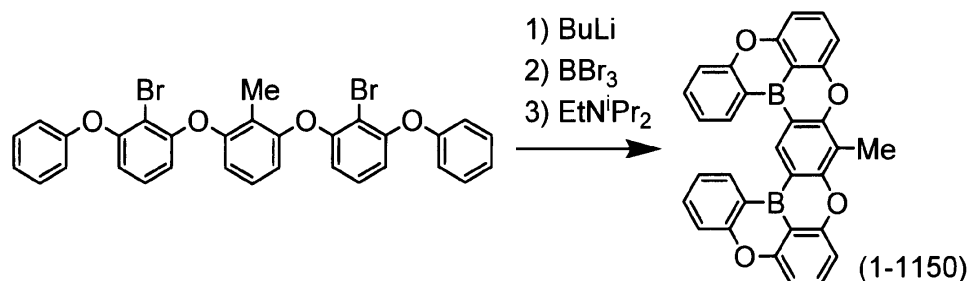
【0736】

1,3-ビス(2-ブロモ-3-フェノキシフェノキシ)-2-メチルベンゼン(0.228g、0.25mmol、純度68%)およびo-ジクロロベンゼン(4.0mL)に、窒素雰囲気下、0℃でブチルリチウムのヘキサン溶液(0.335mL、1.64M

50

、0.55 mmol) を添加した後、室温で21時間攪拌した。その後、更に0 でブチルリチウムのヘキサン溶液(0.152 mL、1.64 M、0.25 mmol) を添加した後、室温で4時間攪拌した。0 で三臭化ホウ素(99.2 μ L、1.05 mmol) を加え、室温で5時間攪拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.174 mL、1.0 mmol) を0 で添加した。窒素気流下、100 で1時間加熱攪拌することでヘキサンを留去した後、170 で24時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去し、トルエンおよびアセトニトリルを用いて洗浄することで白色固体として式(1-1150)で表される化合物を得た(24.0 mg、収率20%)。

【化503】



10

【0737】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm in CDCl_3); 10.03 (s, 1H), 8.93 (d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.76 (t, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.51 (t, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 2.84 (s, 3H).

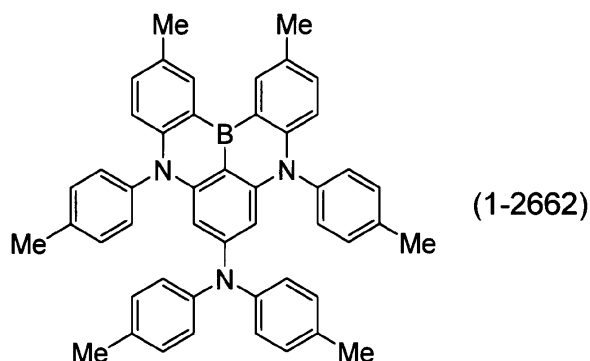
LRMS(DART) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{O}_4$ [(M + H) $^+$]: 477.1, found: 477.2

【0738】

合成例(81)

2,12-ジメチル-N,N,5,9-テトラ-p-トリル-5,13-ジヒドロ-5,9-ジアザ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセン-7-アミンの合成

【化504】



30

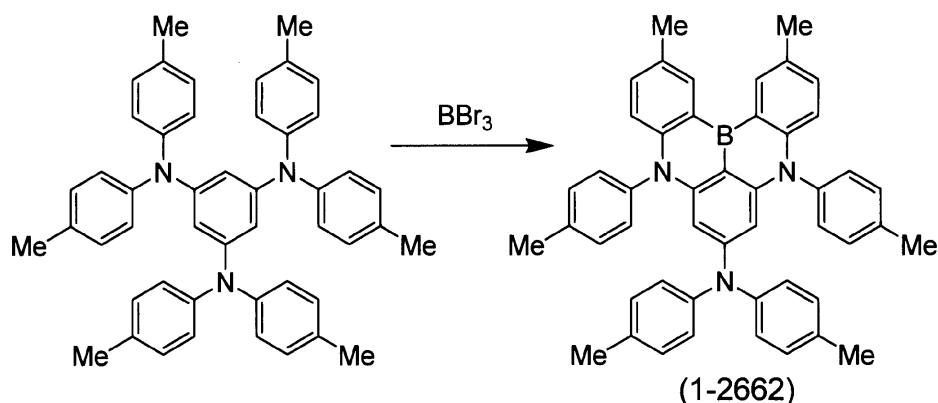
40

【0739】

まず、 $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^5, \text{N}^5$ -ヘキサキス(4-メチルフェニル)-1,3,5-ベンゼントリアミン(16.6 g、25 mmol)およびo-ジクロロベンゼン(150 mL)に窒素雰囲気下、室温で三臭化ホウ素(4.73 mL、50 mmol)を加えた後、170 で20時間加熱攪拌した。その後、60 で減圧下、反応溶液を留去した。フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ヘキサンを用いてその粗生成物を洗浄し、得られた固体に対してトルエンを用いて洗浄することで黄色固体として式(1-2662)で表される化合物(8.08 g)を得た。

50

【化505】



10

【0740】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): = 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 5.48 (brs, 2H), 6.68 (d, 2H), 6.83 (ddd, 4H), 6.89 (ddd, 4H), 7.07 (dd, 4H), 7.17 (dd, 2H), 7.25 (ddd, 4H), 8.68 (sd, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): = 20.78 (2C), 21.06 (2C), 21.11 (2C), 96.5 (2C), 116.7 (2C), 126.0 (4C), 128.2 (2C), 129.3 (4C), 129.9 (4C), 131.1 (4C), 131.3 (2C), 133.0 (2C), 134.6 (2C), 137.6 (2C), 139.8 (2C), 143.9 (2C), 145.9 (2C), 148.0 (2C), 151.0.

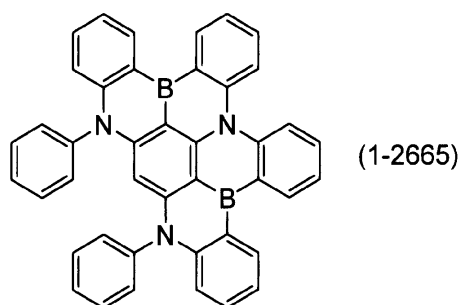
20

【0741】

合成例(82)

9, 11 - ジフェニル - 4b, 11, 15b, 19b - テトラヒドロ - 9H - 9, 11, 19b - トリアザ - 4b, 15b - ジボラベンゾ[3, 4]フェナントロ[2, 1, 10, 9 - fghi]ペンタセンの合成

【化506】



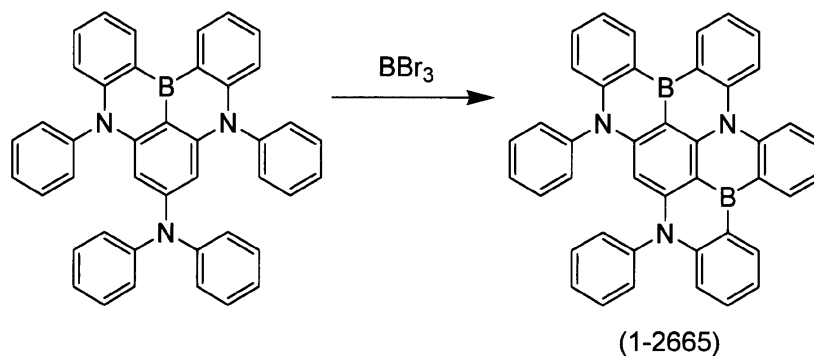
30

【0742】

まず、N, N, 5, 9 - テトラフェニル - 5, 13 - ジヒドロ - 5, 9 - ジアザ - 13b - ボラナフト[3, 2, 1 - de]アントラセン - 7 - アミン(0.294 g、0.5 mmol)およびo - ジクロロベンゼン(3.0 ml)に、オートクレーブ内、窒素雰囲気下、室温で三臭化ホウ素(0.142 ml、1.5 mmol)を加えた後、260 で48時間加熱撹拌した。その後、N, N - ジイソプロピルエチルアミン(0.775 ml、4.5 mmol)を加え、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗成生物を得た。酢酸エチルを用いて粗成生物を洗浄することで、黄色固体として式(1-2665)で表される化合物(0.118 g)を得た。

40

【化507】



10

【0743】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.24 (s, 1H), 6.81 (d, 2H), 7.12 - 7.18 (m, 6H), 7.34 (td, 2H), 7.41 - 7.49 (m, 8H), 7.45 (ddd, 2H), 8.31 (dd, 2H), 8.81 (dd, 2H), 8.91 (dd, 2H).

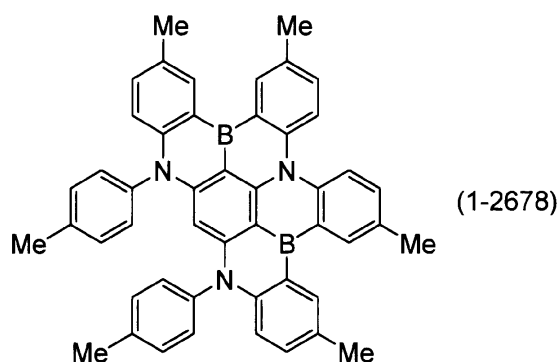
HRMS (DART) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_3$ 596.2483, observed 596.2499.

