

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7642946号
(P7642946)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 5/02 (2006.01)

C 0 7 F 5/02

F C S P

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

C 0 8 G 61/12

C 0 9 D 11/00 (2014.01)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 6 6 0

H 0 5 B 33/10 (2006.01)

H 0 5 B 33/10

請求項の数 22 (全385頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-516015(P2021-516015)

(86)(22)出願日 令和2年4月14日(2020.4.14)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/016371

(87)国際公開番号 WO2020/218079

(87)国際公開日 令和2年10月29日(2020.10.29)

審査請求日 令和4年12月8日(2022.12.8)

(31)優先権主張番号 特願2019-80882(P2019-80882)

(32)優先日 平成31年4月22日(2019.4.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-183417(P2019-183417)

(32)優先日 令和1年10月4日(2019.10.4)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-210200(P2019-210200)

最終頁に続く

(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 521180485

エスケーマテリアルズジェイエヌシー株

式会社

大韓民国キョンギ道ファソン市ドンタン

キフン路560、11階

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100128484

弁理士 井口 司

(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

院大学理学部内

最終頁に続く

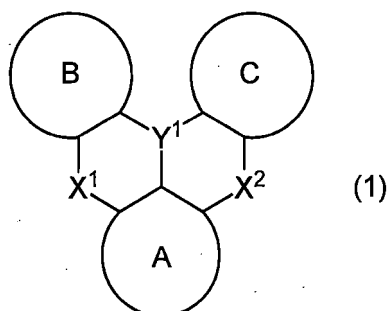
(54)【発明の名称】 シクロアルカン縮合多環芳香族化合物

(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)で表される単位構造を複数有する多環芳香族化合物の多量体であって、前記多量体は、単位構造が単結合、炭素数1~3のアルキレン基、フェニレン基またはナフチレン基で複数結合した連結型多量体、前記単位構造に含まれる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環共有型多量体、または、前記単位構造に含まれる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環縮合型多量体である、多環芳香族化合物またはその多量体。

【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、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、ジアリールボリル、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリルで置換されていてもよく、これらの置換基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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P、 $P=O$ 、または $P=S$ であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ または $>Se$ であり、前記 $>N-R$ の R は、アルキルもしくはシクロアルキルで置換されていてもよい、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、アルキルもしくはシクロアルキルで置換されていてもよい、アリール、アルキルまたはシクロアルキルであり、また、前記 $>N-R$ の R および前記 $>C(-R)_2$ の R の少なくとも1つは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R)_2-$ または単結合により、前記 A 環、B 環および C 環の少なくとも1つと結合していてもよく、前記 $-C(-R)_2-$ の R は、水素、アルキルまたはシクロアルキルであり、

式(1)で表される化合物または単位構造における少なくとも1つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

式(1)で表される化合物または単位構造における、A環、B環、C環、アリールおよびヘテロアリールの少なくとも1つは、少なくとも1つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンの2つの位の炭素における合計4つの水素は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルで置換されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい。))

【請求項2】

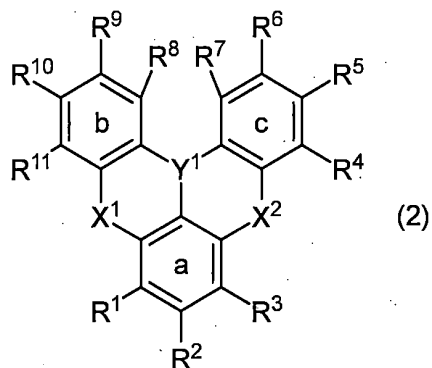
多量体の場合には、一般式(1)で表される単位構造を2個または3個有する2量体または3量体である、

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またはその多量体。

【化2】



(上記式(2)中、

a環、b環、およびc環における、任意の「 $-C(-R)=$ 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は「 $-N=$ 」に置き換わっていてもよく、任意の「 $-C(-R)=C(-R)-$ 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は、「 $-N(-R)-$ 」、「 $-O-$ 」、または「 $-S-$ 」に置き換わっていてもよく、前記「 $-N(-R)-$ 」のRは、アリール、アルキル、またはシクロアルキルであり、

$R^1 \sim R^{11}$ 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、ジアリールボリル、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリルであり、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、アルキルまたはシクロ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、ジアリールボリル、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリル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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P、 $P=O$ 、または $P=S$ であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ 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、炭素数1～6のアルキルまたは炭素数3～14のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ のRは、水素、炭素数6～12のアリール、炭素数1～6のアルキルまたは炭素数3～14のシクロアルキルであり、また、前記 $>N-R$ のRおよび前記 $>C(-R)_2$ のRの少なくとも1つは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R)_2-$ または単結合により、前記a環、b環およびc環の少なくとも1つと結合していてもよく、前記 $-C(-R)_2-$ のRは炭素数1～6のアルキルまたは炭素数3～14のシクロアルキルであり、

式(2)で表される化合物における少なくとも1つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、

多量体の場合には、一般式(2)で表される単位構造を2個または3個有する2量体または3量体であり、そして、

式(2)で表される化合物における、前記a環、前記b環、前記c環、前記形成された環、前記アリールおよび前記ヘテロアリールの少なくとも1つは、炭素数3～24の、少なくとも1つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンの2つの位の炭素における合計4つの水素は、それぞれ独立して、炭素数6～30のアリール、炭素数2～30のヘテロアリール、炭素数1～24のアルキルまたは炭素数3～24のシクロアルキルで置換されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい。))

【請求項4】

上記式(2)中、

a環、b環、およびc環における、任意の「 $-C(-R)=$ 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は「 $-N=$ 」に置き換わっていてもよく、任意の「 $-C(-R)-$ 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は、「 $-N(-R)-$ 」、「 $-O-$ 」、または「 $-S-$ 」に置き換わっていてもよく、前記「 $-N(-R)-$ 」のRは、炭素数6～12のアリール、炭素数1～6のアルキル、または炭素数3～14のシクロアルキルであり、

$R^1 \sim R^{11}$ 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、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)、ジアリールボリル(ただしアリールは炭素数6～12のアリール)、炭素数1～24のアルキル、炭素数3～24のシクロアルキル、トリアリールシリル(ただしアリールは炭素数6～12のアリール)、またはトリアルキルシリル(ただしアルキルは炭素数1～6のアルキル)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、炭素数1～12のアルキル、炭素数3～16のシクロアルキル、トリアリールシ

10

20

30

40

50

リル（ただしアリールは炭素数 6 ～ 12 のアリール）、またはトリアルキルシリル（ただしアルキルは炭素数 1 ～ 5 のアルキル）で置換されていてもよく、

Y^1 は、B、P、 $P = O$ 、または $P = S$ であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ または $>S$ であり、前記 $>N-R$ の R は、炭素数 6 ～ 10 のアリール、炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、炭素数 6 ～ 10 のアリール、炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルであり、

式 (2) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、

多量体の場合には、一般式 (2) で表される単位構造を 2 個または 3 個有する 2 量体または 3 量体であり、そして、

式 (2) で表される化合物における、前記 a 環、前記 b 環、前記 c 環、前記形成された環、前記アリールおよび前記ヘテロアリールの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ～ 20 の、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンの 2 つの位の炭素における合計 4 つの水素は、それぞれ独立して、炭素数 6 ～ 16 のアリール、炭素数 2 ～ 22 のヘテロアリール、炭素数 1 ～ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ～ 16 のシクロアルキルで置換されている、

請求項 3 に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【請求項 5】

上記式 (2) 中、

a 環、b 環、および c 環における、任意の「 $-C(-R) = C(-R) -$ 」（ここで R は式 (2) 中の $R^1 \sim R^{11}$ である）は「 $-S -$ 」に置き換わっていてもよく、

$R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 6 ～ 16 のアリール、炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリール、ジアリールアミノ（ただしアリールは炭素数 6 ～ 10 のアリール）、炭素数 1 ～ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ～ 16 のシクロアルキルであり、

Y^1 は、B、P、 $P = O$ または $P = S$ であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ または $>C(-R)_2$ であり、前記 $>N-R$ の R は、炭素数 6 ～ 10 のアリール、炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、炭素数 6 ～ 10 のアリール、炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルであり、

式 (2) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、

多量体の場合には、一般式 (2) で表される単位構造を 2 個または 3 個有する 2 量体または 3 量体であり、そして、

式 (2) で表される化合物における、前記 a 環、前記 b 環、前記 c 環、および、前記 $>N-R$ の R としての炭素数 6 ～ 10 のアリールの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ～ 16 の、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンの 2 つの位の炭素における合計 4 つの水素は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 6 のアルキルまたは炭素数 3 ～ 14 のシクロアルキルで置換されている、

請求項 3 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】

$R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 6 ～ 16 のアリール、ジアリールアミノ（ただしアリールは炭素数 6 ～ 10 のアリール）、炭素数 1 ～ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ～ 16 のシクロアルキルであり、

Y^1 は B であり、

X^1 および X^2 は共に $>N-R$ であるか、または、 X^1 は $>N-R$ であって X^2 は $>O$ であり、前記 $>N-R$ の R は炭素数 6 ～ 10 のアリール、炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルであり、

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

多量体の場合には、一般式(2)で表される単位構造を2個または3個有する2量体または3量体であり、そして、

式(2)で表される化合物における、前記a環、前記b環、前記c環、および、前記>N-RのRとしての炭素数6~10のアリールの少なくとも1つは、炭素数3~14のシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンの2つの位の炭素における合計4つの水素は炭素数1~5のアルキルで置換されている、

請求項3に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【請求項7】

シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基、シクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基またはシクロアルカンで縮合されたベンゾカルバゾリル基で置換されている、請求項1~6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。

10

【請求項8】

R²は、シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基またはシクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基である、請求項3~6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9】

前記シクロアルカンは炭素数3~20のシクロアルカンである、請求項7または8に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【請求項10】

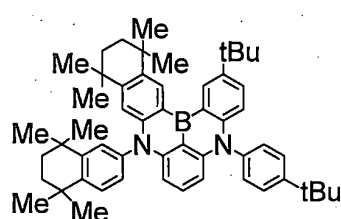
前記ハロゲンはフッ素である、請求項1~9のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

20

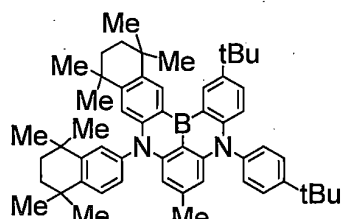
【請求項11】

下記構造式のいずれかで表される、請求項1に記載する多環芳香族化合物。

【化3】

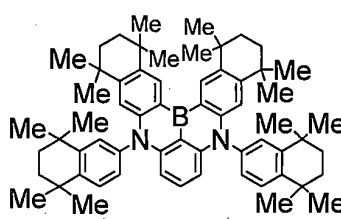


(1-411)

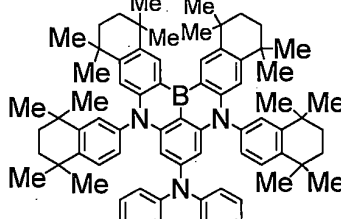


(1-590)

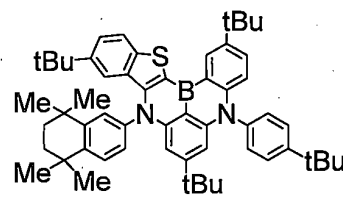
30



(1-1301)



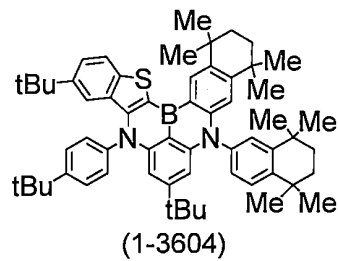
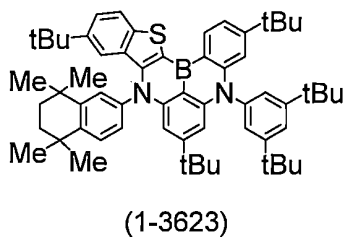
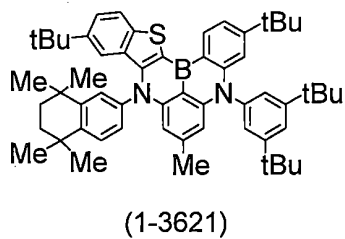
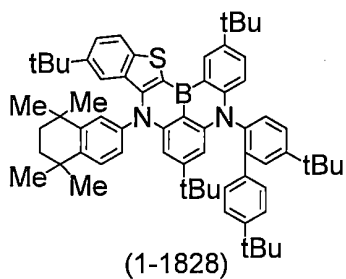
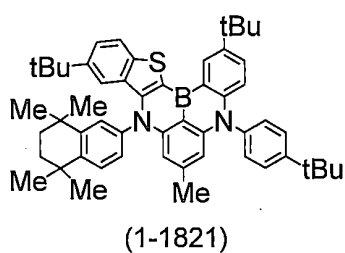
(1-1302)



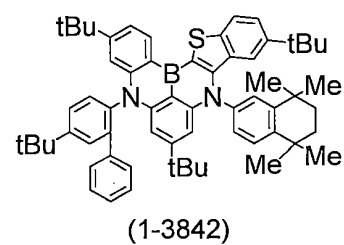
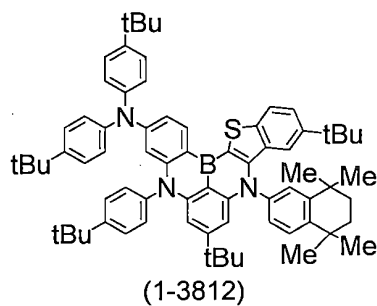
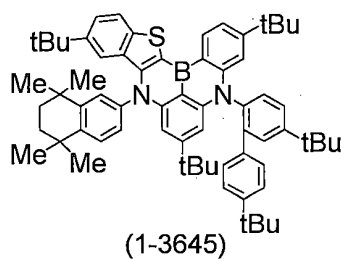
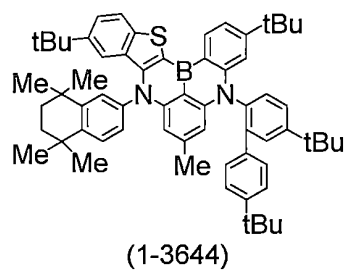
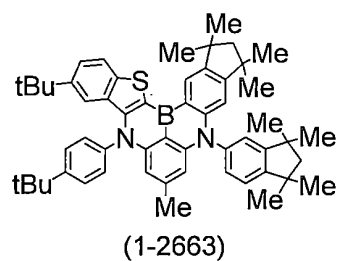
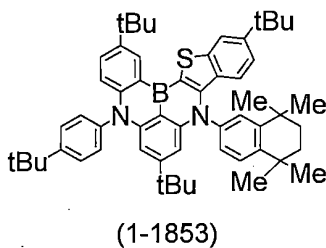
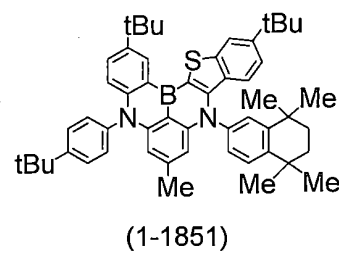
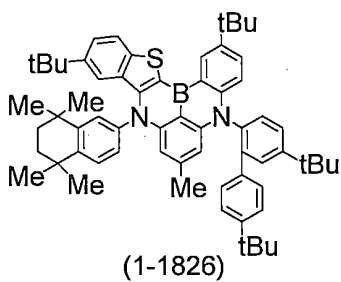
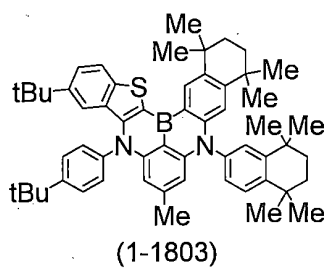
(1-1823)

40

【化 4】



【化 5】



10

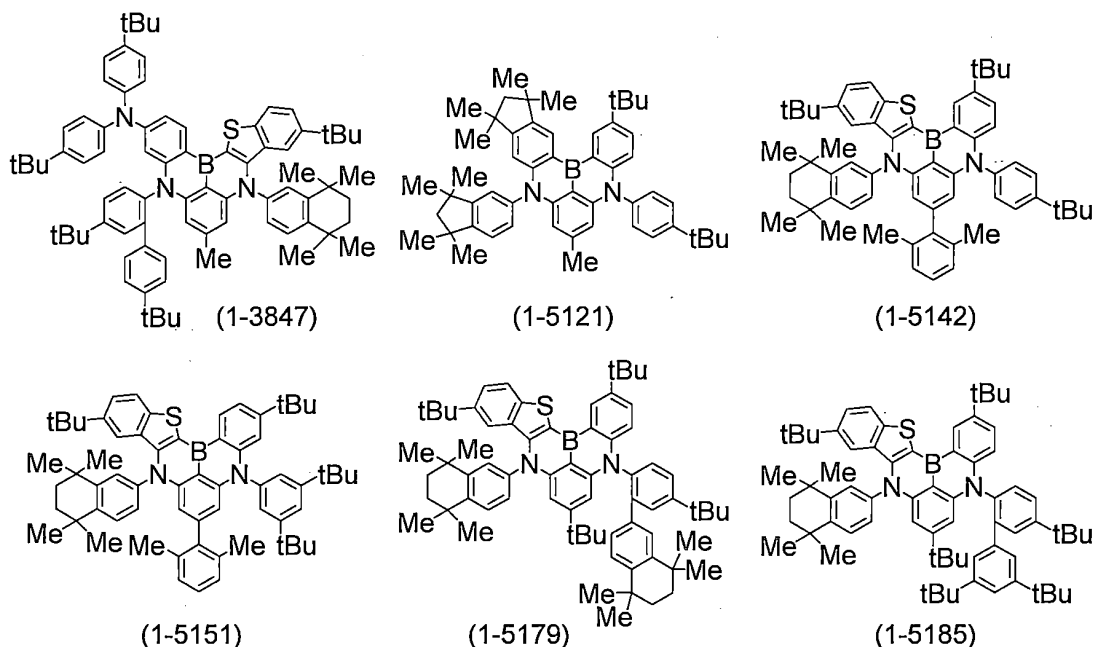
20

30

40

50

【化 6】



10

(上記各構造式中の「 M e 」はメチル基、「 t B u 」は t - ブチル基を示す。)

20

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 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、有機デバイス用材料。

【請求項 1 3】

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 1 2 に記載する有機デバイス用材料。

【請求項 1 4】

前記有機電界発光素子用材料が発光層用材料である、請求項 1 3 に記載する有機デバイス用材料。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 1 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と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

30

【請求項 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、請求項 1 ~ 1 1 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有機層とを有する、有機電界発光素子。

【請求項 1 7】

前記有機層が発光層である、請求項 1 6 に記載する有機電界発光素子。

【請求項 1 8】

前記発光層が、ホストと、ドーパントとしての前記多環芳香族化合物またはその多量体とを含む、請求項 1 7 に記載する有機電界発光素子。

40

【請求項 1 9】

前記ホストが、アントラセン系化合物、フルオレン系化合物またはジベンゾクリセン系化合物である、請求項 1 8 に記載する有機電界発光素子。

【請求項 2 0】

前記陰極と前記発光層との間に配置される電子輸送層および電子注入層の少なくとも 1 つの層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも 1 つは、ボラン誘導体、ピリジン誘導体、フルオランテン誘導体、B O 系誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾフルオレン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ピリミジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、フェナントロリン誘導体およびキノリノー

50

ル系金属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16～19のいずれかに記載する有機電界発光素子。

【請求項21】

前記電子輸送層および電子注入層の少なくとも1つの層が、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20に記載の有機電界発光素子。

【請求項22】

請求項16～21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または照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロアルカン縮合多環芳香族化合物およびその多量体（以下、まとめて「多環芳香族化合物」ともいう）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。なお、本明細書中で「有機電界発光素子」のことを「有機EL素子」または単に「素子」と表記することがある。

【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、省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对の電極と、当該一对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、これらの層に適当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'-ビフェニル-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(T1)が大

10

20

30

40

50

きい共役構造を有する化合物は、より短い波長の発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 T1 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、発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（T1）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、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】

【文献】国際公開第2004/061047号公報

【文献】特開2001-172232号公報

【文献】特開2005-170911号公報

【文献】国際公開第2012/118164号公報

【文献】国際公開第2011/107186号公報

【文献】国際公開第2015/102118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材料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。

【0009】

また、特許文献6では、ホウ素を含む多環芳香族化合物とそれを用いた有機 EL 素子が報告されているが、更に素子特性を向上させるべく、発光効率や素子寿命を向上させることができる発光層用材料、特にドーパント材料が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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、シクロアルカンを縮合した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例えば有機 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、以下のようなシクロアルカン縮合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シクロアルカン縮合多環芳香族化合物またはその多量体を含む有機 EL 素子用材料等の有機デバイス用材料を提供する。

【0011】

なお、本明細書において化学構造や置換基を炭素数で表すことがあるが、化学構造に置換基が置換した場合や、置換基にさらに置換基が置換した場合などにおける炭素数は、化学構造や置換基それぞれの炭素数を意味し、化学構造と置換基の合計の炭素数や、置換基と置換基の合計の炭素数を意味するものではない。例えば、「炭素数 X の置換基 A で置換

10

20

30

40

50

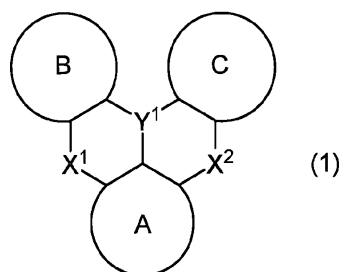
された炭素数 Y の置換基 B 」とは、「炭素数 Y の置換基 B 」に「炭素数 X の置換基 A 」が置換することを意味し、炭素数 Y は置換基 A および置換基 B の合計の炭素数ではない。また例えば、「置換基 A で置換された炭素数 Y の置換基 B 」とは、「炭素数 Y の置換基 B 」に「(炭素数限定がない)置換基 A 」が置換することを意味し、炭素数 Y は置換基 A および置換基 B の合計の炭素数ではない。

【 0 0 1 2 】

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 7 】



(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、 $P=O$ 、 $P=S$ 、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、アルキルまたはシクロアルキルであり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ 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、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シクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、置換されていてもよいアリール、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シクロアルキルであり、また、前記 $>N-R$ の R および前記 $>C(-R)_2$ の R の少なくとも 1 つは連結基または単結合により前記 A 環、B 環および C 環の少なくとも 1 つと結合していてもよく、

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 つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

式 (1) で表される化合物または構造における、A 環、B 環、C 環、アリールおよびヘテロアリールの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカン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、当該シクロアルカンにおける少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい。)

【 0 0 1 3 】

項 2 .

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、置換もしくは無置換のアリール、置換もしくは無置換のヘテロアリール、置換もしくは無置換のジアリールアミノ、置換もしくは無置換のジヘテロアリールアミノ、置換もしくは無置換のアリールヘテロアリールアミノ、置換もしくは無置換のジアリールボリル (2 つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい)、置換もしくは無置換のアルキル、置換もしくは無置換のシクロアルキル、置換もしくは無置換のアルコキシ、置換もしくは無置換のアリールオキシ、または、置換シリル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、 $P=O$ 、 $P=S$ 、Al、Ga、As、Si-R または Ge-R であり

、前記 $S i - R$ および $G e - R$ の R は、アリール、アルキルまたはシクロアルキルであり、
 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N - R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ または $>Se$ であり、前記 $>N - R$ の R は、アルキルもしくはシクロアルキルで置換されていてもよいアリール、アルキルもしくはシクロアルキルで置換されていてもよいヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、アルキルもしくはシクロアルキルで置換されていてもよいアリール、アルキルまたはシクロアルキルであり、また、前記 $>N - R$ の R および前記 $>C(-R)_2$ の R の少なくとも1つは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R)_2-$ または単結合により、前記 A 環、 B 環および C 環の少なくとも1つと結合していてもよく、前記 $-C(-R)_2-$ の R は、水素、アルキルまたはシクロアルキルであり、

10

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つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、

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

式(1)で表される化合物または構造における、 A 環、 B 環、 C 環、アリールおよびヘテロアリールの少なくとも1つは、少なくとも1つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカン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、当該シクロアルカンにおける少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい、

項1に記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

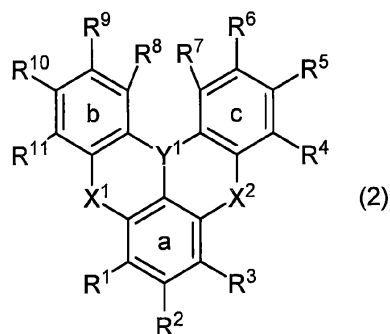
【0014】

20

項3.

下記一般式(2)で表される、項1に記載する多環芳香族化合物。

【化8】



30

(上記式(2)中、

a 環、 b 環、および c 環における、任意の「 $-C(-R)=$ 」(ここで R は式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は「 $-N=$ 」に置き換わっていてもよく、任意の「 $-C(-R)-$ 」(ここで R は式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は、「 $-N(-R)-$ 」、「 $-O-$ 」、または「 $-S-$ 」に置き換わっていてもよく、前記「 $-N(-R)-$ 」の R は、アリール、アルキル、またはシクロアルキルであり、

40

$R^1 \sim R^{11}$ 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、ジアリールボリル(2つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい)、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリルであり、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、アルキルまたはシクロ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、

50

ジアリールポリル（２つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリル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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、

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、炭素数１～６のアルキルまたは炭素数３～１４のシクロアルキルであり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ 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、炭素数１～６のアルキルまたは炭素数３～１４のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ のRは、水素、炭素数６～１２のアリール、炭素数１～６のアルキルまたは炭素数３～１４のシクロアルキルであり、また、前記 $>N-R$ のRおよび前記 $>C(-R)_2$ のRの少なくとも１つは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R)_2-$ または単結合により、前記a環、b環およびc環の少なくとも１つと結合していてもよく、前記 $-C(-R)_2-$ のRは炭素数１～６のアルキルまたは炭素数３～１４のシクロアルキルであり、

式（２）で表される化合物における少なくとも１つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

式（２）で表される化合物における、前記a環、前記b環、前記c環、前記形成された環、前記アリールおよび前記ヘテロアリールの少なくとも１つは、炭素数３～２４の、少なくとも１つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも１つの水素は、炭素数６～３０のアリール、炭素数２～３０のヘテロアリール、炭素数１～２４のアルキルまたは炭素数３～２４のシクロアルキルで置換されていてもよく、当該シクロアルカンにおける少なくとも１つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい。）

【００１５】

項４．

上記式（２）中、

a環、b環、およびc環における、任意の「 $-C(-R)=$ 」（ここでRは式（２）中の $R^1 \sim R^{11}$ である）は「 $-N=$ 」に置き換わっていてもよく、任意の「 $-C(-R)=C(-R)-$ 」（ここでRは式（２）中の $R^1 \sim R^{11}$ である）は、「 $-N(-R)-$ 」、「 $-O-$ 」、または「 $-S-$ 」に置き換わっていてもよく、前記「 $-N(-R)-$ 」のRは、炭素数６～１２のアリール、炭素数１～６のアルキル、または炭素数３～１４のシクロアルキルであり、

$R^1 \sim R^{11}$ 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、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）、ジアリールポリル（ただしアリールは炭素数６～１２のアリールであり、２つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）、炭素数１～２４のアルキル、炭素数３～２４のシクロアルキル、トリアリールシリル（ただしアリールは炭素数６～１２のアリール）、またはトリアルキルシリル（ただしアルキルは炭素数１～６のアルキル）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、炭素数１～１２のアルキル、炭素数３～１６のシクロアルキル、トリアリールシリル（ただしアリールは炭素数６～１２のアリール）、またはトリアルキルシリル（ただしアルキルは炭素数１～５のアルキル）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、炭素数１～５のアルキルまたは炭素数５～１０のシクロアルキルであり、

10

20

30

40

50

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ または $>S$ であり、前記 $>N-R$ の R は、炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、

式 (2) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

式 (2) で表される化合物における、前記 a 環、前記 b 環、前記 c 環、前記形成された環、前記アリールおよび前記ヘテロアリールの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ~ 20 の、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも 1 つの水素は、炭素数 6 ~ 16 のアリール、炭素数 2 ~ 22 のヘテロアリール、炭素数 1 ~ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキルで置換されていてもよい、

10

項 3 に記載する多環芳香族化合物。

【0016】

項 5 .

上記式 (2) 中、

a 環、b 環、および c 環における、任意の「 $-C(-R)=$ 」(ここで R は式 (2) 中の $R^1 \sim R^{11}$ である) は「 $-N=$ 」に置き換わっていてもよく、任意の「 $-C(-R)=C(-R)-$ 」(ここで R は式 (2) 中の $R^1 \sim R^{11}$ である) は、「 $-N(-R)-$ 」、「 $-O-$ 」、または「 $-S-$ 」に置き換わっていてもよく、前記「 $-N(-R)-$ 」の R は、炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、

20

$R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 6 ~ 16 のアリール、炭素数 2 ~ 20 のヘテロアリール、ジアリールアミノ (ただしアリールは炭素数 6 ~ 10 のアリール)、炭素数 1 ~ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキルであり、

Y^1 は、B、P、 $P=O$ または $P=S$ であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ または $>C(-R)_2$ であり、前記 $>N-R$ の R は、炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ の R は、水素、炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、

式 (2) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素は、重水素、シアノまたはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

30

式 (2) で表される化合物における、前記 a 環、前記 b 環、前記 c 環、および、前記 $>N-R$ の R としての炭素数 6 ~ 10 のアリールの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ~ 16 の、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも 1 つの水素は炭素数 1 ~ 6 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキルで置換されていてもよい、

項 3 に記載する多環芳香族化合物。

【0017】

項 6 .

$R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 6 ~ 16 のアリール、ジアリールアミノ (ただしアリールは炭素数 6 ~ 10 のアリール)、炭素数 1 ~ 12 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキルであり、

40

Y^1 は B であり、

X^1 および X^2 は共に $>N-R$ であるか、または、 X^1 は $>N-R$ であって X^2 は $>O$ であり、前記 $>N-R$ の R は炭素数 6 ~ 10 のアリール、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、

式 (2) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素は重水素またはハロゲンで置換されていてもよく、そして、

式 (2) で表される化合物における、前記 a 環、前記 b 環、前記 c 環、および、前記 $>N-R$ の R としての炭素数 6 ~ 10 のアリールの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ~ 14 のシ

50

クロアルカンで縮合されており、当該シクロアルカンにおける少なくとも 1 つの水素は炭素数 1 ~ 5 のアルキルで置換されている、

項 3 に記載する多環芳香族化合物。

【 0 0 1 8 】

項 7 .

シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基、シクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基またはシクロアルカンで縮合されたベンゾカルバゾリル基で置換されている、項 1 ~ 6 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。

【 0 0 1 9 】

項 8 .

R^2 は、シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基またはシクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基である、項 3 ~ 6 のいずれかに記載する多環芳香族化合物。

【 0 0 2 0 】

項 9 .

前記シクロアルkanは炭素数 3 ~ 20 のシクロアルカンである、項 7 または 8 に記載する多環芳香族化合物。

【 0 0 2 1 】

項 10 .

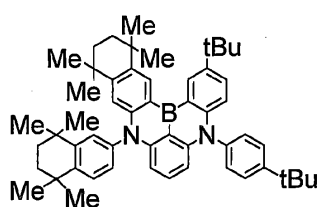
前記ハロゲンはフッ素である、項 1 ~ 8 のいずれかに記載する多環芳香族化合物またはその多量体。

【 0 0 2 2 】

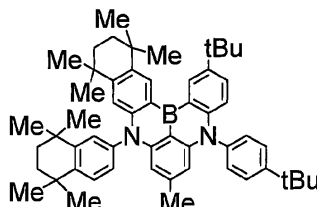
項 11 .

下記構造式のいずれかで表される、項 1 に記載する多環芳香族化合物。

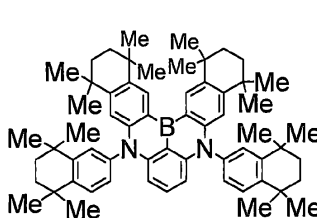
【化 9】



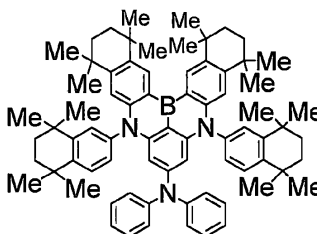
(1-411)



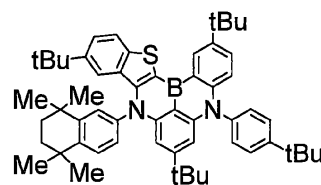
(1-590)



(1-1301)



(1-1302)



(1-1823)

10

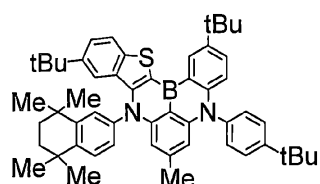
20

30

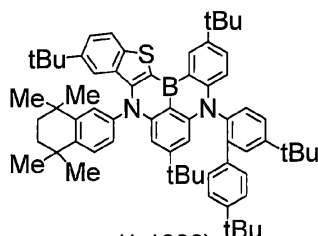
40

50

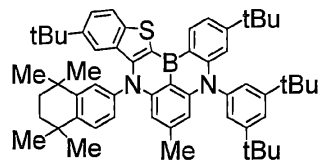
【化 1 0】



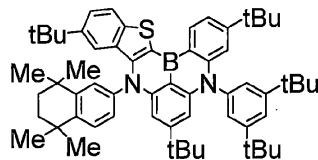
(1-1821)



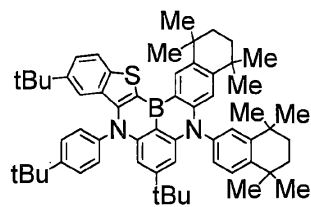
(1-1828)



(1-3621)



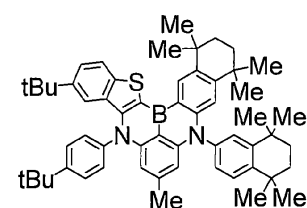
(1-3623)



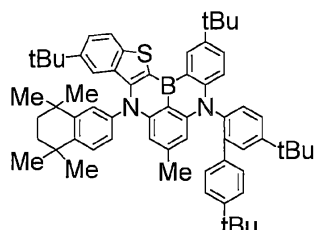
(1-3604)

10

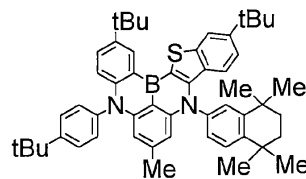
【化 1 1】



(1-1803)

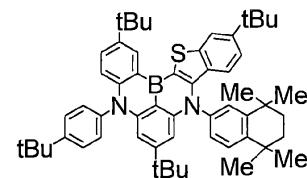


(1-1826)

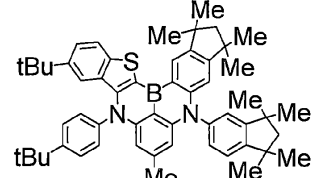


(1-1851)

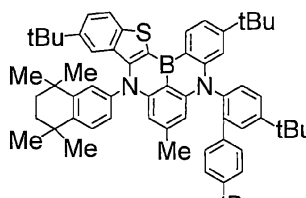
20



(1-1853)

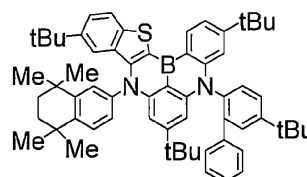


(1-2663)

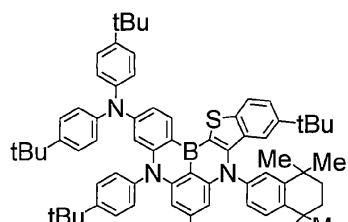


(1-3644)

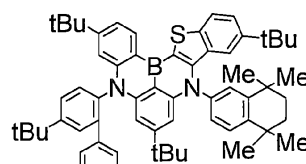
30



(1-3645)



(1-3812)

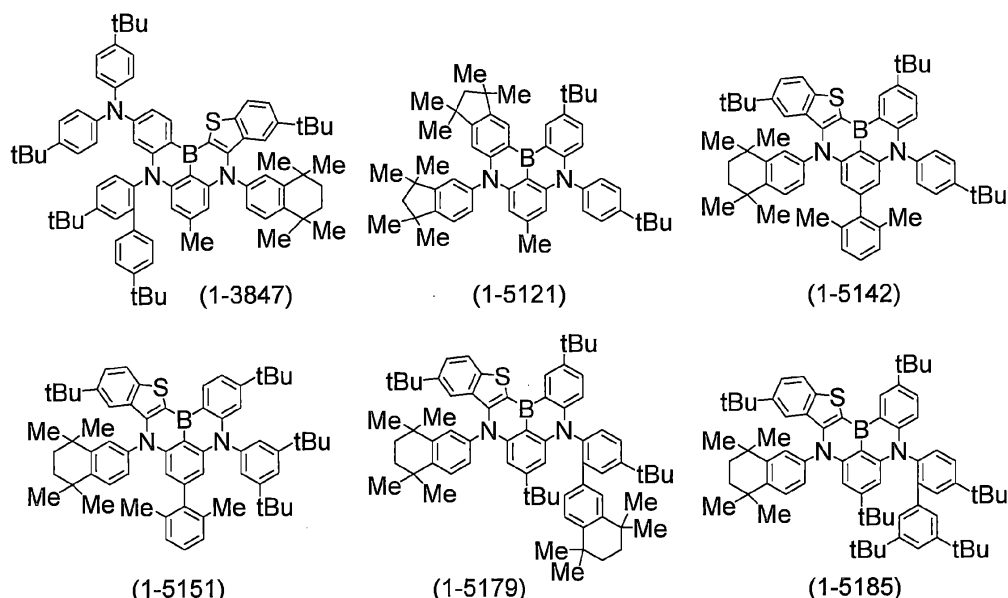


(1-3842)

40

50

【化 1 2】



10

(上記各構造式中の「 M e 」はメチル基、「 t B u 」は t - ブチル基を示す。)

20

【 0 0 2 3 】

項 1 2 .

項 1 ~ 1 1 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に反応性置換基が置換した、反応性化合物。

【 0 0 2 4 】

項 1 3 .

項 1 2 に記載する反応性化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物、または、当該高分子化合物をさらに架橋させた高分子架橋体。

【 0 0 2 5 】

項 1 4 .

主鎖型高分子に項 1 2 に記載する反応性化合物を置換させたペンダント型高分子化合物、または、当該ペンダント型高分子化合物をさらに架橋させたペンダント型高分子架橋体。

【 0 0 2 6 】

項 1 5 .

項 1 ~ 1 1 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、有機デバイス用材料。

【 0 0 2 7 】

項 1 6 .

項 1 2 に記載する反応性化合物を含有する、有機デバイス用材料。

【 0 0 2 8 】

項 1 7 .

項 1 3 に記載する高分子化合物または高分子架橋体を含有する、有機デバイス用材料。

【 0 0 2 9 】

項 1 8 .

項 1 4 に記載するペンダント型高分子化合物またはペンダント型高分子架橋体を含有する、有機デバイス用材料。

【 0 0 3 0 】

項 1 9 .

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、項 1 5 ~ 1 8 のいずれかに記載する有機デバイ

50

ス用材料。

【 0 0 3 1 】

項 2 0 .

前記有機電界発光素子用材料が発光層用材料である、項 1 9 に記載する有機デバイス用材料。

【 0 0 3 2 】

項 2 1 .

項 1 ~ 1 1 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と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

【 0 0 3 3 】

項 2 2 .

項 1 2 に記載する反応性化合物と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

【 0 0 3 4 】

項 2 3 .

主鎖型高分子と、項 1 2 に記載する反応性化合物と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

【 0 0 3 5 】

項 2 4 .

項 1 3 に記載する高分子化合物または高分子架橋体と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

【 0 0 3 6 】

項 2 5 .

項 1 4 に記載するペンダント型高分子化合物またはペンダント型高分子架橋体と、有機溶媒とを含む、インク組成物。

【 0 0 3 7 】

項 2 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、項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載する多環芳香族化合物もしくはその多量体、項 1 2 に記載する反応性化合物、項 1 3 に記載する高分子化合物もしくは高分子架橋体、または、項 1 4 に記載するペンダント型高分子化合物もしくはペンダント型高分子架橋体を含有する有機層とを有する、有機電界発光素子。

【 0 0 3 8 】

項 2 7 .

前記有機層が発光層である、項 2 6 に記載する有機電界発光素子。

【 0 0 3 9 】

項 2 8 .

前記発光層が、ホストと、ドーパントとしての前記多環芳香族化合物、その多量体、反応性化合物、高分子化合物、高分子架橋体、ペンダント型高分子化合物またはペンダント型高分子架橋体とを含む、項 2 7 に記載する有機電界発光素子。

【 0 0 4 0 】

項 2 9 .

前記ホストが、アントラセン系化合物、フルオレン系化合物またはジベンゾクリセン系化合物である、項 2 8 に記載する有機電界発光素子。

【 0 0 4 1 】

項 3 0 .

前記陰極と前記発光層との間に配置される電子輸送層および電子注入層の少なくとも 1 つの層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも 1 つは、ボラン誘導体、ピリジン誘導体、フルオランテン誘導体、B O 系誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾフルオレン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ピリミジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、フェナントロリン誘導体およびキノリノール系金属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、項 2 6 ~ 2 9 のい

10

20

30

40

50

れかに記載する有機電界発光素子。

【 0 0 4 2 】

項 3 1 .

前記電子輸送層および電子注入層の少なくとも1つの層が、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、項 3 0 に記載の有機電界発光素子。

【 0 0 4 3 】

項 3 2 .

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のうちの少なくとも1つの層が、各層を形成し得る低分子化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物、もしくは、当該高分子化合物をさらに架橋させた高分子架橋体、または、各層を形成し得る低分子化合物を主鎖型高分子と反応させたペンダント型高分子化合物、もしくは、当該ペンダント型高分子化合物をさらに架橋させたペンダント型高分子架橋体を含む、項 2 6 ~ 3 1 のいずれかに記載する有機電界発光素子。

【 0 0 4 4 】

項 3 3 .

項 2 6 ~ 3 2 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または照明装置。

【発明の効果】

【 0 0 4 5 】

本発明の好ましい態様によれば、例えば有機 E L 素子用材料等の有機デバイス用材料として用いることができる、新規なシクロアルカン縮合多環芳香族化合物を提供することができ、このシクロアルカン縮合多環芳香族化合物を用いることで優れた有機 E L 素子等の有機デバイスを提供することができる。

【 0 0 4 6 】

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（基本骨格部分）が、大きな H O M O - L U M O 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 員環は芳香族性が低いため、共役系の拡張に伴う H O M O - L U M O 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 S O M O 1 および S O M O 2 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（基本骨格部分）は、三重項励起状態（ T 1 ）における S O M O 1 および S O M O 2 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 E L 素子（熱活性型遅延蛍光を利用した素子を含む）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 E L 素子や熱活性型遅延蛍光を利用した有機 E L 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（基本骨格部分）は、置換基の導入により、 H O M O と L U M O 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。

【 0 0 4 7 】

このような基本骨格部分の特性に加えて、本発明の化合物はシクロアルカンを縮合することで、濃度消光が抑制され、素子寿命や発光効率の改善が期待できる。素子寿命や発光効率は有機デバイスの重要な特性値であり、本願の化合物を用いることでデバイスの特性向上への効果が期待できる。また、融点や昇華温度の低下が期待できる。このことは、高い純度が要求される有機 E L 素子等の有機デバイス用の材料の精製法としてほぼ不可欠な昇華精製において、比較的低温で精製することができるため材料の熱分解等が避けられる

10

20

30

40

50

ことを意味する。またこれは、有機ＥＬ素子等の有機デバイスを作製するのに有力な手段である真空蒸着プロセスについても同様であり、比較的低温でプロセスを実施できるため、材料の熱分解を避けることができ、結果として高性能な有機デバイス用を得ることができる。また、多環芳香族化合物の多量体は、分子量や平面性の高さなどが原因で昇華温度が高い化合物が多いため、シクロアルカンを縮合することによる昇華温度の低下はより効果的となる。また、シクロアルカンの縮合により有機溶媒への溶解性が向上するため、塗布プロセスを利用した素子作製にも適用することが可能となる。ただし、本発明は特にこれらの原理に限定されるわけではない。

【図面の簡単な説明】

【００４８】

【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。

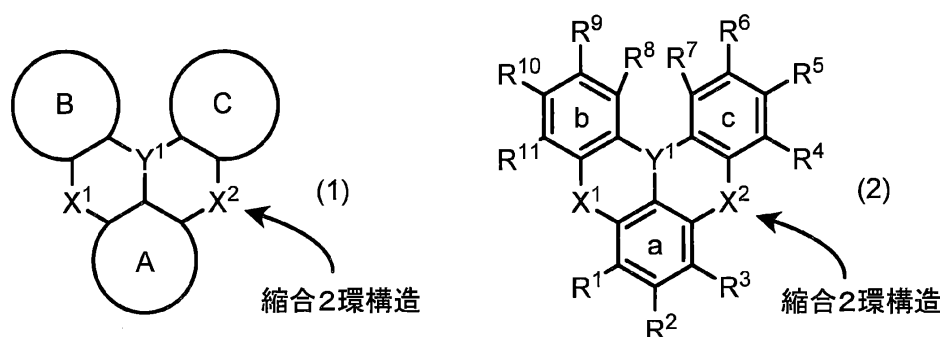
【発明を実施するための形態】

【００４９】

１．シクロアルカン縮合された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り、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り、これらの化合物または構造における、Ａ環、Ｂ環、Ｃ環、アリールおよびヘテロアリールの少なくとも１つは、少なくとも１つのシクロアルカンで縮合されている。

【化１３】



【００５０】

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、置換もしくは無置換のアリール、置換もしくは無置換のヘテロアリール、置換もしくは無置換のジアリールアミノ、置換もしくは無置換のジヘテロアリールアミノ、置換もしく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）、置換もしくは無置換のジアリールボリル（２つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）、置換もしくは無置換のアルキル、置換もしくは無置換のシクロアルキル、置換もしくは無置換のアルコキシ、置換もしくは無置換のアリールオキシ、または、置換シリルが好ましい。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、アルキルまたはシクロ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、Ｙ^１、Ｘ^１およびＸ^２から構成される一般式（１）中央の縮合２環構造と結合を共有する５員環または６員環を有することが好ましい。

【００５１】

ここで、「縮合２環構造」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) で示すように前記縮合 2 環構造に縮合した 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、前記縮合 2 環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。

【0052】

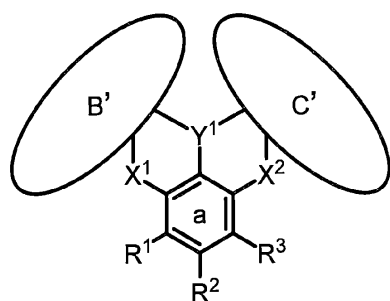
一般式 (1) における A 環 (または B 環、C 環) は、一般式 (2) における a 環とその置換基 $R^1 \sim R^3$ (または b 環とその置換基 $R^8 \sim R^{11}$ 、c 環とその置換基 $R^4 \sim R^7$) に対応する。すなわち、一般式 (2) は、一般式 (1) の A ~ C 環として「6 員環を有する A ~ C 環」が選択された構造に対応する。その意味で、一般式 (2) の各環を小文字の a ~ c で表した。

【0053】

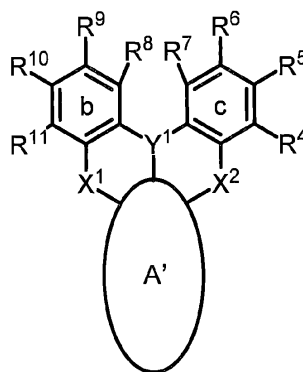
一般式 (2) では、a 環、b 環および c 環の置換基 $R^1 \sim R^{11}$ のうちの隣接する基同士が結合して a 環、b 環または c 環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも 1 つの水素は、アリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、ジアリールボリル (2 つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい)、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリル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、アルキルまたはシクロ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。

【0054】

【化 14】



(2-1)



(2-2)

【0055】

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 R^8 と c 環の

R^7 、b環の R^{11} とa環の R^1 、c環の R^4 とa環の R^3 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。

【0056】

上記式(2-1)や式(2-2)で表される化合物は、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

【0057】

一般式(1)における 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はアリール、アルキルまたはシクロアルキルである。 $P=O$ 、 $P=S$ 、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。 Y^1 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 Y^1 でも同じである。

【0058】

一般式(1)における X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、 $>O$ 、 $>N-R$ 、 $>C(-R)_2$ 、 $>S$ 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、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シクロアルキルであり、前記 $>C(-R)_2$ のRは、水素、置換されていてもよいアリール、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シクロアルキルであり、前記 $>N-R$ のRおよび前記 $>C(-R)_2$ のRの少なくとも1つは連結基または単結合により前記A環、B環およびC環の少なくとも1つ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、アルキルまたはシクロアルキルである。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。

20

【0059】

ここで、一般式(1)における「前記 $>N-R$ のRおよび前記 $>C(-R)_2$ のRの少なくとも1つは連結基または単結合により前記A環、B環およびC環の少なくとも1つと結合している」との規定は、一般式(2)では「前記 $>N-R$ のRおよび前記 $>C(-R)_2$ のRの少なくとも1つは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(-R)_2-$ または単結合により、前記a環、b環およびc環の少なくとも1つと結合している」との規定に対応する。

30

【0060】

この規定は、下記式(2-3-1)で表される、 X^1 や X^2 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 X^1 (または X^2)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。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。

40

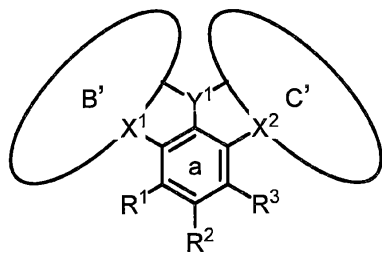
【0061】

また、上記規定は、下記式(2-3-2)や式(2-3-3)で表される、 X^1 および X^2 の少なくとも1つが縮合環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 X^1 (または X^2 、または X^1 および X^2)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。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。

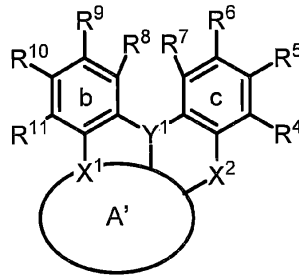
【0062】

50

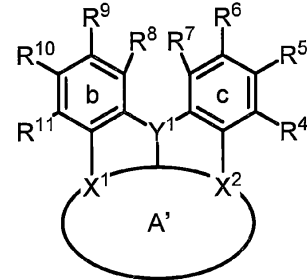
【化 1 5】



(2-3-1)



(2-3-2)



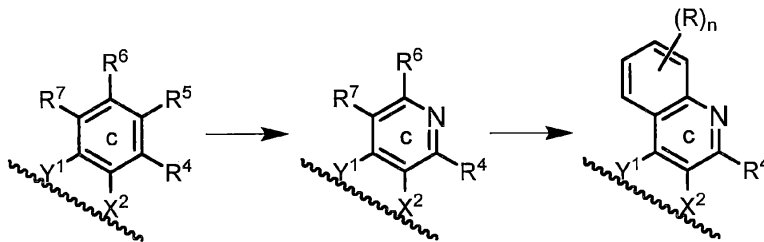
(2-3-3)

10

【 0 0 6 3】

式(2)中、a環、b環、およびc環における、任意の「-C(-R)=」(ここでRは式(2)中のR¹~R¹¹である)は「-N=」に置き換わってもよい。

【化 1 6】



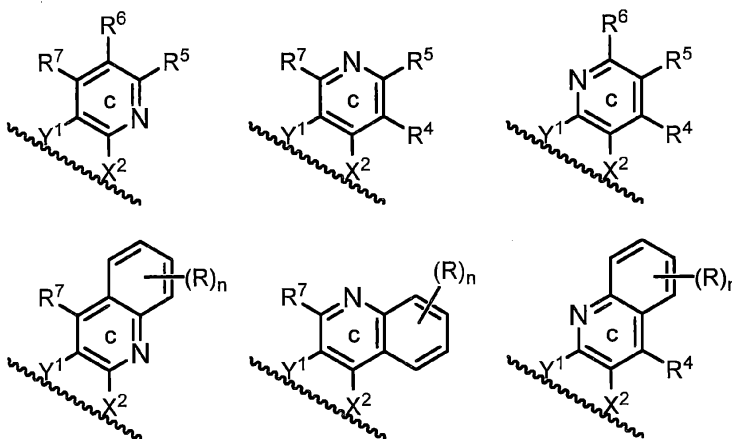
20

以上に示すように、例えばc環における「-C(-R⁵)=」の箇所が「-N=」に置き換わってもよく、このようにして、式(2)でベンゼン環として表示されるc環は、ピリジン環、ピリジン環、ピリジン環、ピラジン環、その他の含窒素ヘテロアリアル環に変化してもよい。また、c環上に隣接する基が存在する場合(上記式中ではR⁶およびR⁷)には、これらが結合してc環と共にヘテロアリアル環(上記式中ではキノリン環)を形成し、形成された環がさらに置換されていてもよい(n個のRで示す)ことは、上述したとおりである。

30

その他、以下のような変形例もある。

【化 1 7】



40

その他の箇所が「-N=」に置き換わった場合や、a環またはb環が変化した場合につ

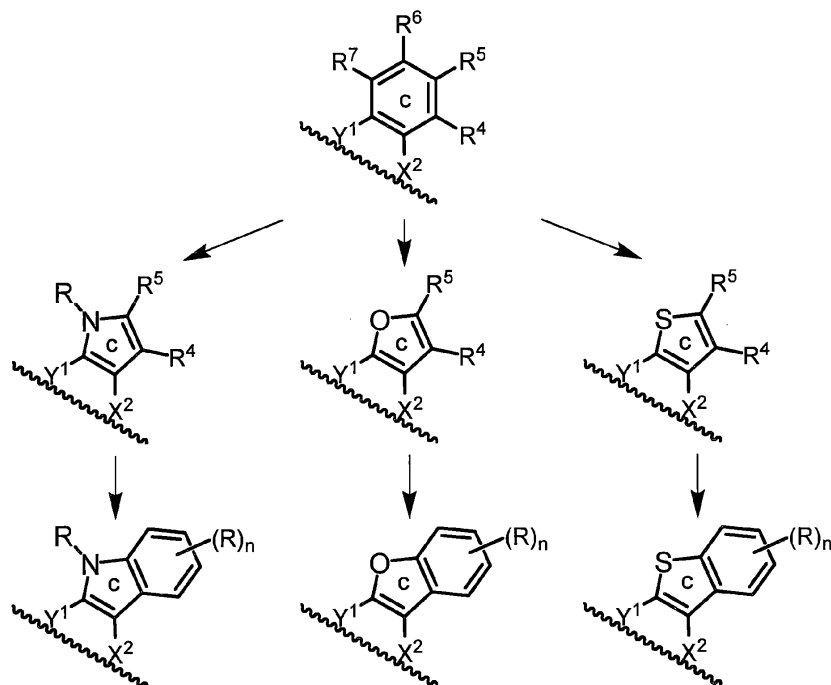
50

いても同じである。

【 0 0 6 4 】

式(2)中、a環、b環、およびc環における、任意の「-C(-R)=C(-R)-」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)は、「-N(-R)-」、「-O-」、または「-S-」に置き換わっていてもよく、前記「-N(-R)-」のRは、アリール、アルキル、またはシクロアルキルである。なお、ここで列挙した置換基の詳細についてはまとめて後述する。

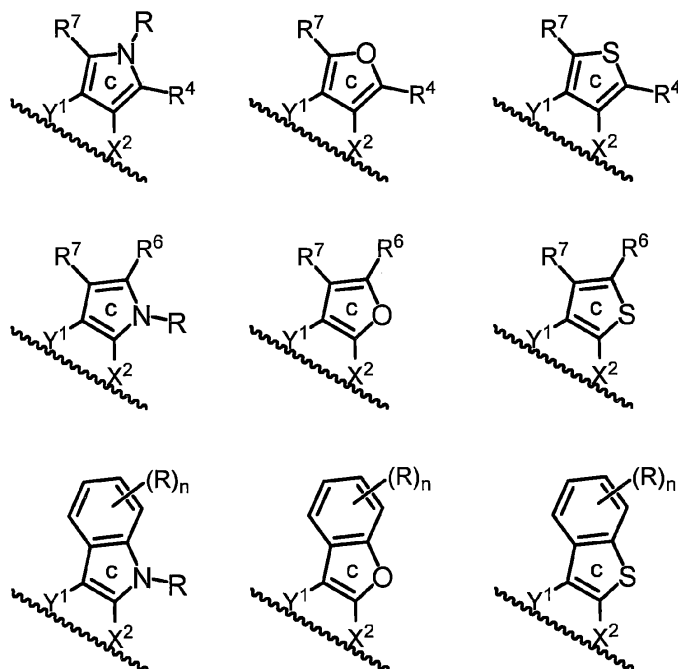
【 化 1 8 】



以上に示すように、例えばc環における「-C(- R^7)=C(- R^6)-」の箇所が「-N(-R)-」、「-O-」、または「-S-」に置き換わってもよく、このようにして、式(2)でベンゼン環として表示されるc環は、R置換のピロール環、フラン環、チオフェン環、その他の含窒素・酸素・硫黄ヘテロアリール環に変化してもよい。また、c環上に隣接する基が存在する場合(上記式中では R^4 および R^5)には、これらが結合してc環と共にヘテロアリール環(上記式中ではR置換のインドール環、ベンゾフラン環、またはベンゾチオフェン環)を形成し、形成された環がさらに置換されていてもよい(n個のRで示す)ことは、上述したとおりである。

その他、以下のような変形例もある。

【化 19】



10

20

その他の箇所が「- N (- R) -」、「- O -」、または「- S -」に置き換わった場合や、a 環または b 環が変化した場合についても同じである。

【0065】

なお、上記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3-1)、式(2-3-2)、および式(2-3-3)の説明では、a 環、b 環、および c 環をベンゼン環として説明したが、a 環～c 環が、含窒素ヘテロアリール環(6員環または5員環)または含酸素・硫黄ヘテロアリール環(5員環)に変化した場合についても同じである。

【0066】

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。

30

【0067】

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、アントラセン環、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。

40

【0068】

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

50

「ヘテロアリール環」は、一般式(2)で規定された「 $R^1 \sim R^{11}$ 」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。

【0069】

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、フェナントロリン環、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、フェナザシリン環、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、ナフトベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、イソベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトベンゾチオフエン環、ベンゾホスホール環、ジベンゾホスホール環、ベンゾホスホールオキシド環、ジベンゾホスホールオキシド環、フラザン環、チアントレン環、インドロカルバゾール環、ベンゾインドロカルバゾール環、ベンゾベンゾインドロカルバゾール環、イミダゾリン環、オキサゾリン環などがあげられる。

【0070】

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、置換もしくは無置換の「アリール」、置換もしくは無置換の「ヘテロアリール」、置換もしくは無置換の「ジアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「ジヘテロアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「アリールヘテロアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「ジアリールボリル(2つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい)」、置換もしくは無置換の「アルキル」、置換もしくは無置換の「シクロアルキル」、置換もしくは無置換の「アルコキシ」、置換もしくは無置換の「アリールオキシ」、または、置換の「シリル」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、「ジアリールボリル」のアリール、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。

【0071】

また第1の置換基としての「アルキル」としては、直鎖および分岐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の分岐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の分岐鎖アルキル)が好ましく、炭素数1~12のアルキル(炭素数3~12の分岐鎖アルキル)がより好ましく、炭素数1~6のアルキル(炭素数3~6の分岐鎖アルキル)がさらに好ましく、炭素数1~5のアルキル(炭素数3~5の分岐鎖アルキル)、炭素数1~4のアルキル(炭素数3~4の分岐鎖アルキル)が特に好ましい。

【0072】

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(t-アミル)、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、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(1,1,3,3-テトラメチルブチル)、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。

また、例えば、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1, 1 - ジエチルプロピル、1, 1 - ジメチルブチル、1 - エチル - 1 - メチルブチル、1, 1, 4 - トリメチルペンチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1, 1 - ジメチルオクチル、1, 1 - ジメチルペンチル、1, 1 - ジメチルヘプチル、1, 1, 5 - トリメチルヘキシル、1 - エチル - 1 - メチルヘキシル、1 - エチル - 1, 3 - ジメチルブチル、1, 1, 2, 2 - テトラメチルプロピル、1 - ブチル - 1 - メチルペンチル、1, 1 - ジエチルブチル、1 - エチル - 1 - メチルペンチル、1, 1, 3 - トリメチルブチル、1 - プロピル - 1 - メチルペンチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1 - プロピル - 1 - メチルブチル、1, 1 - ジメチルヘキシルなどもあげられる。

10

【0073】

また第1の置換基としての「シクロアルキル」としては、炭素数3～24のシクロアルキル、炭素数3～20のシクロアルキル、炭素数3～16のシクロアルキル、炭素数3～14のシクロアルキル、炭素数3～12のシクロアルキル、炭素数5～10のシクロアルキル、炭素数5～8のシクロアルキル、炭素数5～6のシクロアルキル、炭素数5のシクロアルキルなどがあげられる。

【0074】

具体的なシクロアルキルとしては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、およびこれらの炭素数1～4や炭素数1～5のアルキル（特にメチル）置換体や、ノルボルネニル、ビスシクロ[1.0.1]ブチル、ビスシクロ[1.1.1]ペンチル、ビスシクロ[2.0.1]ペンチル、ビスシクロ[1.2.1]ヘキシル、ビスシクロ[3.0.1]ヘキシル、ビスシクロ[2.1.2]ヘプチル、ビスシクロ[2.2.2]オクチル、アダマンチル、ジアマンチル、デカヒドロナフタレニル、デカヒドロアズレニルなどがあげられる。

20

【0075】

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の分岐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の分岐鎖のアルコキシ）が好ましく、炭素数1～12のアルコキシ（炭素数3～12の分岐鎖のアルコキシ）がより好ましく、炭素数1～6のアルコキシ（炭素数3～6の分岐鎖のアルコキシ）がさらに好ましく、炭素数1～5のアルコキシ（炭素数3～5の分岐鎖のアルコキシ）、炭素数1～4のアルコキシ（炭素数3～4の分岐鎖のアルコキシ）が特に好ましい。

30

【0076】

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、*n* - ブトキシ、イソブトキシ、*s* - ブトキシ、*t* - ブトキシ、*t* - アミルオキシ、*n* - ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、*t* - ペンチルオキシ、*n* - ヘキシルオキシ、1 - メチルペンチルオキシ、3, 3 - ジメチルブトキシ、2 - エチルブトキシ、*n* - ヘプチルオキシ、1 - メチルヘキシルオキシ、*n* - オクチルオキシ、*t* - オクチルオキシ、1 - メチルヘプチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、2 - プロピルペンチルオキシ、*n* - ノニルオキシ、2, 2 - ジメチルヘプチルオキシ、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプチルオキシ、3, 5, 5 - トリメチルヘキシルオキシ、*n* - デシルオキシ、*n* - ウンデシルオキシ、1 - メチルデシルオキシ、*n* - ドデシルオキシ、*n* - トリデシルオキシ、1 - ヘキシルヘプチルオキシ、*n* - テトラデシルオキシ、*n* - ペンタデシルオキシ、*n* - ヘキサデシルオキシ、*n* - ヘプタデシルオキシ、*n* - オクタデシルオキシ、*n* - エイコシルオキシなどがあげられる。

40

【0077】

また第1の置換基としての「置換シリル」としては、例えば、アリアル、アルキルおよびシクロアルキルの少なくとも1つで置換されたシリルである、トリアリアルシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたは

50

アルキルジシクロアルキルシリルがあげられる。

【 0 0 7 8 】

「トリアリーールシリル」としては、シリル基における 3 つの水素がそれぞれ独立してアリーールで置換された基があげられ、このアリーールは上述した第 1 の置換基における「アリーール」として説明した基を引用することができる。

具体的な「トリアリーールシリル」は、例えば、トリフェニルシリル、ジフェニルモノナフチルシリル、モノフェニルジナフチルシリル、またはトリナフチルシリルなどである。

【 0 0 7 9 】

「トリアルキルシリル」としては、シリル基における 3 つの水素がそれぞれ独立してアルキルで置換された基があげられ、このアルキルは上述した第 1 の置換基における「アルキル」として説明した基を引用することができる。置換するのに好ましいアルキルは、炭素数 1 ~ 5 や炭素数 1 ~ 4 のアルキルであり、具体的にはメチル、エチル、プロピル、i - プロピル、ブチル、sec - ブチル、t - ブチル、シクロブチルなどがあげられる。

【 0 0 8 0 】

具体的なトリアルキルシリルとしては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ i - プロピルシリル、トリブチルシリル、トリ sec - ブチルシリル、トリ t - ブチルシリル、エチルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、i - プロピルジメチルシリル、ブチルジメチルシリル、sec - ブチルジメチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、プロピルジエチルシリル、i - プロピルジエチルシリル、ブチルジエチルシリル、sec - ブチルジエチルシリル、t - ブチルジエチルシリル、メチルジプロピルシリル、エチルジプロピルシリル、ブチルジプロピルシリル、sec - ブチルジプロピルシリル、t - ブチルジプロピルシリル、メチルジ i - プロピルシリル、エチルジ i - プロピルシリル、ブチルジ i - プロピルシリル、sec - ブチルジ i - プロピルシリル、t - ブチルジ i - プロピルシリルなどがあげられる。

【 0 0 8 1 】

「トリシクロアルキルシリル」としては、シリル基における 3 つの水素がそれぞれ独立してシクロアルキルで置換された基があげられ、このシクロアルキルは上述した第 1 の置換基における「シクロアルキル」として説明した基を引用することができる。置換するのに好ましいシクロアルキルは、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルであり、具体的にはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、ビスシクロ [1 . 1 . 1] ペンチル、ビスシクロ [2 . 0 . 1] ペンチル、ビスシクロ [1 . 2 . 1] ヘキシル、ビスシクロ [3 . 0 . 1] ヘキシル、ビスシクロ [2 . 1 . 2] ヘプチル、ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクチル、アダマンチル、デカヒドロナフタレニル、デカヒドロアズレニルなどがあげられる。

【 0 0 8 2 】

具体的なトリシクロアルキルシリルとしては、トリシクロペンチルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどがあげられる。

【 0 0 8 3 】

2 つのアルキルと 1 つのシクロアルキルが置換したジアルキルシクロアルキルシリルと、1 つのアルキルと 2 つのシクロアルキルが置換したアルキルジシクロアルキルシリルの具体例としては、上述した具体的なアルキルおよびシクロアルキルから選択される基が置換したシリルがあげられる。

【 0 0 8 4 】

また第 1 の置換基の「ジアリーールボリル」中の「アリーール」としては、上述したアリーールの説明を引用できる。また、この 2 つのアリーールは単結合または連結基（例えば > C (- R)₂、> O、> S または > N - R）を介して結合していてもよい。ここで、> C (- R)₂ および > N - R の R は、水素（> C (- R)₂ の場合のみ）、アリーール、ヘテロアリーール、ジアリーールアミノ、アルキル、シクロアルキル、アルコキシまたはアリーールオキシ（以上、第 1 置換基）であり、当該第 1 置換基にはさらにアリーール、ヘテロアリーール、アルキルまたはシクロアルキル（以上、第 2 置換基）が置換していてもよく、これらの基

の具体例としては、上述した第 1 置換基としてのアリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、アルキル、シクロアルキル、アルコキシまたはアリールオキシの説明を引用できる。

【 0 0 8 5 】

第 1 の置換基である、置換もしくは無置換の「アリール」、置換もしくは無置換の「ヘテロアリール」、置換もしくは無置換の「ジアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「ジヘテロアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「アリールヘテロアリールアミノ」、置換もしくは無置換の「ジアリールボリル（2 つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）」、置換もしくは無置換の「アルキル」、置換もしくは無置換の「シクロアルキル」、置換もしくは無置換の「アルコキシ」、置換もしくは無置換の「アリールオキシ」、または、置換の「シリル」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、アルキルまたはシクロアルキルがあげられ、それらの具体例は、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」または「シクロアルキル」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ール（具体例は上述した基）、メチルなどのアルキル（具体例は上述した基）またはシクロヘキシルなどのシクロアルキル（具体例は上述した基）で置換された構造も第 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、メチルなどのアルキルまたはシクロヘキシルなどのシクロ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。

【 0 0 8 6 】

一般式 (2) の $R^1 \sim R^{11}$ におけるアリール、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、ジアリールボリルのアリール、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、シクロ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」、「シクロアルキル」または「アルコキシ」の説明を参照することができる。また、 $R^1 \sim R^{11}$ におけるトリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリルとしては、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「置換シリル」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、アルキルまたはシクロアルキルも同様である。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、ジアリールボリル（2 つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、トリアリールシリル、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリルまたはアルキルジシクロアルキルシリル、および、さらなる置換基であるアリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルについても同様である。

【 0 0 8 7 】

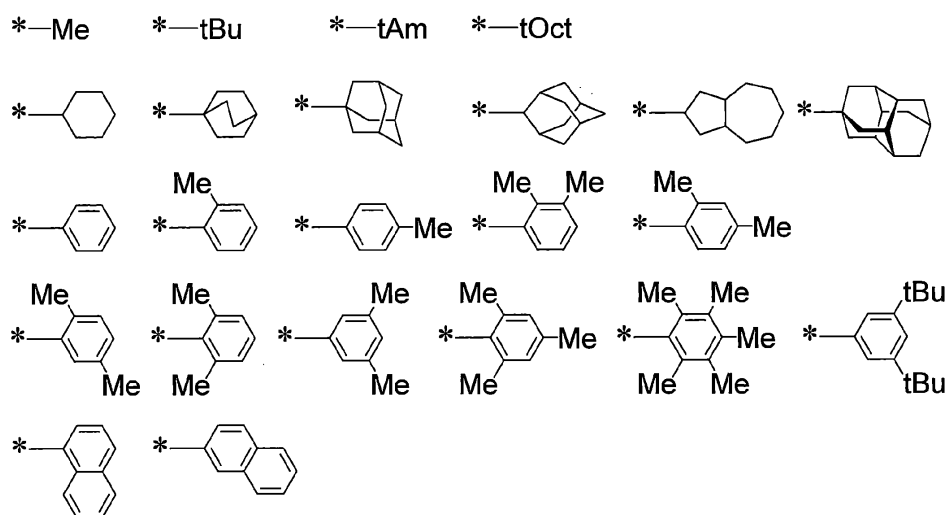
具体的には、第 1 置換基の構造の立体障害性、電子供与性および電子吸引力により発光波長を調整することができ、好ましくは以下の構造式で表される基であり、より好ましくは、メチル、t - ブチル、t - アミル、t - オクチル、フェニル、o - トリル、p - トリル、2, 4 - キシリル、2, 5 - キシリル、2, 6 - キシリル、2, 4, 6 - メシチル、ジフェニルアミノ、ジ - p - トリルアミノ、ビス (p - (t - ブチル) フェニル) アミノ

、カルバゾリル、3,6-ジメチルカルバゾリル、3,6-ジ-t-ブチルカルバゾリルおよびフェノキシであり、さらに好ましくは、メチル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、フェニル、o-トリル、2,6-キシリル、2,4,6-メシチル、ジフェニルアミノ、ジ-p-トリルアミノ、ビス(p-(t-ブチル)フェニル)アミノ、カルバゾリル、3,6-ジメチルカルバゾリルおよび3,6-ジ-t-ブチルカルバゾリルである。合成の容易さの観点からは、立体障害が大きい方が選択的な合成のために好ましく、具体的には、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、o-トリル、p-トリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、2,6-キシリル、2,4,6-メシチル、ジ-p-トリルアミノ、ビス(p-(t-ブチル)フェニル)アミノ、3,6-ジメチルカルバゾリルおよび3,6-ジ-t-ブチルカルバゾリルが好ましい。

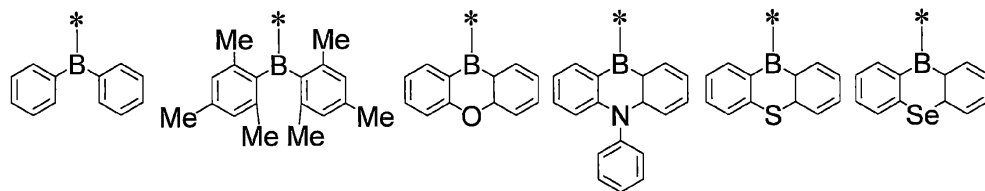
【0088】

下記構造式において、「Me」はメチル、「tBu」はt-ブチル、「tAm」はt-アミル、「tOct」はt-オクチルを表し、*は結合位置を表す。

【化20】



【化21】



10

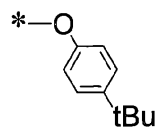
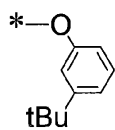
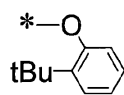
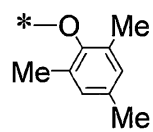
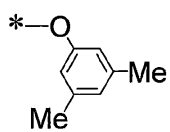
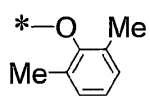
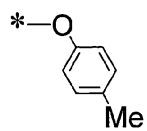
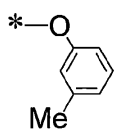
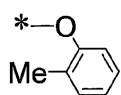
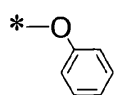
20

30

40

50

【化 2 2】



10

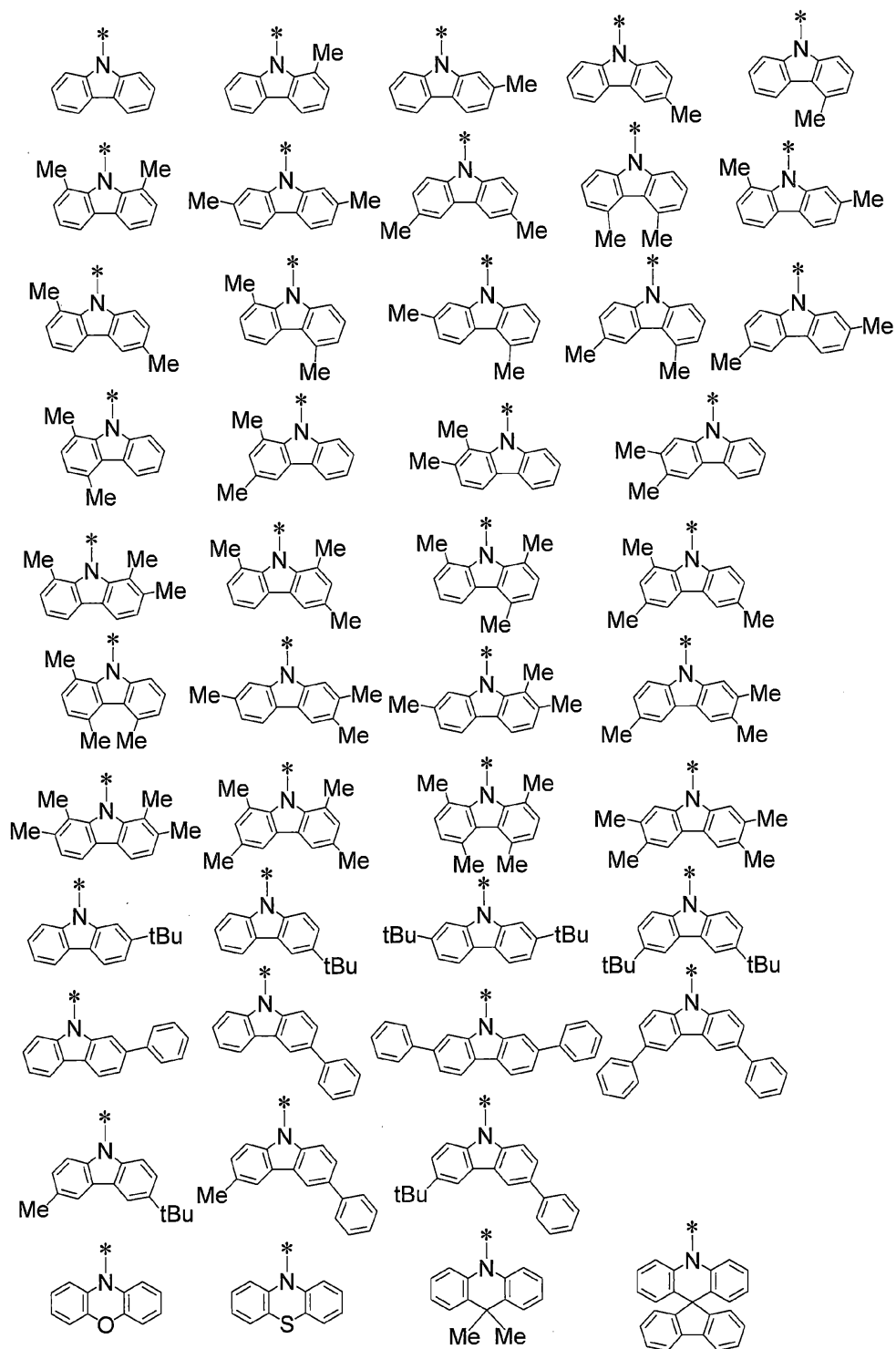
20

30

40

50

【化 2 3】



10

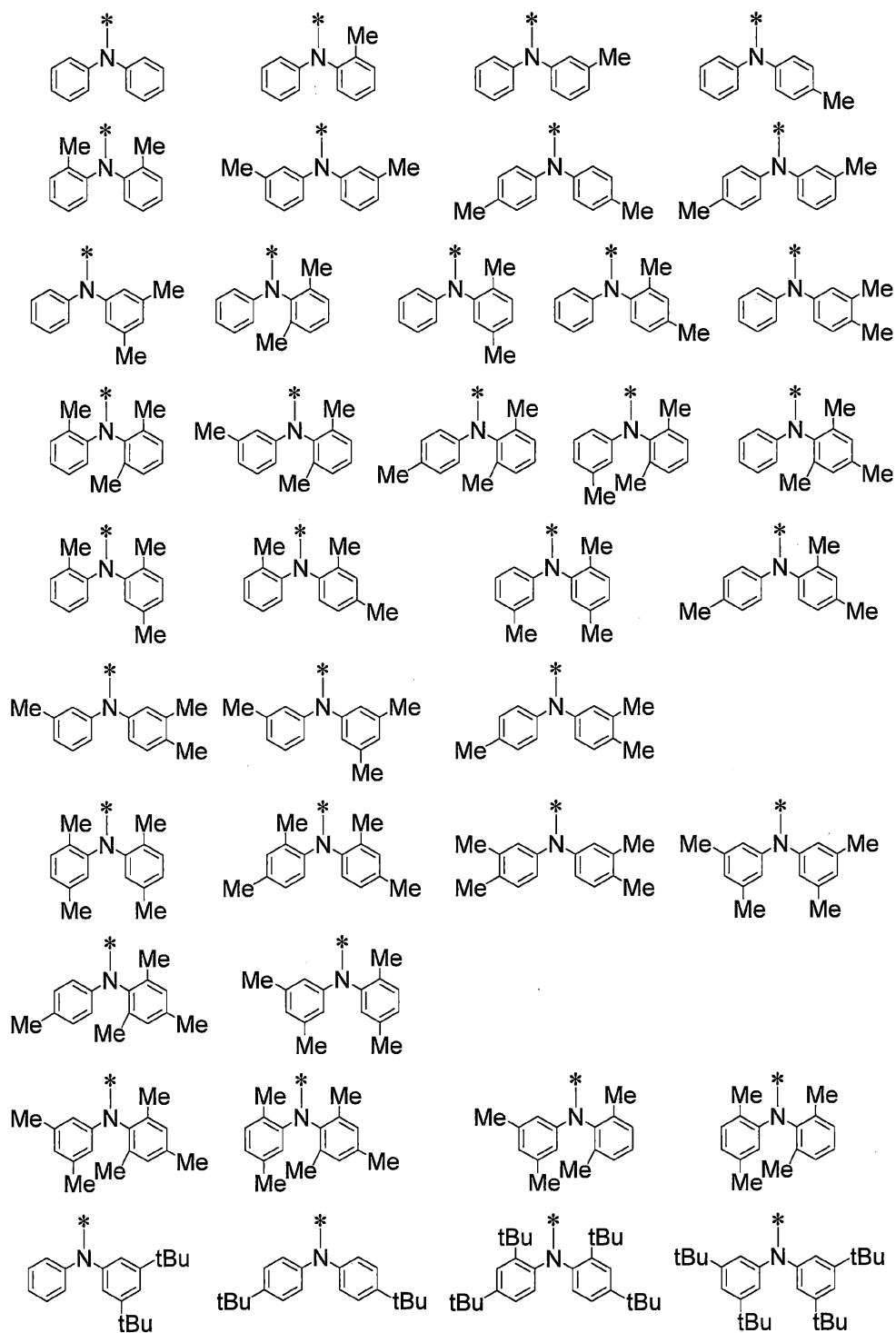
20

30

40

50

【化 2 4】



10

20

30

40

【0089】

一般式(2)において任意の「 $-C(-R)=C(-R)-$ 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)が置換し得る「 $-N(-R)-$ 」のRは、アリーール、アルキル、またはシクロアルキルであるが、このアリーール、アルキルまたはシクロアルキルとしては上述する基があげられる。特に炭素数6~10のアリーール(例えばフェニル、ナフチルなど)、炭素数1~5や炭素数1~4のアルキル(例えばメチル、エチルなど)または炭素数5~10のシクロアルキル(好ましくはシクロヘキシルやアダマンチル)が好ましい。

【0090】

一般式(1)の Y^1 における $Si-R$ および $Ge-R$ のRは、アリーール、アルキルまた

50

はシクロアルキルであるが、このアリール、アルキルまたはシクロアルキルとしては上述する基があげられる。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 ~ 5 や炭素数 1 ~ 4 のアルキル（例えばメチル、エチルなど）または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル（好ましくはシクロヘキシルやアダマンチル）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。

【0091】

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、アルキルまたはシクロアルキルであり、当該アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルにおける少なくとも 1 つの水素は例えばアルキルまたはシクロ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、アルキルまたはシクロアルキルとしては上述する基があげられる。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、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニルなど）、炭素数 1 ~ 5 や炭素数 1 ~ 4 のアルキル（例えばメチル、エチルなど）または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル（好ましくはシクロヘキシルやアダマンチル）が好ましく、フェニル、ナフチル、カルバゾリル、ジベンゾフラニルまたはジベンゾチオフェニルがより好ましく、ジベンゾフラニルまたはジベンゾチオフェニルがさらに好ましい。また、ジベンゾフラニルまたはジベンゾチオフェニルは第 2 の置換基で置換されていることが特に好ましく、具体的には第 2 の置換基として t -ブチル、フェニル、または $d5$ -フェニル等があげられ、これらの置換基は酸素原子または硫黄原子のパラ位に置換していることが好ましい。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。

【0092】

一般式（1）の X^1 および X^2 における $>C(-R)_2$ の R は、水素、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、アルキルまたはシクロアルキルであり、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、アルキルまたはシクロアルキルとしては上述する基があげられる。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 ~ 5 や炭素数 1 ~ 4 のアルキル（例えばメチル、エチルなど）または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル（好ましくはシクロヘキシルやアダマンチル）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。

【0093】

一般式（1）における連結基である「 $-C(-R)_2-$ 」の R は、水素、アルキルまたはシクロアルキルであるが、このアルキルまたはシクロアルキルとしては上述する基があげられる。特に炭素数 1 ~ 5 や炭素数 1 ~ 4 のアルキル（例えばメチル、エチルなど）または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル（好ましくはシクロヘキシルやアダマンチル）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。

【0094】

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（連結型多量体）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（環共有型多量体）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（環縮合型多量体）であってもよいが、環共有型多量体および環縮合型多量体が好ましく、環共有型多量体がより好ましい。

【0095】

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、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(環共有型多量体)である。また、下記式(2-4-1)で表される多量体化合物は、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(環共有型多量体)である。また、下記式(2-4-2)で表される多量体化合物は、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、三つの一般式(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(環共有型多量体)である。また、下記式(2-5-1)~式(2-5-4)のいずれかで表される多量体化合物は、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(環共有型多量体)である。また、下記式(2-6)で表される多量体化合物は、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(環縮合型多量体)である。

【0096】

10

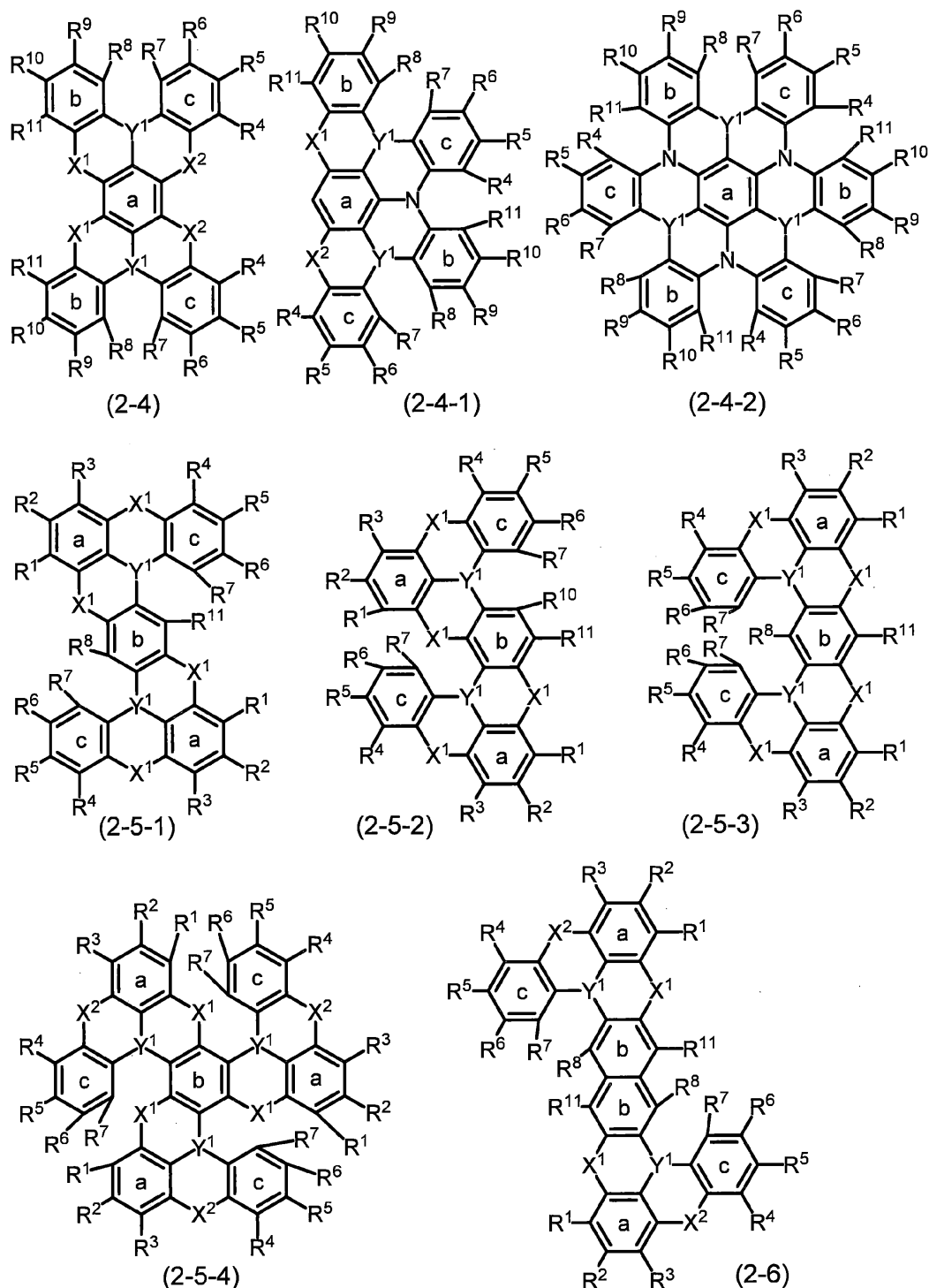
20

30

40

50

【化 2 5】



【0097】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

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重水素、シアノまたは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、シクロアルキル、アリール)、ならびに、 X^1 および X^2 が $>N-R$ や $>C(-R)_2$ であるときの R (= アルキル、シクロアルキル、アリール) における水素が重水素、シアノまたは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重水素、シアノまたは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、より好ましくはフッ素または塩素である。

10

【 0 0 9 9 】

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

【 0 1 0 0 】

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芳香族環および複素芳香族環の少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されている。

【 0 1 0 1 】

例えば、A 環、B 環、C 環、a 環、b 環および c 環であるアリール環およびヘテロアリール環、A 環 ~ C 環への第 1 および第 2 の置換基としてのアリール基 (アリール、ジアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、ジアリールボリルまたはアリールオキシにおけるアリール基部分) およびヘテロアリール基 (ヘテロアリール、ジヘテロアリールアミノまたはアリールヘテロアリールアミノにおけるヘテロアリール部分)、a 環 ~ c 環への第 1 および第 2 の置換基としてのアリール基 (上記と同様) およびヘテロアリール基 (上記と同様)、 Y^1 である Si - R および Ge - R の R としてのアリール基 (上記と同様)、ならびに、 X^1 および X^2 である $>N-R$ および $>C(-R)_2$ の R としてのアリール基 (上記と同様) およびヘテロアリール基 (上記と同様) のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されている。

30

【 0 1 0 2 】

好ましくは、A 環、B 環、C 環、a 環、b 環および c 環であるアリール環およびヘテロアリール環、A 環 ~ C 環への第 1 の置換基としてのアリール基 (アリール、ジアリールアミノ、ジアリールボリルまたはアリールオキシにおけるアリール基部分) およびヘテロアリール基 (ヘテロアリールまたはジヘテロアリールアミノにおけるヘテロアリール部分)、a 環 ~ c 環への第 1 の置換基としてのアリール基 (上記と同様) およびヘテロアリール基 (上記と同様)、ならびに、 X^1 および X^2 である $>N-R$ および $>C(-R)_2$ の R としてのアリール基 (上記と同様) およびヘテロアリール基 (上記と同様) のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 1 つのシクロアルカンで縮合されている。

40

【 0 1 0 3 】

より好ましくは、A 環、B 環、C 環、a 環、b 環および c 環であるアリール環、A 環 ~ C 環への第 1 の置換基としてのアリール基 (アリールまたはジアリールアミノにおけるアリール基部分) およびヘテロアリール基 (ヘテロアリールにおけるヘテロアリール部分)、a 環 ~ c 環への第 1 の置換基としてのアリール基 (上記と同様) およびヘテロアリール

50

基（上記と同様）、ならびに、 X^1 および X^2 である $>N-R$ および $>C(-R)_2$ の R としてのアリール基（上記と同様）のうちの少なくとも1つが、少なくとも1つのシクロアルカンで縮合されている。

【0104】

さらに好ましくは、A環、B環、C環、a環、b環およびc環であるアリール環、A環～C環への第1の置換基としてのアリール基（アリールまたはジアリールアミノにおけるアリール基部分）、a環～c環への第1の置換基としてのアリール基（上記と同様）、ならびに、 X^1 および X^2 である $>N-R$ および $>C(-R)_2$ の R としてのアリール基（上記と同様）のうちの少なくとも1つが、少なくとも1つのシクロアルカンで縮合されている。

10

【0105】

「シクロアルカン」としては、炭素数3～24のシクロアルカン、炭素数3～20のシクロアルカン、炭素数3～16のシクロアルカン、炭素数3～14のシクロアルカン、炭素数5～10のシクロアルカン、炭素数5～8のシクロアルカン、炭素数5～6のシクロアルカン、炭素数5のシクロアルカンなどがあげられる。

【0106】

具体的なシクロアルカンとしては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、ノルボルネン、ビスクロ[1.0.1]ブタン、ビスクロ[1.1.1]ペンタン、ビスクロ[2.0.1]ペンタン、ビスクロ[1.2.1]ヘキサン、ビスクロ[3.0.1]ヘキサン、ビスクロ[2.1.2]ヘプタン、ビスクロ[2.2.2]オクタン、アダマンタン、ジアマンタン、デカヒドロナフタレンおよびデカヒドロアズレン、ならびに、これらの炭素数1～5や炭素数1～4のアルキル（特にメチル）置換体、ハロゲン（特にフッ素）置換体および重水素置換体などがあげられる。

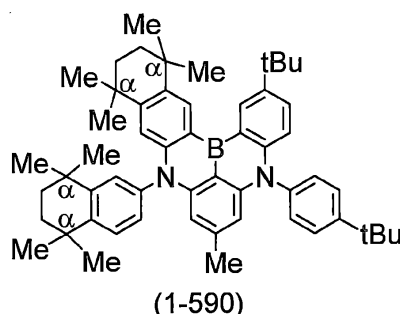
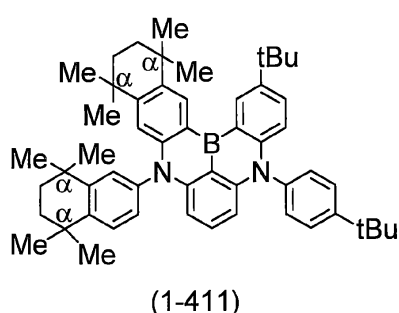
20

【0107】

これらの中でも、例えば下記構造式に示すような、シクロアルカンの 位の炭素（芳香族環または複素芳香族環に縮合するシクロアルカンにおいて、縮合部位の炭素に隣接する位置の炭素）における少なくとも1つの水素が置換された構造が好ましく、 位の炭素における2つの水素が置換された構造がより好ましく、2つの 位の炭素における合計4つの水素が置換された構造がさらに好ましい。この置換基としては、炭素数1～5や炭素数1～4のアルキル（特にメチル）置換体、ハロゲン（特にフッ素）置換体および重水素置換体などがあげられる。

30

【化26】



40

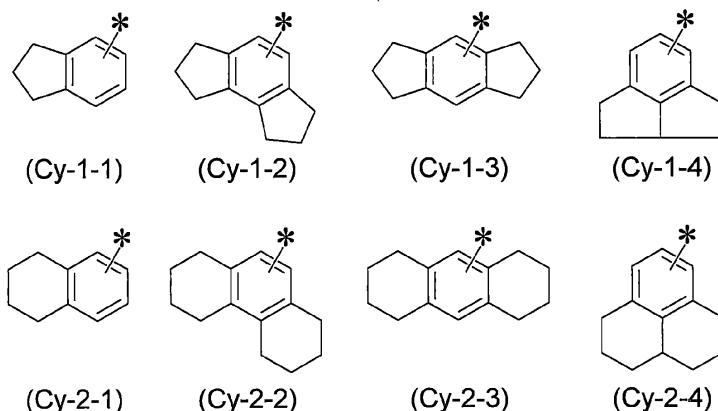
【0108】

1つの芳香族環または複素芳香族環に縮合するシクロアルカンの数は、1～3個が好ましく、1個または2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。例えば1つのベンゼン環（フェニル基）に1個または複数のシクロアルカンが縮合した例を以下に示す。各構造式における*は、ベンゼン環である場合には化合物の骨格構造に含まれるベンゼン環であることを意味し、フェニル基である場合には化合物の骨格構造に置換する結合手を意味する。式(Cy-1-4)および式(Cy-2-4)のように縮合したシクロアルカン同士が

50

縮合してもよい。縮合される環（基）がベンゼン環（フェニル基）以外の他の芳香族環または複素芳香族環の場合であっても、縮合するシクロアルカンがシクロペンタンまたはシクロヘキサン以外の他のシクロアルカンの場合であっても、同様である。

【化 2 7】



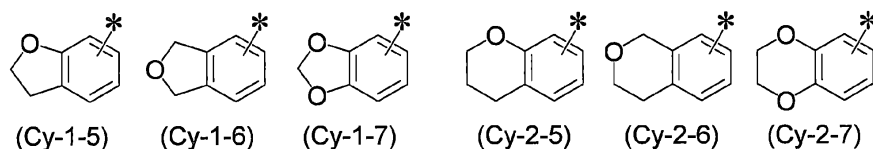
10

【 0 1 0 9】

シクロアルカンにおける少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されていてもよい。ただし複数の $-CH_2-$ は $-O-$ で置換される場合は、隣接する $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されることはない。例えば1つのベンゼン環（フェニル基）に縮合したシクロアルカンにおける1個または複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換された例を以下に示す。各構造式における*は、ベンゼン環である場合には化合物の骨格構造に含まれるベンゼン環であることを意味し、フェニル基である場合には化合物の骨格構造に置換する結合手を意味する。縮合される環（基）がベンゼン環（フェニル基）以外の他の芳香族環または複素芳香族環の場合であっても、縮合するシクロアルカンがシクロペンタンまたはシクロヘキサン以外の他のシクロアルカンの場合であっても、同様である。

20

【化 2 8】



30

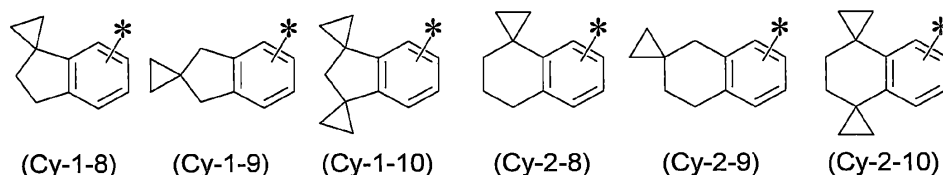
【 0 1 1 0】

シクロアルカン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、この置換基としては、例えば、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、ジアリールポリル（2つのアリールは単結合または連結基を介して結合していてもよい）、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、置換シリル、重水素、シアノまたはハロゲンがあげられ、これらの詳細は、上述した第1の置換基の説明を引用することができる。これらの置換基の中でも、アルキル（例えば炭素数1～6のアルキル）、シクロアルキル（例えば炭素数3～14のシクロアルキル）、ハロゲン（例えばフッ素）および重水素などが好ましい。また、シクロアルキルが置換する場合はスピロ構造を形成する置換形態でもよく、例えば1つのベンゼン環（フェニル基）に縮合したシクロアルカンにスピロ構造が形成された例を以下に示す。各構造式における*は、ベンゼン環である場合には化合物の骨格構造に含まれるベンゼン環であることを意味し、フェニル基である場合には化合物の骨格構造に置換する結合手を意味する。

40

50

【化 2 9】



【 0 1 1 1】

シクロアルカン縮合の他の形態としては、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が、例えば、シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基(このアリール基部分へ縮合)、シクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基(このベンゼン環部分へ縮合)またはシクロアルカンで縮合されたベンゾカルバゾリル基(このベンゼン環部分へ縮合)で置換された例が挙げられる。「ジアリールアミノ基」については上記「第1の置換基」として説明した基があげられる。

10

【 0 1 1 2】

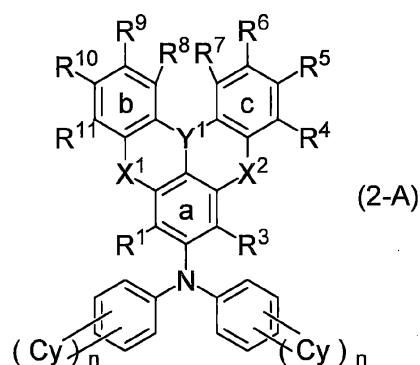
また、さらに具体的な例としては、一般式(2)で表される多環芳香族化合物およびその多量体における R^2 が、シクロアルカンで縮合されたジアリールアミノ基(このアリール基部分へ縮合)またはシクロアルカンで縮合されたカルバゾリル基(このベンゼン環部分へ縮合)である例が挙げられる。

20

【 0 1 1 3】

この一例として、下記一般式(2-A)で表される多環芳香族化合物、または下記一般式(2-A)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が挙げられる。下記構造式中のCyはシクロアルカン、nそれぞれ独立しては1~3(好ましくは1)の整数であり、「 $=(Cy)_n$ 」はn個のシクロアルカンが縮合対象となる構造の任意の位置に縮合すること(下記構造式ではベンゼン環(フェニル基)にn個のシクロアルカンが縮合すること)を意味し、構造式中の各符号の定義は一般式(2)中の各符号の定義と同じである。

【化 3 0】



30

【 0 1 1 4】

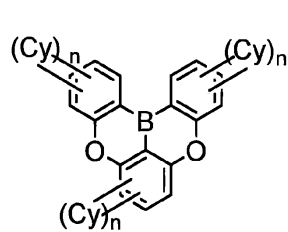
具体的には、以下の式「1-Cy-(1)」~式「1-Cy-(4401)」で表される化合物が挙げられる。下記式中の「Cy」はシクロアルカンを表し、nはそれぞれ独立して0~最大縮合可能な数(ただしすべてのnが0になることはない)、好ましくは0~2(ただしすべてのnが0になることはない)、より好ましくは1であり、「 $=(Cy)_n$ 」はn個のシクロアルカンが縮合対象となる構造の任意の位置に縮合すること(例えば下記式「1-Cy-(1)」では各ベンゼン環の任意の位置にn個のシクロアルカンが縮合すること)を意味する。なお、下記構造式中の「OPh」はフェノキシ基、「Me」はメチル基を示し、各化合物は上述した第1の置換基および第2の置換基で置換されていて

50

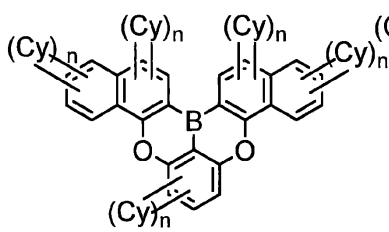
もよい。

【 0 1 1 5 】

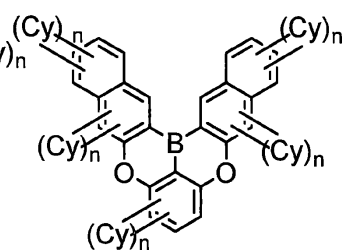
【 化 3 1 】



1-Cy-(1)

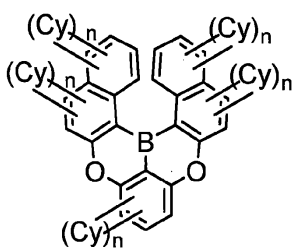


1-Cy-(2)

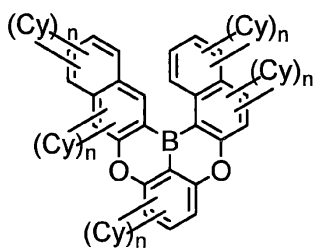


1-Cy-(3)

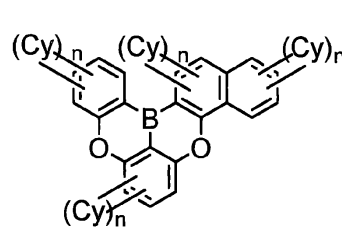
10



1-Cy-(4)

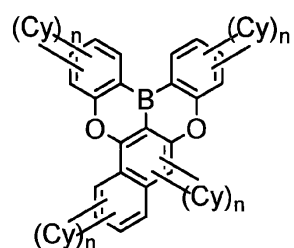


1-Cy-(5)

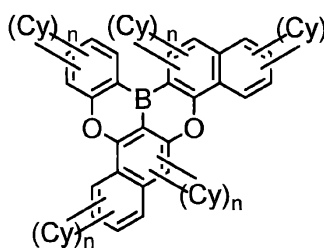


1-Cy-(6)

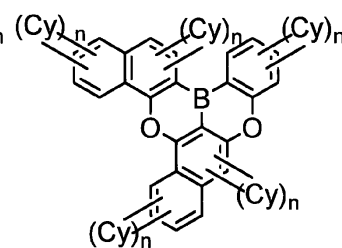
20



1-Cy-(7)