【0744】

合成例(83)

3, 6, 14, 17 - テトラメチル - 9, 11 - ジ - p - トリル - 4b, 11, 15b, 19b - テトラヒドロ - 9H - 9, 11, 19b - トリアザ - 4b, 15b - ジボラベンゾ[3, 4]フェナントロ[2, 1, 10, 9 - fghi]ペンタセンの合成

【化508】



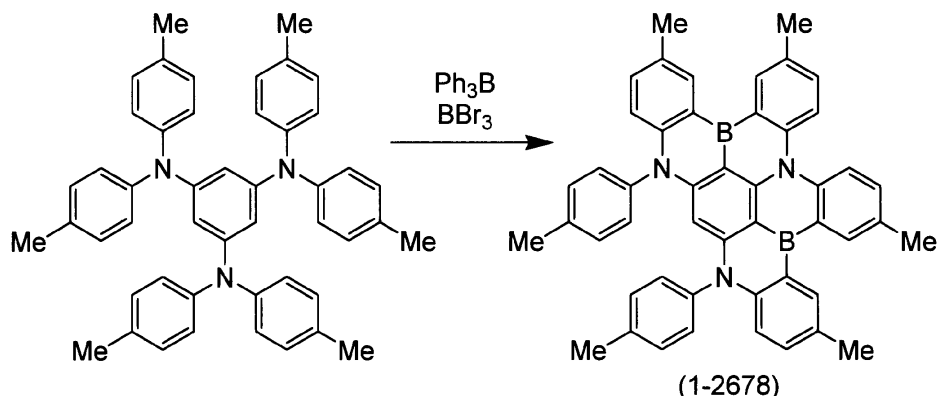
30

【0745】

まず、 $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^5, \text{N}^5$ - ヘキサキス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - ベンゼントリアミン(0.322 g、0.5 mmol)およびo - ジクロロベンゼン(3.0 ml)に、オートクレーブ内、窒素雰囲気下、室温でトリフェニルボラン(0.730 g、3.0 mmol)、三臭化ホウ素(0.284 ml、3.0 mmol)を加えた後、260 で20時間加熱撹拌した。その後、 N, N - ジイソプロピルエチルアミン(1.55 ml、9.1 mmol)を加え、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。ヘキサンをを用いてその粗生成物を洗浄し、得られた固体に対して酢酸エチルを用いて洗浄することで、黄色固体として式(1-2678)で表される化合物(0.188 g)を得た。

40

【化509】



10

【0746】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.45 (s, 6H), 2.65 (s, 6H), 2.58 (s, 6H), 5.24 (brs, 1H), 6.74 (d, 2H), 6.97 (d, 4H), 7.15 - 7.27 (m, 6H), 7.34 (dd, 2H), 8.18 (d, 2H), 8.58 (d, 2H), 8.68 (d, 2H).

HRMS (DART) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_3$ 680.3424, observed 680.3404.

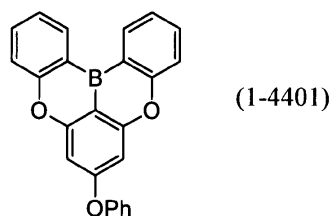
【0747】

合成例(84)

7-フェノキシ-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

20

【化510】



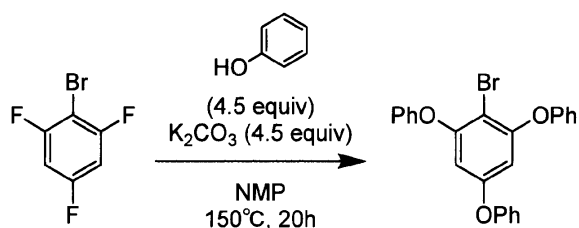
30

【0748】

フェノール(6.35 g、67.5 mmol)、炭酸カリウム(9.33 g、67.5 mmol)およびN-メチルピロリドン(NMP、80 mL)に、窒素雰囲気下、室温で1-ブロモ-2,4,6-トリフルオロベンゼン(1.77 mL、15.0 mmol)を添加し、150 で20時間加熱撹拌した。水およびトルエンを加え分液した後、有機層をシリカゲルショートパスカラムを用いて濾過した。溶媒を減圧留去しメタノールで洗浄することで1-ブロモ-2,4,6-トリフェノキシベンゼンを白色の固体として得た(5.33 g、収率82%)。

【化511】

40



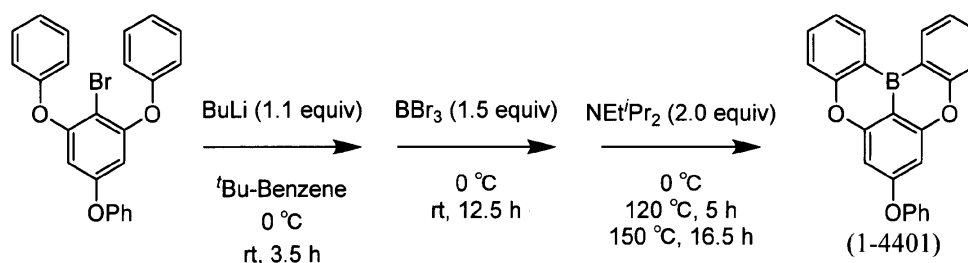
【0749】

1-ブロモ-2,4,6-トリフェノキシベンゼン(0.217 g、0.5 mmol)

50

および *t*-ブチルベンゼン (2.0 mL) に、窒素雰囲気下、0 でブチルリチウムのヘキサン溶液 (0.335 mL、1.64 M、0.55 mmol) を添加した後、室温で 3.5 時間攪拌した。その後、0 で三臭化ホウ素 (71.1 μ L、0.75 mmol) を加え、室温で 12.5 時間攪拌した後、*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (0.174 mL、1.0 mmol) を 0 で添加した。窒素気流下、100 で 1 時間加熱攪拌することでヘキサンを留去した後、120 で 5 時間加熱攪拌した。150 で 16.5 時間加熱攪拌した後、溶媒を減圧留去した。トルエンを加えた後、シリカゲルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。アセトニトリルを用いて洗浄することで、白色固体として式 (1-4401) で表される化合物を得た (0.101 g、収率 56%)。

【化 5 1 2】



【0750】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

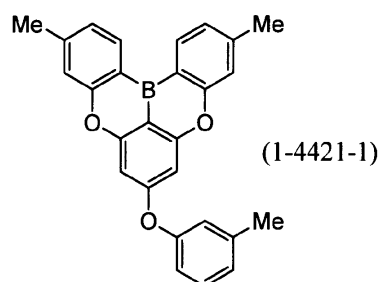
$^1\text{H-NMR}$ (ppm in CDCl_3); = 8.67 (dd, 2H), 7.68 (ddd, 2H), 7.50 - 7.66 (m, 4H), 7.38 (ddd, 2H), 7.25 (td, 1H), 7.19 (dd, 2H), 7.19 (s, 2H).
LRMS (DART) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}_1\text{O}_3$ [(M + H) $^+$]: 363.1, found: 363.1

【0751】

合成例 (85):

3,11-ジメチル-7-(*m*-トリルオキシ)-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

【化 5 1 3】



【0752】

m-クレゾール (5.76 g、32 mmol)、炭酸カリウム (4.42 g、32 mmol) および *N*-メチルピロリドン (NMP、30 mL) に、窒素雰囲気下、室温で 1-ブロモ-2,4,6-トリフルオロベンゼン (1.50 g、7.1 mmol) を添加し、150 で 48 時間加熱攪拌した。水およびトルエンを加え分液した後、有機層をシリカゲルショートパスカラムを用いて濾過した。溶媒を減圧留去することで 1-ブロモ-, 4,6-トリス(*m*-トリルオキシ)ベンゼンを無色の液体として得た (3.29 g、収率 97%)。

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm in CDCl_3); = 7.21 (t, 2H), 7.15 (t, 1H), 6.93 (d, 2H), 6.80-6.88 (m, 5H), 6.74 (s, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.36 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.28 (s, 3H).

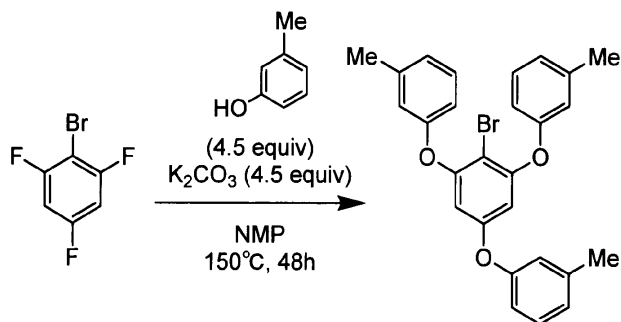
10

20

30

40

【化514】



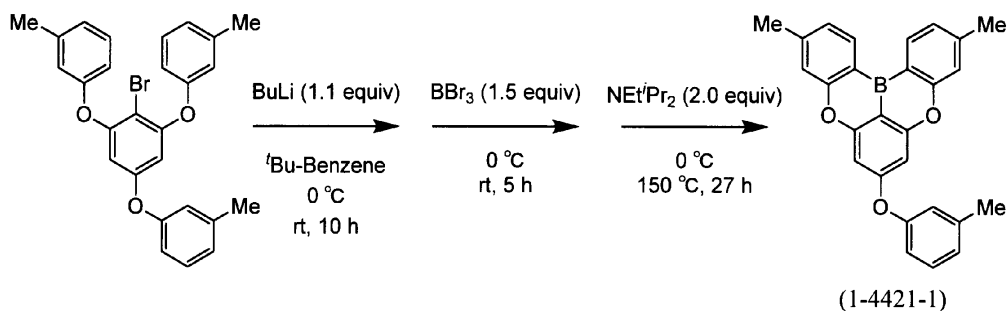
10

【0753】

1-ブロモ-2,4,6-トリス(m-トリルオキシ)ベンゼン(0.146 g、0.31 mmol)およびt-ブチルベンゼン(1.0 mL)に、窒素雰囲気下、0 でブチリチウムのヘキサン溶液(0.205 mL、1.64 M、0.34 mmol)を添加した後、室温で10時間攪拌した。その後、0 で三臭化ホウ素(44.1 μL、0.47 mmol)を加え、室温で5時間攪拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.108 mL、0.62 mmol)を0 で添加した。150 で27時間加熱攪拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(0.108 mL、0.62 mmol)を0 で添加した。トルエンを加えた後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。粗生成物に対して、アセトニトリルを用いて洗浄することで白色固体として、式(1-4421-1)で表される化合物を得た(57.0 mg、収率45%)。

20

【化515】



30

【0754】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm in CDCl_3); = 8.51 (d, 2H), 7.26-7.33 (m, 3H), 7.18 (d, 2H), 6.97-7.06 (m, 3H), 6.76 (s, 2H), 2.50 (s, 6H), 2.39 (s, 3H).