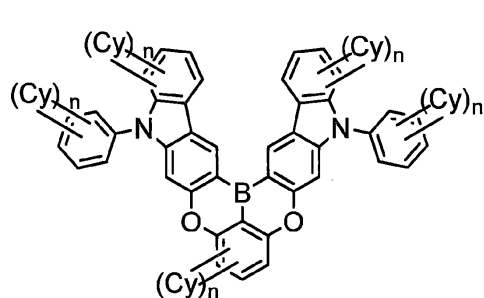


1-Cy-(8)

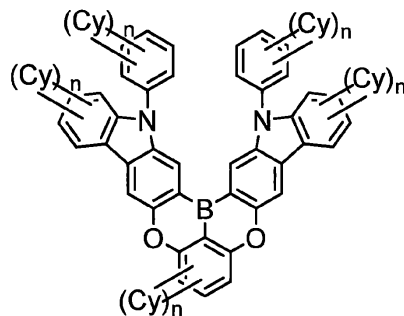


1-Cy-(9)

30



1-Cy-(10)



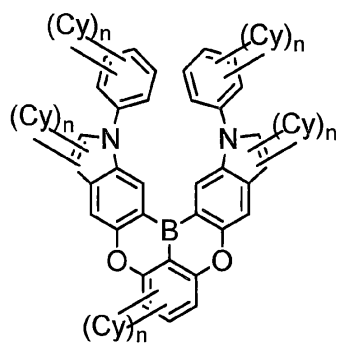
1-Cy-(11)

40

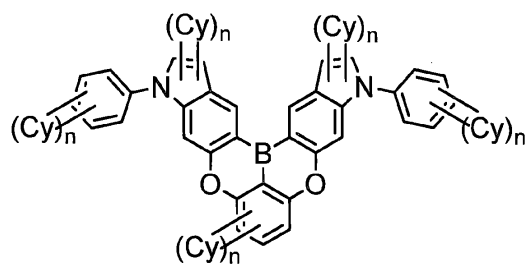
【 0 1 1 6 】

50

【化 3 2】

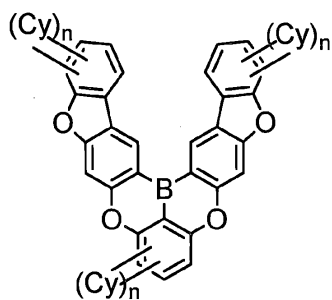


1-Cy-(12)

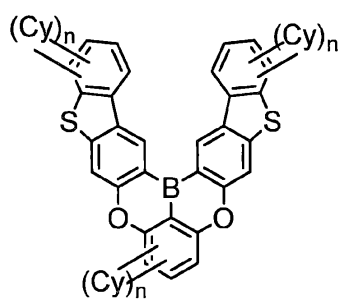


1-Cy-(13)

10

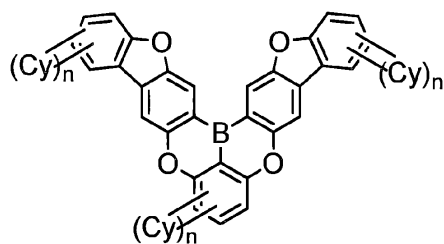


1-Cy-(14)

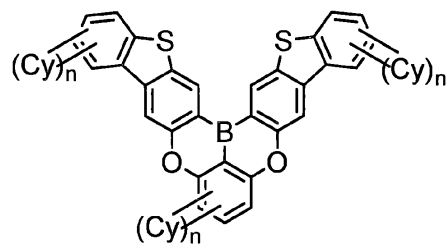


1-Cy-(15)

20



1-Cy-(16)



1-Cy-(17)

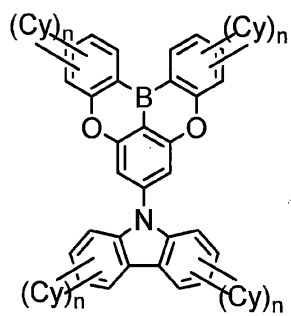
30

【 0 1 1 7 】

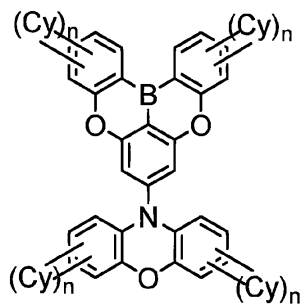
40

50

【化 3 3】

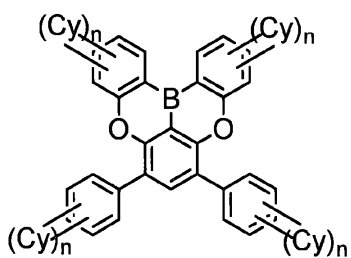


1-Cy-(49)

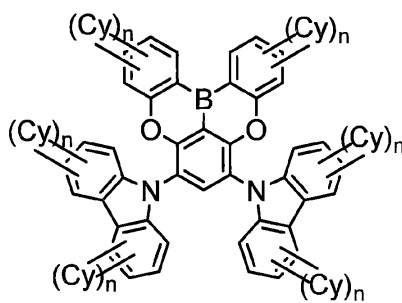


1-Cy-(81)

10

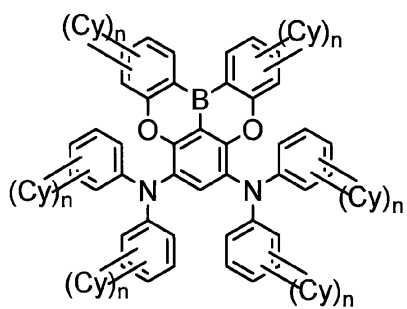


1-Cy-(91)



1-Cy-(100)

20



1-Cy-(141)

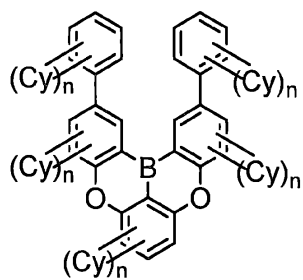
30

【 0 1 1 8 】

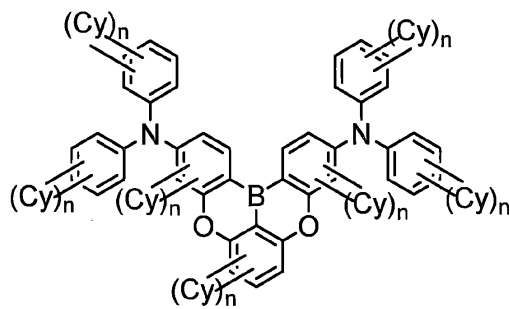
40

50

【化 3 4】

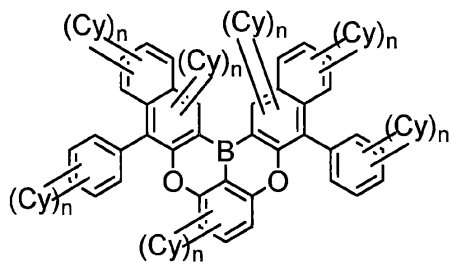


1-Cy-(151)

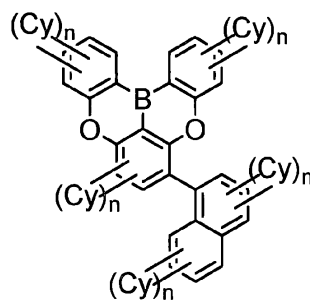


1-Cy-(176)

10

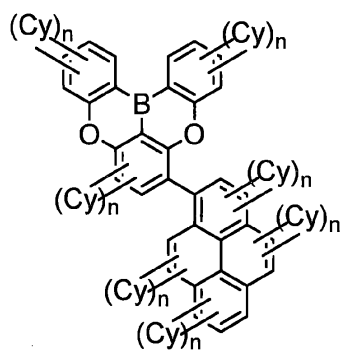


1-Cy-(1271)

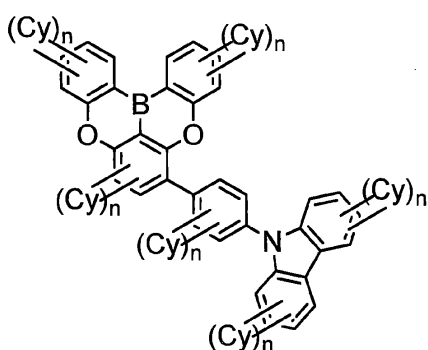


1-Cy-(1084)

20



1-Cy-(1090)



1-Cy-(1092)

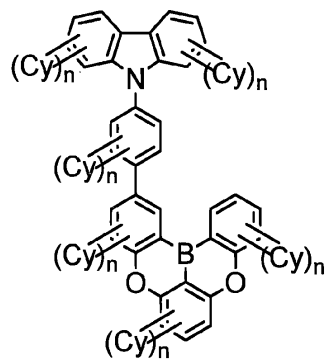
30

【 0 1 1 9】

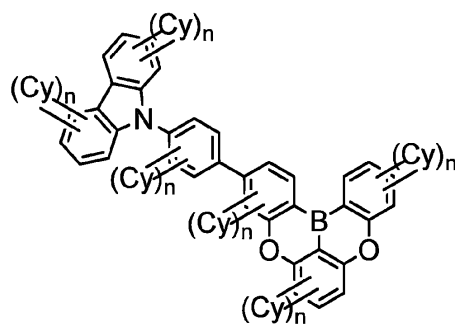
40

50

【化 3 5】

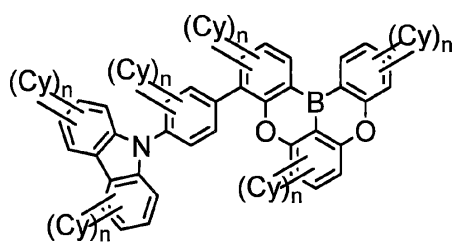


1-Cy-(1101)

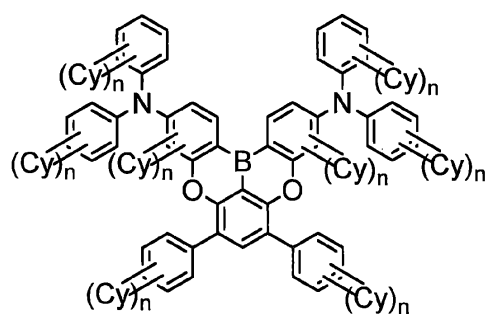


1-Cy-(1102)

10

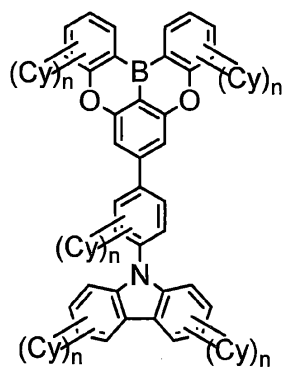


1-Cy-(1103)

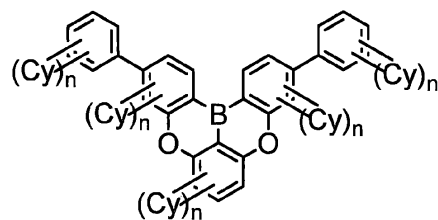


1-Cy-(178)

20



1-Cy-(50)



1-Cy-(152)

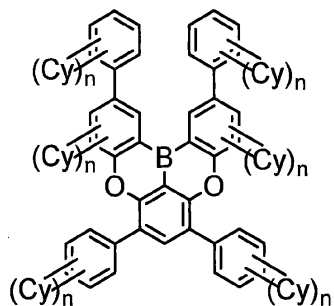
30

【 0 1 2 0】

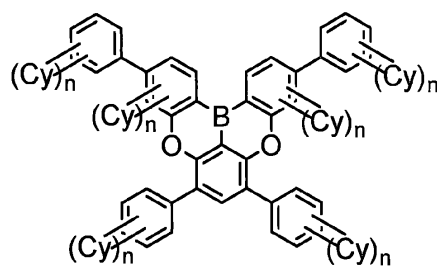
40

50

【化 3 6】

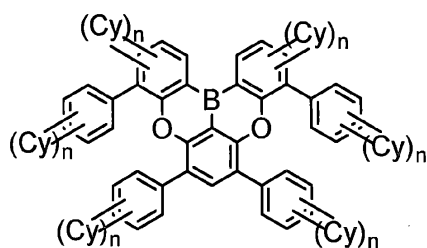


1-Cy-(1048)

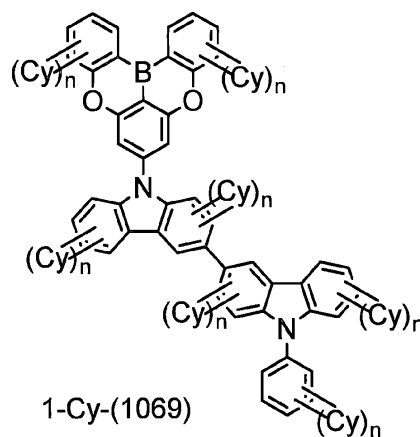


1-Cy-(1049)

10

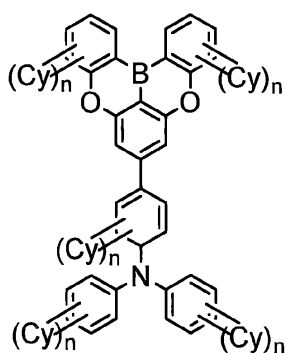


1-Cy-(1050)

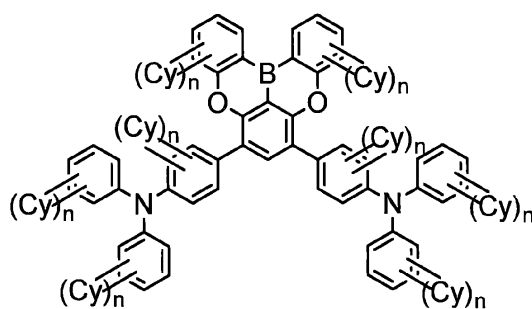


1-Cy-(1069)

20



1-Cy-(79)



1-Cy-(142)

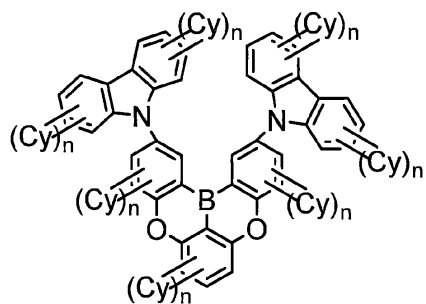
30

【 0 1 2 1】

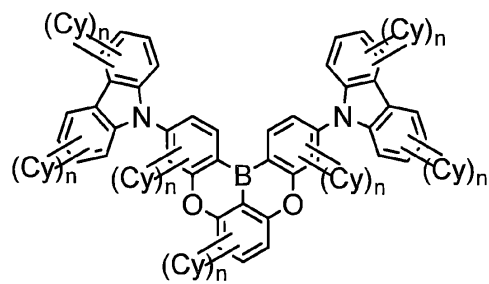
40

50

【化 3 7】

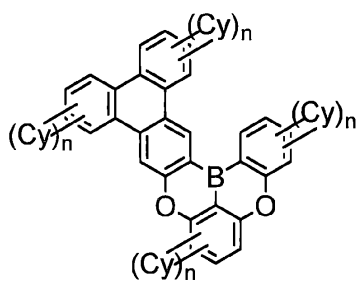


1-Cy-(158)

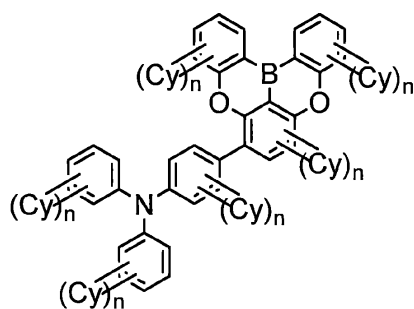


1-Cy-(159)

10

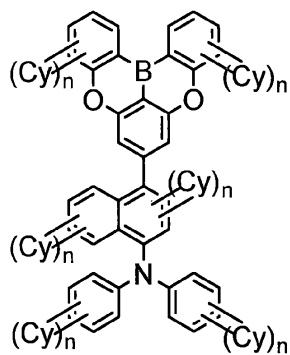


1-Cy-(1006)

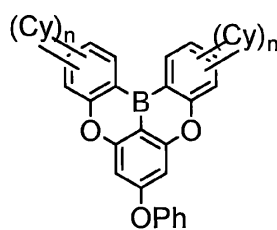


1-Cy-(1104)

20



1-Cy-(2305)



1-Cy-(4401)

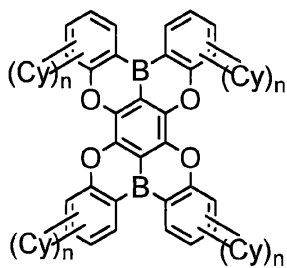
30

【 0 1 2 2】

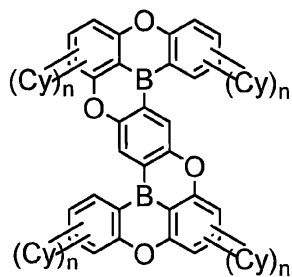
40

50

【化 3 8】

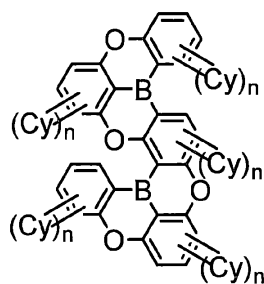


1-Cy-(21)

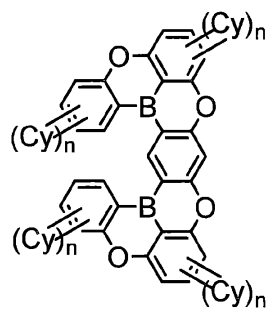


1-Cy-(22)

10

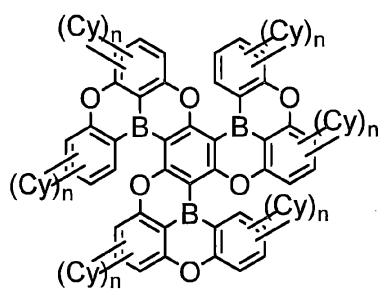


1-Cy-(23)



1-Cy-(24)

20



1-Cy-(25)

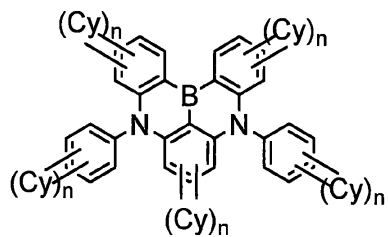
30

【 0 1 2 3】

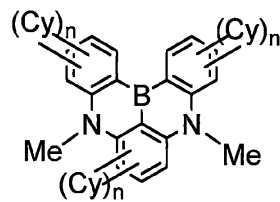
40

50

【化 3 9】

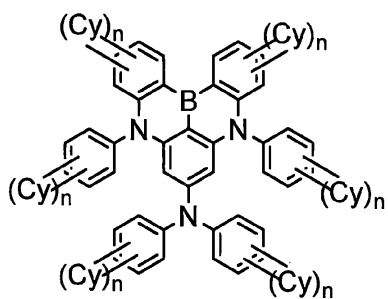


1-Cy-(401)

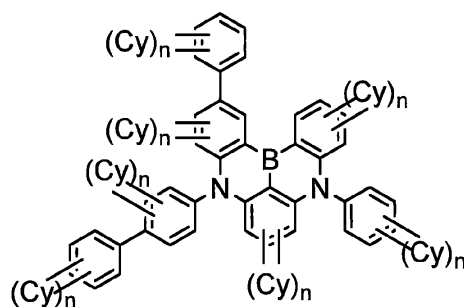


1-Cy-(411)

10

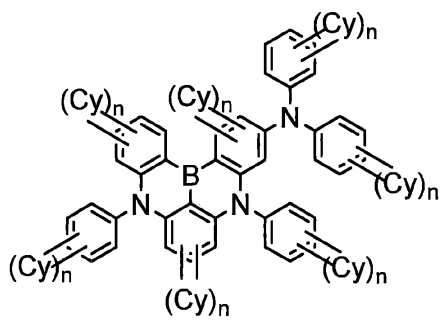


1-Cy-(447)

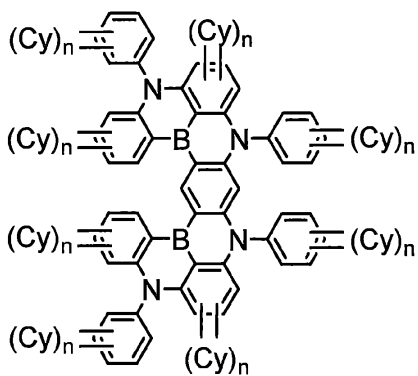


1-Cy-(1152)

20



1-Cy-(2623)



1-Cy-(422)

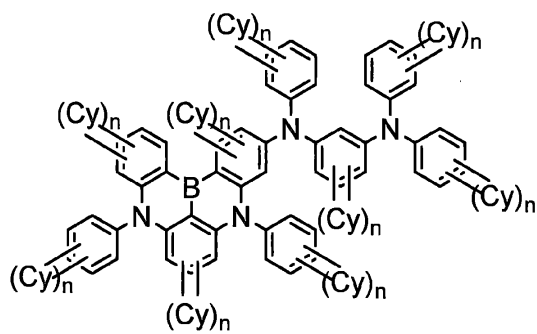
30

【 0 1 2 4】

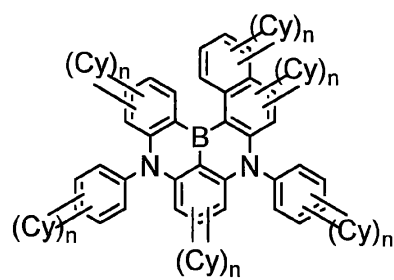
40

50

【化 4 0】

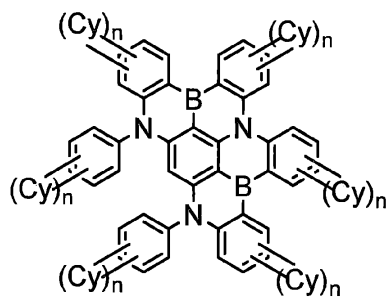


1-Cy-(1159)

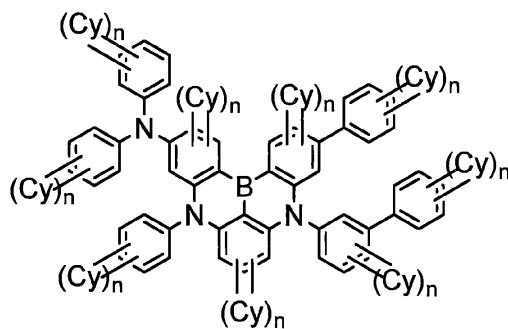


1-Cy-(2657)

10

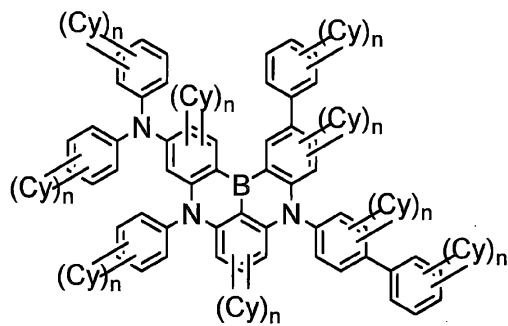


1-Cy-(2665)



1-Cy-(2676)

20



1-Cy-(2679)

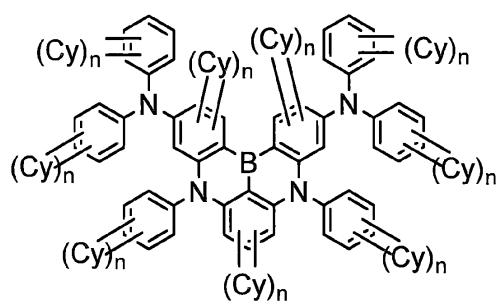
30

【 0 1 2 5】

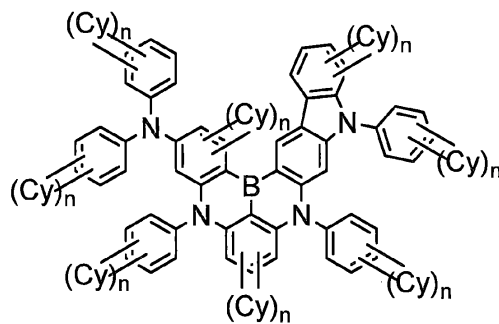
40

50

【化 4 1】

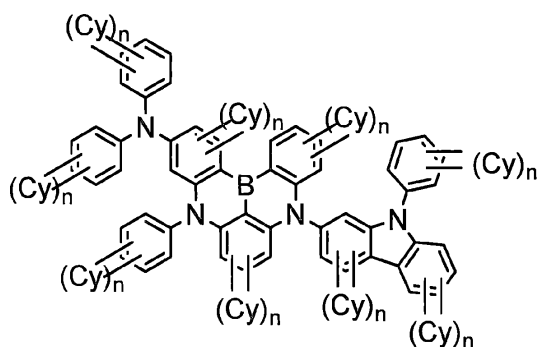


1-Cy-(2680)

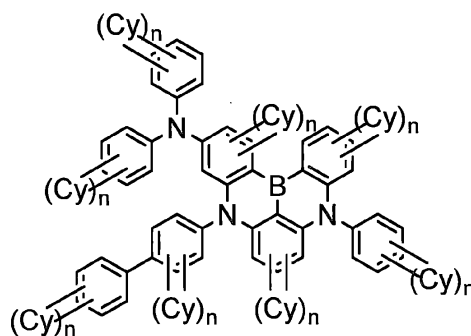


1-Cy-(2681)

10

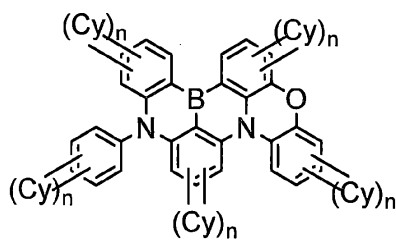


1-Cy-(2682)

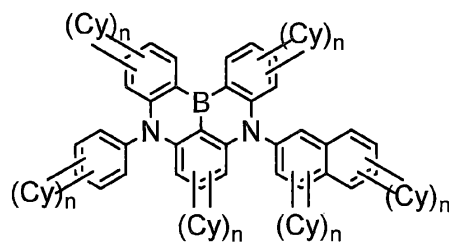


1-Cy-(2683)

20



1-Cy-(2691)



1-Cy-(2699)

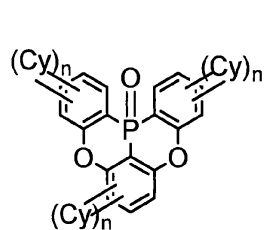
30

【 0 1 2 6 】

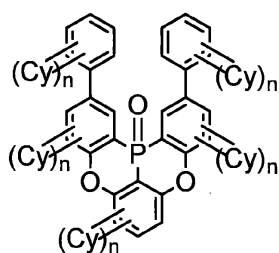
40

50

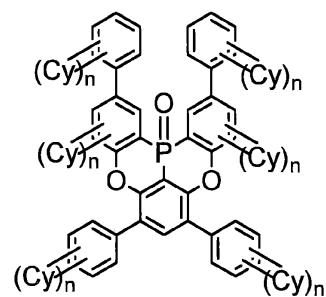
【化 4 2】



1-Cy-(601)

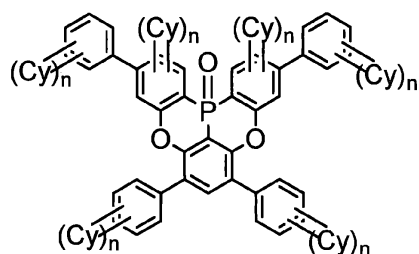


1-Cy-(1187)

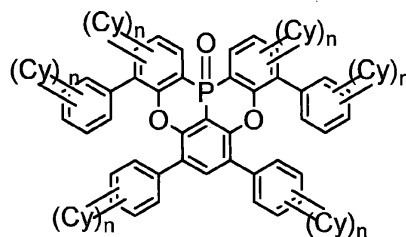


1-Cy-(1190)

10

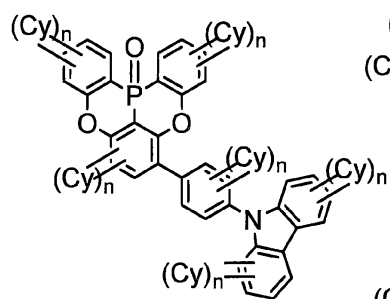


1-Cy-(1191)

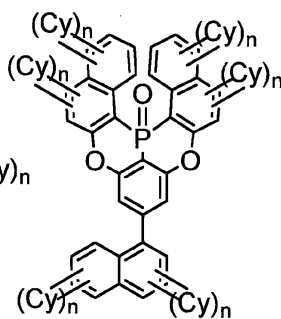


1-Cy-(1192)

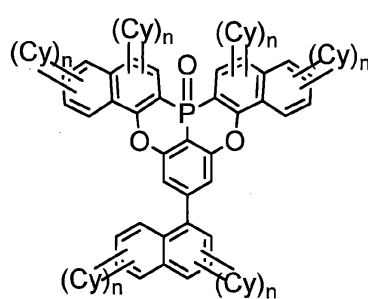
20



1-Cy-(3588)

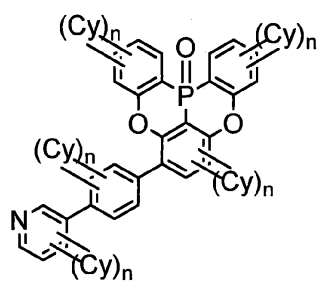


1-Cy-(3654)

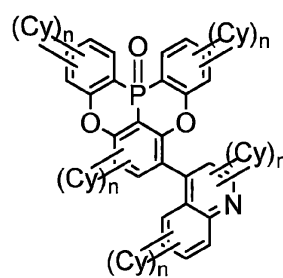


1-Cy-(3690)

30



1-Cy-(3806)

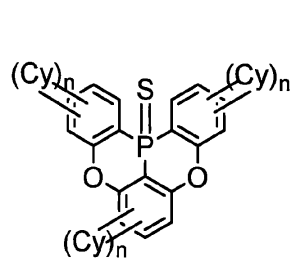


1-Cy-(3824)

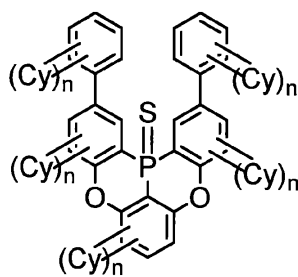
40

【 0 1 2 7 】

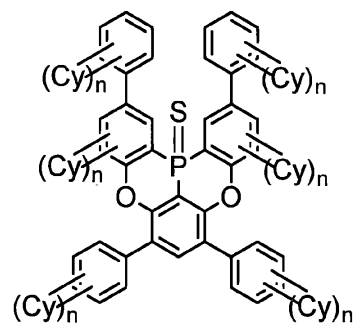
【化 4 3】



1-Cy-(701)

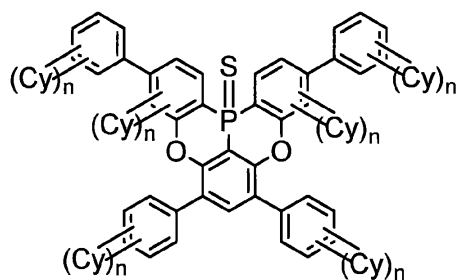


1-Cy-(1247)

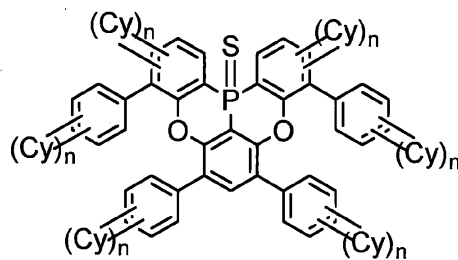


1-Cy-(1250)

10

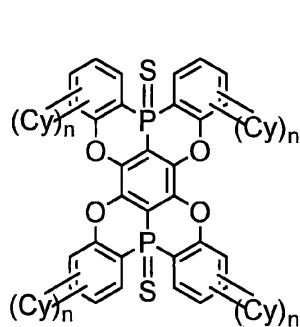


1-Cy-(1251)

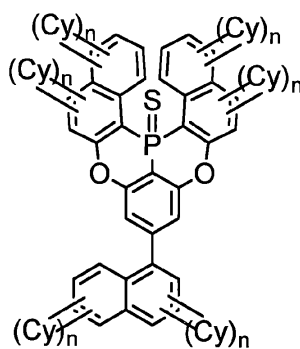


1-Cy-(1252)

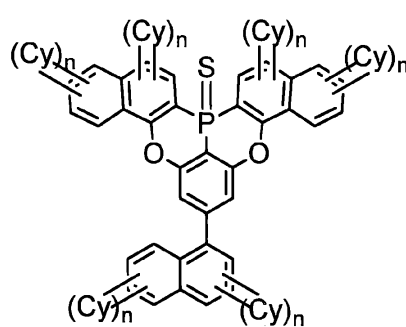
20



1-Cy-(721)



1-Cy-(4114)



1-Cy-(4150)

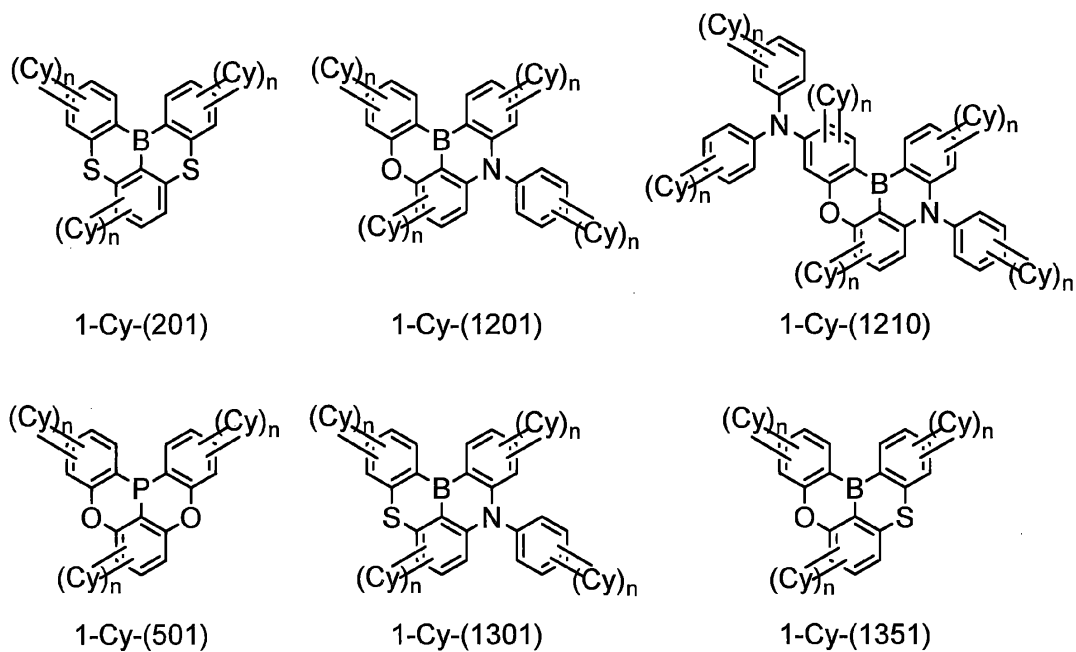
30

【 0 1 2 8 】

40

50

【化 4 4】



10

20

【 0 1 2 9】

本発明のシクロアルカン縮合された多環芳香族化合物のさらに具体的な例としては、以下の構造式で表される化合物が挙げられる。なお、下記構造式中の「D」は重水素、「Me」はメチル基、「Et」はエチル基、「iPr」はイソプロピル基、「tBu」はt-ブチル基、「tAm」はt-アミル基、「Ph」はフェニル基、「F」はフッ素、「CN」はシアノ基、「TMS」はトリメチルシリル基、「TPhS」はトリフェニルシリル基を示す。なお、式(1-1001)～式(1-1265)では、構造式中のメチル基(Me)の表記を省略している。

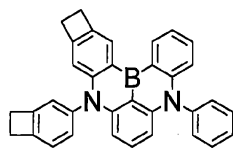
【 0 1 3 0】

30

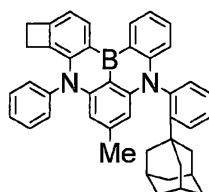
40

50

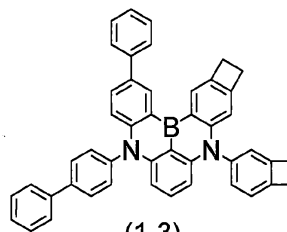
【化 4 5】



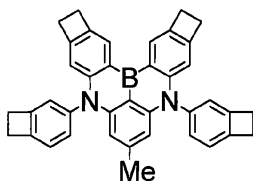
(1-1)



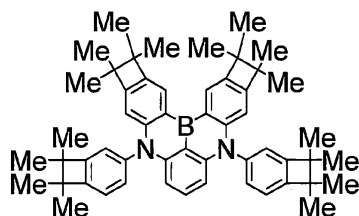
(1-2)



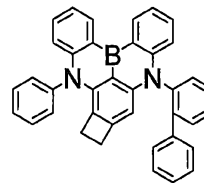
(1-3)



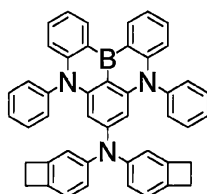
(1-4)



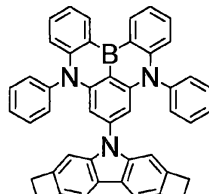
(1-5)



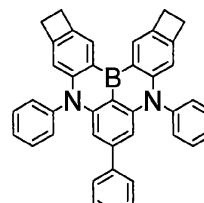
(1-6)



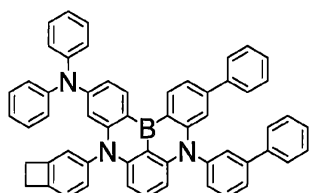
(1-7)



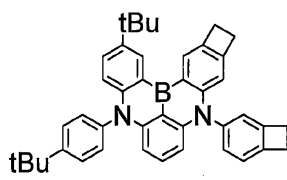
(1-8)



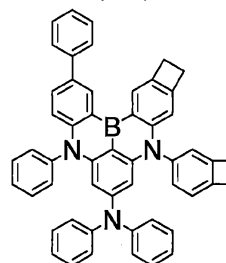
(1-9)



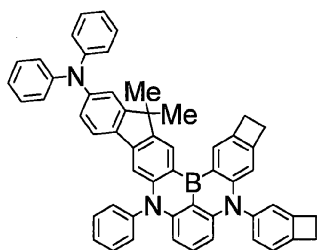
(1-10)



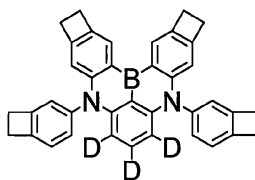
(1-11)



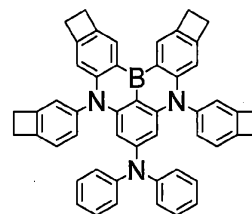
(1-12)



(1-13)



(1-14)



(1-15)

【 0 1 3 1 】

10

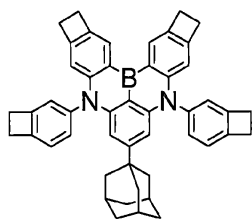
20

30

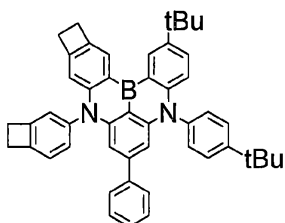
40

50

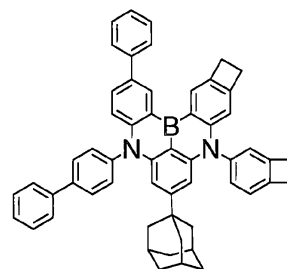
【化 4 6】



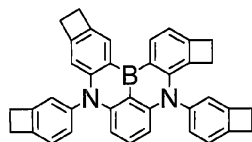
(1-21)



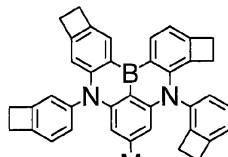
(1-22)



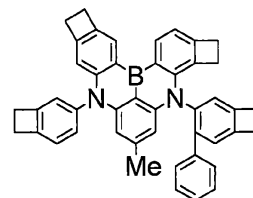
(1-23)



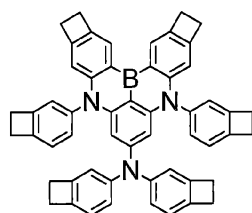
(1-24)



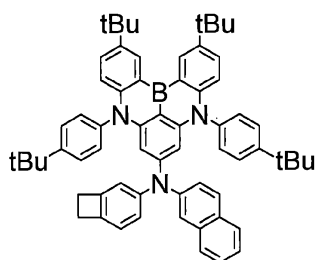
(1-25)



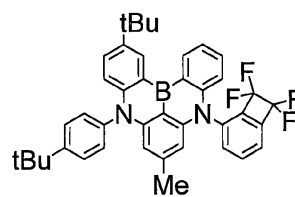
(1-26)



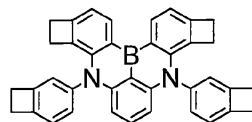
(1-27)



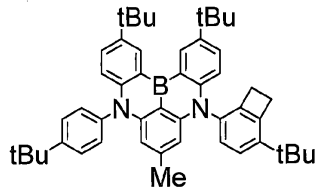
(1-28)



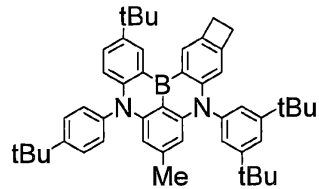
(1-29)



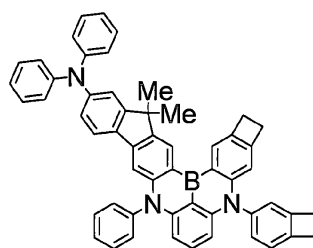
(1-30)



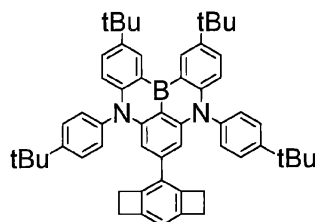
(1-31)



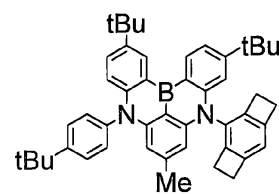
(1-32)



(1-33)



(1-34)



(1-35)

【 0 1 3 2 】

10

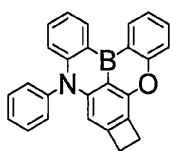
20

30

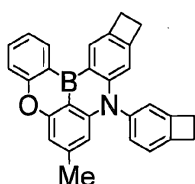
40

50

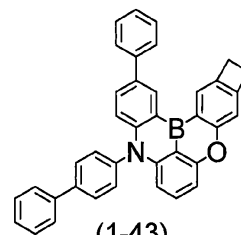
【化 4 7】



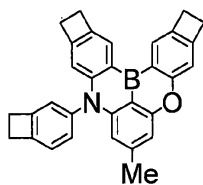
(1-41)



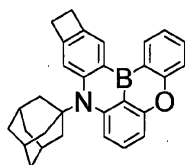
(1-42)



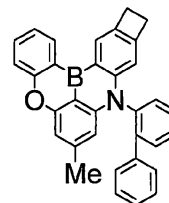
(1-43)



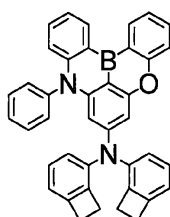
(1-44)



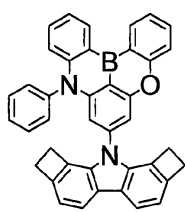
(1-45)



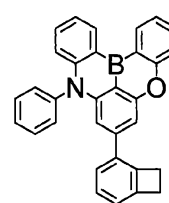
(1-46)



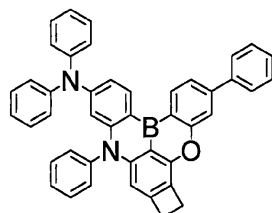
(1-47)



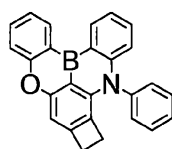
(1-48)



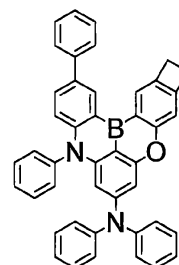
(1-49)



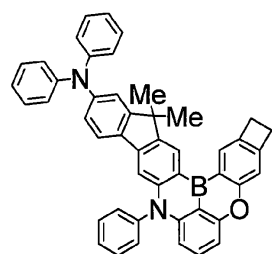
(1-50)



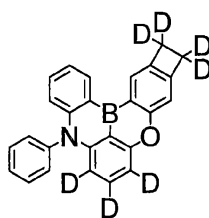
(1-51)



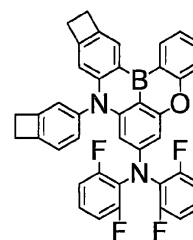
(1-52)



(1-53)



(1-54)



(1-55)

【 0 1 3 3 】

10

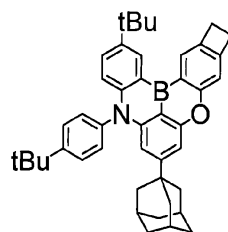
20

30

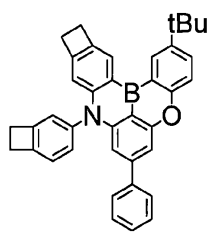
40

50

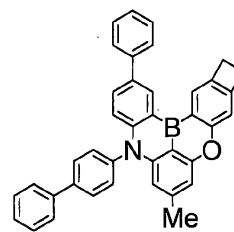
【化 4 8】



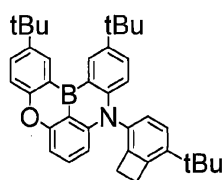
(1-61)



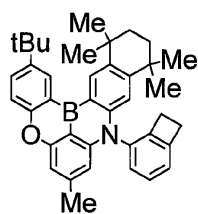
(1-62)



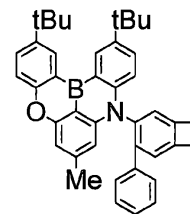
(1-63)



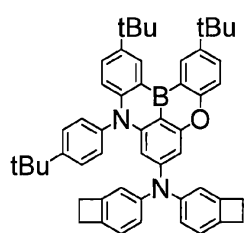
(1-64)



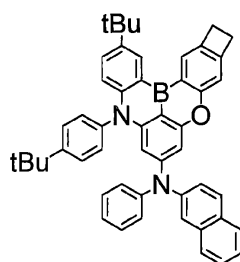
(1-65)



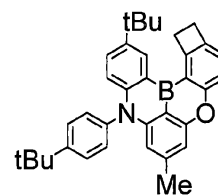
(1-66)



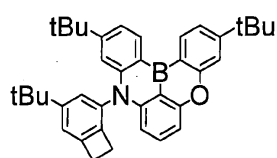
(1-67)



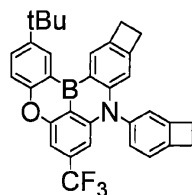
(1-68)



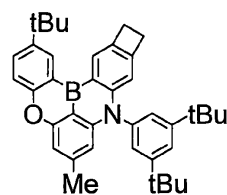
(1-69)



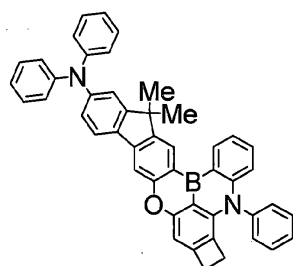
(1-70)



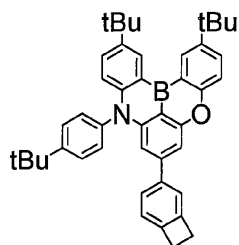
(1-71)



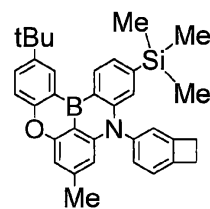
(1-72)



(1-73)



(1-74)



(1-75)

【 0 1 3 4 】

10

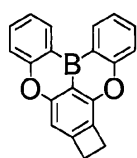
20

30

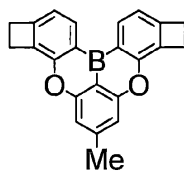
40

50

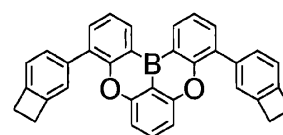
【化 4 9】



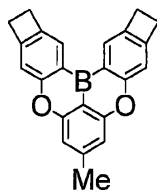
(1-81)



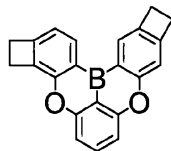
(1-82)



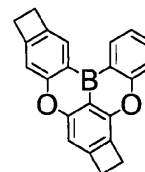
(1-83)



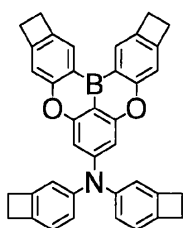
(1-84)



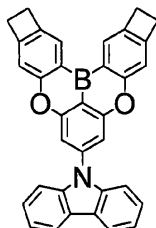
(1-85)



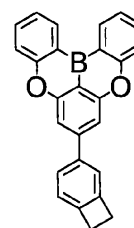
(1-86)



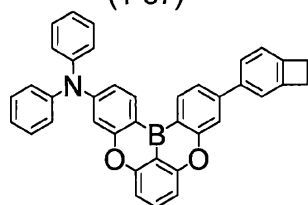
(1-87)



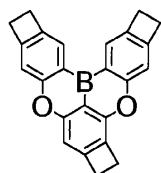
(1-88)



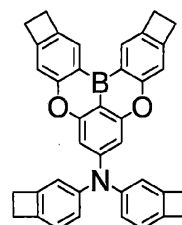
(1-89)



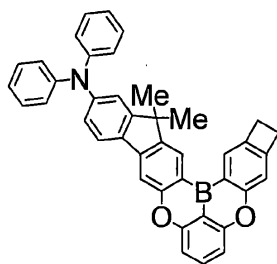
(1-90)



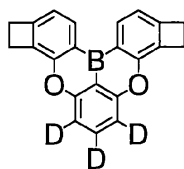
(1-91)



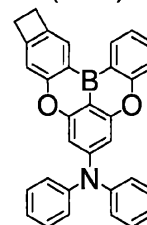
(1-92)



(1-93)



(1-94)



(1-95)

【 0 1 3 5 】

10

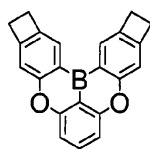
20

30

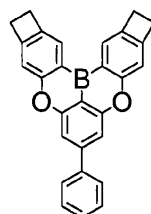
40

50

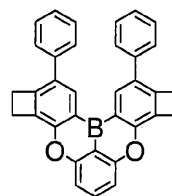
【化 5 0】



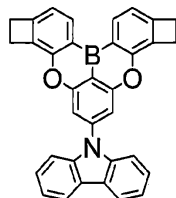
(1-101)



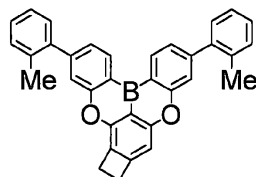
(1-102)



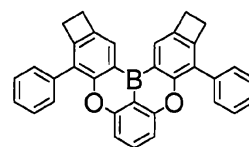
(1-103)



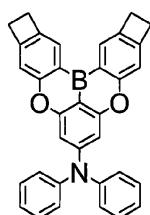
(1-104)



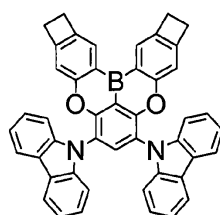
(1-105)



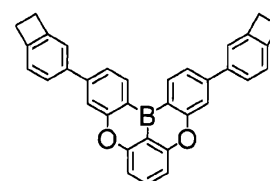
(1-106)



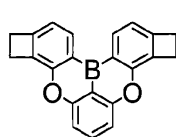
(1-107)



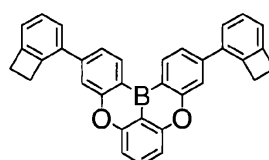
(1-108)



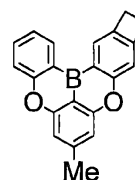
(1-109)



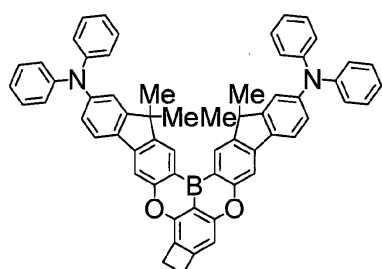
(1-110)



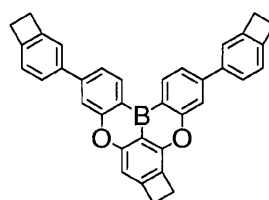
(1-111)



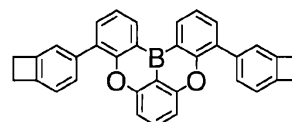
(1-112)



(1-113)



(1-114)



(1-115)

【 0 1 3 6】

10

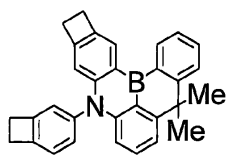
20

30

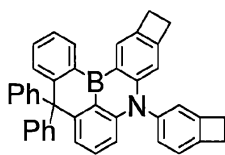
40

50

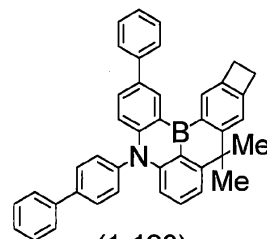
【化 5 1】



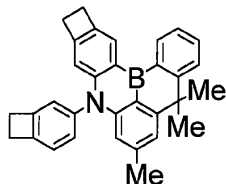
(1-121)



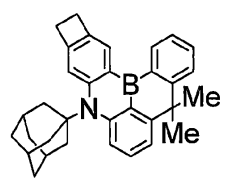
(1-122)



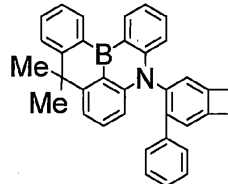
(1-123)



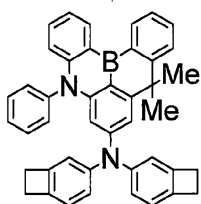
(1-124)



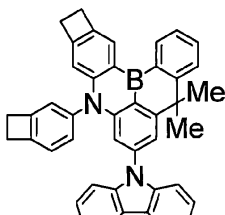
(1-125)



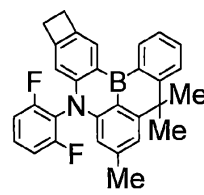
(1-126)



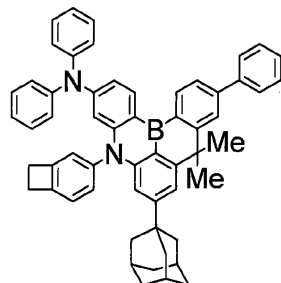
(1-127)



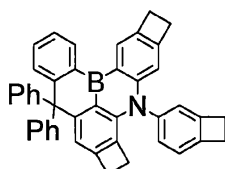
(1-128)



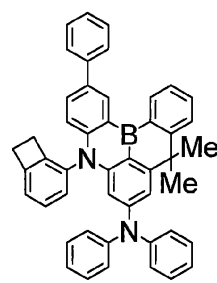
(1-129)



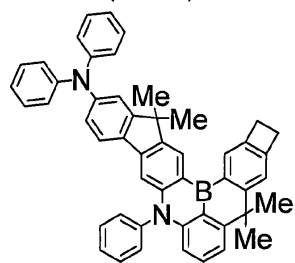
(1-130)



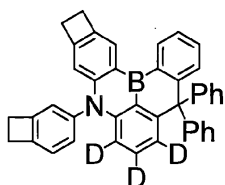
(1-131)



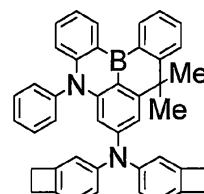
(1-132)



(1-133)



(1-134)



(1-135)

【 0 1 3 7 】

10

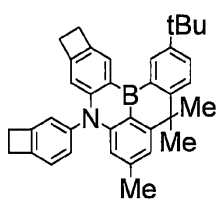
20

30

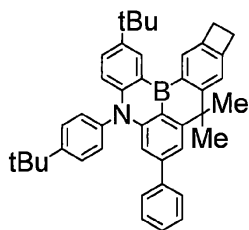
40

50

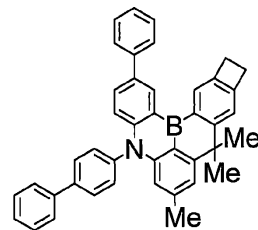
【化 5 2】



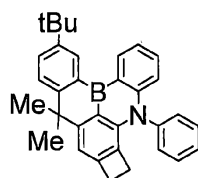
(1-141)



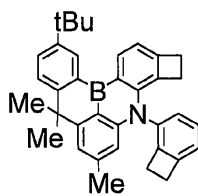
(1-142)



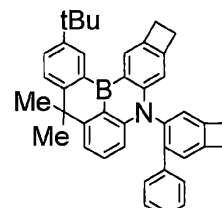
(1-143)



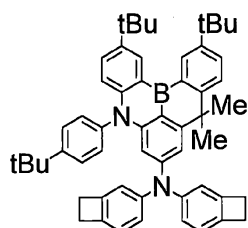
(1-144)



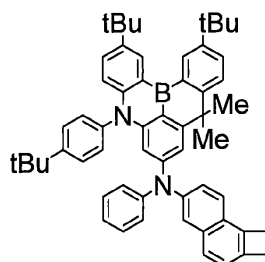
(1-145)



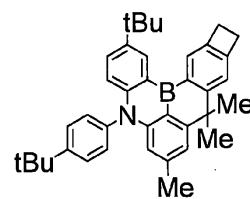
(1-146)



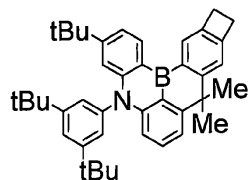
(1-147)



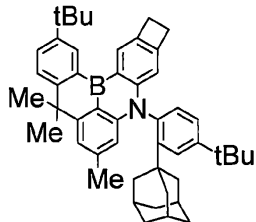
(1-148)



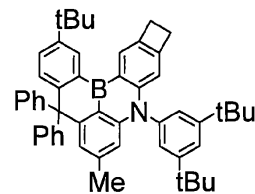
(1-149)



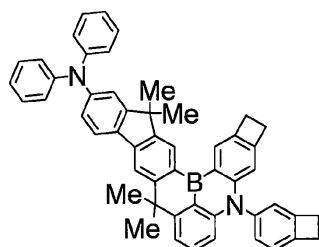
(1-150)



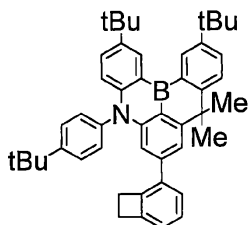
(1-151)



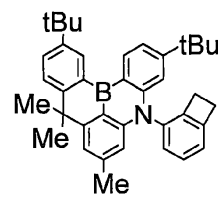
(1-152)



(1-153)



(1-154)



(1-155)

【 0 1 3 8 】

10

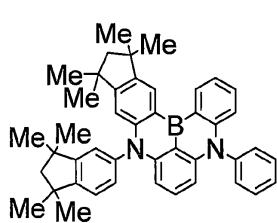
20

30

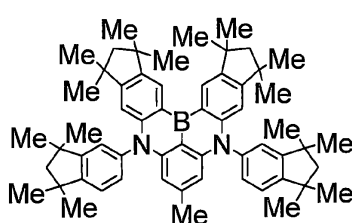
40

50

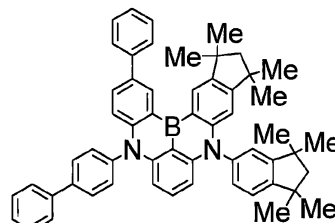
【化 5 3】



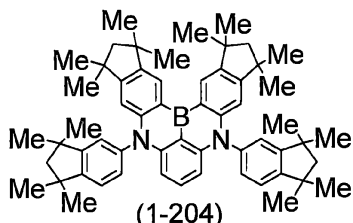
(1-201)



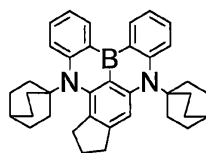
(1-202)



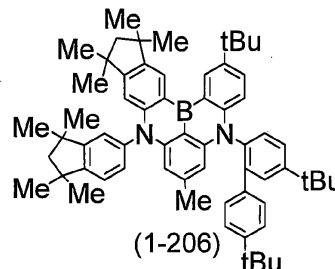
(1-203)



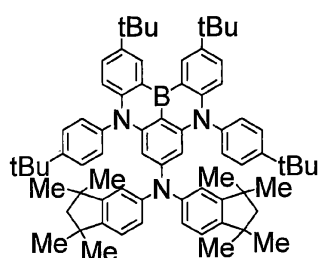
(1-204)



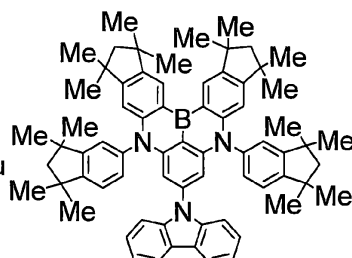
(1-205)



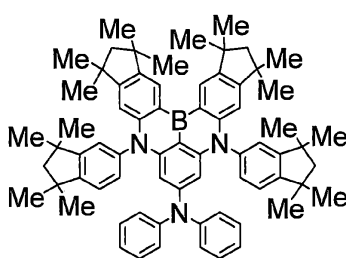
(1-206)



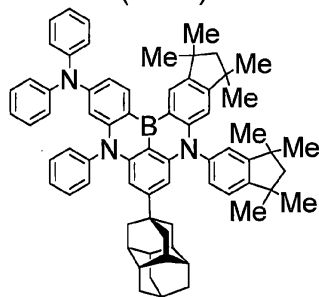
(1-207)



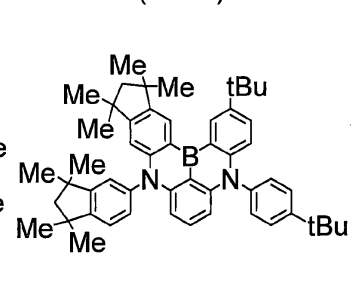
(1-208)



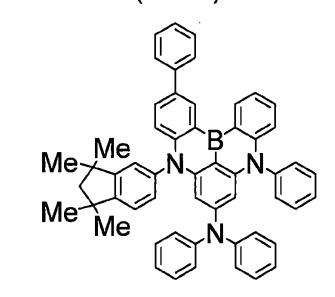
(1-209)



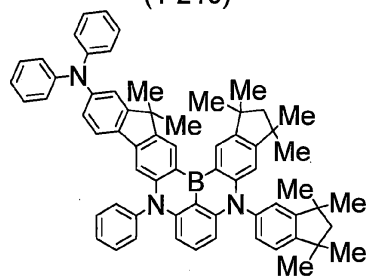
(1-210)



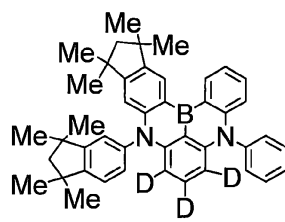
(1-211)



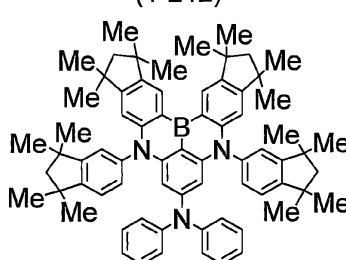
(1-212)



(1-213)



(1-214)



(1-215)

【 0 1 3 9】

10

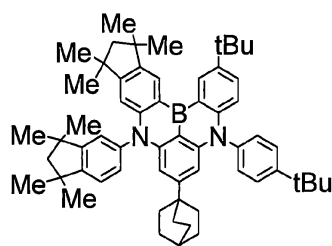
20

30

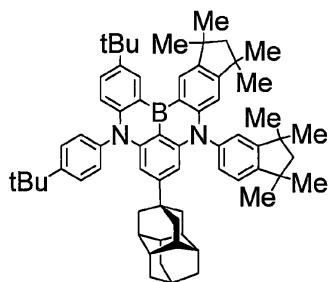
40

50

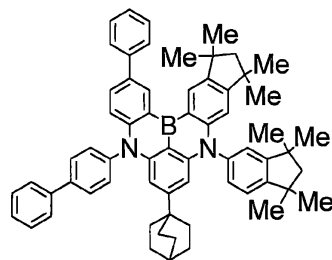
【化 5 4】



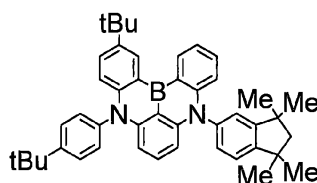
(1-221)



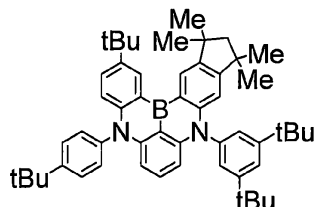
(1-222)



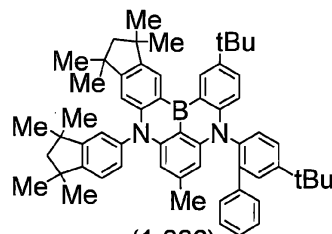
(1-223)



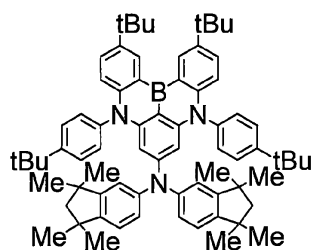
(1-224)



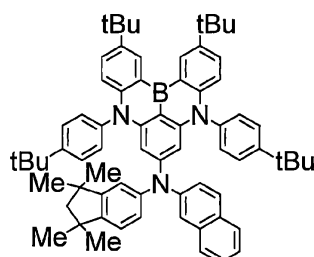
(1-225)



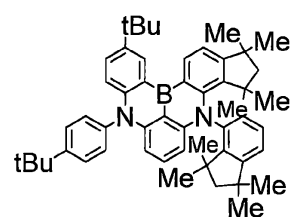
(1-226)



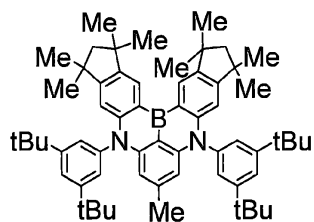
(1-227)



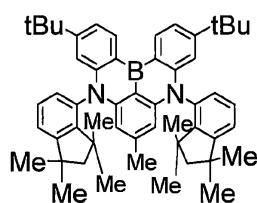
(1-228)



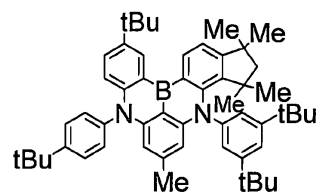
(1-229)



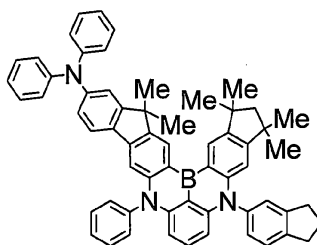
(1-230)



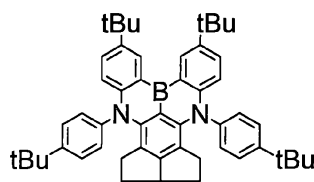
(1-231)



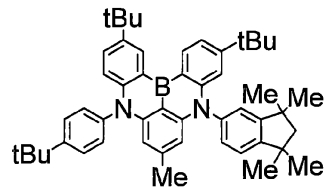
(1-232)



(1-233)



(1-234)



(1-235)

【 0 1 4 0 】

10

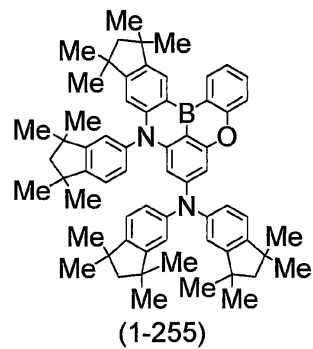
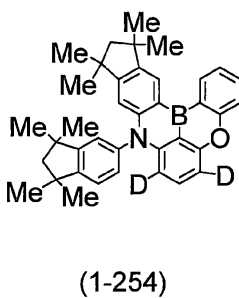
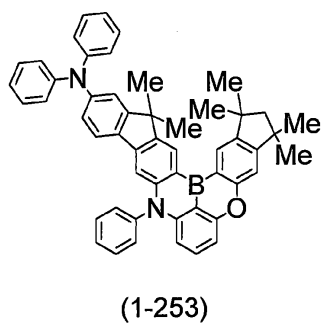
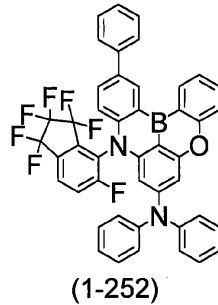
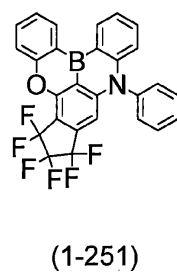
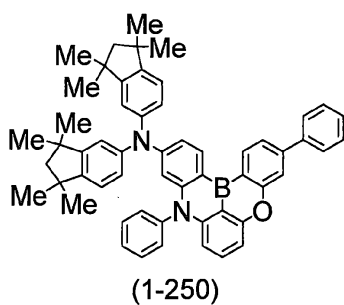
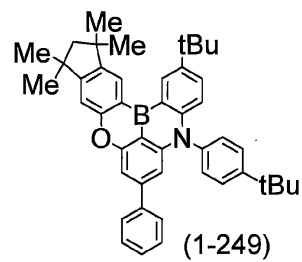
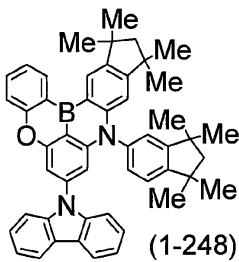
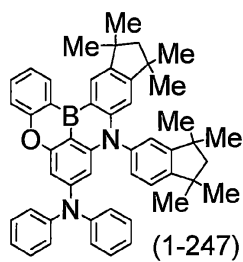
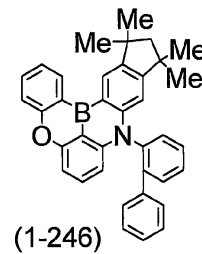
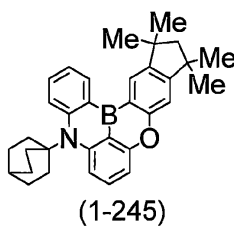
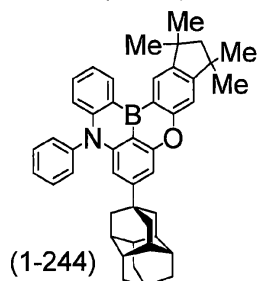
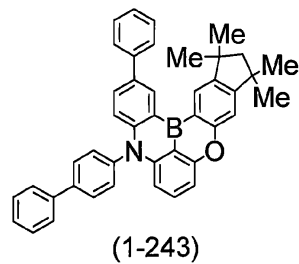
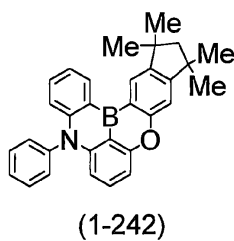
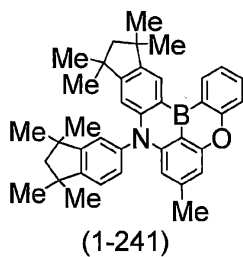
20

30

40

50

【化 5 5】



【 0 1 4 1 】

10

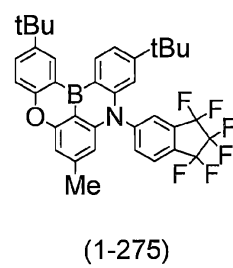
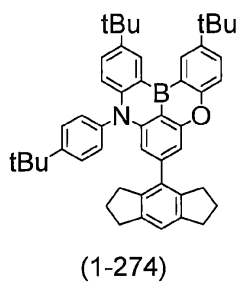
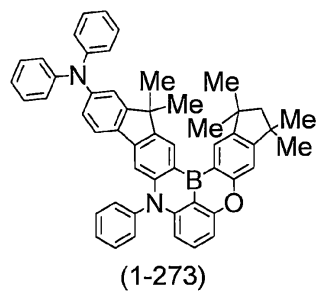
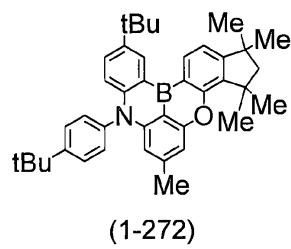
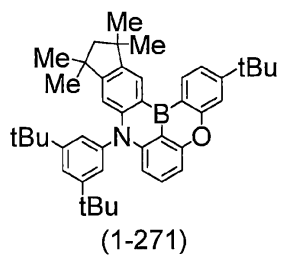
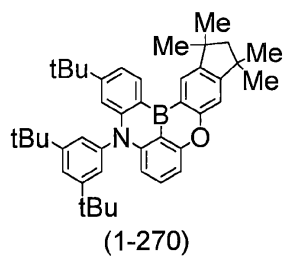
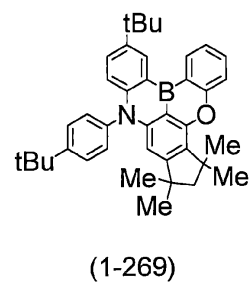
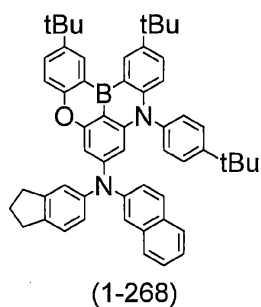
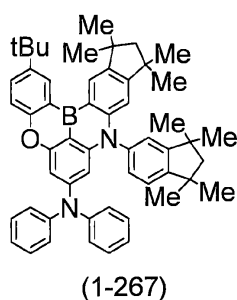
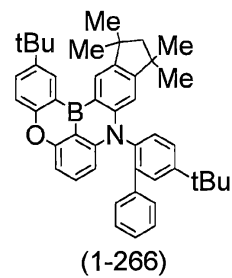
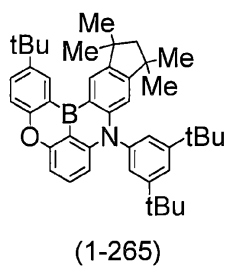
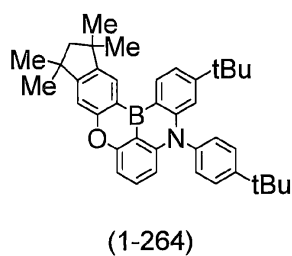
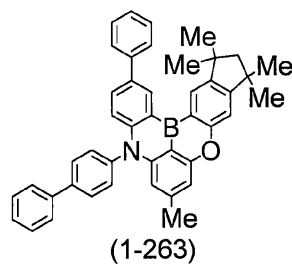
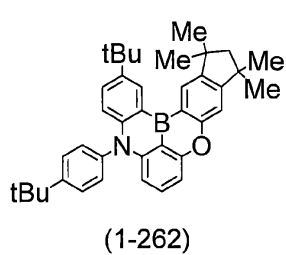
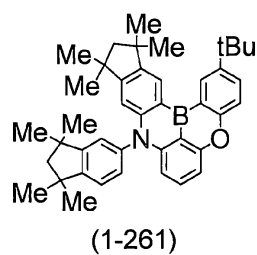
20

30

40

50

【化 5 6】



【 0 1 4 2】

10

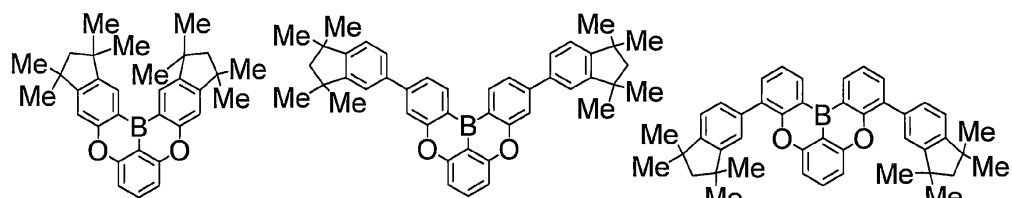
20

30

40

50

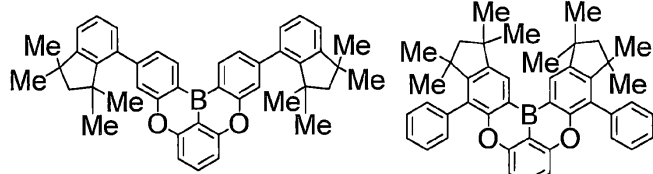
【化 5 7】



(1-281)

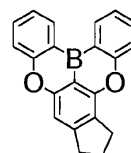
(1-282)

(1-283)

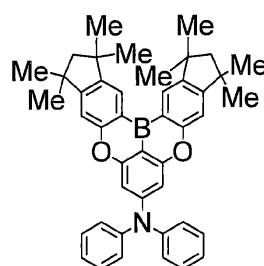


(1-284)

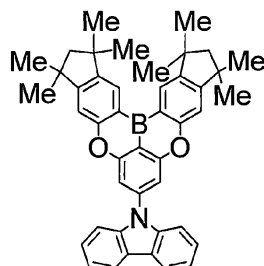
(1-285)



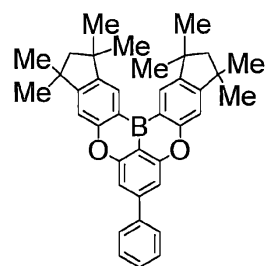
(1-286)



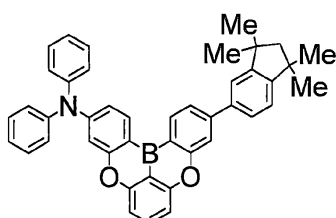
(1-287)



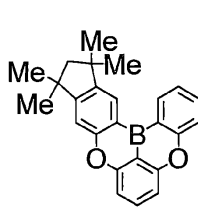
(1-288)



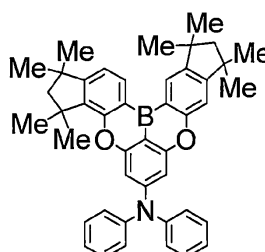
(1-289)



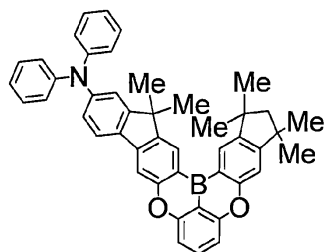
(1-290)



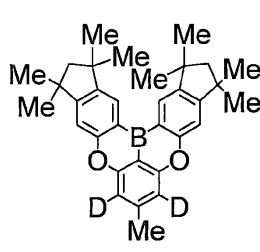
(1-291)



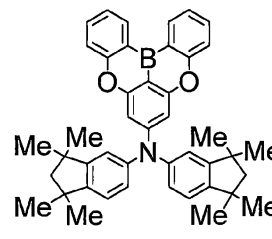
(1-292)



(1-293)



(1-294)



(1-295)

【 0 1 4 3 】

10

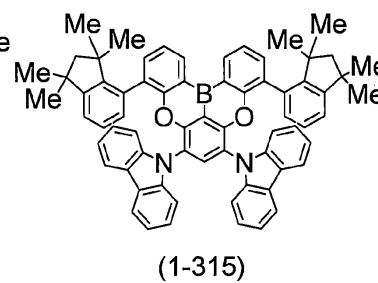
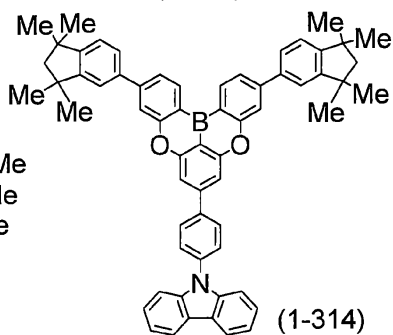
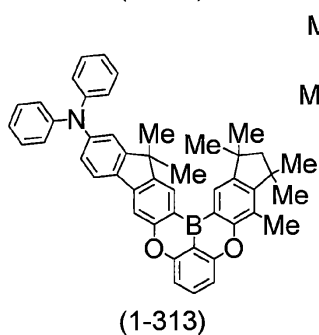
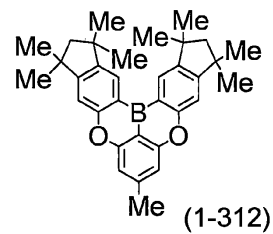
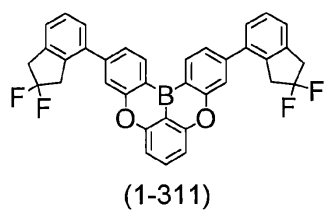
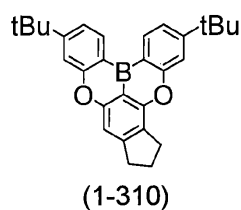
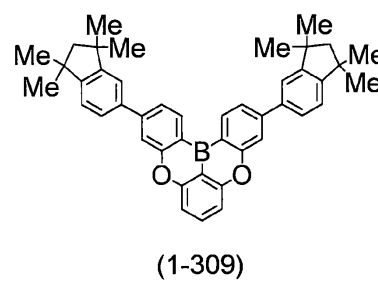
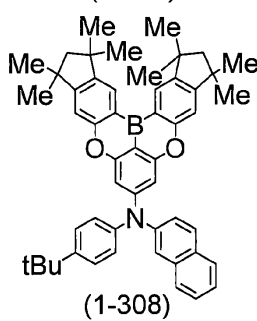
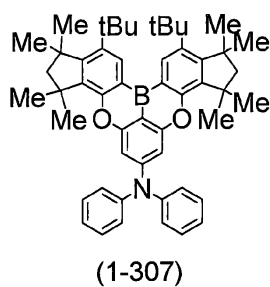
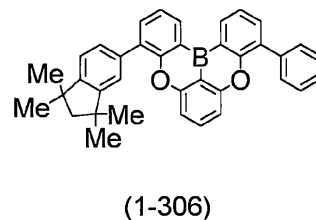
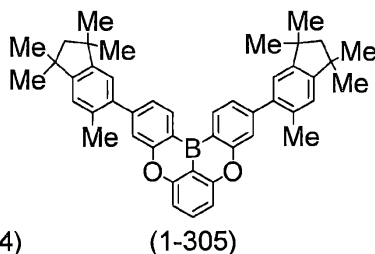
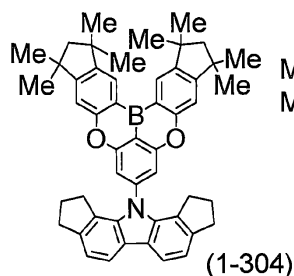
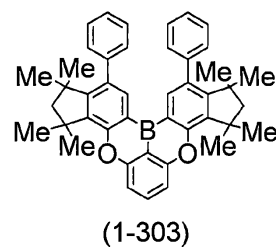
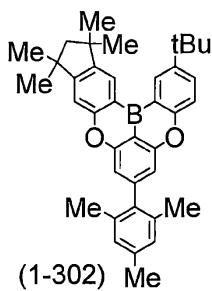
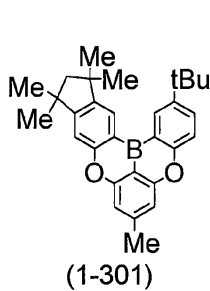
20

30

40

50

【化 5 8】



【 0 1 4 4 】

10

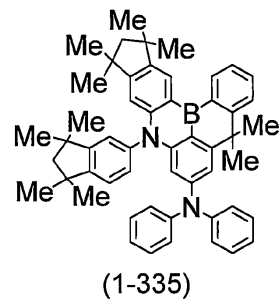
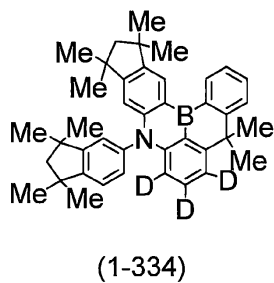
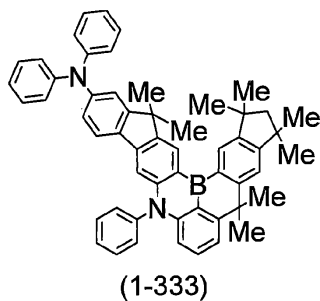
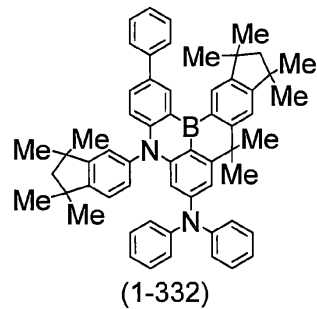
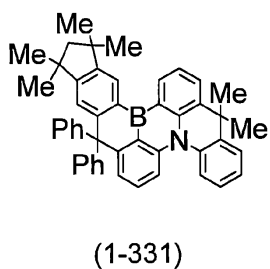
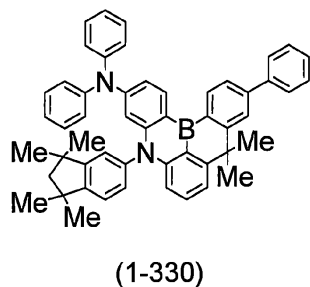
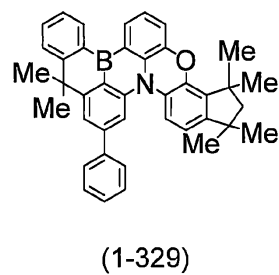
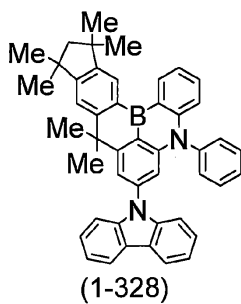
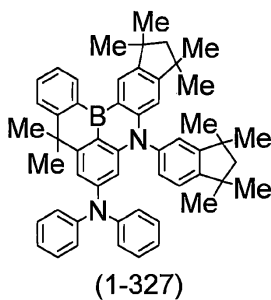
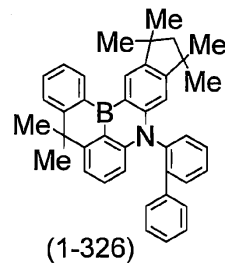
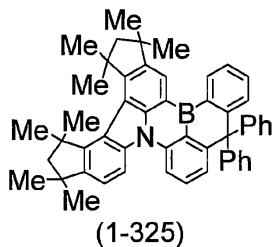
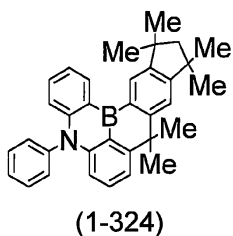
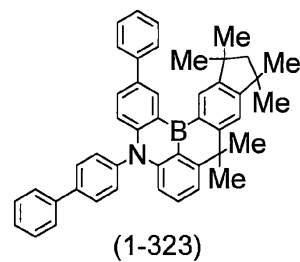
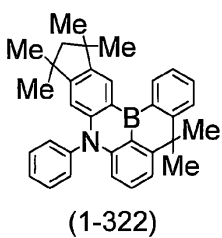
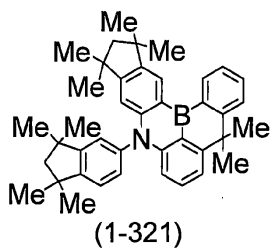
20

30

40

50

【化 5 9】



【 0 1 4 5 】

10

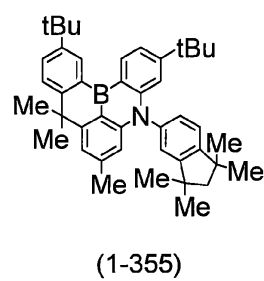
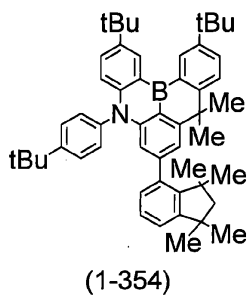
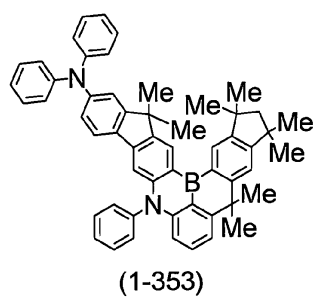
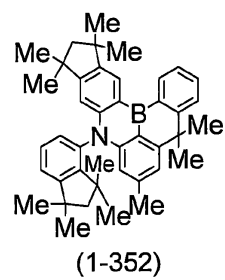
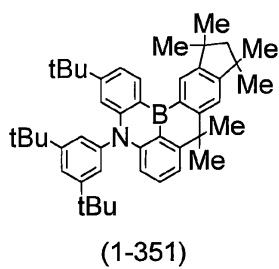
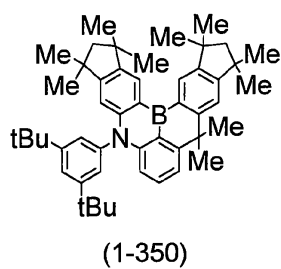
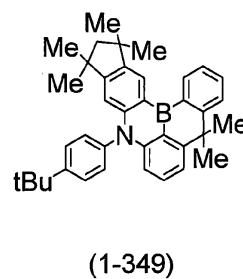
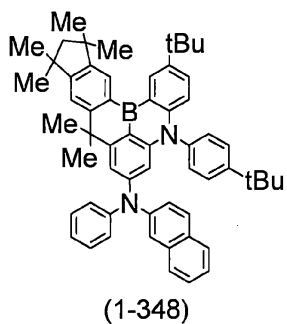
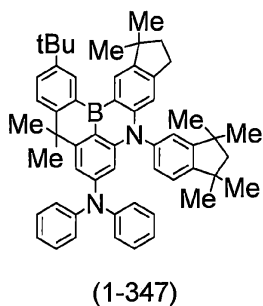
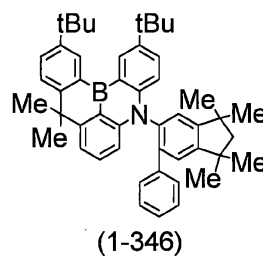
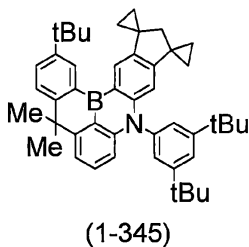
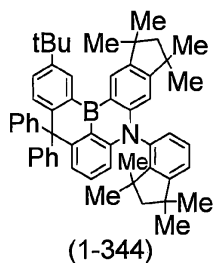
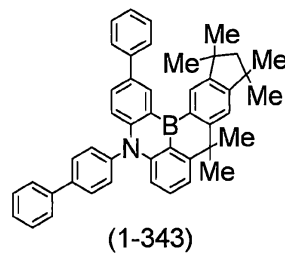
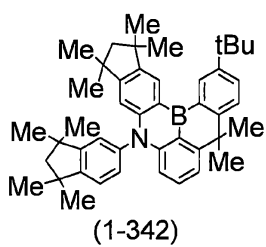
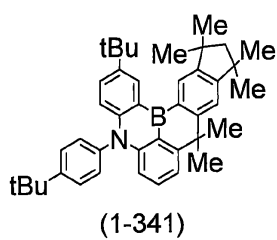
20

30

40

50

【化 6 0】



【 0 1 4 6】

10

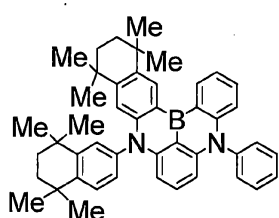
20

30

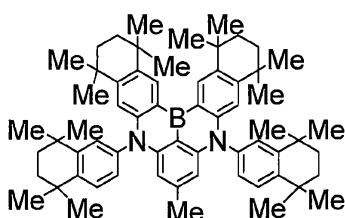
40

50

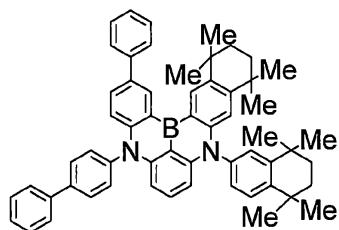
【化 6 1】



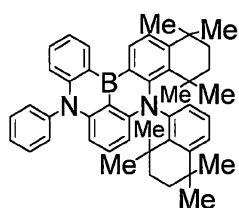
(1-401)



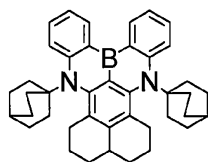
(1-402)



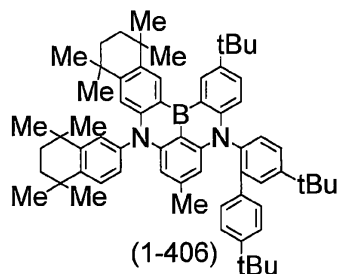
(1-403)



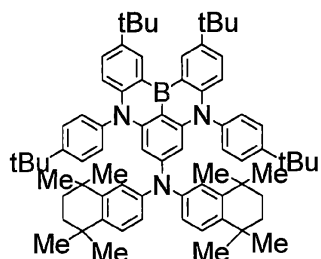
(1-404)



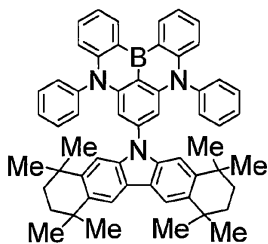
(1-405)



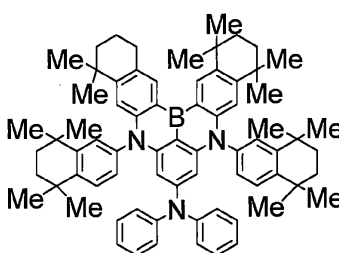
(1-406)



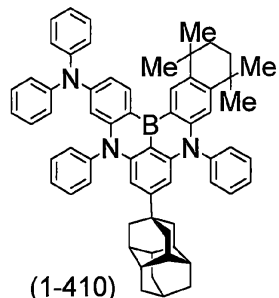
(1-407)



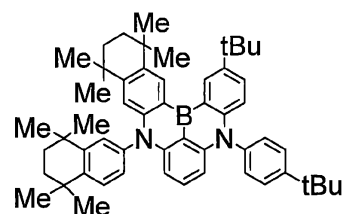
(1-408)



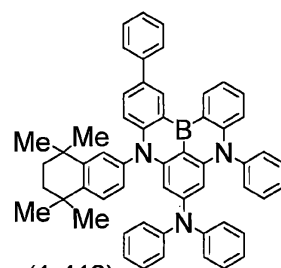
(1-409)



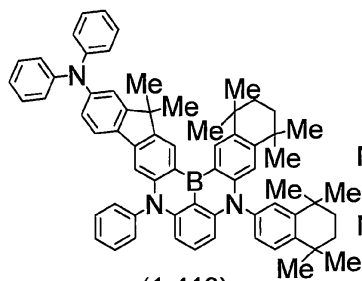
(1-410)



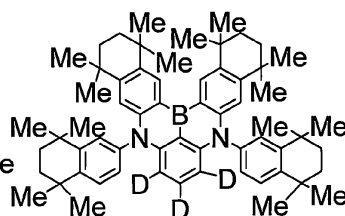
(1-411)



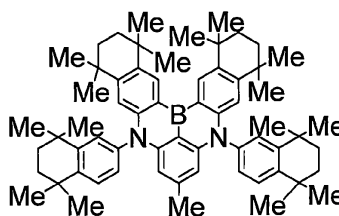
(1-412)



(1-413)



(1-414)



(1-415)

【 0 1 4 7 】

10

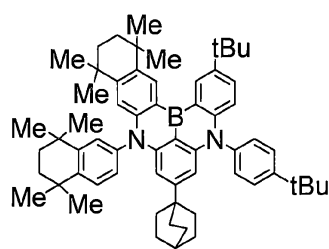
20

30

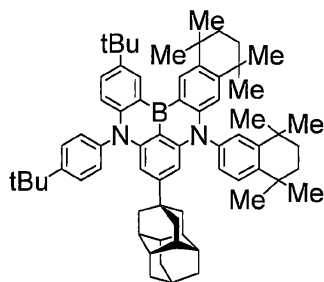
40

50

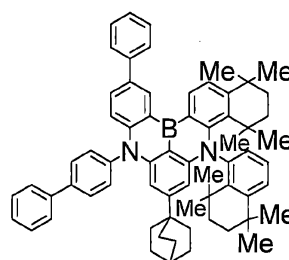
【化 6 2】



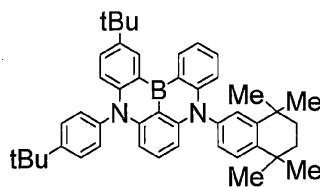
(1-421)



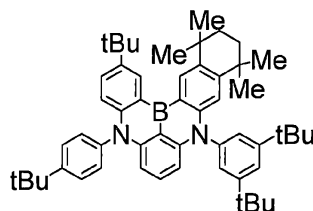
(1-422)



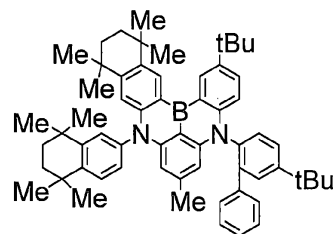
(1-423)



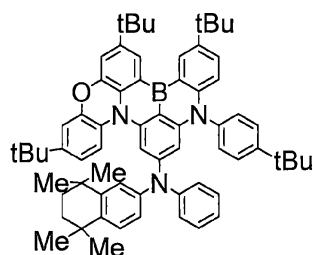
(1-424)



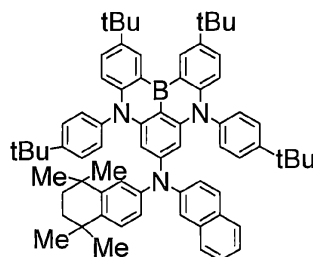
(1-425)



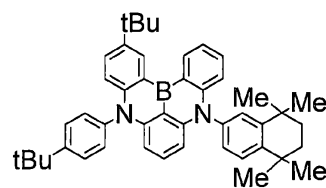
(1-426)



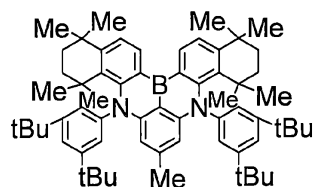
(1-427)



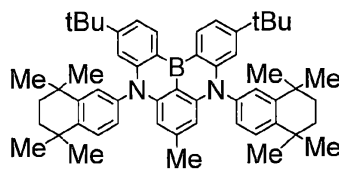
(1-428)



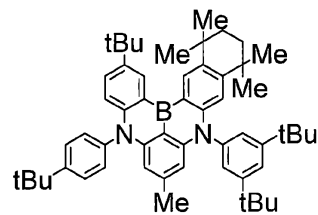
(1-429)



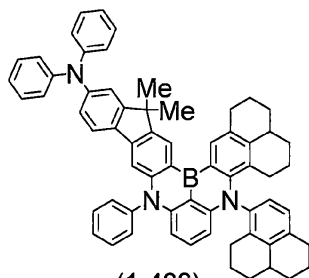
(1-430)



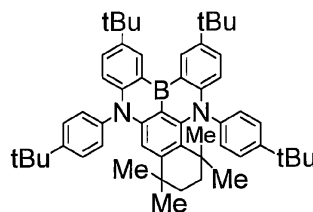
(1-431)



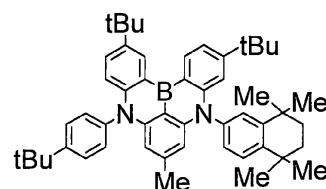
(1-432)



(1-433)



(1-434)



(1-435)

【 0 1 4 8 】

10

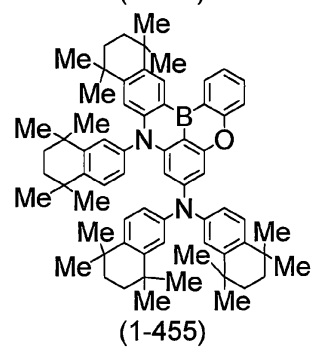
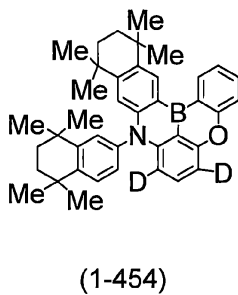
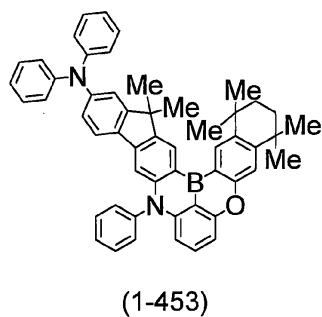
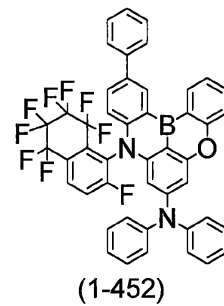
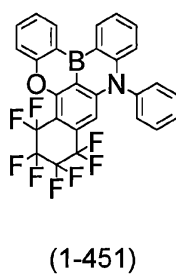
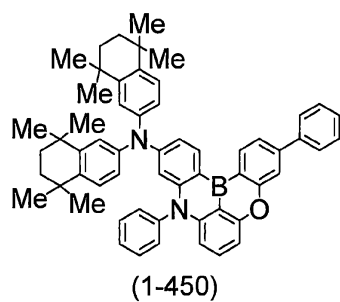
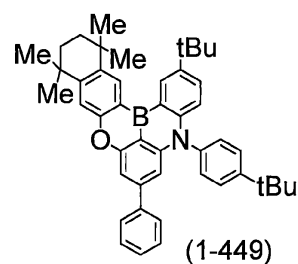
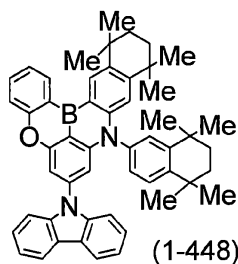
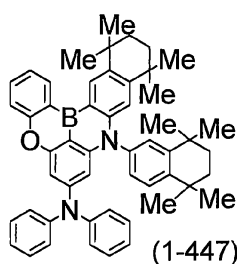
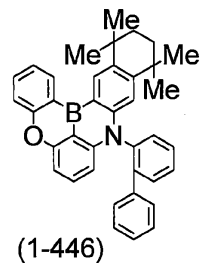
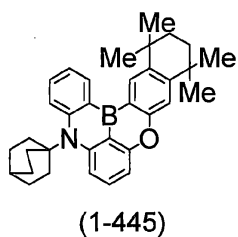
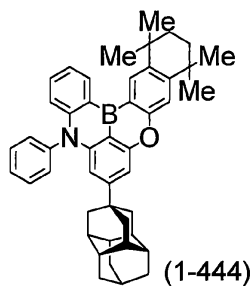
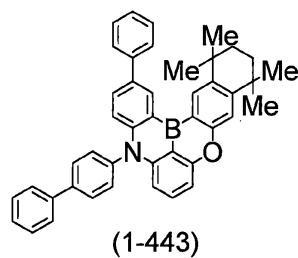
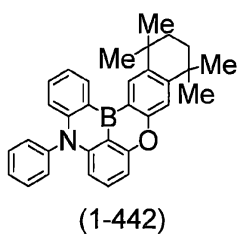
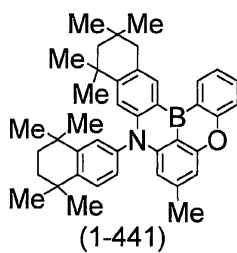
20

30

40

50

【化 6 3】



【 0 1 4 9 】

10

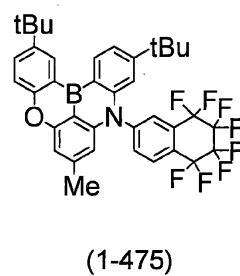
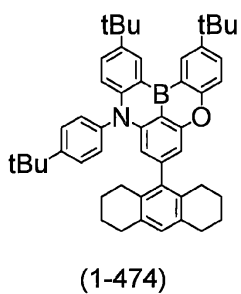
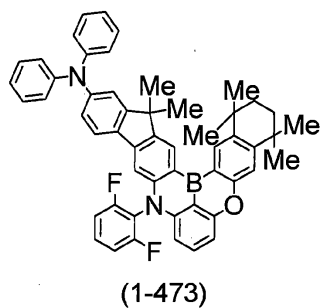
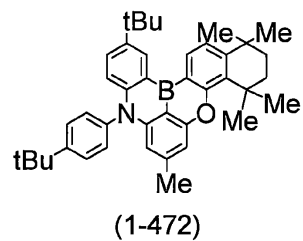
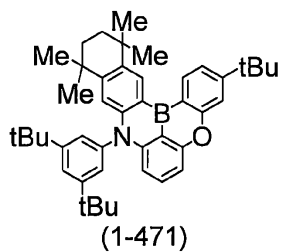
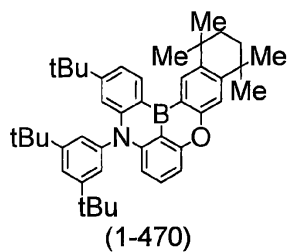
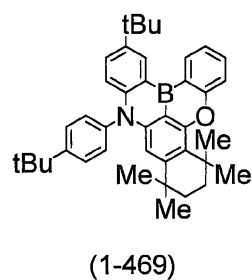
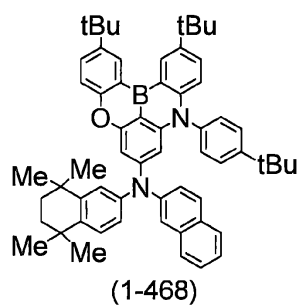
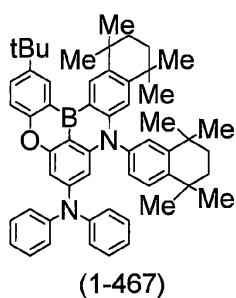
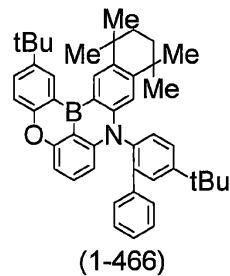
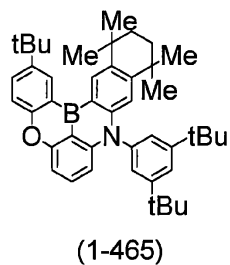
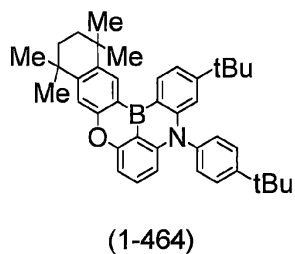
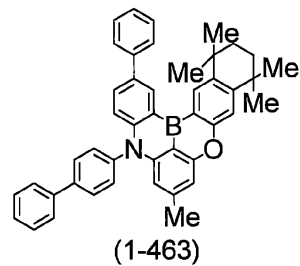
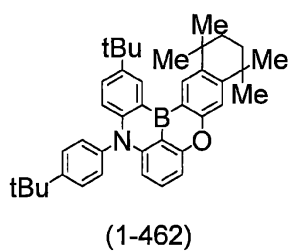
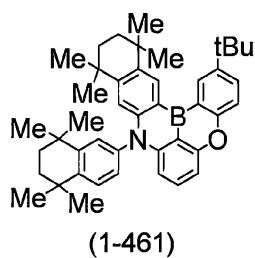
20

30

40

50

【化 6 4】



【 0 1 5 0 】

10

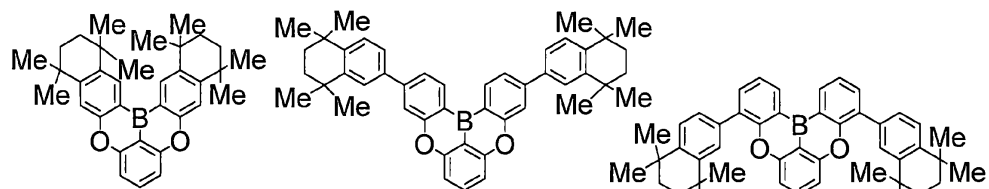
20

30

40

50

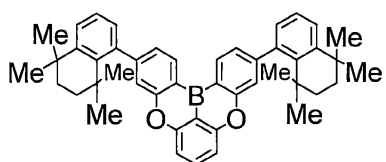
【化 6 5】



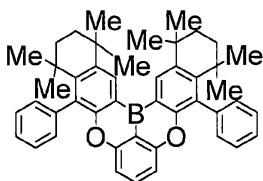
(1-481)

(1-482)

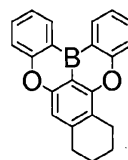
(1-483)



(1-484)

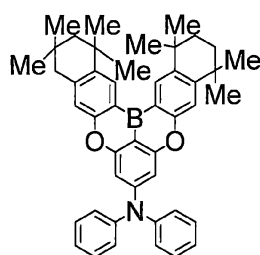


(1-485)

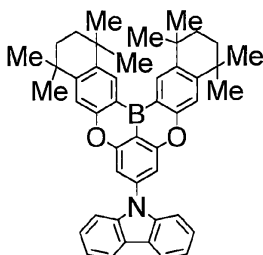


(1-486)

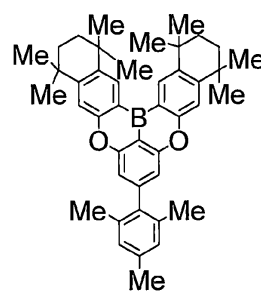
10



(1-487)

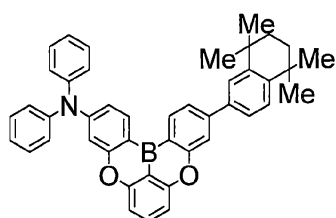


(1-488)

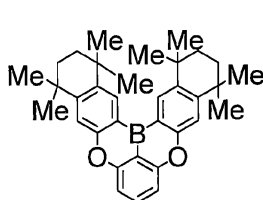


(1-489)

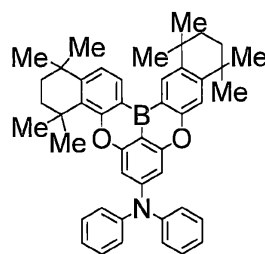
20



(1-490)

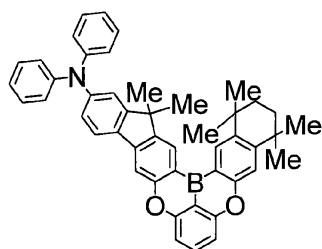


(1-491)

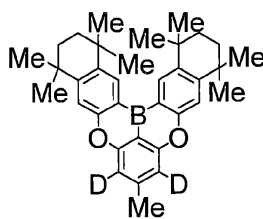


(1-492)

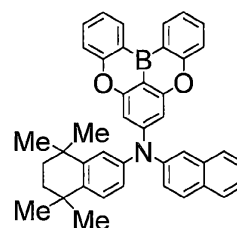
30



(1-493)



(1-494)

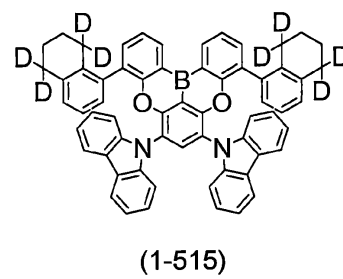
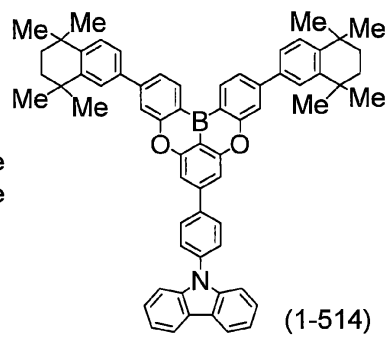
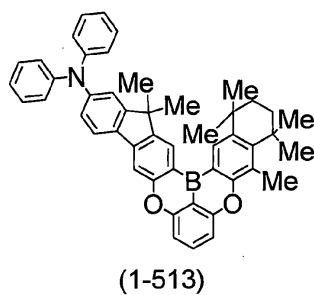
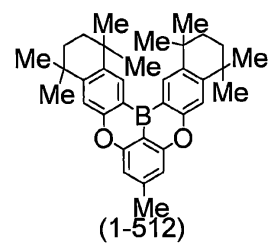
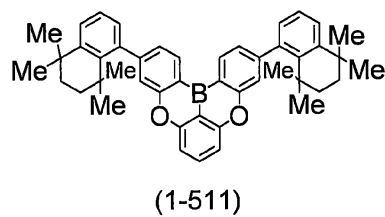
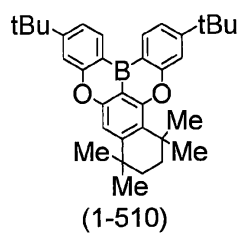
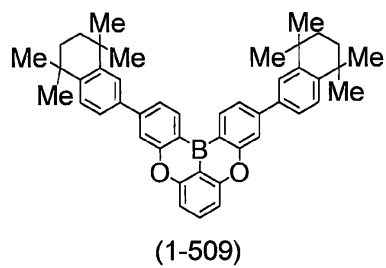
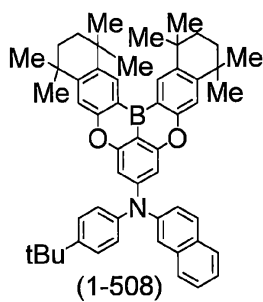
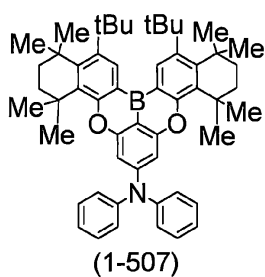
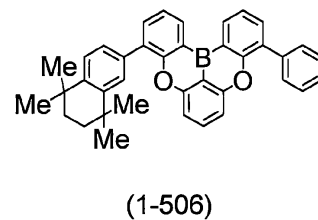
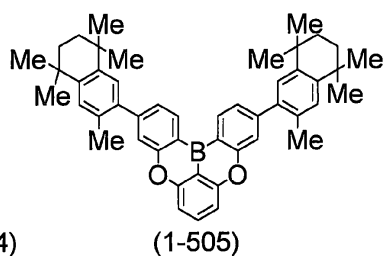
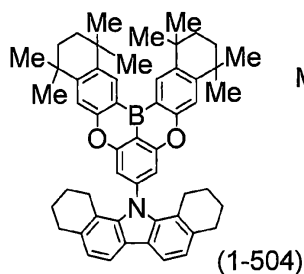
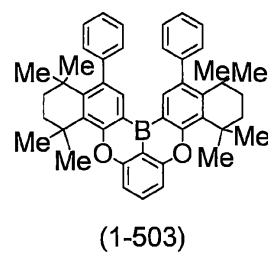
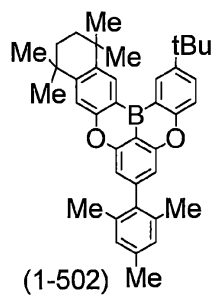
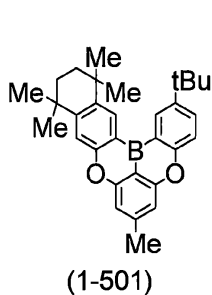


(1-495)

40

【 0 1 5 1】

【化 6 6】



【 0 1 5 2】

10

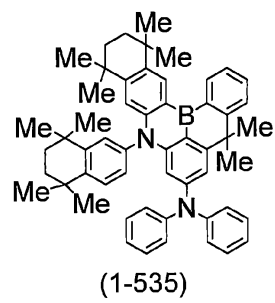
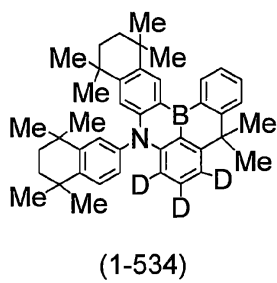
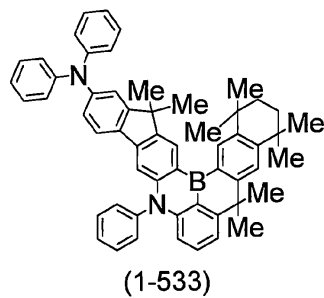
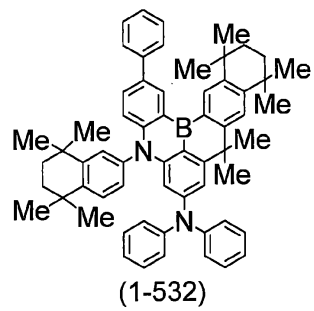
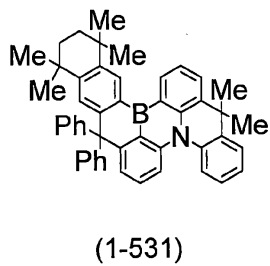
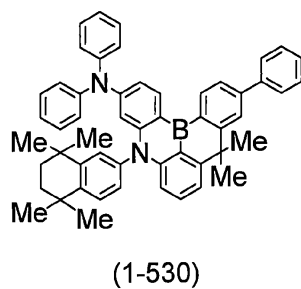
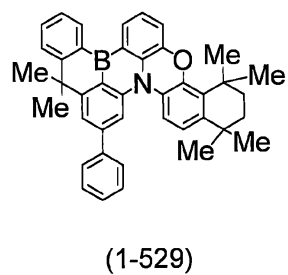
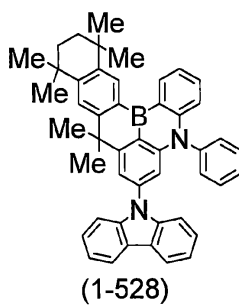
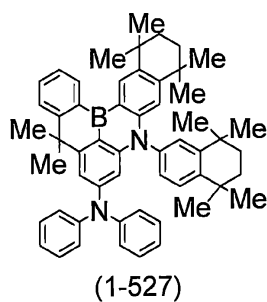
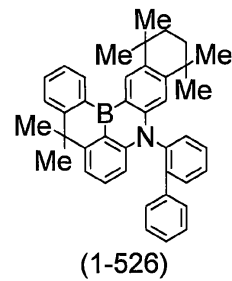
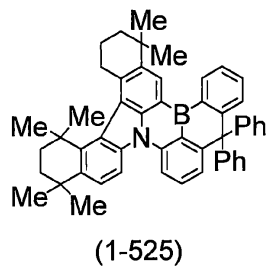
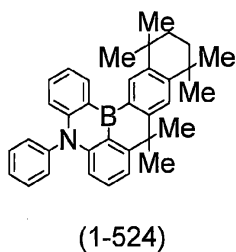
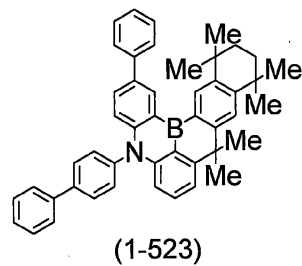
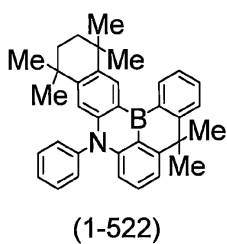
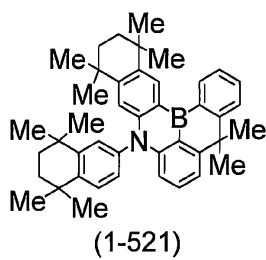
20

30

40

50

【化 6 7】



【 0 1 5 3 】

10

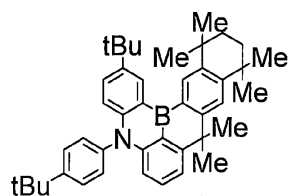
20

30

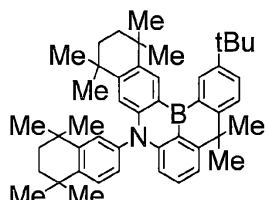
40

50

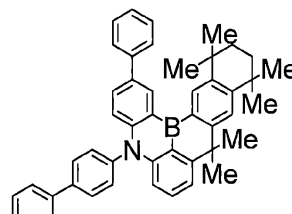
【化 6 8】



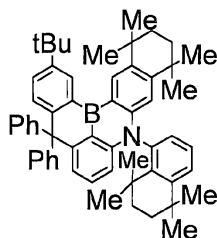
(1-541)



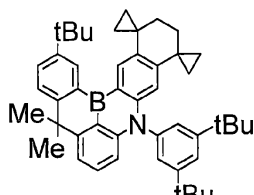
(1-542)



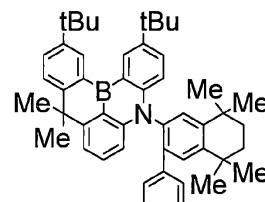
(1-543)



(1-544)

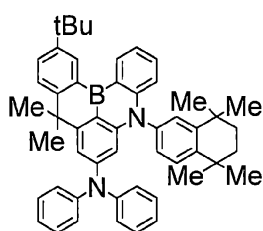


(1-545)

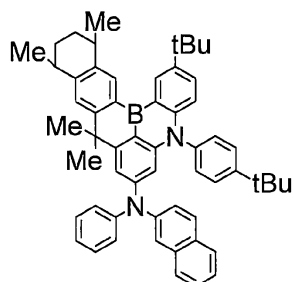


(1-546)

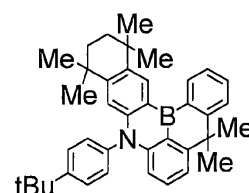
10



(1-547)

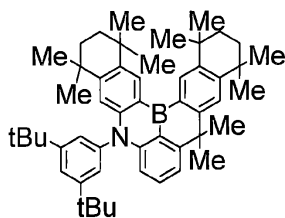


(1-548)

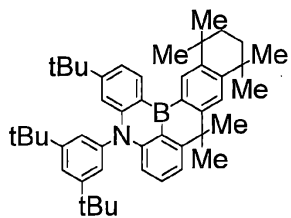


(1-549)

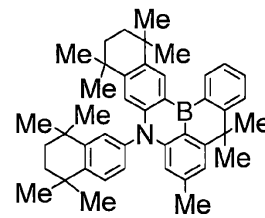
20



(1-550)

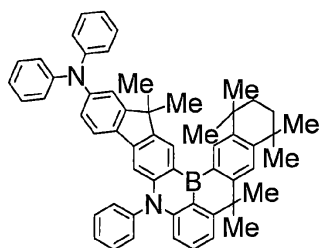


(1-551)

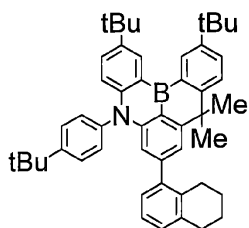


(1-552)

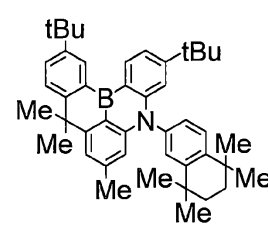
30



(1-553)



(1-554)

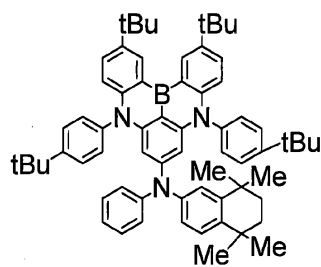


(1-555)

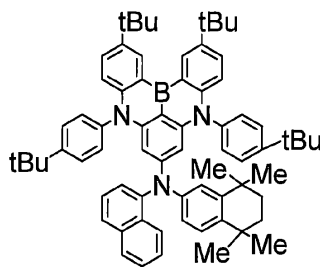
40

【 0 1 5 4】

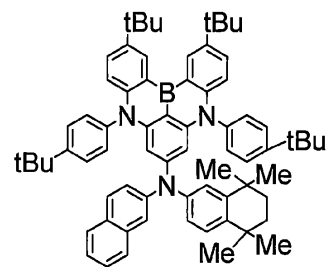
【化 6 9】



(1-561)

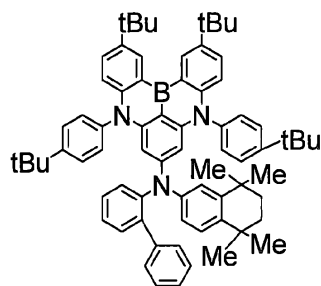


(1-562)

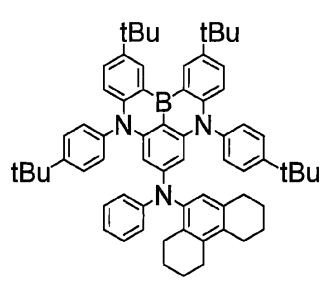


(1-563)

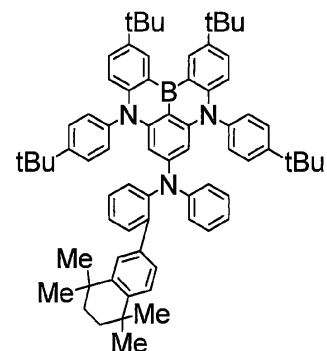
10



(1-564)

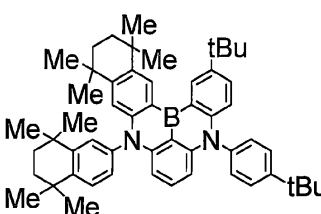


(1-565)

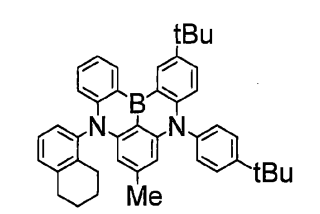


(1-566)

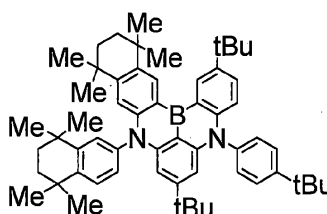
20



(1-567)

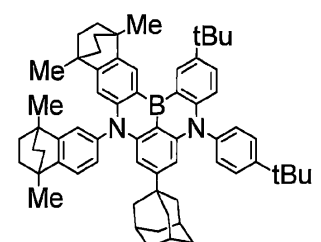


(1-568)

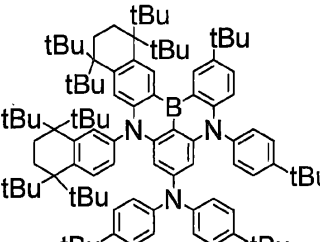


(1-569)

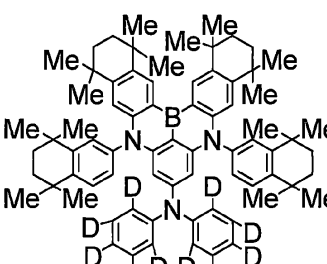
30



(1-570)



(1-571)



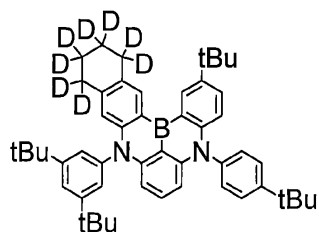
(1-572)

【 0 1 5 5】

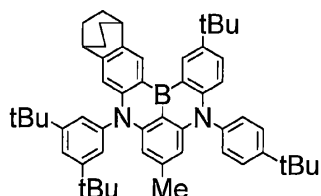
40

50

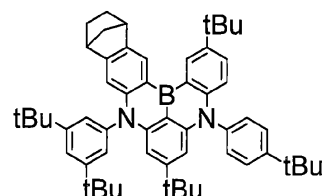
【化 7 0】



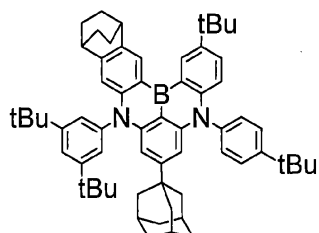
(1-581)



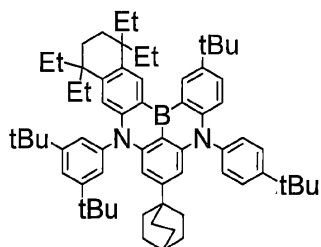
(1-582)



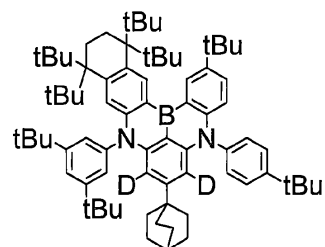
(1-583)



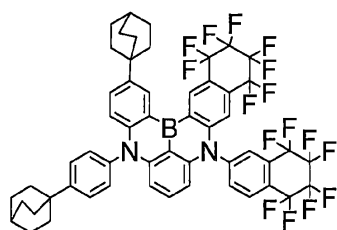
(1-584)



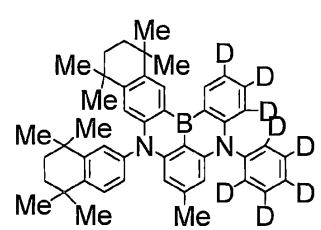
(1-585)



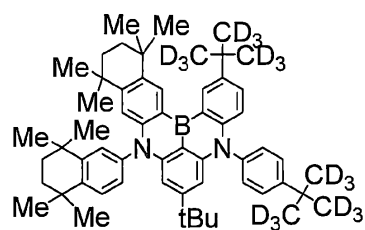
(1-586)



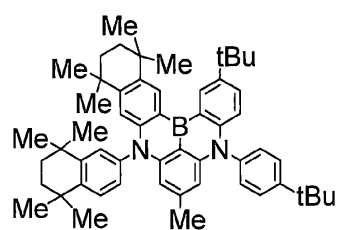
(1-587)



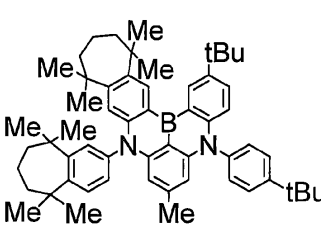
(1-588)



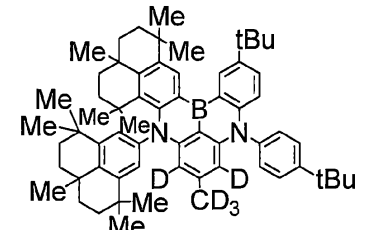
(1-589)



(1-590)



(1-591)



(1-592)

【 0 1 5 6】

10

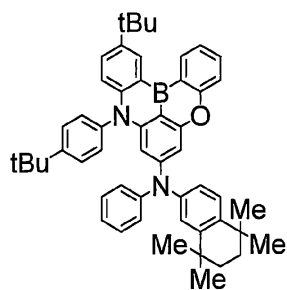
20

30

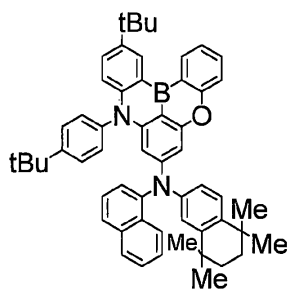
40

50

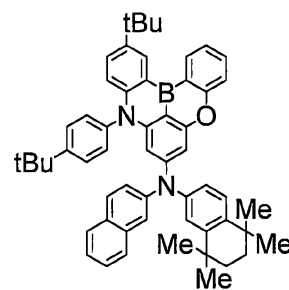
【化 7 1】



(1-601)

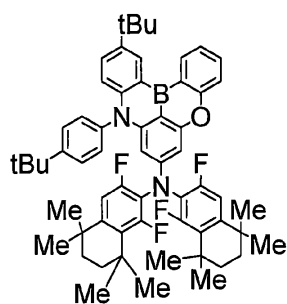


(1-602)

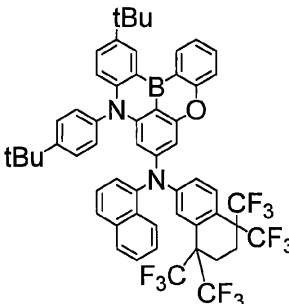


(1-603)

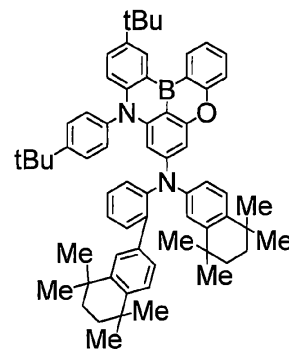
10



(1-604)

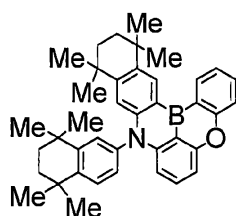


(1-605)

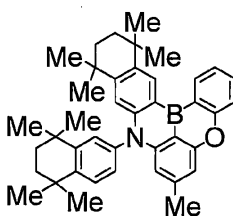


(1-606)

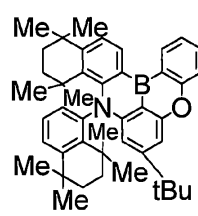
20



(1-607)

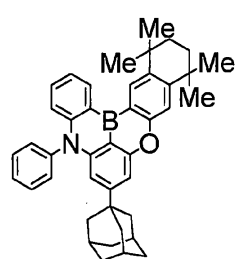


(1-608)

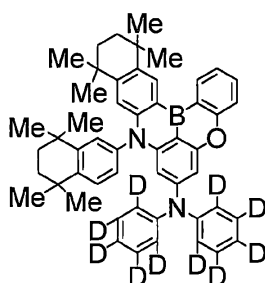


(1-609)

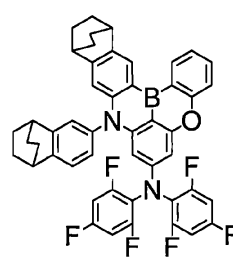
30



(1-611)



(1-612)

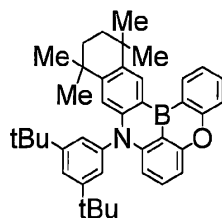


(1-613)

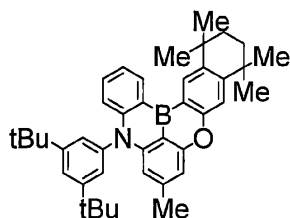
40

【 0 1 5 7 】

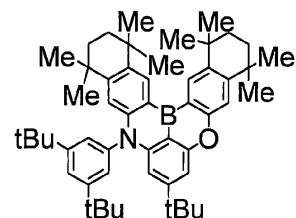
【化 7 2】



(1-621)

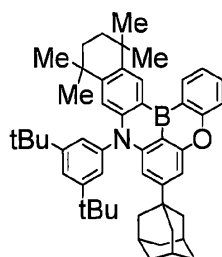


(1-622)

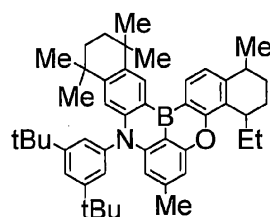


(1-623)

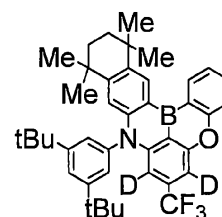
10



(1-624)

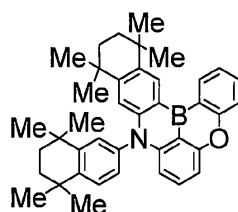


(1-625)

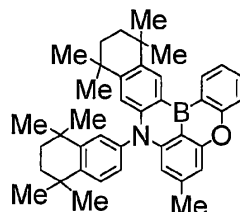


(1-626)

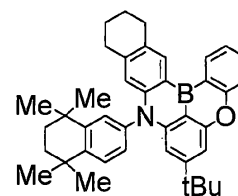
20



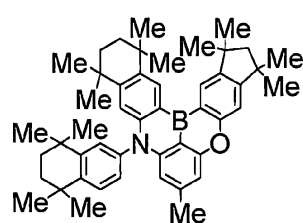
(1-627)



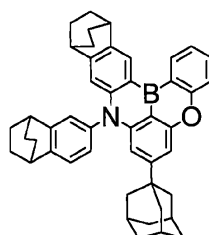
(1-628)



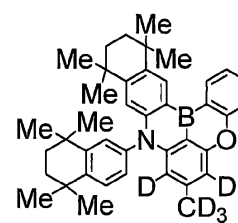
(1-629)



(1-630)



(1-631)



(1-632)

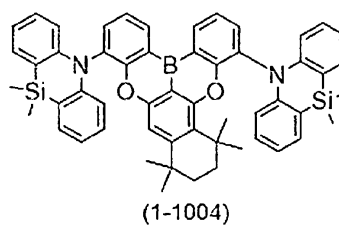
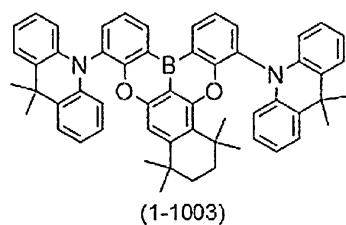
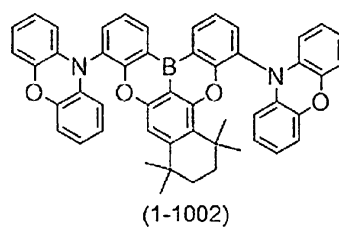
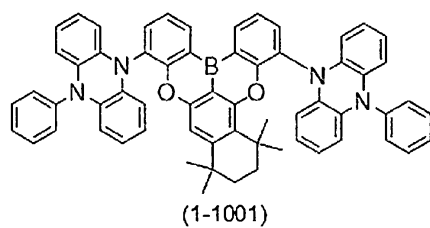
30

【 0 1 5 8】

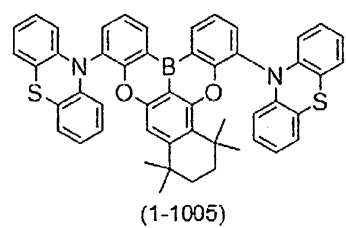
40

50

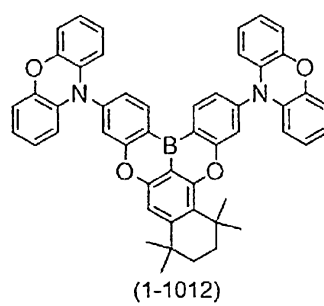
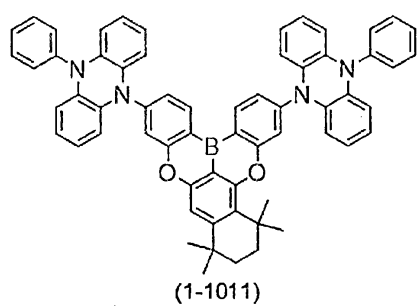
【化 7 3】



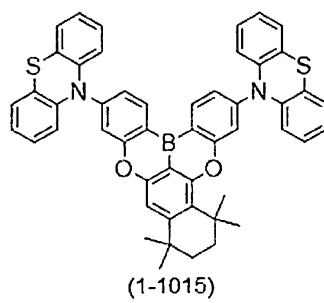
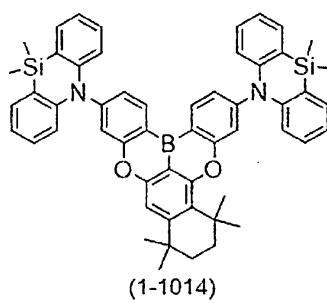
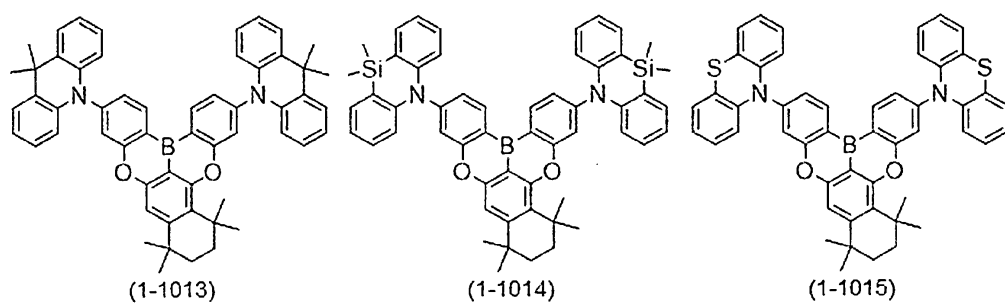
10



20



30

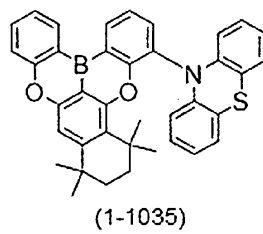
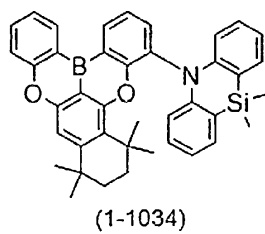
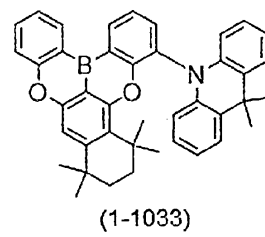
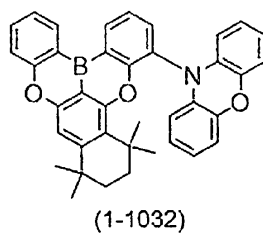
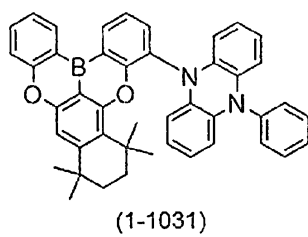
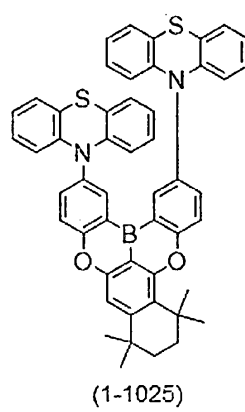
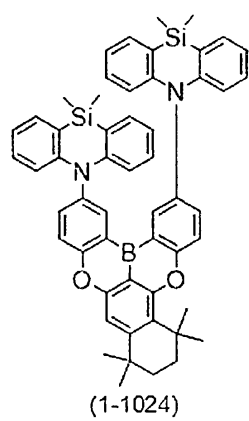
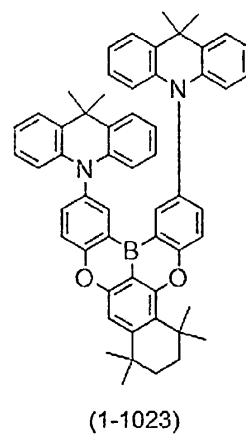
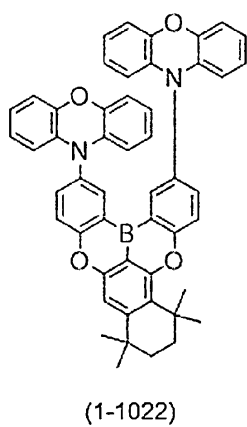
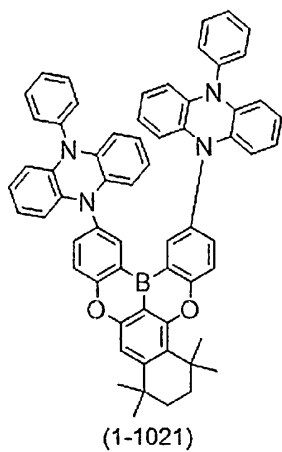


40

【 0 1 5 9 】

50

【化 7 4】



【 0 1 6 0 】

10

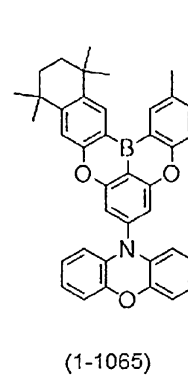
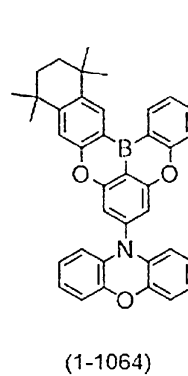
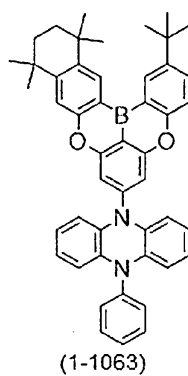
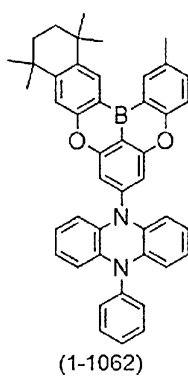
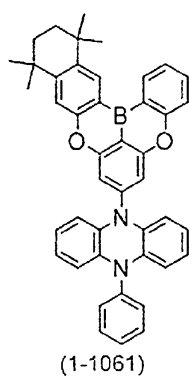
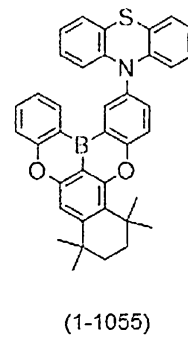
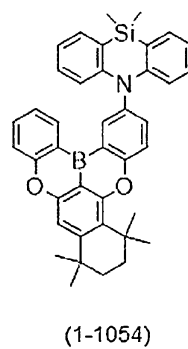
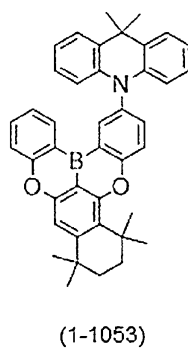
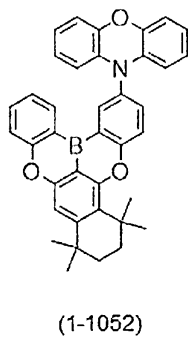
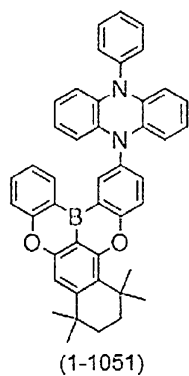
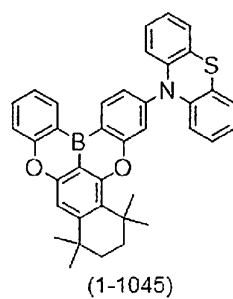
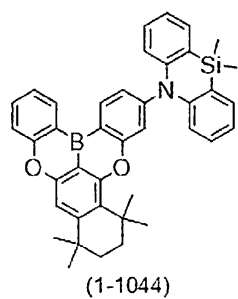
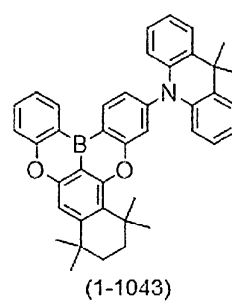
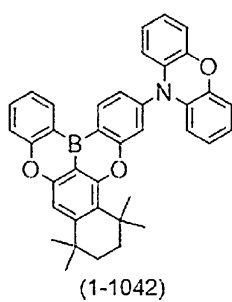
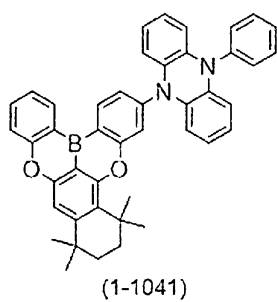
20

30

40

50

【化 7 5】



【 0 1 6 1 】

10

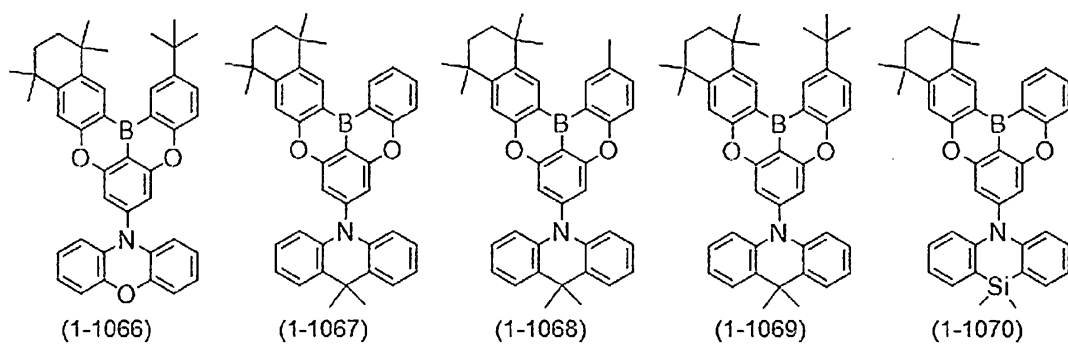
20

30

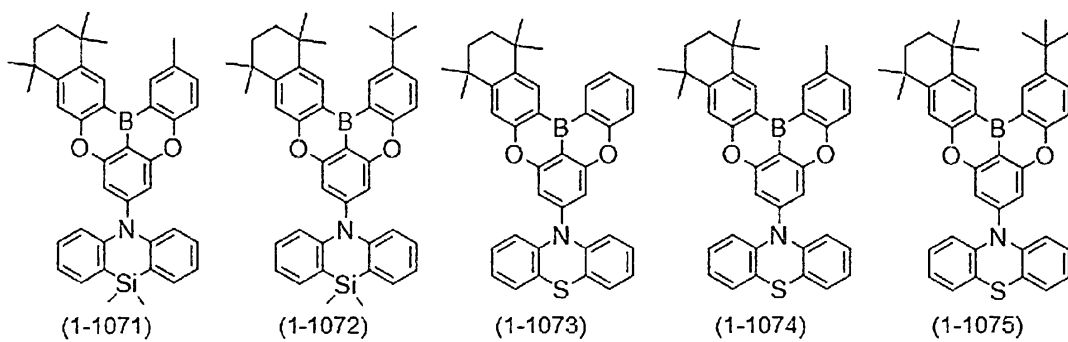
40

50

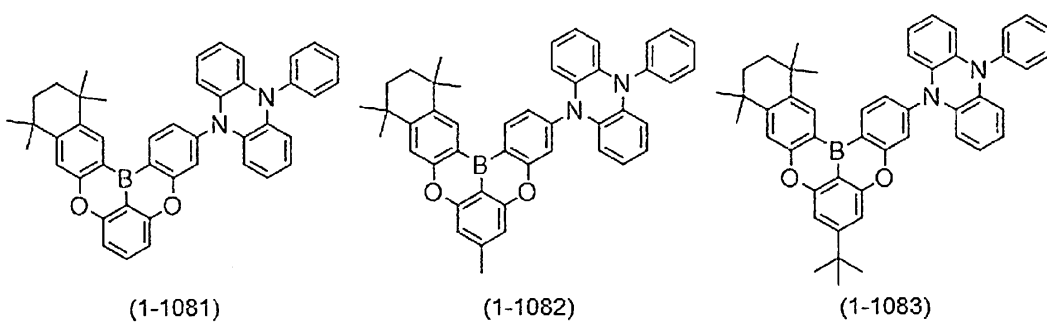
【化 7 6】



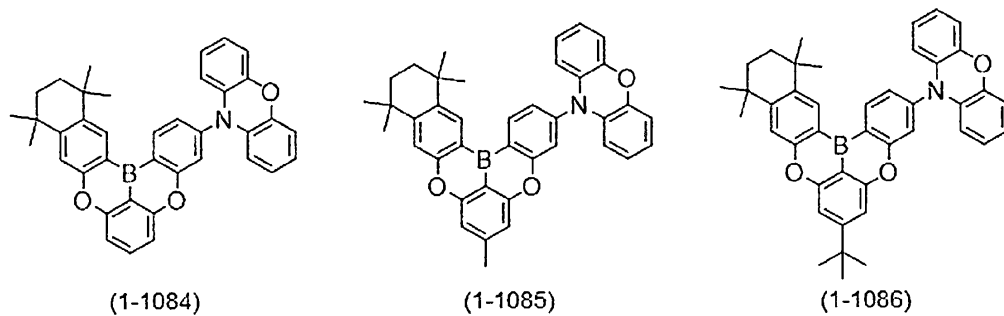
10



20



30

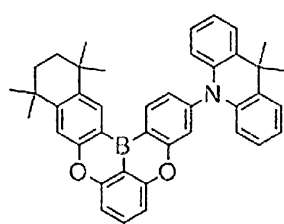


40

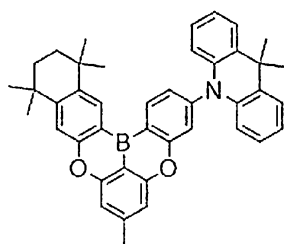
【 0 1 6 2 】

50

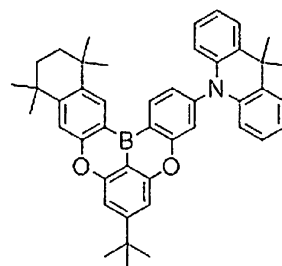
【化 7 7】



(1-1087)

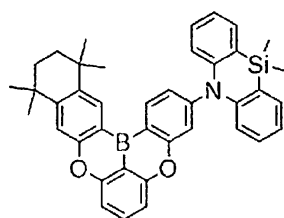


(1-1088)

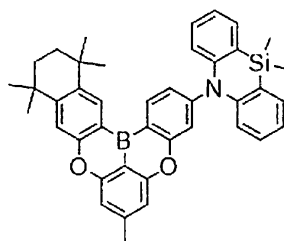


(1-1089)

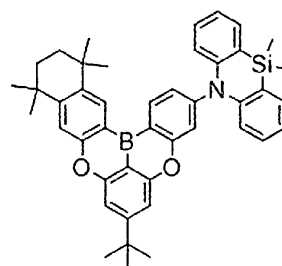
10



(1-1090)

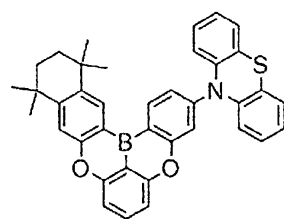


(1-1091)

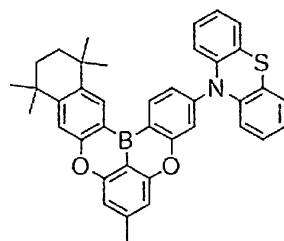


(1-1092)

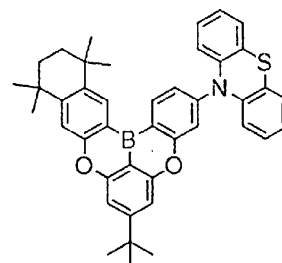
20



(1-1093)

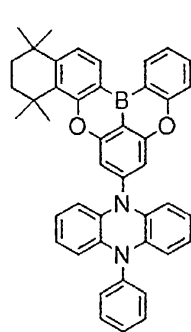


(1-1094)

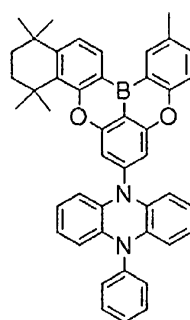


(1-1095)

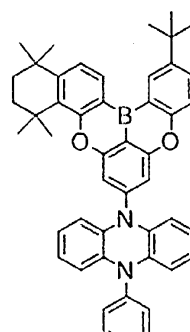
30



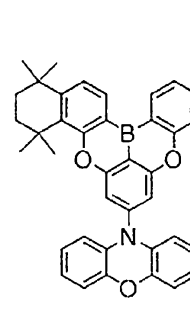
(1-1101)



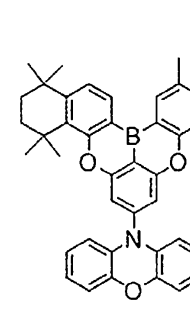
(1-1102)



(1-1103)



(1-1104)



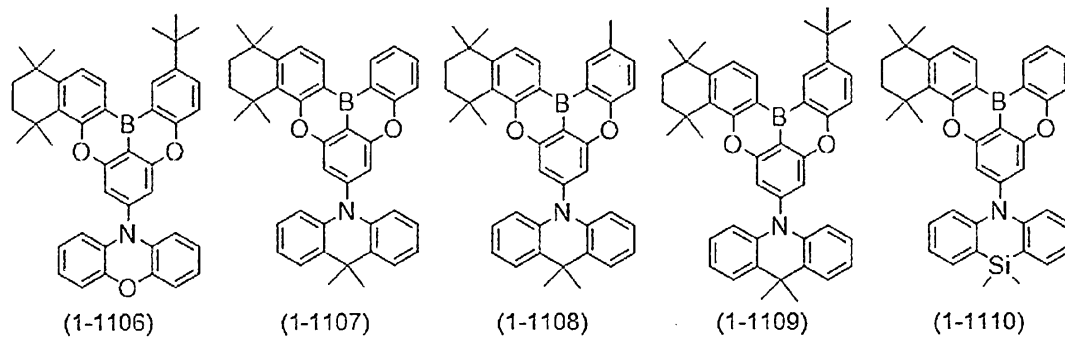
(1-1105)

40

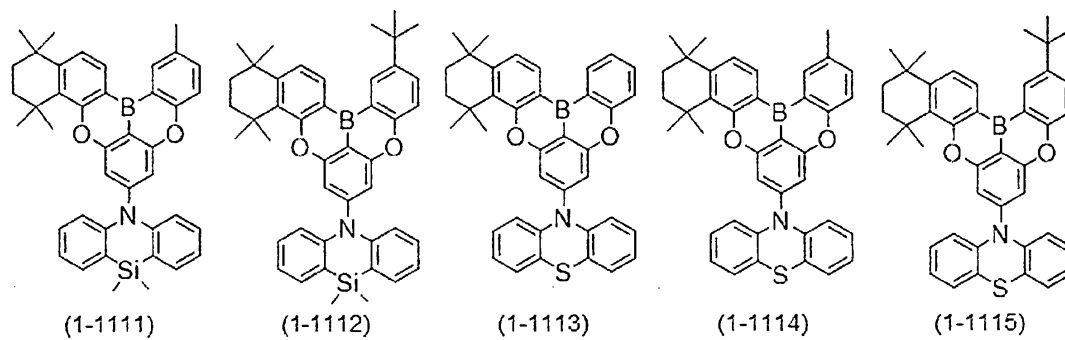
【 0 1 6 3 】

50

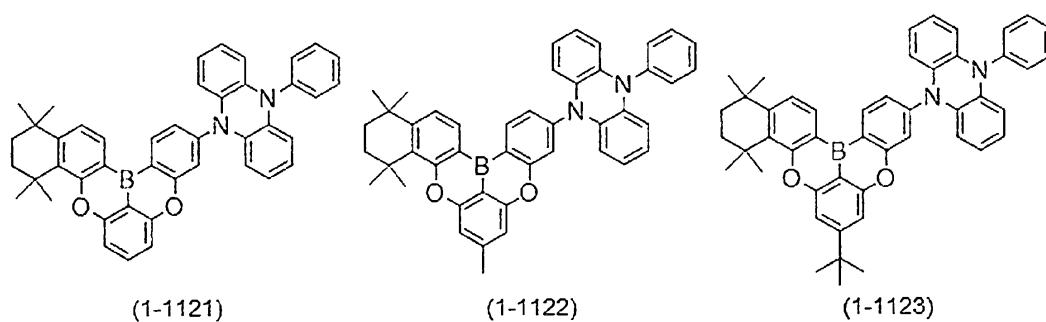
【化 7 8】



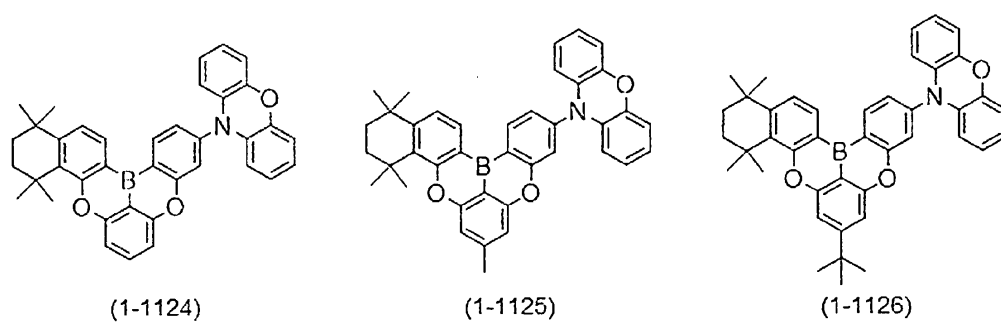
10



20



30

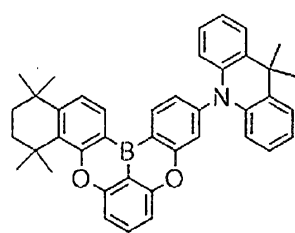


40

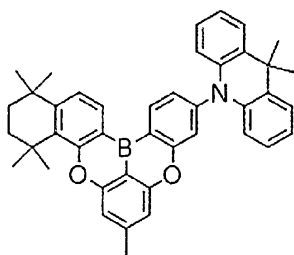
【 0 1 6 4 】

50

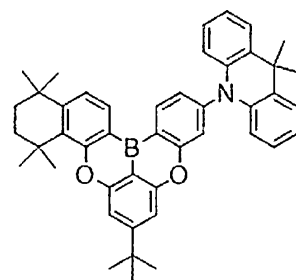
【化 7 9】



(1-1127)

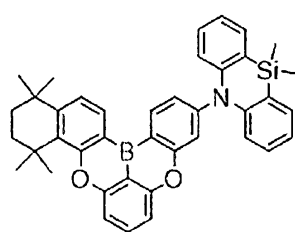


(1-1128)

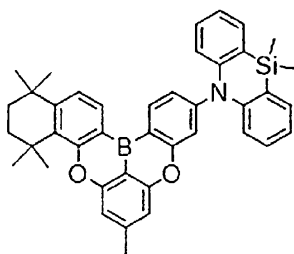


(1-1129)

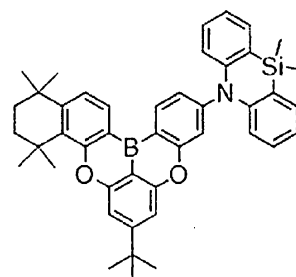
10



(1-1130)

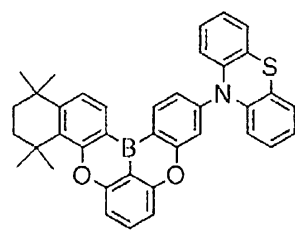


(1-1131)

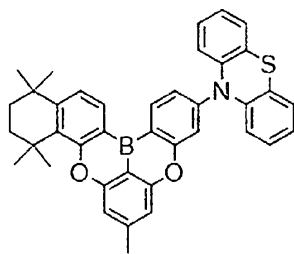


(1-1132)

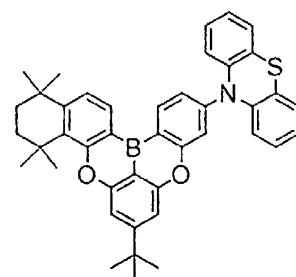
20



(1-1133)

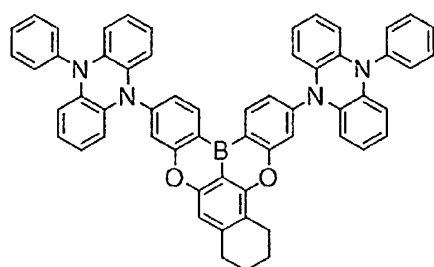


(1-1134)

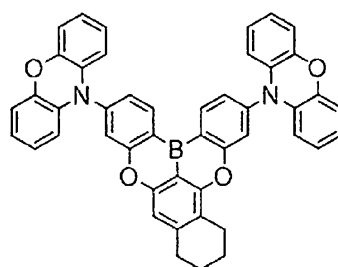


(1-1135)

30



(1-1141)



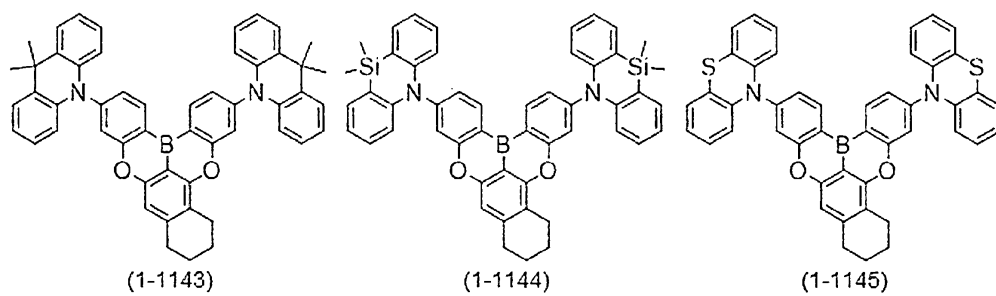
(1-1142)

40

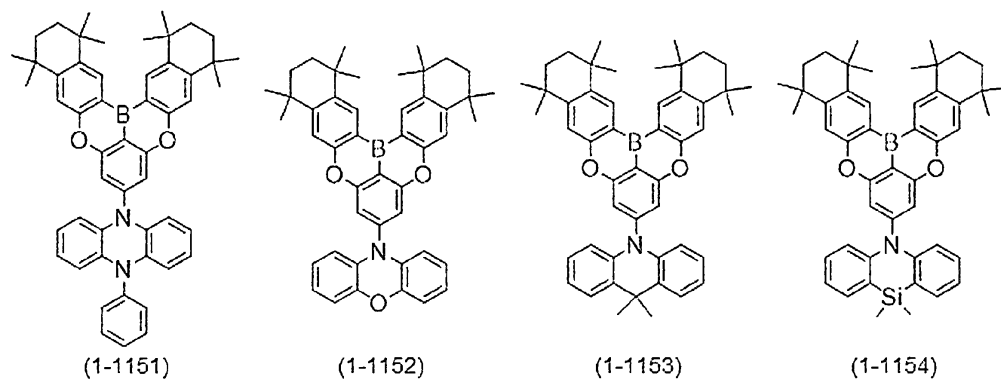
【 0 1 6 5 】

50

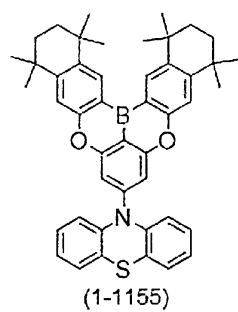
【化 8 0】



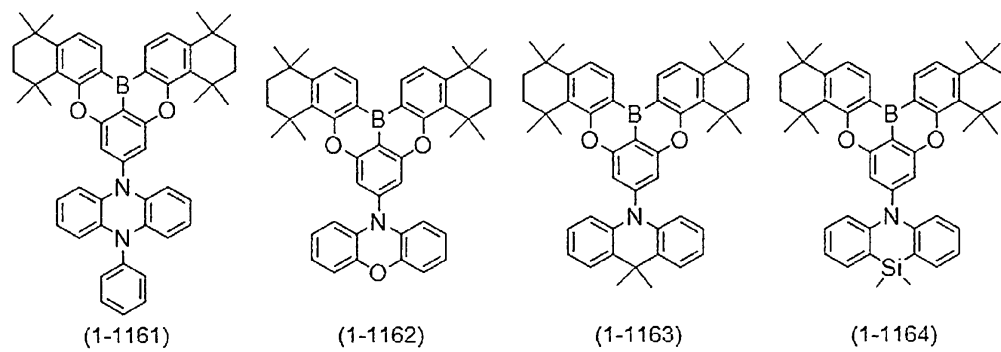
10



20



30

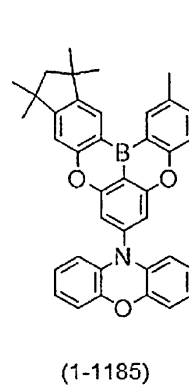
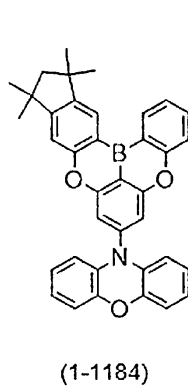
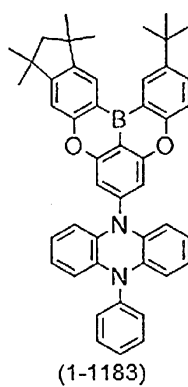
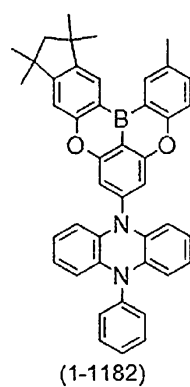
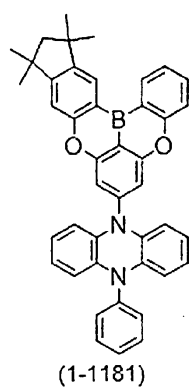
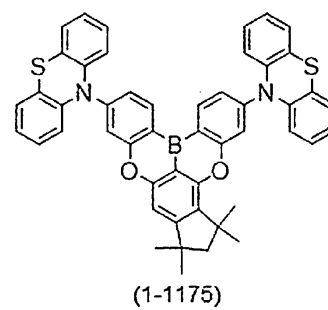
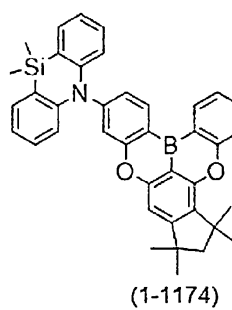
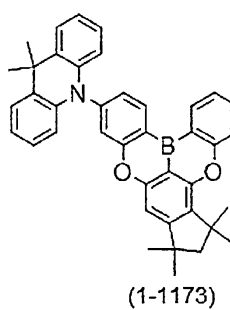
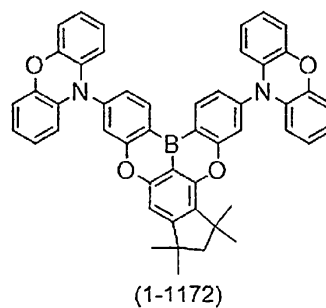
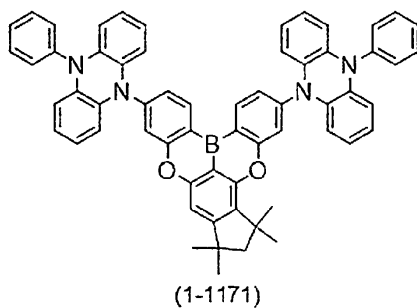
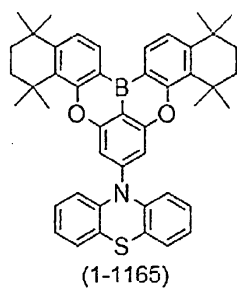


40

【 0 1 6 6】

50

【化 8 1】



【 0 1 6 7 】

10

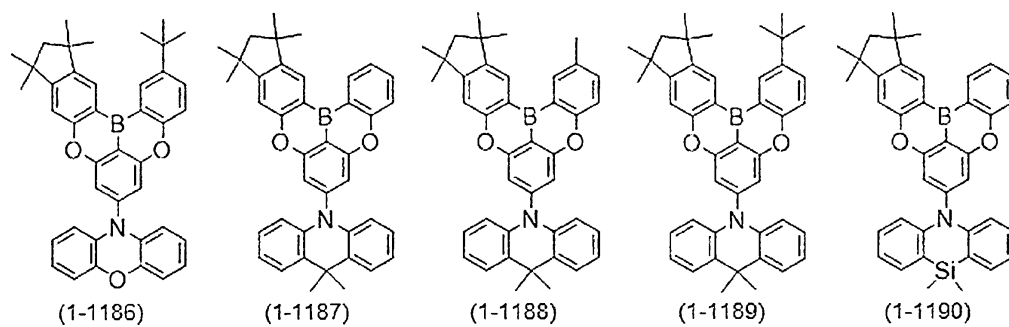
20

30

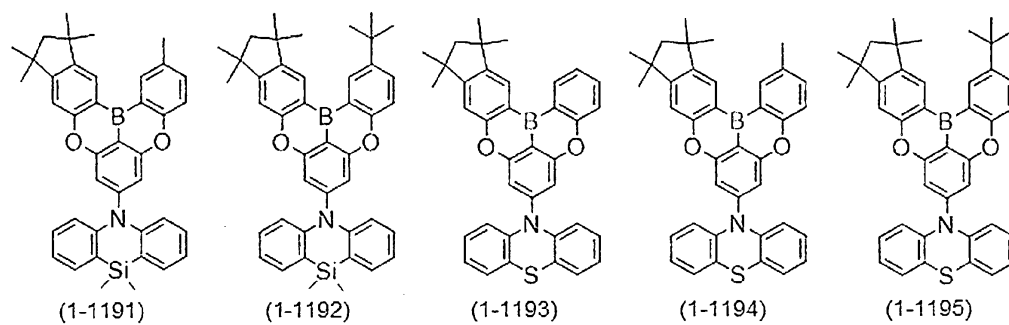
40

50

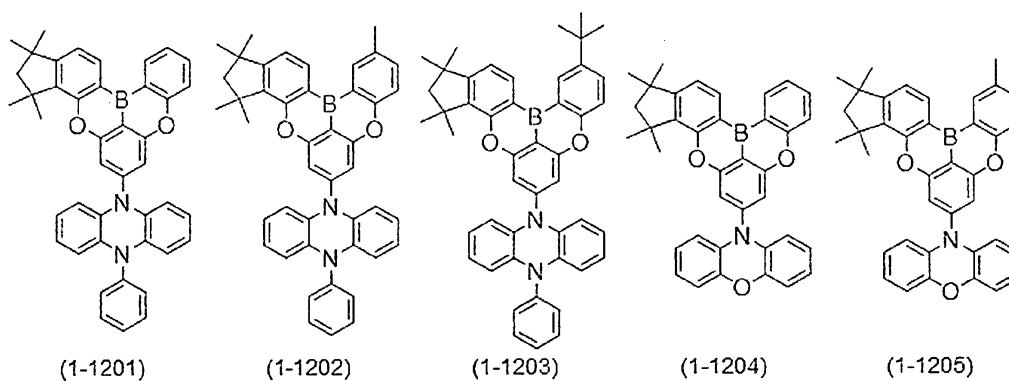
【化 8 2】



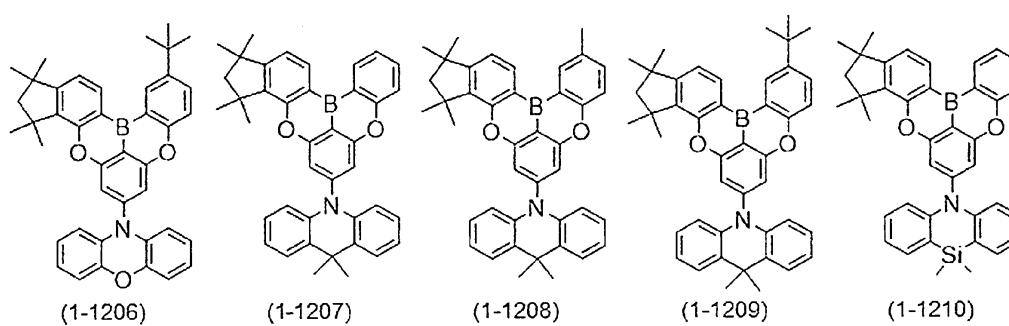
10



20



30

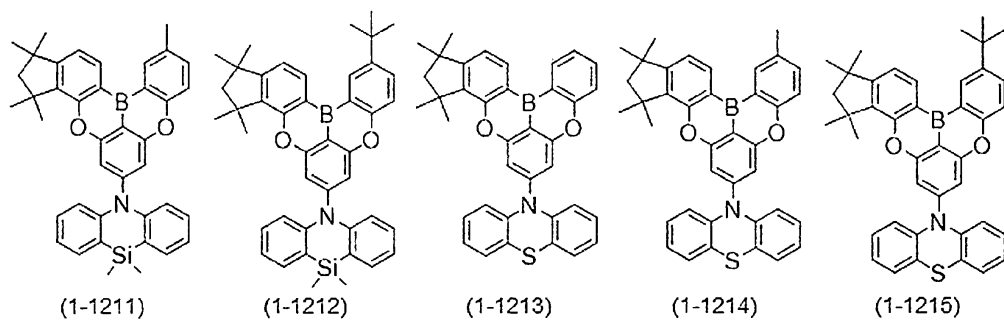


40

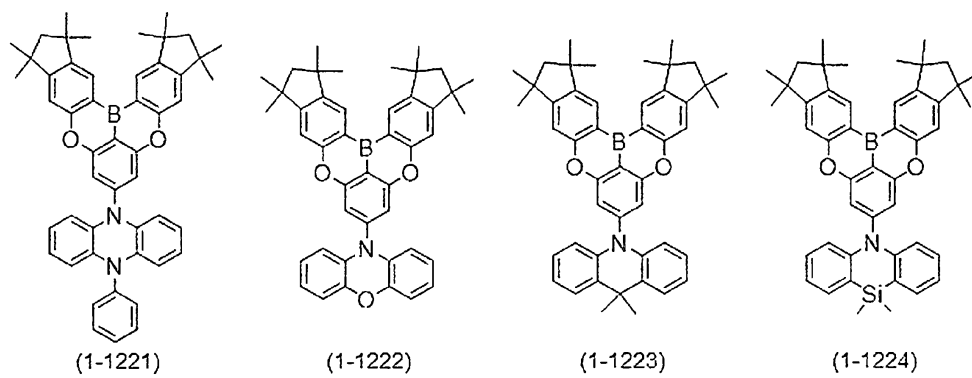
【 0 1 6 8 】

50

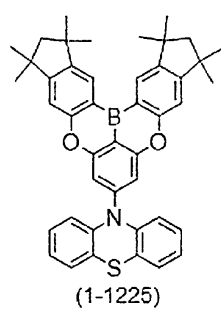
【化 8 3】



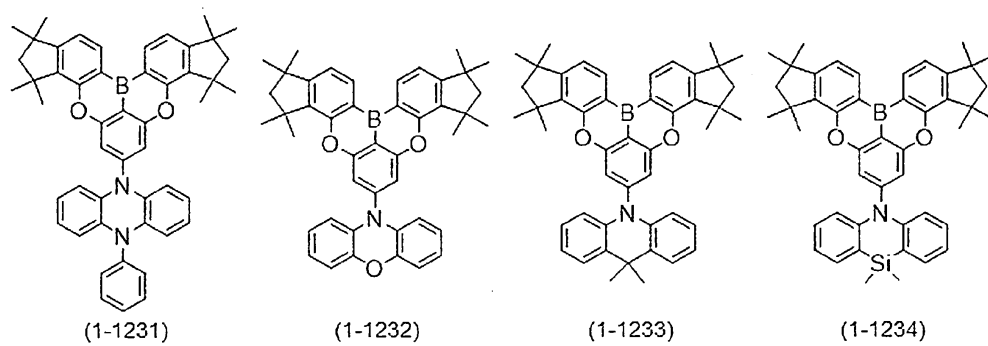
10



20



30

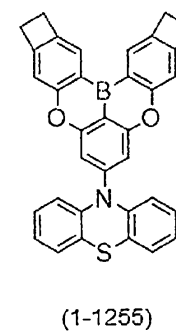
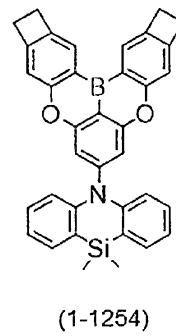
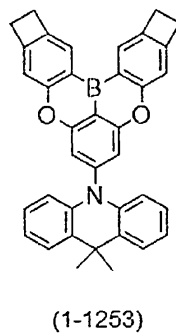
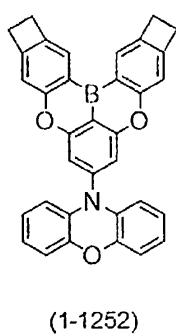
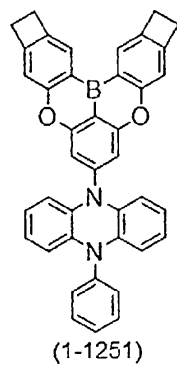
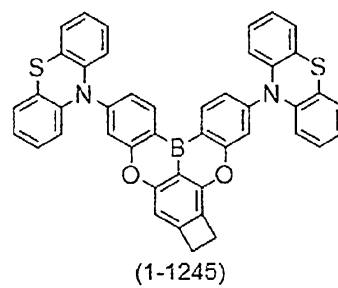
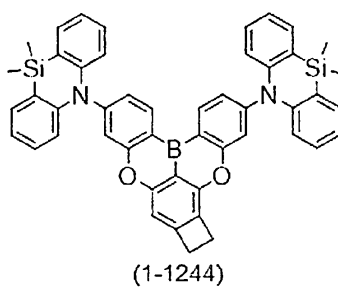
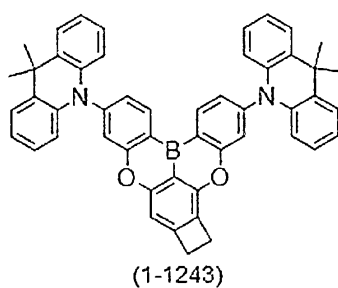
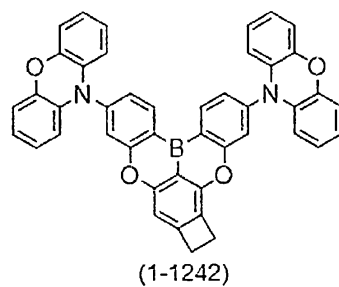
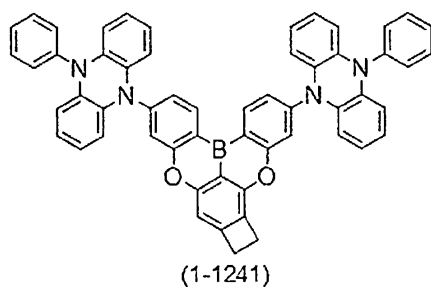
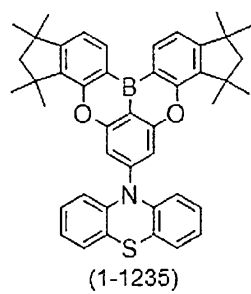


40

【 0 1 6 9 】

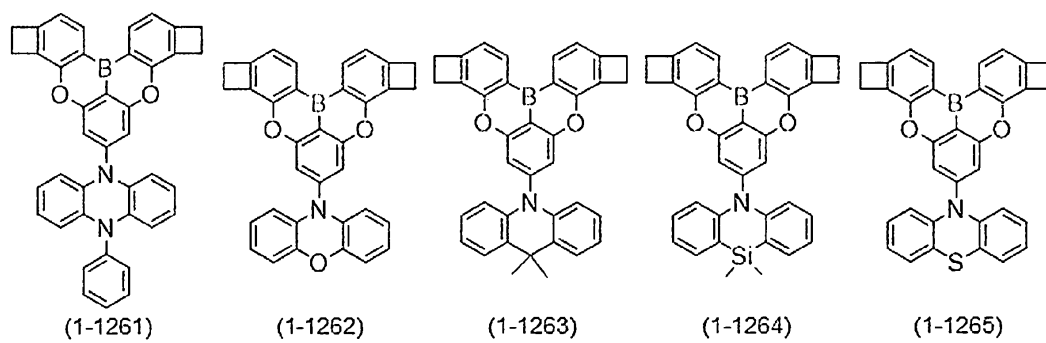
50

【化 8 4】



【 0 1 7 0 】

【化 8 5】



10

【 0 1 7 1 】

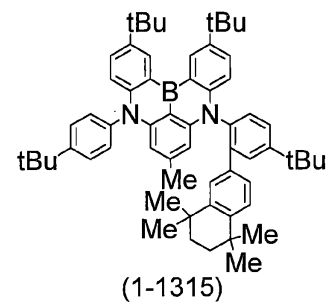
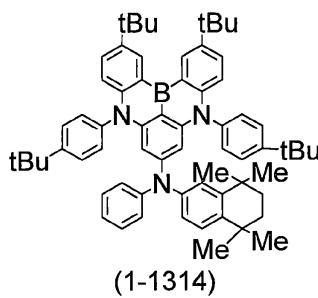
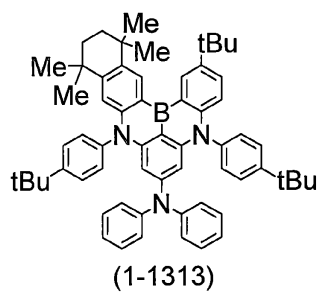
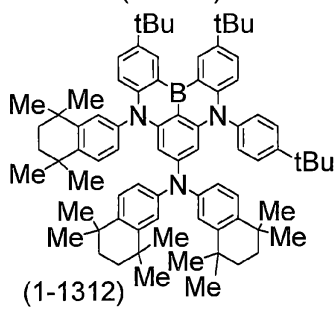
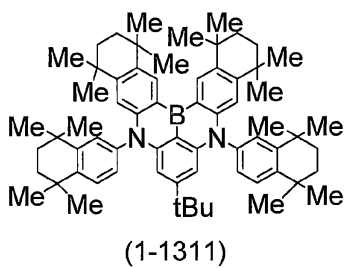
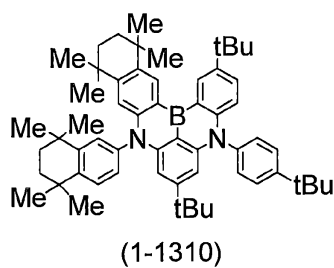
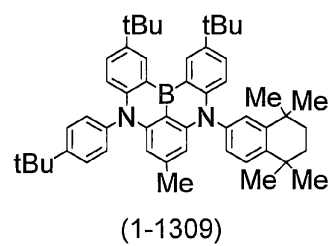
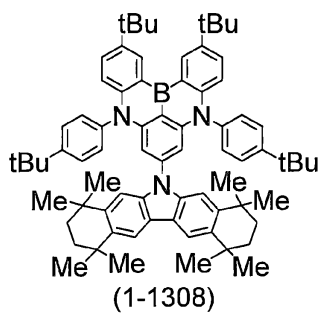
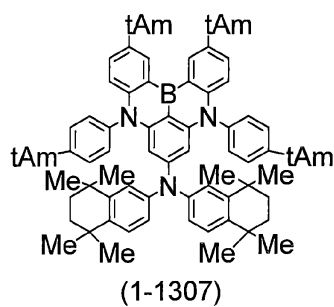
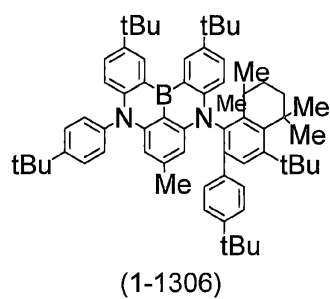
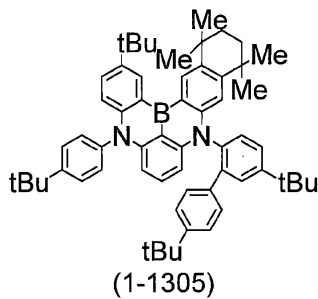
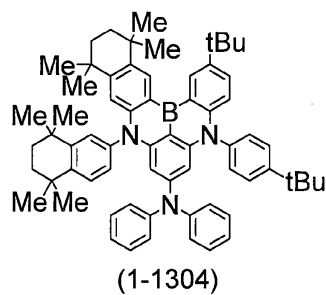
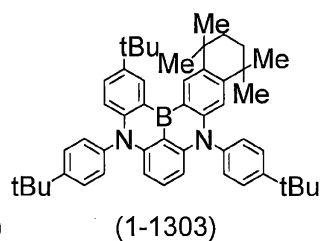
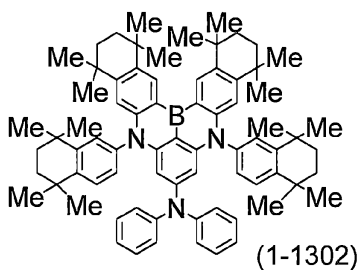
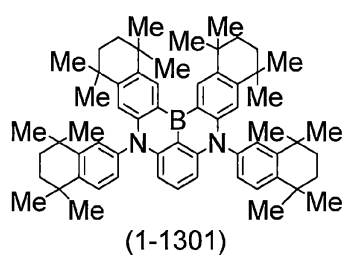
20

30

40

50

【化 8 6】



【 0 1 7 2 】

10

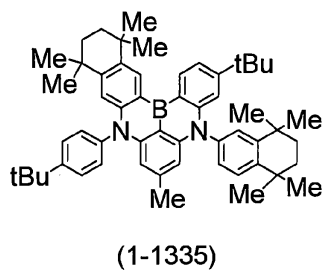
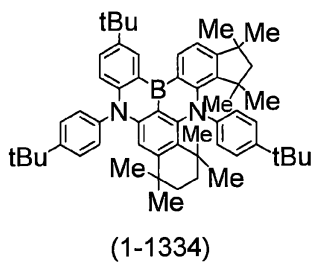
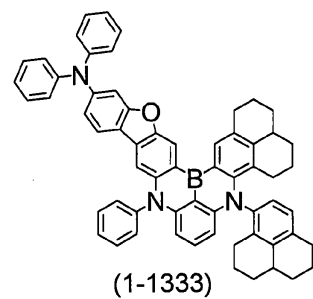
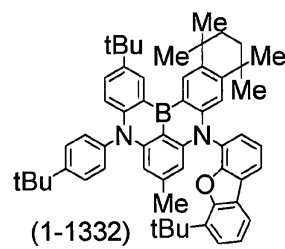
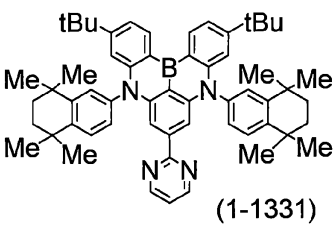
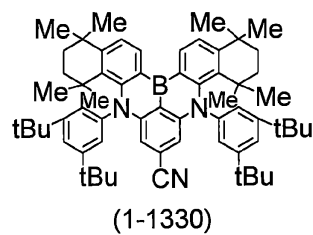
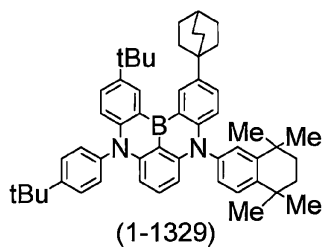
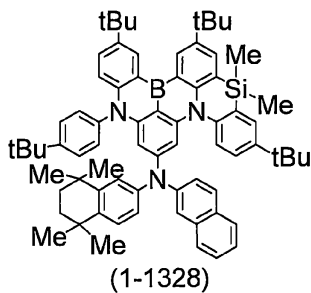
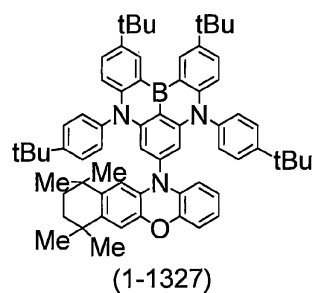
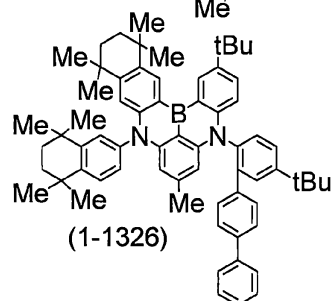
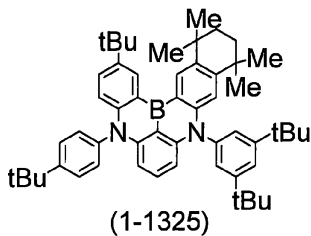
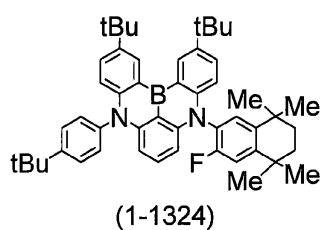
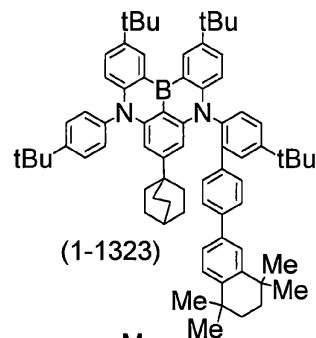
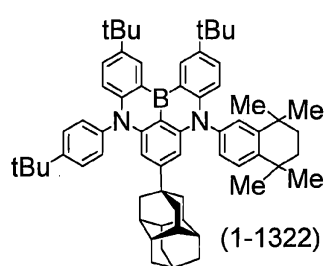
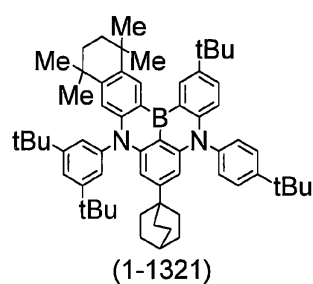
20

30

40

50

【化 8 7】



【 0 1 7 3 】

10

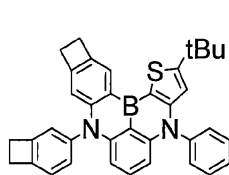
20

30

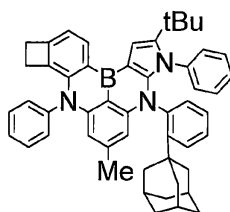
40

50

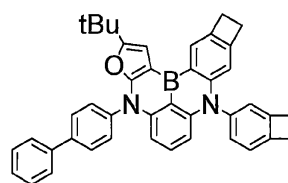
【化 8 8】



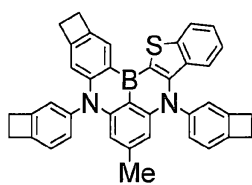
(1-1401)



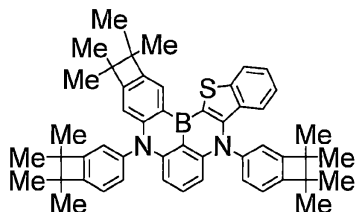
(1-1402)



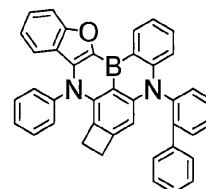
(1-1403)



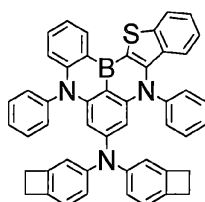
(1-1404)



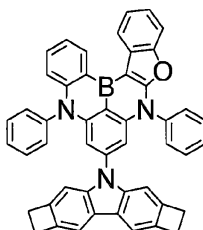
(1-1405)



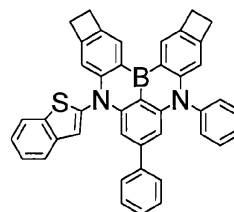
(1-1406)



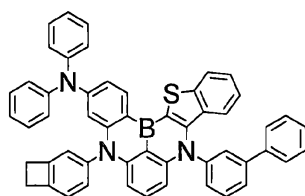
(1-1407)



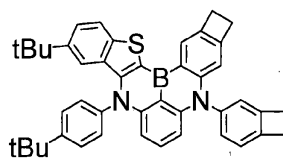
(1-1408)



(1-1409)



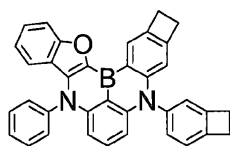
(1-1410)



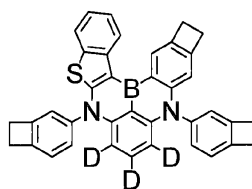
(1-1411)



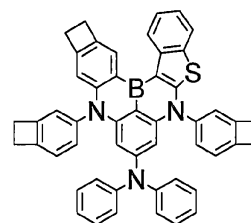
(1-1412)



(1-1413)



(1-1414)



(1-1415)

【 0 1 7 4】

10

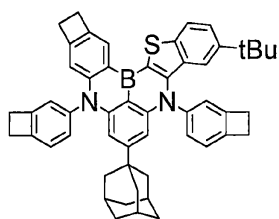
20

30

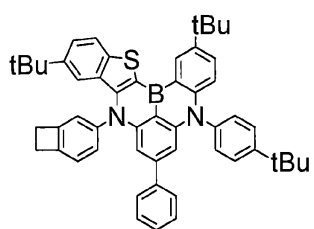
40

50

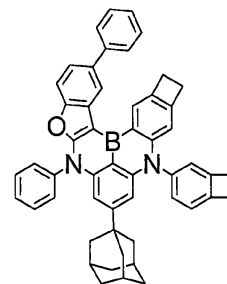
【化 8 9】



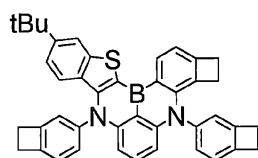
(1-1421)



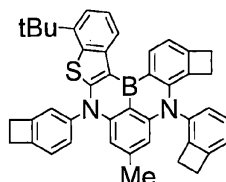
(1-1422)



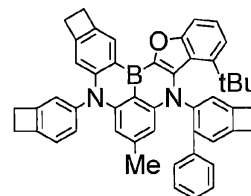
(1-1423)



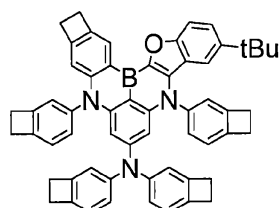
(1-1424)



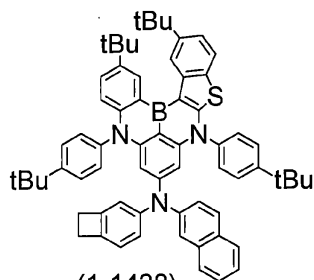
(1-1425)



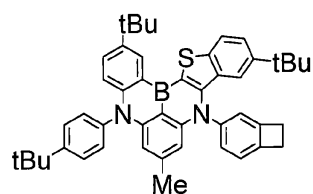
(1-1426)



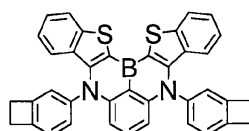
(1-1427)



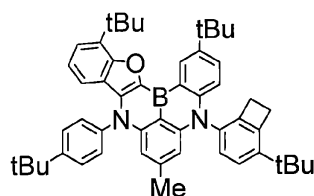
(1-1428)



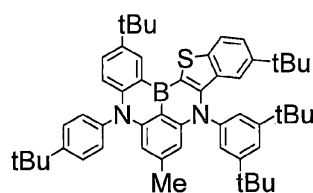
(1-1429)



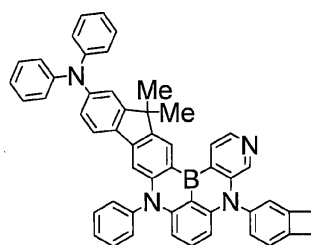
(1-1430)



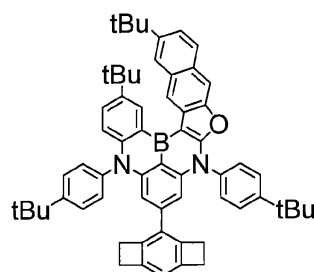
(1-1431)



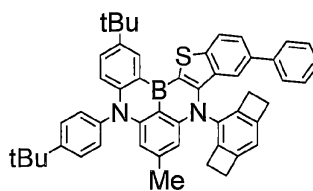
(1-1432)



(1-1433)



(1-1434)



(1-1435)

【 0 1 7 5】

10

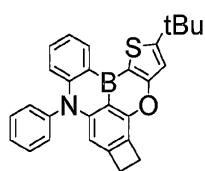
20

30

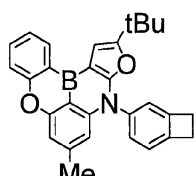
40

50

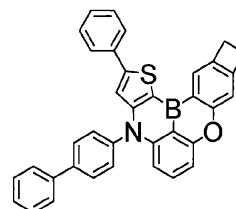
【化 9 0】



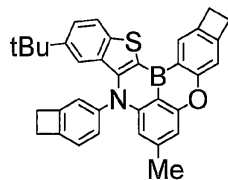
(1-1441)



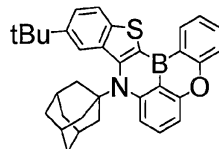
(1-1442)



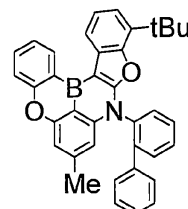
(1-1443)



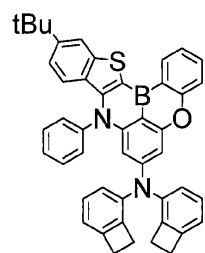
(1-1444)



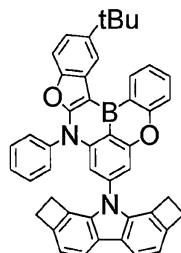
(1-1445)



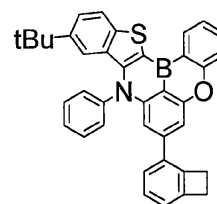
(1-1446)



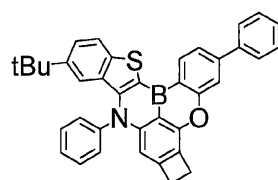
(1-1447)



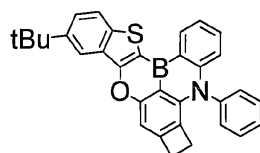
(1-1448)



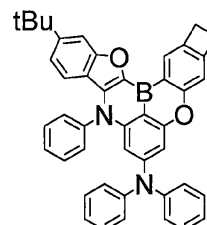
(1-1449)



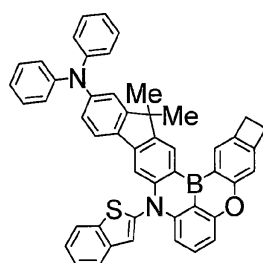
(1-1450)



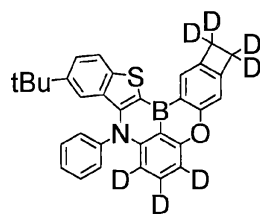
(1-1451)



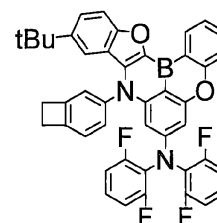
(1-1452)



(1-1453)



(1-1454)



(1-1455)

【 0 1 7 6】

10

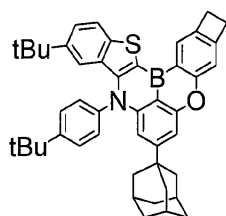
20

30

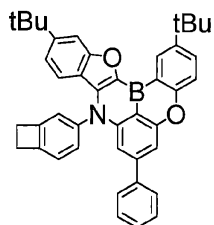
40

50

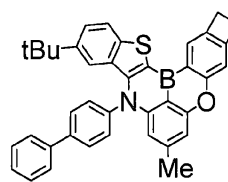
【化 9 1】



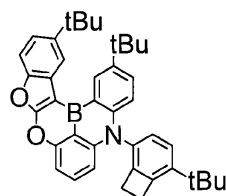
(1-1461)



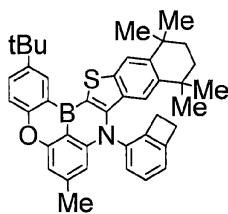
(1-1462)



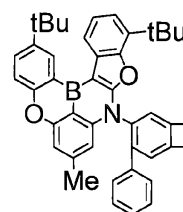
(1-1463)



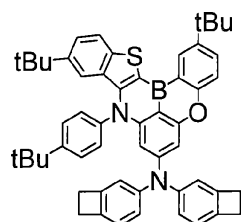
(1-1464)



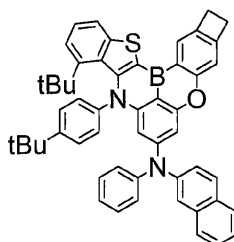
(1-1465)



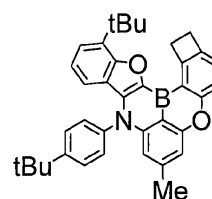
(1-1466)



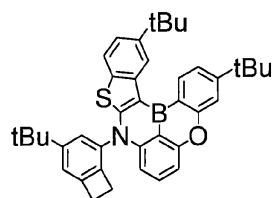
(1-1467)



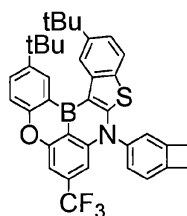
(1-1468)



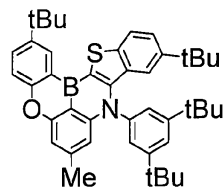
(1-1469)



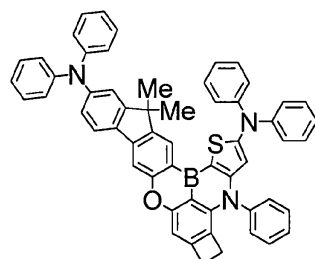
(1-1470)



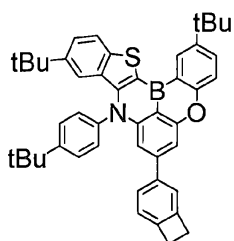
(1-1471)



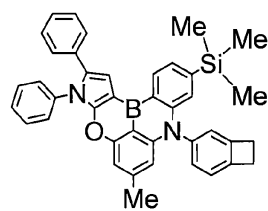
(1-1472)



(1-1473)



(1-1474)



(1-1475)

【 0 1 7 7 】

10

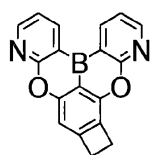
20

30

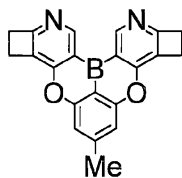
40

50

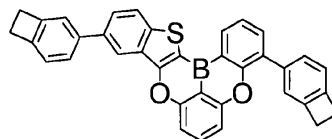
【化 9 2】



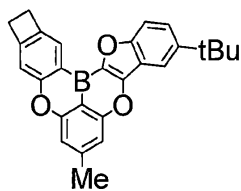
(1-1481)



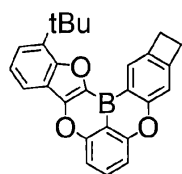
(1-1482)



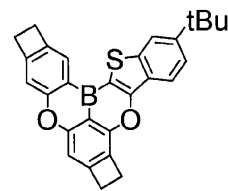
(1-1483)



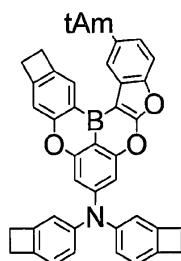
(1-1484)



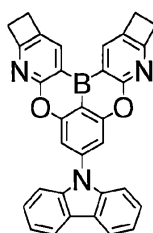
(1-1485)



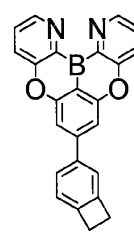
(1-1486)



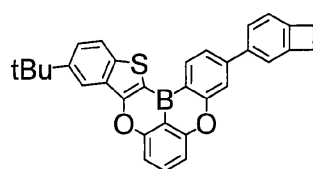
(1-1487)



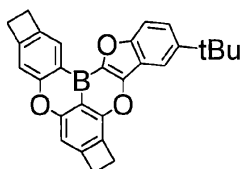
(1-1488)



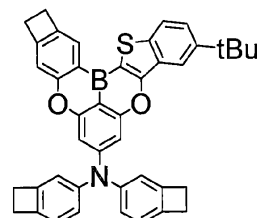
(1-1489)



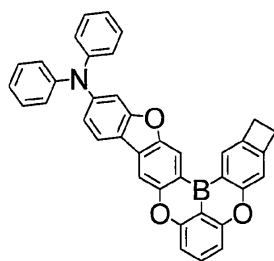
(1-1490)



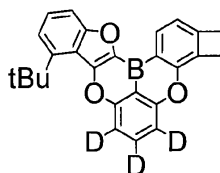
(1-1491)



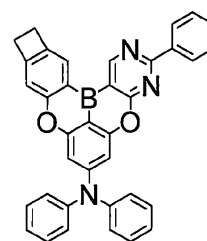
(1-1492)



(1-1493)



(1-1494)



(1-1495)

【 0 1 7 8 】

10

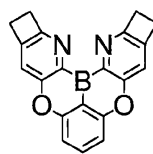
20

30

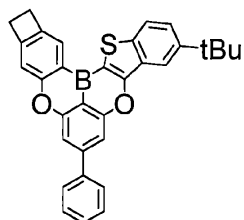
40

50

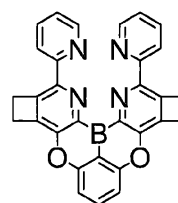
【化 9 3】



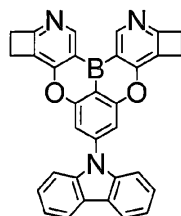
(1-1501)



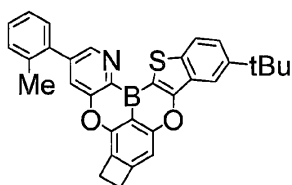
(1-1502)



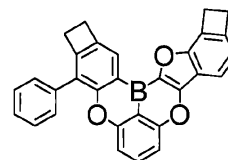
(1-1503)



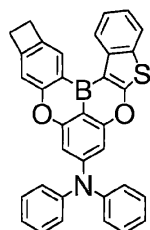
(1-1504)



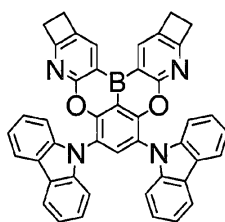
(1-1505)



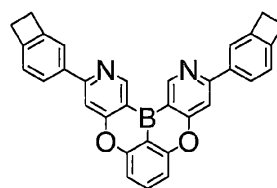
(1-1506)