LRMS(EI+) m/z 404 (M^+)

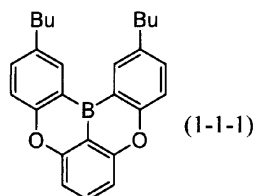
【0755】

合成例(86):

2,12-ジブチル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンの合成

40

【化516】



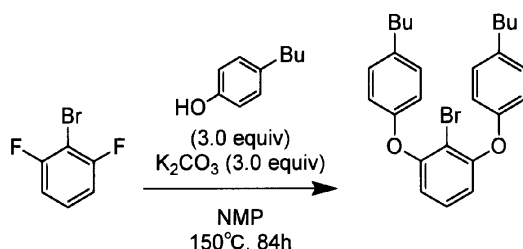
【0756】

p-ブチルフェノール (13.8 mL、90 mmol)、炭酸カリウム (12.4 g、90 mmol) および N-メチルピロリドン (NMP、120 mL) に、窒素雰囲気下、室温で 1-ブロモ-2,6-ジフルオロベンゼン (3.36 mL、30 mmol) を添加し、150 で 84 時間加熱撹拌した。水およびトルエンを加え分液した後、有機層をシリカゲルショートパスカラムを用いて濾過した。溶媒を減圧留去することで、1-ブロモ-2,6-ビス(p-ブチルフェノキシ)ベンゼンを褐色の液体として得た (9.46 g、収率 70%)。

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (ppm in CDCl₃); = 7.16 (d, 4H), 7.11 (t, 1H), 6.95 (d, 4H), 6.63 (d, 2H), 2.60 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.36 (m, 4H), 0.93 (t, 6H).

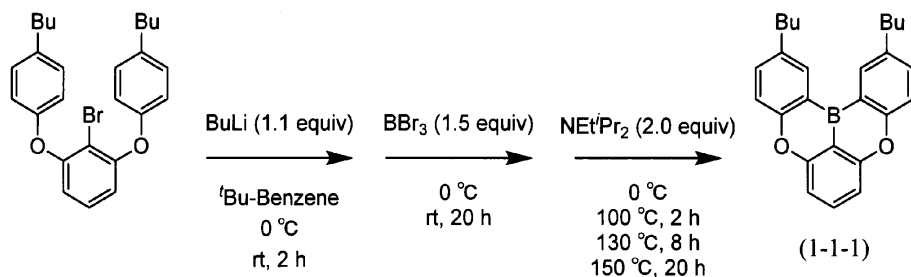
【化517】



【0757】

1-ブロモ-2,6-ビス(p-ブチルフェノキシ)ベンゼン (0.453 g、1.0 mmol) および t-ブチルベンゼン (4.0 mL) に、窒素雰囲気下、0 でブチルリチウムのヘキサン溶液 (0.671 mL、1.64 M、1.1 mmol) を添加した後、室温で 2 時間撹拌した。その後、0 で三臭化ホウ素 (0.142 mL、1.5 mmol) を加え、室温で 20 時間撹拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (0.348 mL、2.0 mmol) を 0 で添加した。窒素気流下、100 で 2 時間加熱撹拌することでヘキサンを留去した後、130 で 8 時間加熱撹拌した。150 で 20 時間加熱撹拌した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (0.348 mL、2.0 mmol) を 0 で添加した。トルエンを加えた後、フロリジルショートパスカラムを用いて濾過し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。粗生成物に対し、アセトニトリルを用いて洗浄することで白色固体として、式 (1-1-1) で表される化合物を得た (0.130 mg、収率 34%)。

【化518】



10

20

30

40

50

【0758】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm in CDCl_3); = 8.46 (s, 2H), 7.76 (t, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 2.82 (t, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.46 (m, 4H), 1.00 (t, 6H).

LRMS(EI+) m/z 382 (M^+)

【0759】

原料の化合物を適宜変更することにより、上述した合成例に準じた方法で、本発明の他の多環芳香族化合物を合成することができる。

【0760】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために各実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0761】

実施例1および2に係る有機EL素子を作製し、それぞれ $100\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表1に示す。

【0762】

【表1】

	正孔注入層 1 (65nm)	正孔注入層 2 (5nm)	正孔 輸送層 (60nm)	発光層 (25nm)		電子 輸送層 2 (20nm)	電子 輸送層 1 (10nm)	陰極 (1nm /Al)
				ホスト	ドーパント			
実施例1	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 (1-176)	ET-2	ET-1	LiF /Al
実施例2	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 (1-100)	ET-2	ET-1	LiF /Al

【0763】

表1において、「HI」は N^4, N^4' -ジフェニル- N^4, N^4' -ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、「HAT-CN」は1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル、「HT」は $\text{N}-([1,1'-\text{ビフェニル}] -4\text{-イル}) - \text{N}-(4-(9\text{-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル})\text{フェニル}) - [1,1'-\text{ビフェニル}] -4\text{-アミン}$ 、「BH1」は9-フェニル-10-(4-フェニルナフタレン-1-イル)アントラセン、「ET-2」は9-(4'-(ジメシチルポリル)-[1,1'-ピナフタレン]-4-イル)-9H-カルバゾール、「ET-1」は5,5''-(2-フェニルアントラセン-9,10-ジイル)ジ-2,2'-ビピリジンである(以降の表でも同じ)。以下に化学構造を示す。

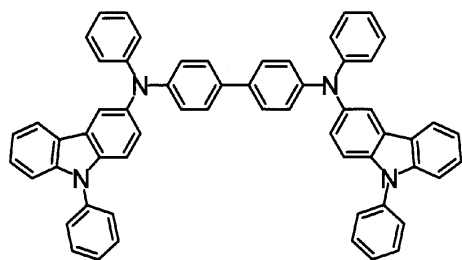
【0764】

10

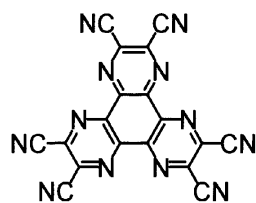
20

30

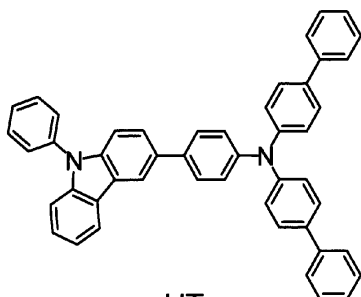
【化 5 1 9】



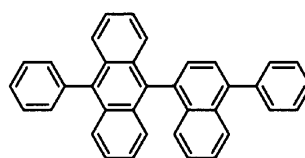
HI



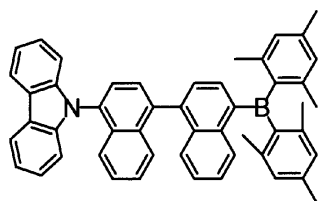
HAT-CN



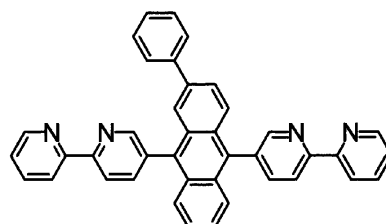
HT



BH1



ET-2



ET-1

【 0 7 6 5 】

<実施例 1 >

<化合物 (1 - 1 7 6) を発光層のドーパント材料に用いた素子 >

スパッタリングにより 180 nm の厚さに製膜した I T O を 150 nm まで研磨して得られる 26 mm × 28 mm × 0.7 mm のガラス基板 ((株) オプトサイエンス製) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 ((株) 昭和真空製) の基板ホルダーに固定し、H I を入れたモリブデン製蒸着用ポート、H A T - C N を入れたモリブデン製蒸着用ポート、H T を入れたモリブデン製蒸着用ポート、B H 1 を入れたモリブデン製蒸着用ポート、本発明の化合物 (1 - 1 7 6) を入れたモリブデン製蒸着用ポート、E T - 2 を入れたモリブデン製蒸着用ポート、E T - 1 を入れたモリブデン製蒸着用ポート、L i F を入れたモリブデン製蒸着用ポートおよびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ポートを装着した。

【 0 7 6 6 】

透明支持基板の I T O 膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 5×10^{-4} Pa まで減圧し、まず、H I が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 65 nm になるように蒸着して正孔注入層 1 を形成し、次いで、H A T - C N が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 5 nm になるように蒸着して正孔注入層 2 を形成した。更に、H T が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 60 nm になるように蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に、B H 1 が入った蒸着用ポートと化合物 (1 - 1 7 6) が入った蒸着用ポートを同時に加熱して膜厚 25 nm になるように蒸着して発光層を形成した。B H 1 と化合物 (1 - 1 7 6) の重量比がおおよそ 80 対 20 になるように蒸着速度を調節した。次に、E T - 2 の入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 20 nm になるように蒸着して電子輸送層 2 を形成し、更に E T - 1

10

20

30

40

50

の入った蒸着用ボートを加熱して膜厚10nmに電子輸送層1を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

【0767】

その後、LiFが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚100nmになるように0.01~2nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより陰極を形成し、有機EL素子を得た。

【0768】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約437nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度100cd/m²における外部量子効率率は3.39%であった。

【0769】

<実施例2>

<化合物(1-100)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-176)を化合物(1-100)に替えた以外は実施例1に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約457nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度100cd/m²における外部量子効率率は2.78%であった。

【0770】

更に、実施例3および4に係る有機EL素子を作製し、それぞれ100cd/m²の輝度得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表2に示す。

【0771】

【表2】

	正孔 注入層 (10nm)	正孔 輸送層 (30nm)	発光層 (30nm)		電子 輸送層 (50nm)	陰極 (1nm/100nm)
			ホスト	ドーパント		
実施例3	HAT-CN	TBB	CBP	化合物 (1-141)	TPBi	LiF/Al
実施例4	HAT-CN	TBB	CBP	化合物 (1-81)	TPBi	LiF/Al