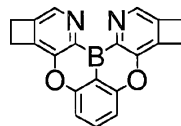
(1-1507)



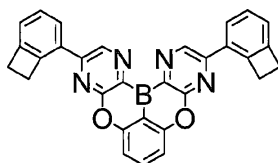
(1-1508)



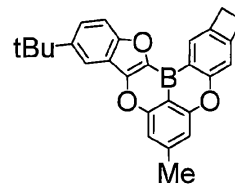
(1-1509)



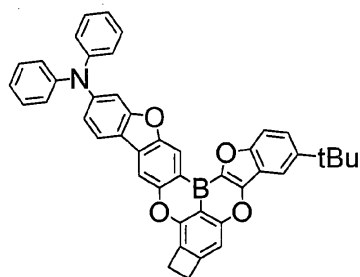
(1-1510)



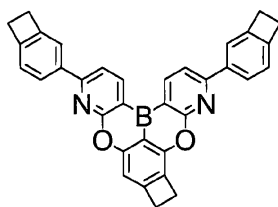
(1-1511)



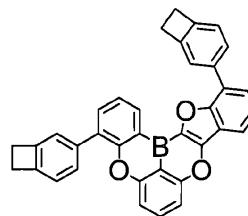
(1-1512)



(1-1513)



(1-1514)



(1-1515)

【 0 1 7 9】

10

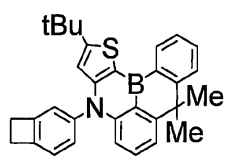
20

30

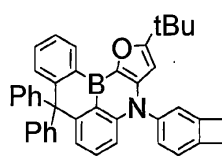
40

50

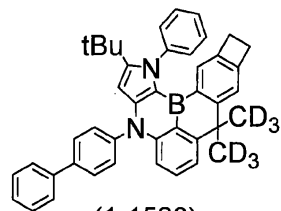
【化 9 4】



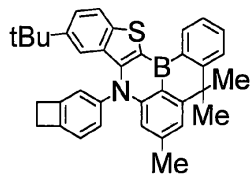
(1-1521)



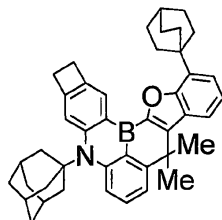
(1-1522)



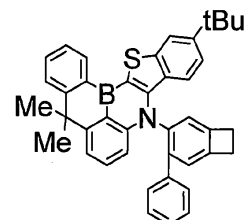
(1-1523)



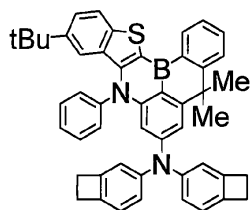
(1-1524)



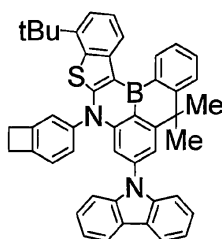
(1-1525)



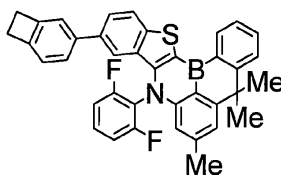
(1-1526)



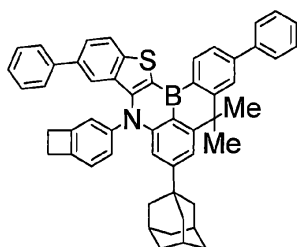
(1-1527)



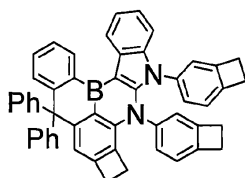
(1-1528)



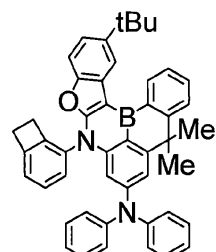
(1-1529)



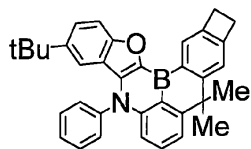
(1-1530)



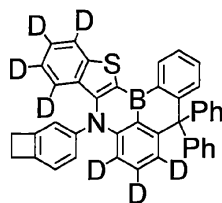
(1-1531)



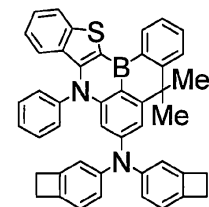
(1-1532)



(1-1533)



(1-1534)



(1-1535)

【 0 1 8 0】

10

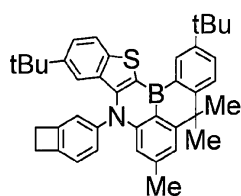
20

30

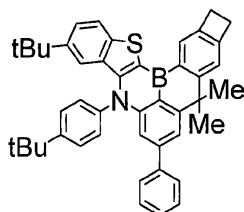
40

50

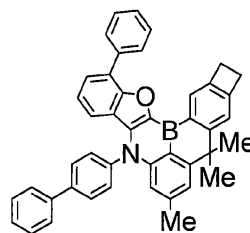
【化 9 5】



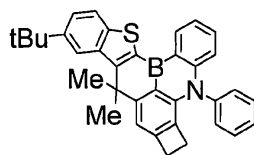
(1-1541)



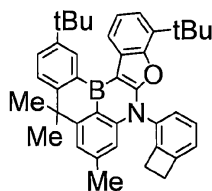
(1-1542)



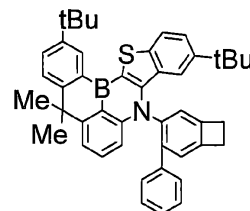
(1-1543)



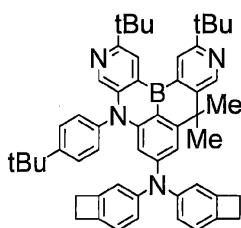
(1-1544)



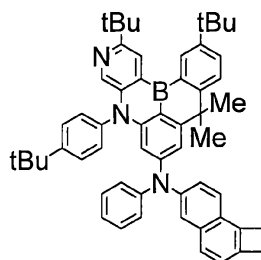
(1-1545)



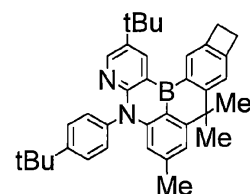
(1-1546)



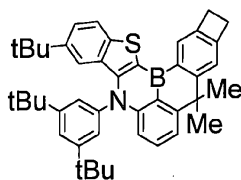
(1-1547)



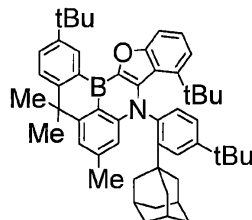
(1-1548)



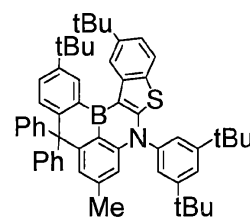
(1-1549)



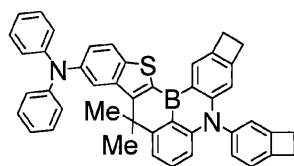
(1-1550)



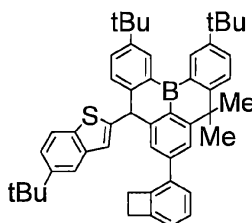
(1-1551)



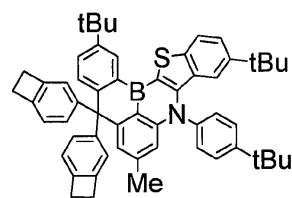
(1-1552)



(1-1553)



(1-1554)



(1-1555)

【 0 1 8 1】

10

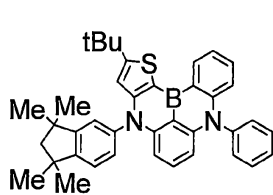
20

30

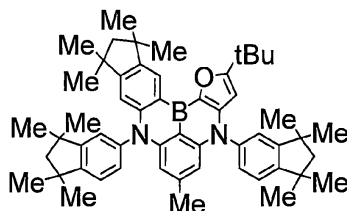
40

50

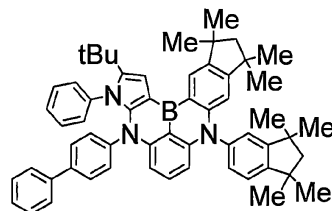
【化 9 6】



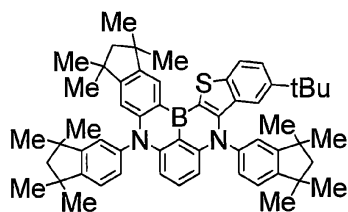
(1-1601)



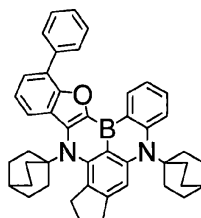
(1-1602)



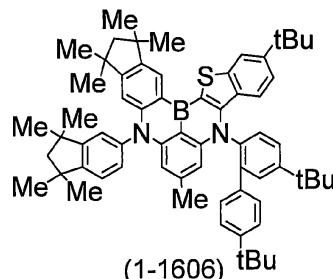
(1-1603)



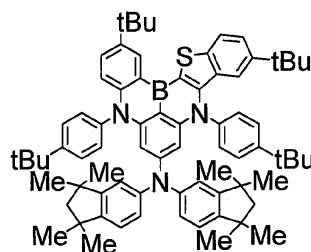
(1-1604)



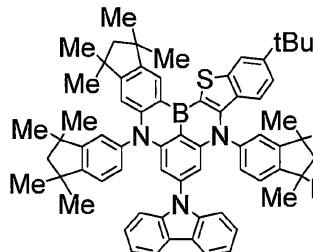
(1-1605)



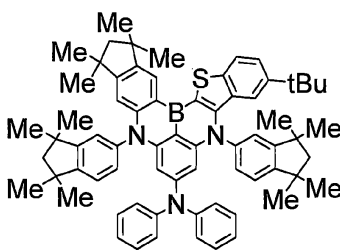
(1-1606)



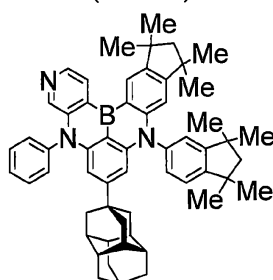
(1-1607)



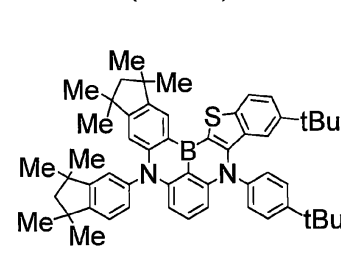
(1-1608)



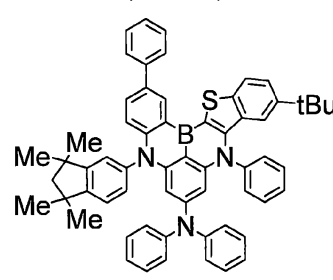
(1-1609)



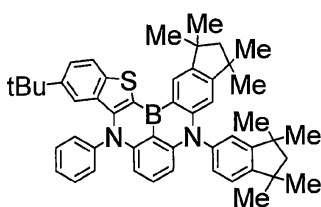
(1-1610)



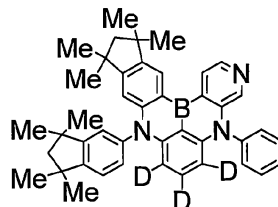
(1-1611)



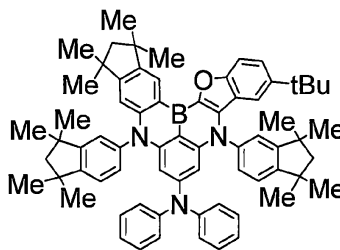
(1-1612)



(1-1613)



(1-1614)



(1-1615)

【 0 1 8 2】

10

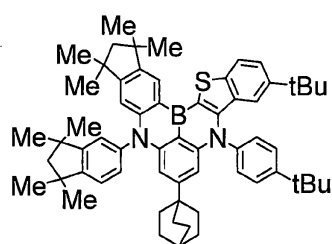
20

30

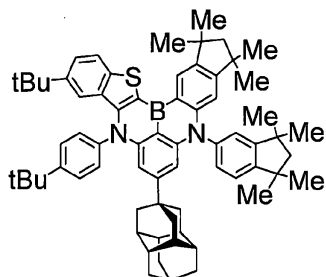
40

50

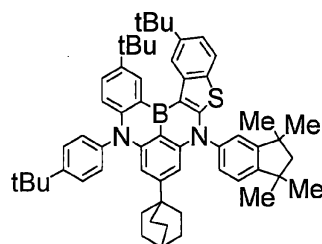
【化 9 7】



(1-1621)

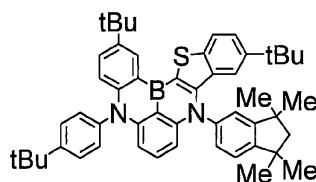


(1-1622)

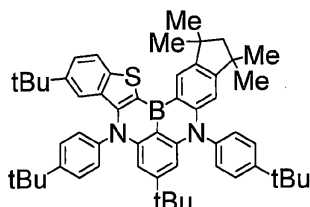


(1-1623)

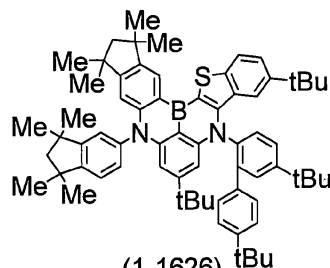
10



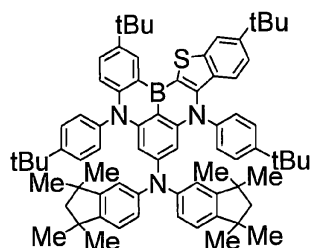
(1-1624)



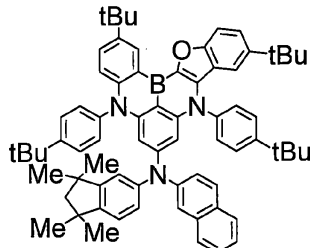
(1-1625)



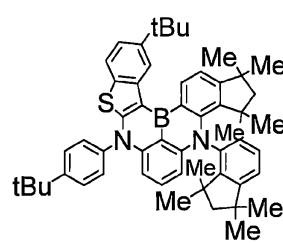
(1-1626)



(1-1627)

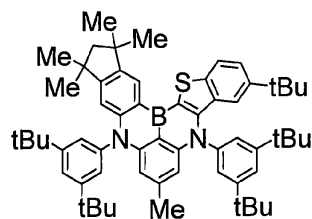


(1-1628)

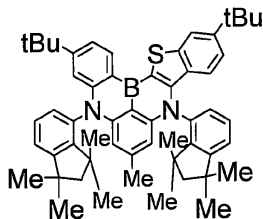


(1-1629)

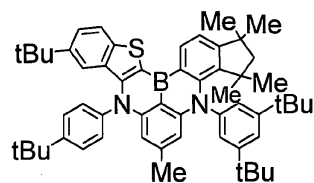
20



(1-1630)

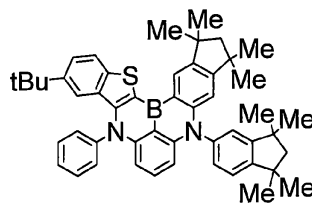


(1-1631)

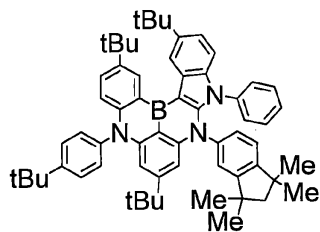


(1-1632)

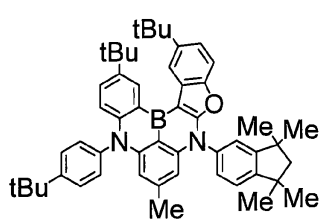
30



(1-1633)



(1-1634)



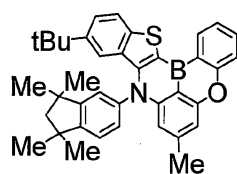
(1-1635)

40

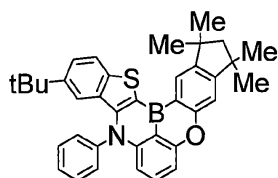
【 0 1 8 3 】

50

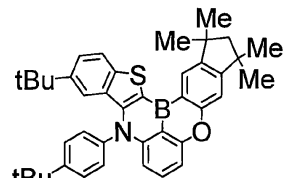
【化 9 8】



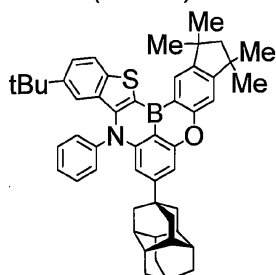
(1-1641)



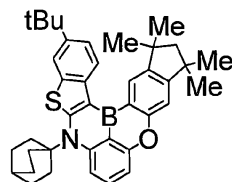
(1-1642)



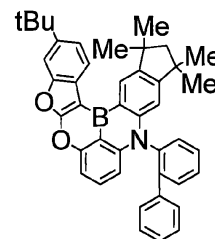
(1-1643)



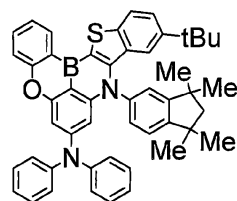
(1-1644)



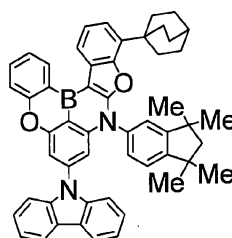
(1-1645)



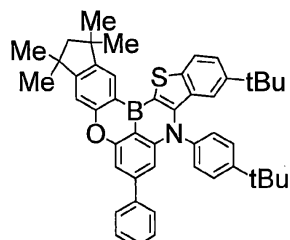
(1-1646)



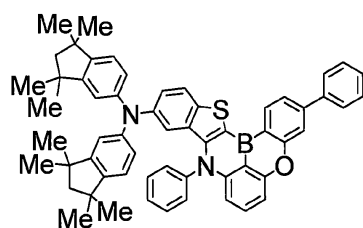
(1-1647)



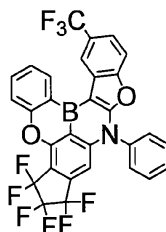
(1-1648)



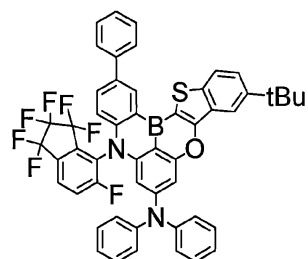
(1-1649)



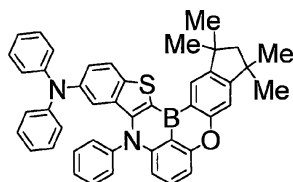
(1-1650)



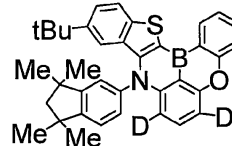
(1-1651)



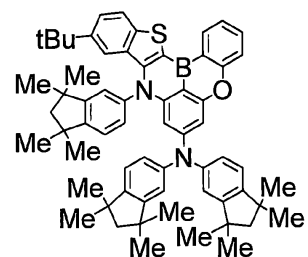
(1-1652)



(1-1653)



(1-1654)



(1-1655)

【 0 1 8 4 】

10

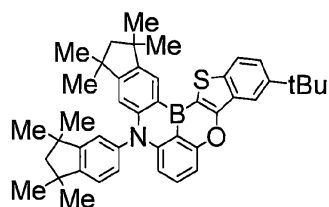
20

30

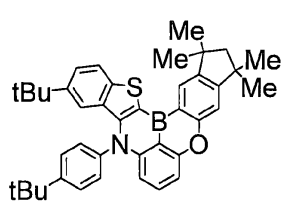
40

50

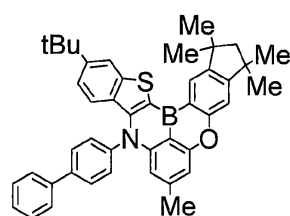
【化 9 9】



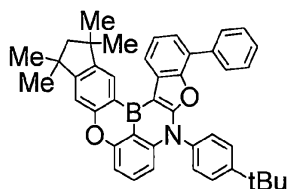
(1-1661)



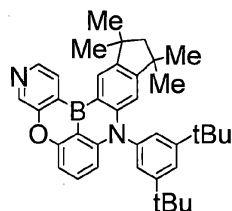
(1-1662)



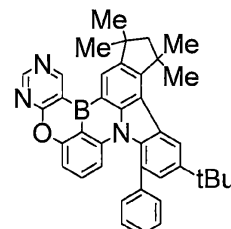
(1-1663)



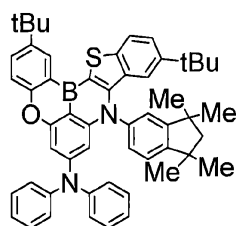
(1-1664)



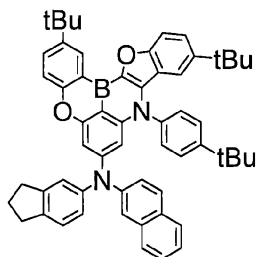
(1-1665)



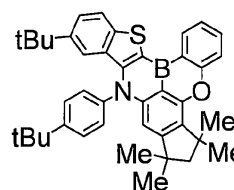
(1-1666)



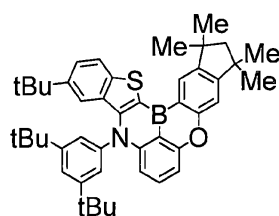
(1-1667)



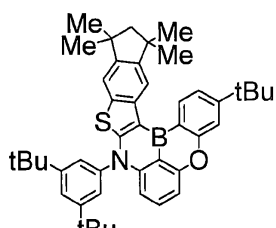
(1-1668)



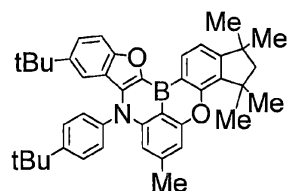
(1-1669)



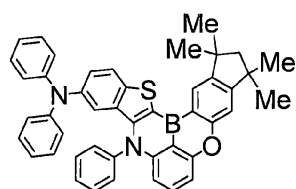
(1-1670)



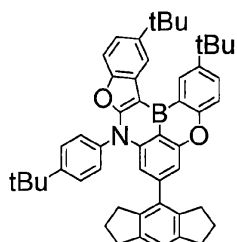
(1-1671)



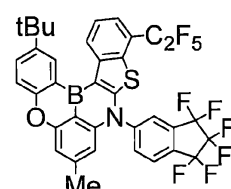
(1-1672)



(1-1673)



(1-1674)



(1-1675)

【 0 1 8 5 】

10

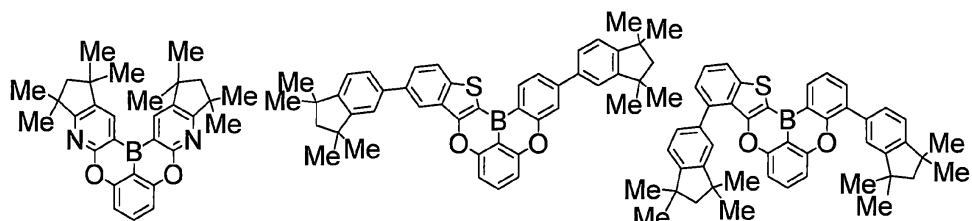
20

30

40

50

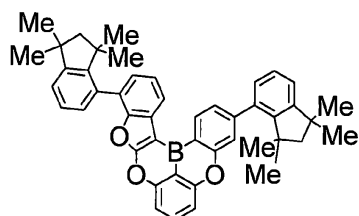
【化 1 0 0】



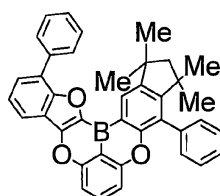
(1-1681)

(1-1682)

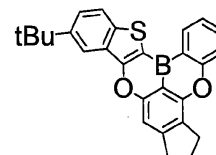
(1-1683)



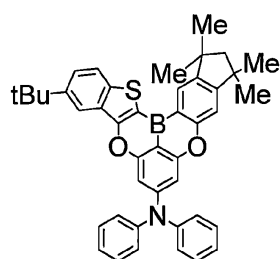
(1-1684)



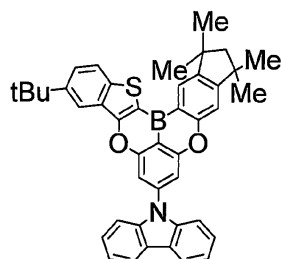
(1-1685)



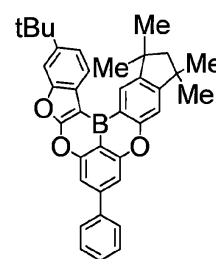
(1-1686)



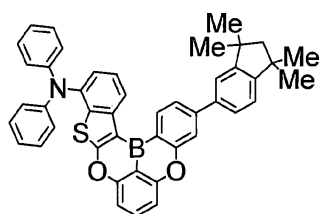
(1-1687)



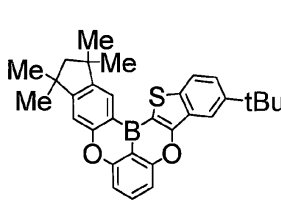
(1-1688)



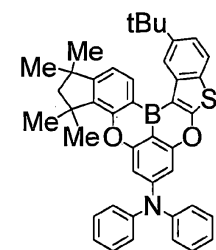
(1-1689)



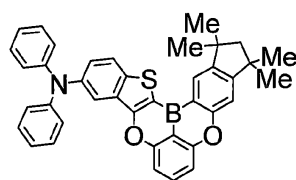
(1-1690)



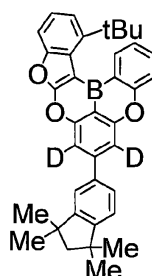
(1-1691)



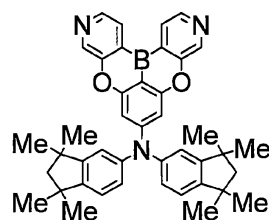
(1-1692)



(1-1693)



(1-1694)



(1-1695)

【 0 1 8 6】

10

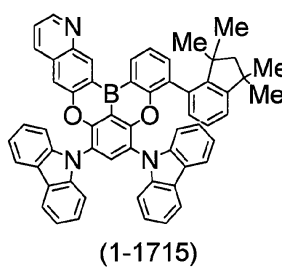
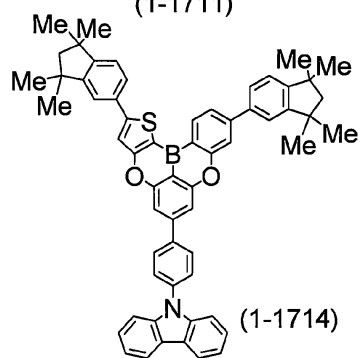
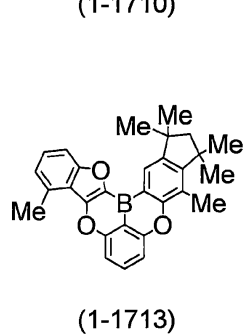
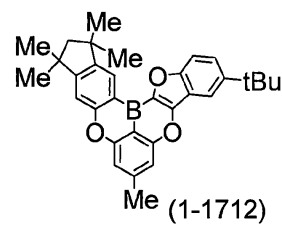
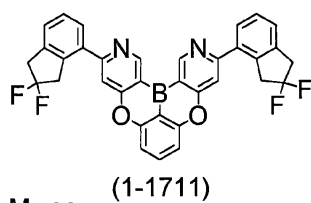
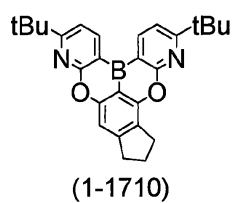
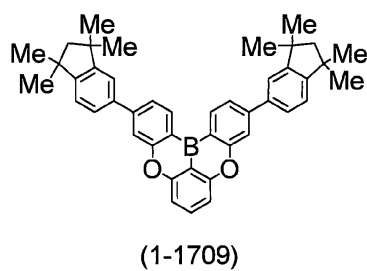
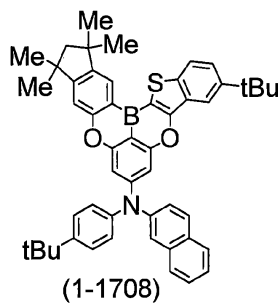
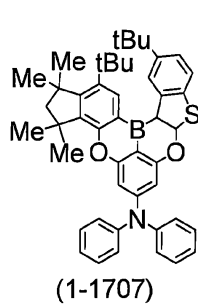
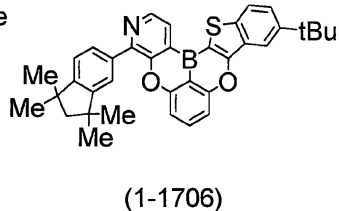
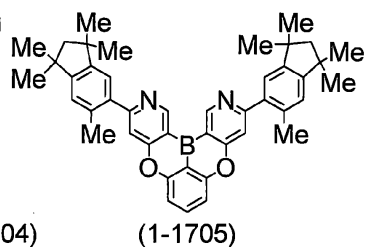
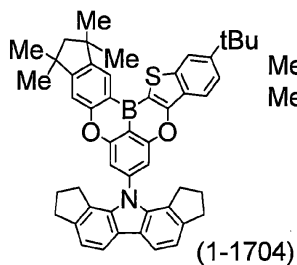
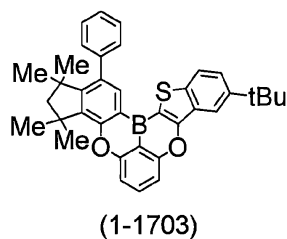
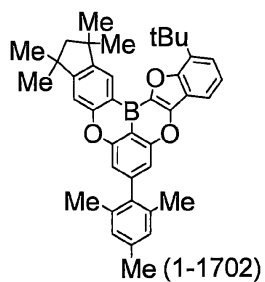
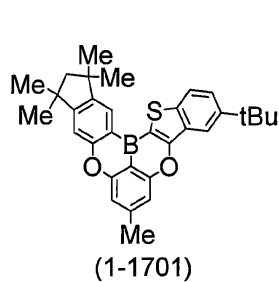
20

30

40

50

【化 1 0 1】



【 0 1 8 7 】

10

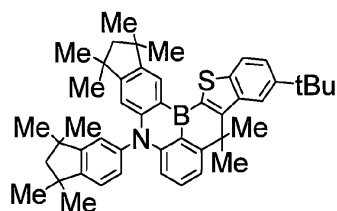
20

30

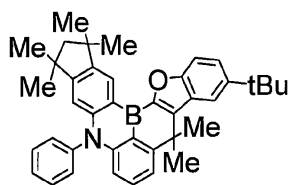
40

50

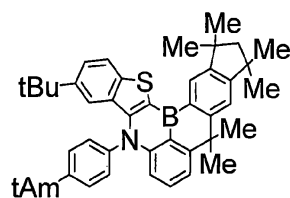
【化 1 0 2】



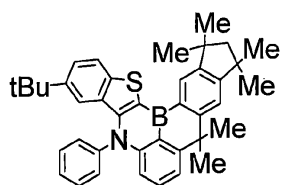
(1-1721)



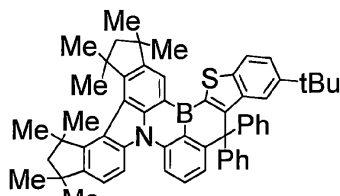
(1-1722)



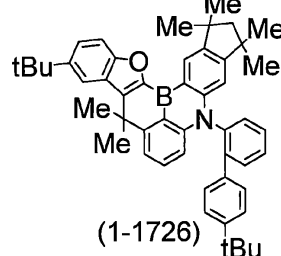
(1-1723)



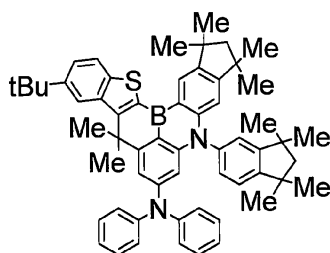
(1-1724)



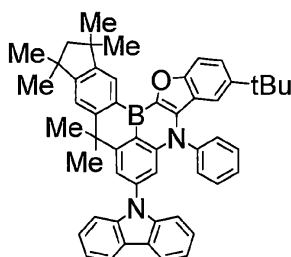
(1-1725)



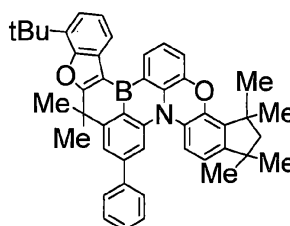
(1-1726)



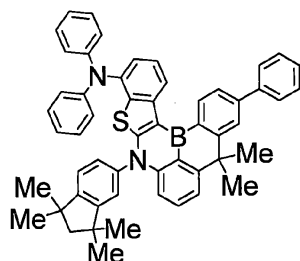
(1-1727)



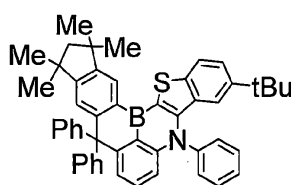
(1-1728)



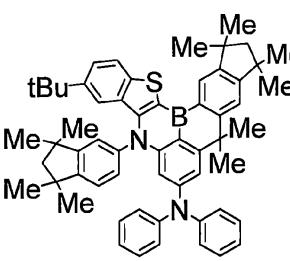
(1-1729)



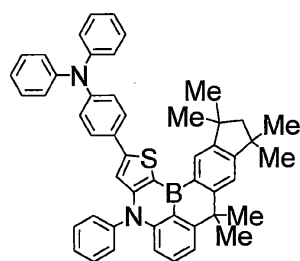
(1-1730)



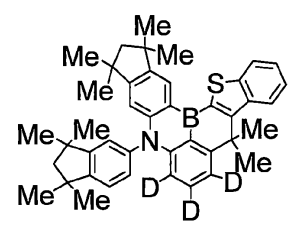
(1-1731)



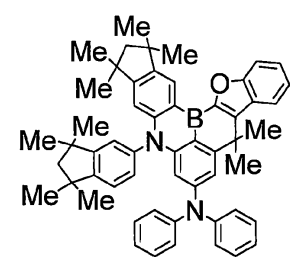
(1-1732)



(1-1733)



(1-1734)



(1-1735)

【 0 1 8 8 】

10

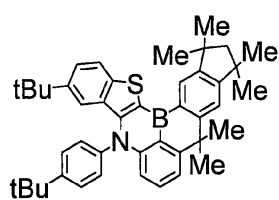
20

30

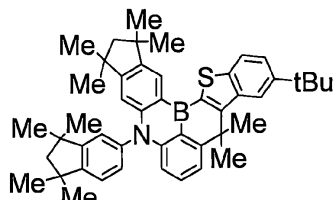
40

50

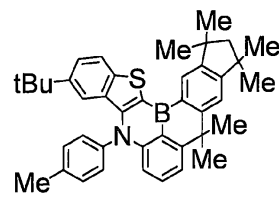
【化 1 0 3】



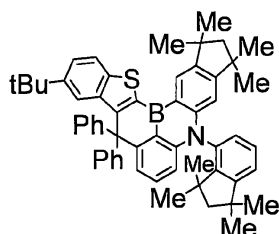
(1-1741)



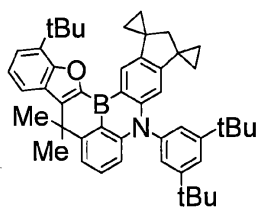
(1-1742)



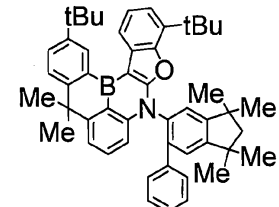
(1-1743)



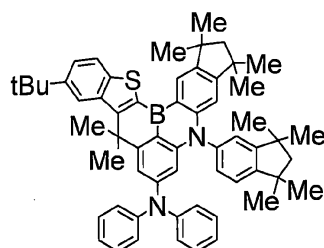
(1-1744)



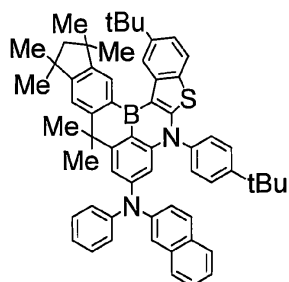
(1-1745)



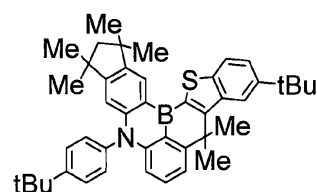
(1-1746)



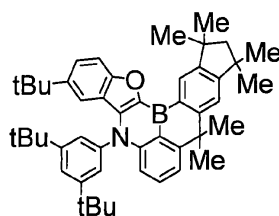
(1-1747)



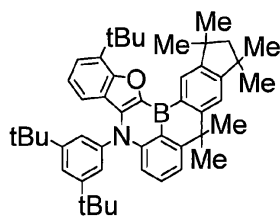
(1-1748)



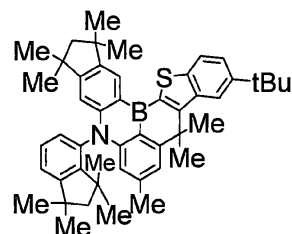
(1-1749)



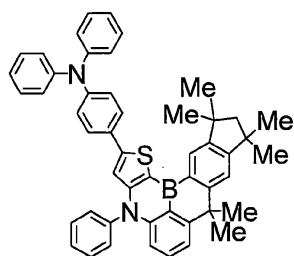
(1-1750)



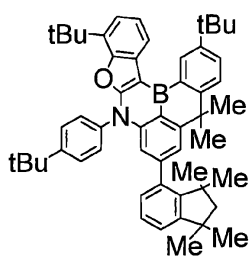
(1-1751)



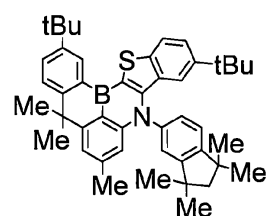
(1-1752)



(1-1753)



(1-1754)



(1-1755)

【 0 1 8 9】

10

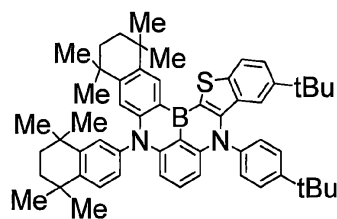
20

30

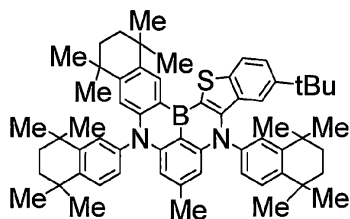
40

50

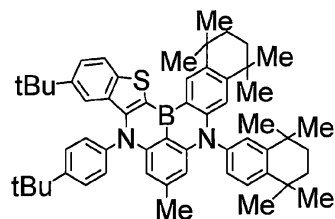
【化 1 0 4】



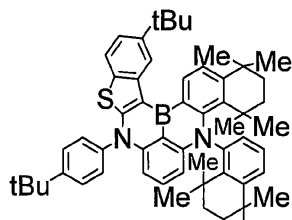
(1-1801)



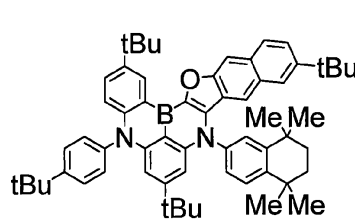
(1-1802)



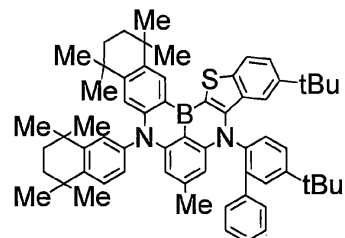
(1-1803)



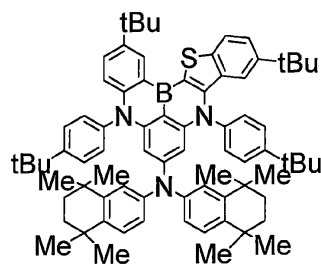
(1-1804)



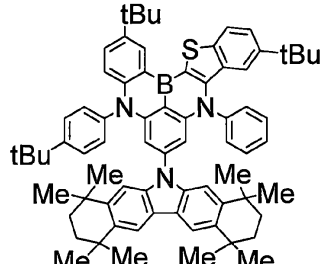
(1-1805)



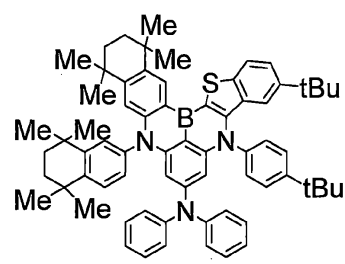
(1-1806)



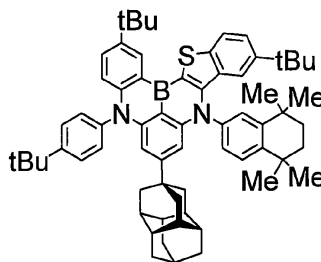
(1-1807)



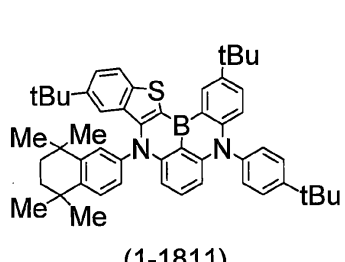
(1-1808)



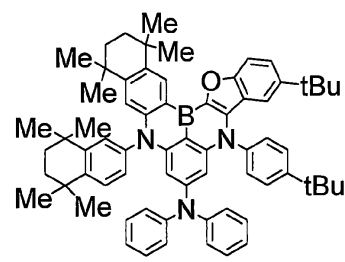
(1-1809)



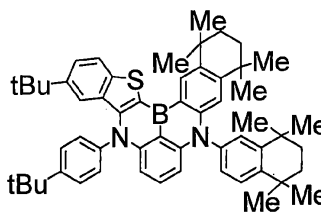
(1-1810)



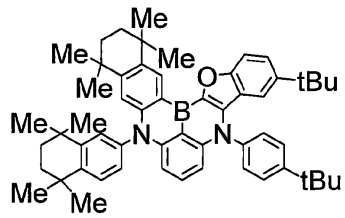
(1-1811)



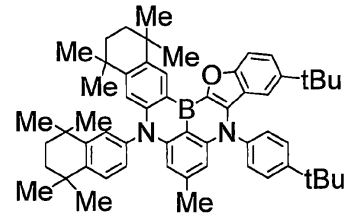
(1-1812)



(1-1813)



(1-1814)



(1-1815)

【 0 1 9 0】

10

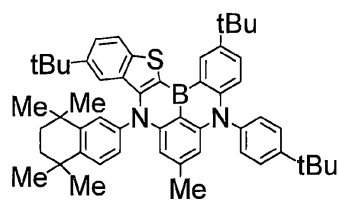
20

30

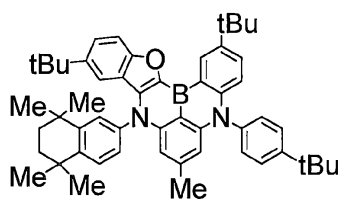
40

50

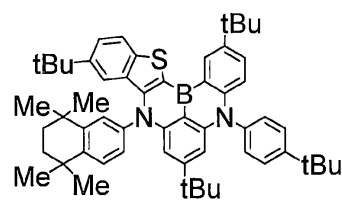
【化 1 0 5】



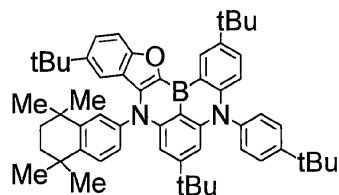
(1-1821)



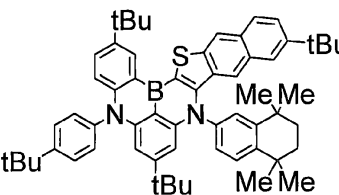
(1-1822)



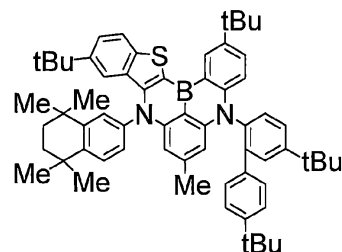
(1-1823)



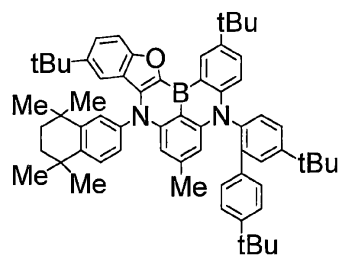
(1-1824)



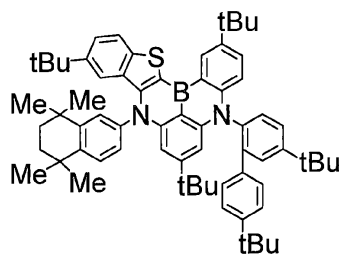
(1-1825)



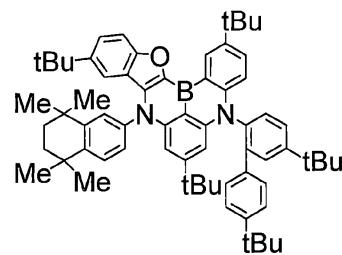
(1-1826)



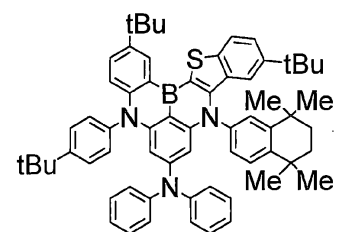
(1-1827)



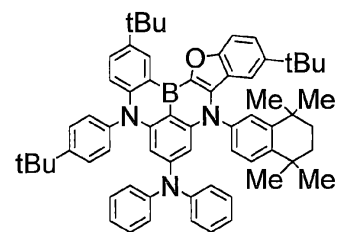
(1-1828)



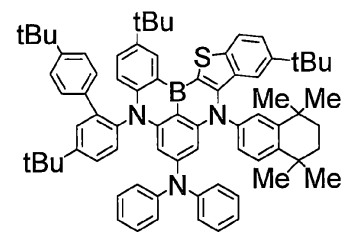
(1-1829)



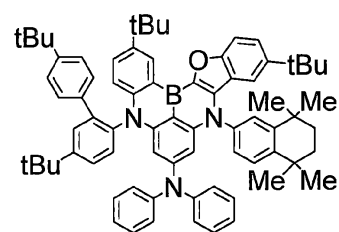
(1-1830)



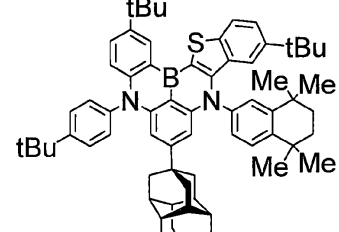
(1-1831)



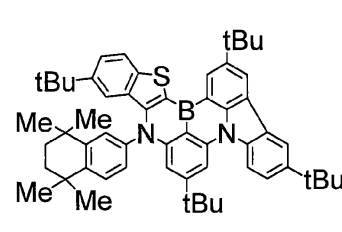
(1-1832)



(1-1833)



(1-1834)



(1-1835)

【 0 1 9 1】

10

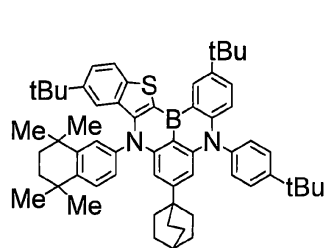
20

30

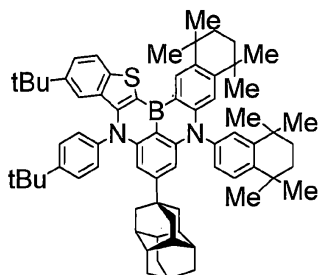
40

50

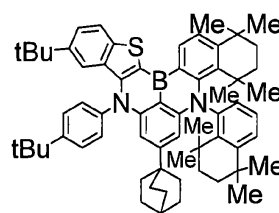
【化 1 0 6】



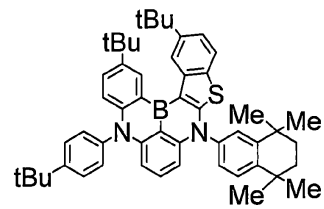
(1-1841)



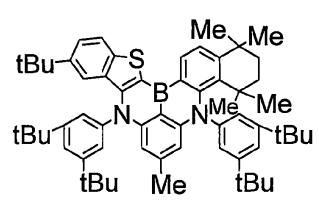
(1-1842)



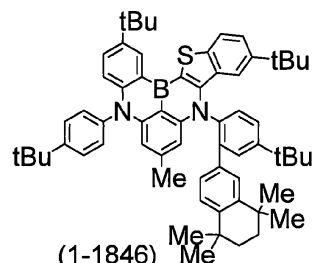
(1-1843)



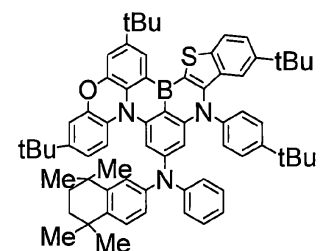
(1-1844)



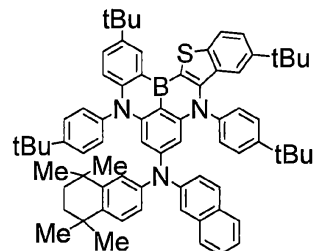
(1-1845)



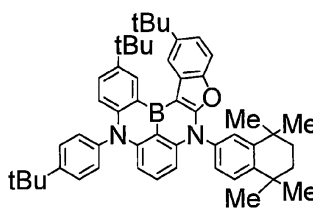
(1-1846)



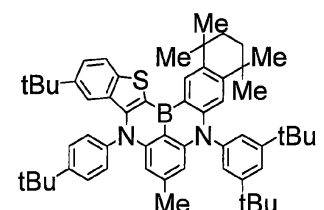
(1-1847)



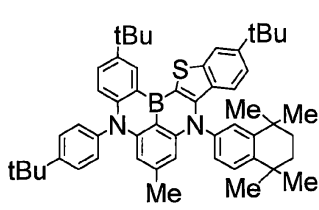
(1-1848)



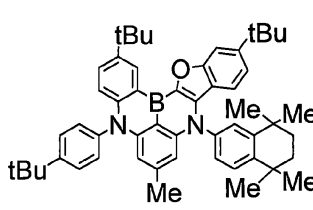
(1-1849)



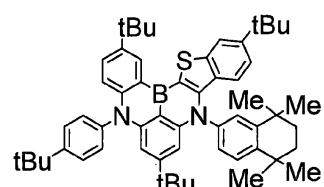
(1-1850)



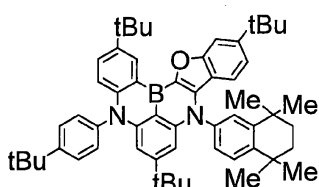
(1-1851)



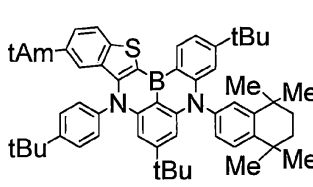
(1-1852)



(1-1853)



(1-1854)



(1-1855)

【 0 1 9 2】

10

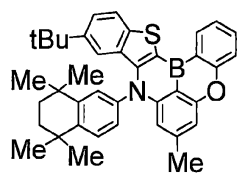
20

30

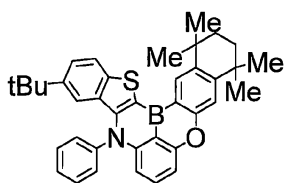
40

50

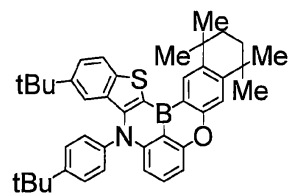
【化 1 0 7】



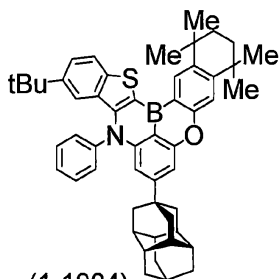
(1-1901)



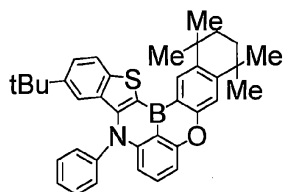
(1-1902)



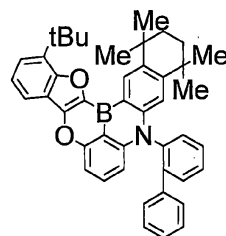
(1-1903)



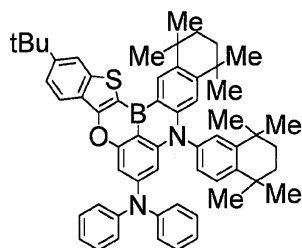
(1-1904)



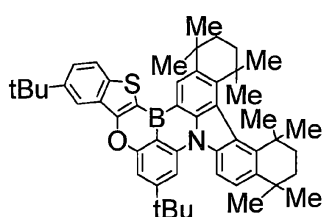
(1-1905)



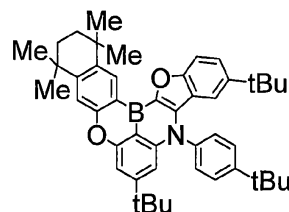
(1-1906)



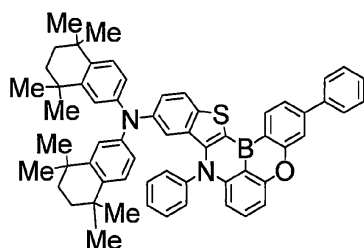
(1-1907)



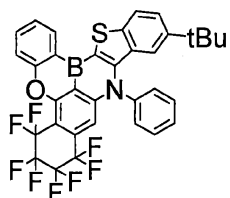
(1-1908)



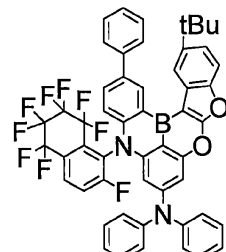
(1-1909)



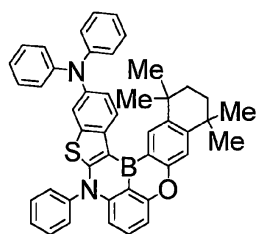
(1-1910)



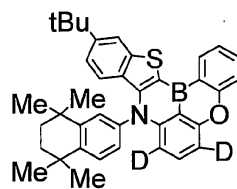
(1-1911)



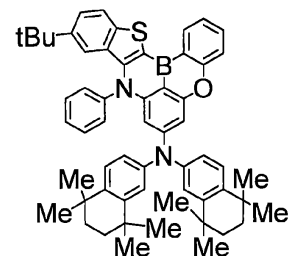
(1-1912)



(1-1913)



(1-1914)



(1-1915)

【 0 1 9 3】

10

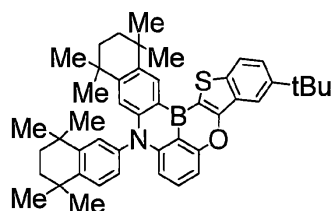
20

30

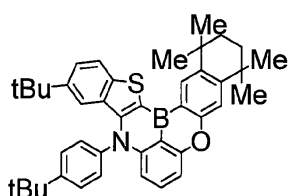
40

50

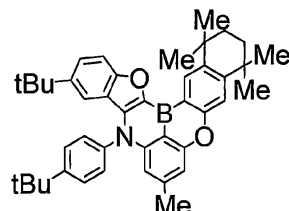
【化 1 0 8】



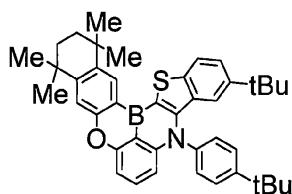
(1-1921)



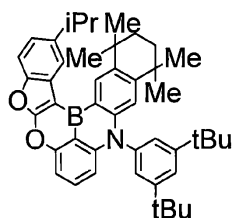
(1-1922)



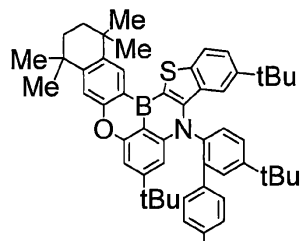
(1-1933)



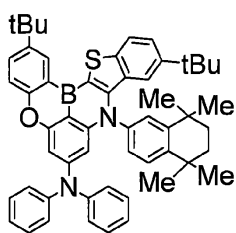
(1-1924)



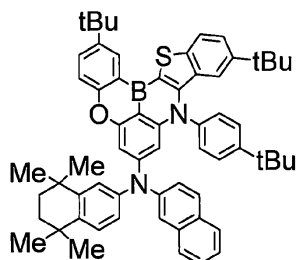
(1-1925)



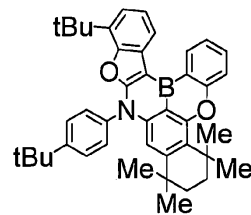
(1-1926)



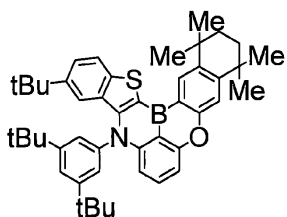
(1-1927)



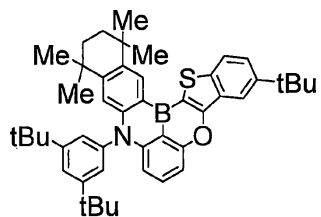
(1-1928)



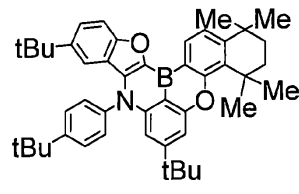
(1-1929)



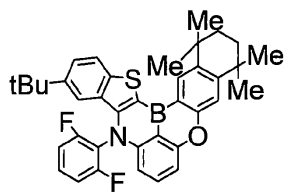
(1-1930)



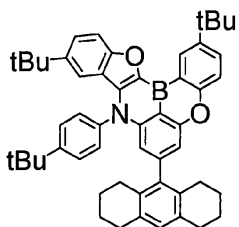
(1-1931)



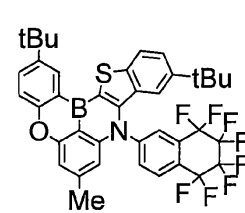
(1-1932)



(1-1933)



(1-1934)



(1-1935)

【 0 1 9 4】

10

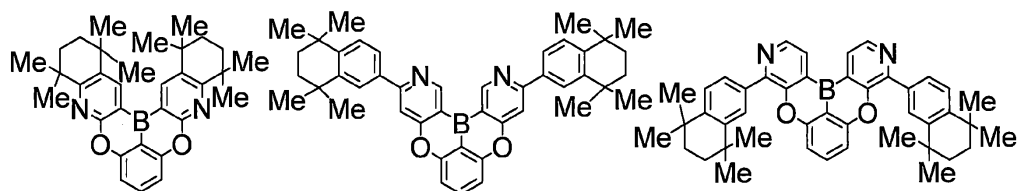
20

30

40

50

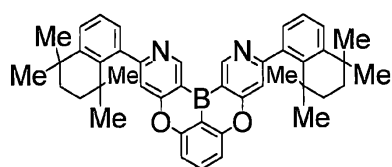
【化 1 0 9】



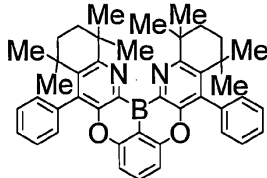
(1-1941)

(1-1942)

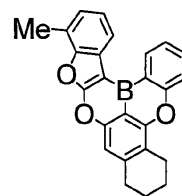
(1-1943)



(1-1944)

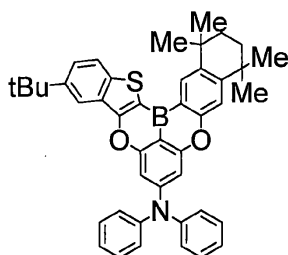


(1-1945)

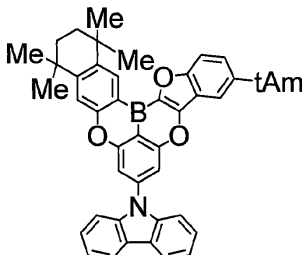


(1-1946)

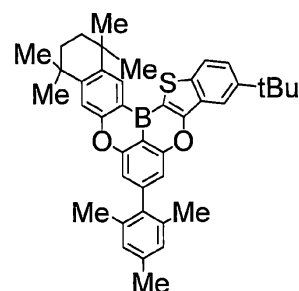
10



(1-1947)

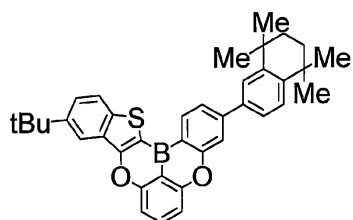


(1-1948)

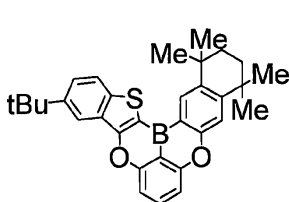


(1-1949)

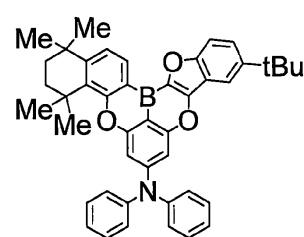
20



(1-1950)

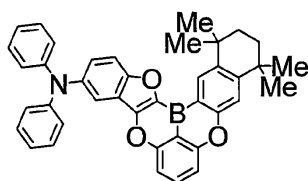


(1-1951)

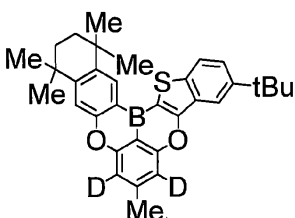


(1-1952)

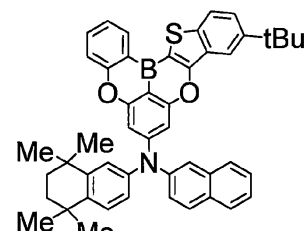
30



(1-1953)



(1-1954)



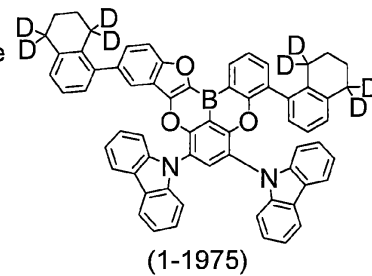
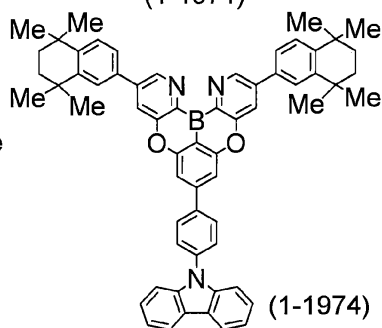
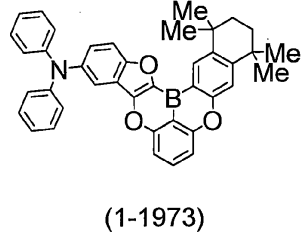
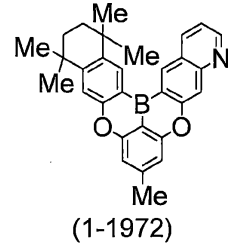
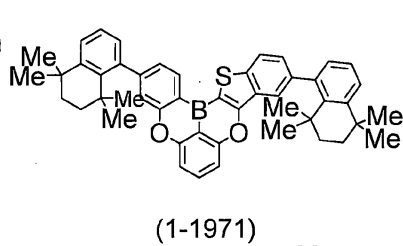
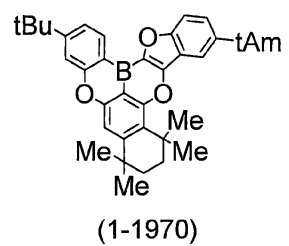
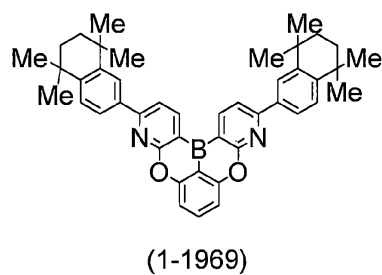
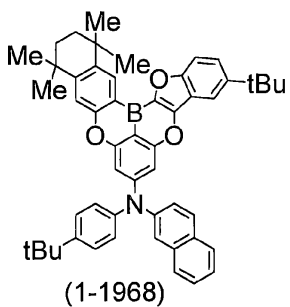
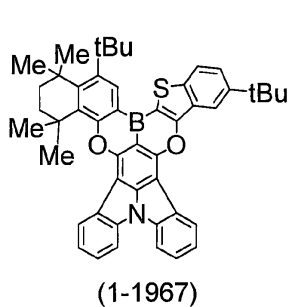
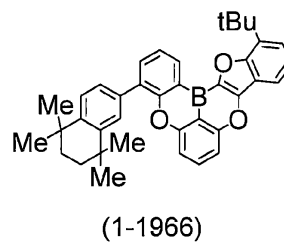
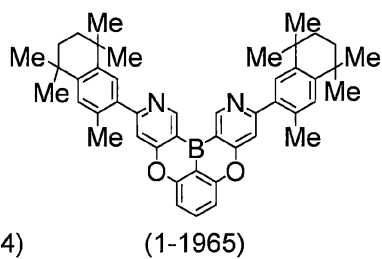
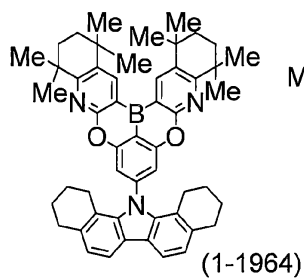
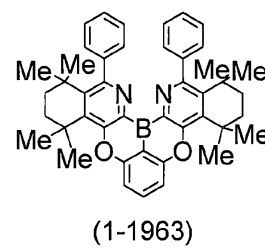
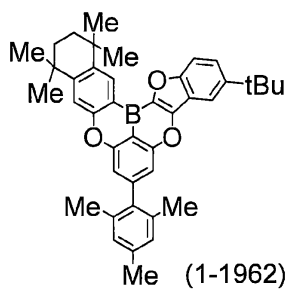
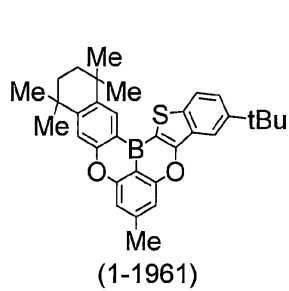
(1-1955)

40

【 0 1 9 5】

50

【化 1 1 0】



【 0 1 9 6】

10

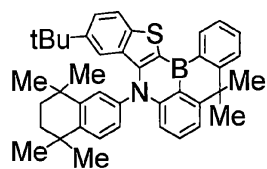
20

30

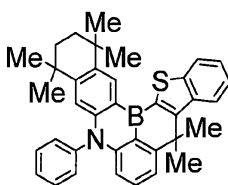
40

50

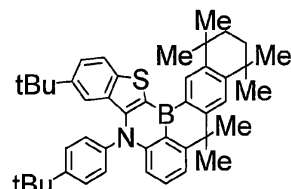
【化 1 1 1】



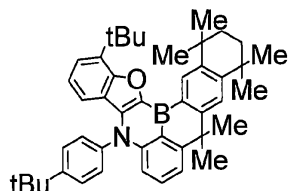
(1-2001)



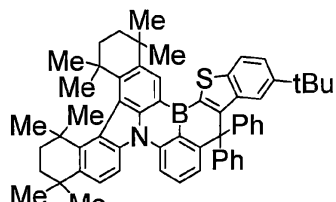
(1-2002)



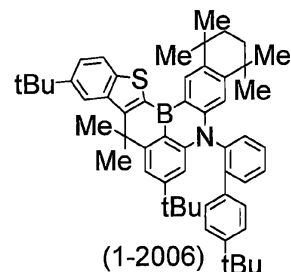
(1-2003)



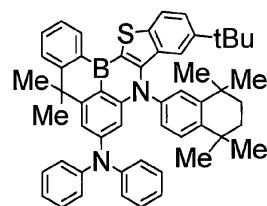
(1-2004)



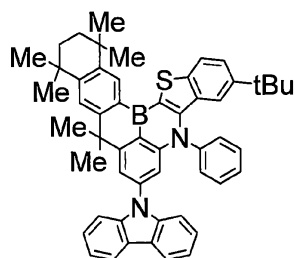
(1-2005)



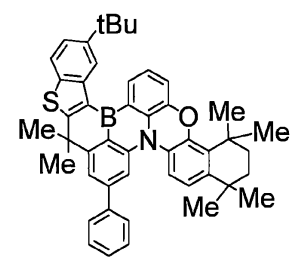
(1-2006)



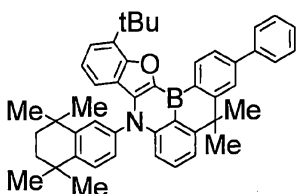
(1-2007)



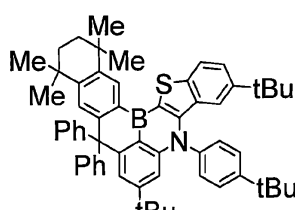
(1-2008)



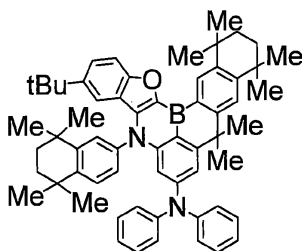
(1-2009)



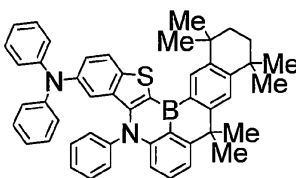
(1-2010)



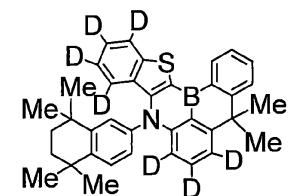
(1-2011)



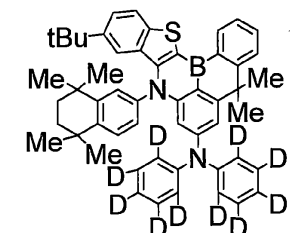
(1-2012)



(1-2013)



(1-2014)



(1-2015)

【 0 1 9 7 】

10

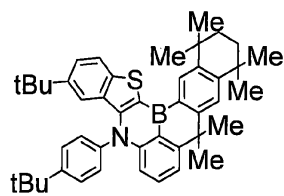
20

30

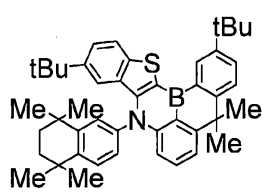
40

50

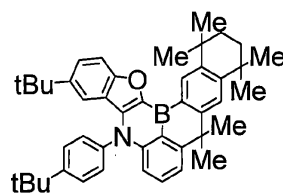
【化 1 1 2】



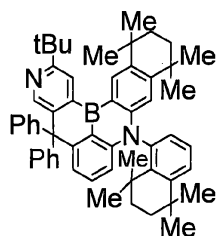
(1-2031)



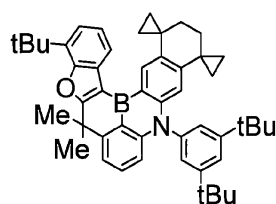
(1-2032)



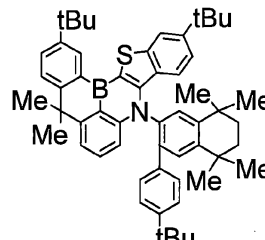
(1-2033)



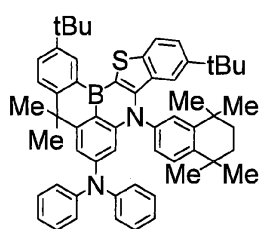
(1-2034)



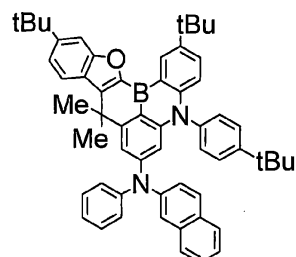
(1-2035)



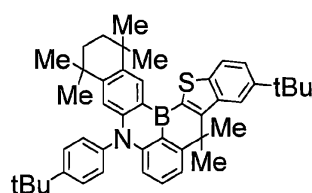
(1-2036)



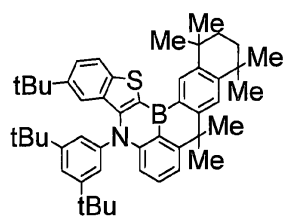
(1-2037)



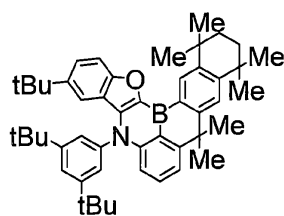
(1-2038)



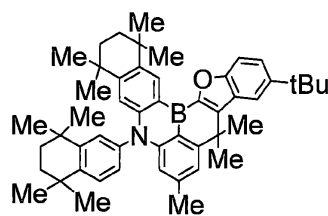
(1-2039)



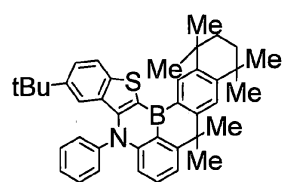
(1-2040)



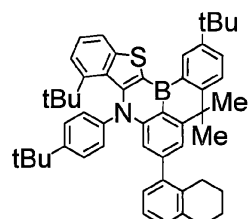
(1-2041)



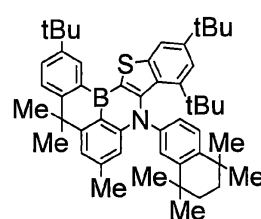
(1-2042)



(1-2043)



(1-2044)



(1-2045)

【 0 1 9 8 】

10

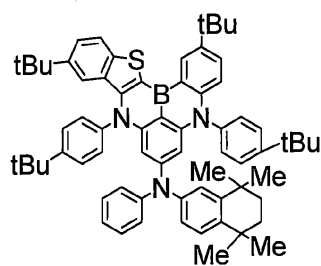
20

30

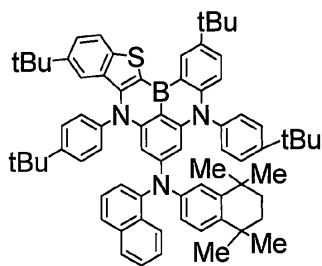
40

50

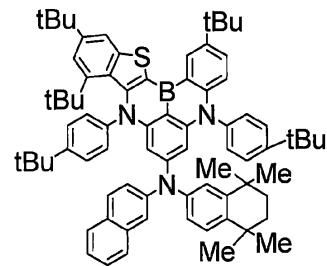
【化 1 1 3】



(1-2101)

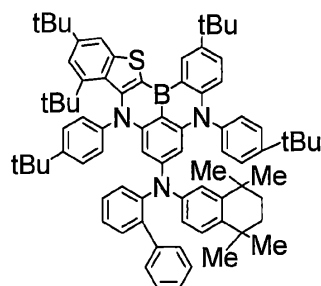


(1-2102)

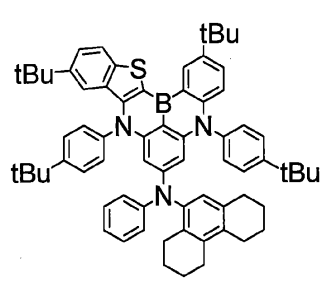


(1-2103)

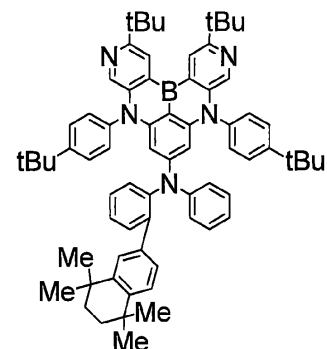
10



(1-2104)

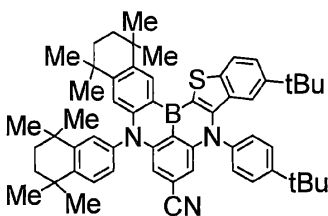


(1-2105)

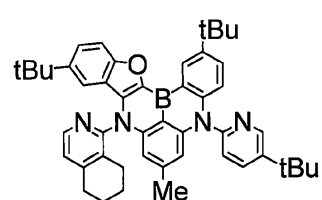


(1-2106)

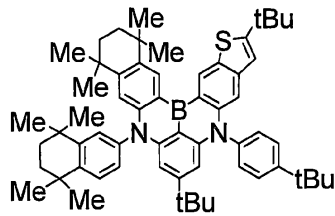
20



(1-2107)

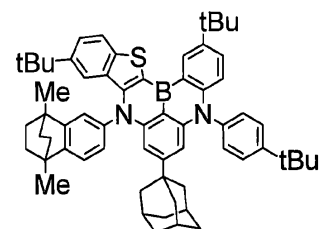


(1-2108)

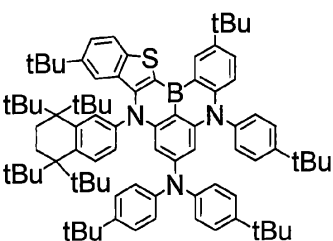


(1-2109)

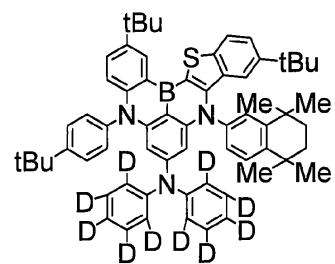
30



(1-2110)



(1-2111)

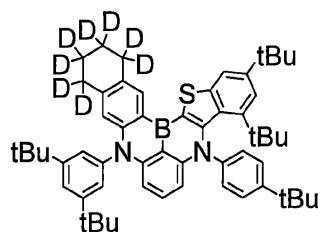


(1-2112)

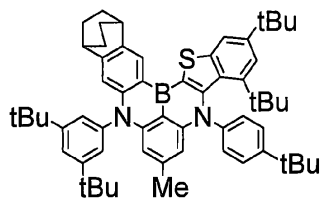
40

【 0 1 9 9 】

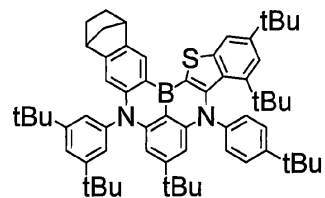
【化 1 1 4】



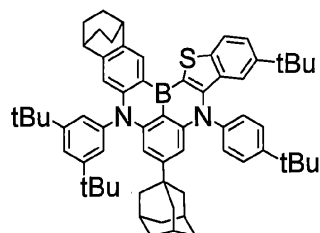
(1-2151)



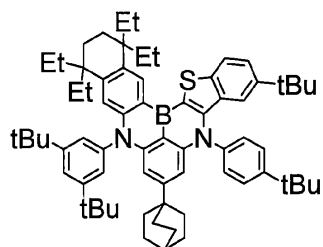
(1-2152)



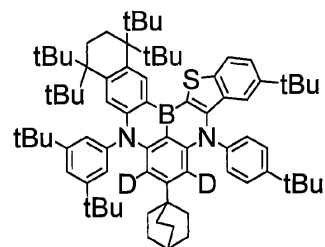
(1-2153)



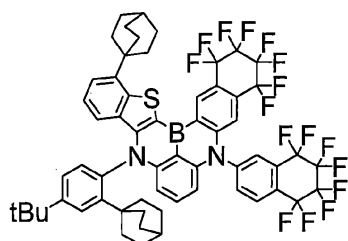
(1-2154)



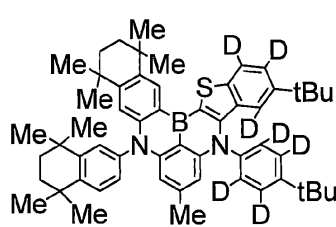
(1-2155)



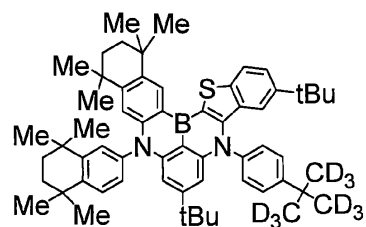
(1-2156)



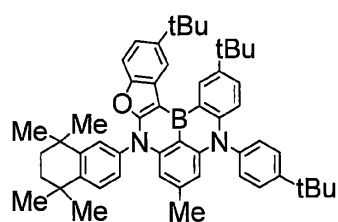
(1-2157)



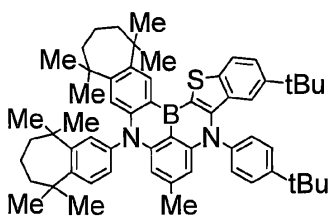
(1-2158)



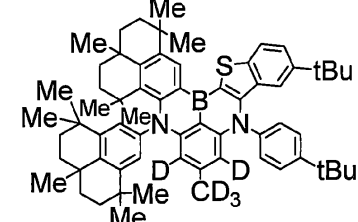
(1-2159)



(1-2160)



(1-2161)



(1-2162)

【 0 2 0 0】

10

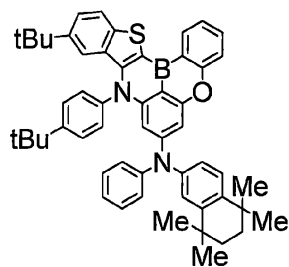
20

30

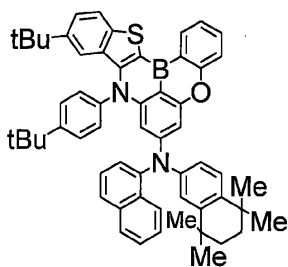
40

50

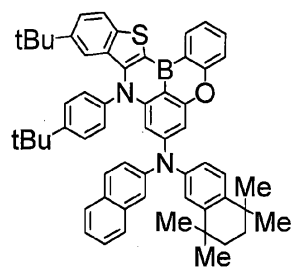
【化 1 1 5】



(1-2201)

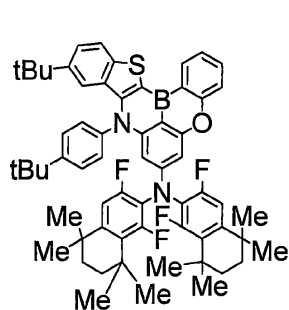


(1-2202)

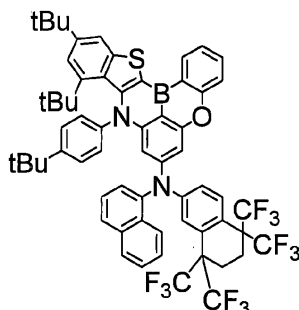


(1-2203)

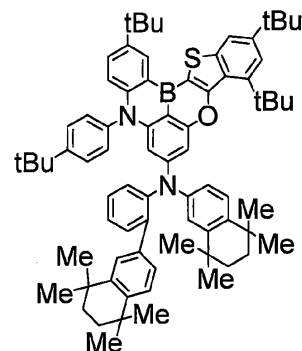
10



(1-2204)

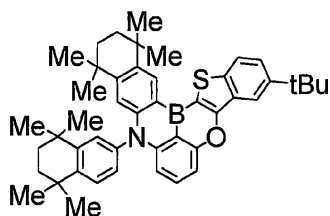


(1-2205)

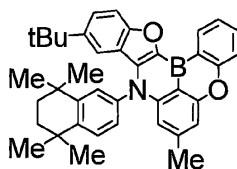


(1-2206)

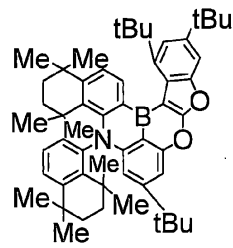
20



(1-2207)

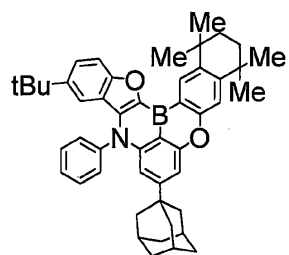


(1-2208)

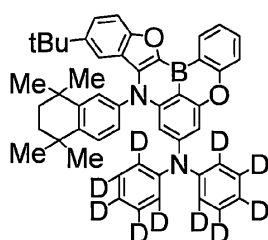


(1-2209)

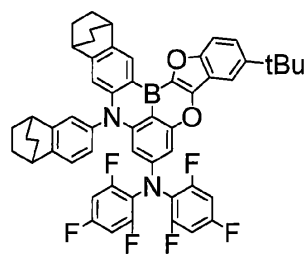
30



(1-2210)



(1-2211)



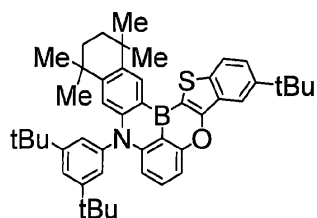
(1-2212)

40

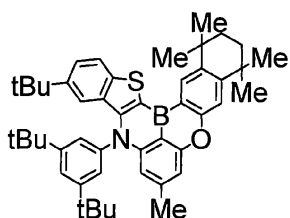
【 0 2 0 1】

50

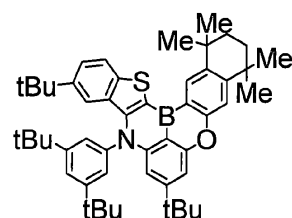
【化 1 1 6】



(1-2231)

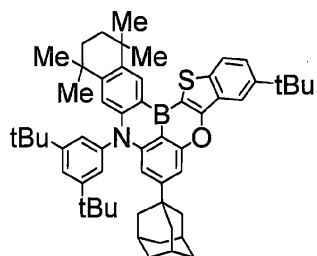


(1-2232)

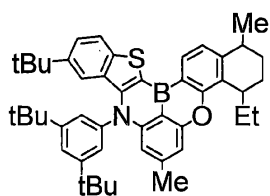


(1-2233)

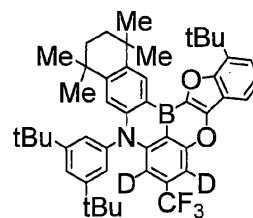
10



(1-2234)

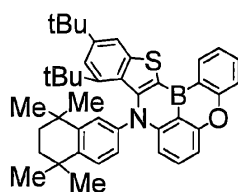


(1-2235)

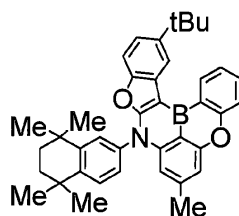


(1-2236)

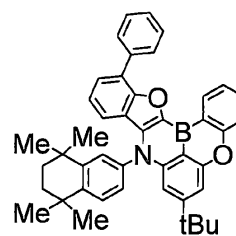
20



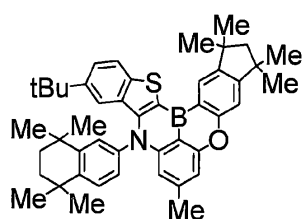
(1-2237)



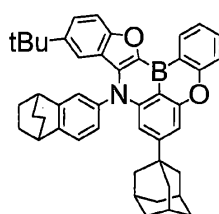
(1-2238)



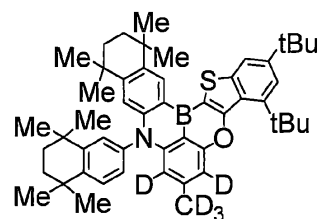
(1-2239)



(1-2240)



(1-2241)



(1-2242)

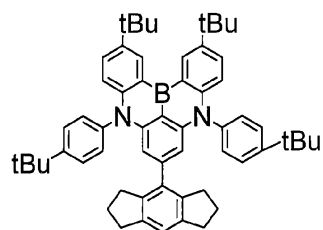
30

【 0 2 0 2】

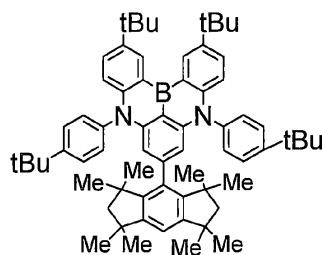
40

50

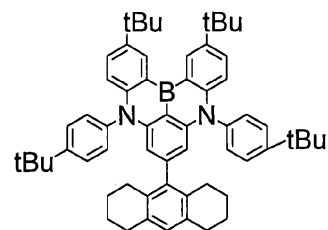
【化 1 1 7】



(1-2301)

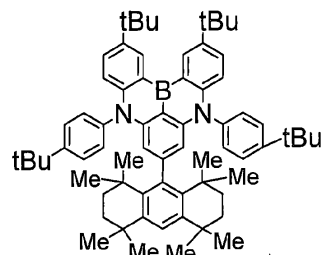


(1-2302)

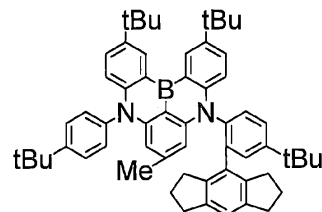


(1-2303)

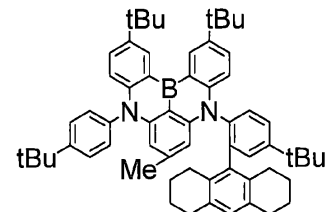
10



(1-2304)

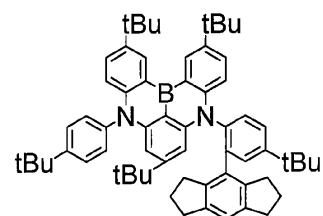


(1-2305)

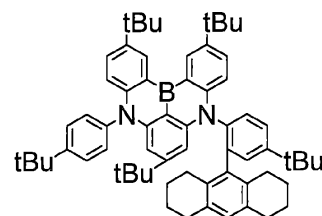


(1-2306)

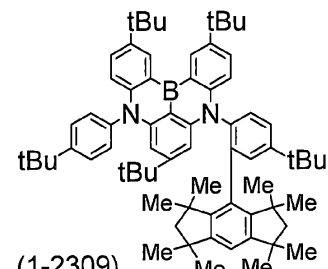
20



(1-2307)

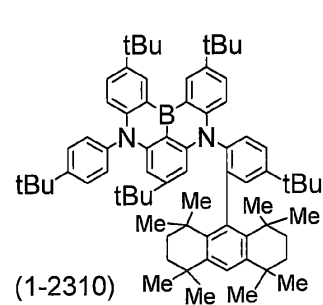


(1-2308)

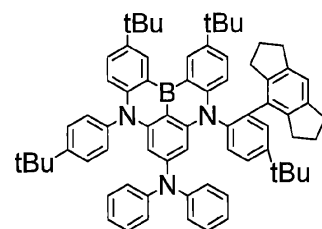


(1-2309)

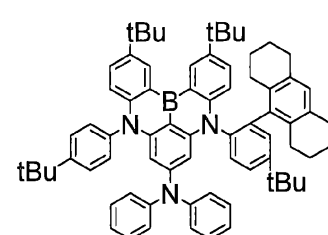
30



(1-2310)



(1-2311)



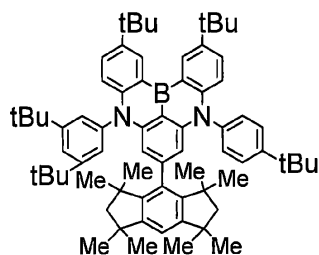
(1-2312)

【 0 2 0 3】

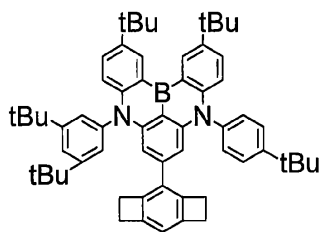
40

50

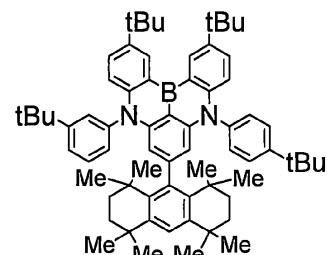
【化 1 1 8】



(1-2321)

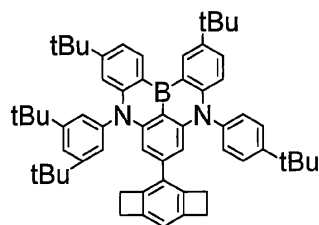


(1-2322)

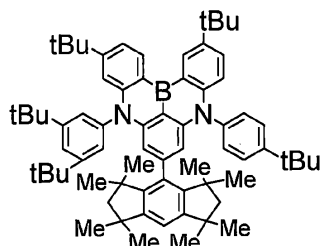


(1-2323)

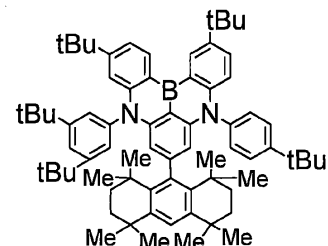
10



(1-2324)

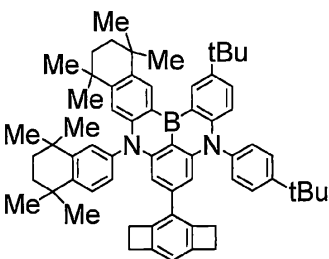


(1-2325)

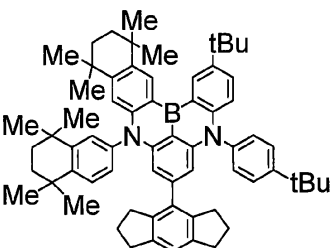


(1-2326)

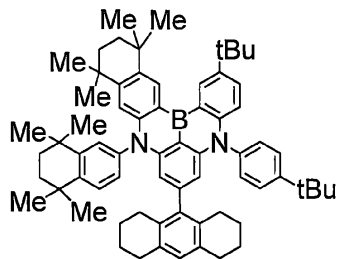
20



(1-2327)

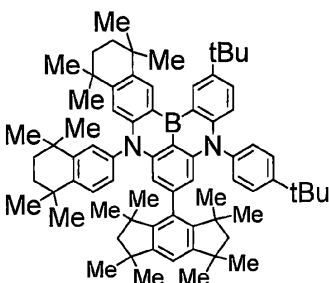


(1-2328)

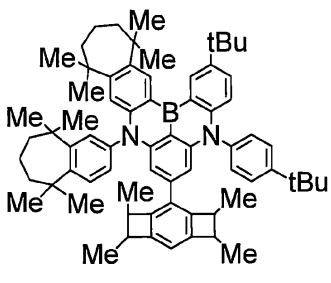


(1-2329)

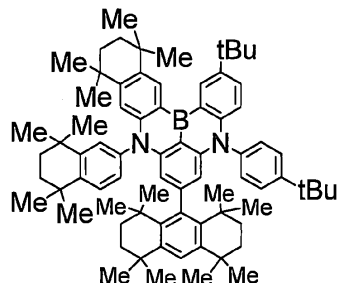
30



(1-2330)



(1-2331)



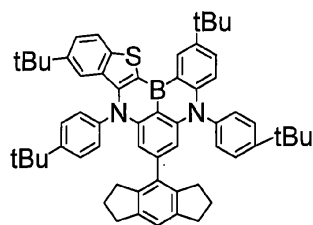
(1-2332)

40

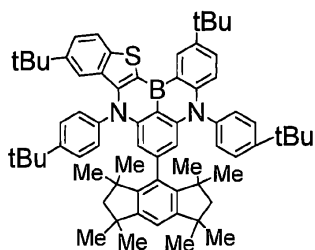
【 0 2 0 4】

50

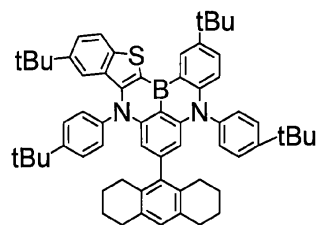
【化 1 1 9】



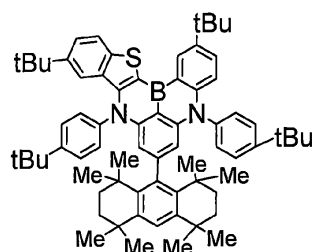
(1-2401)



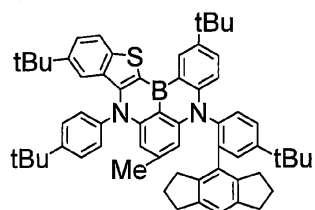
(1-2402)



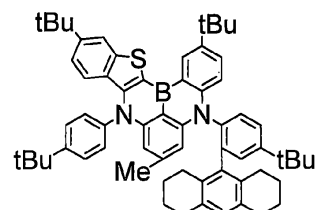
(1-2403)



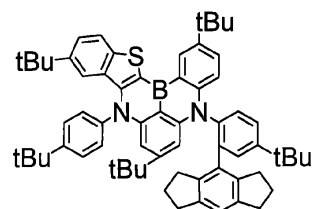
(1-2404)



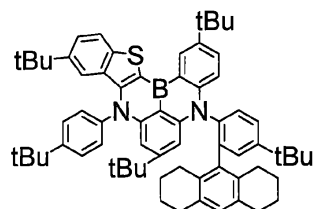
(1-2405)



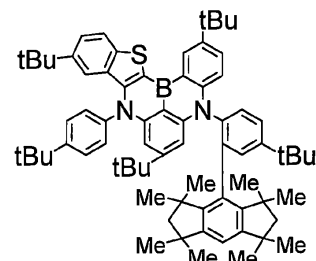
(1-2406)



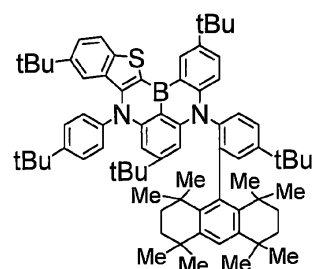
(1-2407)



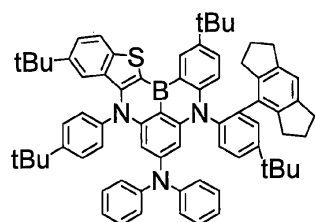
(1-2408)



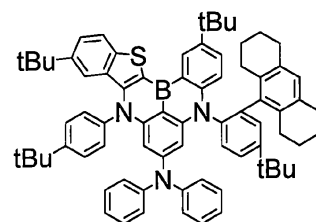
(1-2409)



(1-2410)



(1-2411)



(1-2412)

【 0 2 0 5】

10

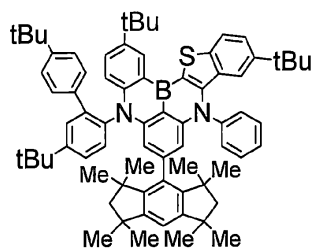
20

30

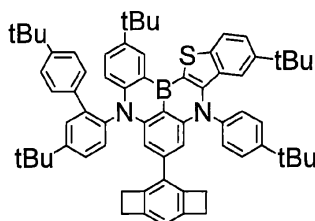
40

50

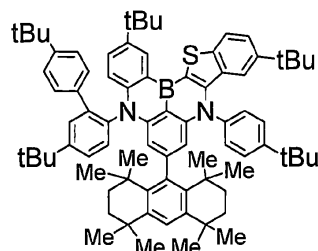
【化 1 2 0】



(1-2421)

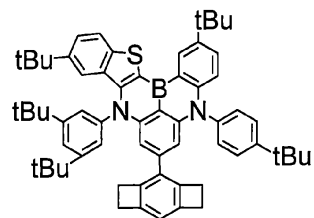


(1-2422)

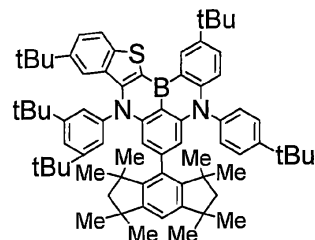


(1-2423)

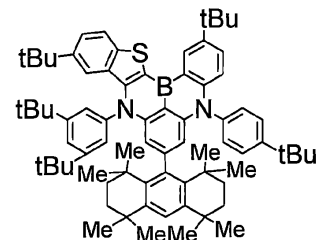
10



(1-2424)

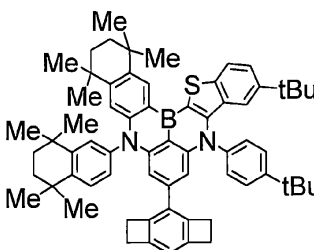


(1-2425)

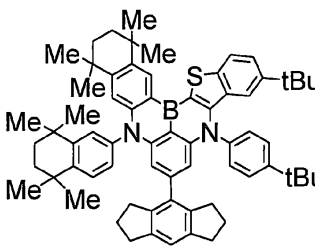


(1-2426)

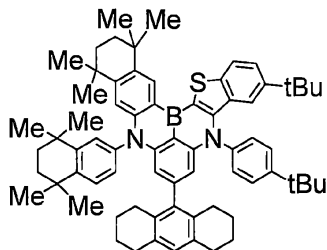
20



(1-2427)

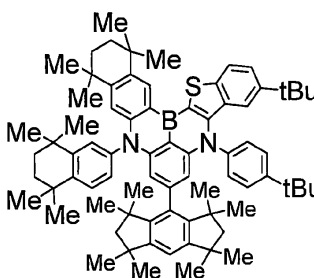


(1-2428)

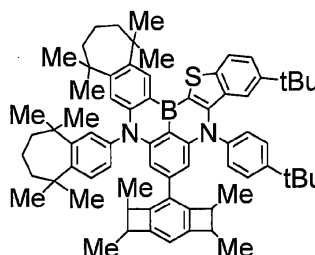


(1-2429)

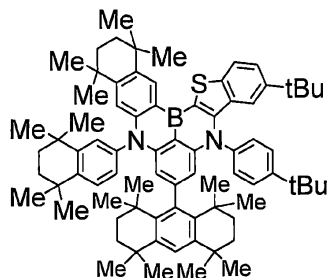
30



(1-2430)



(1-2431)



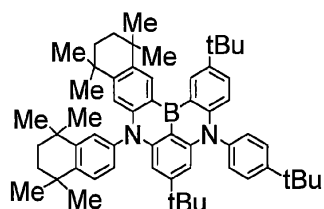
(1-2432)

40

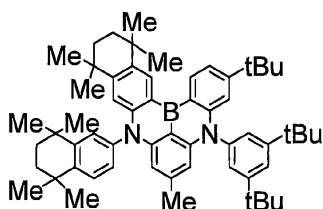
【 0 2 0 6】

50

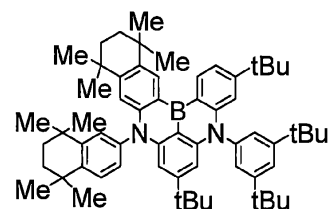
【化 1 2 1】



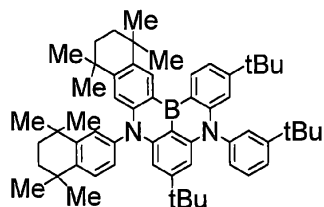
(1-2501)



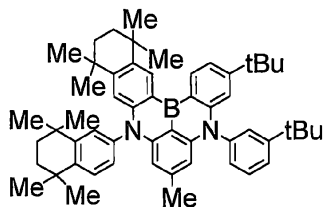
(1-2502)



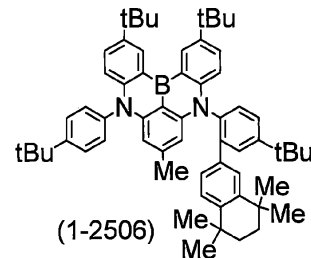
(1-2503)



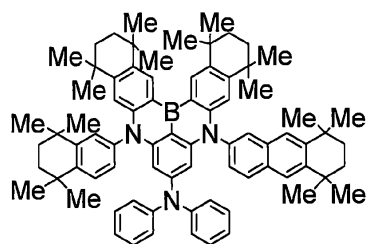
(1-2504)



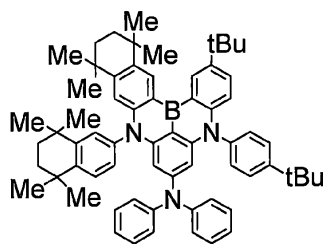
(1-2505)



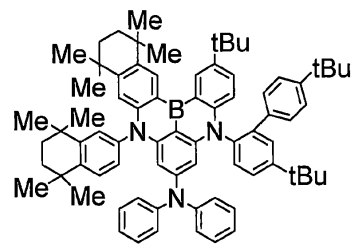
(1-2506)



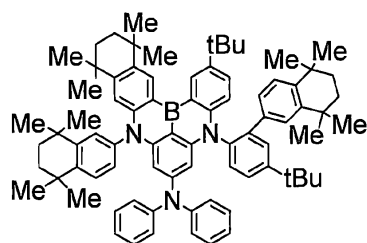
(1-2507)



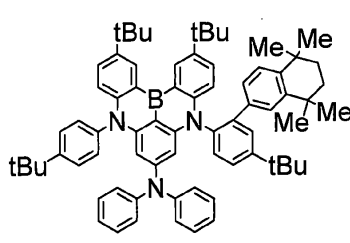
(1-2508)