【0772】

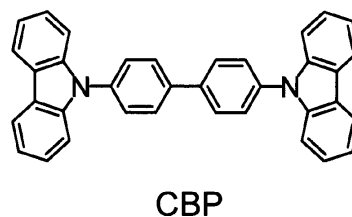
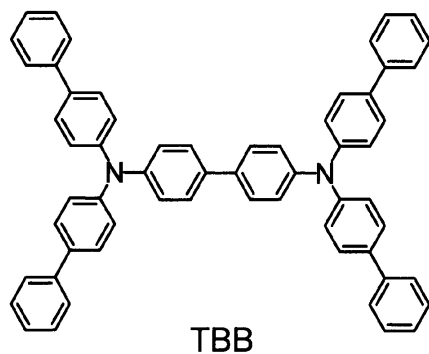
表2において、「TBB」はN⁴, N⁴, N^{4'}, N^{4'}-テトラ([1,1'-ピフェニル]-4-イル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン、「CBP」は4,4'-ジ(9H-カルバゾリル-9-イル)-1,1'-ピフェニル、「TPBi」は1,3,5-トリス(1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール-2-イル)ベンゼンである。以下に化学構造を示す。

10

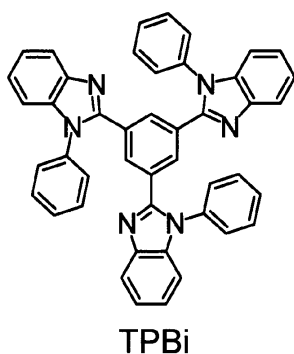
20

30

【化520】



10



20

【0773】

<実施例3>

<化合物(1-141)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨して得られる26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)昭和真空製)の基板ホルダーに固定し、HAT-CNを入れたモリブデン製蒸着用ポート、TBBを入れたモリブデン製蒸着用ポート、CBPを入れたモリブデン製蒸着用ポート、本発明の化合物(1-141)を入れたモリブデン製蒸着用ポート、TPBiを入れたモリブデン製蒸着用ポート、LiFを入れたモリブデン製蒸着用ポートおよびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ポートを装着した。

30

【0774】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚10nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、TBBが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚30nmになるように蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、CBPが入った蒸着用ポートと化合物(1-141)が入った蒸着用ポートを同時に加熱して膜厚30nmになるように蒸着して発光層を形成した。CBPと化合物(1-141)の重量比がおよそ80対20になるように蒸着速度を調節した。次に、TPBiの入った蒸着用ポートを加熱して膜厚50nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

40

【0775】

その後、LiFが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚100nmになるように0.01~2nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより陰極を形成し、有機EL素子を得た。

【0776】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、

50

約 534 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 100 cd/m² における外部量子効率 は 6.29% だった。

【0777】

<実施例 4>

<化合物 (1-81) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-141) を化合物 (1-81) に替えた以外は実施例 3 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 512 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 100 cd/m² における外部量子効率は 8.37% であった。

【0778】

更に、実施例 5 に係る有機 EL 素子を作製し、1000 cd/m² または 100 cd/m² の輝度 が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 3 に示す。

【0779】

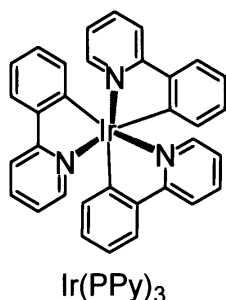
【表 3】

	正孔 注入層 (10nm)	正孔 輸送層 (30nm)	発光層 (30nm)		電子 輸送層 (50nm)	陰極 (1nm/100nm)
			ホスト	ドーパント		
実施例 5	HAT-CN	TBB	化合物 (1-91)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al

【0780】

表 3 において、「Ir(PPy)₃」はトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)である。以下に化学構造を示す。

【化 5 2 1】



【0781】

<実施例 5>

<化合物 (1-91) を発光層のホスト材料に用いた素子>

スパッタリングにより 180 nm の厚さに製膜した ITO を 150 nm まで研磨して得られる 26 mm × 28 mm × 0.7 mm のガラス基板 ((株) オプトサイエンス製) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 ((株) 昭和真空製) の基板ホルダーに固定し、HAT-CN を入れたモリブデン製蒸着用ポート、TBB を入れたモリブデン製蒸着用ポート、本発明の化合物 (1-91) を入れたモリブデン製蒸着用ポート、Ir(PPy)₃ を入れたモリブデン製蒸着用ポート、TPBi を入れたモリブデン製蒸着用ポート、LiF を入れたモリブデン製蒸着用ポートおよびアルミニウムを入れたタンゲステン製蒸着用ポートを装着した。

【0782】

透明支持基板の ITO 膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 5 × 10⁻⁴ Pa まで減圧し、まず、HAT-CN が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 10 nm になるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、TBB が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚

10

20

30

40

50

30 nmになるように蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、化合物(1-91)が入った蒸着用ポートとIr(PPy)₃が入った蒸着用ポートを同時に加熱して膜厚30 nmになるように蒸着して発光層を形成した。化合物(1-91)とIr(PPy)₃の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、TPBiの入った蒸着用ポートを加熱して膜厚50 nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

【0783】

その後、LiFが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚100 nmになるように0.01~2 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより陰極を形成し、有機EL素子を得た。

10

【0784】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約512 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は10.88%だった。また、輝度100 cd/m²における外部量子効率率は14.76%だった。

【0785】

更に、実施例6~14に係る有機EL素子を作製し、1000 cd/m²または100 cd/m²の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表4に示す。

20

【0786】

【表4】

	正孔注入層 (10nm)	正孔輸送層 (30nm)	発光層 (30nm)		電子輸送層 (50nm)	陰極 (1nm/100nm)
			ホスト	ドーパント		
実施例6	HAT-CN	TBB	化合物 (1-152)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例7	HAT-CN	TBB	化合物 (1-1048)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例8	HAT-CN	TBB	化合物 (1-1049)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例9	HAT-CN	TBB	化合物 (1-1050)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例10	HAT-CN	TBB	化合物 (1-100)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例11	HAT-CN	TBB	化合物 (1-49)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例12	HAT-CN	TBB	化合物 (1-176)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例13	HAT-CN	TBB	化合物 (1-1069)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例14	HAT-CN	TBB	化合物 (1-1201)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al

30

40

【0787】

<実施例6>

<化合物(1-152)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-152)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は9.36%であった。また、輝度100 cd/m²における外部量子効率率は1

50

3.26%であった。

【0788】

<実施例7>

<化合物(1-1048)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-1048)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率(External Quantum Efficiency)は9.50%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は12.43%であった。

【0789】

<実施例8>

<化合物(1-1049)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-1049)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は6.54%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は7.44%であった。

【0790】

<実施例9>

<化合物(1-1050)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-1050)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は10.98%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は12.32%であった。

【0791】

<実施例10>

<化合物(1-100)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-100)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は5.73%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は8.75%であった。

【0792】

<実施例11>

<化合物(1-49)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-49)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は7.33%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は10.36%であった。

【0793】

<実施例12>

<化合物(1-176)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-176)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は10.74%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は11.77%であった。

【0794】

10

20

30

40

50

<実施例 13>

<化合物(1-1069)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-1069)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率(External Quantum Efficiency)は8.96%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は11.80%であった。

【0795】

<実施例 14>

<化合物(1-1201)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-91)を化合物(1-1201)に替えた以外は実施例5に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は10.14%であった。また、輝度100cd/m²における外部量子効率は12.17%であった。

【0796】

更に、実施例15および16に係る有機EL素子を作製し、それぞれ1000cd/m²の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表5に示す。

【0797】

【表5】

	正孔 注入層 1 (40nm)	正孔 注入層 2 (5nm)	正孔 輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 2 (20nm)	電子 輸送層 1 (10nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 15	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 (1-1145)	ET-2	ET-1	LiF /Al
実施例 16	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 (1-401)	ET-2	ET-1	LiF /Al

【0798】

<実施例 15>

<化合物(1-1145)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨して得られる26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)昭和真空製)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたモリブデン製蒸着用ポート、HAT-CNを入れたモリブデン製蒸着用ポート、HTを入れたモリブデン製蒸着用ポート、BH1を入れたモリブデン製蒸着用ポート、本発明の化合物(1-1145)を入れたモリブデン製蒸着用ポート、ET-2を入れたモリブデン製蒸着用ポート、ET-1を入れたモリブデン製蒸着用ポート、LiFを入れたモリブデン製蒸着用ポートおよびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ポートを装着した。

【0799】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を5×10⁻⁴Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚40nmになるように蒸着して正孔注入層1を形成し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚5nmになるように蒸着して正孔注入層2を形成した。更に、HTが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚25nmになるように蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ポートと化合物(1-1145)が入った蒸着用ポートを同時に加熱して膜厚20nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1と化合物(1-1145)の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、ET-2の入った蒸着用

10

20

30

40

50

ポートを加熱して膜厚 20 nm になるように蒸着して電子輸送層 2 を形成し、更に ET-1 の入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 10 nm に電子輸送層 1 を形成した。各層の蒸着速度は 0.01 ~ 1 nm / 秒であった。

【0800】

その後、LiF が入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 1 nm になるように 0.01 ~ 0.1 nm / 秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚 100 nm になるように 0.01 ~ 2 nm / 秒の蒸着速度で蒸着することにより陰極を形成し、有機 EL 素子を得た。

【0801】

ITO 電極を陽極、LiF / アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 449 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd / m² における外部量子効率率は 4.75 % であった。

【0802】

< 実施例 16 >

< 化合物 (1-401) を発光層のドーパント材料に用いた素子 >

発光層のドーパント材料である化合物 (1-1145) を化合物 (1-401) に替えた以外は実施例 15 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 458 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd / m² における外部量子効率率は 4.33 % であった。

【0803】

更に、実施例 17 ~ 19 に係る有機 EL 素子を作製し、1000 cd / m² の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 6 に示す。

【0804】

【表 6】

	正孔 注入層 (10nm)	正孔 輸送層 1 (20nm)	正孔 輸送層 2 (10nm)	発光層 (30nm)		電子 輸送層 (50nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント		
実施例 17	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 (1-1101)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例 18	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 (1-1102)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al
実施例 19	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 (1-1103)	Ir(PPy) ₃	TPBi	LiF/Al