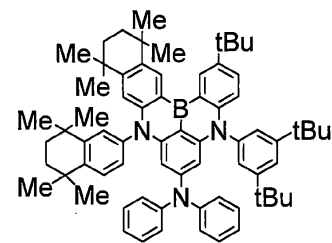
(1-2509)



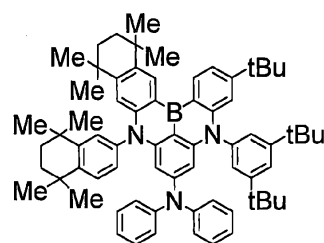
(1-2510)



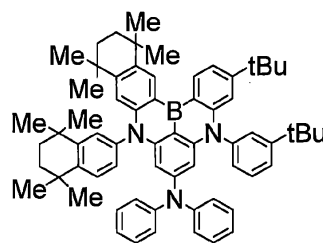
(1-2511)



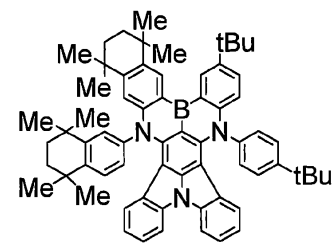
(1-2512)



(1-2513)



(1-2514)



(1-2515)

【 0 2 0 7 】

10

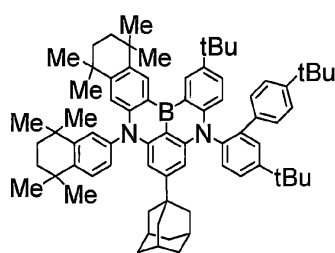
20

30

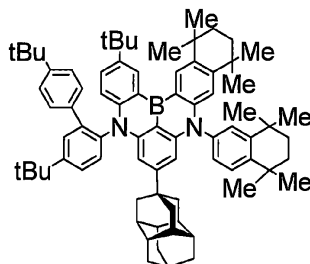
40

50

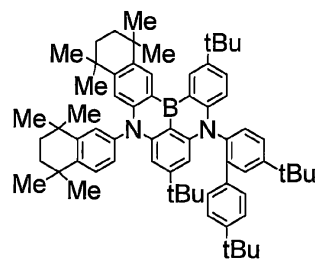
【化 1 2 2】



(1-2521)

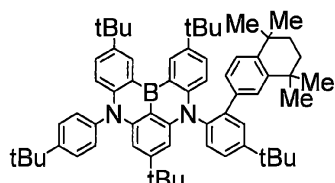


(1-2522)

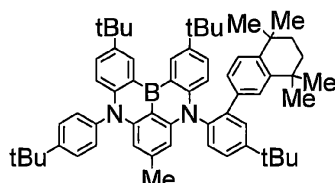


(1-2523)

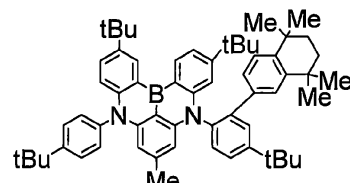
10



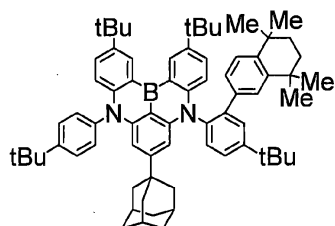
(1-2524)



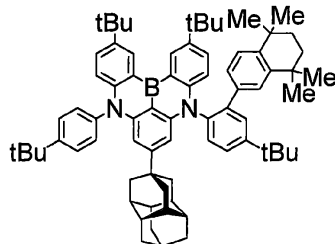
(1-2525)



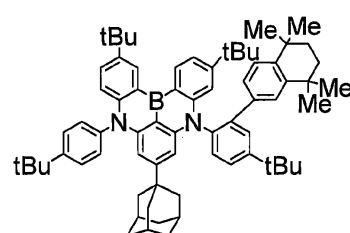
(1-2526)



(1-2527)

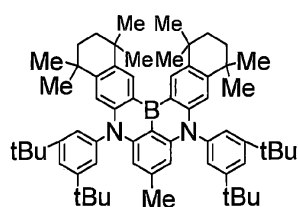


(1-2528)

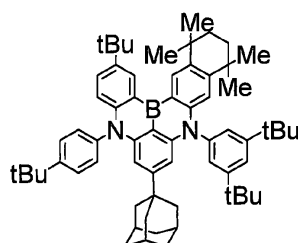


(1-2529)

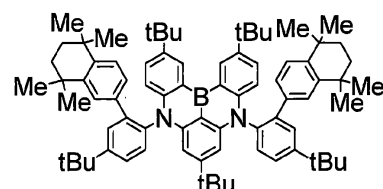
20



(1-2530)

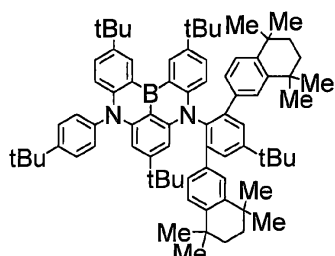


(1-2531)

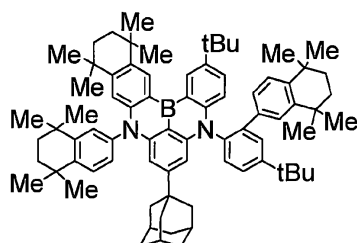


(1-2532)

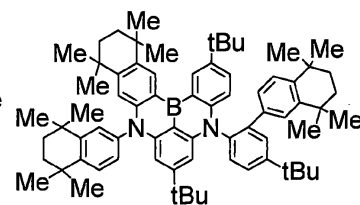
30



(1-2533)



(1-2534)



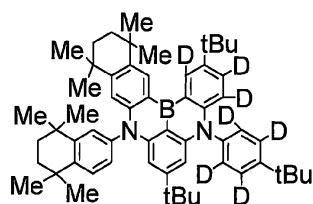
(1-2535)

40

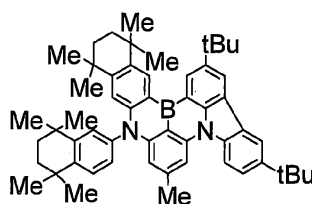
【 0 2 0 8 】

50

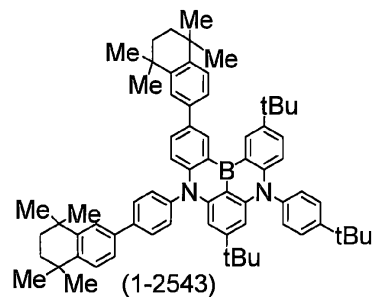
【化 1 2 3】



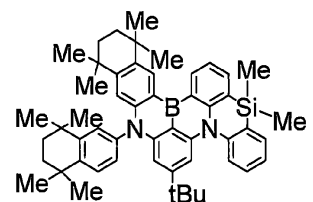
(1-2541)



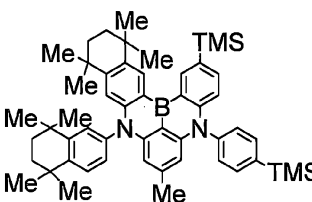
(1-2542)



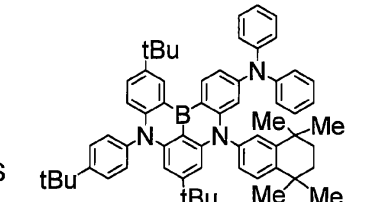
(1-2543)



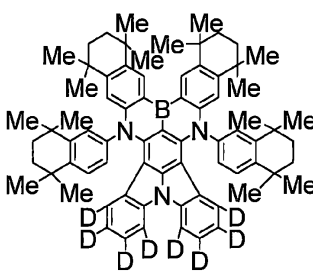
(1-2544)



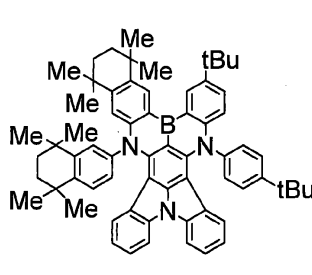
(1-2545)



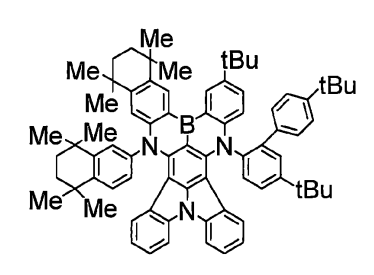
(1-2546)



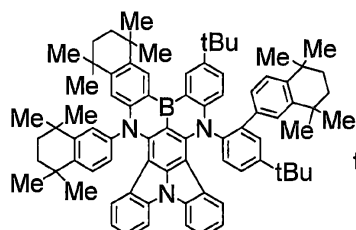
(1-2547)



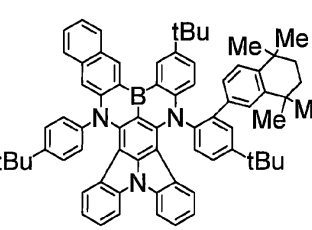
(1-2548)



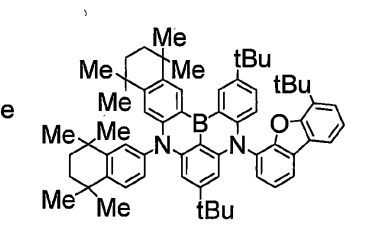
(1-2549)



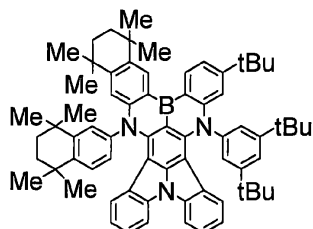
(1-2550)



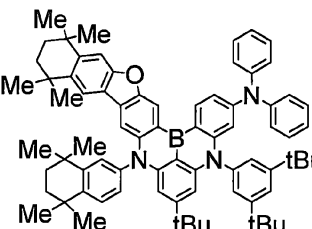
(1-2551)



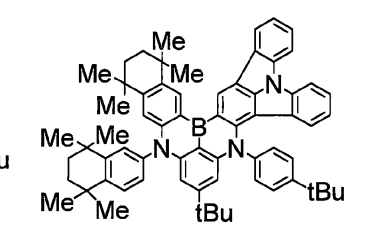
(1-2552)



(1-2553)



(1-2554)



(1-2555)

【 0 2 0 9 】

10

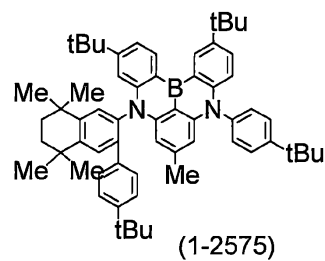
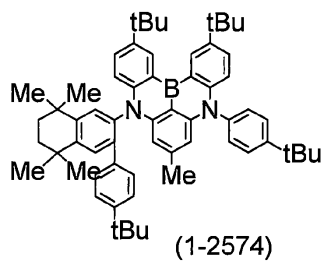
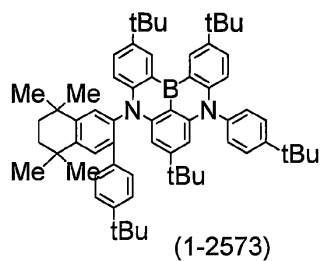
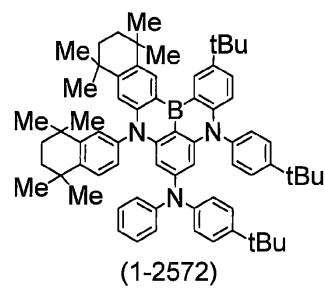
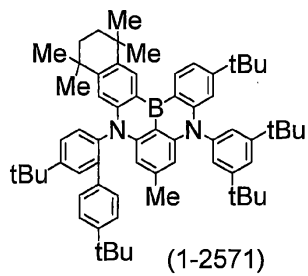
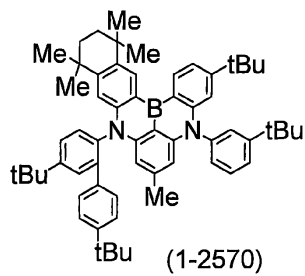
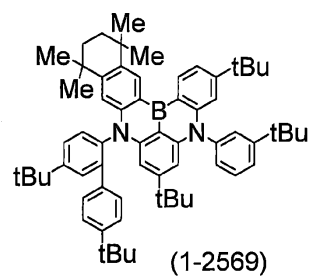
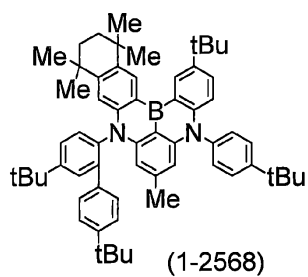
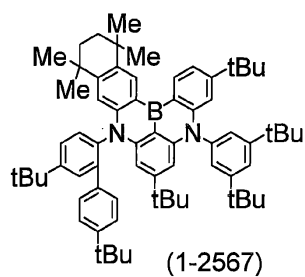
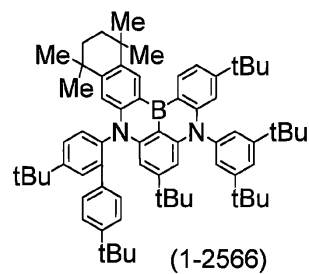
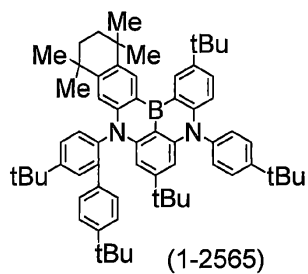
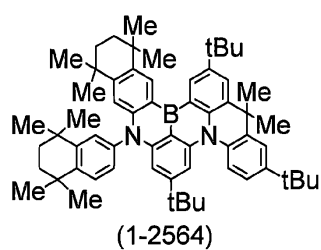
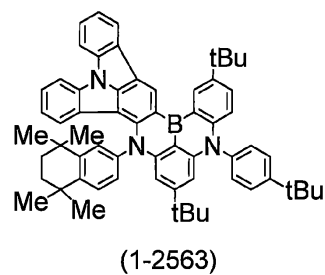
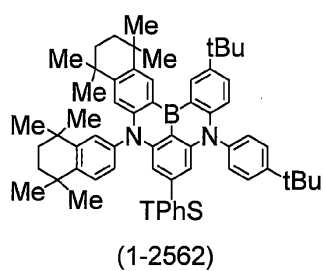
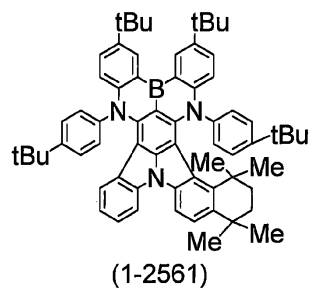
20

30

40

50

【化 1 2 4】



【 0 2 1 0 】

10

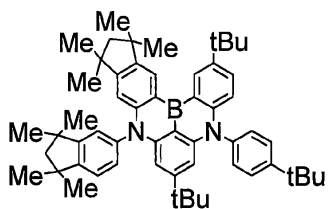
20

30

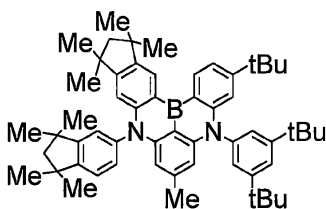
40

50

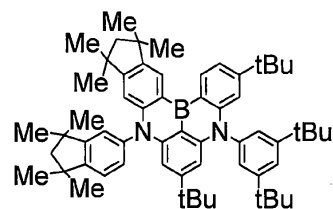
【化 1 2 5】



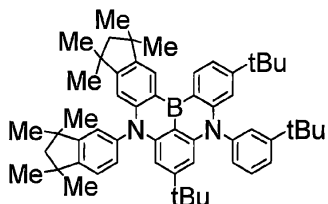
(1-2581)



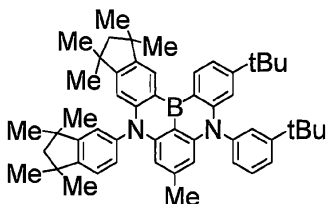
(1-2582)



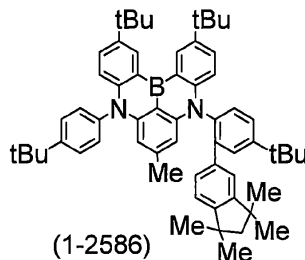
(1-2583)



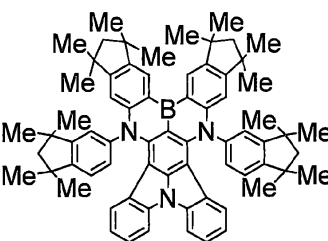
(1-2584)



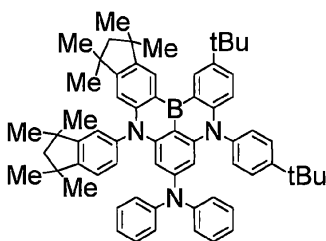
(1-2585)



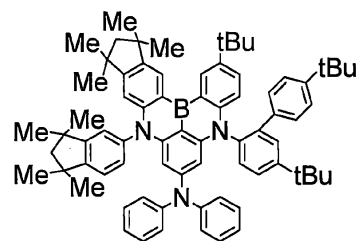
(1-2586)



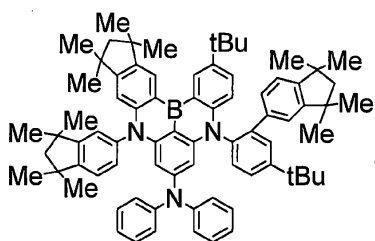
(1-2587)



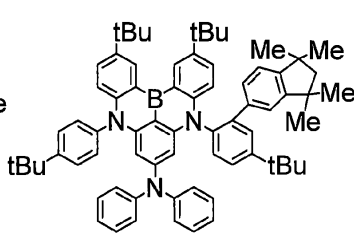
(1-2588)



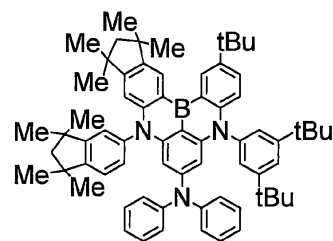
(1-2589)



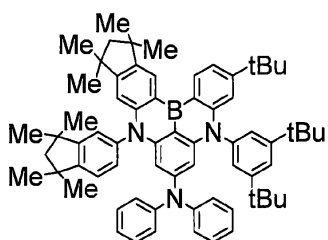
(1-2590)



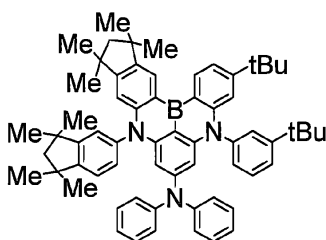
(1-2591)



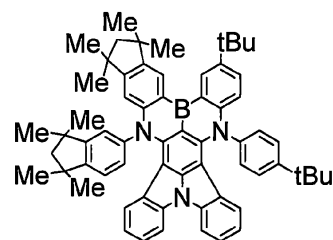
(1-2592)



(1-2593)



(1-2594)



(1-2595)

【 0 2 1 1】

10

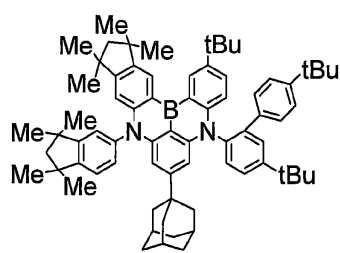
20

30

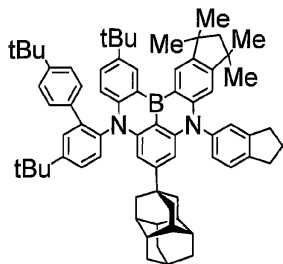
40

50

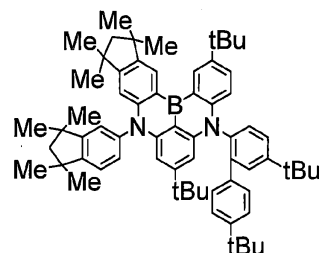
【化 1 2 6】



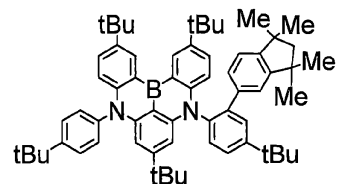
(1-2601)



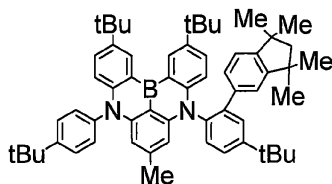
(1-2602)



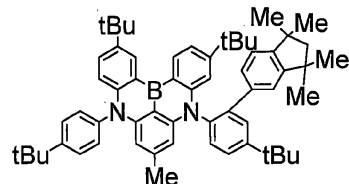
(1-2603)



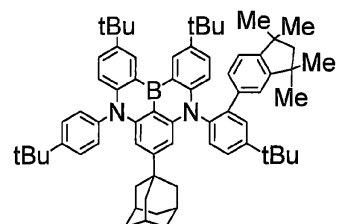
(1-2604)



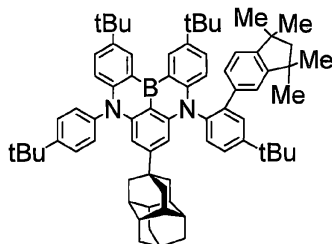
(1-2605)



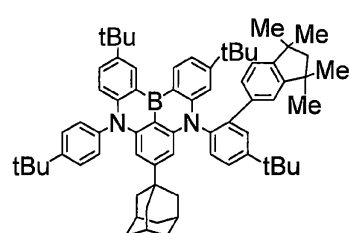
(1-2606)



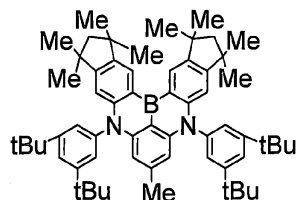
(1-2607)



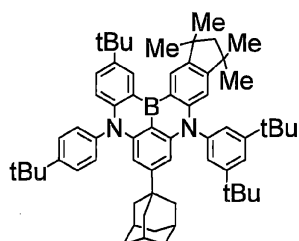
(1-2608)



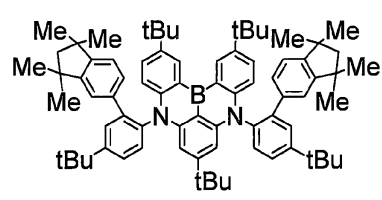
(1-2609)



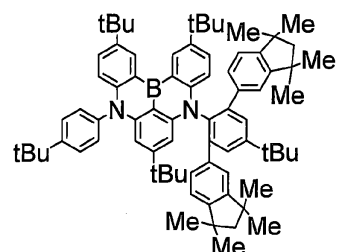
(1-2610)



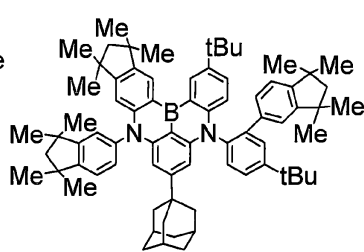
(1-2611)



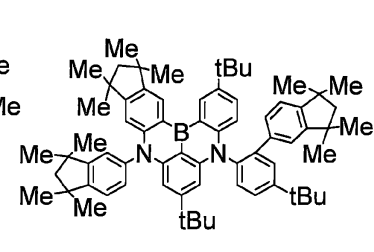
(1-2612)



(1-2613)



(1-2614)



(1-2615)

【 0 2 1 2】

10

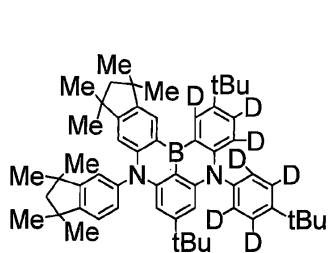
20

30

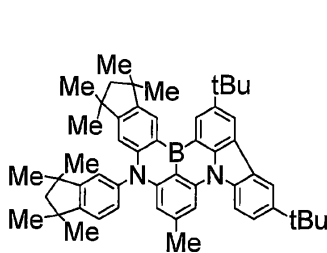
40

50

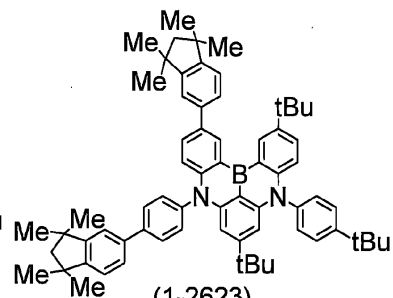
【化 1 2 7】



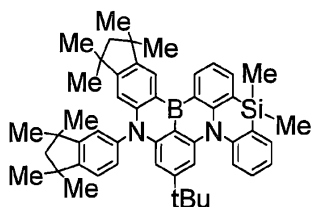
(1-2621)



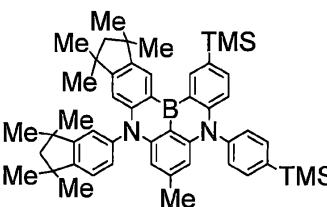
(1-2622)



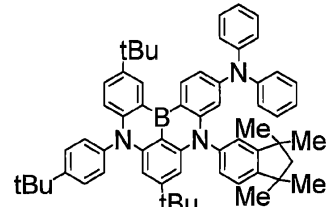
(1-2623)



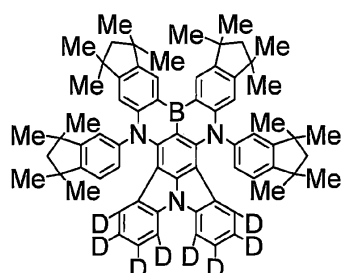
(1-2624)



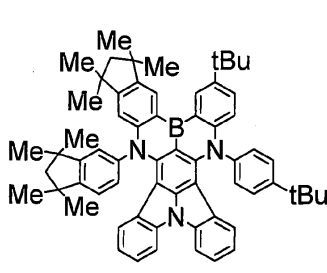
(1-2625)



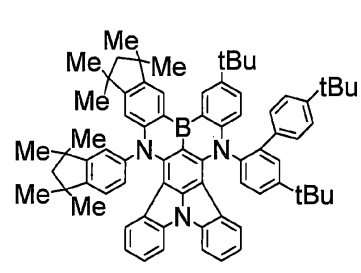
(1-2626)



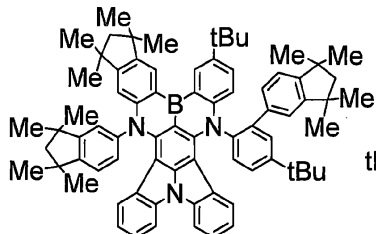
(1-2627)



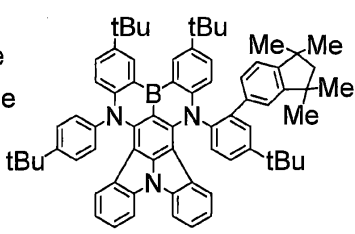
(1-2628)



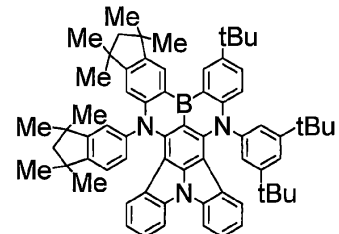
(1-2629)



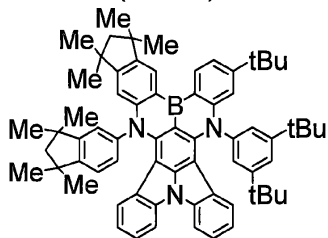
(1-2630)



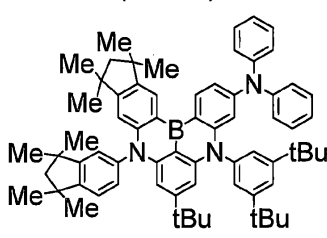
(1-2631)



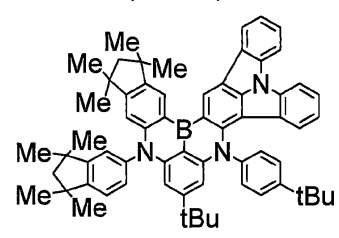
(1-2632)



(1-2633)



(1-2634)



(1-2635)

【 0 2 1 3 】

10

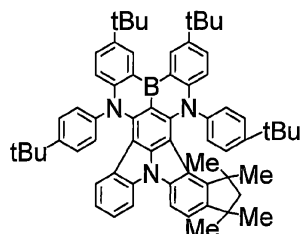
20

30

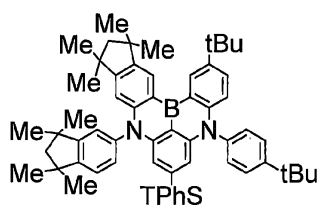
40

50

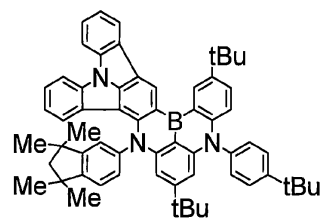
【化 1 2 8】



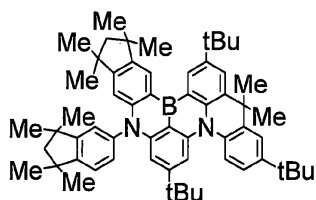
(1-2641)



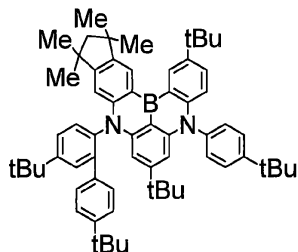
(1-2642)



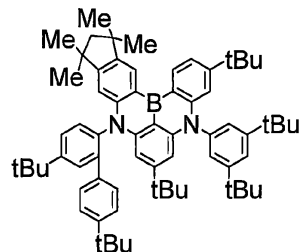
(1-2643)



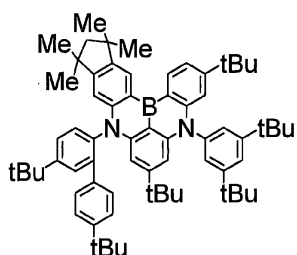
(1-2644)



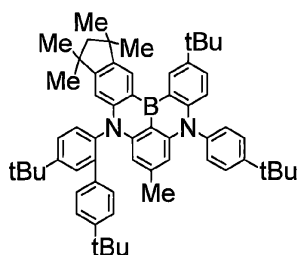
(1-2645)



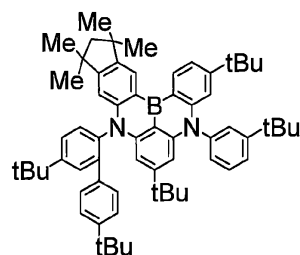
(1-2646)



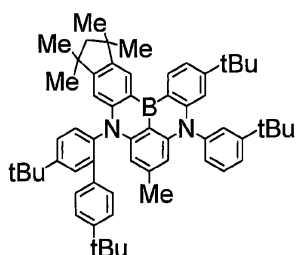
(1-2647)



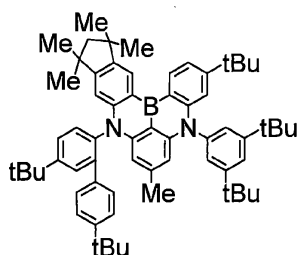
(1-2648)



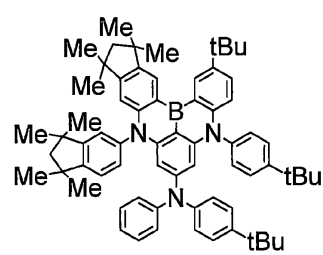
(1-2649)



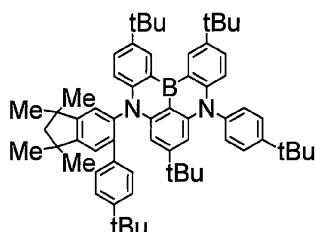
(1-2650)



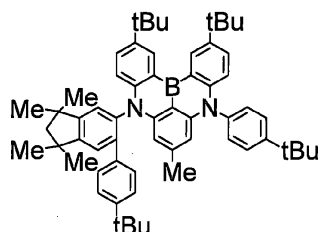
(1-2651)



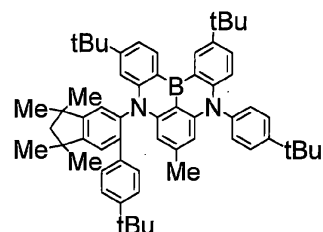
(1-2652)



(1-2653)



(1-2654)



(1-2655)

【 0 2 1 4】

10

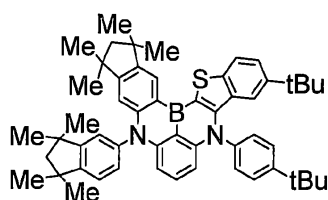
20

30

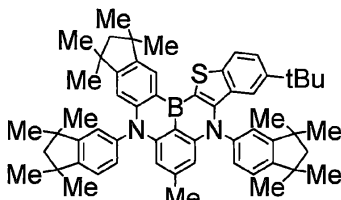
40

50

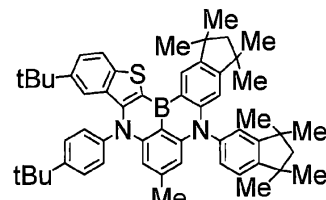
【化 1 2 9】



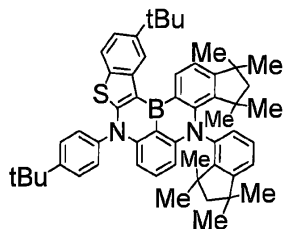
(1-2661)



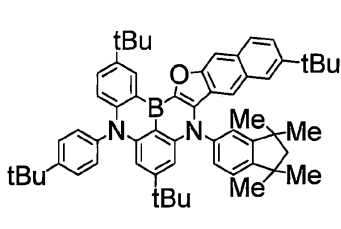
(1-2662)



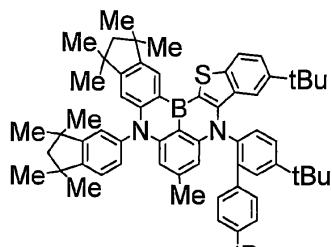
(1-2663)



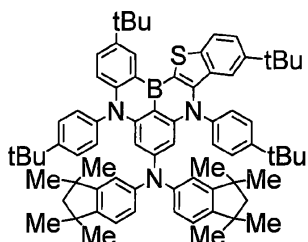
(1-2664)



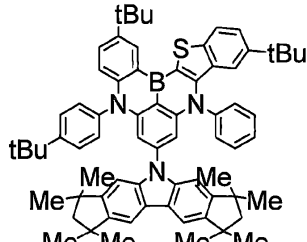
(1-2665)



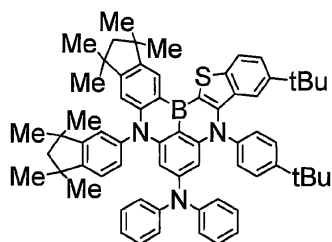
(1-2666)



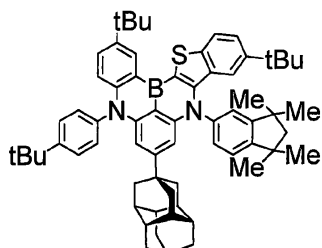
(1-2667)



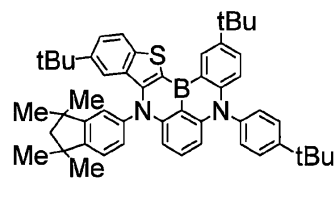
(1-2668)



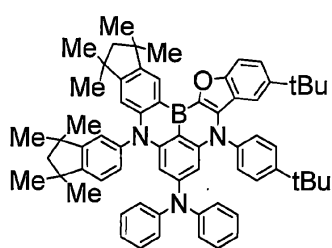
(1-2669)



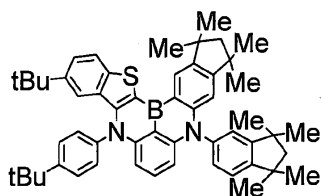
(1-2670)



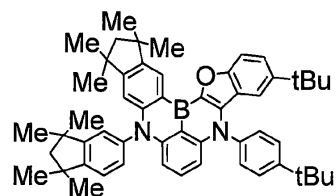
(1-2671)



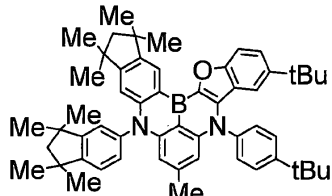
(1-2672)



(1-2673)



(1-2674)



(1-2675)

【 0 2 1 5】

10

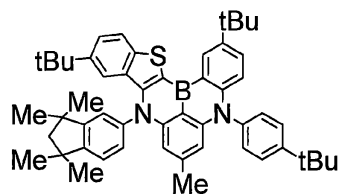
20

30

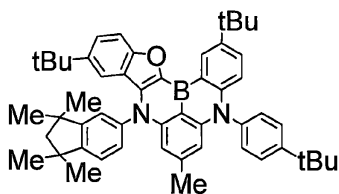
40

50

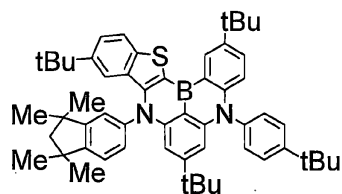
【化 1 3 0】



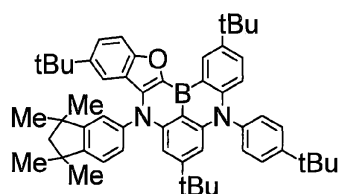
(1-2681)



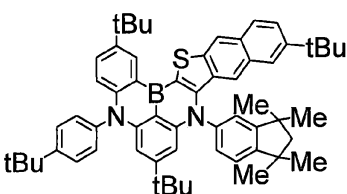
(1-2682)



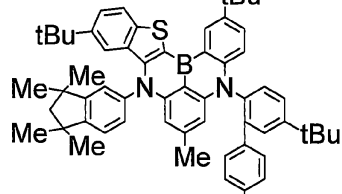
(1-2683)



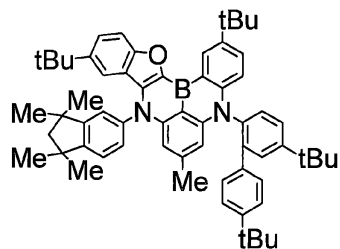
(1-2684)



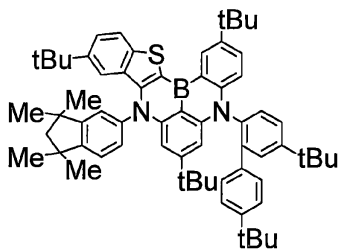
(1-2685)



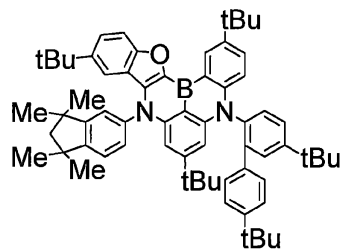
(1-2686)



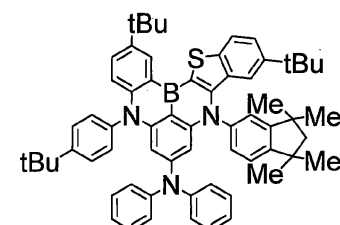
(1-2687)



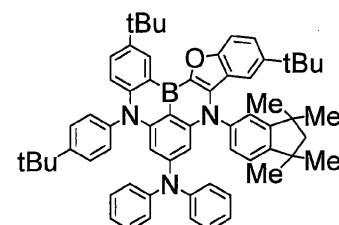
(1-2688)



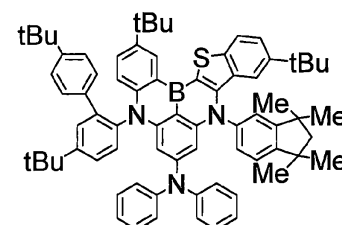
(1-2689)



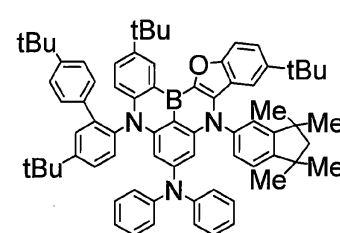
(1-2690)



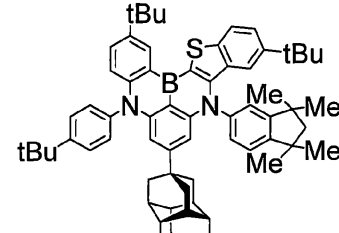
(1-2691)



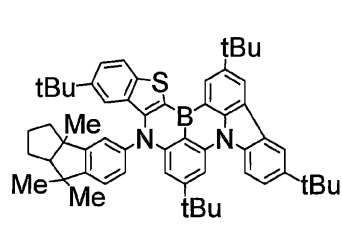
(1-2692)



(1-2693)



(1-2694)



(1-2695)

【 0 2 1 6 】

10

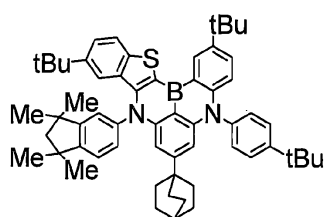
20

30

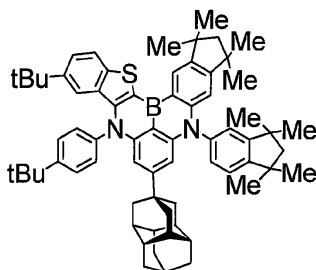
40

50

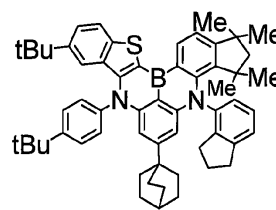
【化 1 3 1】



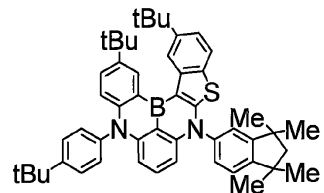
(1-2701)



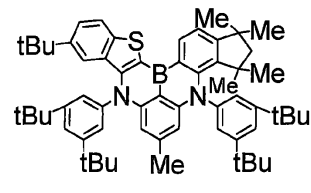
(1-2702)



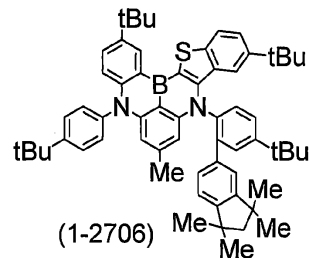
(1-2703)



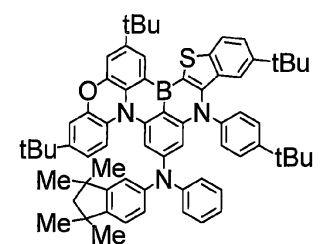
(1-2704)



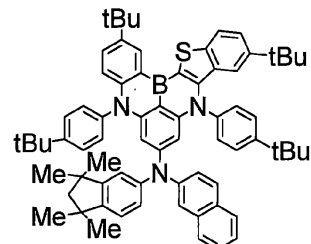
(1-2705)



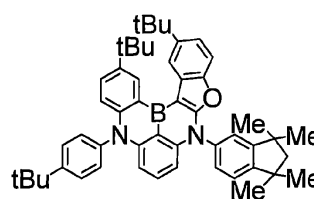
(1-2706)



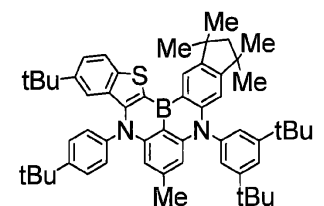
(1-2707)



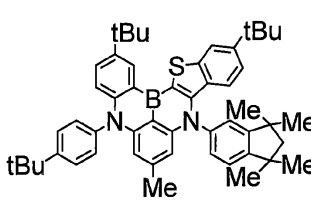
(1-2708)



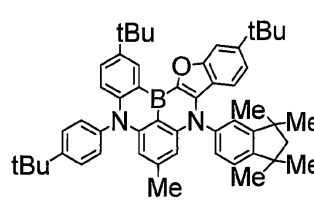
(1-2709)



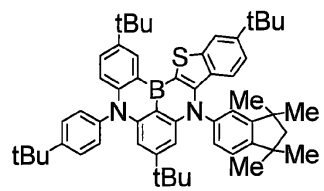
(1-2710)



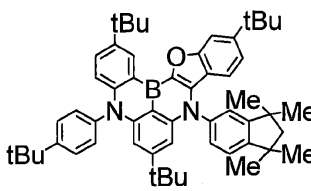
(1-2711)



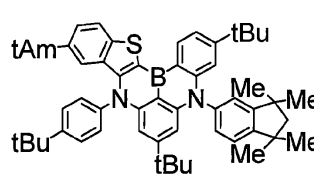
(1-2712)



(1-2713)



(1-2714)



(1-2715)

【 0 2 1 7 】

10

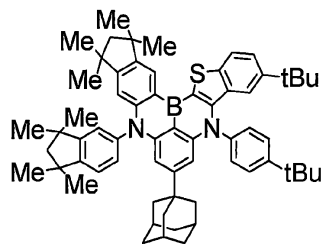
20

30

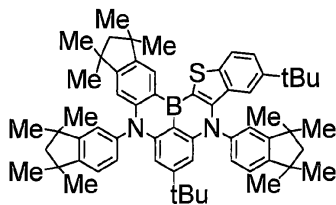
40

50

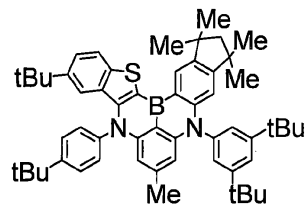
【化 1 3 2】



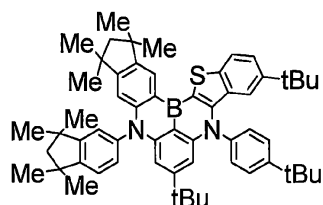
(1-2721)



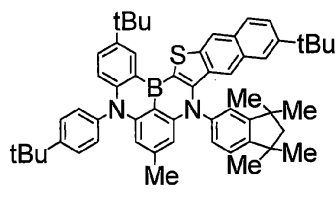
(1-2722)



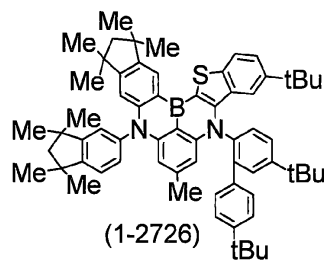
(1-2723)



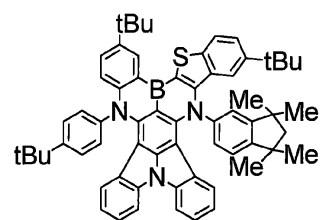
(1-2724)



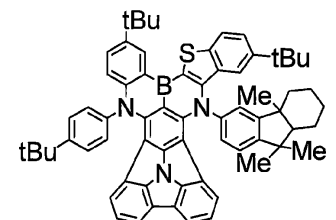
(1-2725)



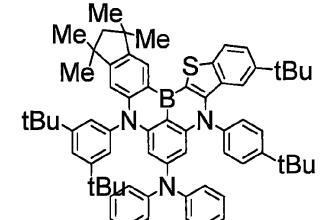
(1-2726)



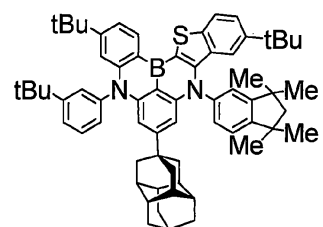
(1-2727)



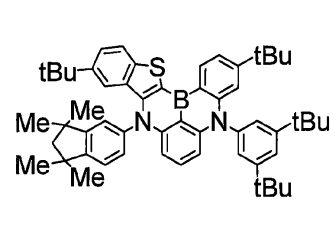
(1-2728)



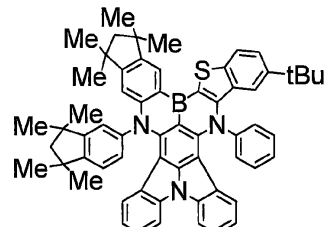
(1-2729)



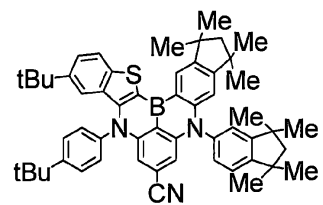
(1-2730)



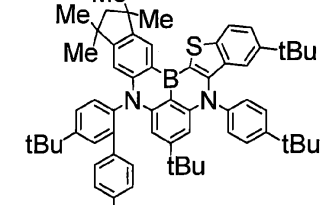
(1-2731)



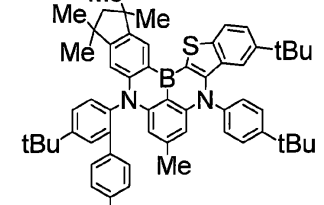
(1-2732)



(1-2733)



(1-2734)



(1-2735)

【 0 2 1 8 】

10

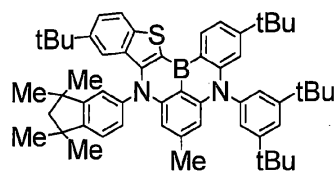
20

30

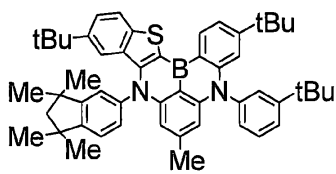
40

50

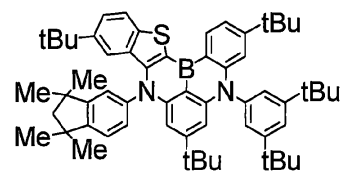
【化 1 3 3】



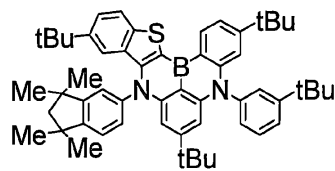
(1-2741)



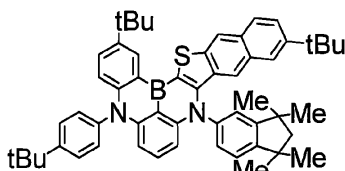
(1-2742)



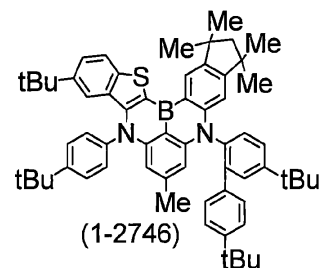
(1-2743)



(1-2744)

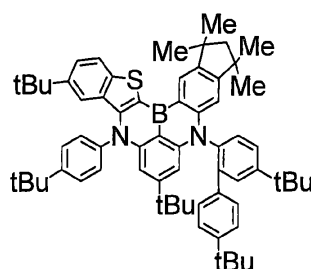


(1-2745)

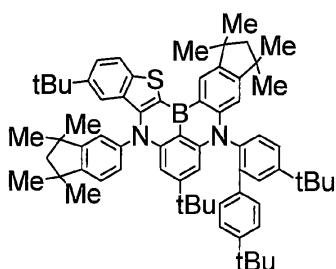


(1-2746)

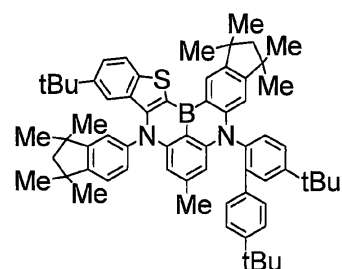
10



(1-2747)

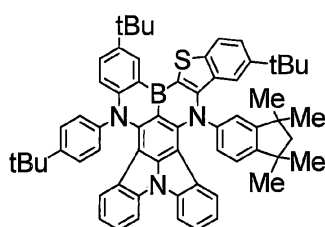


(1-2748)

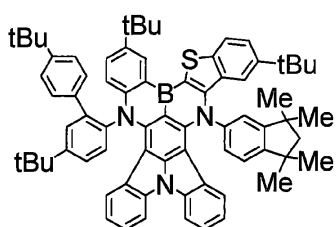


(1-2749)

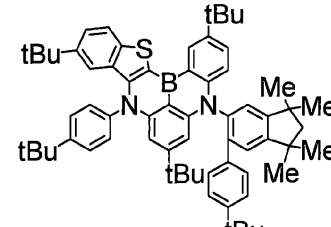
20



(1-2750)

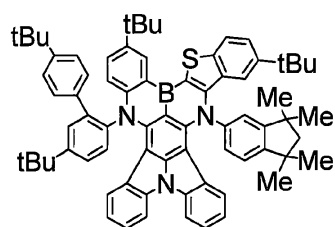


(1-2751)

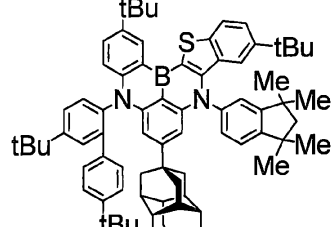


(1-2752)

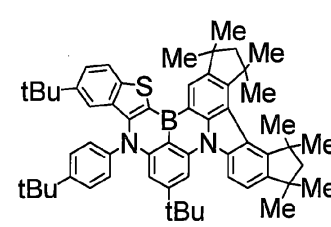
30



(1-2753)



(1-2754)



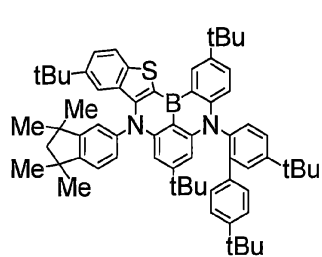
(1-2755)

40

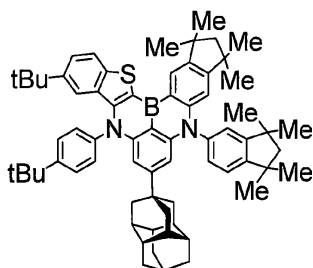
【 0 2 1 9 】

50

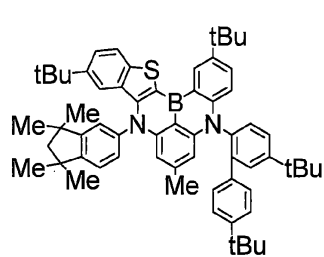
【化 1 3 4】



(1-2761)

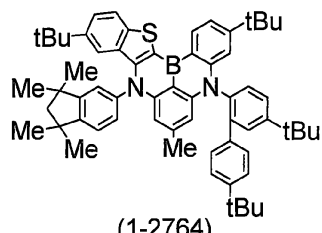


(1-2762)

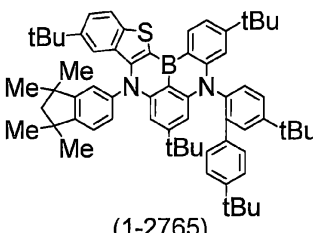


(1-2763)

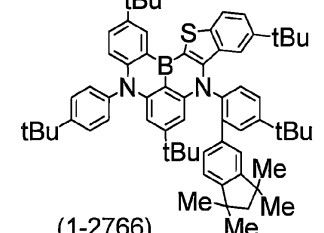
10



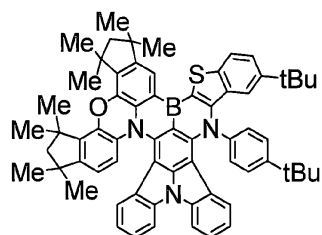
(1-2764)



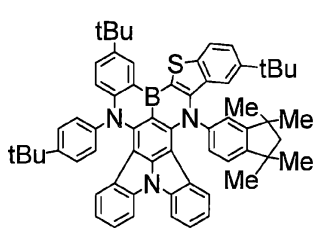
(1-2765)



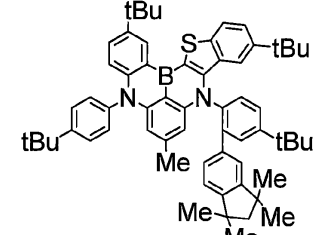
(1-2766)



(1-2767)

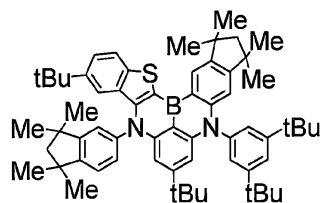


(1-2768)

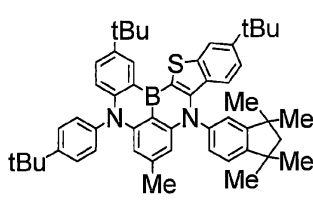


(1-2769)

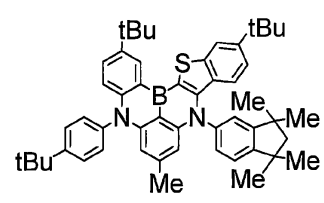
20



(1-2770)

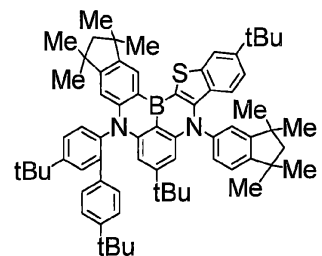


(1-2771)

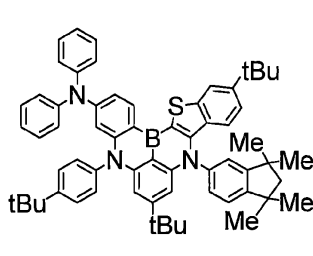


(1-2772)

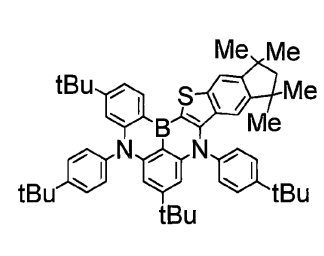
30



(1-2773)



(1-2774)



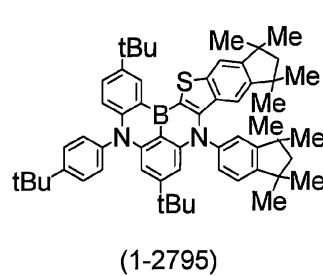
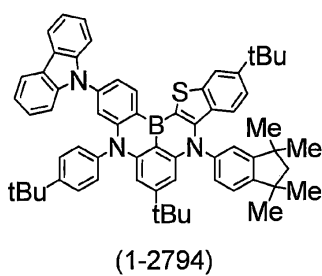
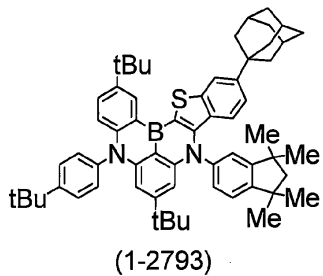
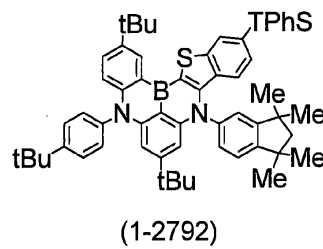
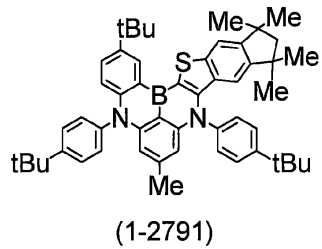
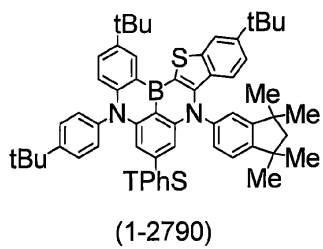
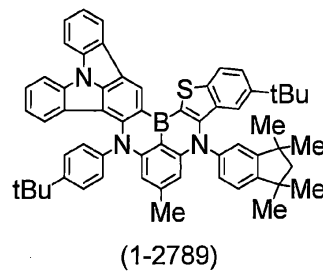
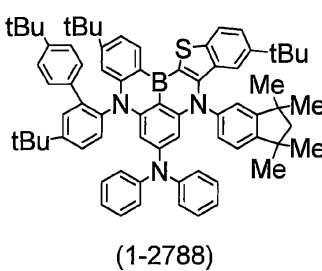
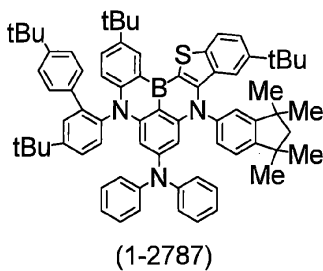
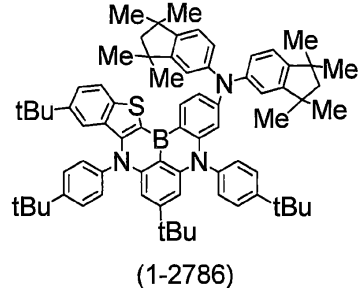
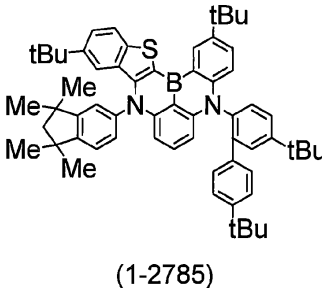
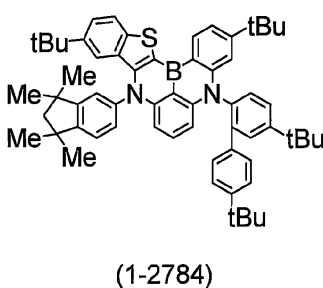
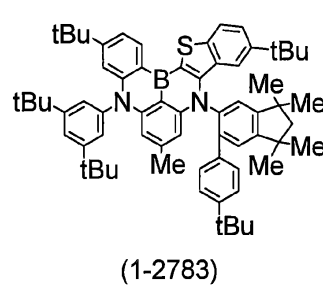
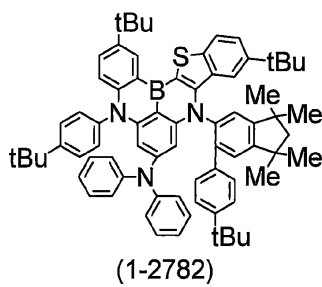
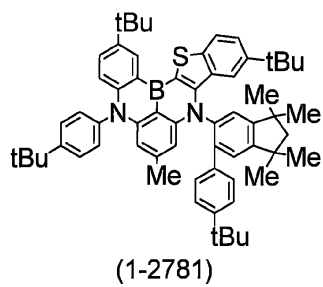
(1-2775)

40

【 0 2 2 0 】

50

【化 1 3 5】



【 0 2 2 1】

10

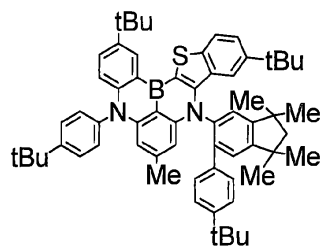
20

30

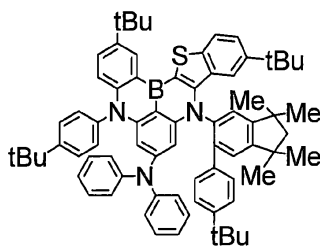
40

50

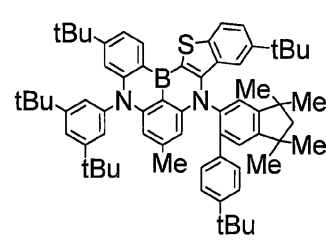
【化 1 3 6】



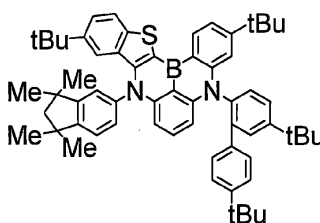
(1-2801)



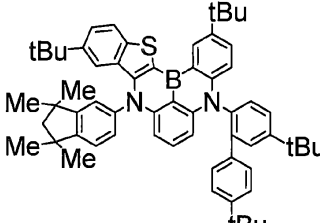
(1-2802)



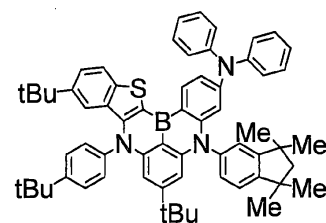
(1-2803)



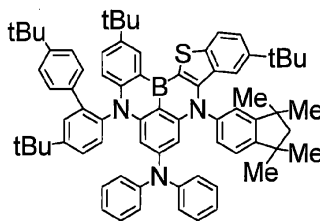
(1-2804)



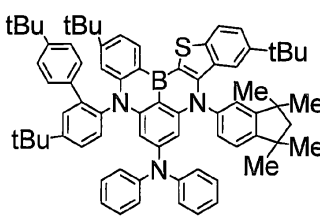
(1-2805)



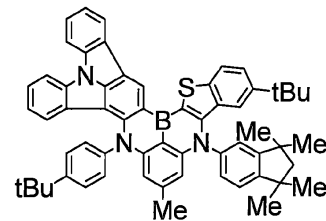
(1-2806)



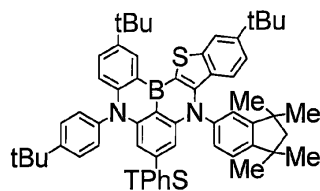
(1-2807)



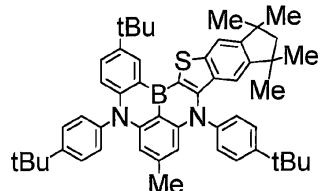
(1-2808)



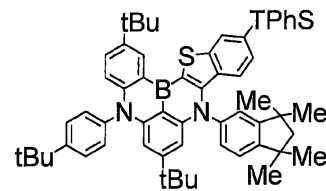
(1-2809)



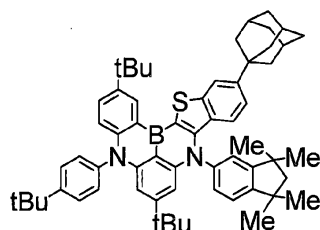
(1-2810)



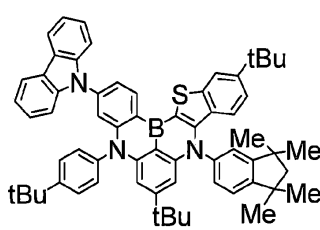
(1-2811)



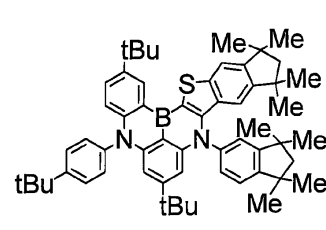
(1-2812)



(1-2813)



(1-2814)



(1-2815)

【 0 2 2 2】

10

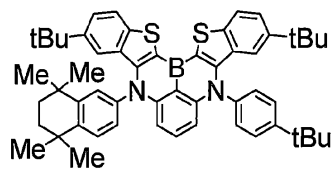
20

30

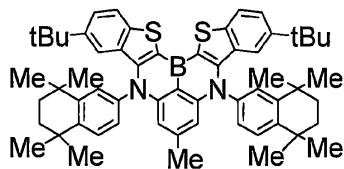
40

50

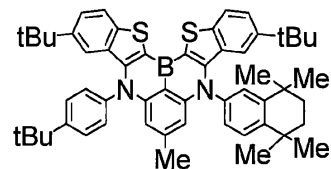
【化 1 3 7】



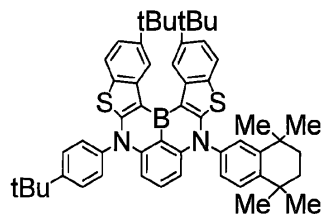
(1-2901)



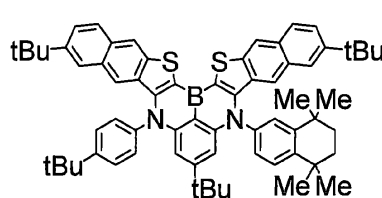
(1-2902)



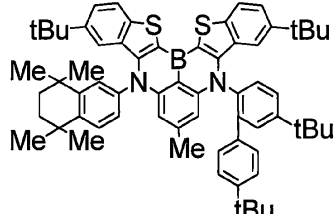
(1-2903)



(1-2904)

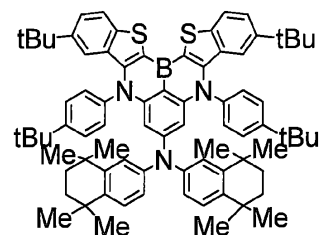


(1-2905)

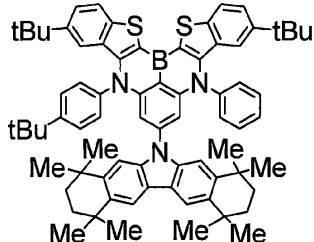


(1-2906)

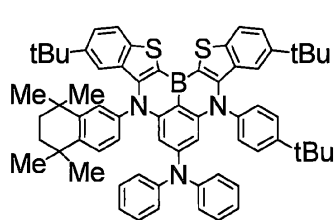
10



(1-2907)

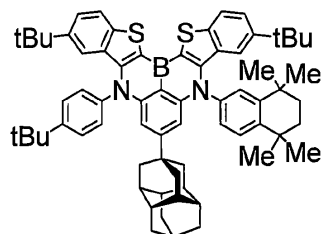


(1-2908)

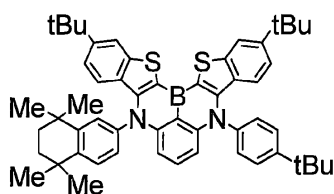


(1-2909)

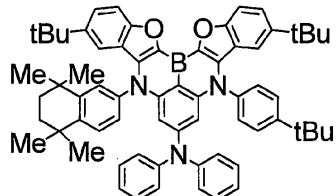
20



(1-2910)

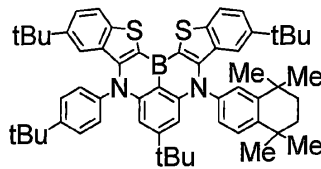


(1-2911)

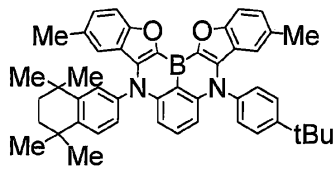


(1-2912)

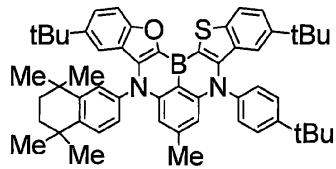
30



(1-2913)



(1-2914)

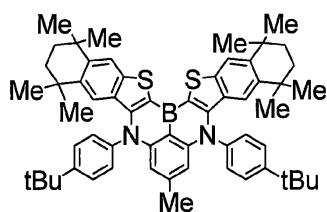


(1-2915)

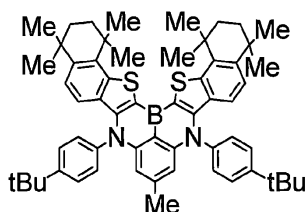
40

【 0 2 2 3 】

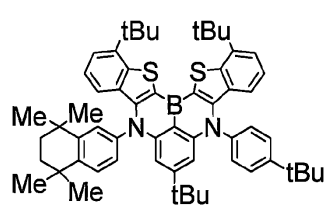
【化 1 3 8】



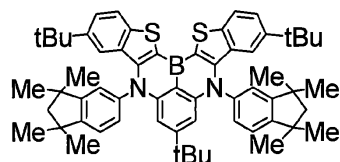
(1-2921)



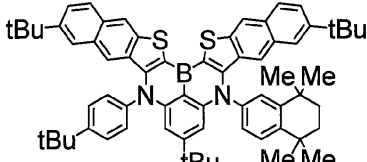
(1-2922)



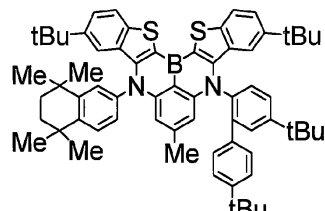
(1-2923)



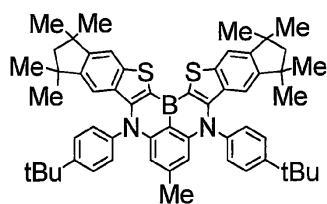
(1-2924)



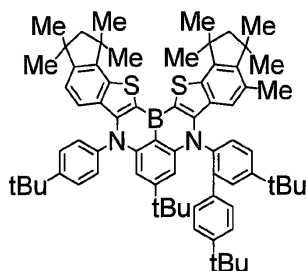
(1-2925)



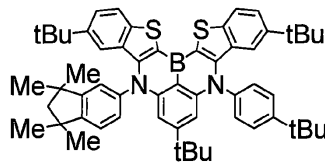
(1-2926)



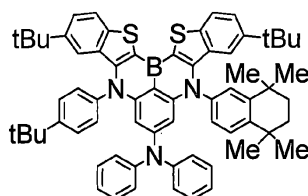
(1-2927)



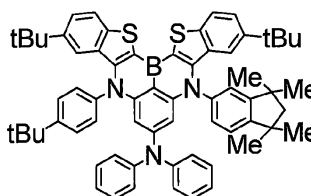
(1-2928)



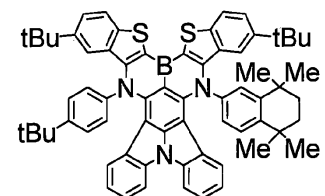
(1-2929)



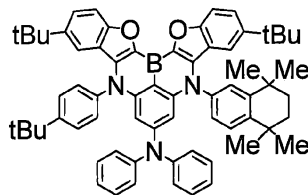
(1-2930)



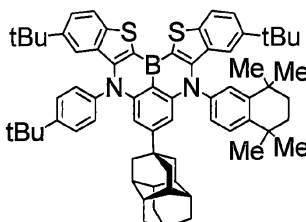
(1-2931)



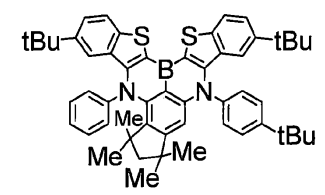
(1-2932)



(1-2933)



(1-2934)



(1-2935)

【 0 2 2 4】

10

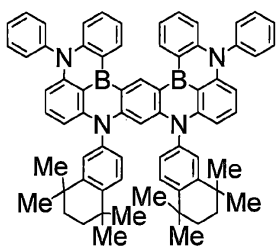
20

30

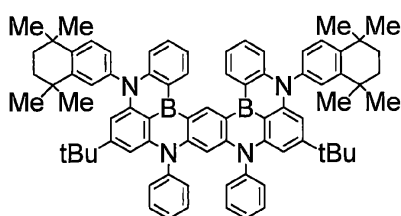
40

50

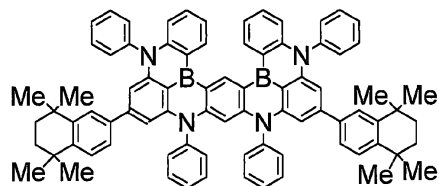
【化 1 3 9】



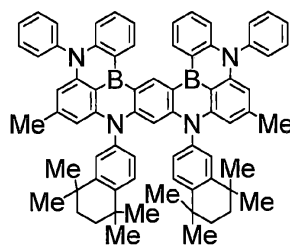
(1-3001)



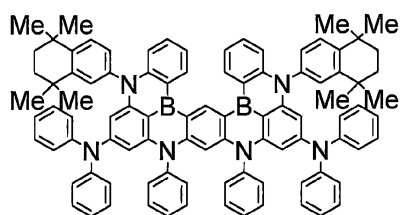
(1-3002)



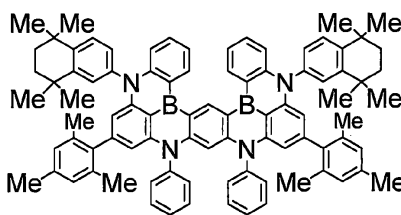
(1-3003)



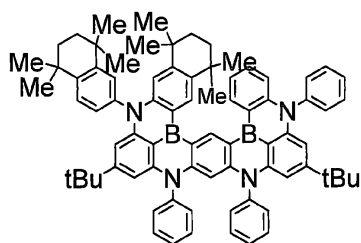
(1-3004)



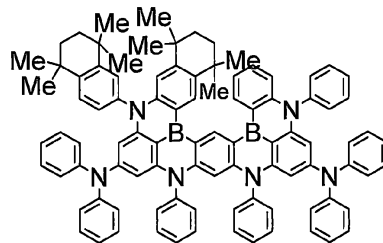
(1-3005)



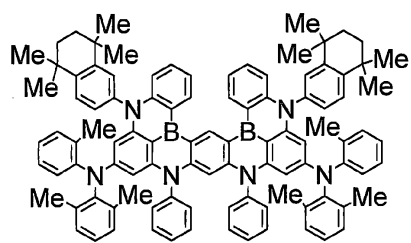
(1-3006)



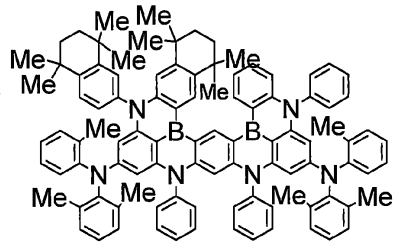
(1-3007)



(1-3008)



(1-3009)



(1-3010)

【 0 2 2 5】

10

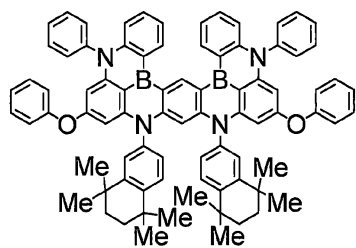
20

30

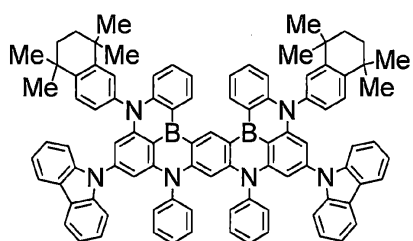
40

50

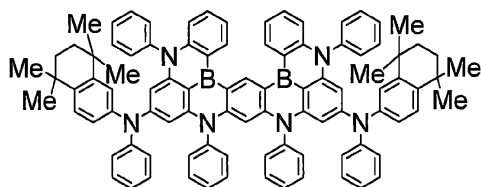
【化 1 4 0】



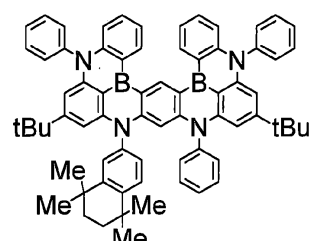
(1-3021)



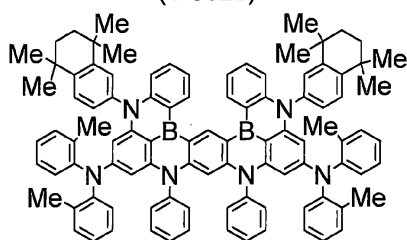
(1-3022)



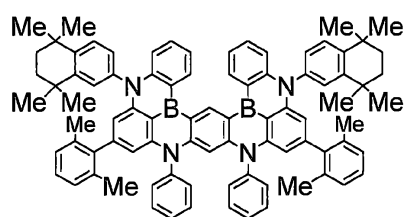
(1-3023)



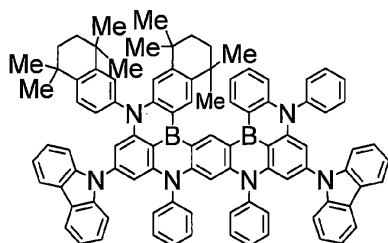
(1-3024)



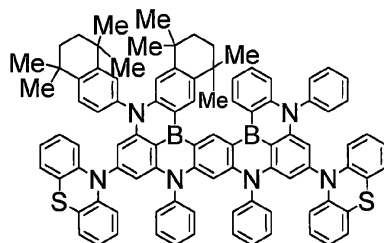
(1-3025)



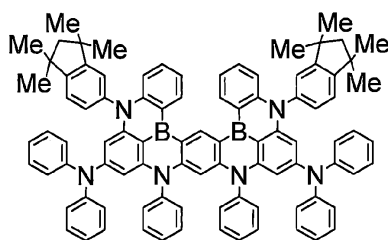
(1-3026)



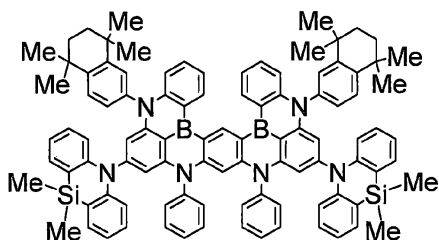
(1-3027)



(1-3028)



(1-3029)



(1-3030)

【 0 2 2 6】

10

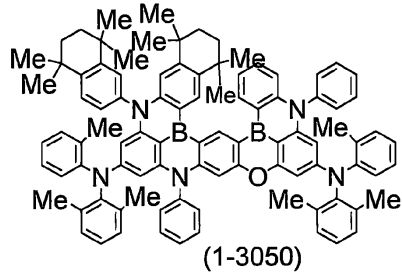
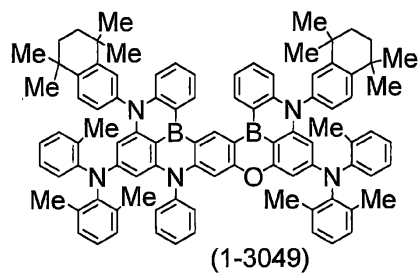
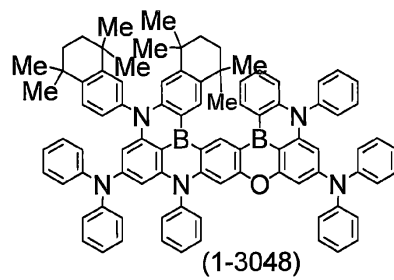
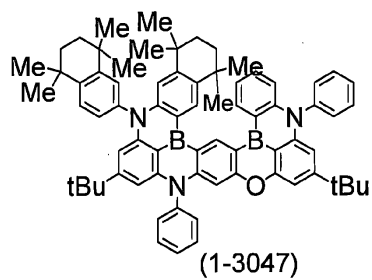
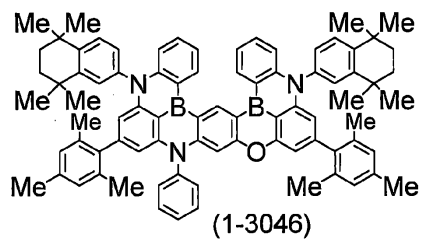
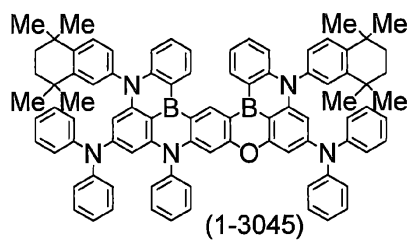
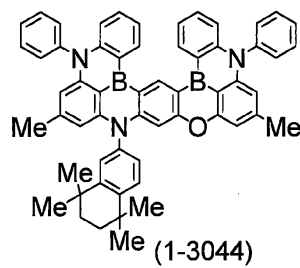
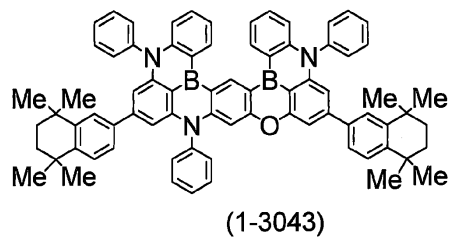
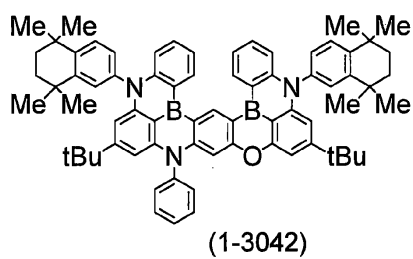
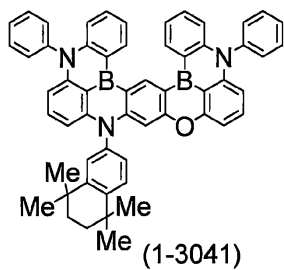
20

30

40

50

【化 1 4 1】



【 0 2 2 7】

10

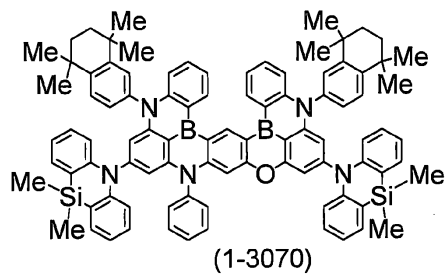
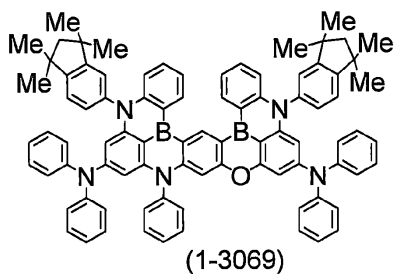
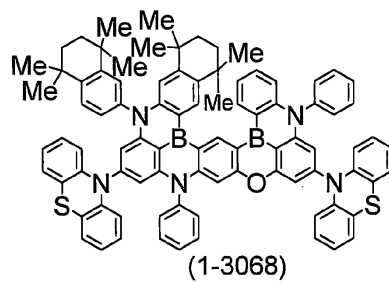
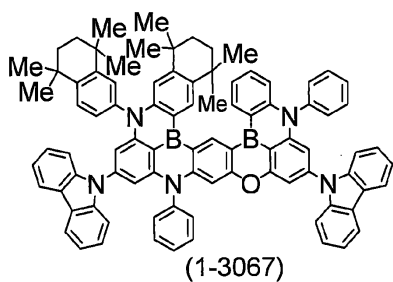
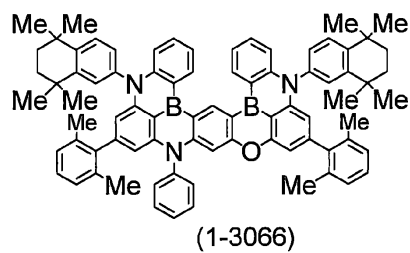
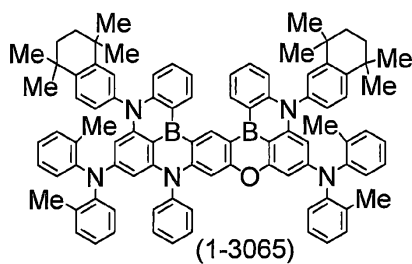
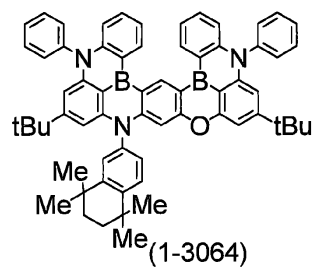
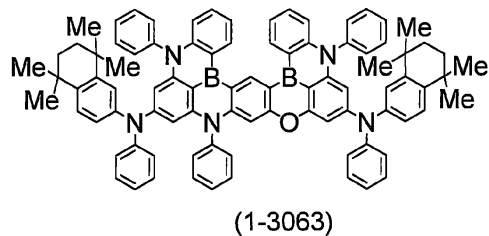
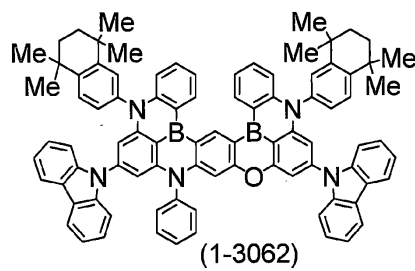
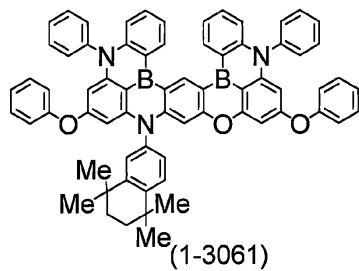
20

30

40

50

【化 1 4 2】



【 0 2 2 8 】

10

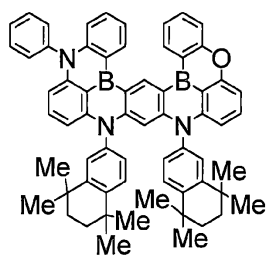
20

30

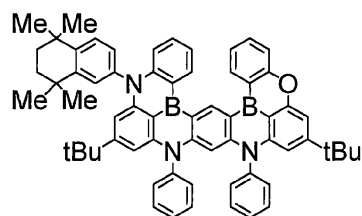
40

50

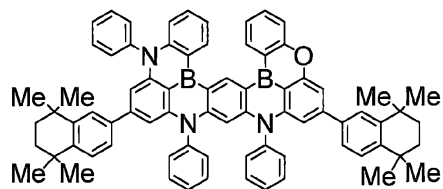
【化 1 4 3】



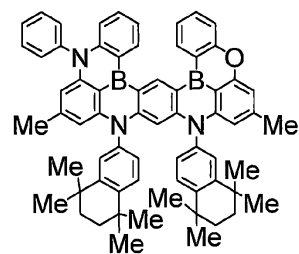
(1-3081)



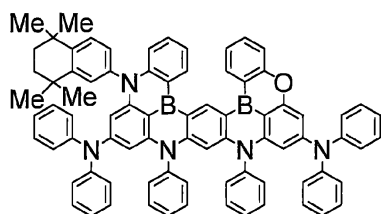
(1-3082)



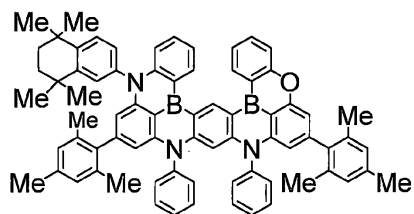
(1-3083)



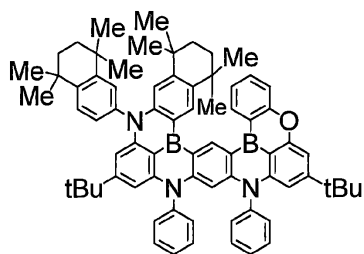
(1-3084)



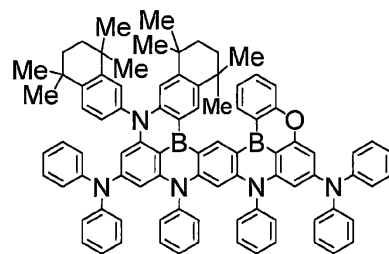
(1-3085)



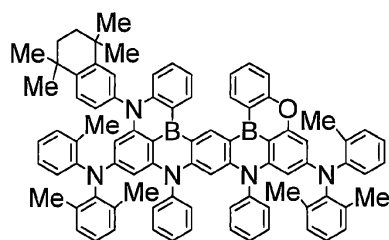
(1-3086)



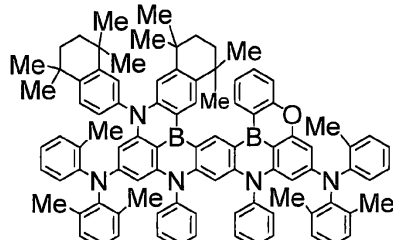
(1-3087)



(1-3088)



(1-3089)



(1-3090)

【 0 2 2 9 】

10

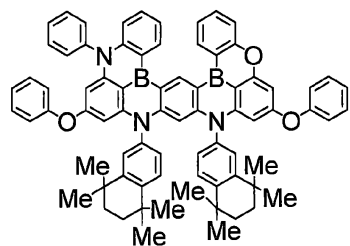
20

30

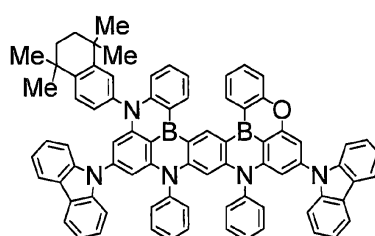
40

50

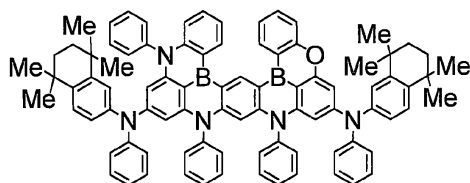
【化 1 4 4】



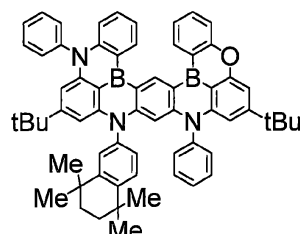
(1-3101)



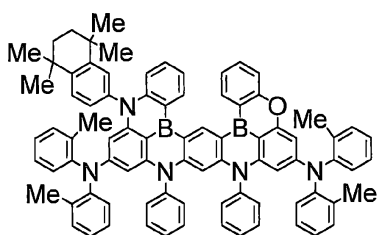
(1-3102)



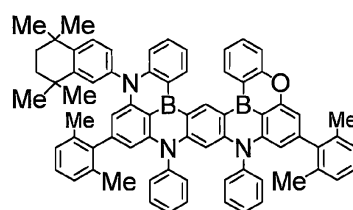
(1-3103)



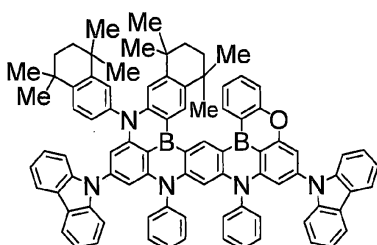
(1-3104)



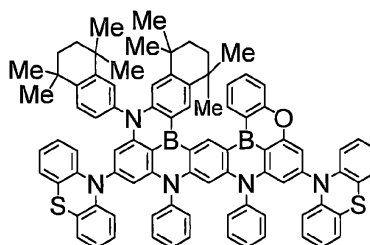
(1-3105)



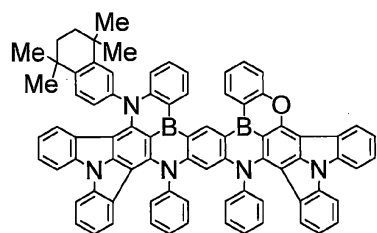
(1-3106)



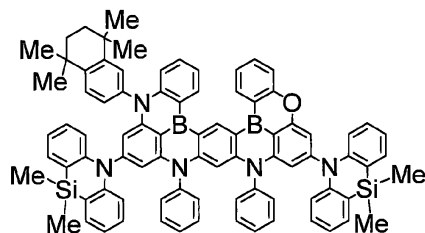
(1-3107)



(1-3108)



(1-3109)



(1-3110)

【 0 2 3 0】

10

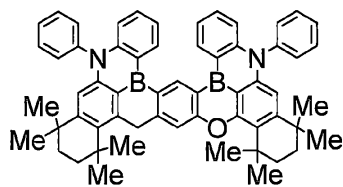
20

30

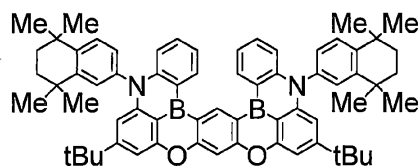
40

50

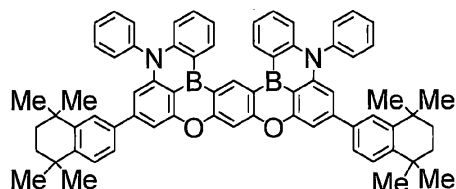
【化 1 4 5】



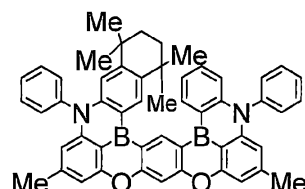
(1-3121)



(1-3122)

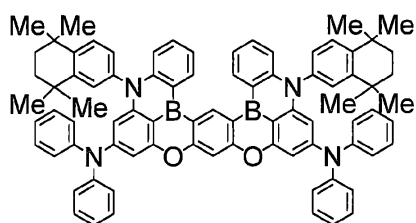


(1-3123)

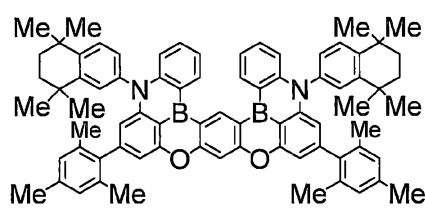


(1-3124)

10

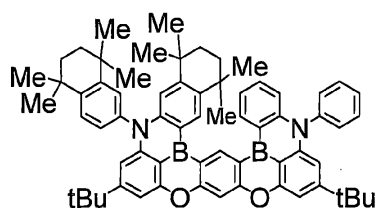


(1-3125)

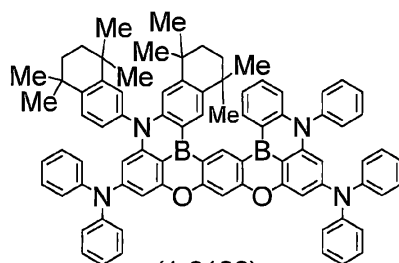


(1-3126)

20

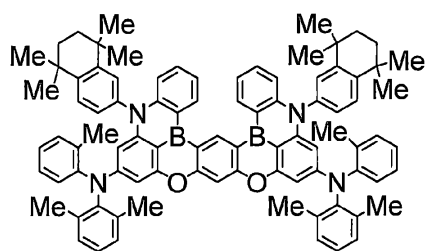


(1-3127)

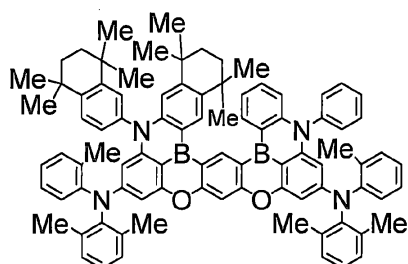


(1-3128)

30



(1-3129)



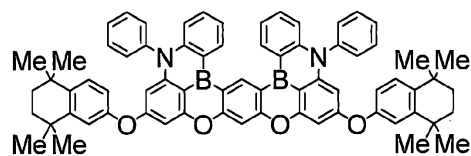
(1-3130)

【 0 2 3 1】

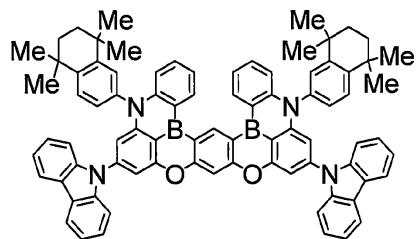
40

50

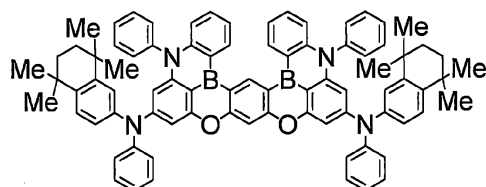
【化 1 4 6】



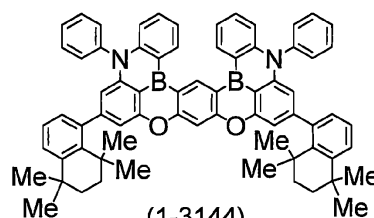
(1-3141)



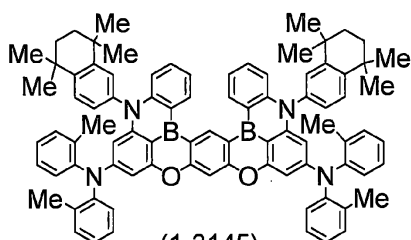
(1-3142)



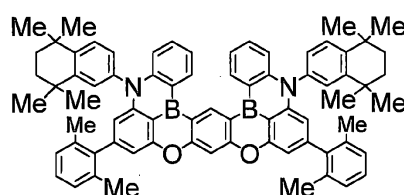
(1-3143)



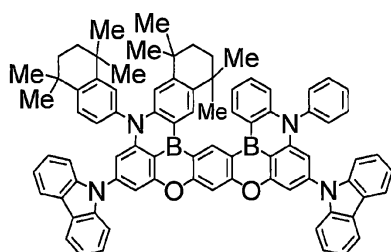
(1-3144)



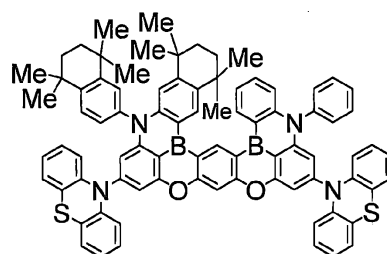
(1-3145)



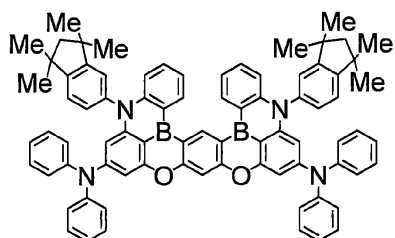
(1-3146)



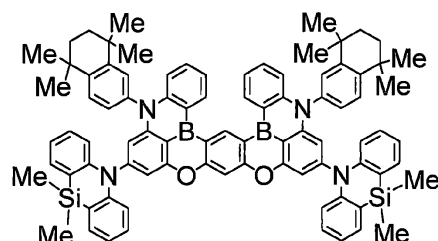
(1-3147)



(1-3148)



(1-3149)



(1-3150)

【 0 2 3 2】

10

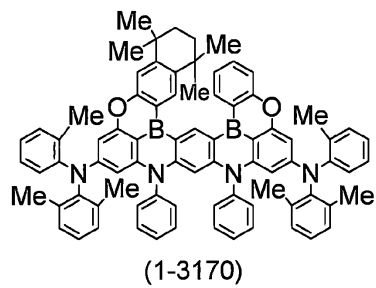
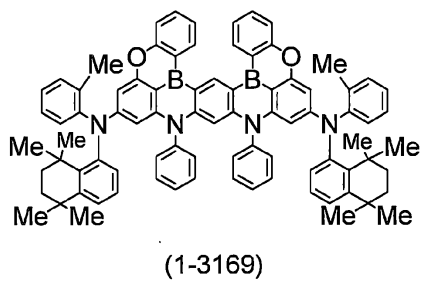
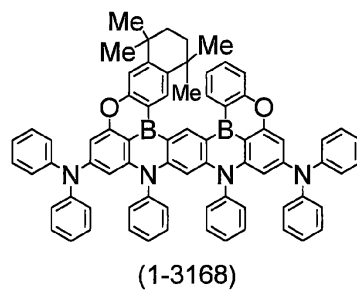
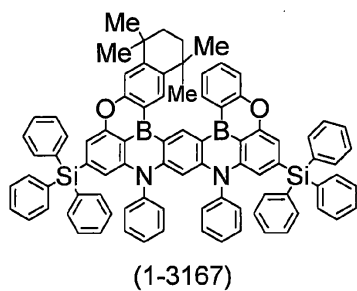
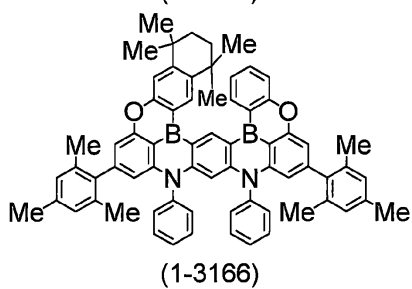
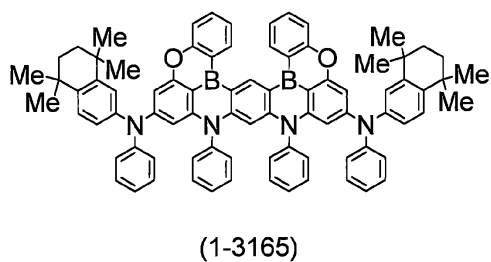
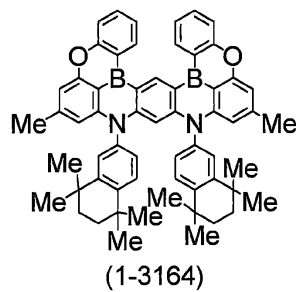
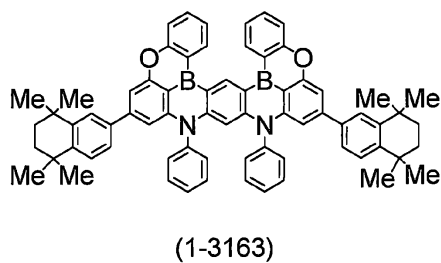
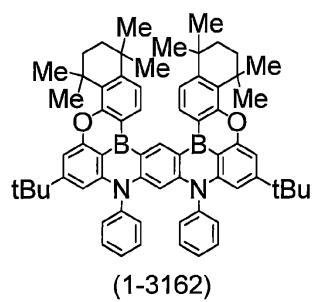
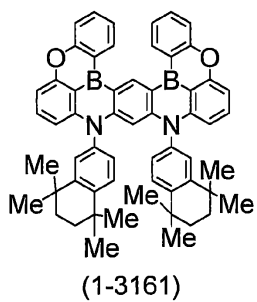
20