【0805】

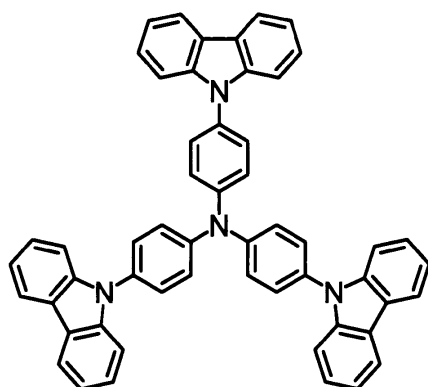
表 6 において、「TcTa」はトリス(4-カルバゾリル-9-イルフェニル)アミンである。以下に化学構造を示す。

10

20

30

【化522】



TcTa

10

【0806】

<実施例17>

<化合物(1-1101)を発光層のホスト材料に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TBBを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TcTaを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-1101)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、Ir(PPy)₃を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TPBiを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiFを入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

20

【0807】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10nmになるように蒸着し、次いで、TBBが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20nmになるように蒸着し、更にTcTaが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、本発明の化合物(1-1101)が入った蒸着用ルツボとIr(PPy)₃の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚30nmになるように蒸着して発光層を形成した。本発明の化合物(1-1101)とIr(PPy)₃の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、TPBiの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚50nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

30

【0808】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1nm~2nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

40

【0809】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率率は10.09%だった。

【0810】

<実施例18>

<化合物(1-1102)を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物(1-1101)を化合物(1-1102)に替えた

50

以外は実施例 17 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 512 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 7.99% だった。

【0811】

<実施例 19>

<化合物 (1-1103) を発光層のホスト材料に用いた素子>

発光層のホスト材料である化合物 (1-1101) を化合物 (1-1103) に替えた以外は実施例 17 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 512 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 9.05% だった。

【0812】

更に、実施例 20 および 21 に係る有機 EL 素子を作製し、1000 cd/m² の輝度を得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 7 に示す。

【0813】

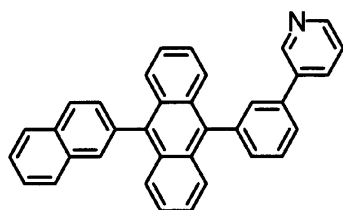
【表 7】

	正孔注入層 (10nm)	正孔輸送層 1 (20nm)	正孔輸送層 2 (10nm)	発光層 (30nm)		電子輸送層 1	電子輸送層 2	陰極 (1nm/100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 20	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 (1-1192) 50nm	なし	LiF/Al
実施例 21	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 (1-1192) 10nm	ET-3 40nm	LiF/Al

【0814】

表 7 において、「ET-3」は 3-(3-(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)ピリジンである。以下に化学構造を示す。

【化 5 2 3】



ET-3

【0815】

<実施例 20>

<化合物 (1-1192) を電子輸送層に用いた素子>

スパッタリングにより 180 nm の厚さに製膜した ITO を 150 nm まで研磨した、26 mm × 28 mm × 0.7 mm のガラス基板 (株) オプトサイエンス) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 (株) 長州産業) の基板ホルダーに固定し、HAT-CN を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TBB を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TcTa を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、CBP を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、Ir(PPy)₃ を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物 (1-1192) を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-3 を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiF を入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用

ルツボを装着した。

【0816】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10nmになるように蒸着し、次いで、TBBが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20nmになるように蒸着し、更にTcTaが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、CBPが入った蒸着用ルツボとIr(PPy)₃の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚30nmになるように蒸着して発光層を形成した。CBPとIr(PPy)₃の重量比がおおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-1192)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚50nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

10

【0817】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1nm~2nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

【0818】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率13.49%だった。

20

【0819】

<実施例21>

<化合物(1-1192)を電子輸送層1、ET-3を電子輸送層2に用いた素子>

電子輸送層1として化合物(1-1192)を10nm蒸着した後、電子輸送層2としてET-3を40nm蒸着することで電子輸送層を2層に替えた以外は実施例20に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約512nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は11.54%だった。

【0820】

30

更に、実施例22に係る有機EL素子を作製し、1000cd/m²の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表8に示す。

【0821】

【表8】

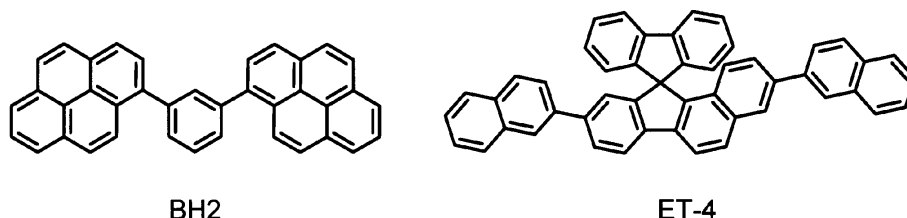
	正孔注入層 1 (40nm)	正孔注入層 2 (5nm)	正孔輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子輸送層 1 (20nm)	電子輸送層 2 (10nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 22	HI	HAT-CN	HT	BH2	化合物 (1-447)	ET-4	ET-3	LiF /Al

40

【0822】

表8において、「BH2」は1,3-ジ(ピレン-1-イル)ベンゼン、「ET-4」は3,9-ジ(ナフタレン-2-イル)スピロ[ベンゾ[a]フルオレン-11,9'-フルオレン]である。以下に化学構造を示す。

【化524】



【0823】

10

<実施例22>

<化合物(1-447)を発光層のドーパントに用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HTを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH2を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-447)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-4を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-3を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiFを入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

20

【0824】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH2が入った蒸着用ルツボと本発明の化合物(1-447)の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH2と本発明の化合物(1-447)の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、ET-4の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20nmになるように蒸着し、次いで、ET-3の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

30

【0825】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1nm~2nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

【0826】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約457nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率6.15%だった。

40

【0827】

更に、実施例23~27に係る有機EL素子を作製し、1000cd/m²の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表9に示す。

【0828】

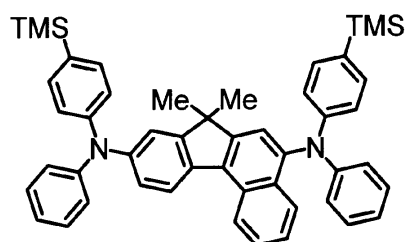
【表 9】

	正孔注入層 1 (40nm)	正孔注入層 2 (5nm)	正孔 輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 1 (10nm)	電子 輸送層 2 (20nm)	陰極 (1nm/ 100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 23	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-50)	ET-1	LiF /Al
実施例 24	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-49)	ET-1	LiF /Al
実施例 25	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-50)	ET-3	LiF /Al
実施例 26	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-49)	ET-3	LiF /Al
実施例 27	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-50) (30nm)	なし	LiF /Al
実施例 28	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-1050) (30nm)	なし	LiF /Al
実施例 29	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-1102) (30nm)	なし	LiF /Al
実施例 30	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-1050)	ET-1	LiF /Al
実施例 31	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物 (1-1102)	ET-1	LiF /Al

【0829】

表9において、「BD1」は7,7-ジメチル-N⁵,N⁹-ジフェニル-N⁵,N⁹-ビス(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5,9-ジアミンである。以下に化学構造を示す。

【化525】



BD1

【0830】

<実施例23>

<化合物(1-50)を電子輸送層1/ET-1を電子輸送層2に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板(株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HTを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BD1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-50)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-3を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiFを入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

10

20

30

40

50

【0831】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40 nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボをを加熱して膜厚25 nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ルツボとBD1が入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1とBD1の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-50)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着し、次いで、ET-1の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20 nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

10

【0832】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100 nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1 nm~2 nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

【0833】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率 η_{ext} は8.08%だった。

20

【0834】

<実施例24>

<化合物(1-49)を電子輸送層1、ET-1を電子輸送層2に用いた素子>

電子輸送層1を化合物(1-49)に替えた以外は実施例23に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率 η_{ext} は8.86%だった。

【0835】

<実施例25>

<化合物(1-50)を電子輸送層1、ET-3を電子輸送層2に用いた素子>

電子輸送層2をET-3に替えた以外は実施例23に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率 η_{ext} は8.16%だった。

30

【0836】

<実施例26>

<化合物(1-49)を電子輸送層1、ET-3を電子輸送層2に用いた素子>

電子輸送層1を化合物(1-49)、電子輸送層2をET-3に替えた以外は実施例23に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率 η_{ext} は8.94%だった。

40

【0837】

<実施例27>

<化合物(1-50)を電子輸送層1に用いた素子>

電子輸送層2をなくして、電子輸送層1の膜厚を30 nmに変えた以外は実施例23に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率 η_{ext} は4.63%だった。

【0838】

<実施例28>

<化合物(1-1050)を電子輸送層1に用いた素子>

50

電子輸送層 2 をなくして、電子輸送層 1 の膜厚を 30 nm に変えた以外は実施例 23 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 456 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率は 3.39% だった。

【0839】

<実施例 29>

<化合物 (1-1102) を電子輸送層 1 に用いた素子>

電子輸送層 2 をなくして、電子輸送層 1 の膜厚を 30 nm に変えた以外は実施例 23 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 456 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率は 4.54% だった。

【0840】

<実施例 30>

<化合物 (1-1050) を電子輸送層 1、ET-1 を電子輸送層 2 に用いた素子>

電子輸送層 1 を化合物 (1-1050) に替えた以外は実施例 23 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 456 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率は 7.88% だった。

【0841】

<実施例 31>

<化合物 (1-1102) を電子輸送層 1、ET-1 を電子輸送層 2 に用いた素子>

電子輸送層 1 を化合物 (1-1102) に替えた以外は実施例 23 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 456 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率は 8.54% だった。

【0842】

更に、実施例 32 ~ 34 に係る有機 EL 素子を作製し、1000 cd/m² の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 10 に示す。

【0843】

【表 10】

	正孔注入層 1 (40nm)	正孔注入層 2 (5nm)	正孔輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子輸送層 1 (10nm)	電子輸送層 2 (20nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 32	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al
実施例 33	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1152	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al
実施例 34	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1159	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al