30

40

50

【化 1 4 7】



【 0 2 3 3 】

10

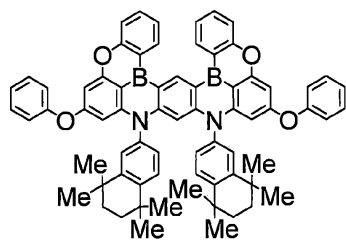
20

30

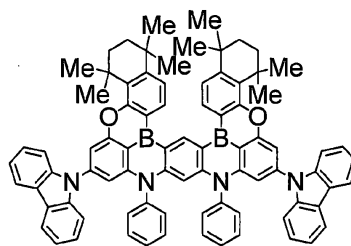
40

50

【化 1 4 8】

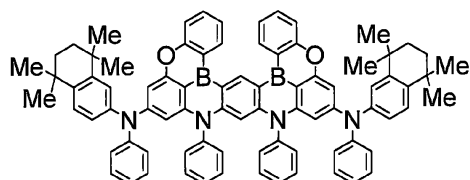


(1-3181)

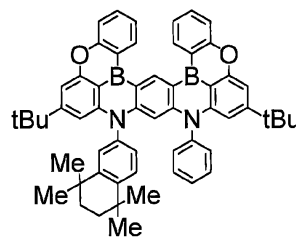


(1-3182)

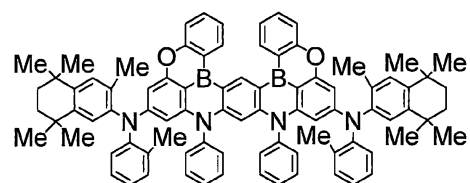
10



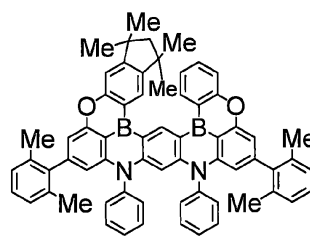
(1-3183)



(1-3184)

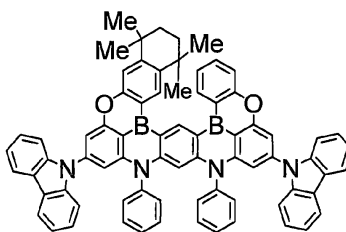


(1-3185)

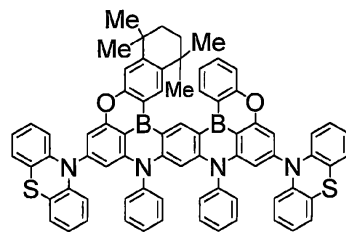


(1-3186)

20

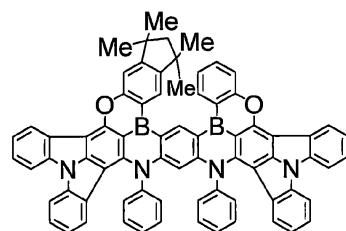


(1-3187)

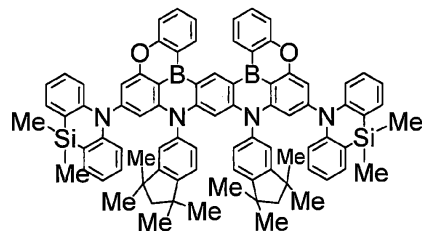


(1-3188)

30



(1-3189)



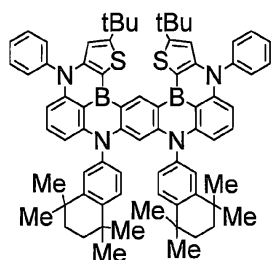
(1-3190)

40

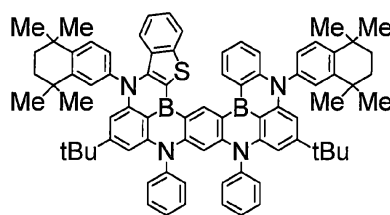
【 0 2 3 4 】

50

【化 1 4 9】

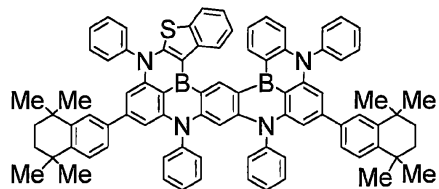


(1-3301)

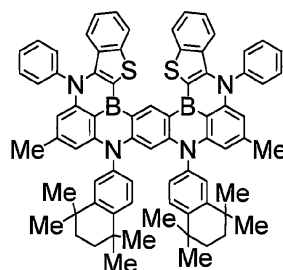


(1-3302)

10

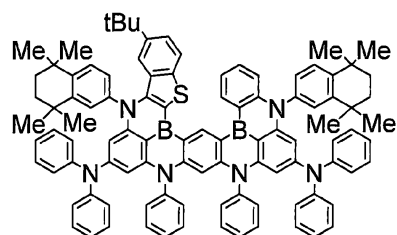


(1-3303)

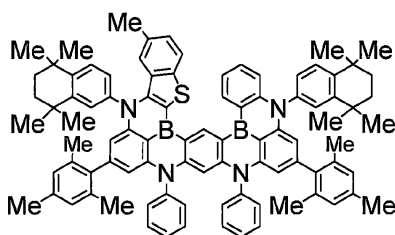


(1-3304)

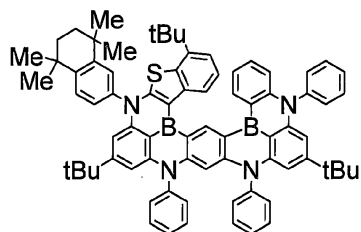
20



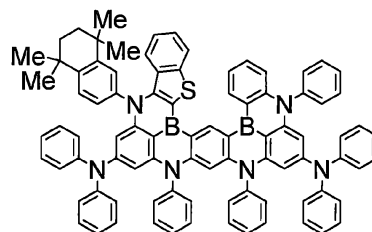
(1-3305)



(1-3306)

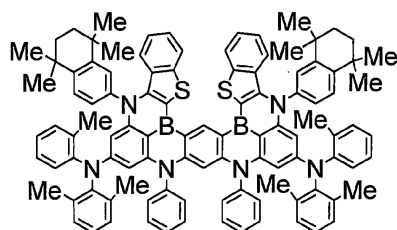


(1-3307)

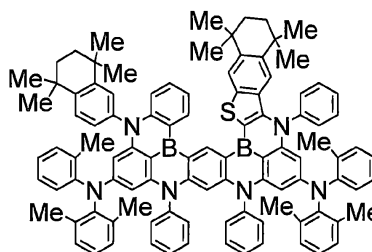


(1-3308)

30



(1-3309)



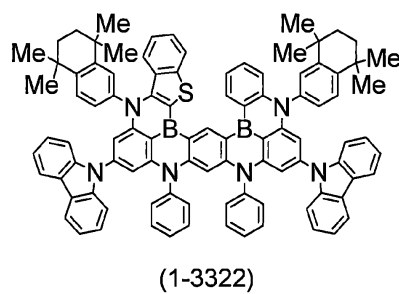
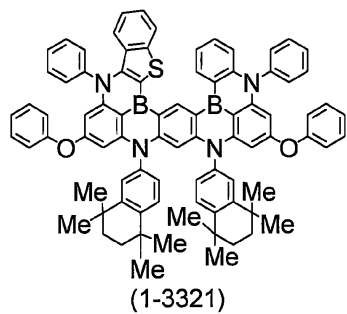
(1-3310)

40

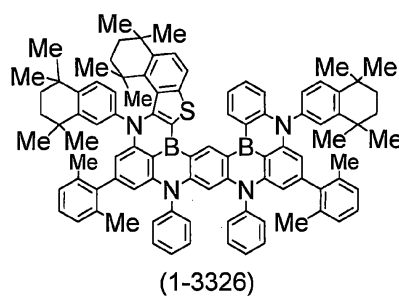
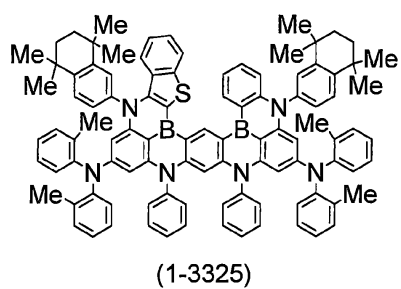
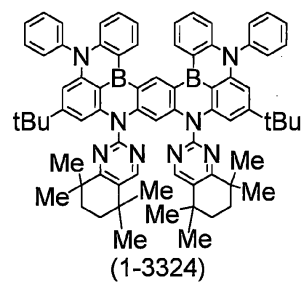
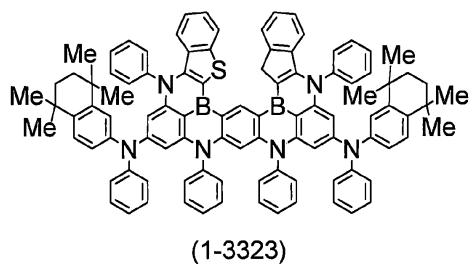
【 0 2 3 5】

50

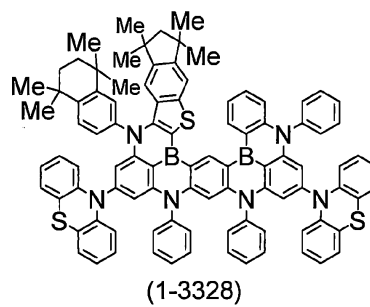
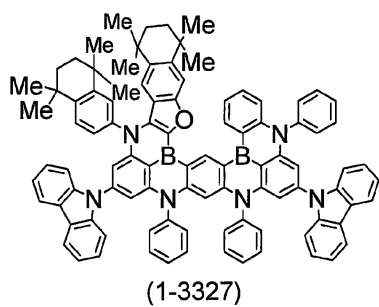
【化 1 5 0】



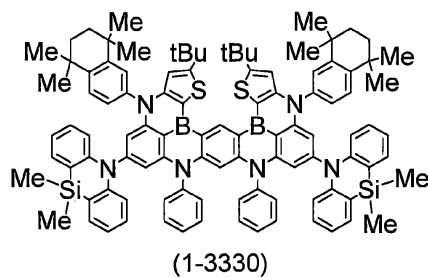
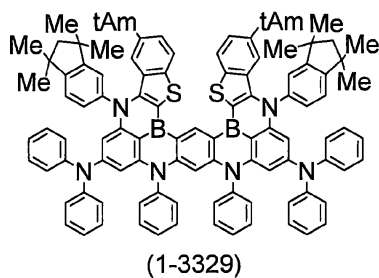
10



20



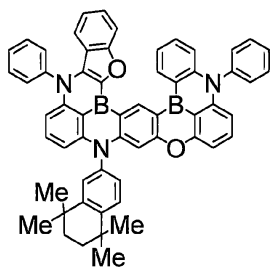
30



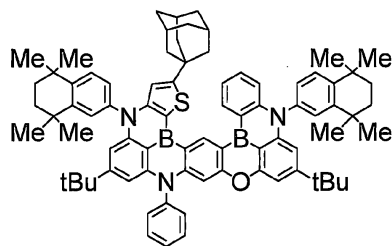
40

【 0 2 3 6 】

【化 1 5 1】

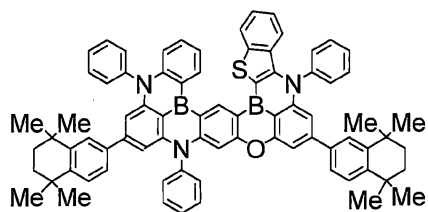


(1-3341)

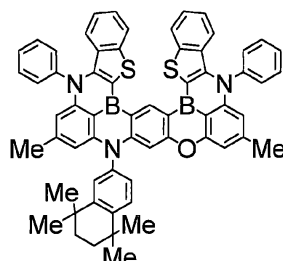


(1-3342)

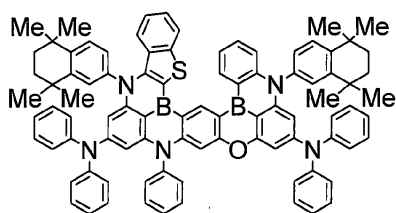
10



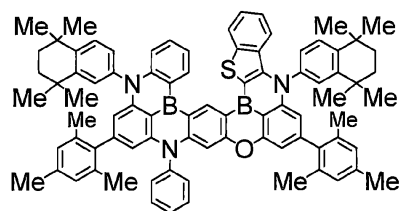
(1-3343)



(1-3344)

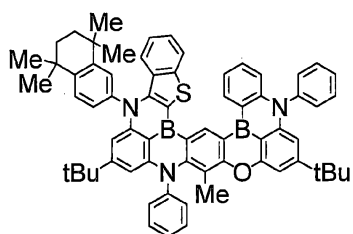


(1-3345)

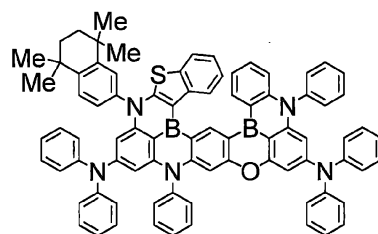


(1-3346)

20

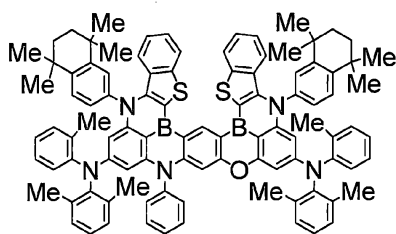


(1-3347)

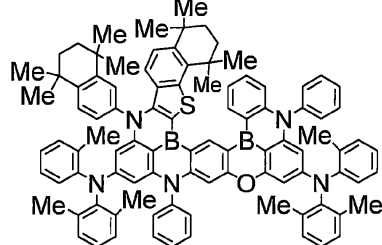


(1-3348)

30



(1-3349)



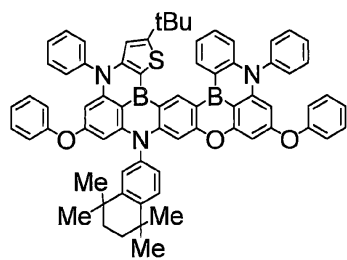
(1-3350)

40

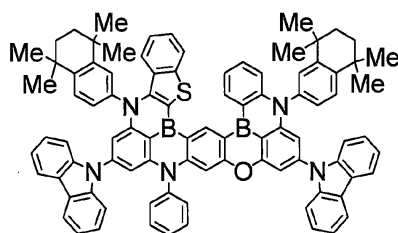
【 0 2 3 7 】

50

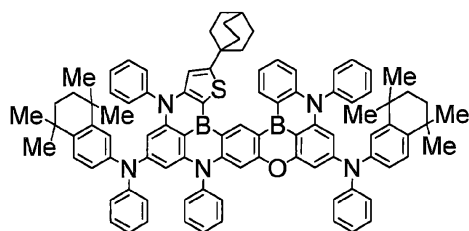
【化 1 5 2】



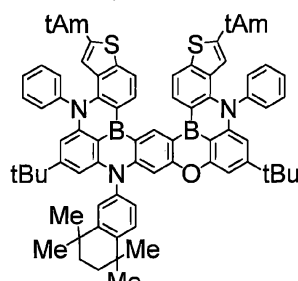
(1-3361)



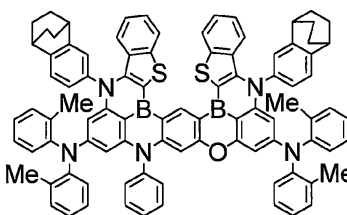
(1-3362)



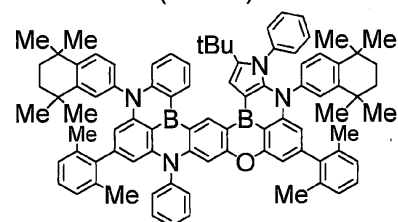
(1-3363)



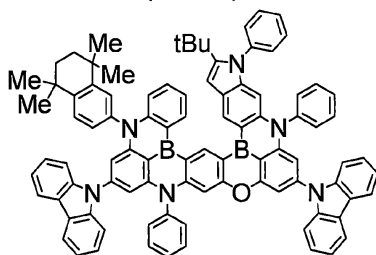
(1-3364)



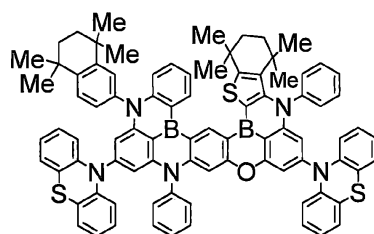
(1-3365)



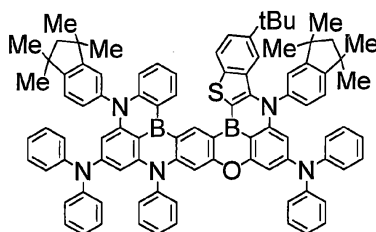
(1-3366)



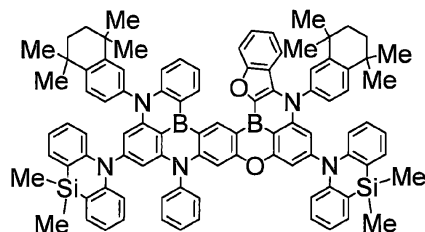
(1-3367)



(1-3368)



(1-3369)



(1-3370)

【 0 2 3 8 】

10

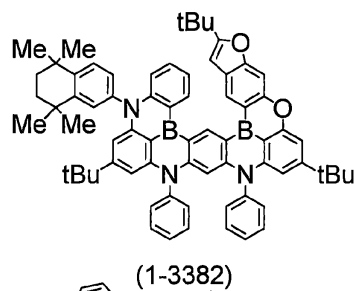
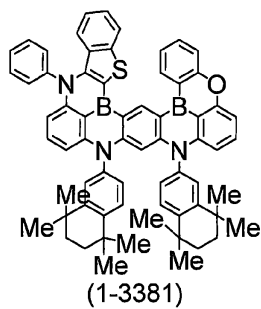
20

30

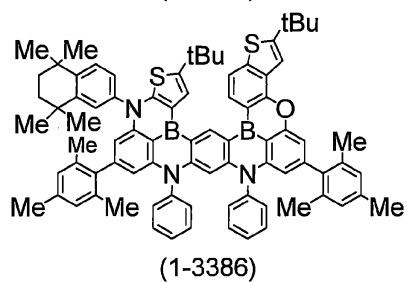
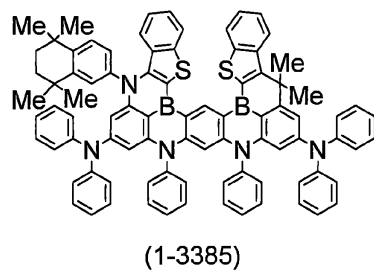
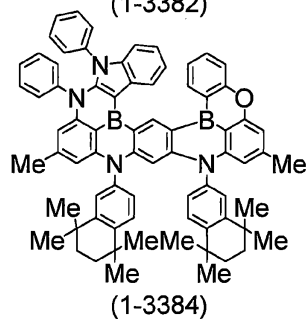
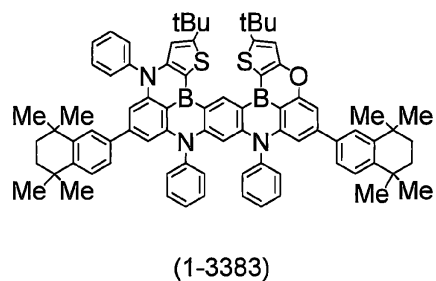
40

50

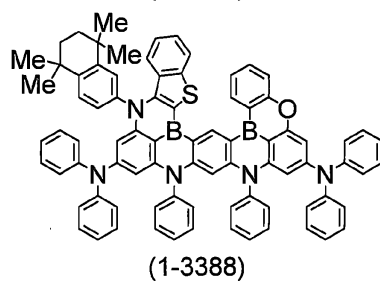
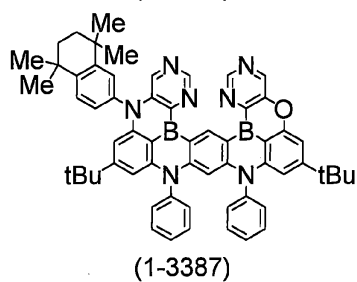
【化 1 5 3】



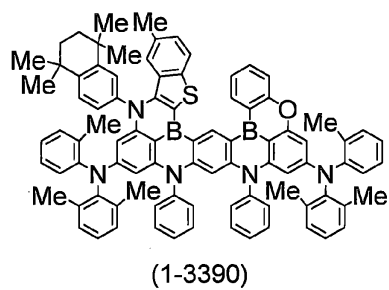
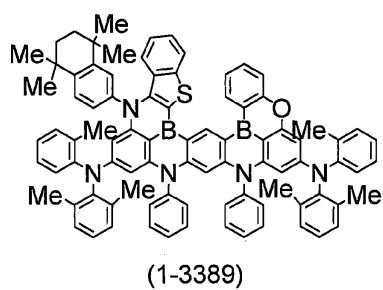
10



20



30

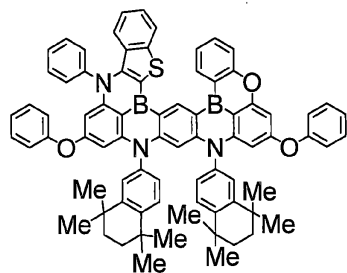


40

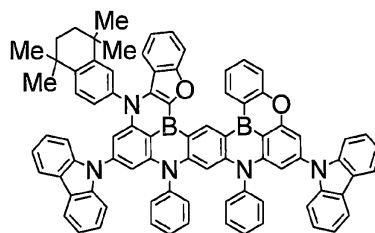
【 0 2 3 9】

50

【化 1 5 4】

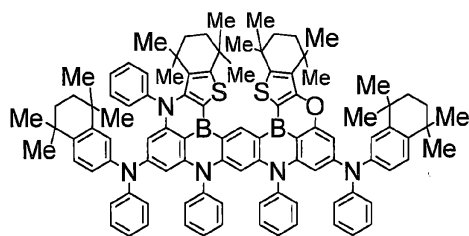


(1-3401)

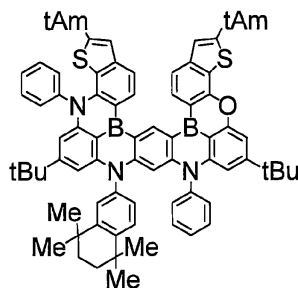


(1-3402)

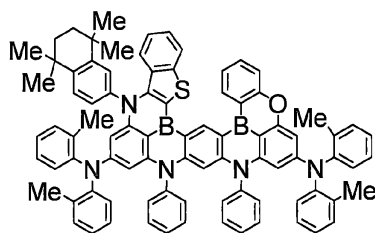
10



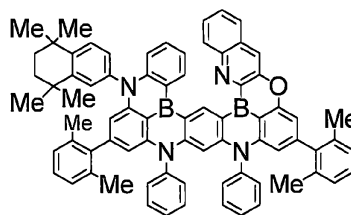
(1-3403)



(1-3404)

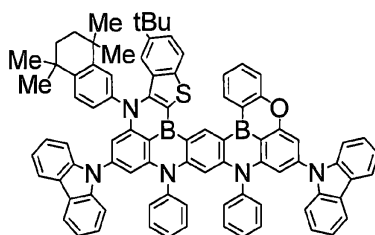


(1-3405)

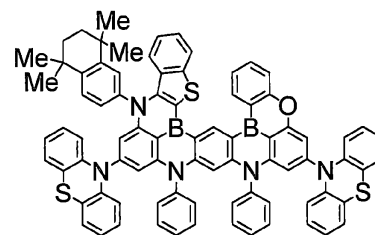


(1-3406)

20

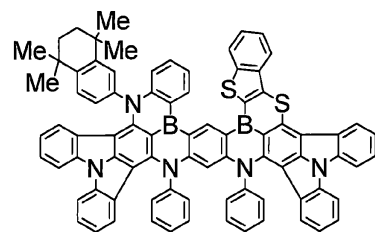


(1-3407)

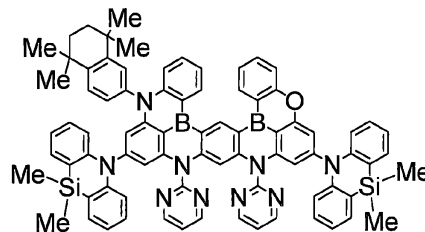


(1-3408)

30



(1-3409)



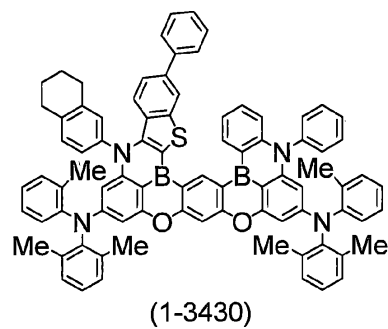
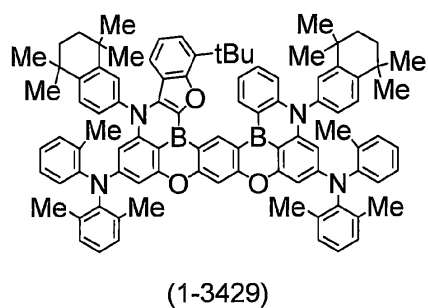
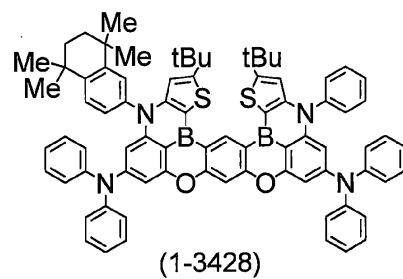
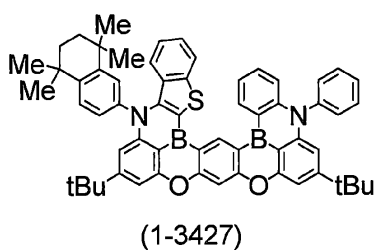
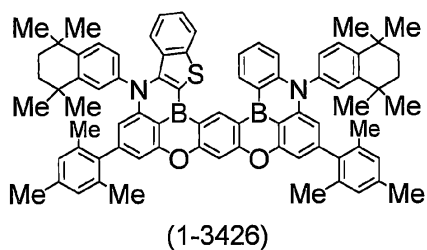
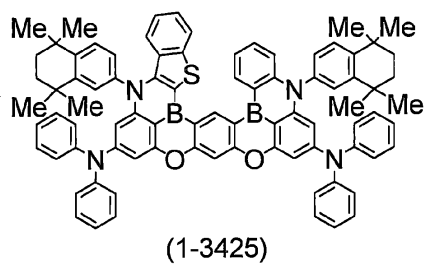
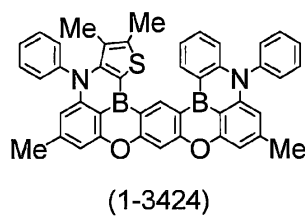
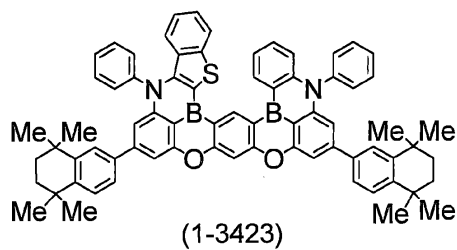
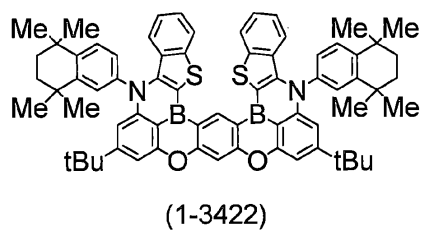
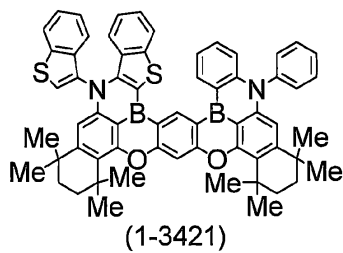
(1-3410)

40

【 0 2 4 0 】

50

【化 1 5 5】



【 0 2 4 1】

10

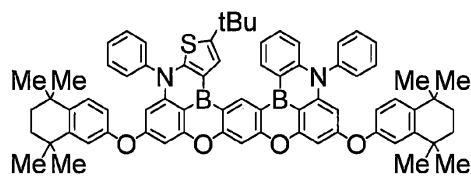
20

30

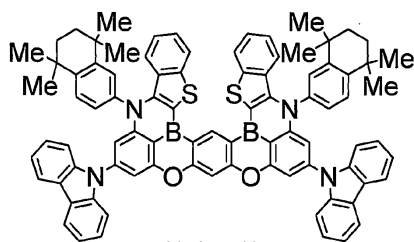
40

50

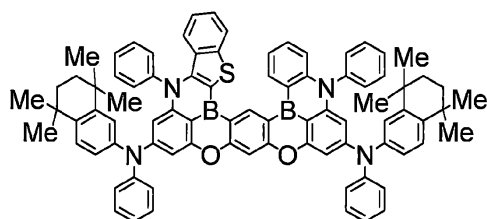
【化 1 5 6】



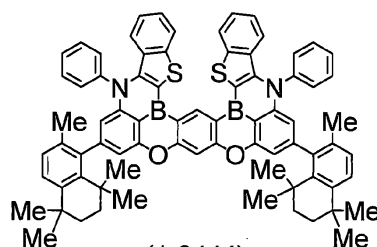
(1-3441)



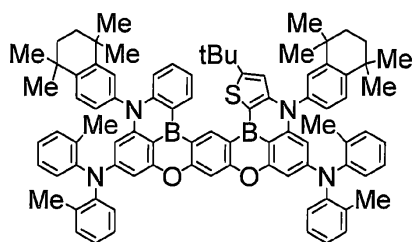
(1-3442)



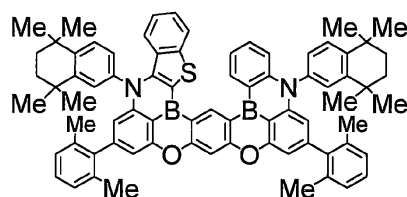
(1-3443)



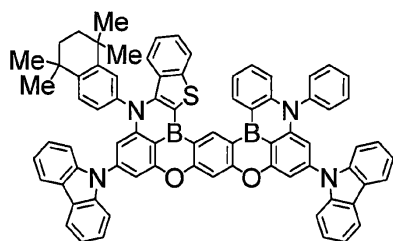
(1-3444)



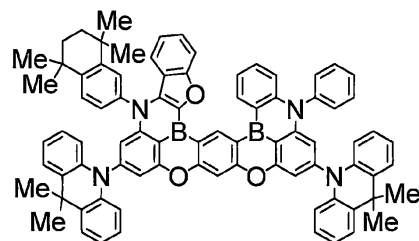
(1-3445)



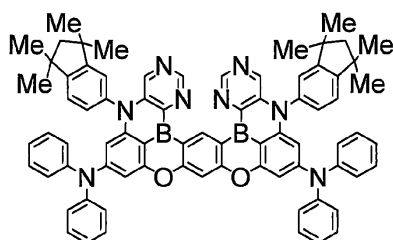
(1-3446)



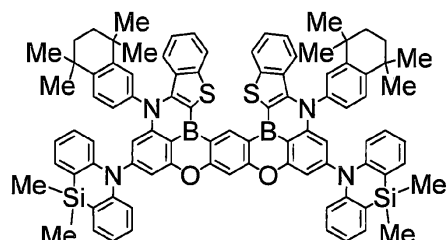
(1-3447)



(1-3448)



(1-3449)



(1-3450)

【 0 2 4 2】

10

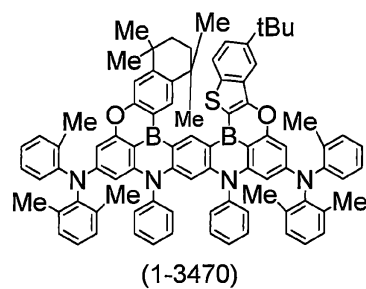
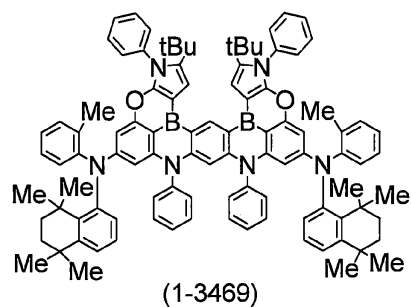
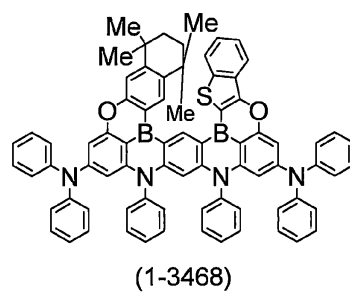
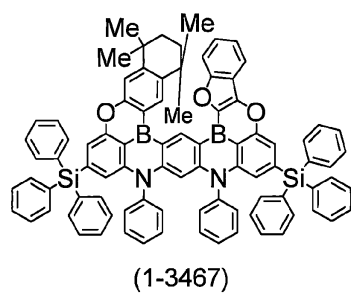
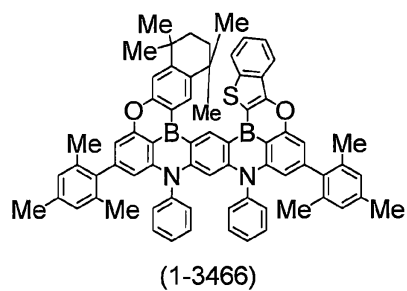
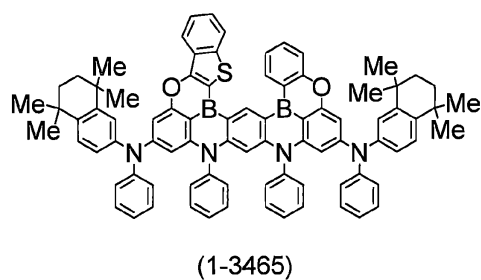
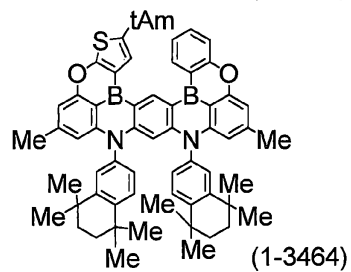
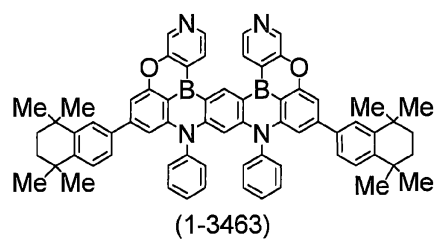
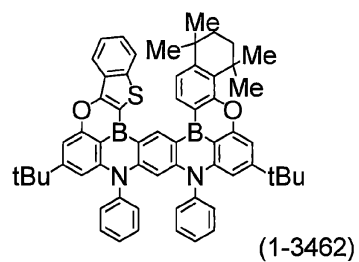
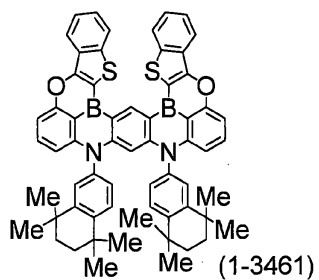
20

30

40

50

【化 1 5 7】



【 0 2 4 3 】

10

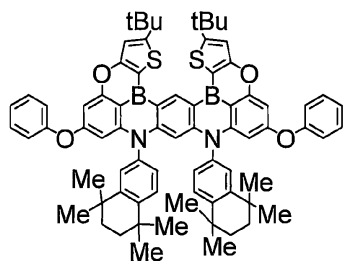
20

30

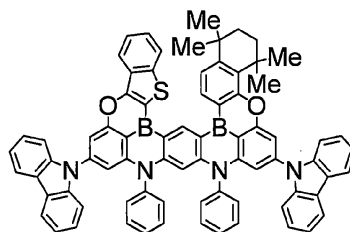
40

50

【 化 1 5 8 】

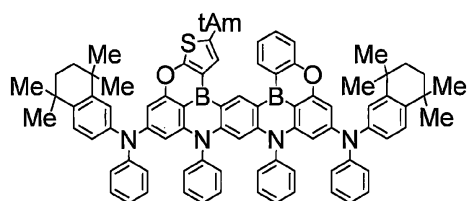


(1-3481)

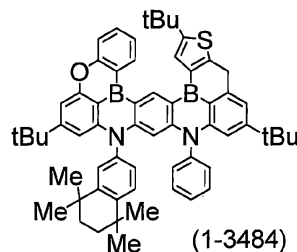


(1-3482)

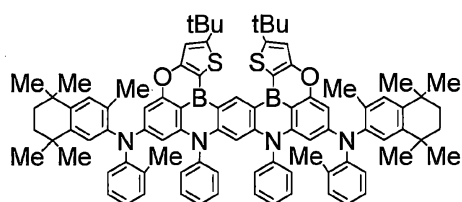
10



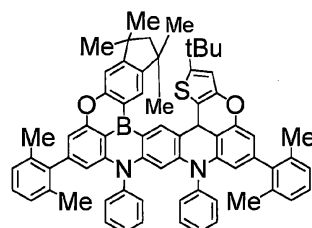
(1-3483)



(1-3484)

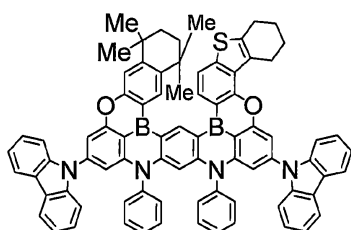


(1-3485)

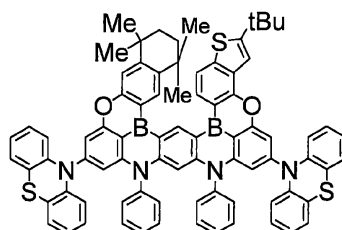


(1-3486)

20

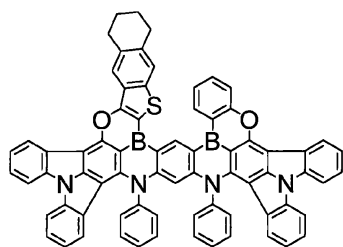


(1-3487)

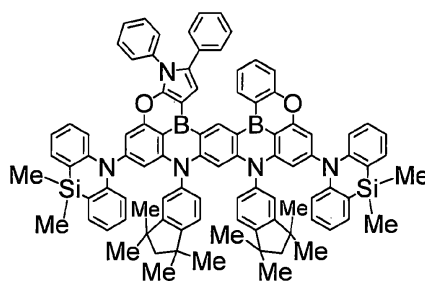


(1-3488)

30



(1-3489)



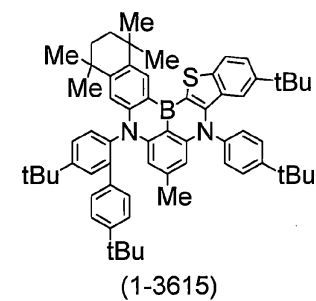
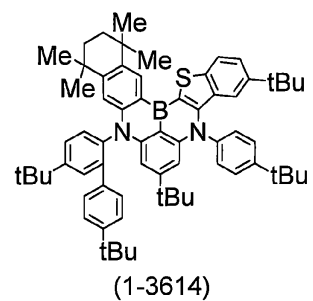
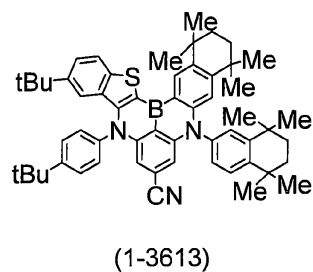
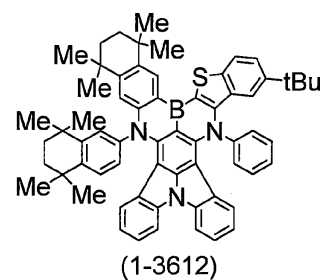
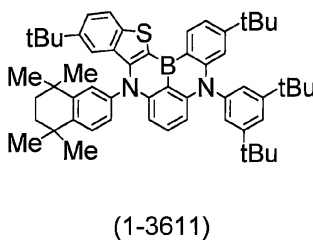
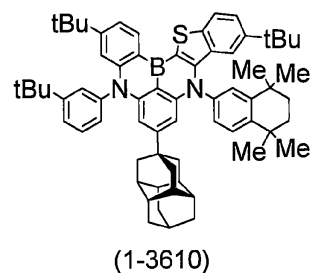
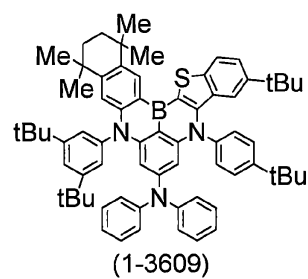
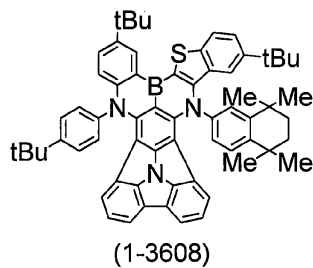
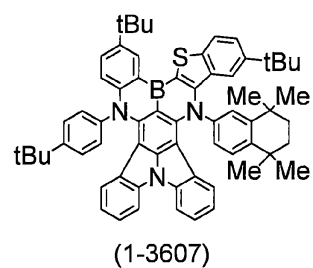
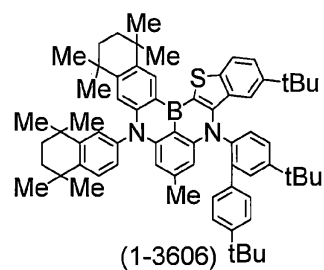
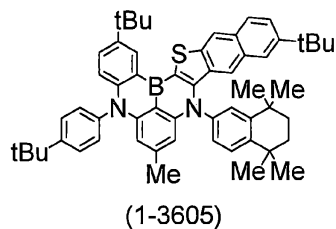
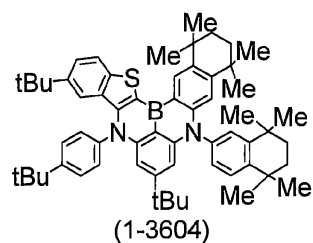
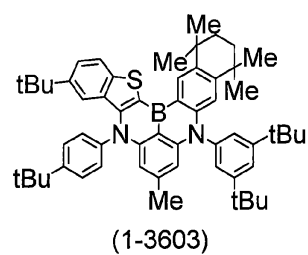
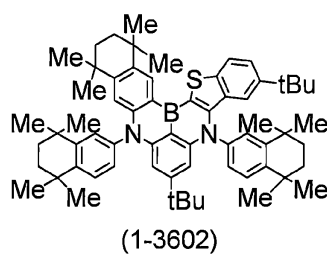
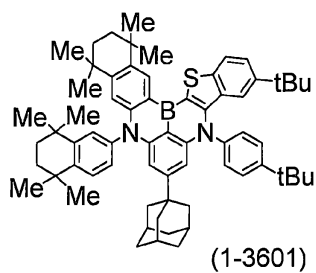
(1-3490)

40

【 0 2 4 4 】

50

【化 1 5 9】



【 0 2 4 5 】

10

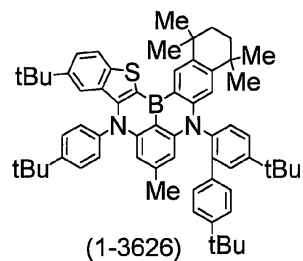
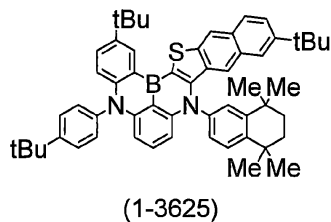
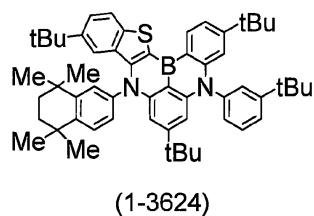
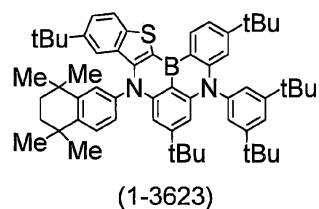
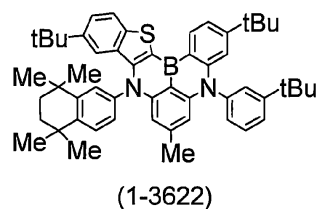
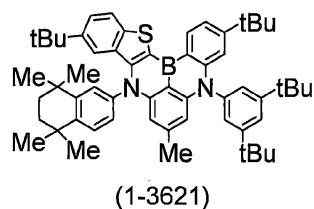
20

30

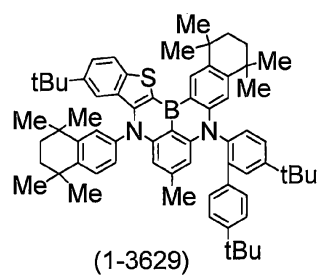
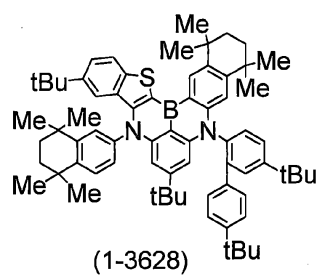
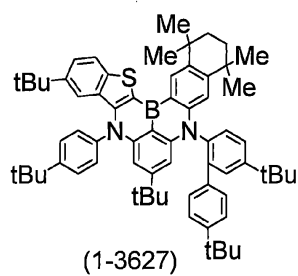
40

50

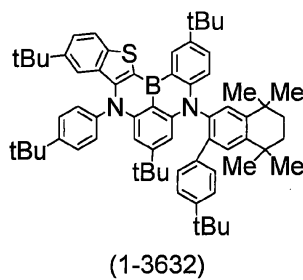
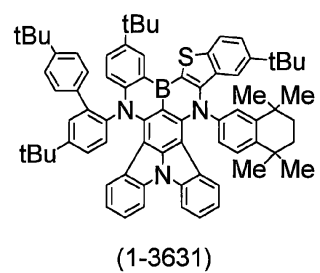
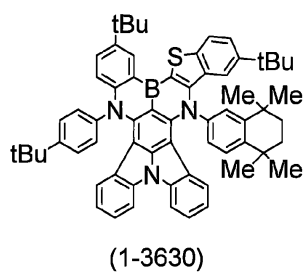
【化 1 6 0】



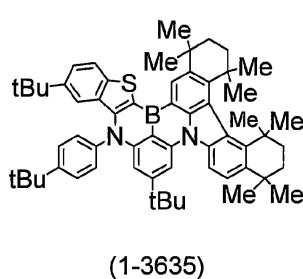
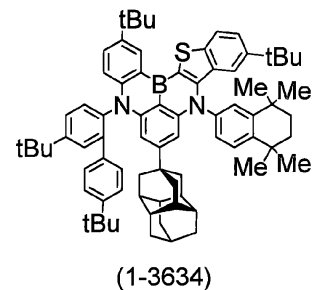
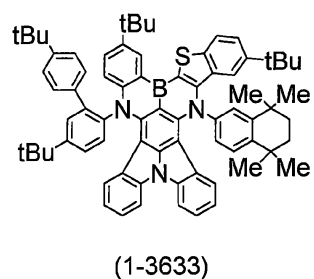
10



20



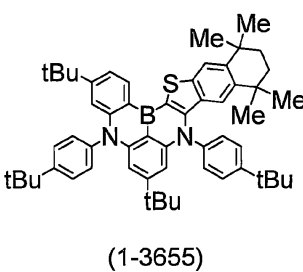
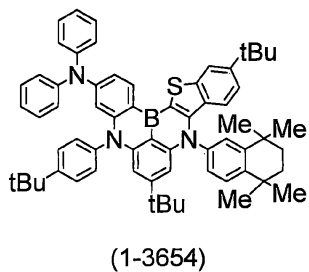
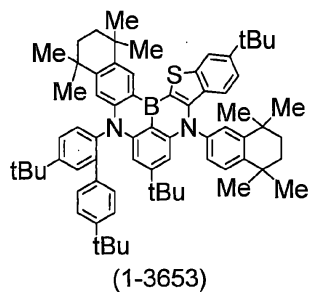
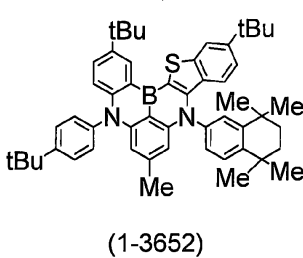
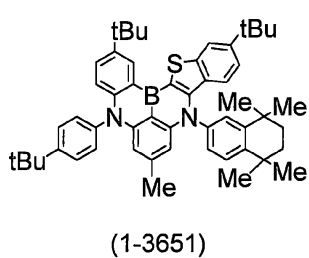
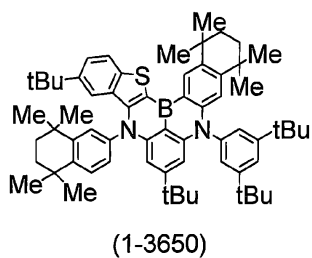
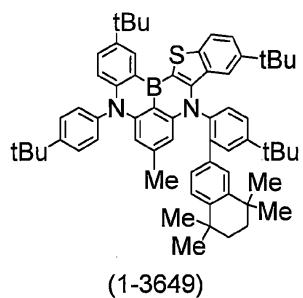
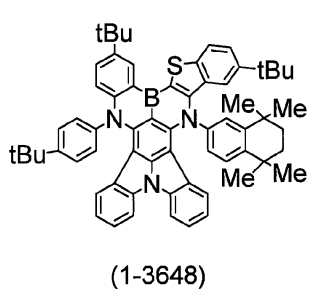
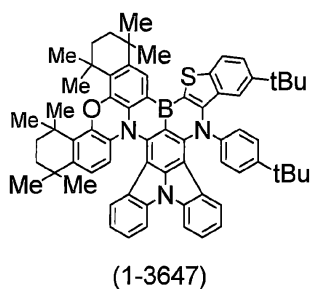
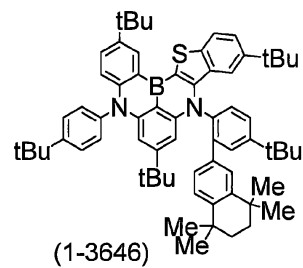
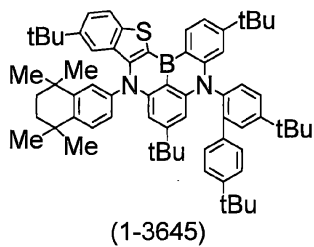
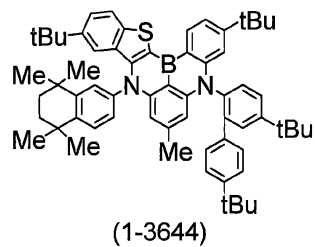
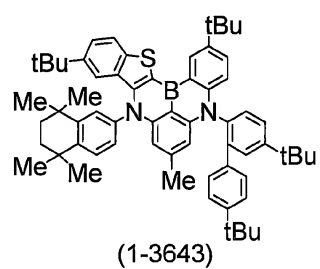
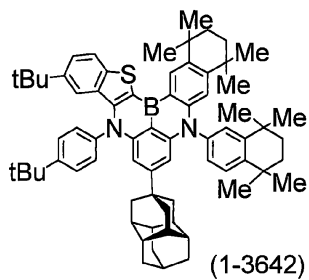
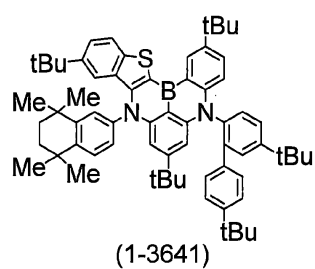
30



40

【 0 2 4 6 】

【化 1 6 1】



【 0 2 4 7 】

10

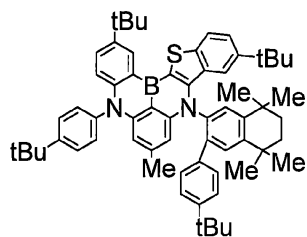
20

30

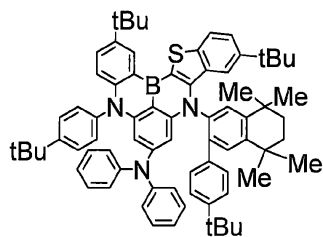
40

50

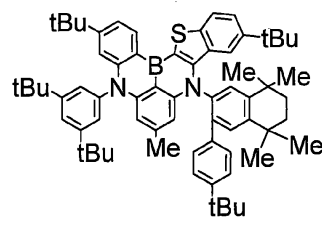
【化 1 6 2】



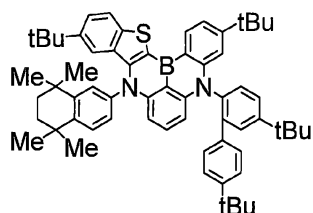
(1-3661)



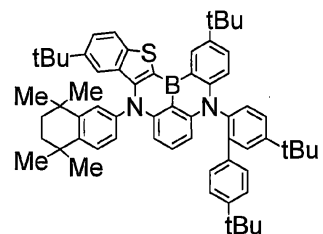
(1-3662)



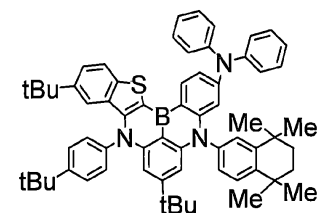
(1-3663)



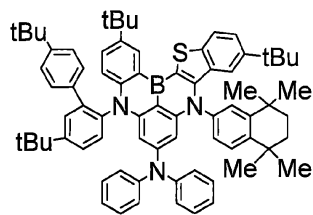
(1-3664)



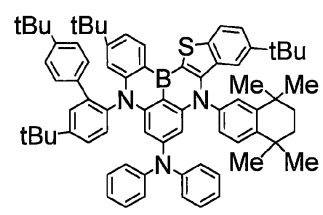
(1-3665)



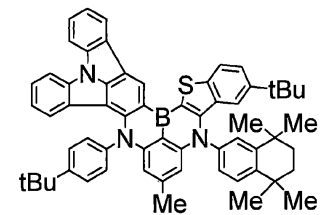
(1-3666)



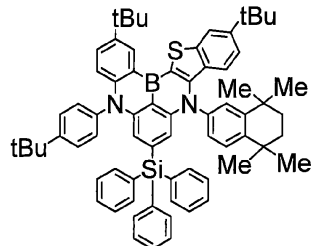
(1-3667)



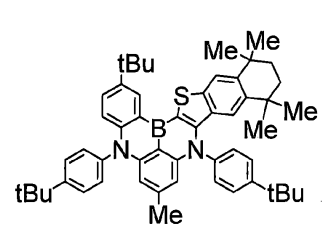
(1-3668)



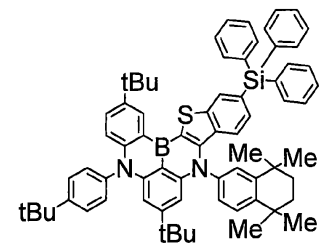
(1-3669)



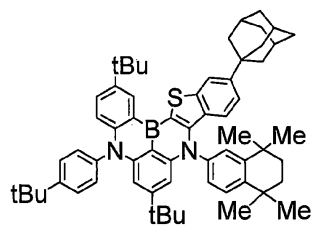
(1-3670)



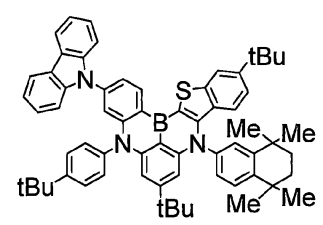
(1-3671)



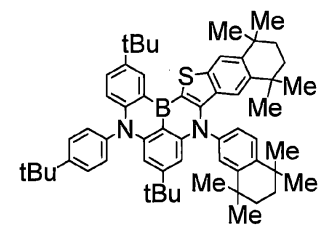
(1-3672)



(1-3673)



(1-3674)



(1-3675)

【 0 2 4 8 】

10

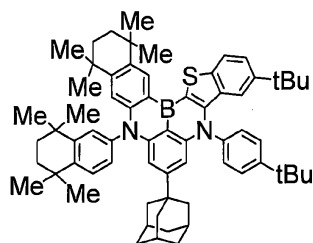
20

30

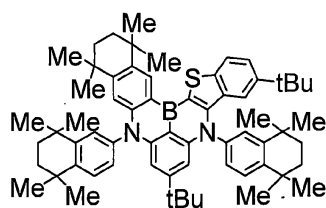
40

50

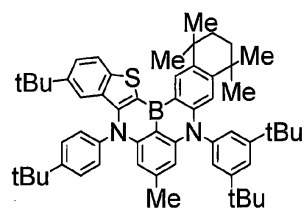
【化 1 6 3】



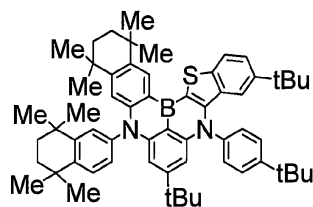
(1-3681)



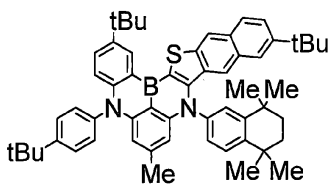
(1-3682)



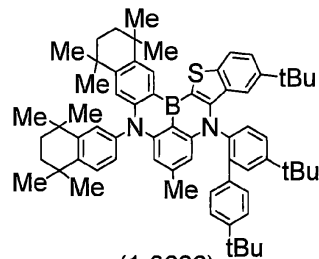
(1-3683)



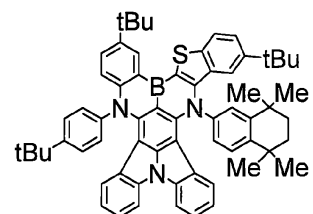
(1-3684)



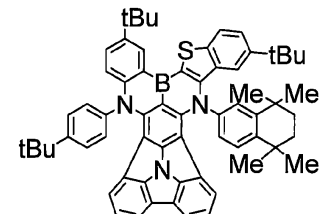
(1-3685)



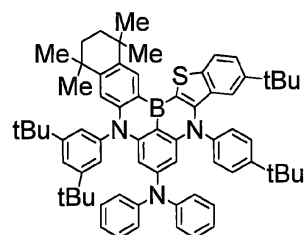
(1-3686)



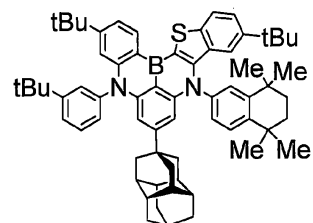
(1-3687)



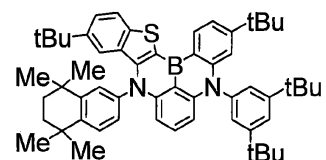
(1-3688)



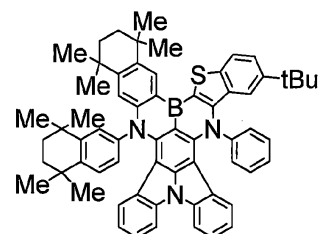
(1-3689)



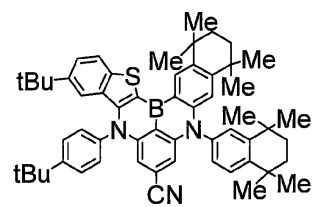
(1-3690)



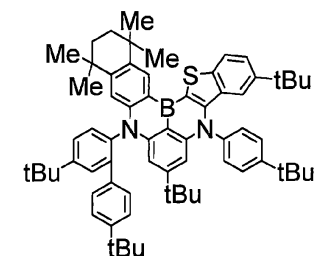
(1-3691)



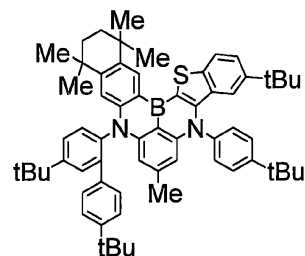
(1-3692)



(1-3693)



(1-3694)



(1-3695)

【 0 2 4 9】

10

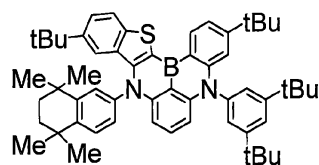
20

30

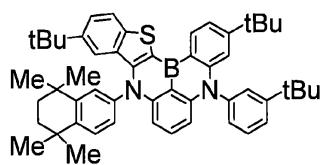
40

50

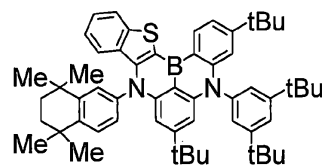
【化 1 6 4】



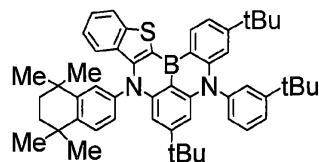
(1-3701)



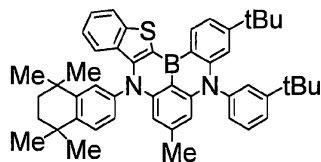
(1-3702)



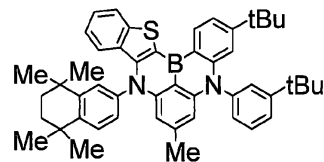
(1-3703)



(1-3704)

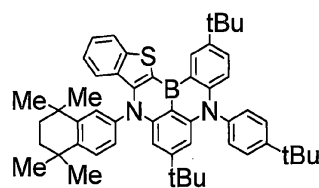


(1-3705)

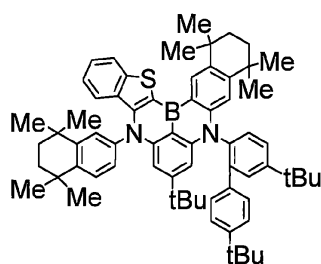


(1-3706)

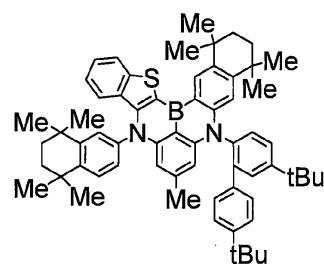
10



(1-3707)

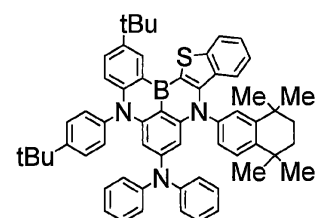


(1-3708)

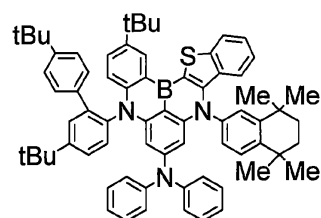


(1-3709)

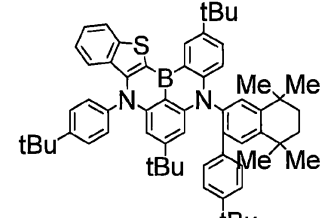
20



(1-3710)

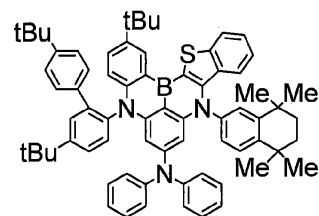


(1-3711)

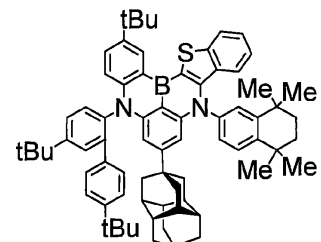


(1-3712)

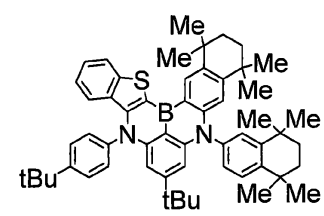
30



(1-3713)



(1-3714)

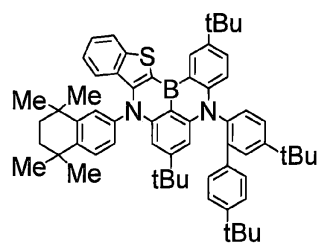


(1-3715)

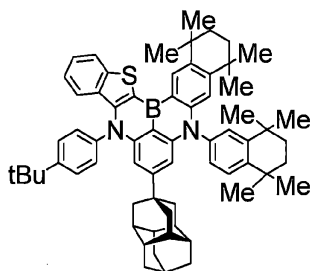
40

【 0 2 5 0 】

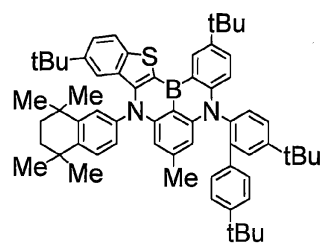
【化 1 6 5】



(1-3721)

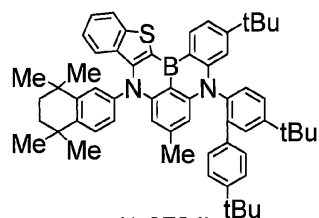


(1-3722)

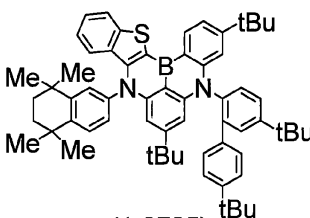


(1-3723)

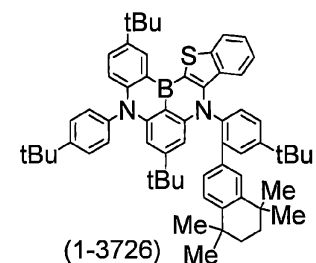
10



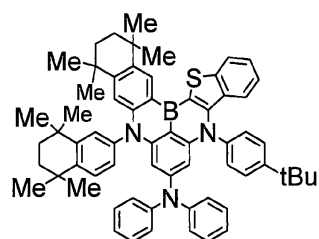
(1-3724)



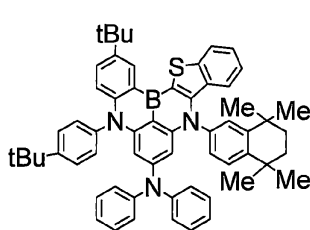
(1-3725)



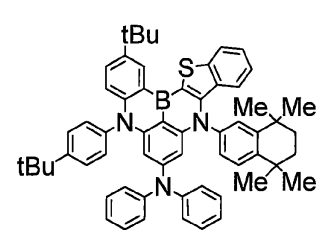
(1-3726)



(1-3727)

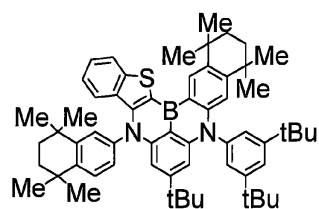


(1-3728)

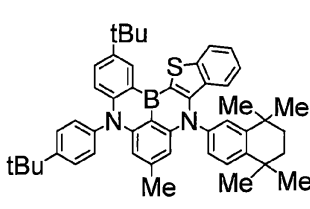


(1-3729)

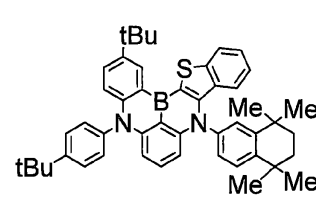
20



(1-3730)

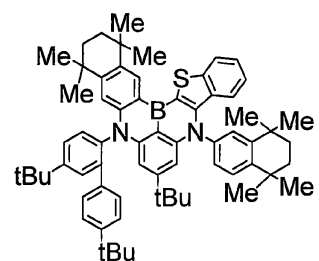


(1-3731)

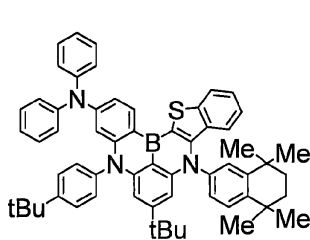


(1-3732)

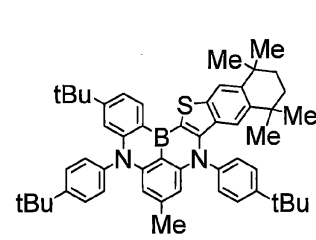
30



(1-3733)



(1-3734)

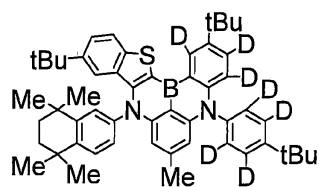


(1-3735)

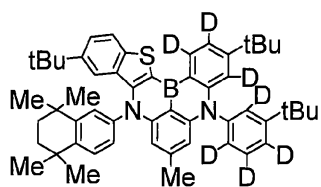
40

【 0 2 5 1】

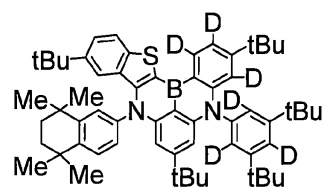
【化 1 6 6】



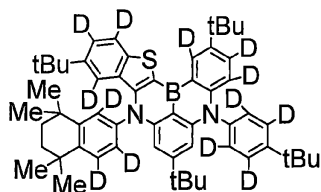
(1-3741)



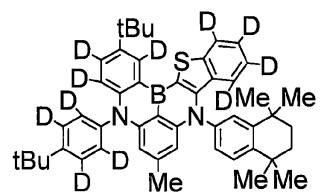
(1-3742)



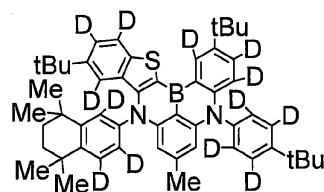
(1-3743)



(1-3744)

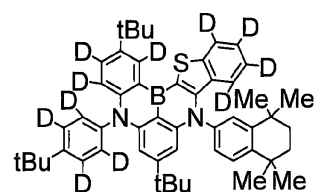


(1-3745)

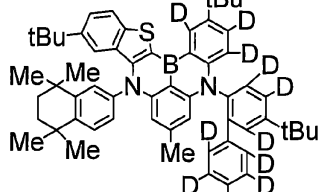


(1-3746)

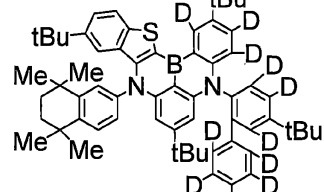
10



(1-3747)

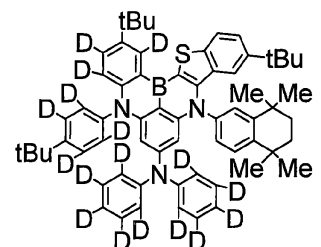


(1-3748)

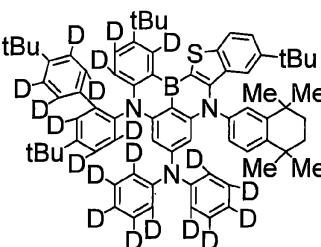


(1-3749)

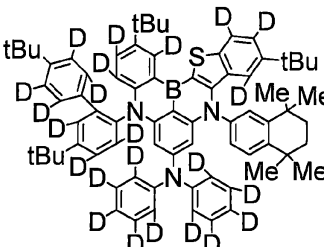
20



(1-3750)

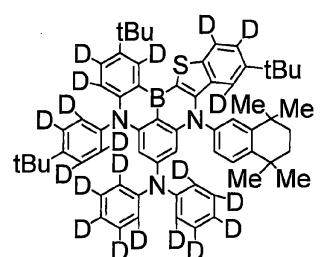


(1-3751)

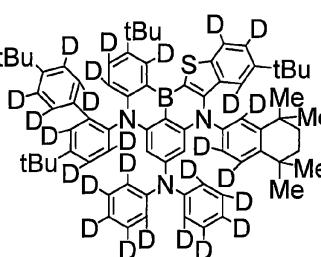


(1-3752)

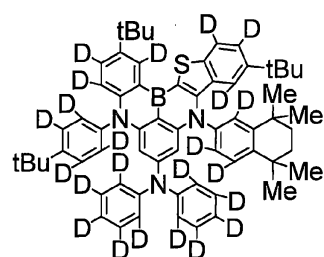
30



(1-3753)



(1-3754)



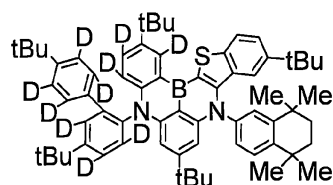
(1-3755)

40

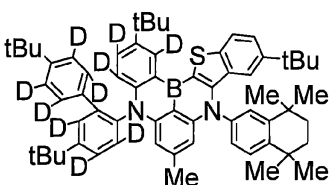
【 0 2 5 2】

50

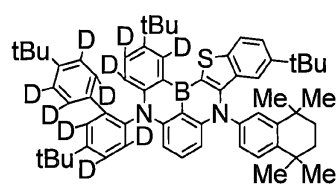
【化 1 6 7】



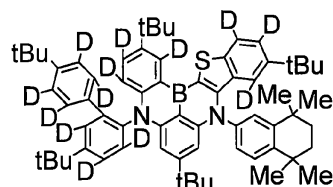
(1-3761)



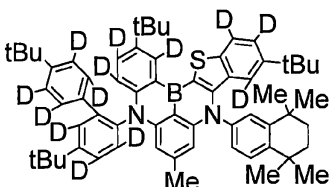
(1-3762)



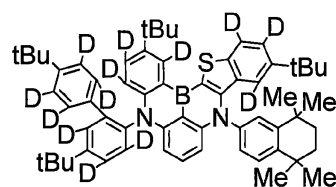
(1-3763)



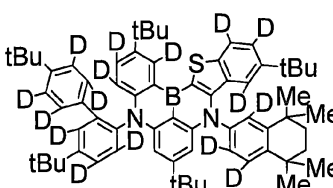
(1-3764)



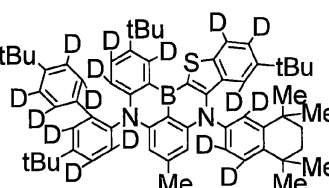
(1-3765)



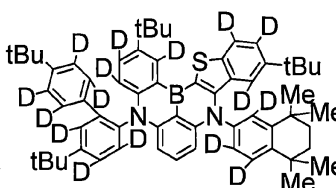
(1-3766)



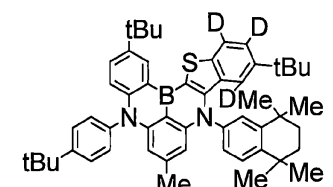
(1-3767)



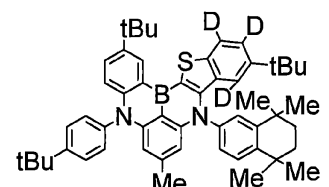
(1-3768)



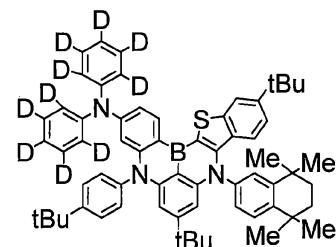
(1-3769)



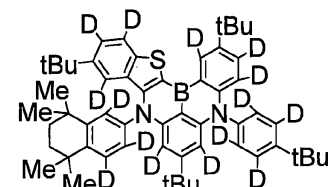
(1-3770)



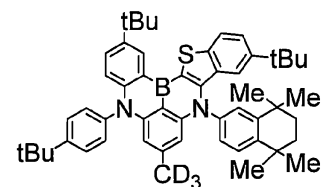
(1-3771)



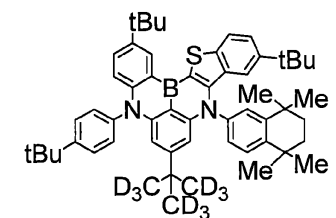
(1-3772)



(1-3773)



(1-3774)



(1-3775)

【 0 2 5 3 】

10

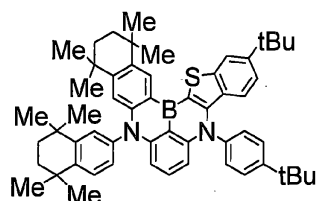
20

30

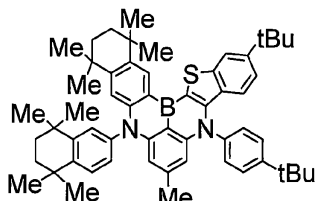
40

50

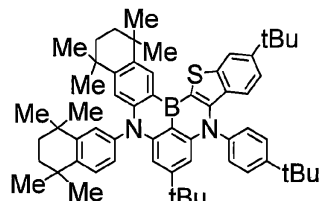
【化 1 6 8】



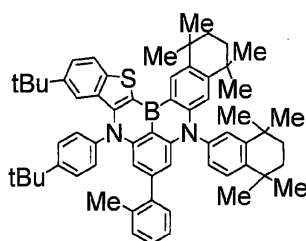
(1-3801)



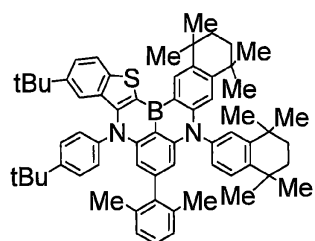
(1-3802)



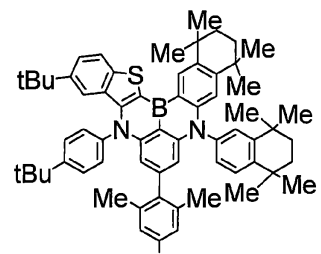
(1-3803)



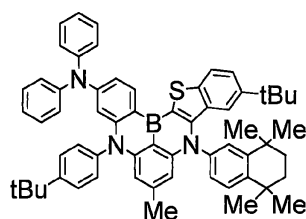
(1-3804)



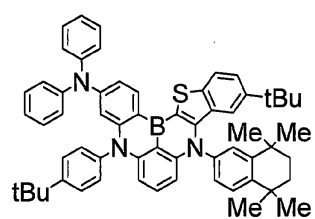
(1-3805)



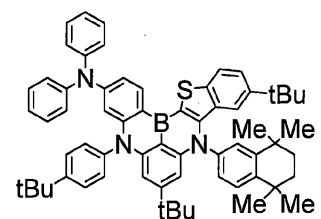
(1-3806)



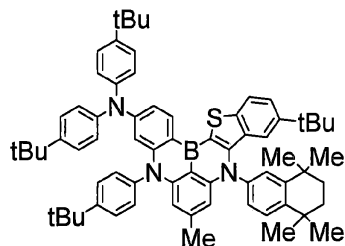
(1-3807)



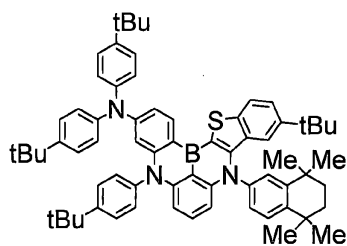
(1-3808)



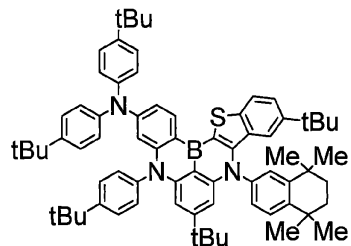
(1-3809)



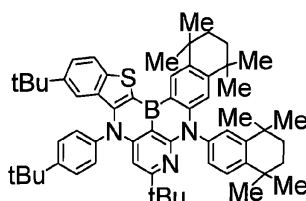
(1-3810)



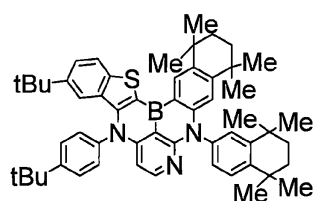
(1-3811)



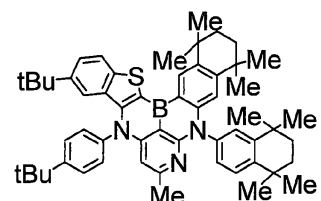
(1-3812)



(1-3813)



(1-3814)



(1-3815)

【 0 2 5 4 】

10

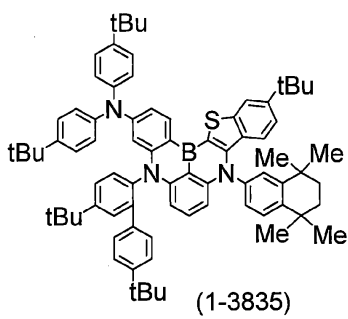
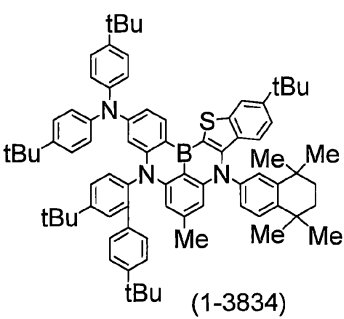
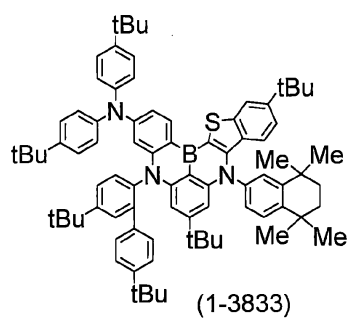
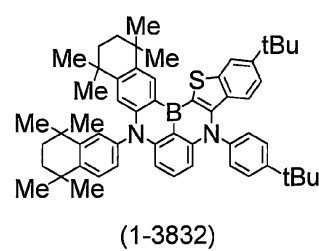
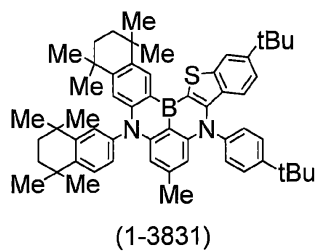
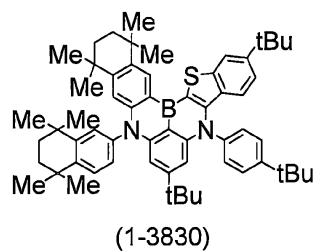
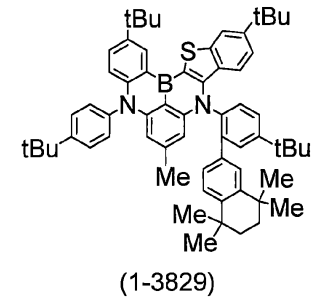
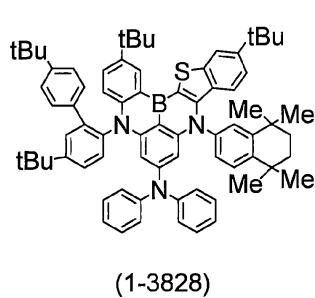
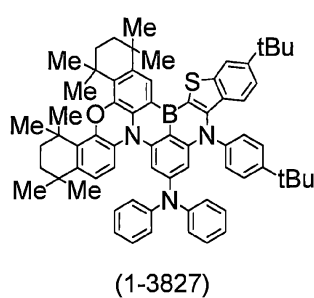
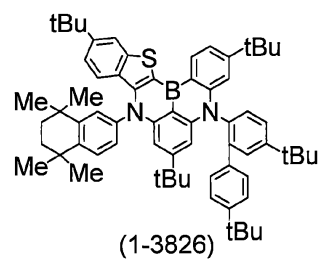
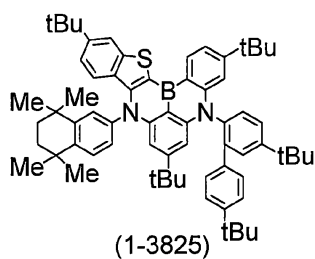
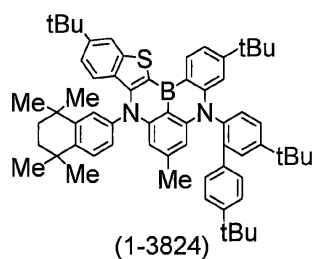
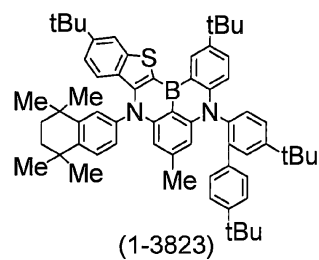
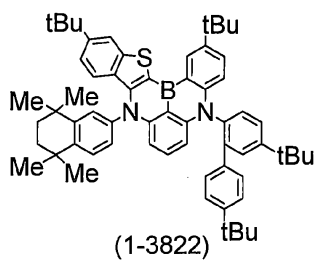
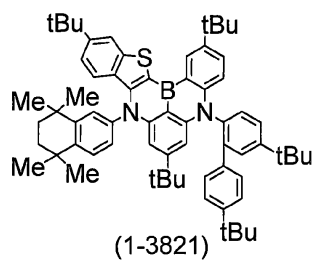
20

30

40

50

【化 1 6 9】



【 0 2 5 5】

10

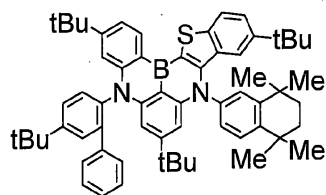
20

30

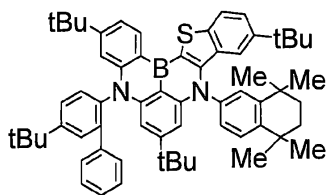
40

50

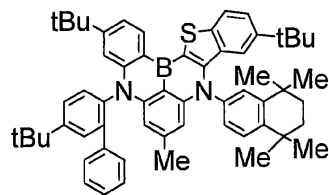
【化 1 7 0】



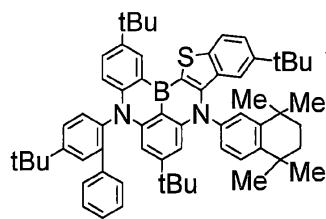
(1-3841)



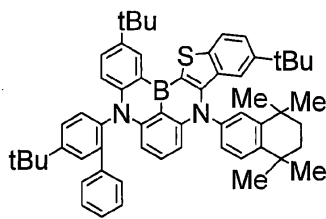
(1-3842)



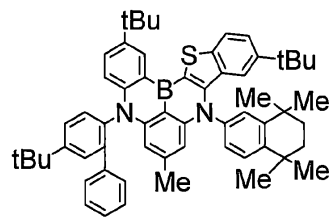
(1-3843)



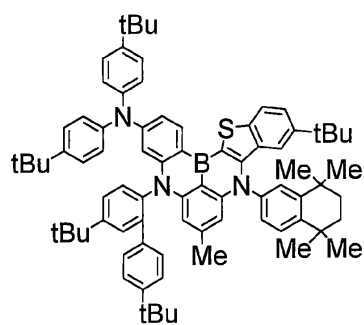
(1-3844)



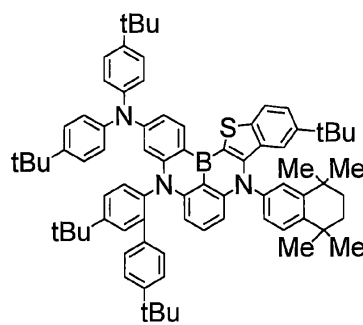
(1-3845)



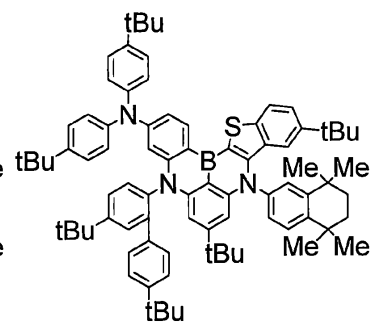
(1-3846)



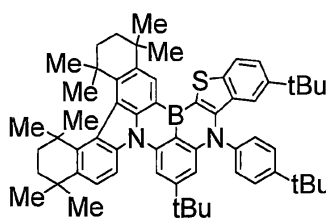
(1-3847)



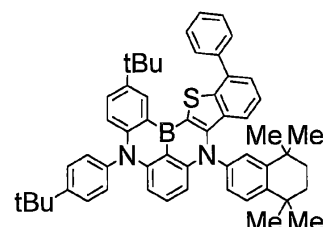
(1-3848)



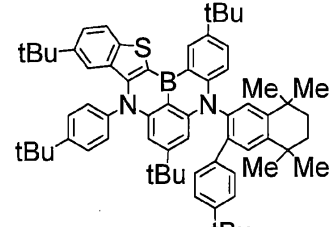
(1-3849)



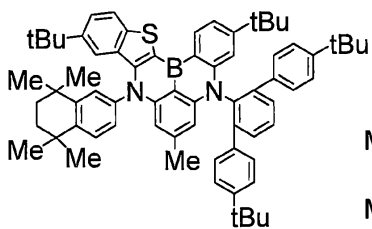
(1-3850)



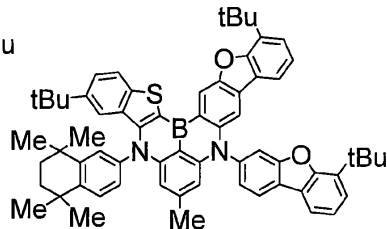
(1-3851)



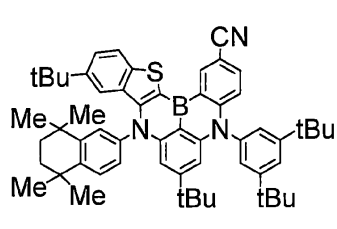
(1-3852)



(1-3853)



(1-3854)



(1-3855)

【 0 2 5 6】

10

20

30

40

50

The chemical structure of compound 10 is a complex boron-containing molecule. It features a central boron atom (B) coordinated by a nitrogen atom (N) and a sulfur atom (S). The boron atom is also bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The nitrogen atom is bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The sulfur atom is bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The molecule is further substituted with multiple methyl (Me) and tert-butyl (tBu) groups, including a tert-butyl group on a phenyl ring and several methyl groups on a cyclohexane ring system.

The chemical structure of compound 10 is a complex boron-containing molecule. It features a central boron atom (B) coordinated by a nitrogen atom (N) and a sulfur atom (S). The boron atom is also bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The nitrogen atom is bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The sulfur atom is bonded to a phenyl ring (C₆H₅) and a methyl group (Me). The molecule is heavily substituted with methyl (Me) and tert-butyl (tBu) groups, particularly on the phenyl rings and the boron-coordinated rings.

Cc1ccc(cc1C2=C(C)C3=C(C)C4=C(C)C5=C(C)C6=C(C)C7=C(C)C8=C(C)C9=C(C)C10=C(C)C11=C(C)C12=C(C)C13=C(C)C14=C(C)C15=C(C)C16=C(C)C17=C(C)C18=C(C)C19=C(C)C20=C(C)C21=C(C)C22=C(C)C23=C(C)C24=C(C)C25=C(C)C26=C(C)C27=C(C)C28=C(C)C29=C(C)C30=C(C)C31=C(C)C32=C(C)C33=C(C)C34=C(C)C35=C(C)C36=C(C)C37=C(C)C38=C(C)C39=C(C)C40=C(C)C41=C(C)C42=C(C)C43=C(C)C44=C(C)C45=C(C)C46=C(C)C47=C(C)C48=C(C)C49=C(C)C50=C(C)C51=C(C)C52=C(C)C53=C(C)C54=C(C)C55=C(C)C56=C(C)C57=C(C)C58=C(C)C59=C(C)C60=C(C)C61=C(C)C62=C(C)C63=C(C)C64=C(C)C65=C(C)C66=C(C)C67=C(C)C68=C(C)C69=C(C)C70=C(C)C71=C(C)C72=C(C)C73=C(C)C74=C(C)C75=C(C)C76=C(C)C77=C(C)C78=C(C)C79=C(C)C80=C(C)C81=C(C)C82=C(C)C83=C(C)C84=C(C)C85=C(C)C86=C(C)C87=C(C)C88=C(C)C89=C(C)C90=C(C)C91=C(C)C92=C(C)C93=C(C)C94=C(C)C95=C(C)C96=C(C)C97=C(C)C98=C(C)C99=C(C)C100=C(C)C101=C(C)C102=C(C)C103=C(C)C104=C(C)C105=C(C)C106=C(C)C107=C(C)C108=C(C)C109=C(C)C110=C(C)C111=C(C)C112=C(C)C113=C(C)C114=C(C)C115=C(C)C116=C(C)C117=C(C)C118=C(C)C119=C(C)C120=C(C)C121=C(C)C122=C(C)C123=C(C)C124=C(C)C125=C(C)C126=C(C)C127=C(C)C128=C(C)C129=C(C)C130=C(C)C131=C(C)C132=C(C)C133=C(C)C134=C(C)C135=C(C)C136=C(C)C137=C(C)C138=C(C)C139=C(C)C140=C(C)C141=C(C)C142=C(C)C143=C(C)C144=C(C)C145=C(C)C146=C(C)C147=C(C)C148=C(C)C149=C(C)C150=C(C)C151=C(C)C152=C(C)C153=C(C)C154=C(C)C155=C(C)C156=C(C)C157=C(C)C158=C(C)C159=C(C)C160=C(C)C161=C(C)C162=C(C)C163=C(C)C164=C(C)C165=C(C)C166=C(C)C167=C(C)C168=C(C)C169=C(C)C170=C(C)C171=C(C)C172=C(C)C173=C(C)C174=C(C)C175=C(C)C176=C(C)C177=C(C)C178=C(C)C179=C(C)C180=C(C)C181=C(C)C182=C(C)C183=C(C)C184=C(C)C185=C(C)C186=C(C)C187=C(C)C188=C(C)C189=C(C)C190=C(C)C191=C(C)C192=C(C)C193=C(C)C194=C(C)C195=C(C)C196=C(C)C197=C(C)C198=C(C)C199=C(C)C200=C(C)C201=C(C)C202=C(C)C203=C(C)C204=C(C)C205=C(C)C206=C(C)C207=C(C)C208=C(C)C209=C(C)C210=C(C)C211=C(C)C212=C(C)C213=C(C)C214=C(C)C215=C(C)C216=C(C)C217=C(C)C218=C(C)C219=C(C)C220=C(C)C221=C(C)C222=C(C)C223=C(C)C224=C(C)C225=C(C)C226=C(C)C227=C(C)C228=C(C)C229=C(C)C230=C(C)C231=C(C)C232=C(C)C233=C(C)C234=C(C)C235=C(C)C236=C(C)C237=C(C)C238=C(C)C239=C(C)C240=C(C)C241=C(C)C242=C(C)C243=C(C)C244=C(C)C245=C(C)C246=C(C)C247=C(C)C248=C(C)C249=C(C)C250=C(C)C251=C(C)C252=C(C)C253=C(C)C254=C(C)C255=C(C)C256=C(C)C257=C(C)C258=C(C)C259=C(C)C260=C(C)C261=C(C)C262=C(C)C263=C(C)C264=C(C)C265=C(C)C266=C(C)C267=C(C)C268=C(C)C269=C(C)C270=C(C)C271=C(C)C272=C(C)C273=C(C)C274=C(C)C275=C(C)C276=C(C)C277=C(C)C278=C(C)C279=C(C)C280=C(C)C281=C(C)C282=C(C)C283=C(C)C284=C(C)C285=C(C)C286=C(C)C287=C(C)C288=C(C)C289=C(C)C290=C(C)C291=C(C)C292=C(C)C293=C(C)C294=C(C)C295=C(C)C296=C(C)C297=C(C)C298=C(C)C299=C(C)C300=C(C)C301=C(C)C302=C(C)C303=C(C)C304=C(C)C305=C(C)C306=C(C)C307=C(C)C308=C(C)C309=C(C)C310=C(C)C311=C(C)C312=C(C)C313=C(C)C314=C(C)C315=C(C)C316=C(C)C317=C(C)C318=C(C)C319=C(C)C320=C(C)C321=C(C)C322=C(C)C323=C(C)C324=C(C)C325=C(C)C326=C(C)C327=C(C)C328=C(C)C329=C(C)C330=C(C)C331=C(C)C332=C(C)C333=C(C)C334=C(C)C335=C(C)C336=C(C)C337=C(C)C338=C(C)C339=C(C)C340=C(C)C341=C(C)C342=C(C)C343=C(C)C344=C(C)C345=C(C)C346=C(C)C347=C(C)C348=C(C)C349=C(C)C350=C(C)C351=C(C)C352=C(C)C353=C(C)C354=C(C)C355=C(C)C356=C(C)C357=C(C)C358=C(C)C359=C(C)C360=C(C)C361=C(C)C362=C(C)C363=C(C)C364=C(C)C365=C(C)C366=C(C)C367=C(C)C368=C(C)C369=C(C)C370=C(C)C371=C(C)C372=C(C)C373=C(C)C374=C(C)C375=C(C)C376=C(C)C377=C(C)C378=C(C)C379=C(C)C380=C(C)C381=C(C)C382=C(C)C383=C(C)C384=C(C)C385=C(C)C386=C(C)C387=C(C)C388=C(C)C389=C(C)C390=C(C)C391=C(C)C392=C(C)C393=C(C)C394=C(C)C395=C(C)C396=C(C)C397=C(C)C398=C(C)C399=C(C)C400=C(C)C401=C(C)C402=C(C)C403=C(C)C404=C(C)C405=C(C)C406=C(C)C407=C(C)C408=C(C)C409=C(C)C410=C(C)C411=C(C)C412=C(C)C413=C(C)C414=C(C)C415=C(C)C416=C(C)C417=C(C)C418=C(C)C419=C(C)C420=C(C)C421=C(C)C422=C(C)C423=C(C)C424=C(C)C425=C(C)C426=C(C)C427=C(C)C428=C(C)C429=C(C)C430=C(C)C431=C(C)C432=C(C)C433=C(C)C434=C(C)C435=C(C)C436=C(C)C437=C(C)C438=C(C)C439=C(C)C440=C(C)C441=C(C)C442=C(C)C443=C(C)C444=C(C)C445=C(C)C446=C(C)C447=C(C)C448=C(C)C449=C(C)C450=C(C)C451=C(C)C452=C(C)C453=C(C)C454=C(C)C455=C(C)C456=C(C)C457=C(C)C458=C(C)C459=C(C)C460=C(C)C461=C(C)C462=C(C)C463=C(C)C464=C(C)C465=C(C)C466=C(C)C467=C(C)C468=C(C)C469=C(C)C470=C(C)C471=C(C)C472=C(C)C473=C(C)C474=C(C)C475=C(C)C476=C(C)C477=C(C)C478=C(C)C479=C(C)C480=C(C)C481=C(C)C482=C(C)C483=C(C)C484=C(C)C485=C(C)C486=C(C)C487=C(C)C488=C(C)C489=C(C)C490=C(C)C491=C(C)C492=C(C)C493=C(C)C494=C(C)C495=C(C)C496=C(C)C497=C(C)C498=C(C)C499=C(C)C500=C(C)C501=C(C)C502=C(C)C503=C(C)C504=C(C)C505=C(C)C506=C(C)C507=C(C)C508=C(C)C509=C(C)C510=C(C)C511=C(C)C512=C(C)C513=C(C)C514=C(C)C515=C(C)C516=C(C)C517=C(C)C518=C(C)C519=C(C)C520=C(C)C521=C(C)C522=C(C)C523=C(C)C524=C(C)C525=C(C)C526=C(C)C527=C(C)C528=C(C)C529=C(C)C530=C(C)C531=C(C)C532=C(C)C533=C(C)C534=C(C)C535=C(C)C536=C(C)C537=C(C)C538=C(C)C539=C(C)C540=C(C)C541=C(C)C542=C(C)C543=C(C)C544=C(C)C545=C(C)C546=C(C)C547=C(C)C548=C(C)C549=C(C)C550=C(C)C551=C(C)C552=C(C)C553=C(C)C554=C(C)C555=C(C)C556=C(C)C557=C(C)C558=C(C)C559=C(C)C560=C(C)C561=C(C)C562=C(C)C563=C(C)C564=C(C)C565=C(C)C566=C(C)C567=C(C)C568=C(C)C569=C(C)C570=C(C)C571=C(C)C572=C(C)C573=C(C)C574=C(C)C575=C(C)C576=C(C)C577=C(C)C578=C(C)C579=C(C)C580=C(C)C581=C(C)C582=C(C)C583=C(C)C584=C(C)C585=C(C)C586=C(C)C587=C(C)C588=C(C)C589=C(C)C590=C(C)C591=C(C)C592=C(C)C593=C(C)C594=C(C)C595=C(C)C596=C(C)C597=C(C)C598=C(C)C599=C(C)C600=C(C)C

Chemical structure of compound 10, a complex organic molecule featuring a central boron atom coordinated by a diphenylamino group, a 4-tert-butylphenyl group, and a 2-methyl-5-(2,4,6-trimethylphenyl)thiophen-2-yl group.

Chemical structure of compound 1-3869, a complex organoboron compound. The structure features a central boron atom coordinated by a phenyl group, a diphenylamino group, and a complex heterocyclic system containing a thiazole ring and a quaternary carbon with multiple methyl groups.

Cc1ccc2c(c1)c(c3ccccc3N2C4=CC=C(C=C4)N(C5=CC=C(C=C5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C10=CC=C(C=C10)C11=CC=C(C=C11)C12=CC=C(C=C12)C13=CC=C(C=C13)C14=CC=C(C=C14)C15=CC=C(C=C15)C16=CC=C(C=C16)C17=CC=C(C=C17)C18=CC=C(C=C18)C19=CC=C(C=C19)C20=CC=C(C=C20)C21=CC=C(C=C21)C22=CC=C(C=C22)C23=CC=C(C=C23)C24=CC=C(C=C24)C25=CC=C(C=C25)C26=CC=C(C=C26)C27=CC=C(C=C27)C28=CC=C(C=C28)C29=CC=C(C=C29)C30=CC=C(C=C30)C31=CC=C(C=C31)C32=CC=C(C=C32)C33=CC=C(C=C33)C34=CC=C(C=C34)C35=CC=C(C=C35)C36=CC=C(C=C36)C37=CC=C(C=C37)C38=CC=C(C=C38)C39=CC=C(C=C39)C40=CC=C(C=C40)C41=CC=C(C=C41)C42=CC=C(C=C42)C43=CC=C(C=C43)C44=CC=C(C=C44)C45=CC=C(C=C45)C46=CC=C(C=C46)C47=CC=C(C=C47)C48=CC=C(C=C48)C49=CC=C(C=C49)C50=CC=C(C=C50)C51=CC=C(C=C51)C52=CC=C(C=C52)C53=CC=C(C=C53)C54=CC=C(C=C54)C55=CC=C(C=C55)C56=CC=C(C=C56)C57=CC=C(C=C57)C58=CC=C(C=C58)C59=CC=C(C=C59)C60=CC=C(C=C60)C61=CC=C(C=C61)C62=CC=C(C=C62)C63=CC=C(C=C63)C64=CC=C(C=C64)C65=CC=C(C=C65)C66=CC=C(C=C66)C67=CC=C(C=C67)C68=CC=C(C=C68)C69=CC=C(C=C69)C70=CC=C(C=C70)C71=CC=C(C=C71)C72=CC=C(C=C72)C73=CC=C(C=C73)C74=CC=C(C=C74)C75=CC=C(C=C75)C76=CC=C(C=C76)C77=CC=C(C=C77)C78=CC=C(C=C78)C79=CC=C(C=C79)C80=CC=C(C=C80)C81=CC=C(C=C81)C82=CC=C(C=C82)C83=CC=C(C=C83)C84=CC=C(C=C84)C85=CC=C(C=C85)C86=CC=C(C=C86)C87=CC=C(C=C87)C88=CC=C(C=C88)C89=CC=C(C=C89)C90=CC=C(C=C90)C91=CC=C(C=C91)C92=CC=C(C=C92)C93=CC=C(C=C93)C94=CC=C(C=C94)C95=CC=C(C=C95)C96=CC=C(C=C96)C97=CC=C(C=C97)C98=CC=C(C=C98)C99=CC=C(C=C99)C100=CC=C(C=C100)C101=CC=C(C=C101)C102=CC=C(C=C102)C103=CC=C(C=C103)C104=CC=C(C=C104)C105=CC=C(C=C105)C106=CC=C(C=C106)C107=CC=C(C=C107)C108=CC=C(C=C108)C109=CC=C(C=C109)C110=CC=C(C=C110)C111=CC=C(C=C111)C112=CC=C(C=C112)C113=CC=C(C=C113)C114=CC=C(C=C114)C115=CC=C(C=C115)C116=CC=C(C=C116)C117=CC=C(C=C117)C118=CC=C(C=C118)C119=CC=C(C=C119)C120=CC=C(C=C120)C121=CC=C(C=C121)C122=CC=C(C=C122)C123=CC=C(C=C123)C124=CC=C(C=C124)C125=CC=C(C=C125)C126=CC=C(C=C126)C127=CC=C(C=C127)C128=CC=C(C=C128)C129=CC=C(C=C129)C130=CC=C(C=C130)C131=CC=C(C=C131)C132=CC=C(C=C132)C133=CC=C(C=C133)C134=CC=C(C=C134)C135=CC=C(C=C135)C136=CC=C(C=C136)C137=CC=C(C=C137)C138=CC=C(C=C138)C139=CC=C(C=C139)C140=CC=C(C=C140)C141=CC=C(C=C141)C142=CC=C(C=C142)C143=CC=C(C=C143)C144=CC=C(C=C144)C145=CC=C(C=C145)C146=CC=C(C=C146)C147=CC=C(C=C147)C148=CC=C(C=C148)C149=CC=C(C=C149)C150=CC=C(C=C150)C151=CC=C(C=C151)C152=CC=C(C=C152)C153=CC=C(C=C153)C154=CC=C(C=C154)C155=CC=C(C=C155)C156=CC=C(C=C156)C157=CC=C(C=C157)C158=CC=C(C=C158)C159=CC=C(C=C159)C160=CC=C(C=C160)C161=CC=C(C=C161)C162=CC=C(C=C162)C163=CC=C(C=C163)C164=CC=C(C=C164)C165=CC=C(C=C165)C166=CC=C(C=C166)C167=CC=C(C=C167)C168=CC=C(C=C168)C169=CC=C(C=C169)C170=CC=C(C=C170)C171=CC=C(C=C171)C172=CC=C(C=C172)C173=CC=C(C=C173)C174=CC=C(C=C174)C175=CC=C(C=C175)C176=CC=C(C=C176)C177=CC=C(C=C177)C178=CC=C(C=C178)C179=CC=C(C=C179)C180=CC=C(C=C180)C181=CC=C(C=C181)C182=CC=C(C=C182)C183=CC=C(C=C183)C184=CC=C(C=C184)C185=CC=C(C=C185)C186=CC=C(C=C186)C187=CC=C(C=C187)C188=CC=C(C=C188)C189=CC=C(C=C189)C190=CC=C(C=C190)C191=CC=C(C=C191)C192=CC=C(C=C192)C193=CC=C(C=C193)C194=CC=C(C=C194)C195=CC=C(C=C195)C196=CC=C(C=C196)C197=CC=C(C=C197)C198=CC=C(C=C198)C199=CC=C(C=C199)C200=CC=C(C=C200)C201=CC=C(C=C201)C202=CC=C(C=C202)C203=CC=C(C=C203)C204=CC=C(C=C204)C205=CC=C(C=C205)C206=CC=C(C=C206)C207=CC=C(C=C207)C208=CC=C(C=C208)C209=CC=C(C=C209)C210=CC=C(C=C210)C211=CC=C(C=C211)C212=CC=C(C=C212)C213=CC=C(C=C213)C214=CC=C(C=C214)C215=CC=C(C=C215)C216=CC=C(C=C216)C217=CC=C(C=C217)C218=CC=C(C=C218)C219=CC=C(C=C219)C220=CC=C(C=C220)C221=CC=C(C=C221)C222=CC=C(C=C222)C223=CC=C(C=C223)C224=CC=C(C=C224)C225=CC=C(C=C225)C226=CC=C(C=C226)C227=CC=C(C=C227)C228=CC=C(C=C228)C229=CC=C(C=C229)C230=CC=C(C=C230)C231=CC=C(C=C231)C232=CC=C(C=C232)C233=CC=C(C=C233)C234=CC=C(C=C234)C235=CC=C(C=C235)C236=CC=C(C=C236)C237=CC=C(C=C237)C238=CC=C(C=C238)C239=CC=C(C=C239)C240=CC=C(C=C240)C241=CC=C(C=C241)C242=CC=C(C=C242)C243=CC=C(C=C243)C244=CC=C(C=C244)C245=CC=C(C=C245)C246=CC=C(C=C246)C247=CC=C(C=C247)C248=CC=C(C=C248)C249=CC=C(C=C249)C250=CC=C(C=C250)C251=CC=C(C=C251)C252=CC=C(C=C252)C253=CC=C(C=C253)C254=CC=C(C=C254)C255=CC=C(C=C255)C256=CC=C(C=C256)C257=CC=C(C=C257)C258=CC=C(C=C258)C259=CC=C(C=C259)C260=CC=C(C=C260)C261=CC=C(C=C261)C262=CC=C(C=C262)C263=CC=C(C=C263)C264=CC=C(C=C264)C265=CC=C(C=C265)C266=CC=C(C=C266)C267=CC=C(C=C267)C268=CC=C(C=C268)C269=CC=C(C=C269)C270=CC=C(C=C270)C271=CC=C(C=C271)C272=CC=C(C=C272)C273=CC=C(C=C273)C274=CC=C(C=C274)C275=CC=C(C=C275)C276=CC=C(C=C276)C277=CC=C(C=C277)C278=CC=C(C=C278)C279=CC=C(C=C279)C280=CC=C(C=C280)C281=CC=C(C=C281)C282=CC=C(C=C282)C283=CC=C(C=C283)C284=CC=C(C=C284)C285=CC=C(C=C285)C286=CC=C(C=C286)C287=CC=C(C=C287)C288=CC=C(C=C288)C289=CC=C(C=C289)C290=CC=C(C=C290)C291=CC=C(C=C291)C292=CC=C(C=C292)C293=CC=C(C=C293)C294=CC=C(C=C294)C295=CC=C(C=C295)C296=CC=C(C=C296)C297=CC=C(C=C297)C298=CC=C(C=C298)C299=CC=C(C=C299)C300=CC=C(C=C300)C301=CC=C(C=C301)C302=CC=C(C=C302)C303=CC=C(C=C303)C304=CC=C(C=C304)C305=CC=C(C=C305)C306=CC=C(C=C306)C307=CC=C(C=C307)C308=CC=C(C=C308)C309=CC=C(C=C309)C310=CC=C(C=C310)C311=CC=C(C=C311)C312=CC=C(C=C312)C313=CC=C(C=C313)C314=CC=C(C=C314)C315=CC=C(C=C315)C316=CC=C(C=C316)C317=CC=C(C=C317)C318=CC=C(C=C318)C319=CC=C(C=C319)C320=CC=C(C=C320)C321=CC=C(C=C321)C322=CC=C(C=C322)C323=CC=C(C=C323)C324=CC=C(C=C324)C325=CC=C(C=C325)C326=CC=C(C=C326)C327=CC=C(C=C327)C328=CC=C(C=C328)C329=CC=C(C=C329)C330=CC=C(C=C330)C331=CC=C(C=C331)C332=CC=C(C=C332)C333Cc1ccc(cc1N2C(=O)c3cc(C)c4cc(C)cc4n3C2=O)c5cc(C)c6cc(C)cc6n5

(1-3871)

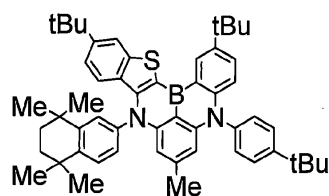
Cc1ccc2c(c1)C(C)(C)C2

(1, 287)

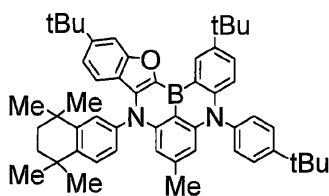
Cc1ccc2c(c1)c(c3ccccc3n2)c4ccccc4

【 0 2 5 7 】

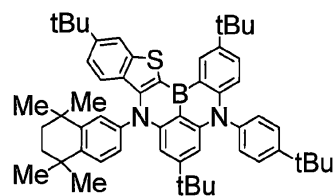
【化 1 7 2】



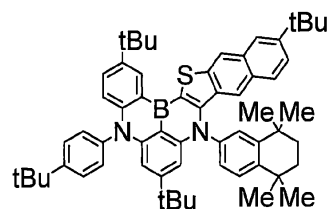
(1-3881)



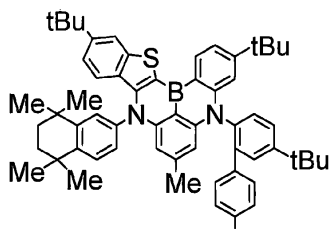
(1-3882)



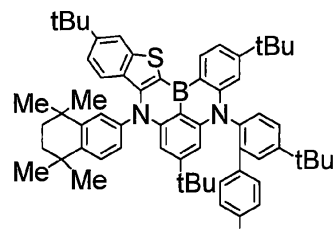
(1-3883)



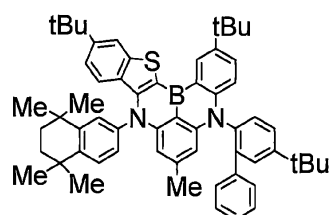
(1-3884)



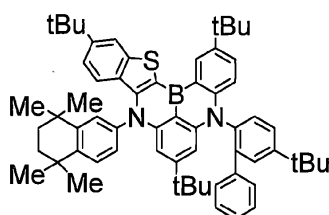
(1-3885)



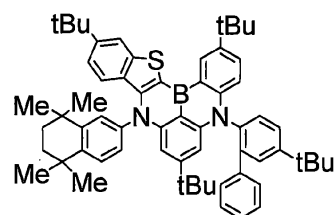
(1-3886)



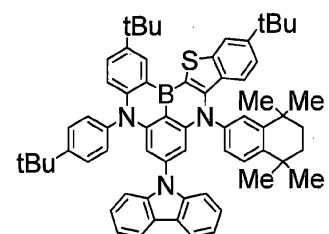
(1-3887)



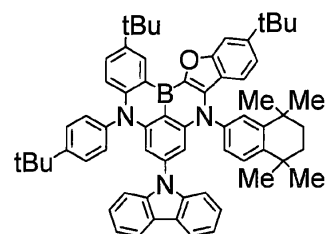
(1-3888)



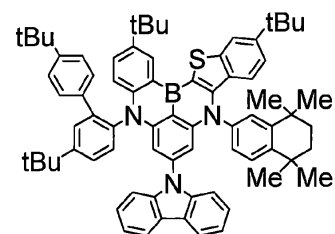
(1-3889)



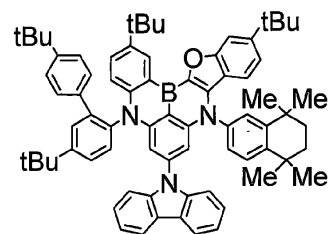
(1-3890)



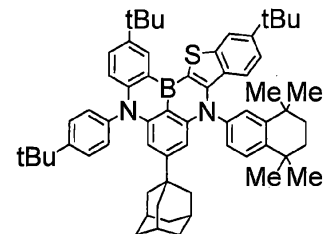
(1-3891)



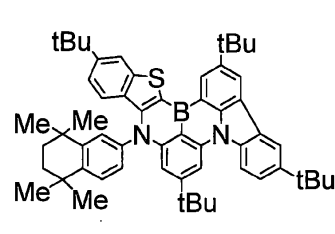
(1-3892)



(1-3893)



(1-3894)



(1-3895)

【 0 2 5 8】

10

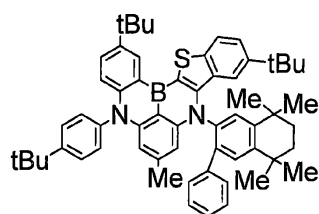
20

30

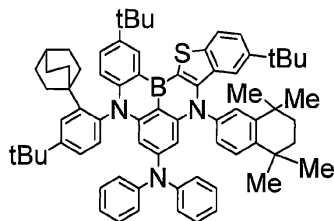
40

50

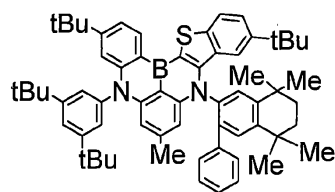
【化 1 7 3】



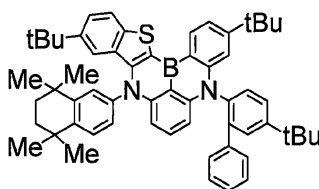
(1-3901)



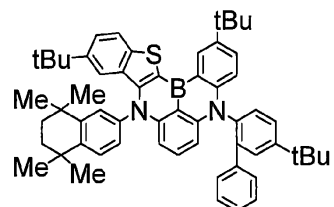
(1-3902)



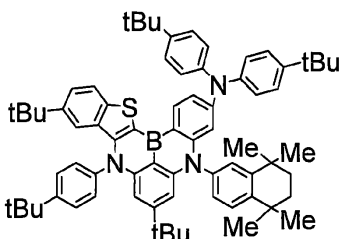
(1-3903)



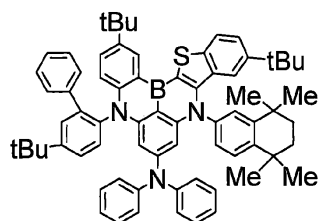
(1-3904)



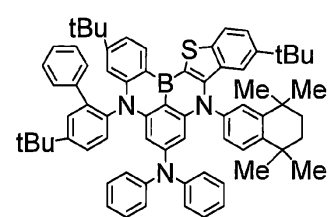
(1-3905)



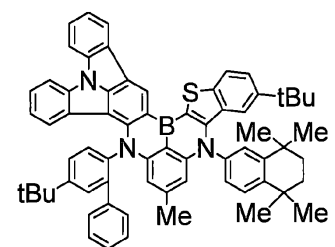
(1-3906)



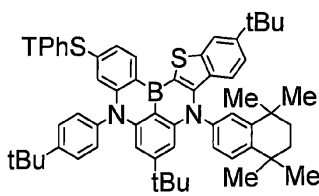
(1-3907)



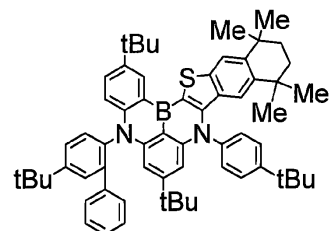
(1-3908)



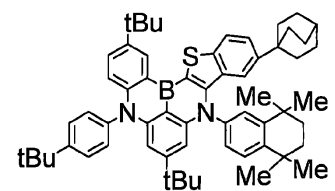
(1-3909)



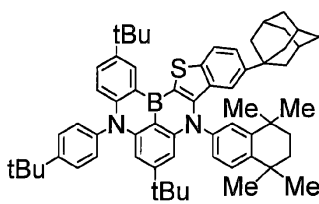
(1-3910)



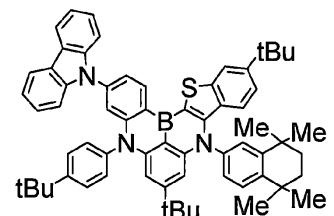
(1-3911)



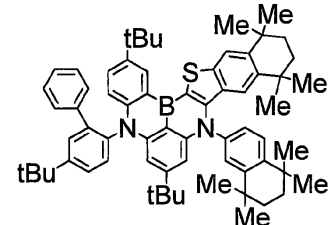
(1-3912)



(1-3913)



(1-3914)



(1-3915)

【 0 2 5 9】

10

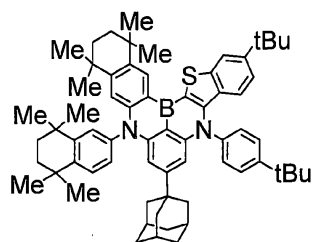
20

30

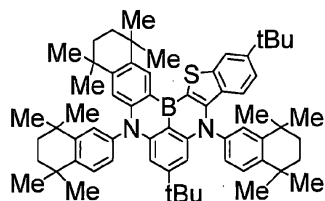
40

50

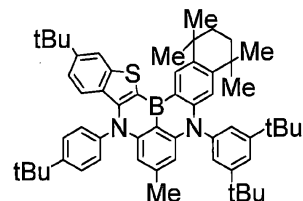
【化 1 7 4】



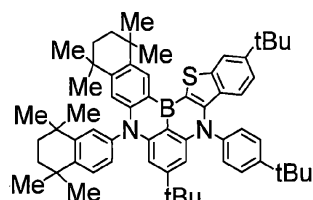
(1-3921)



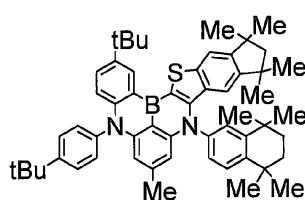
(1-3922)



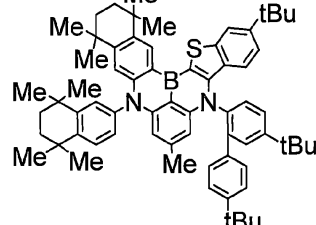
(1-3923)



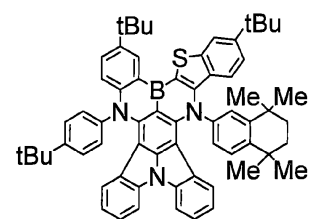
(1-3924)



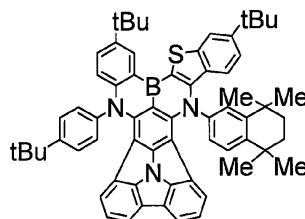
(1-3925)



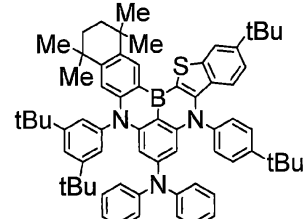
(1-3926)



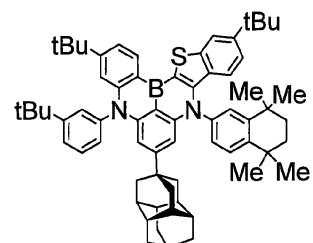
(1-3927)



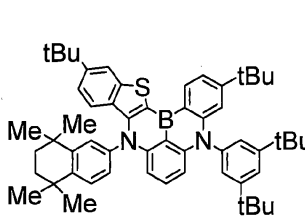
(1-3928)



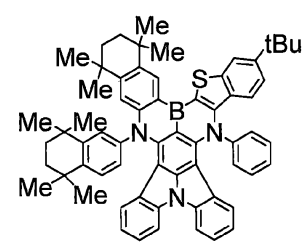
(1-3929)



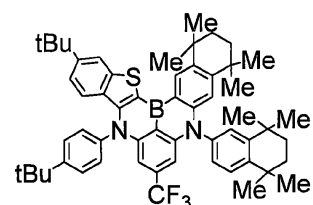
(1-3930)



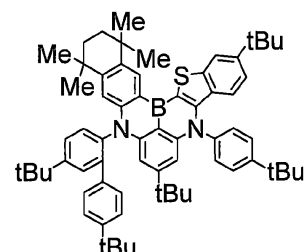
(1-3931)



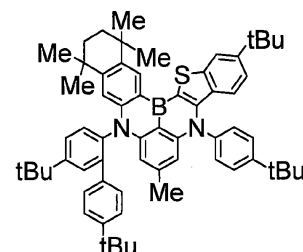
(1-3932)



(1-3933)



(1-3934)



(1-3935)

【 0 2 6 0】

10

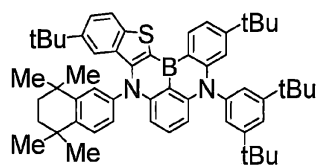
20

30

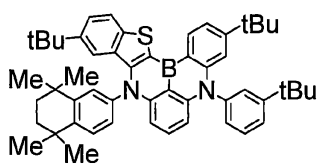
40

50

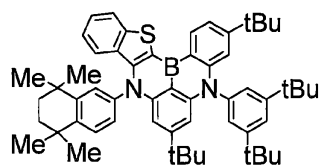
【化 1 7 5】



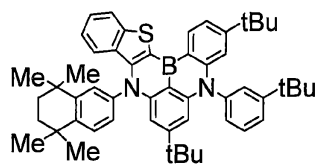
(1-3941)



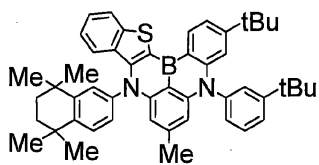
(1-3942)



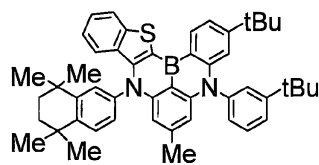
(1-3943)



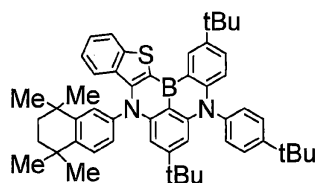
(1-3944)



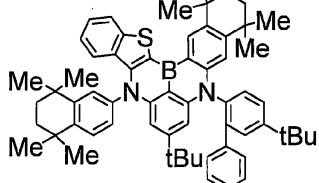
(1-3945)



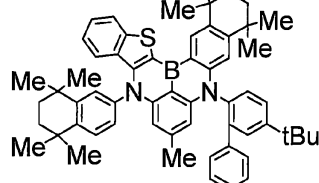
(1-3946)



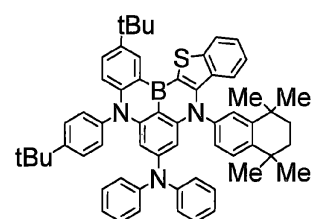
(1-3947)



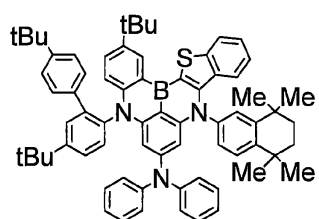
(1-3948)



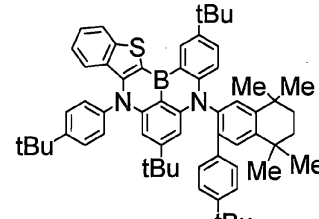
(1-3949)



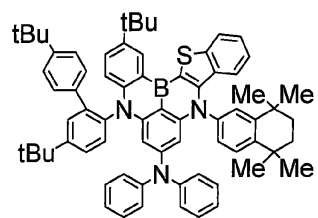
(1-3950)



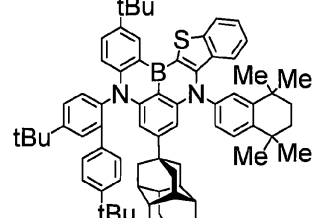
(1-3951)



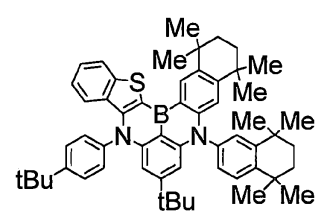
(1-3952)



(1-3953)



(1-3954)



(1-3955)

【 0 2 6 1】

10

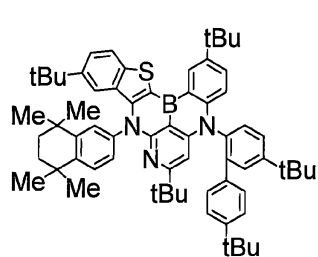
20

30

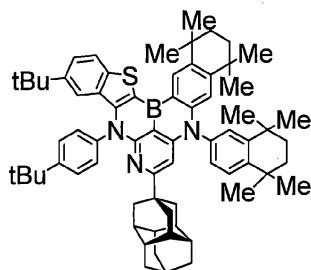
40

50

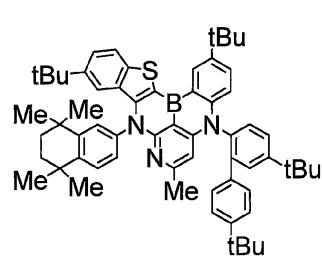
【化 1 7 6】



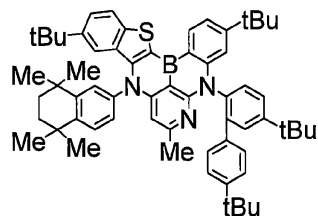
(1-3961)



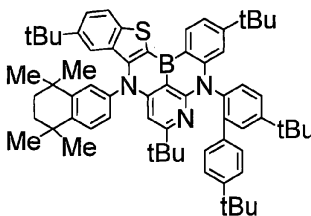
(1-3962)



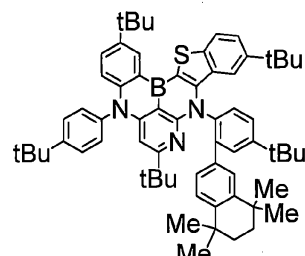
(1-3963)



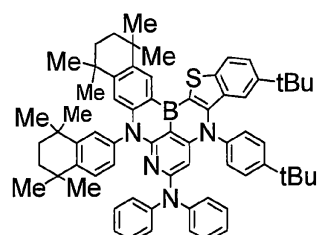
(1-3964)



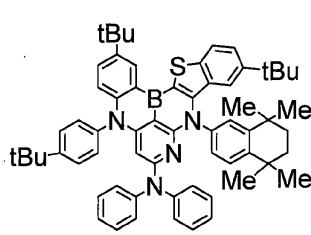
(1-3965)



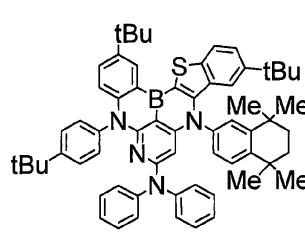
(1-3966)



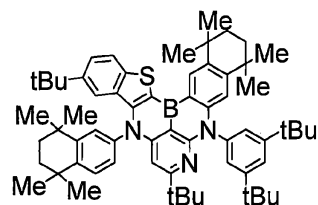
(1-3967)



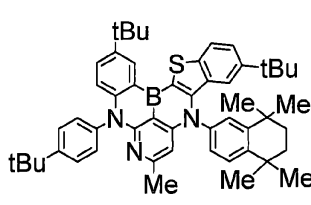
(1-3968)



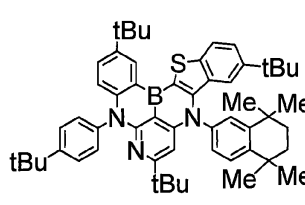
(1-3969)



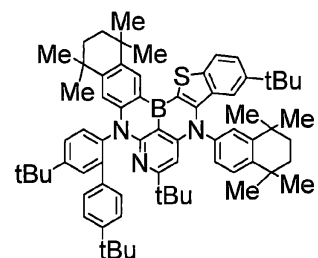
(1-3970)



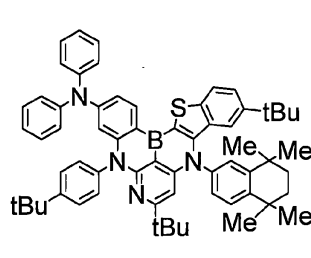
(1-3971)



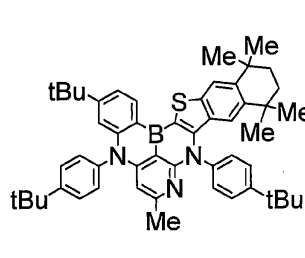
(1-3972)



(1-3973)



(1-3974)



(1-3975)

【 0 2 6 2】

10

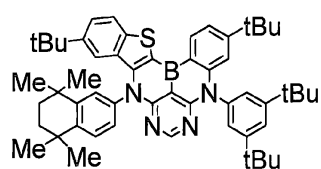
20

30

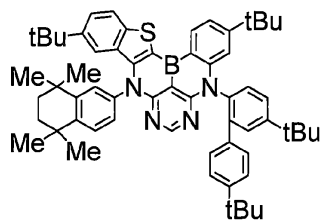
40

50

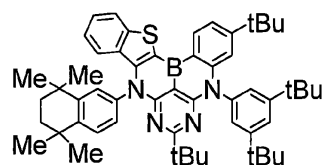
【化 1 7 7】



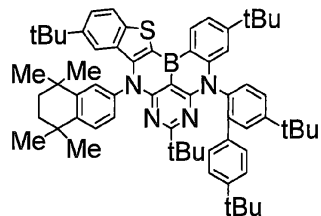
(1-3981)



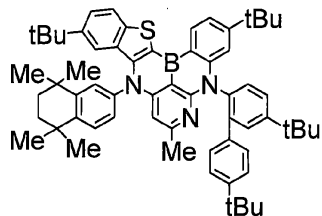
(1-3982)



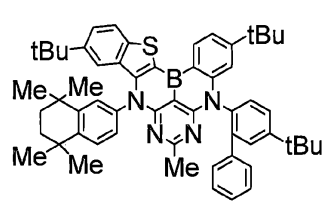
(1-3983)



(1-3984)

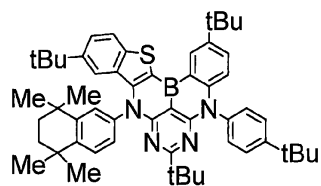


(1-3985)

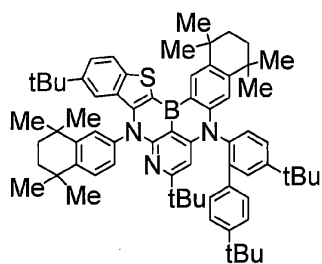


(1-3986)

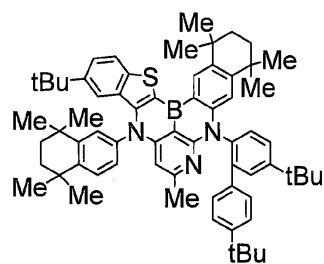
10



(1-3987)

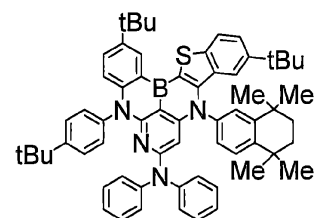


(1-3988)

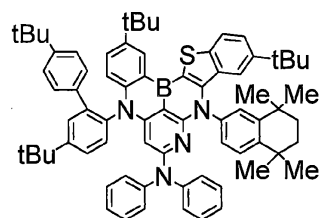


(1-3989)

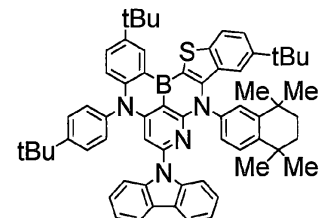
20



(1-3990)

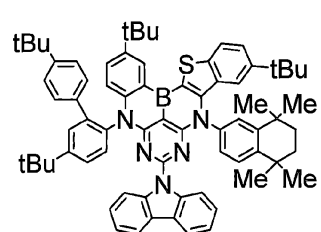


(1-3991)

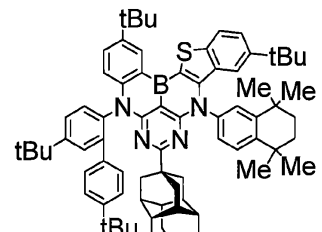


(1-3992)

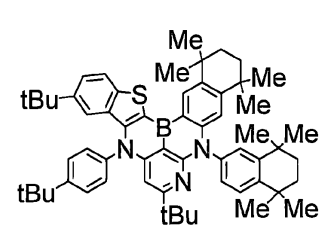
30



(1-3993)



(1-3994)

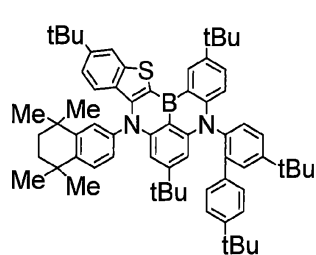


(1-3995)

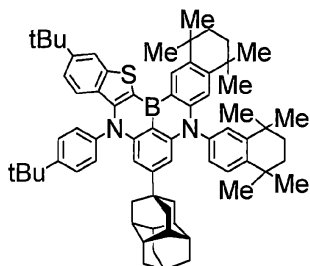
40

【 0 2 6 3 】

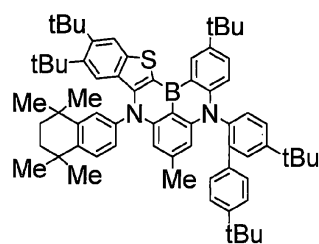
【化 1 7 8】



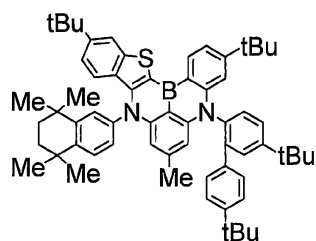
(1-4001)



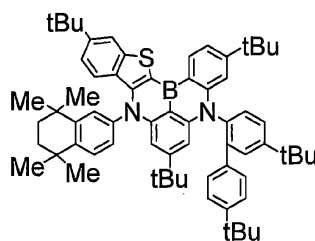
(1-4002)



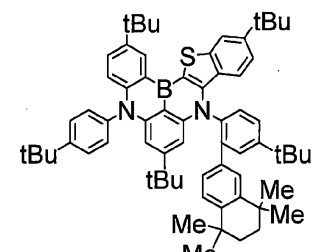
(1-4003)



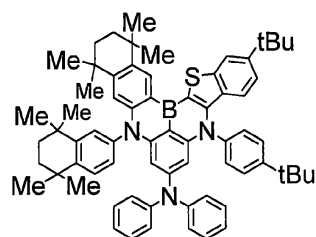
(1-4004)



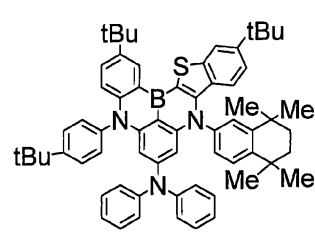
(1-4005)



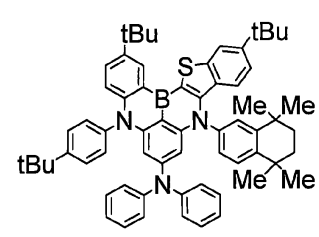
(1-4006)



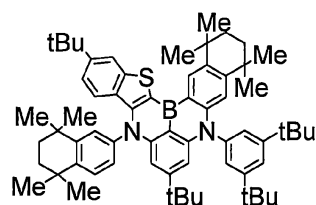
(1-4007)



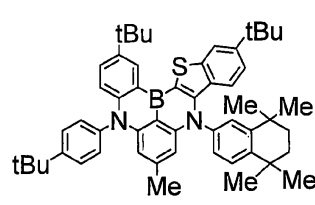
(1-4008)



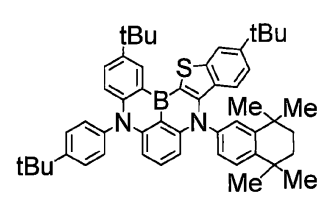
(1-4009)



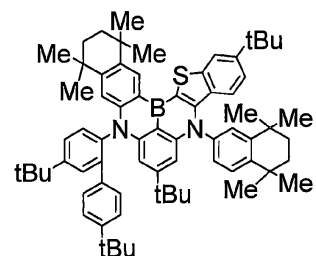
(1-4010)



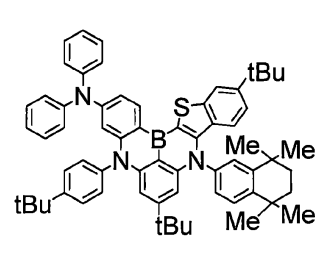
(1-4011)



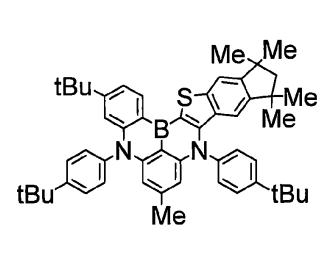
(1-4012)



(1-4013)



(1-4014)



(1-4015)

【 0 2 6 4】

10

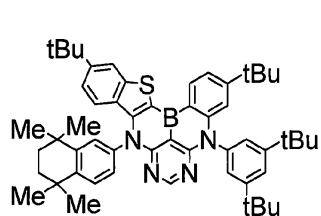
20

30

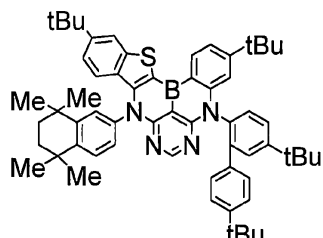
40

50

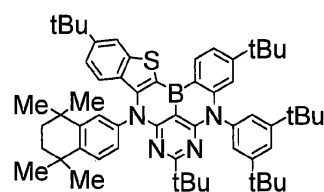
【化 1 7 9】



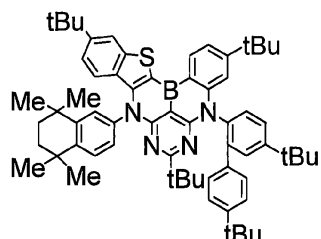
(1-4021)



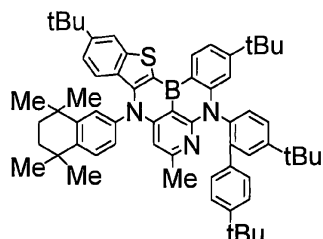
(1-4022)



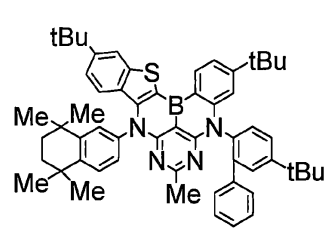
(1-4023)



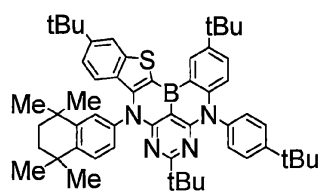
(1-4024)



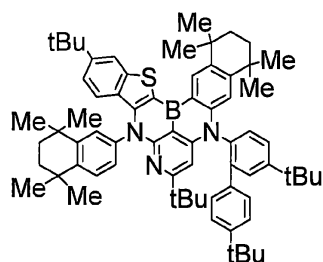
(1-4025)



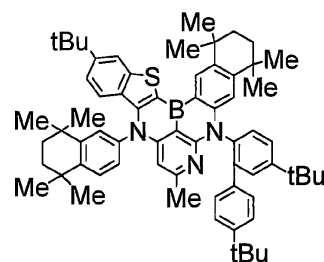
(1-4026)



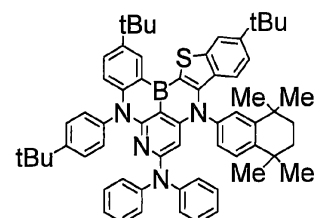
(1-4027)



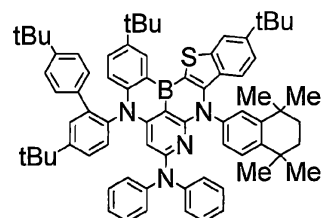
(1-4028)



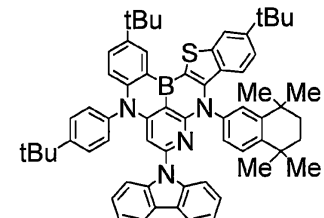
(1-4029)



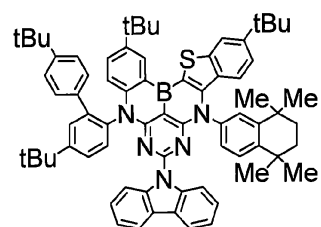
(1-4030)



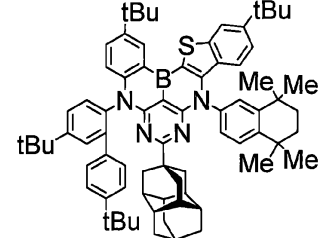
(1-4031)



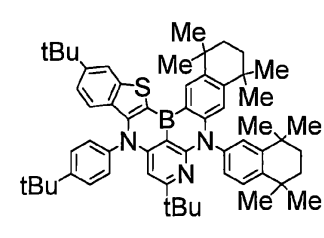
(1-4032)



(1-4033)



(1-4034)



(1-4035)

【 0 2 6 5】

10

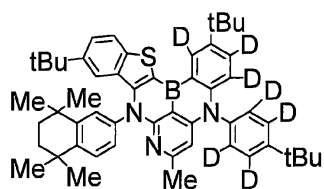
20

30

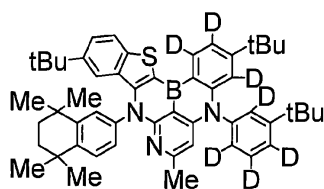
40

50

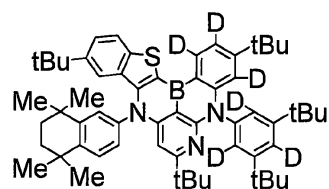
【化 1 8 0】



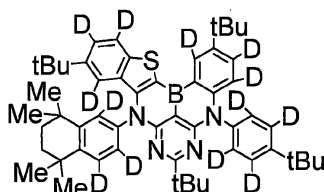
(1-4041)



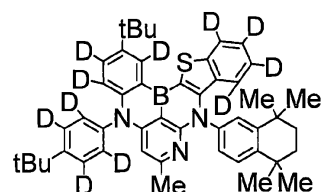
(1-4042)



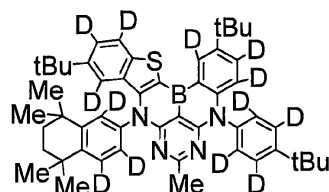
(1-4043)



(1-4044)

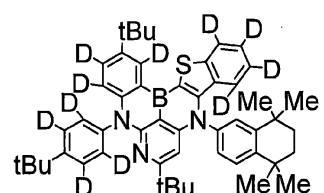


(1-4045)

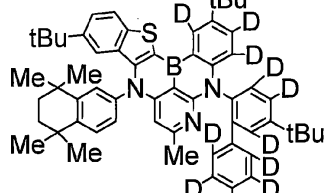


(1-4046)

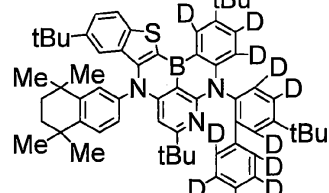
10



(1-4047)

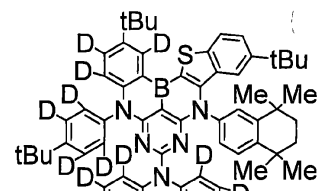


(1-4048)

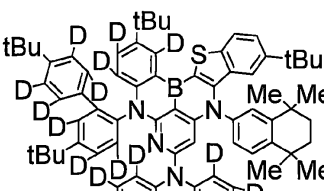


(1-4049)

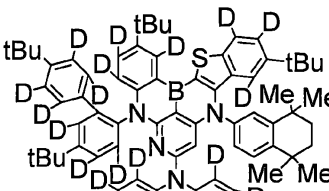
20



(1-4050)

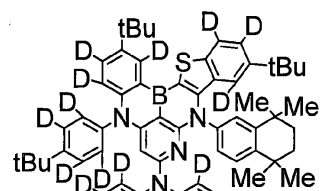


(1-4051)

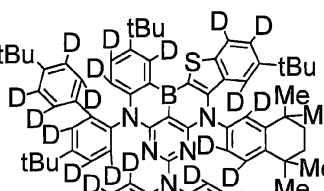


(1-4052)

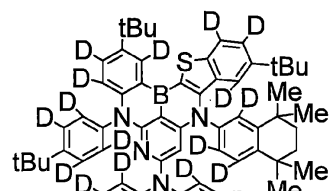
30



(1-4053)



(1-4054)

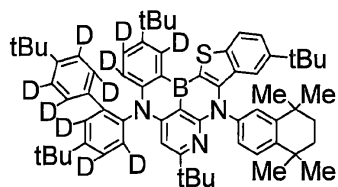


(1-4055)

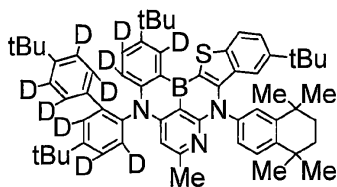
40

【 0 2 6 6】

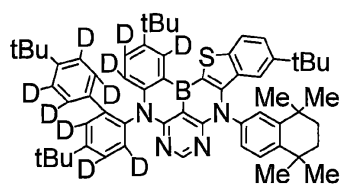
【化 1 8 1】



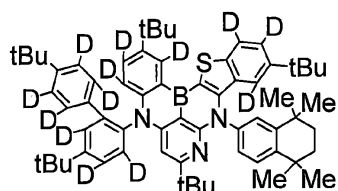
(1-4061)



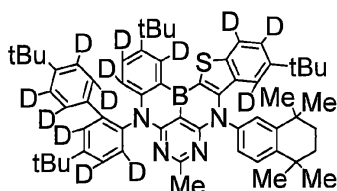
(1-4062)



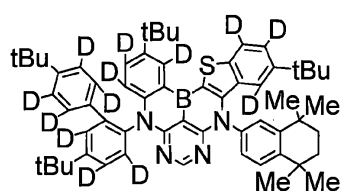
(1-4063)



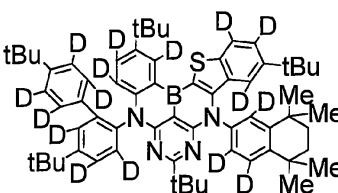
(1-4064)



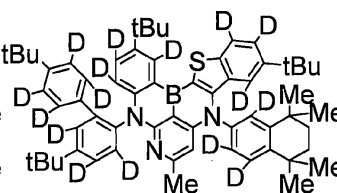
(1-4065)



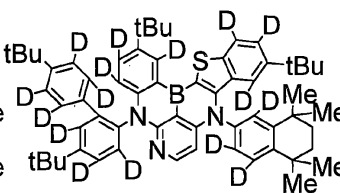
(1-4066)



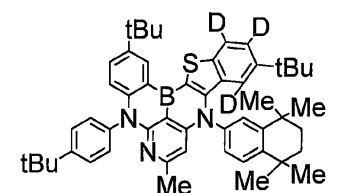
(1-4067)



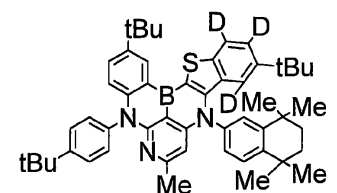
(1-4068)



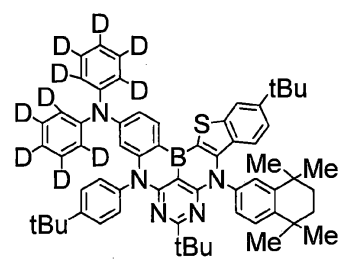
(1-4069)



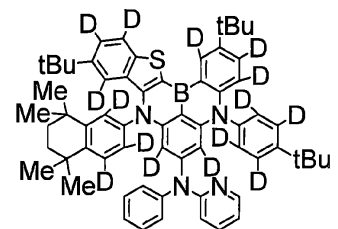
(1-4070)



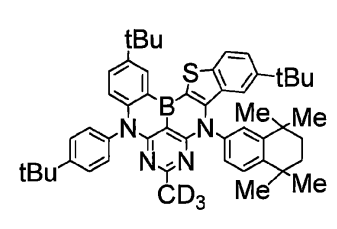
(1-4071)



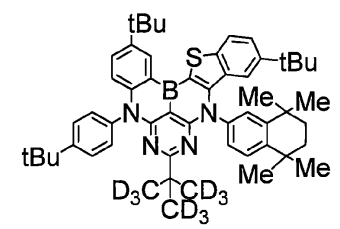
(1-4072)



(1-4073)



(1-4074)



(1-4075)

【 0 2 6 7】

10

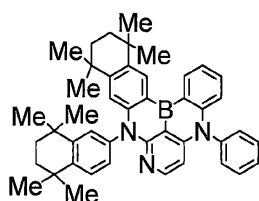
20

30

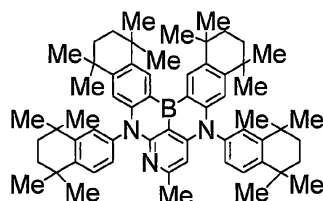
40

50

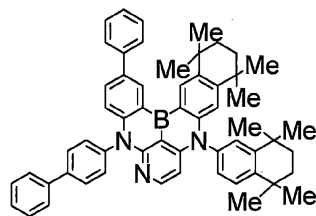
【化 1 8 2】



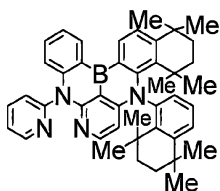
(1-4081)



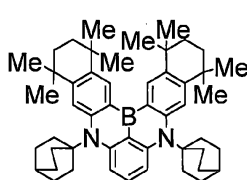
(1-4082)



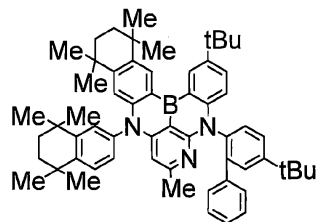
(1-4083)



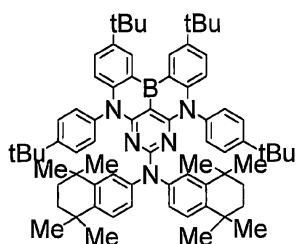
(1-4084)



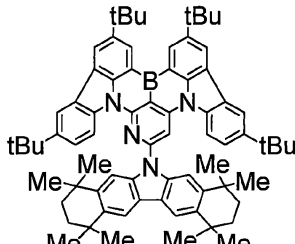
(1-4085)



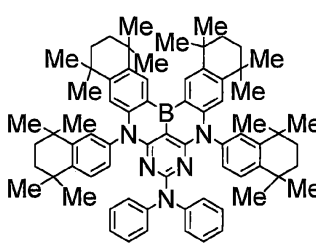
(1-4086)



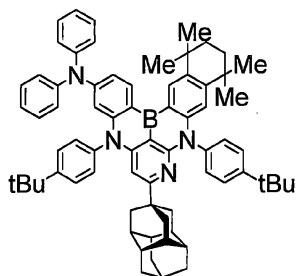
(1-4087)



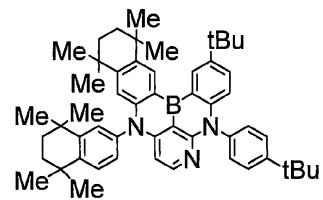
(1-4088)



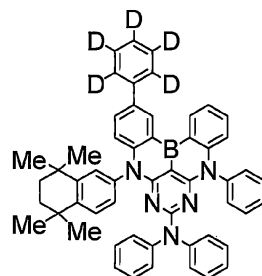
(1-4089)



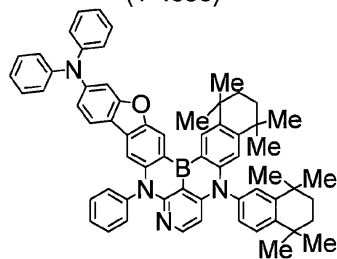
(1-4090)



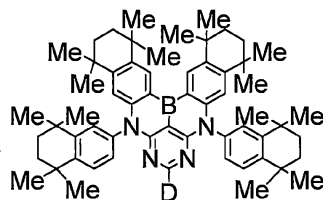
(1-4091)



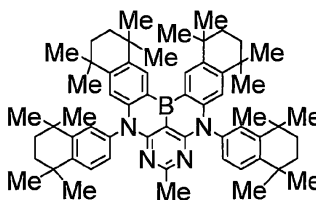
(1-4092)



(1-4093)



(1-4094)



(1-4095)

【 0 2 6 8 】

10

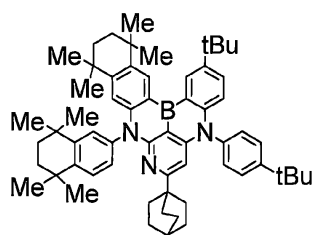
20

30

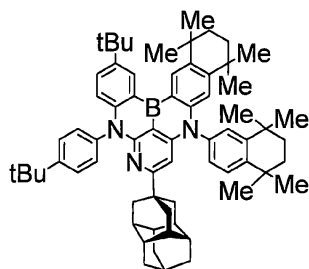
40

50

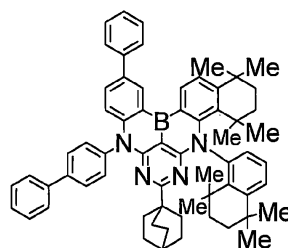
【化 1 8 3】



(1-4101)

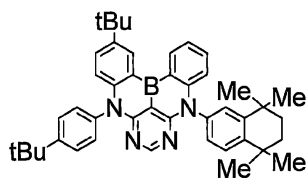


(1-4102)

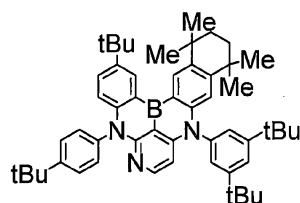


(1-4103)

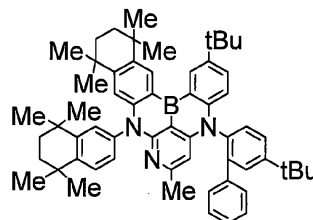
10



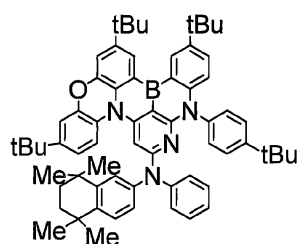
(1-4104)



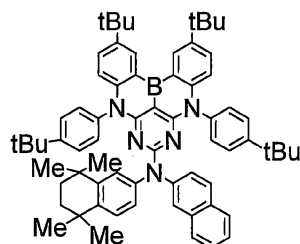
(1-4105)



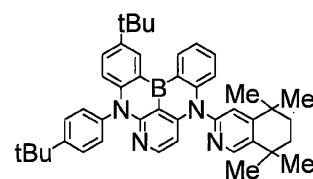
(1-4106)



(1-4107)

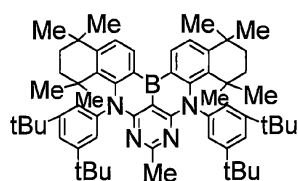


(1-4108)

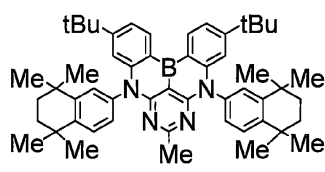


(1-4109)

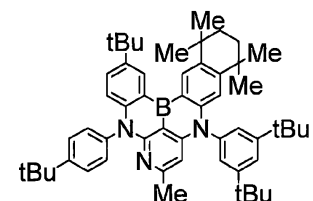
20



(1-4110)

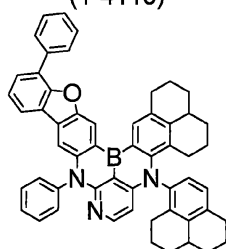


(1-4111)

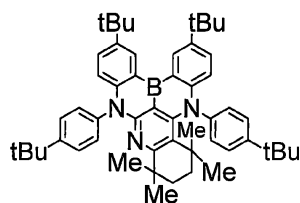


(1-4112)

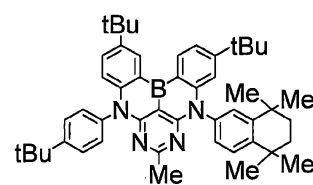
30



(1-4113)



(1-4114)



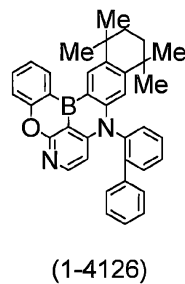
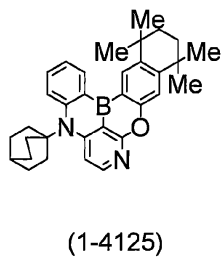
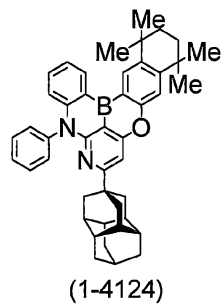
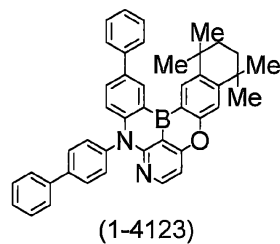
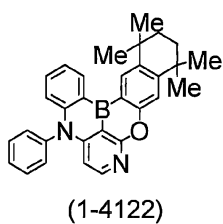
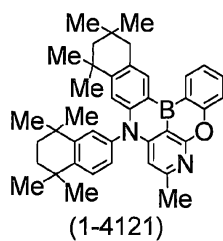
(1-4115)

40

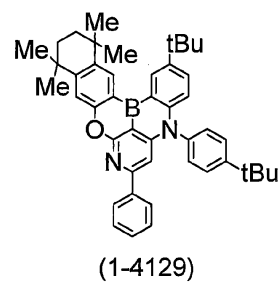
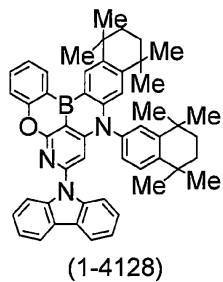
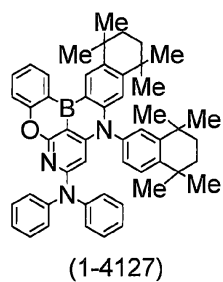
【 0 2 6 9 】

50

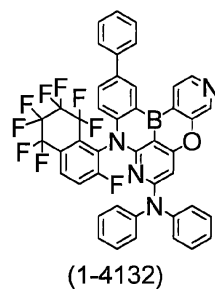
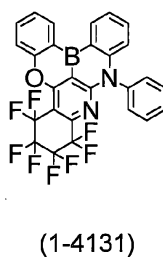
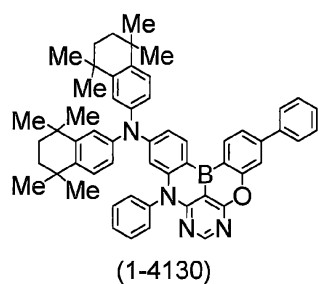
【化 1 8 4】



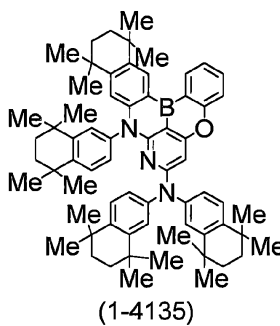
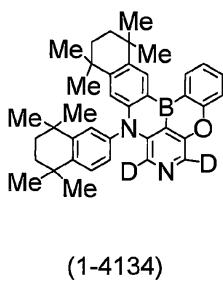
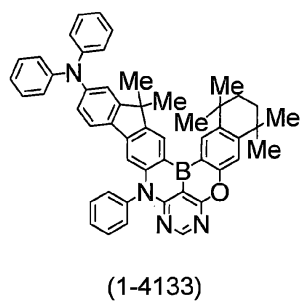
10



20



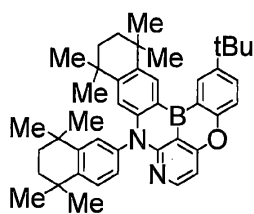
30



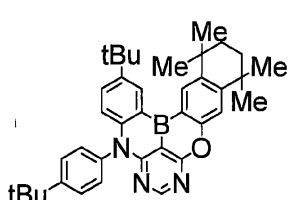
40

【 0 2 7 0】

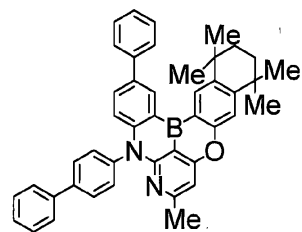
【化 1 8 5】



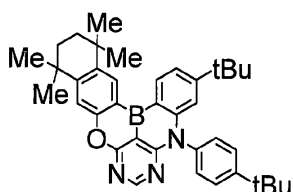
(1-4141)



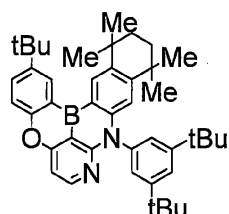
(1-4142)



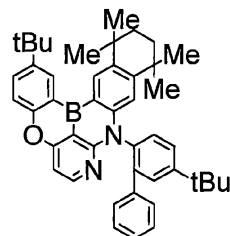
(1-4143)



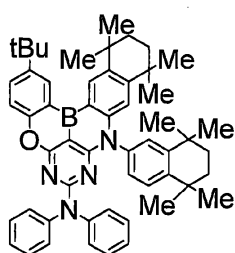
(1-4144)



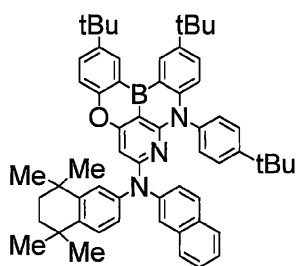
(1-4145)



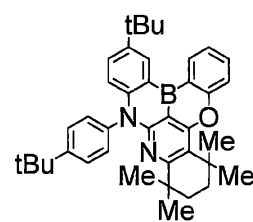
(1-4146)



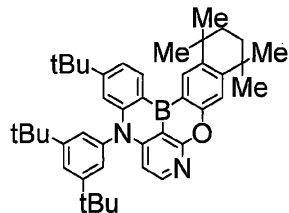
(1-4147)



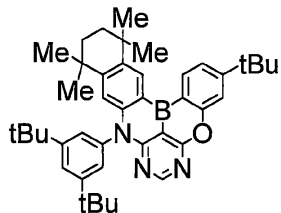
(1-4148)



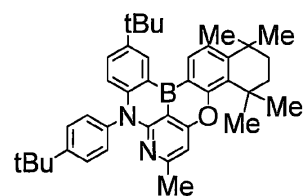
(1-4149)



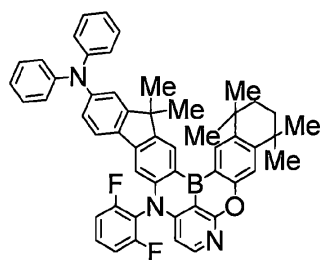
(1-4150)



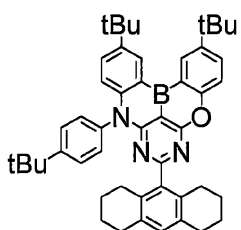
(1-4151)



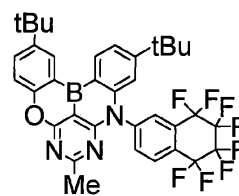
(1-4152)



(1-4153)



(1-4154)



(1-4155)

【 0 2 7 1 】

10

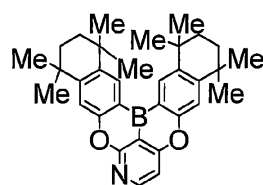
20

30

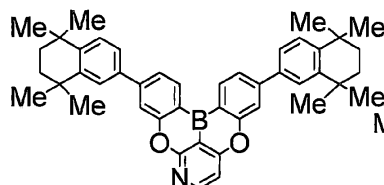
40

50

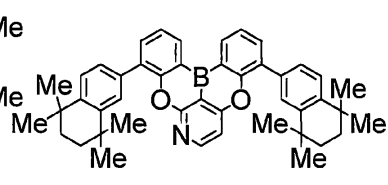
【化 1 8 6】



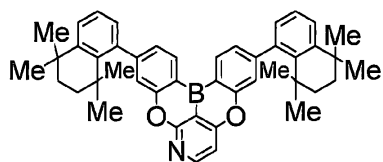
(1-4161)



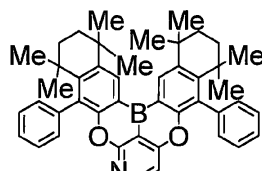
(1-4162)



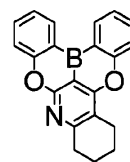
(1-4163)



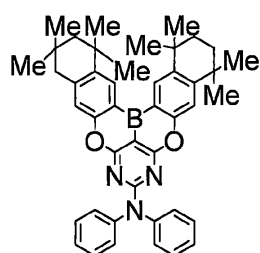
(1-4164)



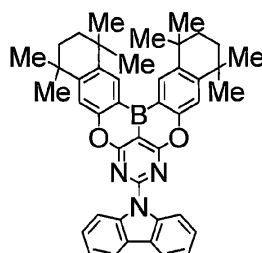
(1-4165)



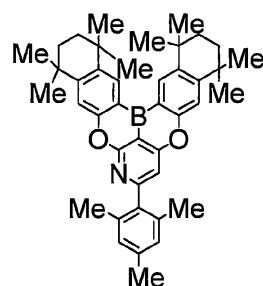
(1-4166)



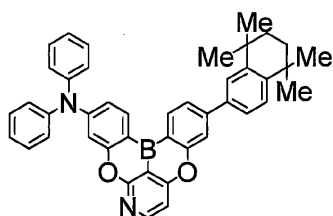
(1-4167)



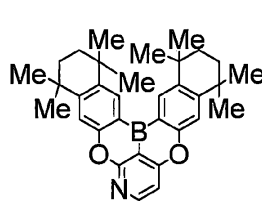
(1-4168)



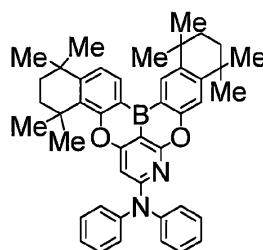
(1-4169)



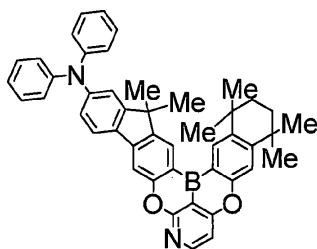
(1-4170)



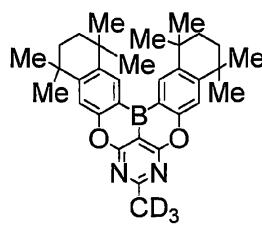
(1-4171)



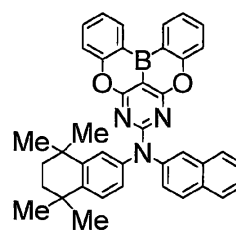
(1-4172)



(1-4173)



(1-4174)



(1-4175)

【 0 2 7 2】

10

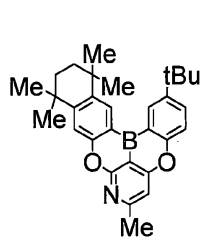
20

30

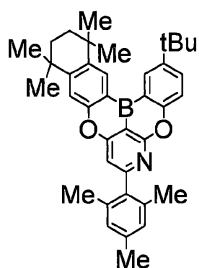
40

50

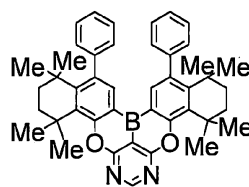
【化 1 8 7】



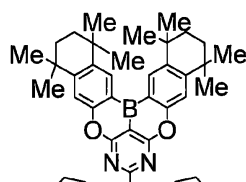
(1-4181)



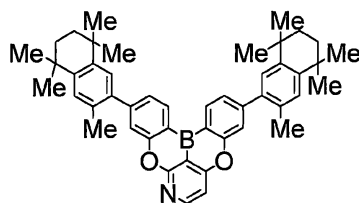
(1-4182)



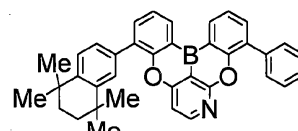
(1-4183)



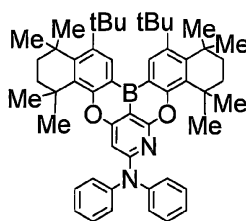
(1-4184)



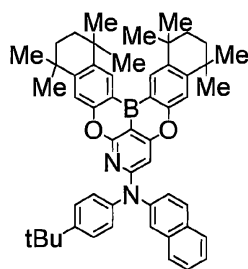
(1-4185)



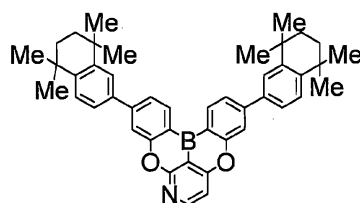
(1-4186)



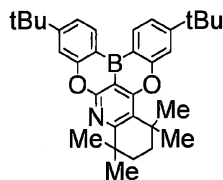
(1-4187)



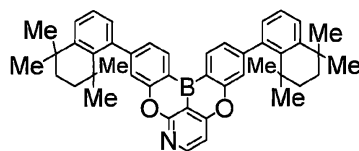
(1-4188)



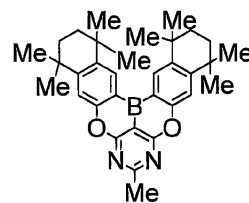
(1-4189)



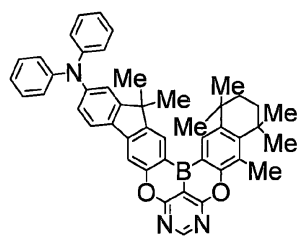
(1-4190)



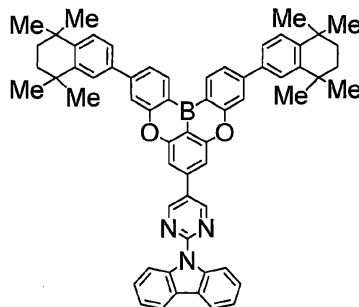
(1-4191)



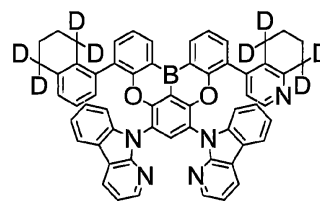
(1-4192)



(1-4193)



(1-4194)



(1-4195)

【 0 2 7 3 】

10

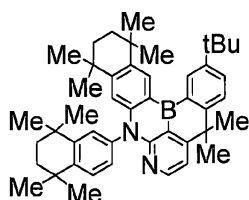
20

30

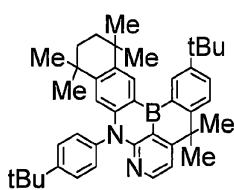
40

50

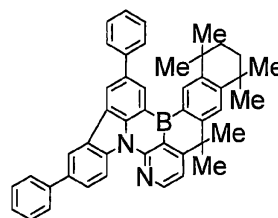
【化 1 8 8】



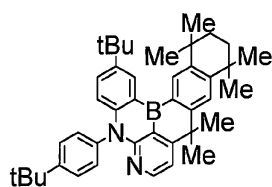
(1-4201)



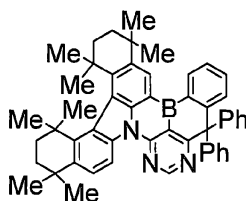
(1-4202)



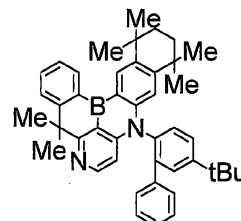
(1-4203)



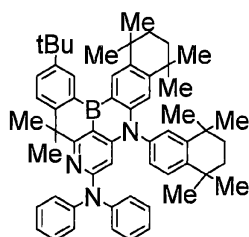
(1-4204)



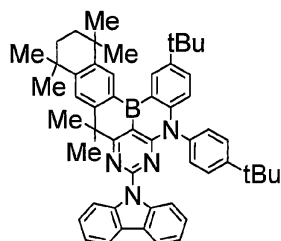
(1-4205)



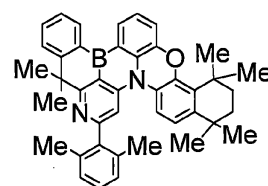
(1-4206)



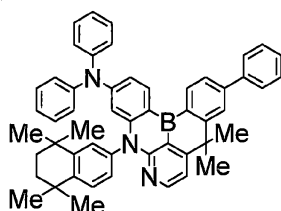
(1-4207)



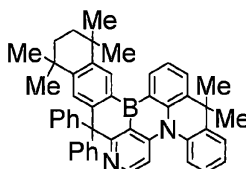
(1-4208)



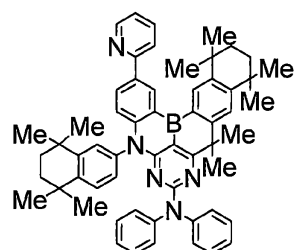
(1-4209)



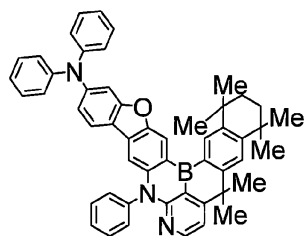
(1-4210)



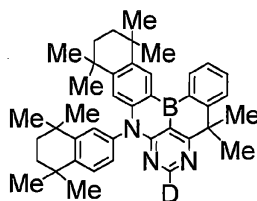
(1-4211)



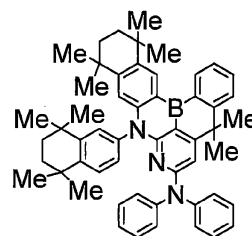
(1-4212)



(1-4213)



(1-4214)



(1-4215)

【 0 2 7 4 】

10

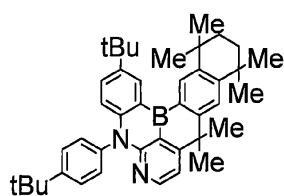
20

30

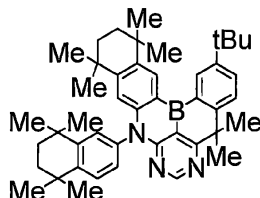
40

50

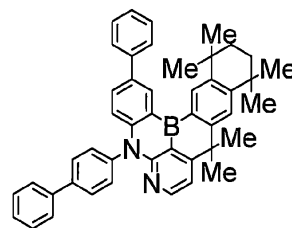
【化 1 8 9】



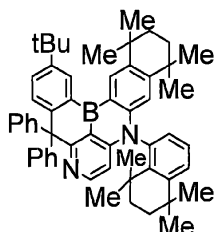
(1-4221)



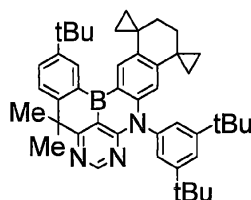
(1-4222)



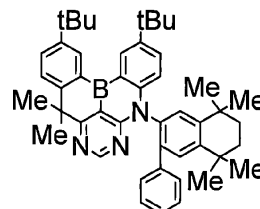
(1-4223)



(1-4224)

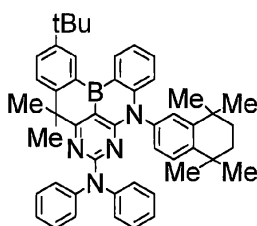


(1-4225)

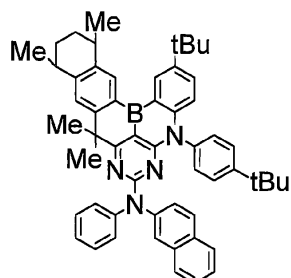


(1-4226)

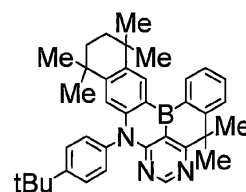
10



(1-4227)

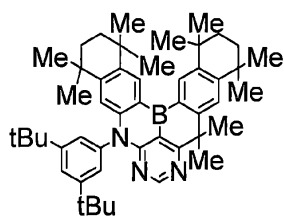


(1-4228)

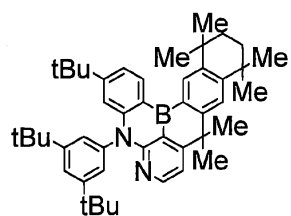


(1-4229)

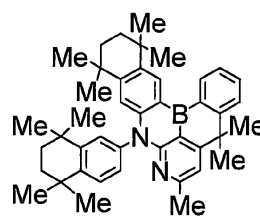
20



(1-4230)

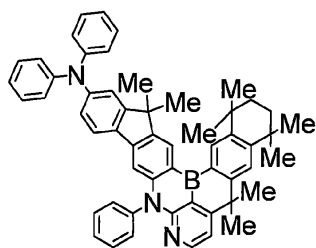


(1-4231)

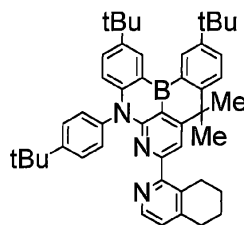


(1-4232)

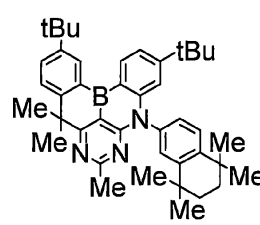
30



(1-4233)



(1-4234)

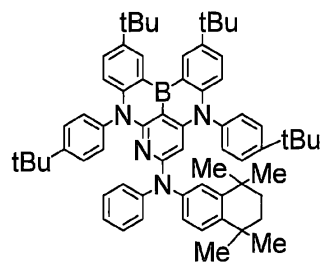


(1-4235)

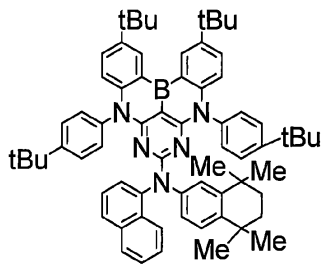
40

【 0 2 7 5】

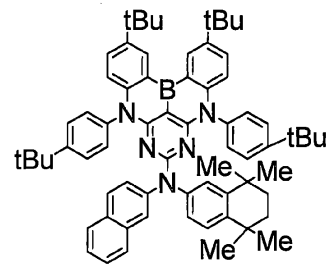
【化 1 9 0】



(1-4241)

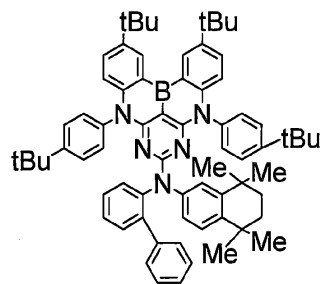


(1-4242)

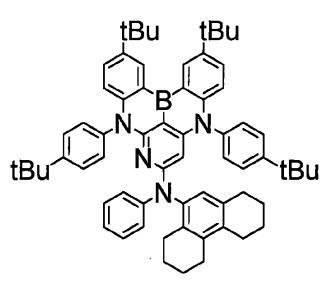


(1-4243)

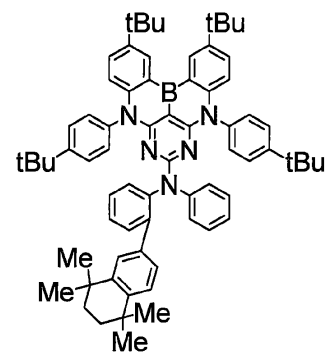
10



(1-4244)

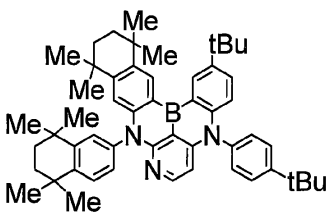


(1-4245)

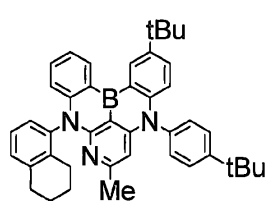


(1-4246)

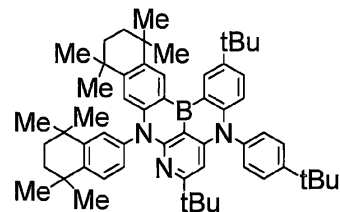
20



(1-4247)

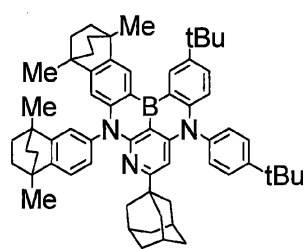


(1-4248)

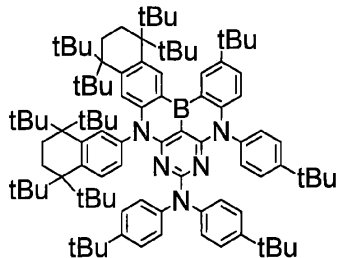


(1-4249)

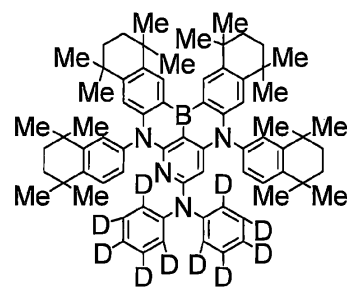
30



(1-4250)



(1-4251)



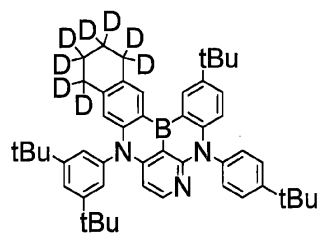
(1-4252)

【 0 2 7 6】

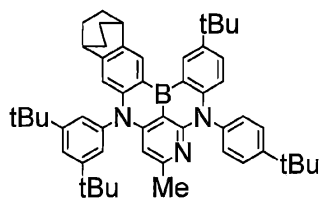
40

50

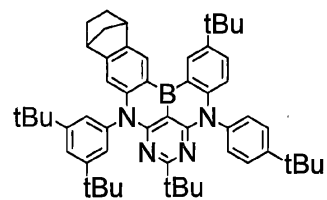
【化 1 9 1】



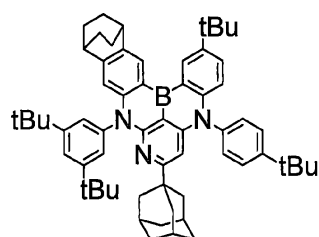
(1-4261)



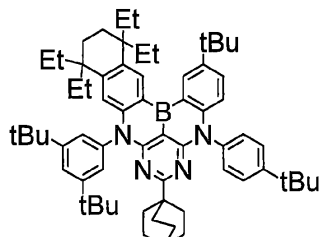
(1-4262)



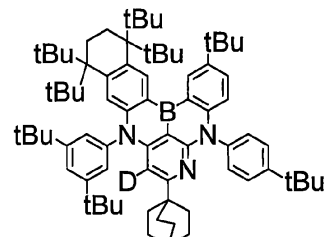
(1-4263)



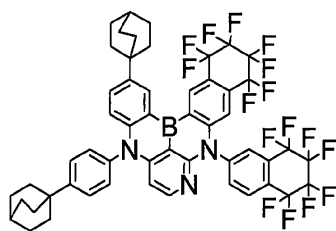
(1-4264)



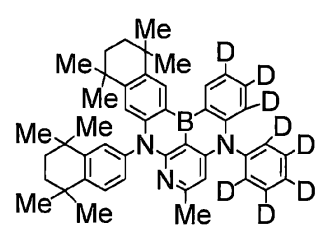
(1-4265)



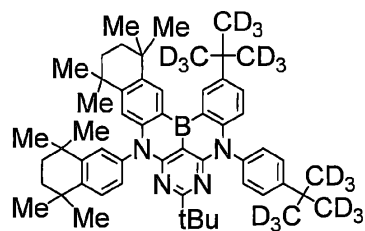
(1-4266)



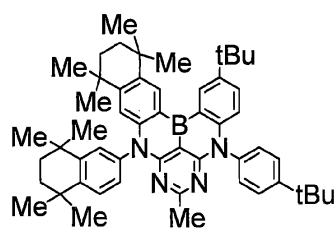
(1-4267)



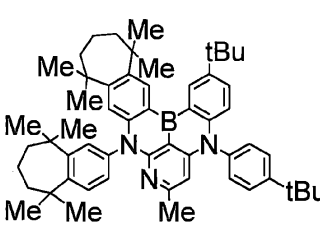
(1-4268)



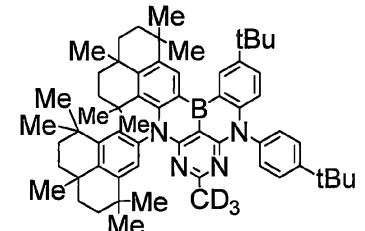
(1-4269)



(1-4270)



(1-4271)



(1-4272)

【 0 2 7 7 】

10

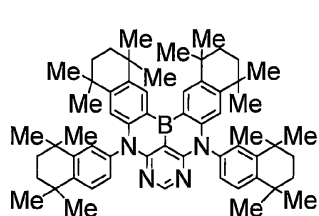
20

30

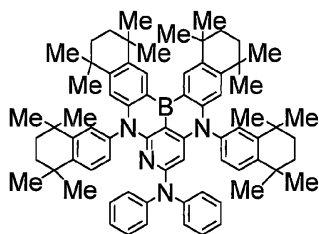
40

50

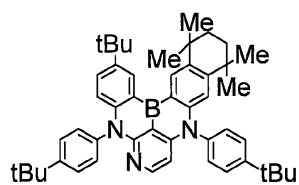
【化 1 9 2】



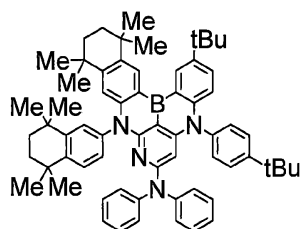
(1-4281)



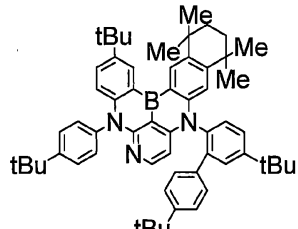
(1-4282)



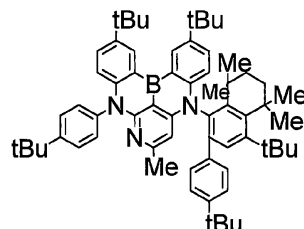
(1-4283)



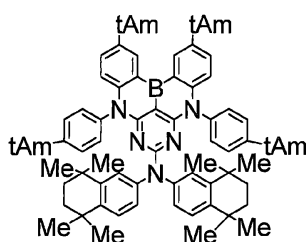
(1-4284)



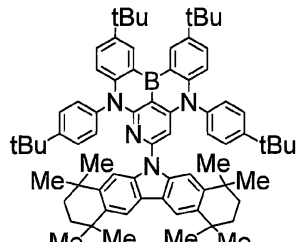
(1-4285)



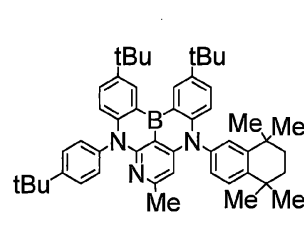
(1-4286)



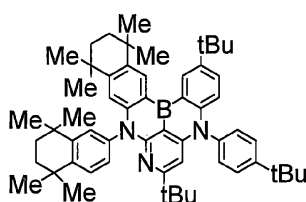
(1-4287)



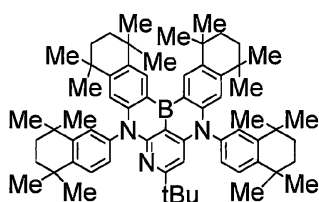
(1-4288)



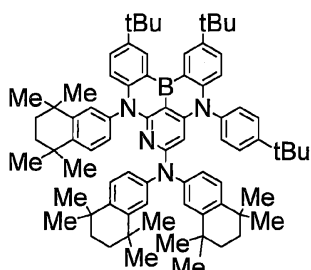
(1-4289)



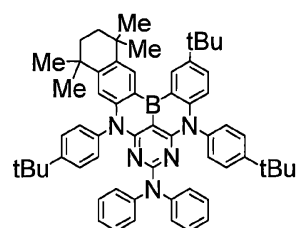
(1-4290)



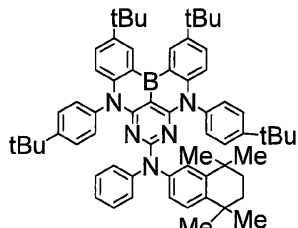
(1-4291)



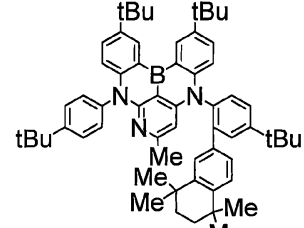
(1-4292)



(1-4293)



(1-4294)



(1-4295)

【 0 2 7 8 】

10

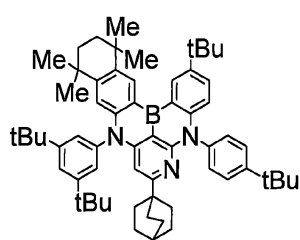
20

30

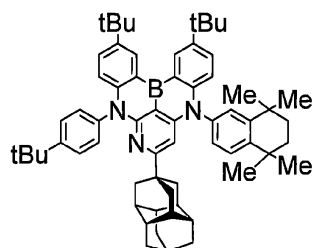
40

50

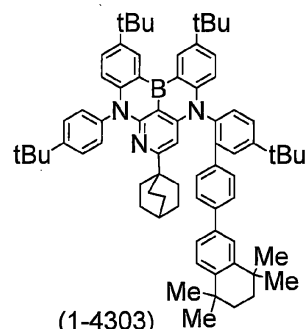
【化 1 9 3】



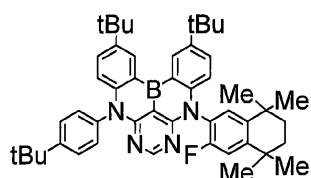
(1-4301)



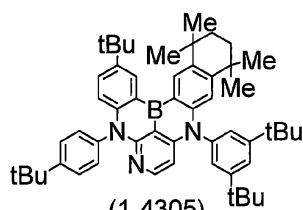
(1-4302)



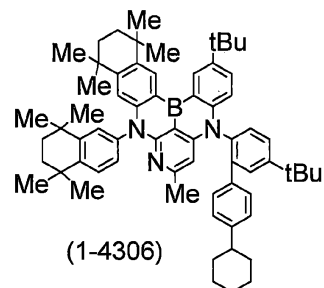
(1-4303)



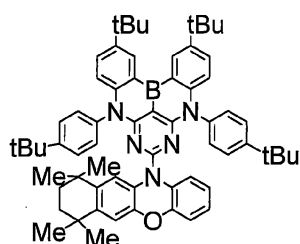
(1-4304)



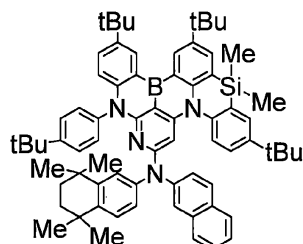
(1-4305)



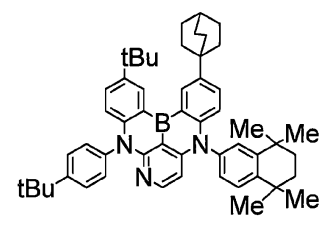
(1-4306)



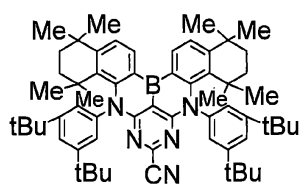
(1-4307)



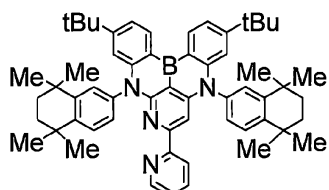
(1-4308)



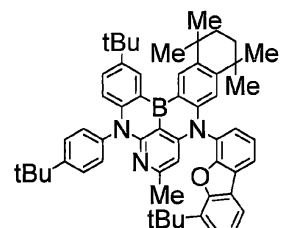
(1-4309)



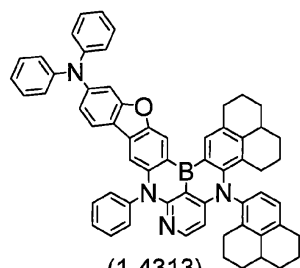
(1-4310)



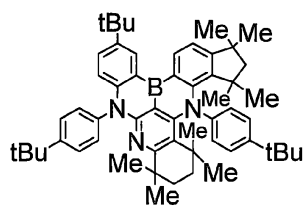
(1-4311)



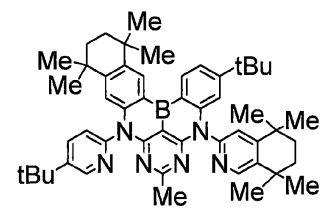
(1-4312)



(1-4313)



(1-4314)



(1-4315)

【 0 2 7 9】

10

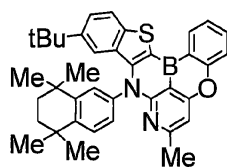
20

30

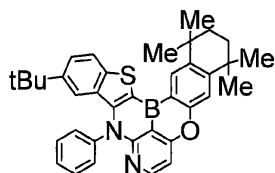
40

50

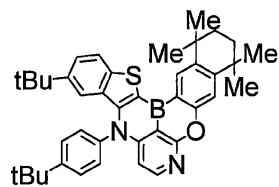
【化 1 9 4】



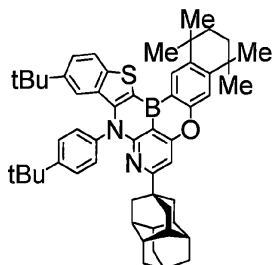
(1-4321)



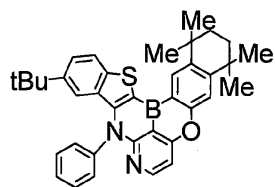
(1-4322)



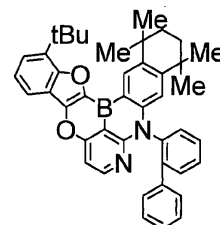
(1-4323)



(1-4324)

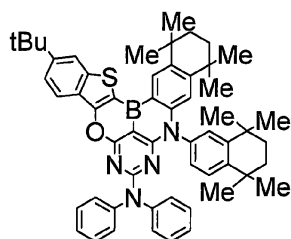


(1-4325)

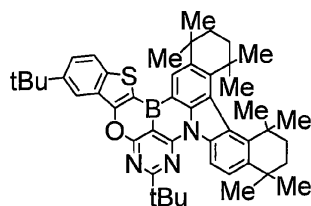


(1-4326)

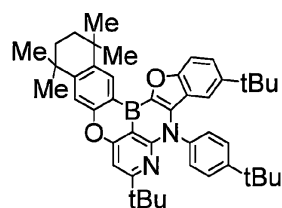
10



(1-4327)

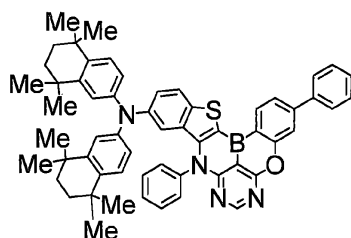


(1-4328)

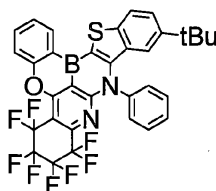


(1-4329)

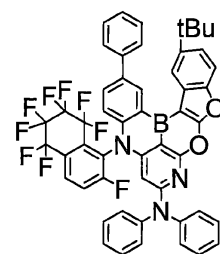
20



(1-4330)

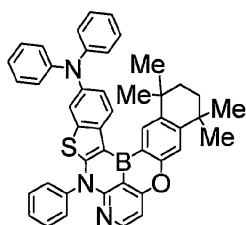


(1-4331)

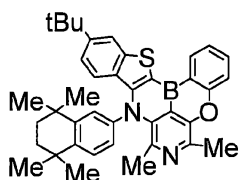


(1-4332)

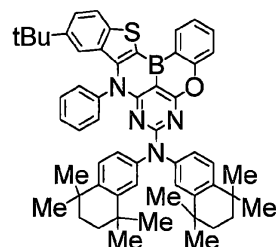
30



(1-4333)



(1-4334)

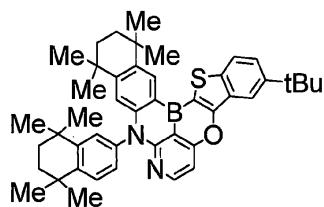


(1-4335)

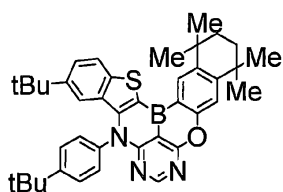
40

【 0 2 8 0】

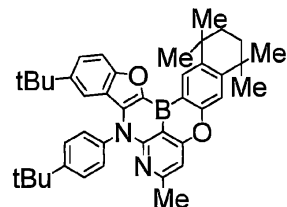
【化 1 9 5】



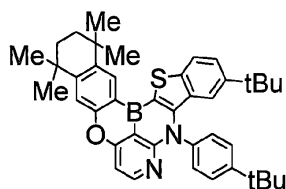
(1-4341)



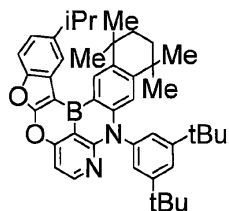
(1-4342)



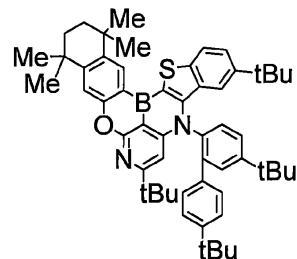
(1-4343)



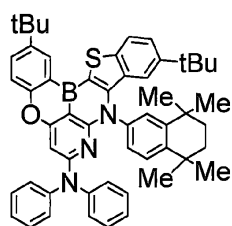
(1-4344)



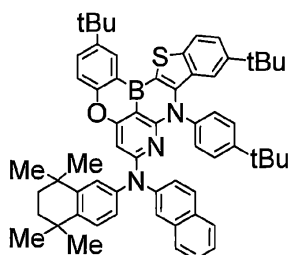
(1-4345)



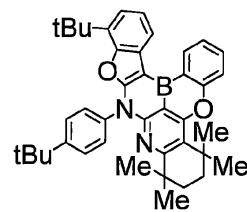
(1-4346)



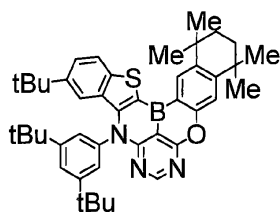
(1-4347)



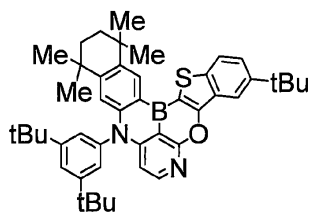
(1-4348)



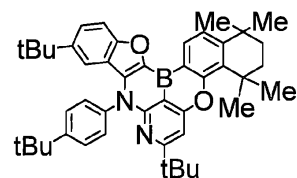
(1-4349)



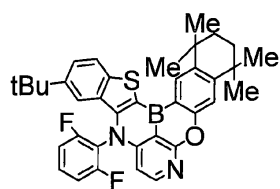
(1-4350)



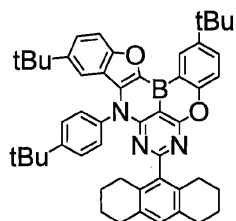
(1-4351)



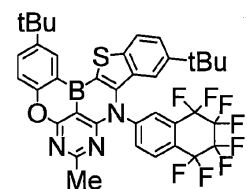
(1-4352)



(1-4353)



(1-4354)



(1-4355)

【 0 2 8 1】

10

20

30

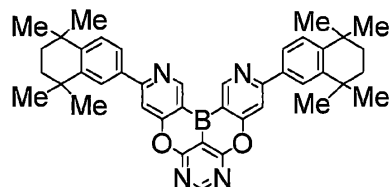
40

50

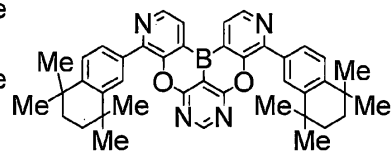
【化 1 9 6】



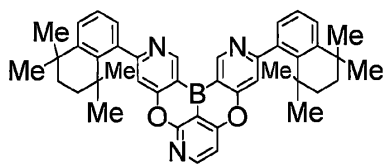
(1-4361)



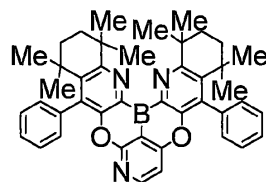
(1-4362)



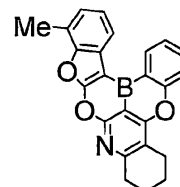
(1-4363)



(1-4364)

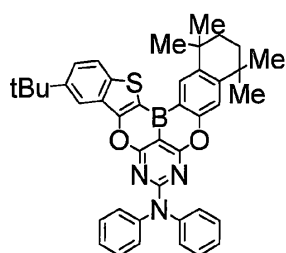


(1-4365)

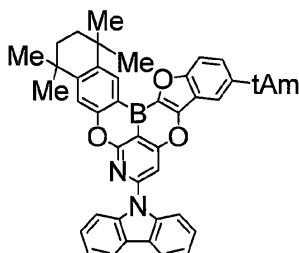


(1-4366)

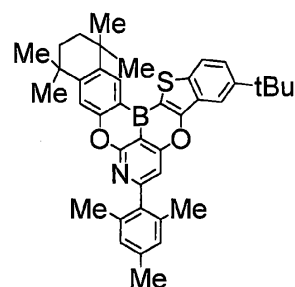
10



(1-4367)

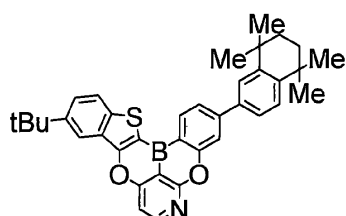


(1-4368)

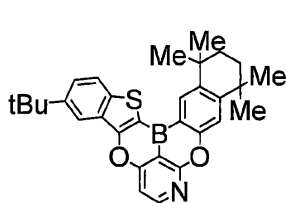


(1-4369)

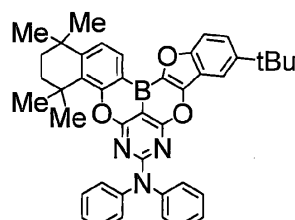
20



(1-4370)

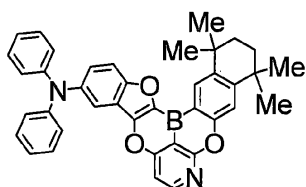


(1-4371)

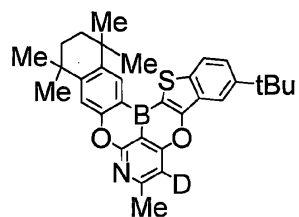


(1-4372)

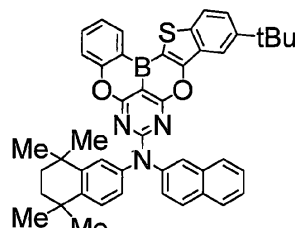
30



(1-4373)



(1-4374)

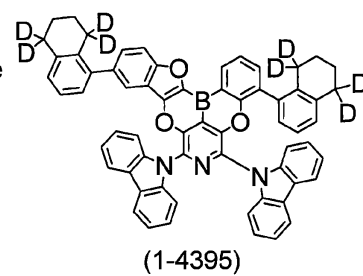
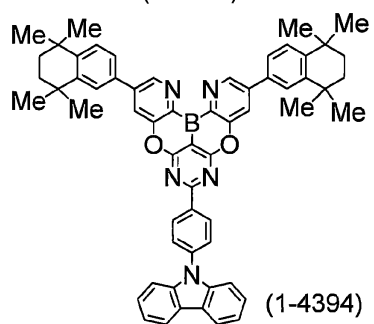
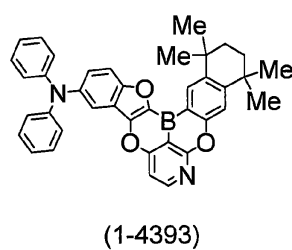
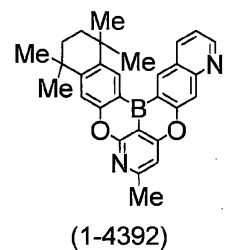
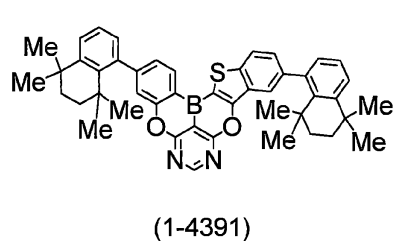
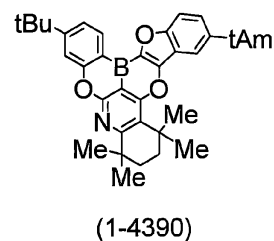
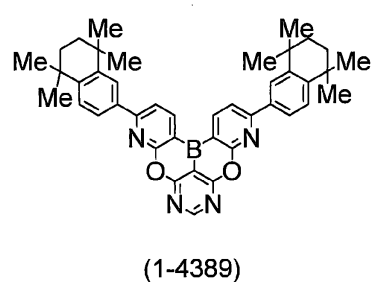
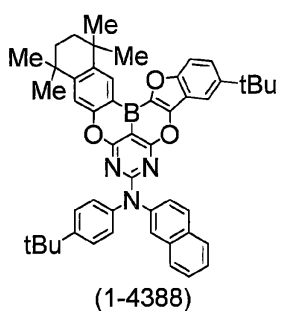
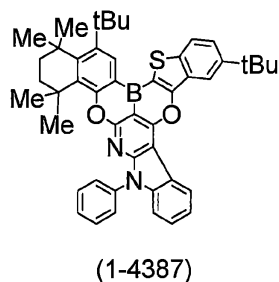
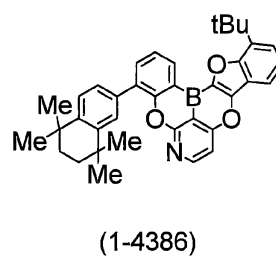
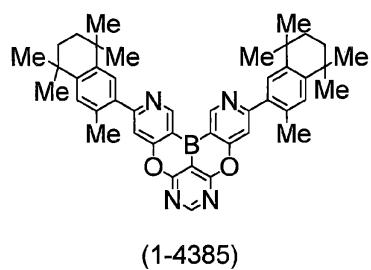
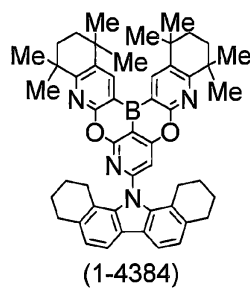
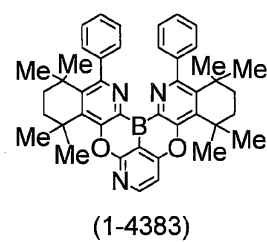
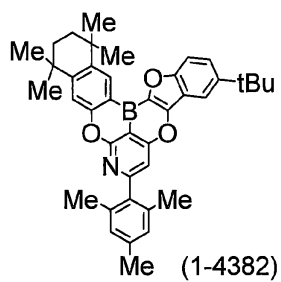
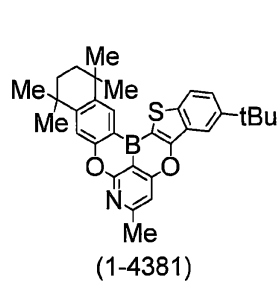