【0844】

<実施例 32>

<化合物 (1-422) を発光層のドーパントに、化合物 (1-49) を電子輸送層に用いた素子>

スパッタリングにより 180 nm の厚さに製膜した ITO を 150 nm まで研磨した、26 mm × 28 mm × 0.7 mm のガラス基板 (株) オプトサイエンス) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 (株) 長州産業) の基板ホルダーに固定し、HI を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HAT-CN を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HT を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH1 を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発

10

20

30

40

50

明の化合物(1-422)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-49)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiFを入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

【0845】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40 nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25 nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ルツボと本発明の化合物(1-422)の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1と本発明の化合物(1-422)の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-49)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着し、次いで、ET-1の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚20 nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

10

【0846】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100 nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1 nm~2 nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

20

【0847】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約479 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.096, 0.189)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率 4.74% であった。

【0848】

<実施例33>

<化合物(1-1152)を発光層のドーパント材料に、化合物(1-49)を電子輸送層に用いた素子>

30

発光層のドーパント材料である化合物(1-422)を化合物(1-1152)に替えた以外は実施例32に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約465 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.127, 0.099)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率 5.47% であった。

【0849】

<実施例34>

<化合物(1-1159)を発光層のドーパント材料に、化合物(1-49)を電子輸送層に用いた素子>

40

発光層のドーパント材料である化合物(1-422)を化合物(1-1159)に替えた以外は実施例32に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.140, 0.057)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率 6.92% であった。

【0850】

更に、実施例35~53に係る有機EL素子を作製し、 1000 cd/m^2 の輝度を得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表11に示す。

【0851】

【表 1 1】

	正孔 注入層 1 (40nm)	正孔 注入層 2 (5nm)	正孔 輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 1 (5nm)	電子 輸送層 2 (25nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 35	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-79	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 36	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2305	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 37	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2680	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 38	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2679	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 39	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 40	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-447	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 41	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1145	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 42	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1104	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 43	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-142	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 44	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2681	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 45	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2682	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 46	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 47	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1210	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 48	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1201	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 49	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2626	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 50	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2683	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 51	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2657	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 52	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2699	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
実施例 53	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2676	ET-5	ET-6	Liq /MgAg
比較例 1	HI	HAT-CN	HT	BH1	比較化合物 1	ET-5	ET-6	Liq /MgAg

【 0 8 5 2 】

表 1 1 において、「ET-5」は 9 - (7 - (ジメチルポリル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - 3 , 6 - ジメチル - 9 H - カルバゾール、「ET-6」は 5 , 5 ' - ((2 - フェニルアントラセン - 9 , 10 - ジイル) ビス (3 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - メチルピリジン) である。陰極に用いた「Liq」と共に以下に化学構造を示す。

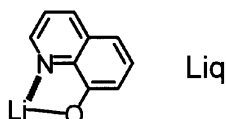
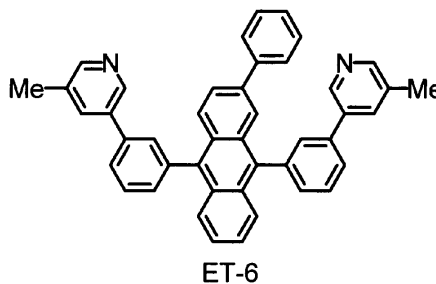
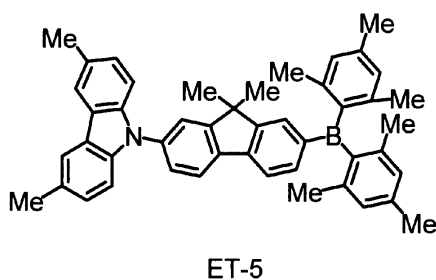
10

20

30

40

【化526】



10

【0853】

<実施例35>

<化合物(1-79)を発光層のドーパントに用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板(株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたタンタル製蒸着ルツボ、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HTを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-79)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-5を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-6を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、Liqを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボ、マグネシウムを入れた窒化アルミニウム製ルツボおよび銀を入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

20

【0854】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ルツボと本発明の化合物(1-79)の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1と本発明の化合物(1-79)の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、ET-5の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、次いで、ET-6の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

30

【0855】

その後、Liqが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、マグネシウムの入ったボートと銀の入ったボートを同時に加熱して、膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成し、有機電界発光素子を得た。このとき、マグネシウムと銀の原子数比が10対1となるように0.1nm~10nm/秒の間で蒸着速度を調節した。

40

【0856】

ITO電極を陽極、マグネシウム/銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約445nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は(x,y)=(0.148,0.065)であり、輝度1000cd/m²における外部量子効率は3.54%だった。

50

【0857】

<実施例36>

<化合物(1-2305)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-2305)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約459nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.142, 0.113)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は4.50%であった。

【0858】

<実施例37>

<化合物(1-2680)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-2680)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約455nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.142, 0.051)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は6.14%であった。

【0859】

<実施例38>

<化合物(1-2679)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-2679)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約463nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.129, 0.084)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は6.42%であった。

【0860】

<実施例39>

<化合物(1-422)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-422)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約464nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.127, 0.094)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は5.66%であった。

【0861】

<実施例40>

<化合物(1-447)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-447)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約449nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.148, 0.041)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は4.49%であった。

【0862】

<実施例41>

<化合物(1-1145)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-1145)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約451nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.146, 0.059)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は6.50%であった。

【0863】

<実施例42>

10

20

30

40

50

<化合物(1-1104)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-1104)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約462nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.145, 0.144)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は2.75%であった。

【0864】

<実施例43>

<化合物(1-142)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-142)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約470nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.140, 0.196)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は3.85%であった。

【0865】

<実施例44>

<化合物(1-2681)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-2681)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約465nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.127, 0.091)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は5.25%であった。

【0866】

<実施例45>

<化合物(1-2682)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-2682)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約457nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.139, 0.059)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は5.83%であった。

【0867】

<実施例46>

<化合物(1-422)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-422)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約478nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.096, 0.184)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は5.53%であった。

【0868】

<実施例47>

<化合物(1-1210)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-1210)に替えた以外は実施例35に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約439nmにピークトップを有する青色発光が得られた。その時のCIE色度は $(x, y) = (0.155, 0.029)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率率は4.38%であった。

【0869】

<実施例48>

<化合物(1-1201)を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物(1-79)を化合物(1-1201)に替えた

10

20

30

40

50

以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 439 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.153, 0.042) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 3.67% であった。

【0870】

<実施例 49>

<化合物 (1-2626) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を化合物 (1-2626) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 462 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.131, 0.078) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 5.66% であった。

10

【0871】

<実施例 50>

<化合物 (1-2683) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を化合物 (1-2683) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 456 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.140, 0.057) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 5.64% であった。

20

【0872】

<実施例 51>

<化合物 (1-2657) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を化合物 (1-2657) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 466 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.124, 0.125) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 5.28% であった。

【0873】

<実施例 52>

<化合物 (1-2699) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を化合物 (1-2699) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 459 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.133, 0.091) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 5.18% であった。

30

【0874】

<実施例 53>

<化合物 (1-2676) を発光層のドーパント材料に用いた素子>

発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を化合物 (1-2676) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 459 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は (x, y) = (0.124, 0.111) であり、輝度 1000 cd/m² における外部量子効率率は 6.82% であった。

40

【0875】

<比較例 1>

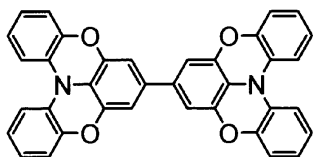
<比較化合物 1 を発光層のドーパント材料に用いた素子>

比較化合物 1 は、国際公開第 2012/118164 号公報の 63 頁に化合物 1 として開示されている。発光層のドーパント材料である化合物 (1-79) を (比較化合物 1) に替えた以外は実施例 35 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加

50

すると、約 471 nm にピークトップを有する青色発光が得られた。その時の CIE 色度は $(x, y) = (0.145, 0.170)$ であり、輝度 1000 cd/m^2 における外部量子効率 は 3.67% であった。

【化 5 2 7】



(比較化合物 1)

10

【0 8 7 6】

更に、実施例 54 ~ 61 に係る有機 EL 素子を作製し、 1000 cd/m^2 の輝度を得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 12 に示す。

【0 8 7 7】

【表 1 2】

	正孔注入層 1 (5nm)	正孔注入層 2 (55nm)	正孔輸送層 (10nm)	発光層 (30nm)		電子輸送層 1 (5nm)	電子輸送層 2 (35nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 54	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-3588	ET-1	LiF /Al
実施例 55	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-1192	ET-1	LiF /Al
実施例 56	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-3824	ET-1	LiF /Al
実施例 57	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-3806	ET-1	LiF /Al
実施例 58	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-601	ET-1	LiF /Al
実施例 59	HAT -CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	Ir(PPy) ₃	化合物 1-601	ET-1	LiF /Al
実施例 60	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al
実施例 61	HAT -CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	Ir(PPy) ₃	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al
比較例 2	HAT -CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy) ₃	比較化合物 1	ET-1	LiF /Al

20

30

【0 8 7 8】

< 実施例 54 >

< 化合物 (1 - 3 5 8 8) を電子輸送層 1 に用いた燐光発光素子 >

スパッタリングにより 180 nm の厚さに製膜した ITO を 150 nm まで研磨した、26 mm × 28 mm × 0.7 mm のガラス基板 ((株) オプトサイエンス) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 ((株) 長州産業) の基板ホルダーに固定し、HAT - CN を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TBB を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TcTa を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、CBP を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、Ir (PPy)₃ を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物 (1 - 3 5 8 8) を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET - 1 を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiF を入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

40

50

【0879】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、次いで、TBBが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚55 nmになるように蒸着し、更にTcTaが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、CBPが入った蒸着用ルツボとIr(PPy)₃の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚30 nmになるように蒸着して発光層を形成した。CBPとIr(PPy)₃の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-3588)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、次いで、ET-1の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚35 nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

10

【0880】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100 nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1 nm~2 nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

【0881】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約510 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は7.94%だった。

20

【0882】

<実施例55>

<化合物(1-1192)を電子輸送層1に用いた燐光発光素子>

電子輸送層1である化合物(1-3588)を化合物(1-1192)に替えた以外は実施例54に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約510 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は11.08%であった。

【0883】

<実施例56>

<化合物(1-3824)を電子輸送層1に用いた燐光発光素子>

電子輸送層1である化合物(1-3588)を化合物(1-3824)に替えた以外は実施例54に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約510 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は14.75%であった。

30

【0884】

<実施例57>

<化合物(1-3806)を電子輸送層1に用いた燐光発光素子>

電子輸送層1である化合物(1-3588)を化合物(1-3806)に替えた以外は実施例54に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約510 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は14.06%であった。

40

【0885】

<実施例58>

<化合物(1-601)を電子輸送層1に用いた燐光発光素子>

電子輸送層1である化合物(1-3588)を化合物(1-601)に替えた以外は実施例54に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約510 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は11.50%であった。

【0886】

50

<実施例 59 >

<化合物 (1-152) を発光層のホスト、化合物 (1-601) を電子輸送層 1 に用いた燐光発光素子 >

発光層のホストである CBP を化合物 (1-152)、電子輸送層 1 である化合物 (1-3588) を化合物 (1-601) に替えた以外は実施例 54 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 510 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率 は 17.24% であった。

【0887】

<実施例 60 >

<化合物 (1-49) を電子輸送層 2 に用いた燐光発光素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1-3588) を化合物 (1-49) に替えた以外は実施例 54 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 510 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率 は 12.63% であった。

【0888】

<実施例 61 >

<化合物 (1-152) を発光層のホスト、化合物 (1-49) を電子輸送層 1 に用いた燐光発光素子 >

発光層のホストである CBP を化合物 (1-152)、電子輸送層 1 である化合物 (1-3588) を化合物 (1-49) に替えた以外は実施例 54 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 510 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率 は 12.55% であった。

【0889】

<比較例 2 >

<比較化合物 1 を電子輸送層 1 に用いた燐光発光素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1-3588) を比較化合物 1 に替えた以外は実施例 54 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 510 nm にピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 1000 cd/m² における外部量子効率 は 7.50% であった。

【0890】

更に、実施例 62 ~ 64 に係る有機 EL 素子を作製し、1000 cd/m² の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機 EL 素子における、各層の材料構成を下記表 13 に示す。

【0891】

【表 13】

	正孔注入層 1 (5nm)	正孔注入層 2 (55nm)	正孔輸送層 (10nm)	発光層 (20nm)		電子輸送層 1 (5nm)	電子輸送層 2 (25nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 62	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	4CzIPN	T2T	ET-1	LiF /Al
実施例 63	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	4CzIPN	化合物 1-49	ET-1	LiF /Al
実施例 64	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	4CzIPN	ET-5	ET-1	LiF /Al

【0892】

表 13 において、「4CzIPN」は、2,4,5,6-テトラ(9H-カルバゾール-9-イル)イソフタロニトリル「T2T」は2,4,6-トリ([1,1'-ピフェニル]-3-イル)-1,3,5-トリアジンである。以下に化学構造を示す。

10

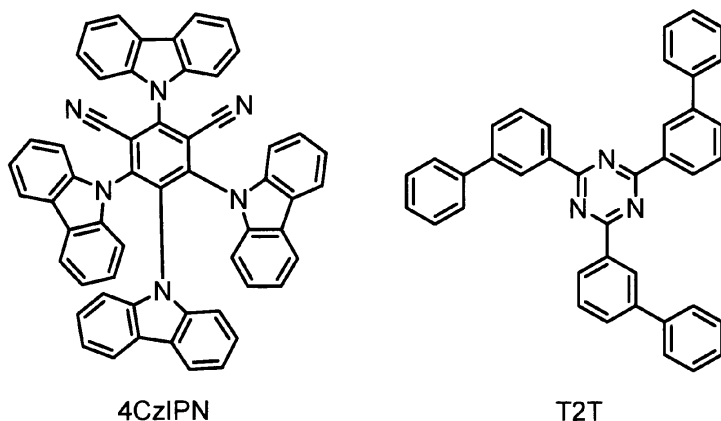
20

30

40

50

【化528】



10

【0893】

<実施例62>

<化合物(1-152)を発光層のホスト材料に用いたTADF(熱活性化遅延蛍光)有機EL素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TBBを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、TcTaを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-152)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、4CzIPNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、T2Tを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-1を入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

20

【0894】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、次いで、TBBが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚55nmになるように蒸着し、更にTcTaが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、本発明の化合物(1-152)が入った蒸着用ルツボと4CzIPNの入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20nmになるように蒸着して発光層を形成した。化合物(1-152)と4CzIPNの重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、T2Tの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、次いで、ET-1の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

30

【0895】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1nm~2nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

40

【0896】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約508nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率率は15.02%だった。

【0897】

<実施例63>

50

<化合物(1-152)を発光層のホスト材料に、化合物(1-49)を電子輸送層1に用いたTADF(熱活性化遅延蛍光)有機EL素子>

電子輸送層1であるT2Tを化合物(1-49)に替えた以外は実施例62に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約508nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率率は13.25%であった。

【0898】

<実施例64>

<化合物(1-152)を発光層のホスト材料に用いたTADF(熱活性化遅延蛍光)有機EL素子>

電子輸送層1であるT2TをET-5に替えた以外は実施例62に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約508nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率率は11.5%であった。

【0899】

更に、実施例65に係る有機EL素子を作製し、100cd/m²の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表14に示す。

【0900】

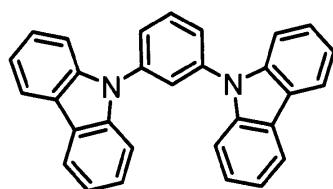
【表14】

	正孔注入層1 (10nm)	正孔注入層2 (60nm)	正孔輸送層 (10nm)	発光層 (30nm)		電子輸送層 (50nm)	陰極 (1nm/100nm)
				ホスト	ドーパント		
実施例65	HAT-CN	TBB	TcTa	mCP	化合物1-81	TPBi	LiF/Al

【0901】

表14において、「mCP」は、1,3-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ベンゼンである。以下に化学構造を示す。

【化529】



mCP

【0902】

<実施例65>

<化合物(1-81)を発光層のドーパント材料に用いたTADF有機EL素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨して得られる26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)昭和真空製)の基板ホルダーに固定し、HAT-CNを入れたモリブデン製蒸着用ポート、TBBを入れたモリブデン製蒸着用ポート、TcTaを入れたモリブデン製蒸着用ポート、mCPを入れたモリブデン製蒸着用ポート、本発明の化合物(1-81)を入れたモリブデン製蒸着用ポート、TPBiを入れたモリブデン製蒸着用ポート、LiFを入れたモリブデン製蒸着用ポートおよびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ポートを装着した。

10

20

30

40

50

【0903】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着し、次いで、TBBが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚60 nmになるように蒸着し、更にTcTaが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、mCPが入った蒸着用ポートと化合物(1-81)が入った蒸着用ポートを同時に加熱して膜厚30 nmになるように蒸着して発光層を形成した。mCPと化合物(1-81)の重量比がおよそ80対20になるように蒸着速度を調節した。次に、TPBiの入った蒸着用ポートを加熱して膜厚50 nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

10

【0904】

その後、LiFが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムが入った蒸着用ポートを加熱して膜厚100 nmになるように0.01~2 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより陰極を形成し、有機EL素子を得た。

【0905】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約506 nmにピークトップを有する緑色発光が得られた。輝度 100 cd/m^2 における外部量子効率 η_{ext} は13.66%だった。

20

【0906】

更に、実施例66~69に係る有機EL素子を作製し、 1000 cd/m^2 の輝度が得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表15に示す。

【0907】

【表15】

	正孔注入層 1 (40nm)	正孔注入層 2 (5nm)	正孔輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子輸送層 1 (5nm)	電子輸送層 2 (25nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 66	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-3824	ET-1	LiF /Al
実施例 67	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-3806	ET-1	LiF /Al
実施例 68	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-601	ET-1	LiF /Al
実施例 69	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-701	ET-1	LiF /Al

30

【0908】

<実施例66>

40

<化合物(1-3824)を電子輸送層1に用いた素子>

スパッタリングにより180 nmの厚さに製膜したITOを150 nmまで研磨した、 $26 \text{ mm} \times 28 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$ のガラス基板((株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたタンタル製蒸着ルツボ、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HTを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BD1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-3824)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、LiFを入れたタンタル製蒸着用ルツボおよびアルミニウムを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

【0909】

50

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40 nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25 nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ルツボとBD1の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1とBD1の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-3824)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5 nmになるように蒸着し、次いで、ET-1の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25 nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

10

【0910】

その後、LiFが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、アルミニウムの入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚100 nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、蒸着速度が0.1 nm~2 nm/秒になるように蒸着して陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

【0911】

ITO電極を陽極、LiF/アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約455 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は5.31%だった。

20

【0912】

<実施例67>

<化合物(1-3806)を電子輸送層1に用いた素子>

電子輸送層1である化合物(1-3824)を化合物(1-3806)に替えた以外は実施例66に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約455 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は4.84%であった。

【0913】

<実施例68>

<化合物(1-601)を電子輸送層1に用いた素子>

電子輸送層1である化合物(1-3824)を化合物(1-601)に替えた以外は実施例66に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約455 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は6.47%であった。

30

【0914】

<実施例69>

<化合物(1-701)を電子輸送層1に用いた素子>

電子輸送層1である化合物(1-3824)を化合物(1-701)に替えた以外は実施例66に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約455 nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000 cd/m²における外部量子効率率は6.55%であった。

40

【0915】

更に、実施例70~80に係る有機EL素子を作製し、1000 cd/m²の輝度を得られる電流密度で駆動した際の外部量子効率を測定した。作製した有機EL素子における、各層の材料構成を下記表16に示す。

【0916】

【表 16】

	正孔 注入層 1 (40nm)	正孔 注入層 2 (5nm)	正孔 輸送層 (25nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 1 (5nm)	電子 輸送層 2 (25nm)	陰極 (1nm /100nm)
				ホスト	ドーパント			
実施例 70	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-3690	ET-6	Liq /MgAg
実施例 71	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-1187	ET-6	Liq /MgAg
実施例 72	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-1191	ET-6	Liq /MgAg
実施例 73	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-1006	ET-6	Liq /MgAg
実施例 74	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-152-2	ET-6	Liq /MgAg
実施例 75	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-601	ET-6	Liq /MgAg
実施例 76	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-3654	ET-6	Liq /MgAg
実施例 77	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-49	ET-6	Liq /MgAg
実施例 78	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD2	化合物 1-49	ET-6	Liq /MgAg
実施例 79	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD3	化合物 1-49	ET-6	Liq /MgAg
実施例 80	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	化合物 1-3588	ET-7	Liq /MgAg
比較例 3	HI	HAT -CN	HT	BH1	BD1	比較 化合物 2	ET-6	Liq /MgAg

【0917】

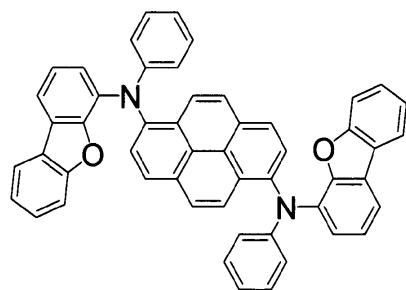
表 16 において、「BD2」は、N¹, N⁶-ピス(ジベンゾ[b, d]フラン-4-イル)-N¹, N⁶-ジフェニルピレン-1, 6-ジアミン、「BD3」は、N¹, N⁶-ピス(5'-フルオロ-[1, 1': 3', 1''-テルフェニル]-4'-イル)-N¹, N⁶-ジフェニルピレン-1, 6-ジアミン、「ET-7」は3-メチル-(5-(3-(10-ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)ピリジンである。以下に化学構造を示す。

10

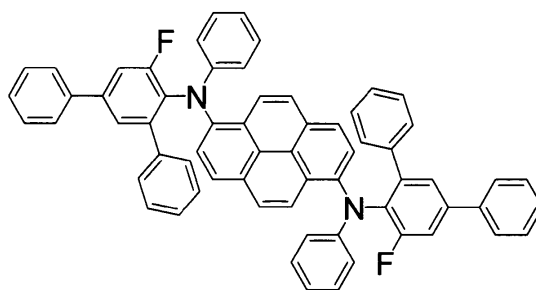
20

30

【化530】

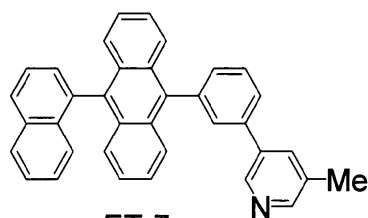


BD2



BD3

10



ET-7

【0918】

20

<実施例70>

<化合物(1-3690)を電子輸送層1に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置((株)長州産業)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HAT-CNを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、HTを入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BH1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、BD1を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、本発明の化合物(1-3690)を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、ET-6を入れたタンタル製蒸着用ルツボ、Liqを入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボ、マグネシウムを入れた窒化アルミニウム製ルツボおよび銀を入れた窒化アルミニウム製蒸着用ルツボを装着した。

30

【0919】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 2.0×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚40nmになるように蒸着し、次いで、HAT-CNが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、更にHTが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで3層からなる正孔注入層および正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ルツボとBD1の入った蒸着用ルツボを同時に加熱して膜厚20nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1とBD1の重量比がおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、本発明の化合物(1-3690)の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚5nmになるように蒸着し、次いで、ET-6の入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚25nmになるように蒸着することで2層からなる電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.01~1nm/秒であった。

40

【0920】

その後、Liqが入った蒸着用ルツボを加熱して膜厚1nmになるように0.01~0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、マグネシウムの入ったボートと銀の入ったボートを同時に加熱して、膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成し、有機電界発光素子を得た。このとき、マグネシウムと銀の原子数比が10対1となるように0.1nm~10nm/秒の間で蒸着速度を調節した。

【0921】

50

I T O電極を陽極、マグネシウム / 銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。

【 0 9 2 2 】

< 実施例 7 1 >

< 化合物 (1 - 1 1 8 7) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 1 1 8 7) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。

【 0 9 2 3 】

< 実施例 7 2 >

< 化合物 (1 - 1 1 9 1) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 1 1 9 1) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。

【 0 9 2 4 】

< 実施例 7 3 >

< 化合物 (1 - 1 0 0 6) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 1 0 0 6) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1 0 0 0 c d / m ² における外部量子効率

は 6 . 6 8 % であった。

【 0 9 2 5 】

< 実施例 7 4 >

< 化合物 (1 - 1 5 2 - 2) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 1 5 2 - 2) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1 0 0 0 c d / m ² における外部量子効率は 7 . 5 6 % であった。

【 0 9 2 6 】

< 実施例 7 5 >

< 化合物 (1 - 6 0 1) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 6 0 1) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1 0 0 0 c d / m ² における外部量子効率は 5 . 7 8 % であった。

【 0 9 2 7 】

< 実施例 7 6 >

< 化合物 (1 - 3 6 5 4) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 3 6 5 4) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。

【 0 9 2 8 】

< 実施例 7 7 >

< 化合物 (1 - 4 9) を電子輸送層 1 に用いた素子 >

電子輸送層 1 である化合物 (1 - 3 6 9 0) を化合物 (1 - 4 9) に替えた以外は実施例 7 0 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約 4 5 6 n mにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度 1 0 0 0 c d / m ² における外部量子効率は 6 . 7 3 % であった。

【 0 9 2 9 】

< 実施例 7 8 >

10

20

30

40

50

<化合物(1-49)を電子輸送層1に用いた素子>

発光層のドーパント材料であるBD1をBD2に替えた以外は実施例77に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約454nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は6.10%であった。

【0930】

<実施例79>

<化合物(1-49)を電子輸送層1に用いた素子>

発光層のドーパント材料であるBD1をBD3に替えた以外は実施例77に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は6.28%であった。

10

【0931】

<実施例80>

<化合物(1-3588)を電子輸送層1に用いた素子>

電子輸送層1である化合物(1-3690)を化合物(1-3588)に、電子輸送層2であるET-6をET-7に替えた以外は実施例70に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は5.33%であった。

【0932】

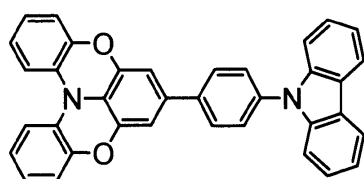
20

<比較例3>

<比較化合物2を電子輸送層1に用いた素子>

比較化合物2は、国際公開第2011/107186号公報の99頁に化合物(H10)として開示されている。電子輸送層1である化合物(1-3690)を(比較化合物2)に替えた以外は実施例70に準じた方法で有機EL素子を得た。両電極に直流電圧を印加すると、約456nmにピークトップを有する青色発光が得られた。輝度1000cd/m²における外部量子効率は5.10%であった。

【化531】



(比較化合物2)

30

【産業上の利用可能性】

【0933】

本発明では、新規な多環芳香族化合物を提供することで、有機EL素子用材料の選択肢を増やすことができる。また、新規な多環芳香族化合物を有機電界発光素子用材料として用いることで、優れた有機EL素子、それを備えた表示装置およびそれを備えた照明装置などを提供することができる。

40

【符号の説明】

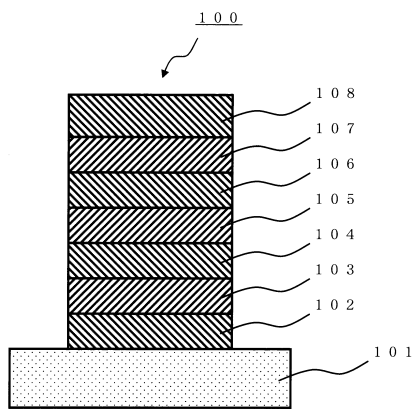
【0934】

- 100 有機電界発光素子
- 101 基板
- 102 陽極
- 103 正孔注入層
- 104 正孔輸送層
- 105 発光層

50

- 1 0 6 電子輸送層
- 1 0 7 電子注入層
- 1 0 8 陰極

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 L 51/05 (2006.01)	H 0 5 B 33/22	D
H 0 1 L 51/30 (2006.01)	H 0 1 L 31/04	1 5 4 B
H 0 1 L 29/786 (2006.01)	H 0 1 L 31/04	1 5 4 C
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	H 0 1 L 31/04	1 5 4 D
	H 0 1 L 31/04	1 5 4 E
	H 0 1 L 29/28	1 0 0 A
	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
	H 0 1 L 29/78	6 1 8 B
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

- (72)発明者 中塚 宗一郎
兵庫県三田市学園 2 丁目 1 番地 関西学院大学理工学部内
- (72)発明者 中嶋 貴一
兵庫県三田市学園 2 丁目 1 番地 関西学院大学理工学部内
- (72)発明者 平井 大貴
兵庫県三田市学園 2 丁目 1 番地 関西学院大学理工学部内
- (72)発明者 小野 洋平
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 枝連 一志
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 倪 静萍
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 松下 武司
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 生田 利昭
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 3 4 8 7 3 (J P , A)
KREBS, Frederik C. et al., Synthesis, Structure, and Properties of 4,8,12-Trioxa-12c-phospha-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo[cd,mn], Journal of the American Chemical Society, 1 9 9 7 年, 119(6), 1208-1216
TAI, Truong Ba et al., Theoretical Design of -Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Cen, Journal of Physical Chemistry C, 2 0 1 3 年, 117(29), 14999-15008
Hatakeyama, T. et al., Tandem Phospha-Friedel-Crafts Reaction toward Curved -Conjugated Frameworks with a Phosphorus Rin, Organic Letters, 2 0 1 1 年, Vol.13, No.8, 2130-2133

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 7 F

C 0 9 K 1 1 / 0 6

H 0 1 L

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)