(1-4375)

40

【 0 2 8 2 】

【化 1 9 7】



【 0 2 8 3 】

10

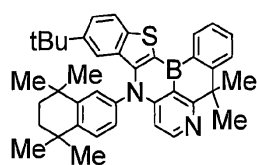
20

30

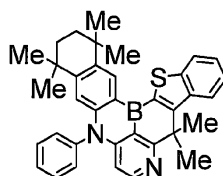
40

50

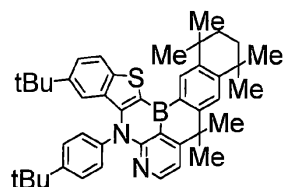
【化 1 9 8】



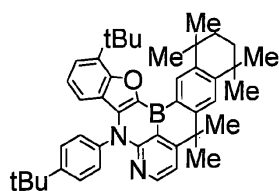
(1-4401)



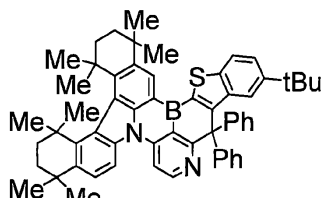
(1-4402)



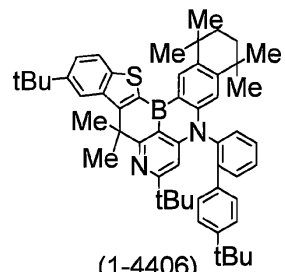
(1-4403)



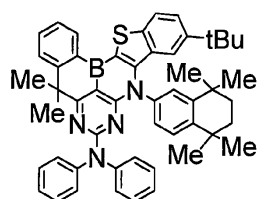
(1-4404)



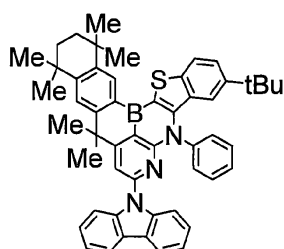
(1-4405)



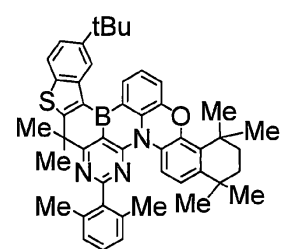
(1-4406)



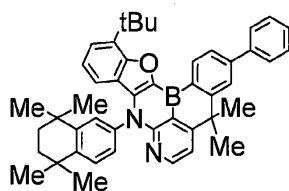
(1-4407)



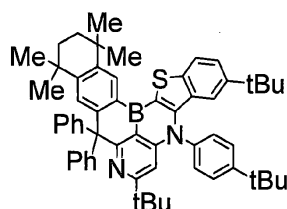
(1-4408)



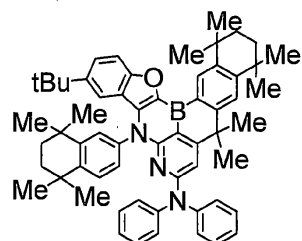
(1-4409)



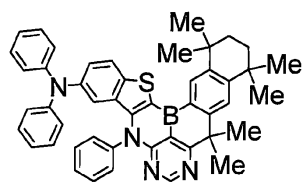
(1-4410)



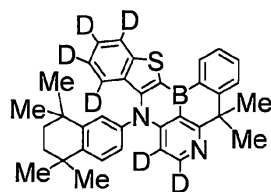
(1-4411)



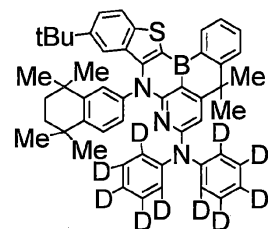
(1-4412)



(1-4413)



(1-4414)



(1-4415)

【 0 2 8 4】

10

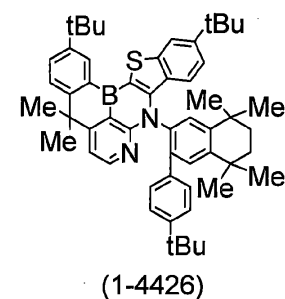
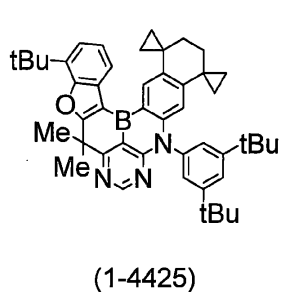
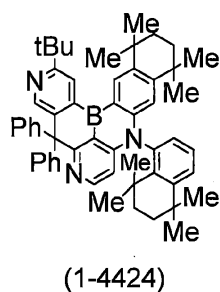
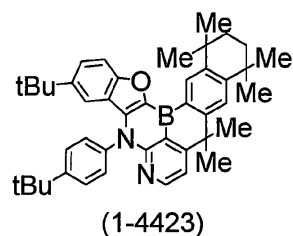
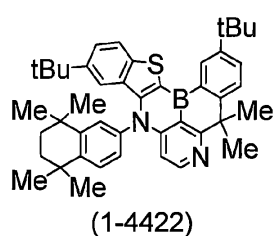
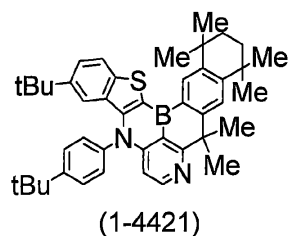
20

30

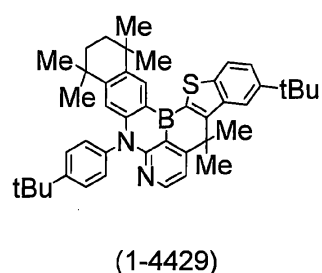
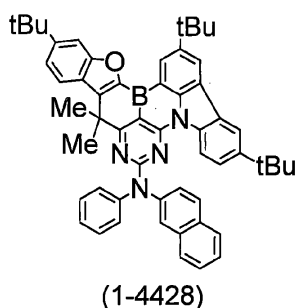
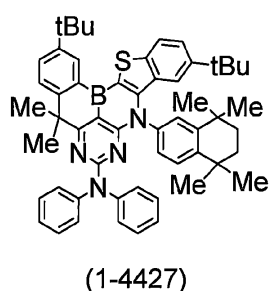
40

50

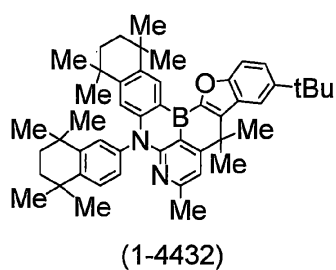
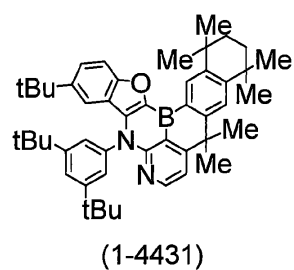
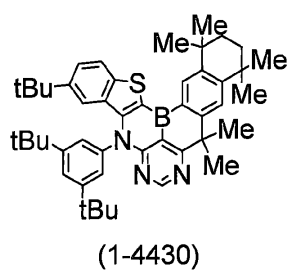
【化 1 9 9】



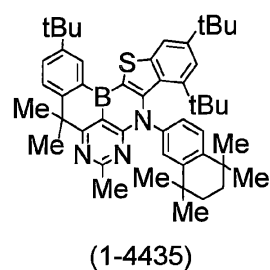
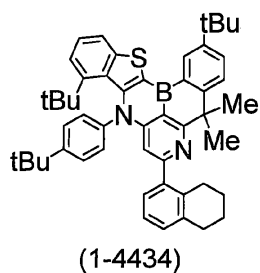
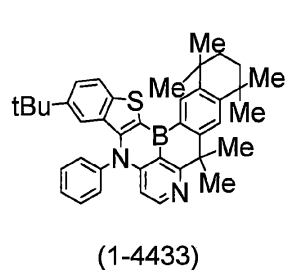
10



20



30

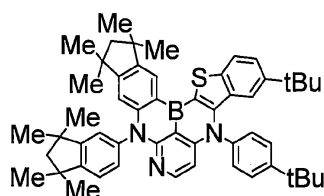


40

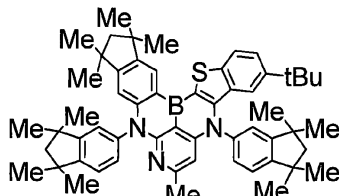
【 0 2 8 5】

50

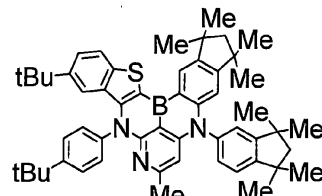
【化 2 0 0】



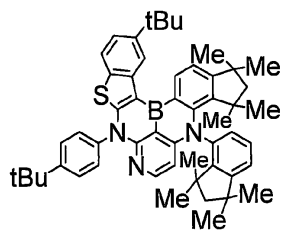
(1-4441)



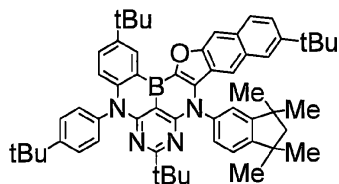
(1-4442)



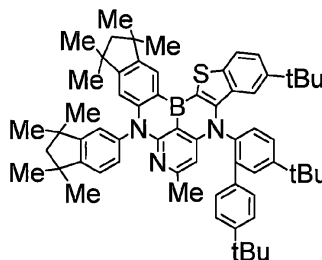
(1-4443)



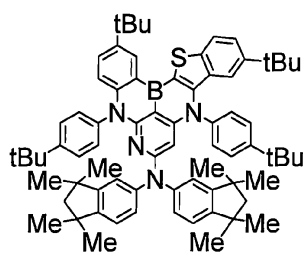
(1-4444)



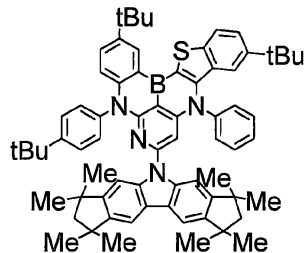
(1-4445)



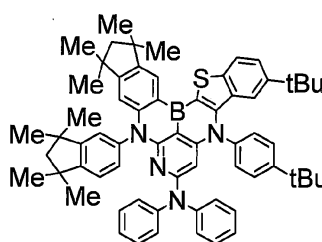
(1-4446)



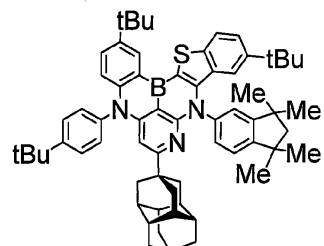
(1-4447)



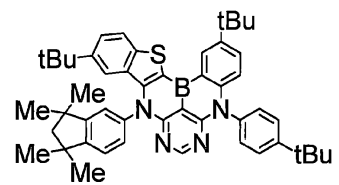
(1-4448)



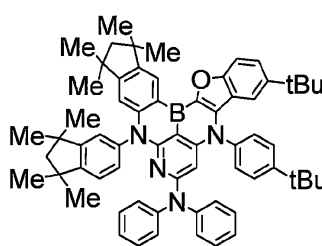
(1-4449)



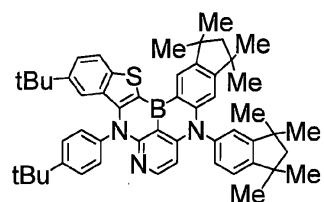
(1-4450)



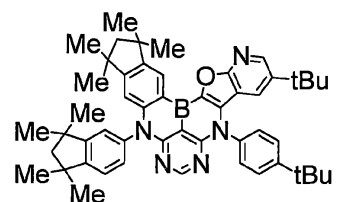
(1-4451)



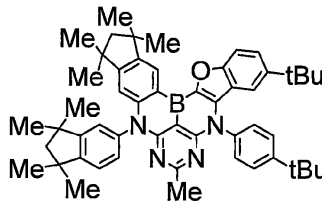
(1-4452)



(1-4453)



(1-4454)



(1-4455)

【 0 2 8 6】

10

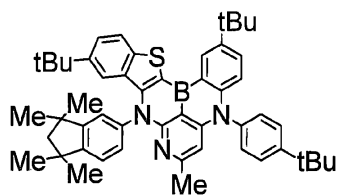
20

30

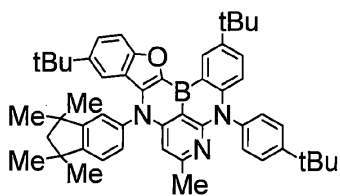
40

50

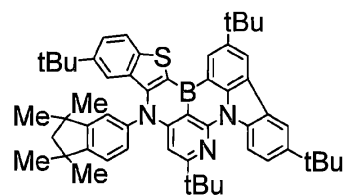
【化 2 0 1】



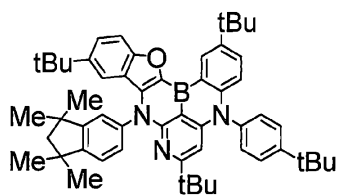
(1-4461)



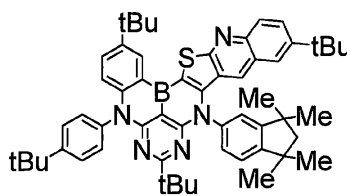
(1-4462)



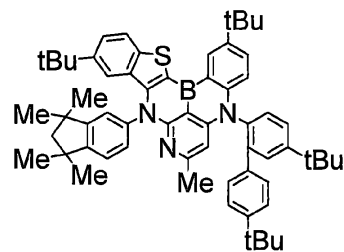
(1-4463)



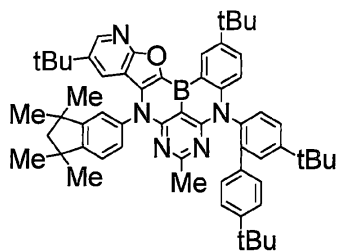
(1-4464)



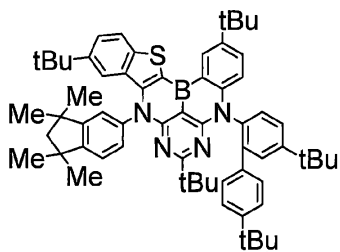
(1-4465)



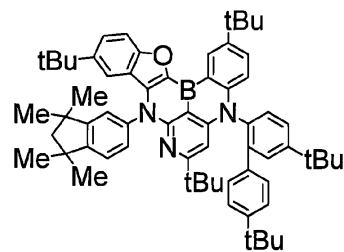
(1-4466)



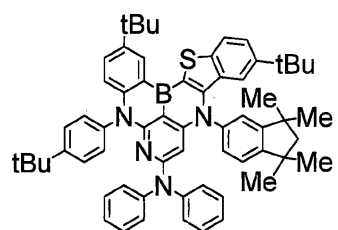
(1-4467)



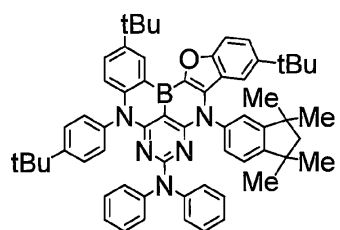
(1-4468)



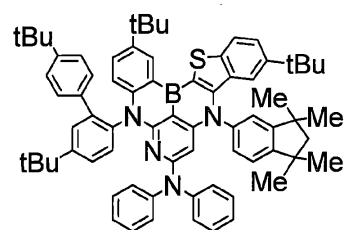
(1-4469)



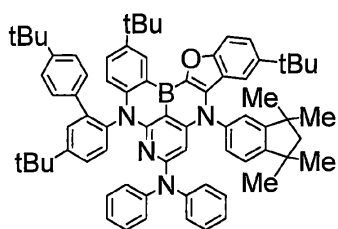
(1-4470)



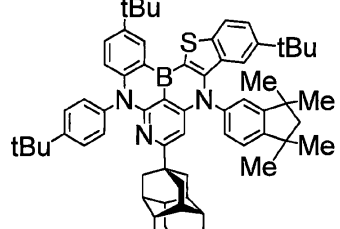
(1-4471)



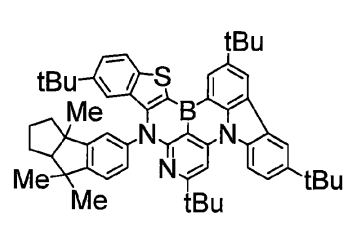
(1-4472)



(1-4473)



(1-4474)



(1-4475)

【 0 2 8 7 】

10

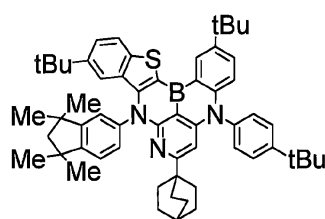
20

30

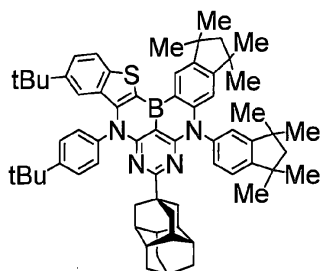
40

50

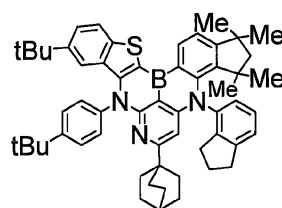
【化 2 0 2】



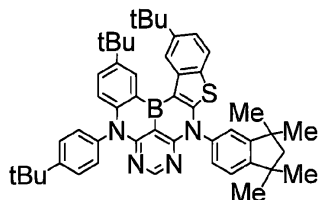
(1-4481)



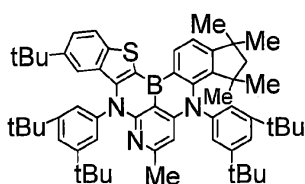
(1-4482)



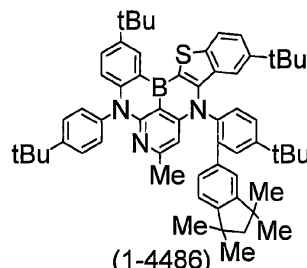
(1-4483)



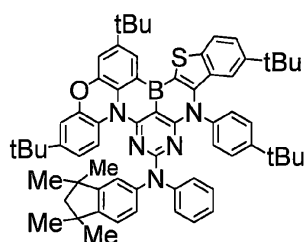
(1-4484)



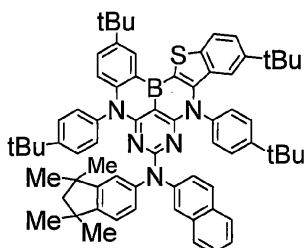
(1-4485)



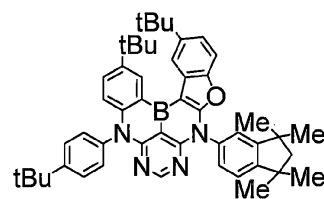
(1-4486)



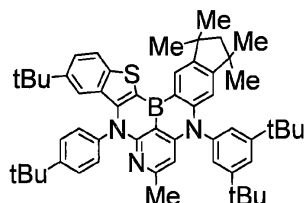
(1-4487)



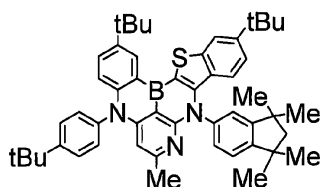
(1-4488)



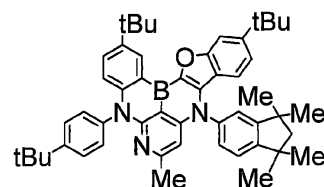
(1-4489)



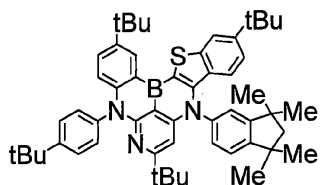
(1-4490)



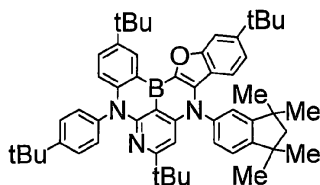
(1-4491)



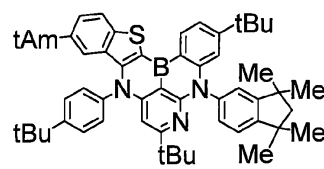
(1-4492)



(1-4493)



(1-4494)



(1-4495)

【 0 2 8 8】

10

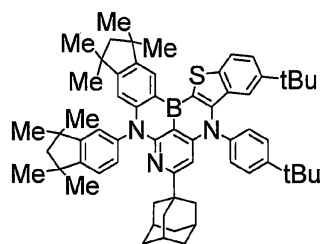
20

30

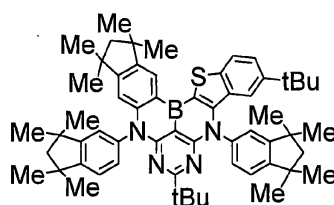
40

50

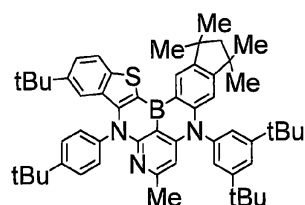
【化 2 0 3】



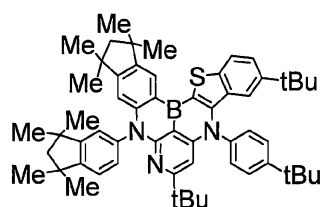
(1-4501)



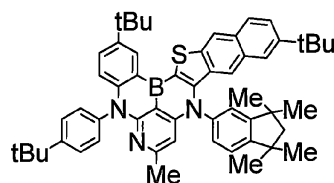
(1-4502)



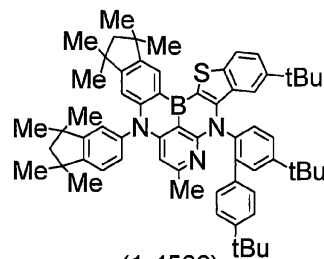
(1-4503)



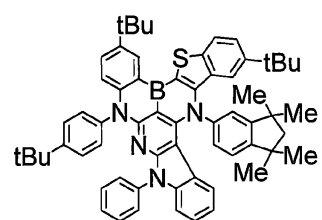
(1-4504)



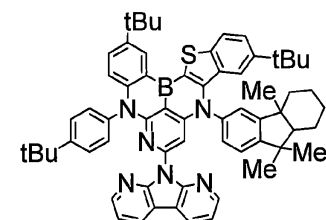
(1-4505)



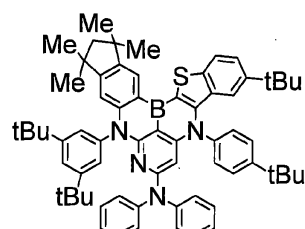
(1-4506)



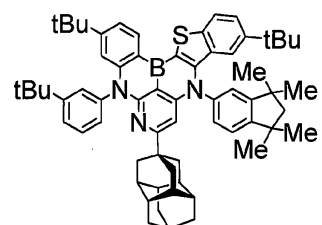
(1-4507)



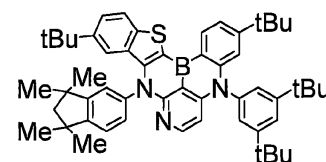
(1-4508)



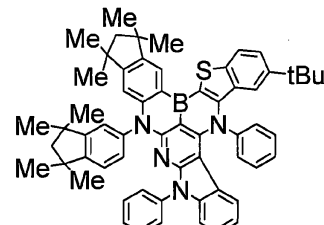
(1-4509)



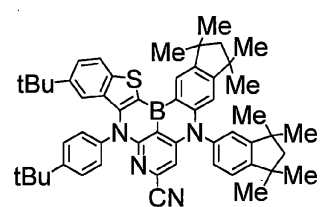
(1-4510)



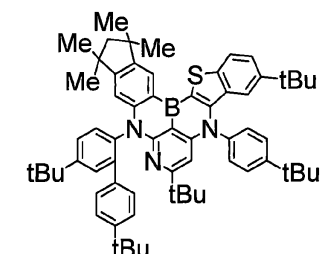
(1-4511)



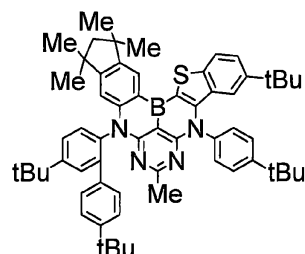
(1-4512)



(1-4513)



(1-4514)



(1-4515)

【 0 2 8 9】

10

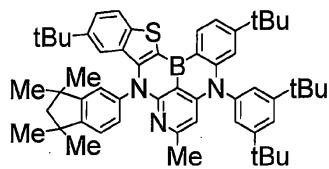
20

30

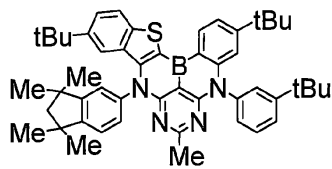
40

50

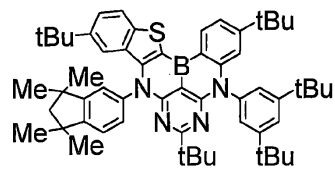
【化 2 0 4】



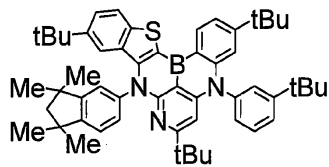
(1-4521)



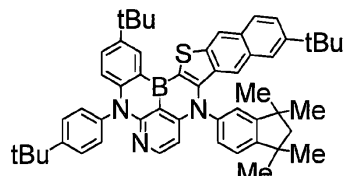
(1-4522)



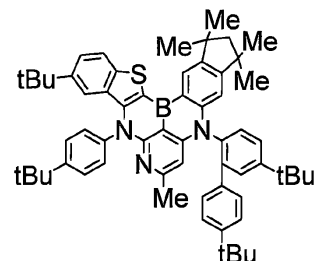
(1-4523)



(1-4524)

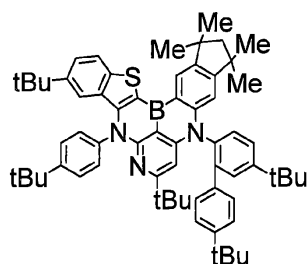


(1-4525)

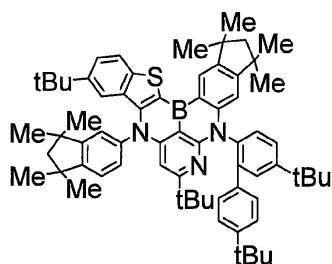


(1-4526)

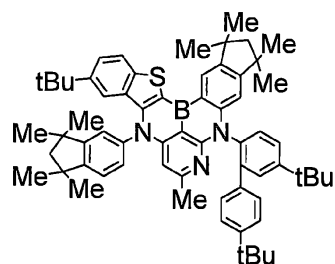
10



(1-4527)

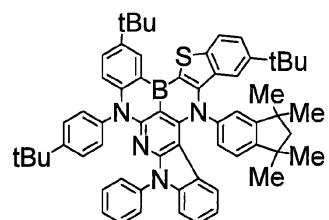


(1-4528)

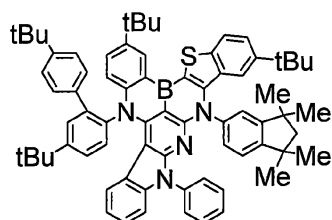


(1-4529)

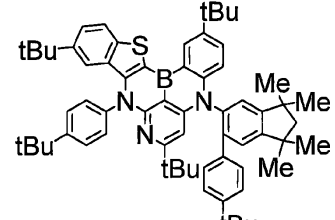
20



(1-4530)

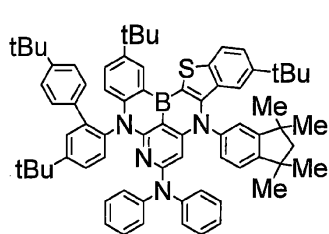


(1-4531)

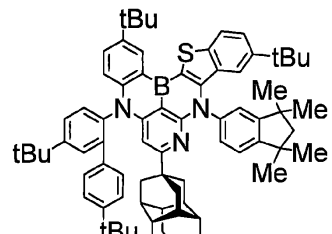


(1-4532)

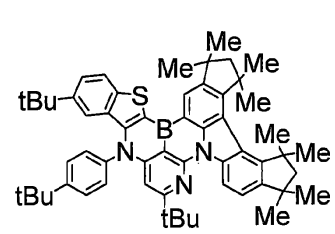
30



(1-4533)



(1-4534)

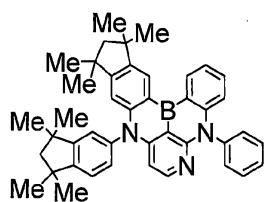


(1-4535)

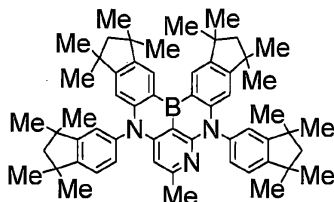
40

【 0 2 9 0】

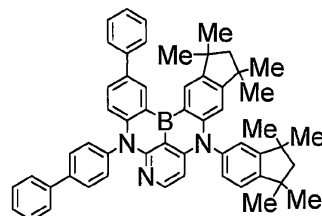
【化 2 0 5】



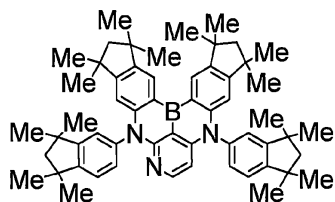
(1-4541)



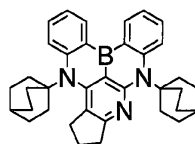
(1-4542)



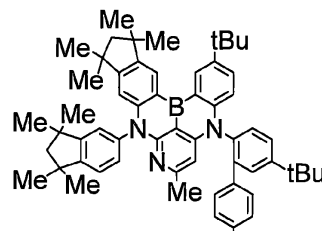
(1-4543)



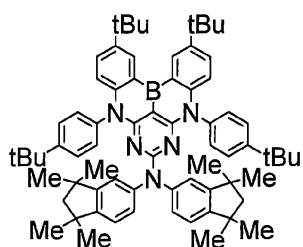
(1-4544)



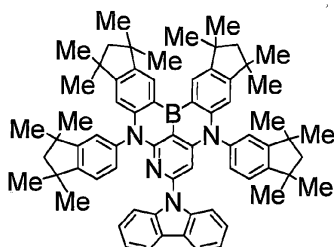
(1-4545)



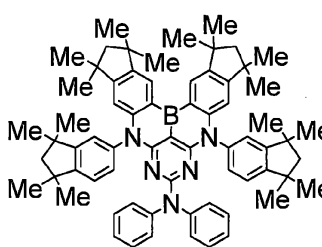
(1-4546) tBu



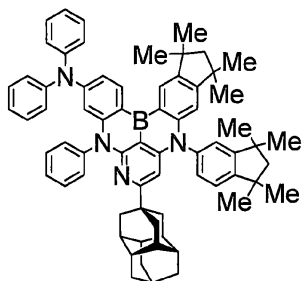
(1-4547)



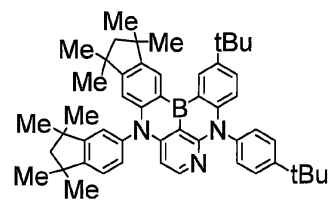
(1-4548)



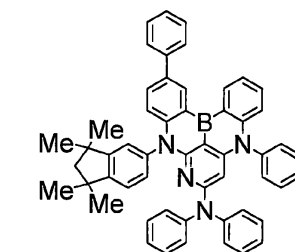
(1-4549)



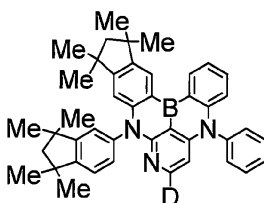
(1-4550)



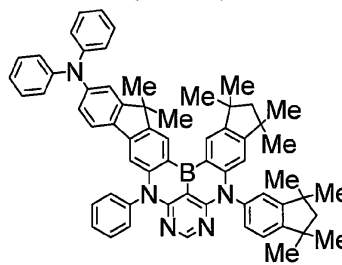
(1-4551)



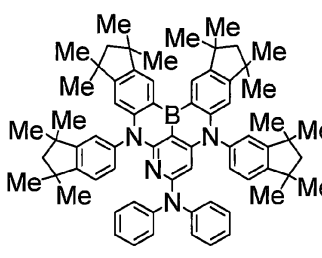
(1-4552)



(1-4553)



(1-4554)



(1-4555)

【 0 2 9 1】

10

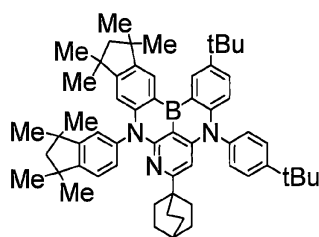
20

30

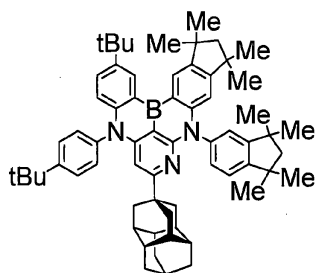
40

50

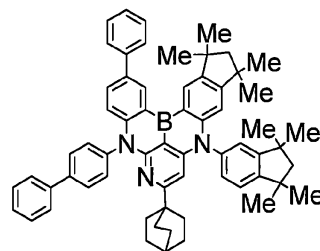
【化 2 0 6】



(1-4561)

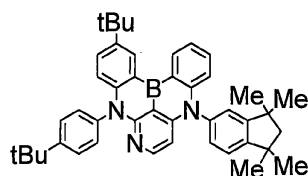


(1-4562)

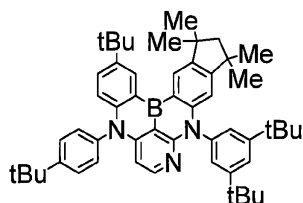


(1-4563)

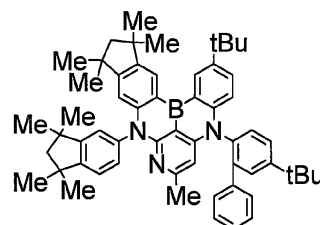
10



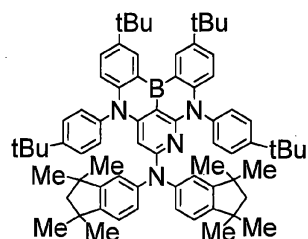
(1-4564)



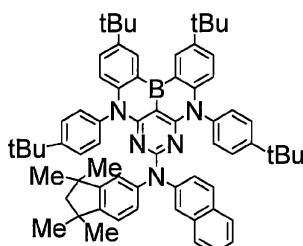
(1-4565)



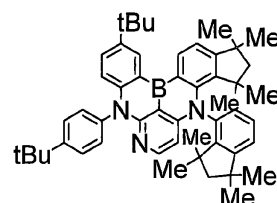
(1-4566)



(1-4567)

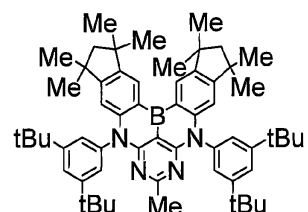


(1-4568)

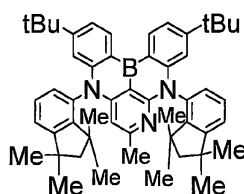


(1-4569)

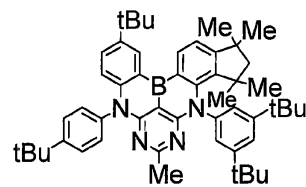
20



(1-4570)

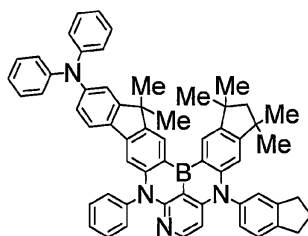


(1-4571)

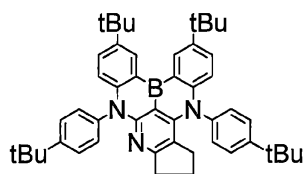


(1-4572)

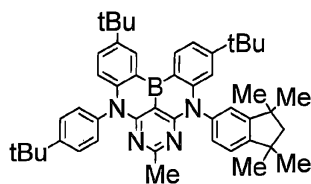
30



(1-4573)



(1-4574)



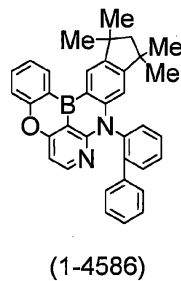
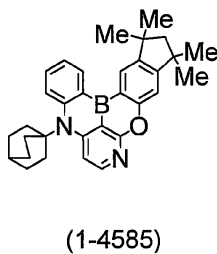
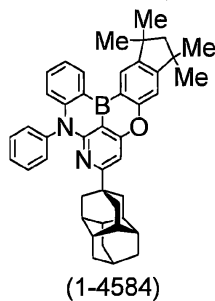
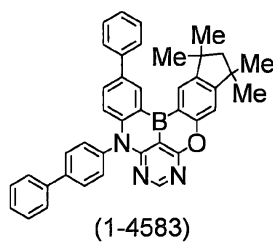
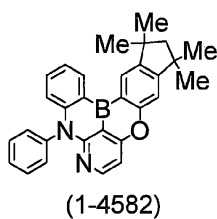
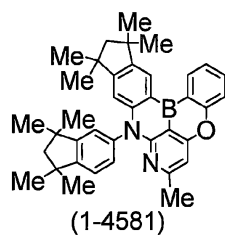
(1-4575)

40

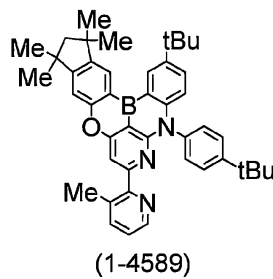
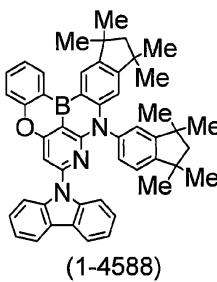
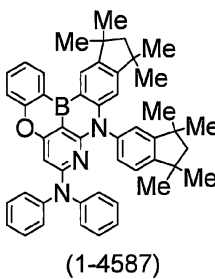
【 0 2 9 2】

50

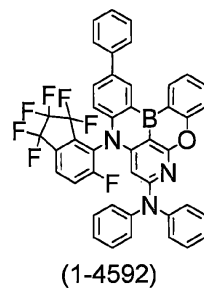
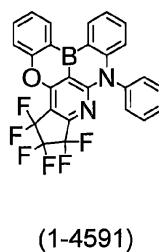
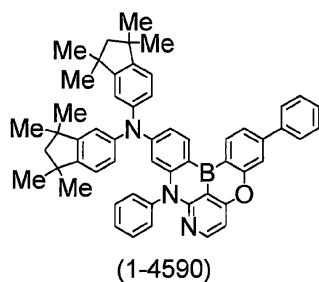
【化 2 0 7】



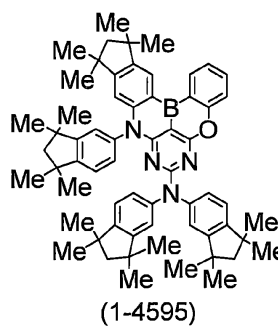
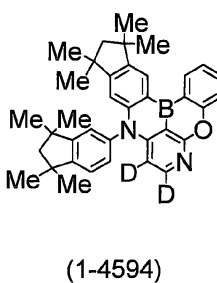
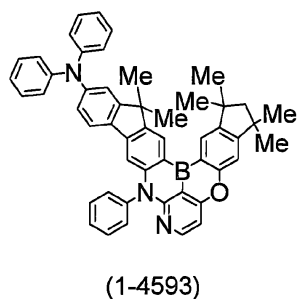
10



20



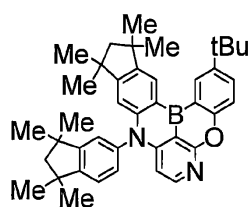
30



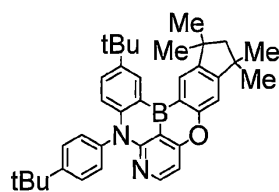
40

【 0 2 9 3】

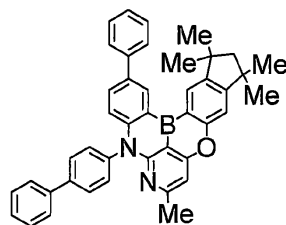
【化 2 0 8】



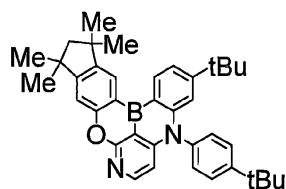
(1-4601)



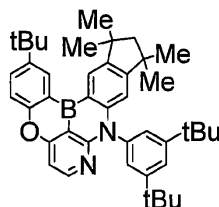
(1-4602)



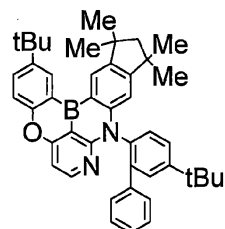
(1-4603)



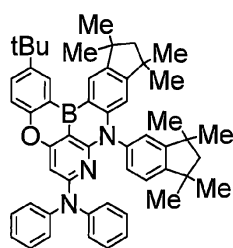
(1-4604)



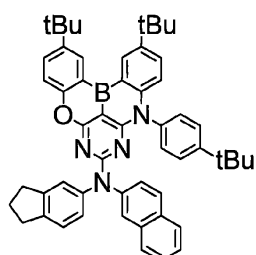
(1-4605)



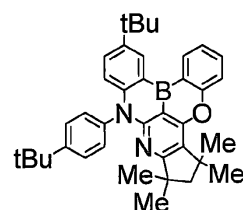
(1-4606)



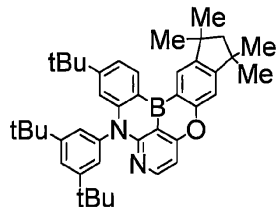
(1-4607)



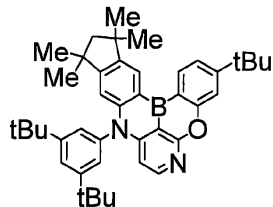
(1-4608)



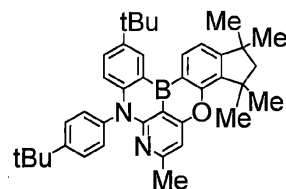
(1-4609)



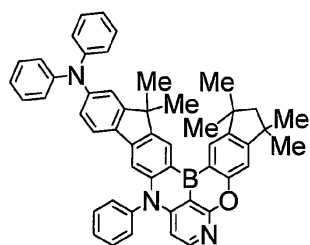
(1-4610)



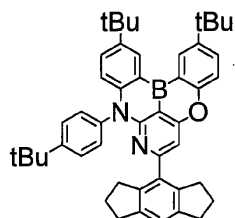
(1-4611)



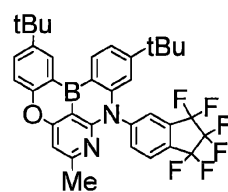
(1-4612)



(1-4613)



(1-4614)



(1-4615)

【 0 2 9 4】

10

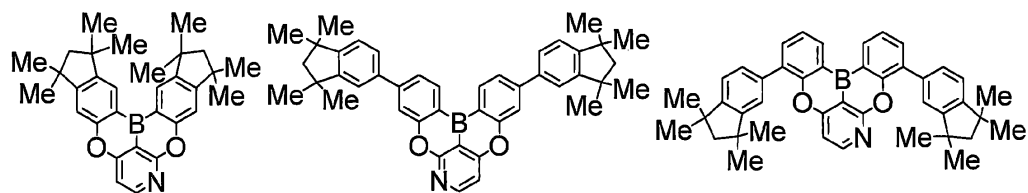
20

30

40

50

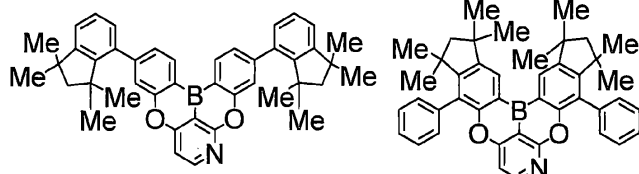
【化 2 0 9】



(1-4621)

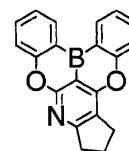
(1-4622)

(1-4623)



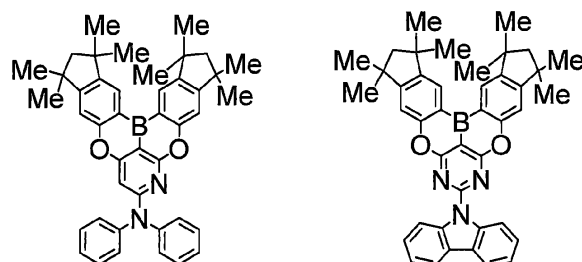
(1-4624)

(1-4625)



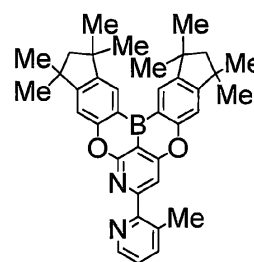
(1-4626)

10



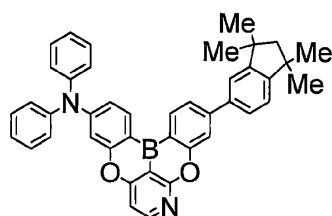
(1-4627)

(1-4628)

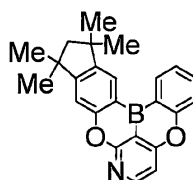


(1-4629)

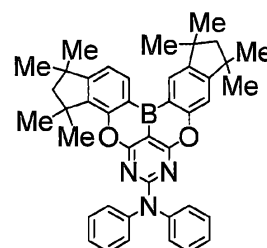
20



(1-4630)

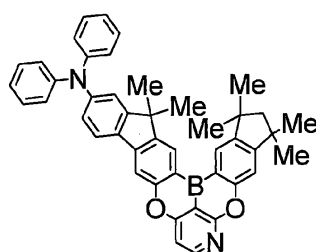


(1-4631)

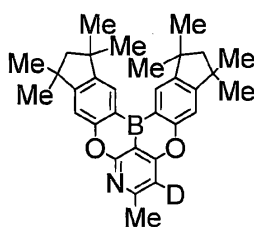


(1-4632)

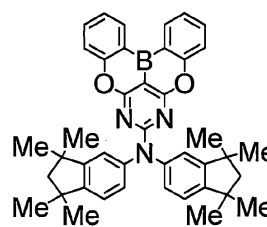
30



(1-4633)



(1-4634)



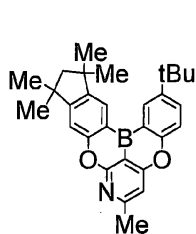
(1-4635)

40

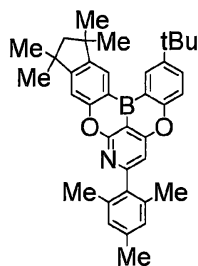
【 0 2 9 5】

50

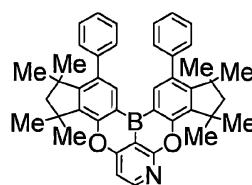
【化 2 1 0】



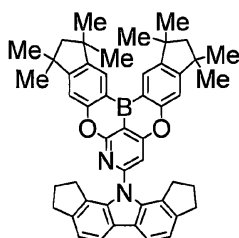
(1-4641)



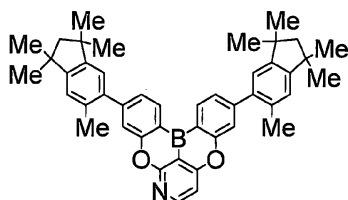
(1-4642)



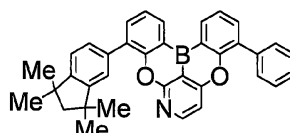
(1-4643)



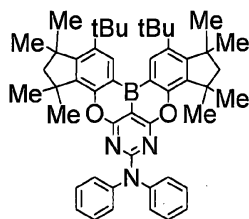
(1-4644)



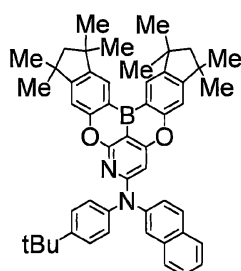
(1-4645)



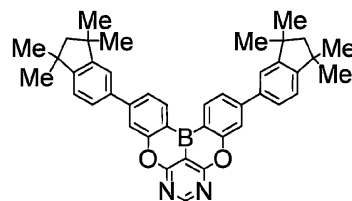
(1-4646)



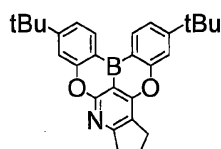
(1-4647)



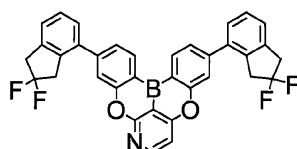
(1-4648)



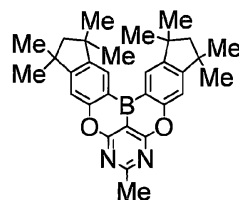
(1-4649)



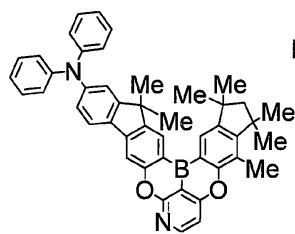
(1-4650)



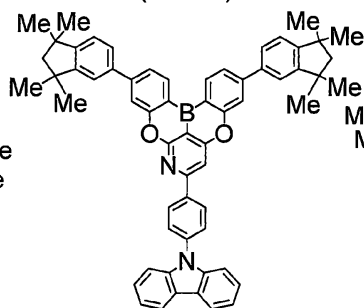
(1-4651)



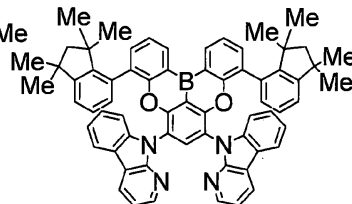
(1-4652)



(1-4653)



(1-4654)



(1-4655)

【 0 2 9 6 】

10

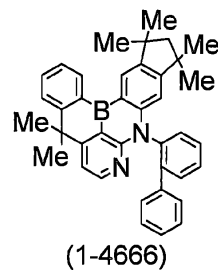
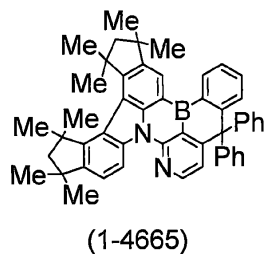
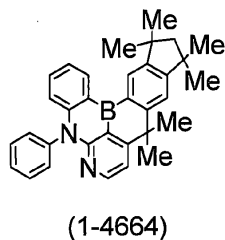
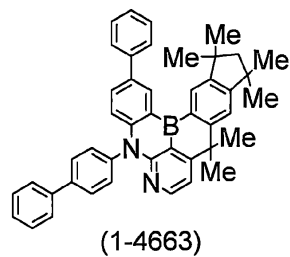
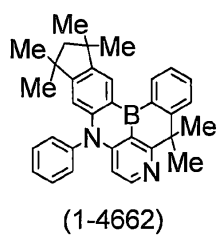
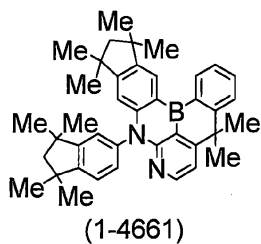
20

30

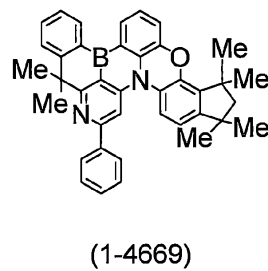
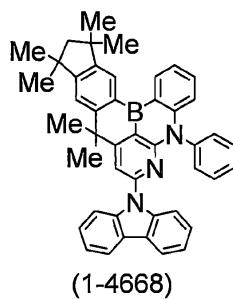
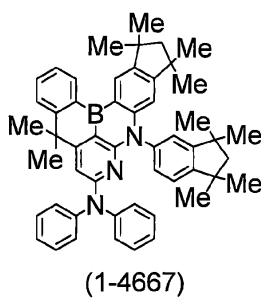
40

50

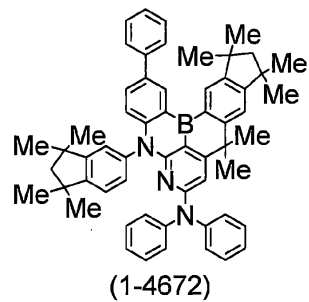
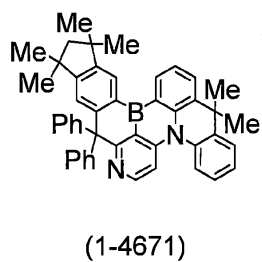
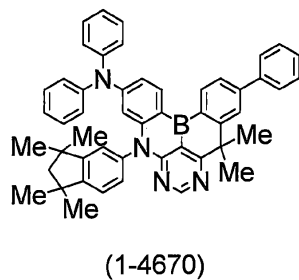
【化 2 1 1】



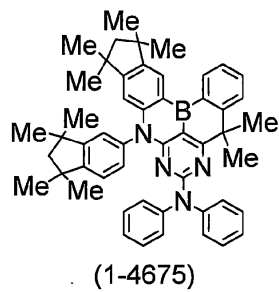
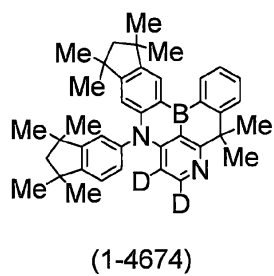
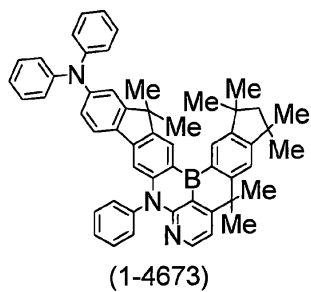
10



20



30

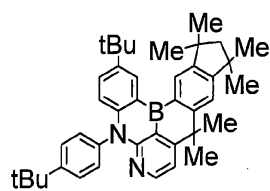


40

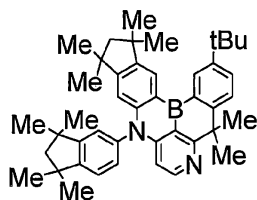
【 0 2 9 7 】

50

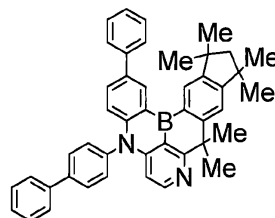
【化 2 1 2】



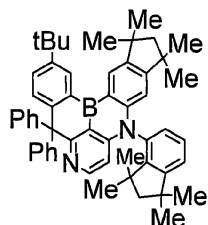
(1-4681)



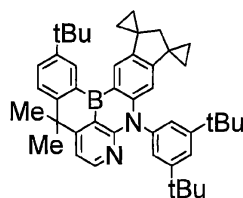
(1-4682)



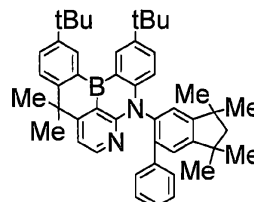
(1-4683)



(1-4684)

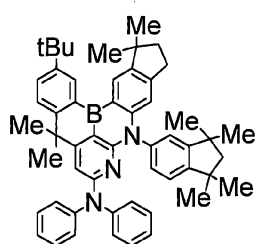


(1-4685)

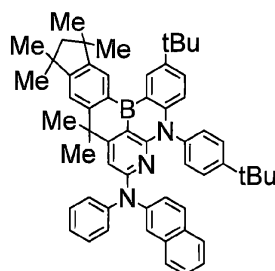


(1-4686)

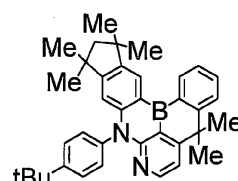
10



(1-4687)

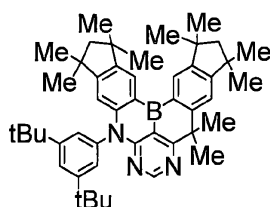


(1-4688)

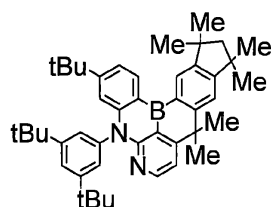


(1-4689)

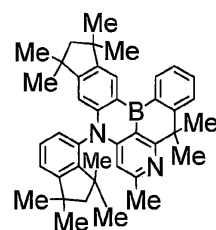
20



(1-4690)

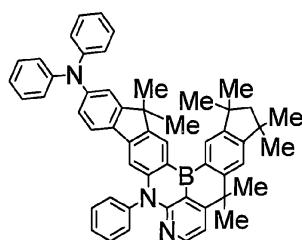


(1-4691)

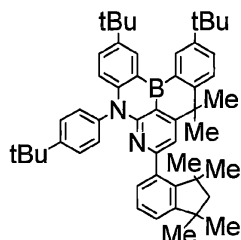


(1-4692)

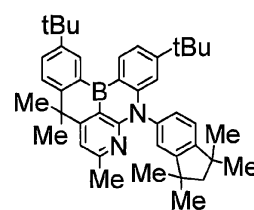
30



(1-4693)



(1-4694)



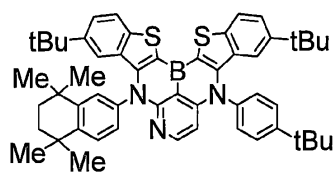
(1-4695)

40

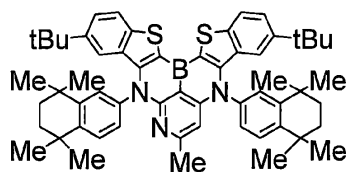
【 0 2 9 8 】

50

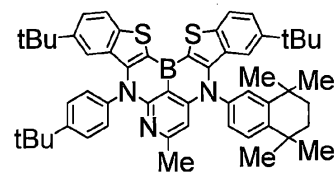
【化 2 1 3】



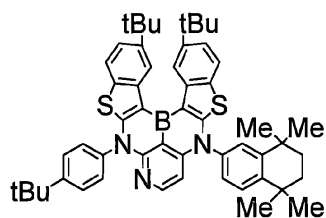
(1-4701)



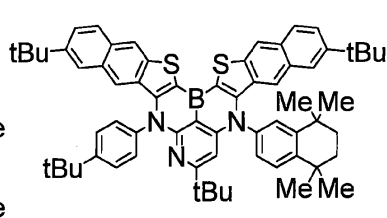
(1-4702)



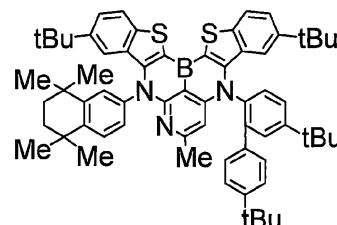
(1-4703)



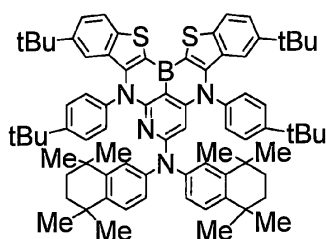
(1-4704)



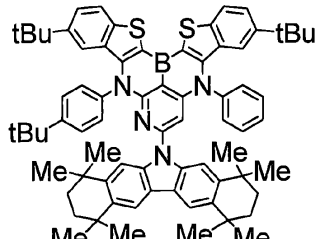
(1-4705)



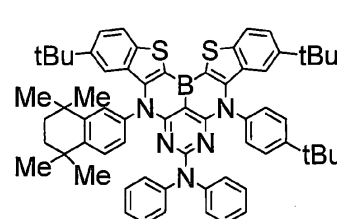
(1-4706)



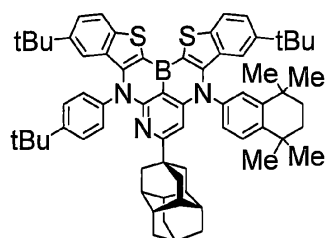
(1-4707)



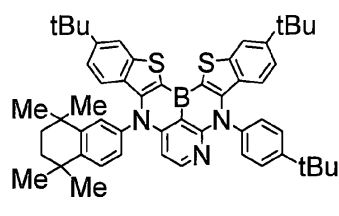
(1-4708)



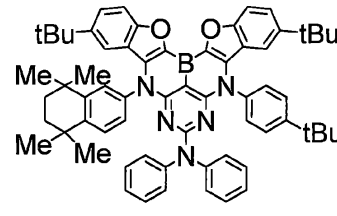
(1-4709)



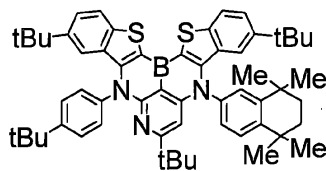
(1-4710)



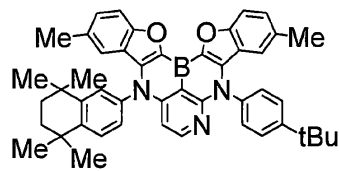
(1-4711)



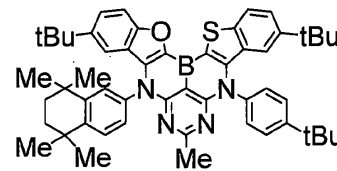
(1-4712)



(1-4713)



(1-4714)



(1-4715)

【 0 2 9 9】

10

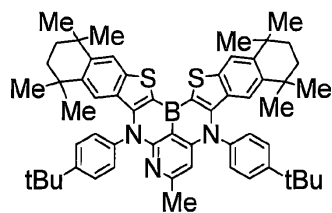
20

30

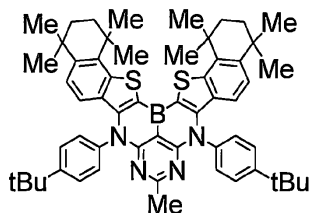
40

50

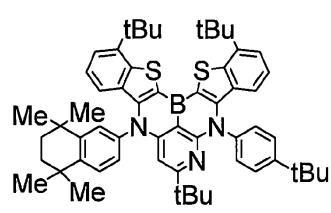
【化 2 1 4】



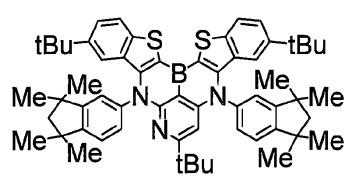
(1-4721)



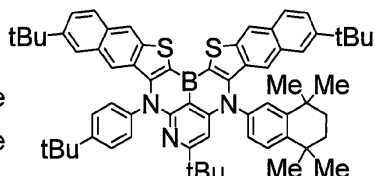
(1-4722)



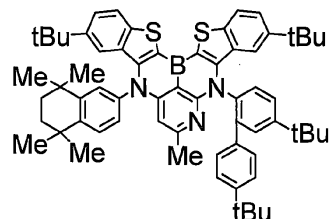
(1-4723)



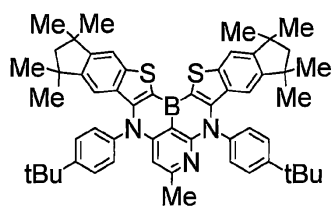
(1-4724)



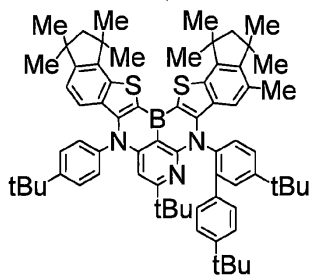
(1-4725)



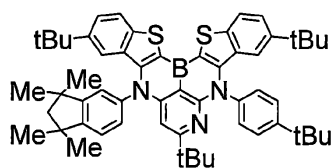
(1-4726)



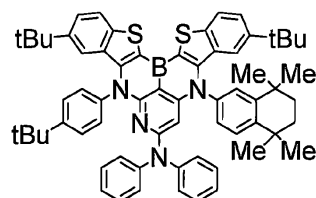
(1-4727)



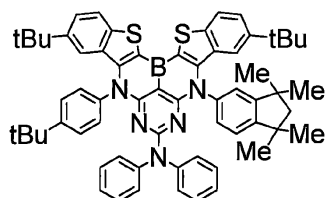
(1-4728)



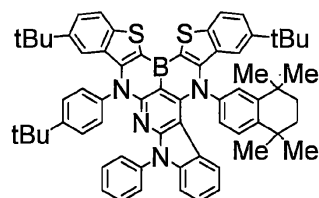
(1-4729)



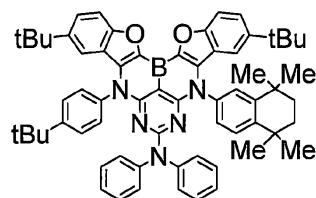
(1-4730)



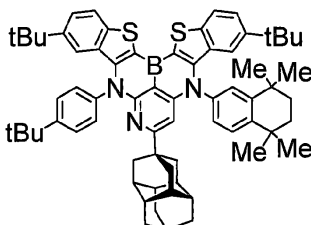
(1-4731)



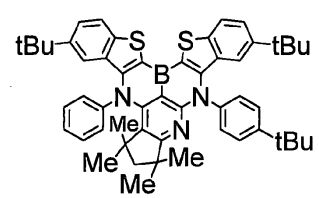
(1-4732)



(1-4733)



(1-4734)



(1-4735)

【 0 3 0 0 】

10

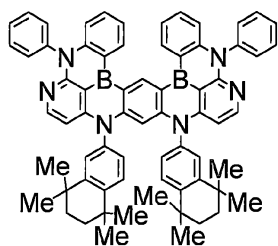
20

30

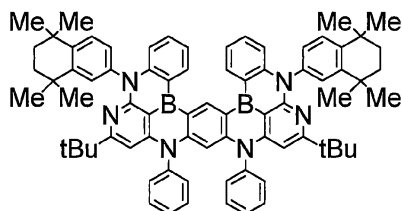
40

50

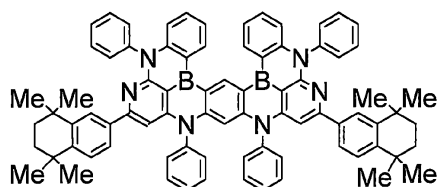
【化 2 1 5】



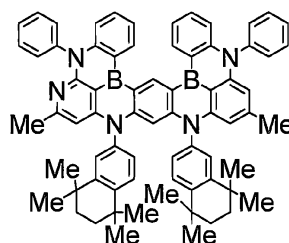
(1-4741)



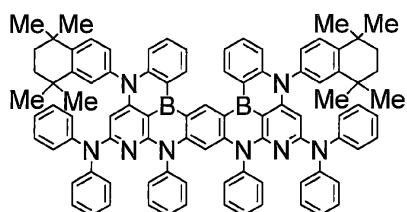
(1-4742)



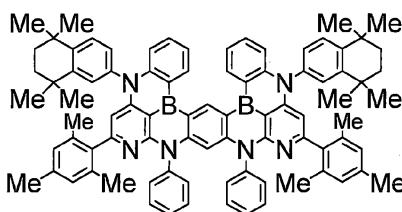
(1-4743)



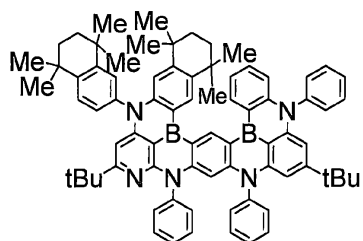
(1-4744)



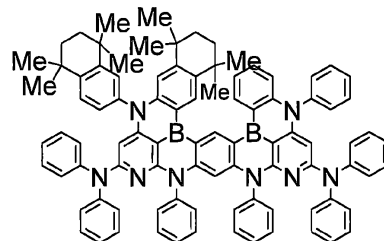
(1-4745)



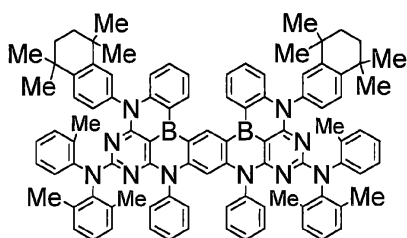
(1-4746)



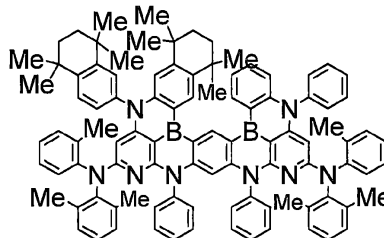
(1-4747)



(1-4748)



(1-4749)



(1-4750)

【 0 3 0 1】

10

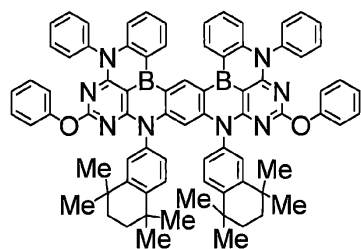
20

30

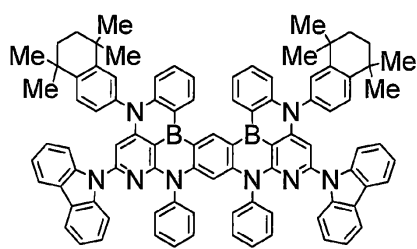
40

50

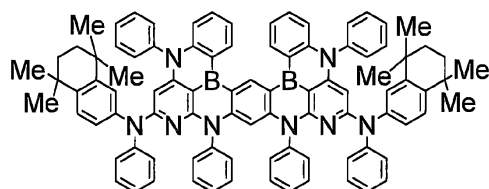
【化 2 1 6】



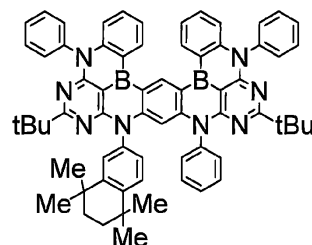
(1-4761)



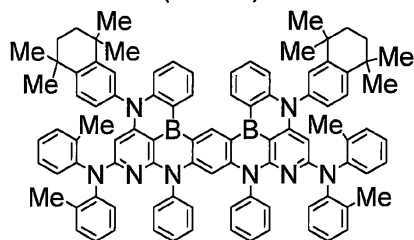
(1-4762)



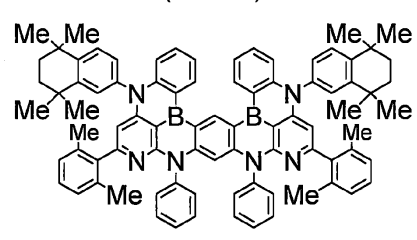
(1-4763)



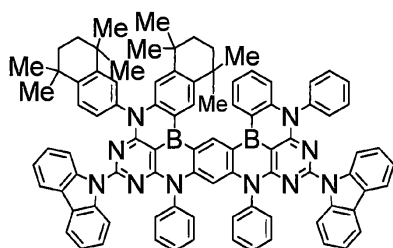
(1-4764)



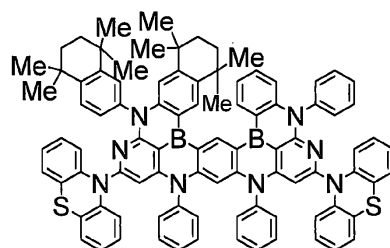
(1-4765)



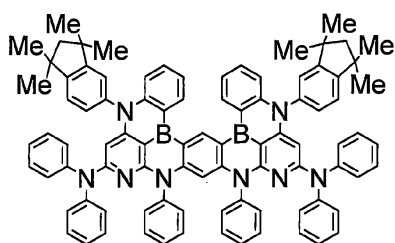
(1-4766)



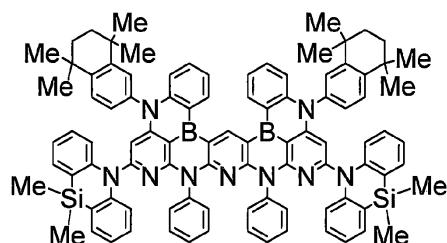
(1-4767)



(1-4768)



(1-4769)



(1-4770)

【 0 3 0 2】

10

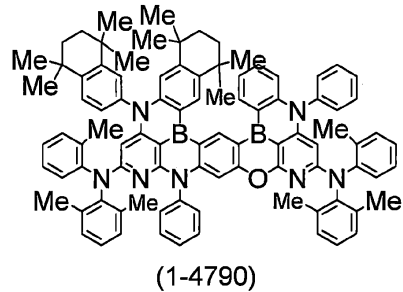
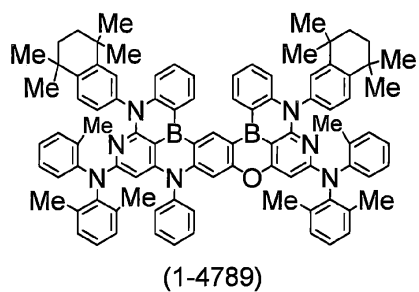
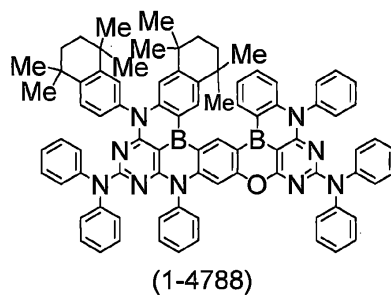
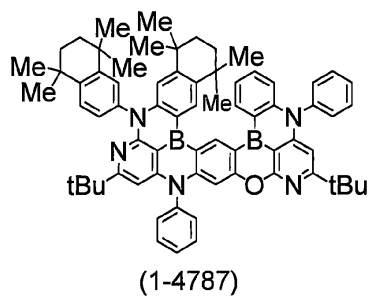
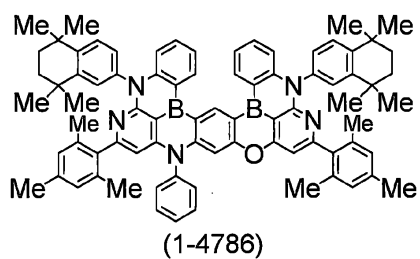
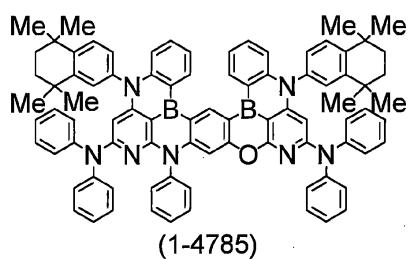
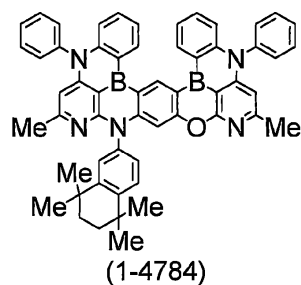
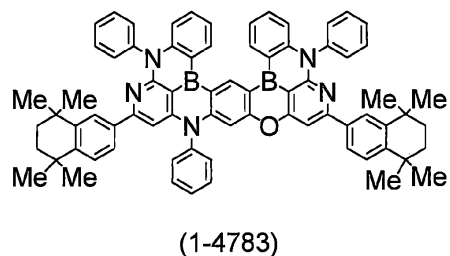
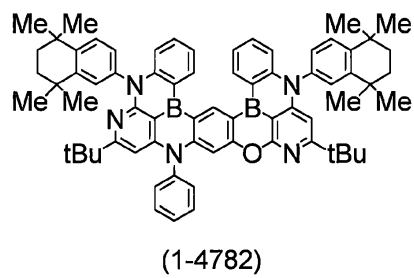
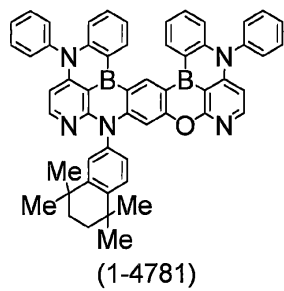
20

30

40

50

【化 2 1 7】



【 0 3 0 3 】

10

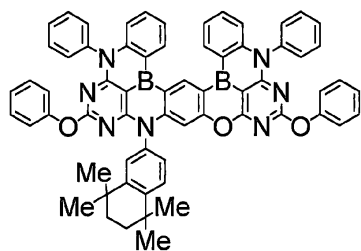
20

30

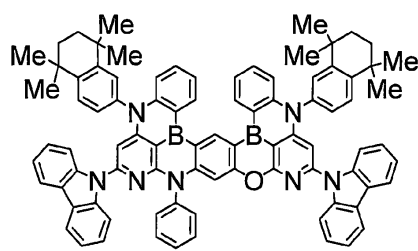
40

50

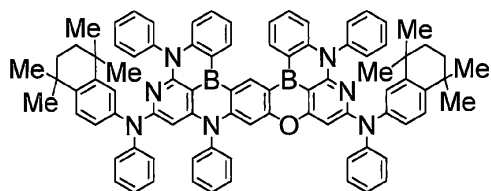
【化 2 1 8】



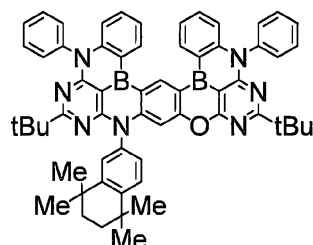
(1-4801)



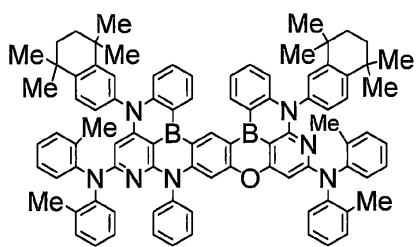
(1-4802)



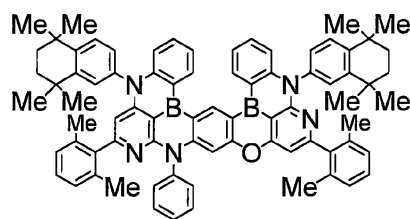
(1-4803)



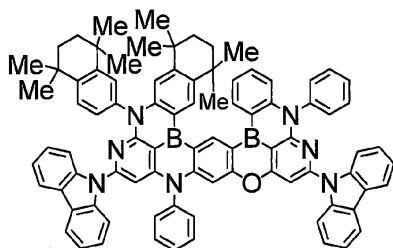
(1-4804)



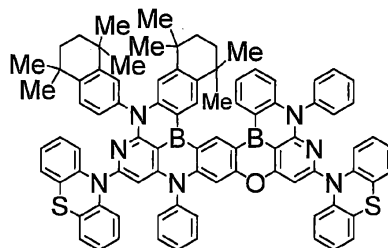
(1-4805)



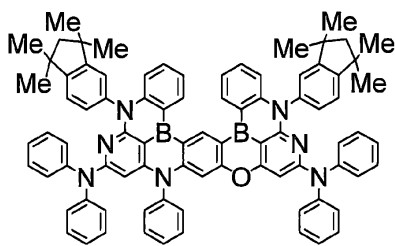
(1-4806)



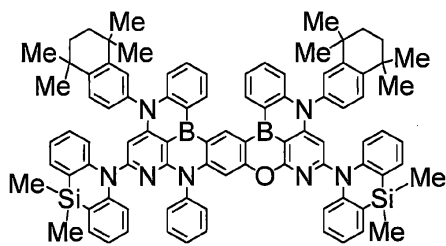
(1-4807)



(1-4808)



(1-4809)



(1-4810)

【 0 3 0 4】

10

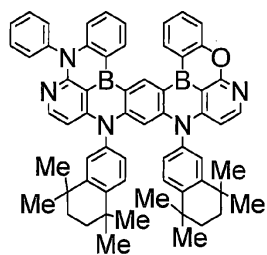
20

30

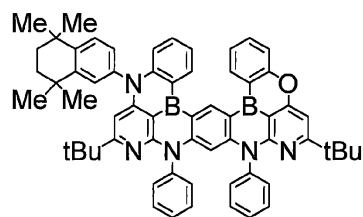
40

50

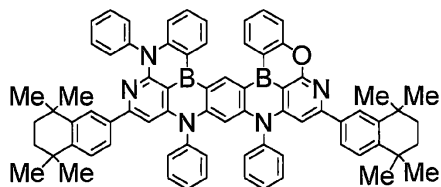
【化 2 1 9】



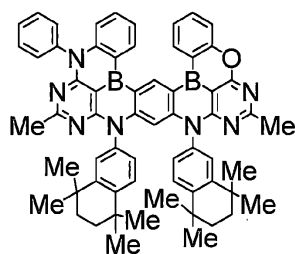
(1-4821)



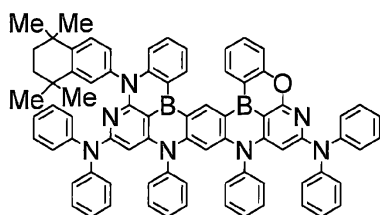
(1-4822)



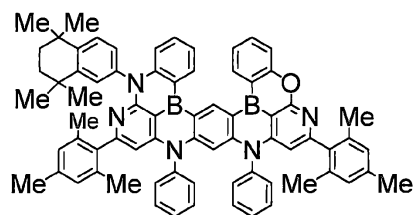
(1-4823)



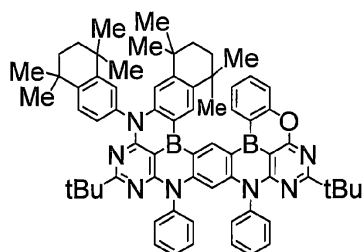
(1-4824)



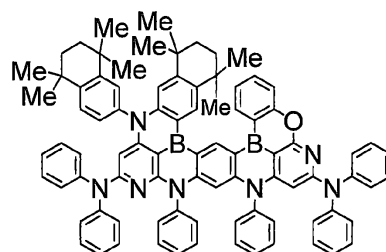
(1-4825)



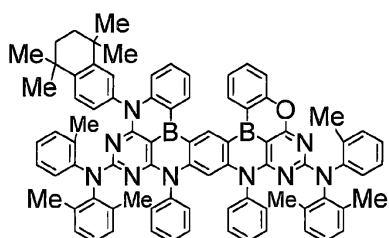
(1-4826)



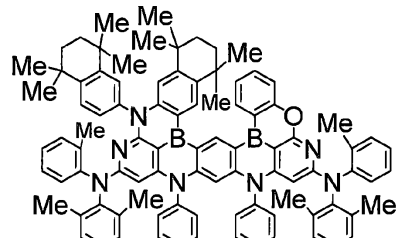
(1-4827)



(1-4828)



(1-4829)



(1-4830)

【 0 3 0 5】

10

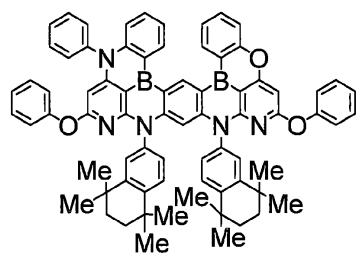
20

30

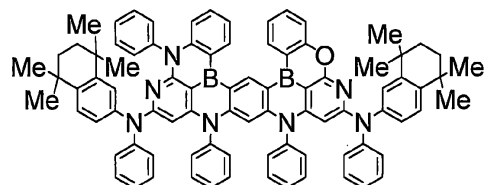
40

50

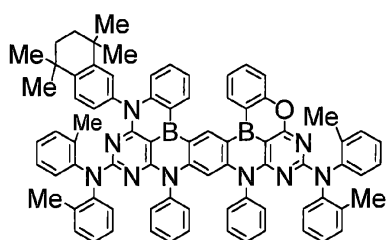
【化 2 2 0】



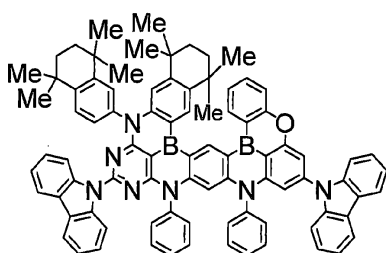
(1-4841)



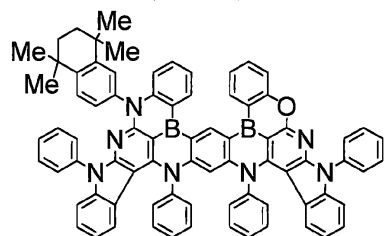
(1-4843)



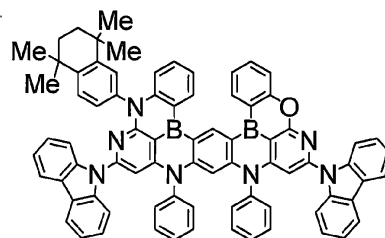
(1-4845)



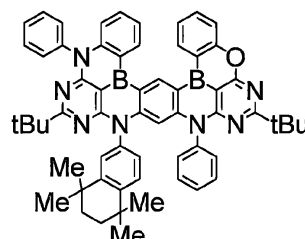
(1-4847)



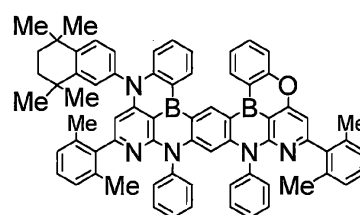
(1-4849)



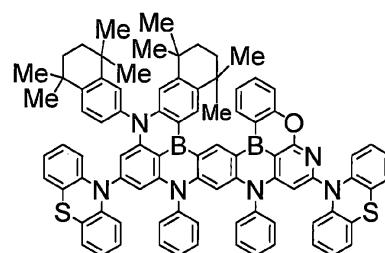
(1-4842)



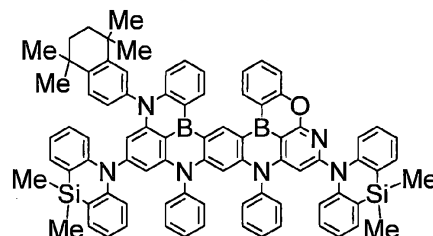
(1-4844)



(1-4846)



(1-4848)



(1-4850)

【 0 3 0 6】

10

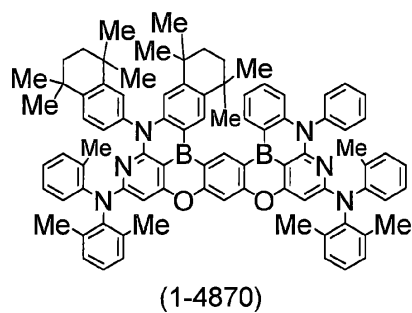
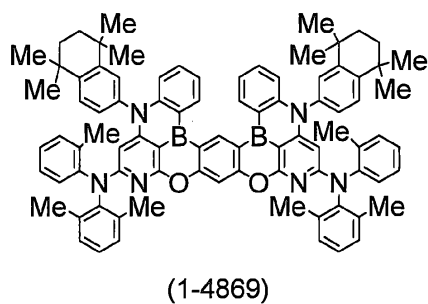
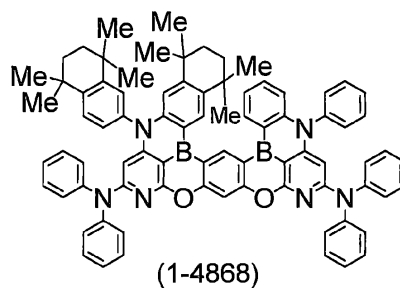
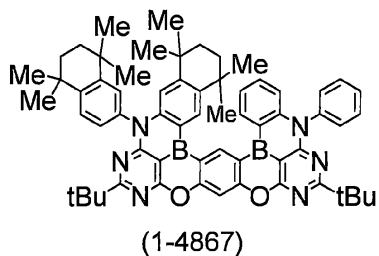
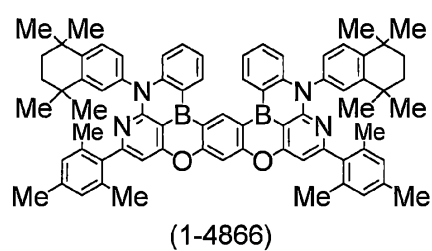
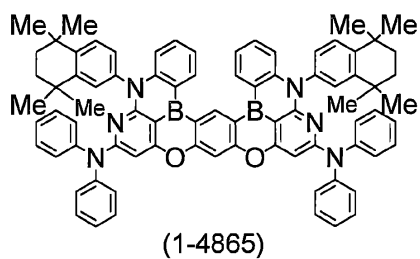
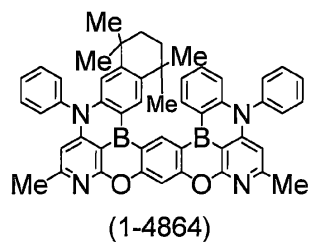
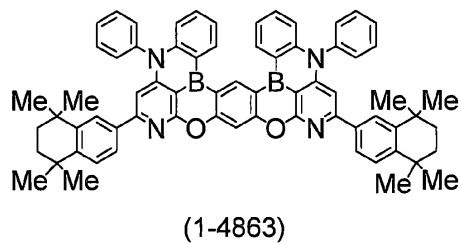
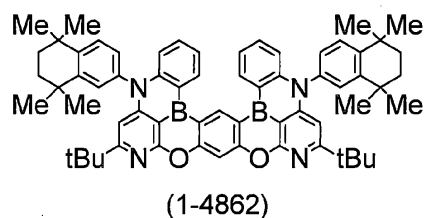
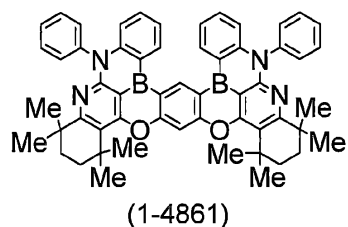
20

30

40

50

【化 2 2 1】



【 0 3 0 7 】

10

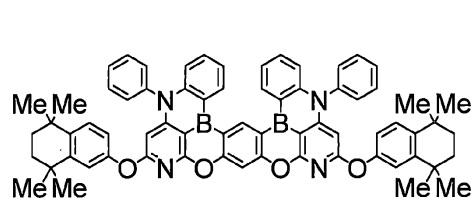
20

30

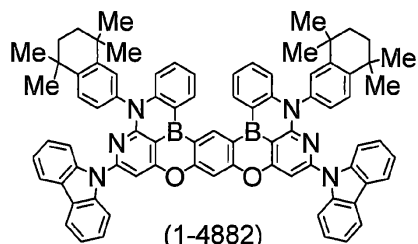
40

50

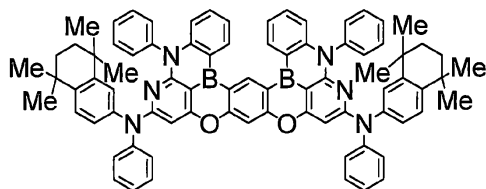
【化 2 2 2】



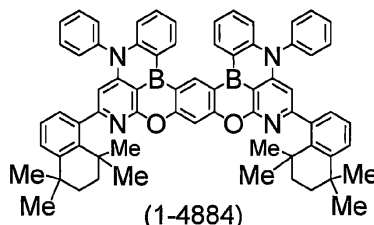
(1-4881)



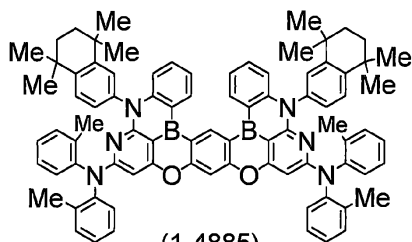
(1-4882)



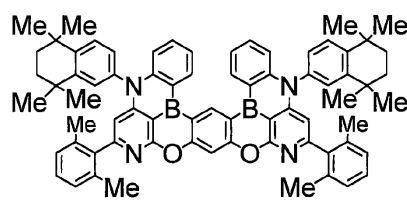
(1-4883)



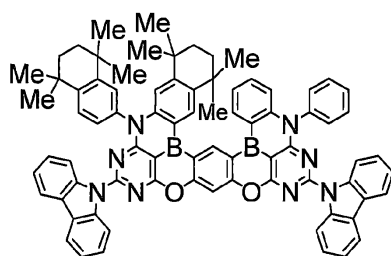
(1-4884)



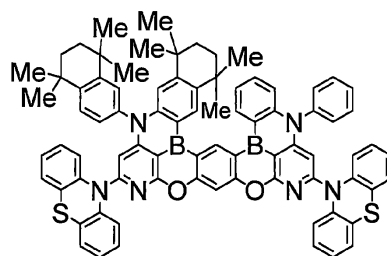
(1-4885)



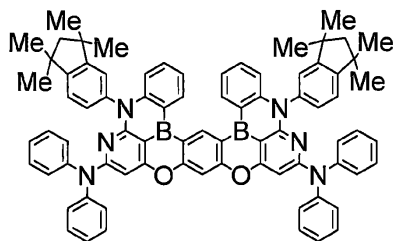
(1-4886)



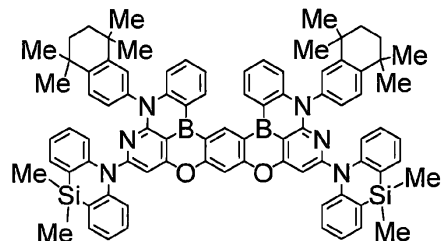
(1-4887)



(1-4888)



(1-4889)



(1-4890)

【 0 3 0 8 】

10

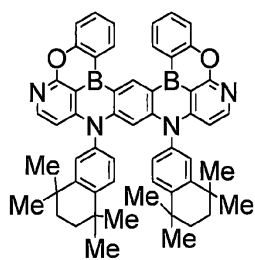
20

30

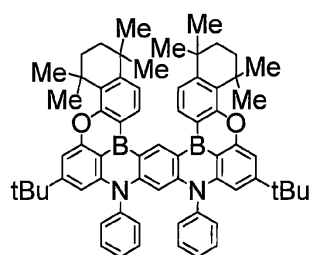
40

50

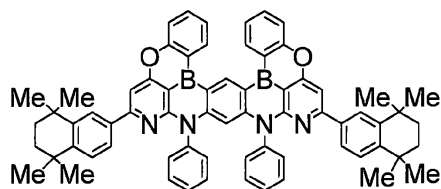
【化 2 2 3】



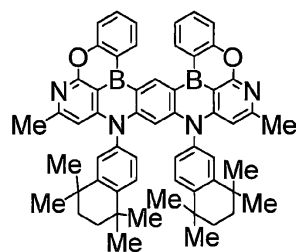
(1-4901)



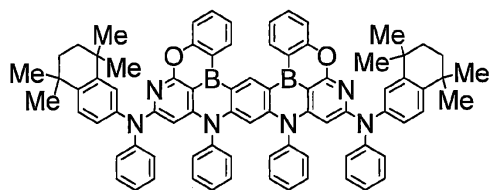
(1-1902)



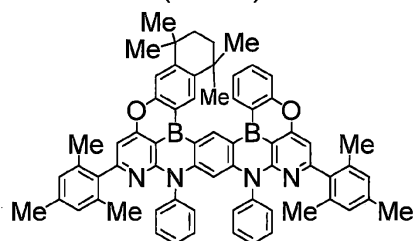
(1-4903)



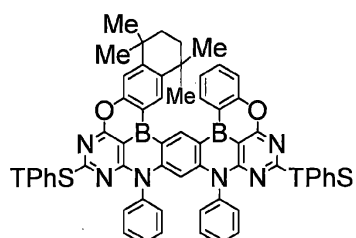
(1-4904)



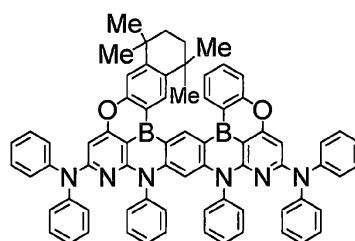
(1-4905)



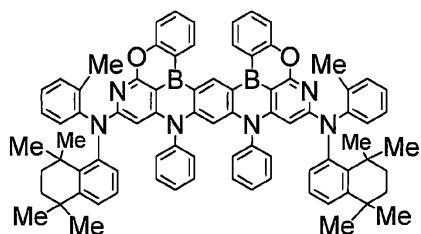
(1-4906)



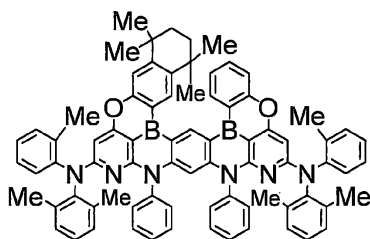
(1-4907)



(1-4908)



(1-4909)



(1-4910)

【 0 3 0 9 】

10

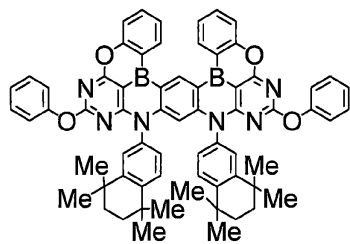
20

30

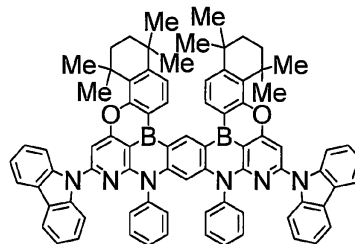
40

50

【化 2 2 4】

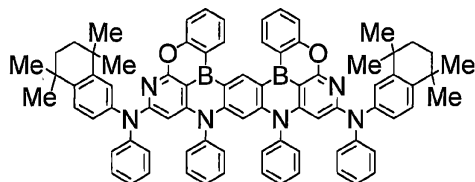


(1-4921)

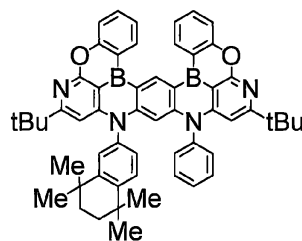


(1-4922)

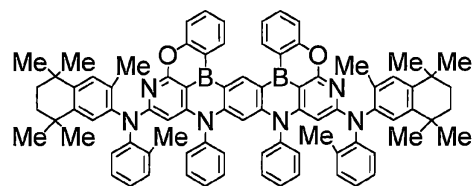
10



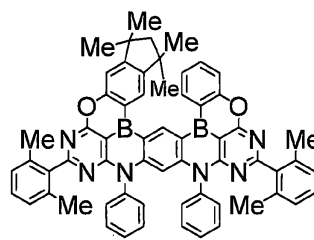
(1-4923)



(1-4924)

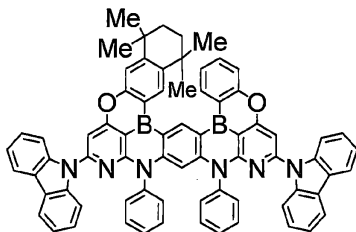


(1-4925)

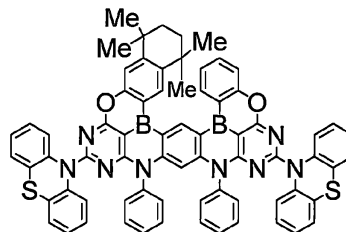


(1-4926)

20

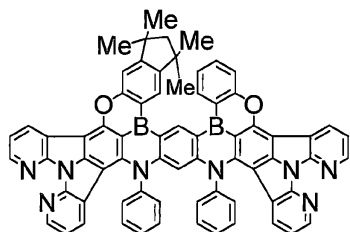


(1-4927)

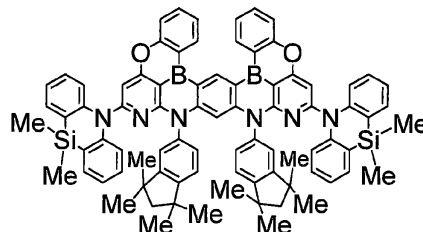


(1-4928)

30



(1-4929)



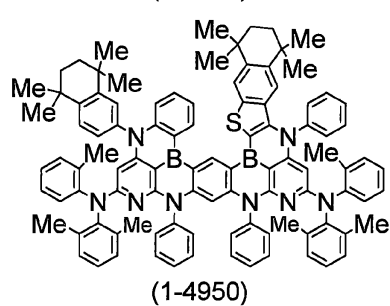
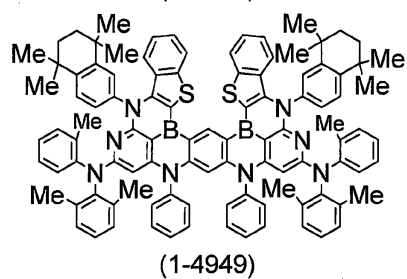
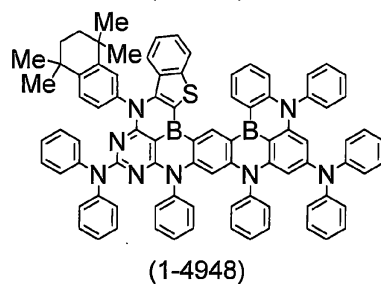
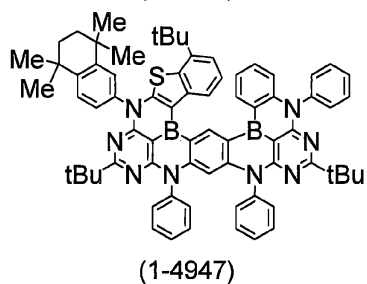
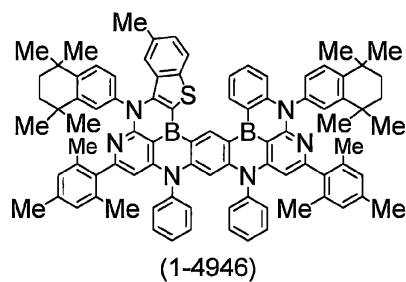
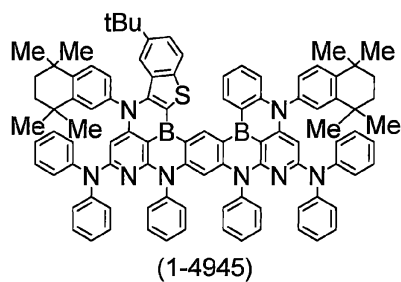
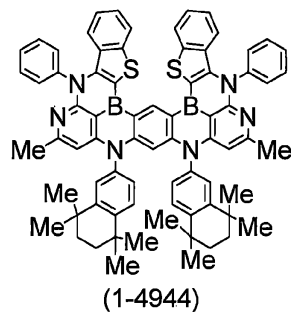
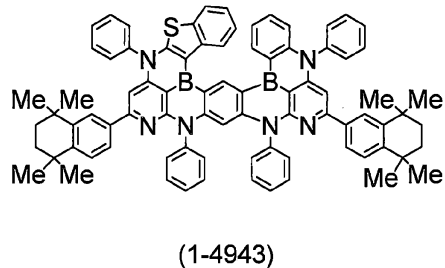
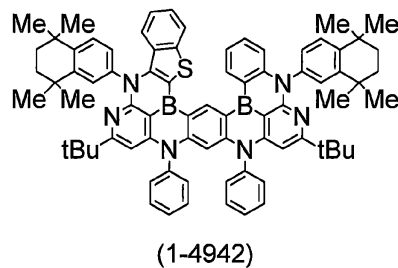
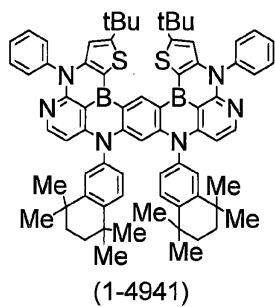
(1-4930)

40

【 0 3 1 0 】

50

【化 2 2 5】



【 0 3 1 1 】

10

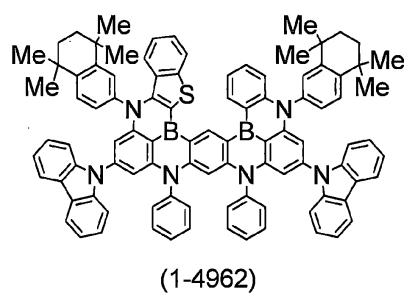
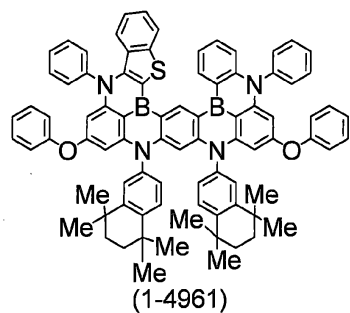
20

30

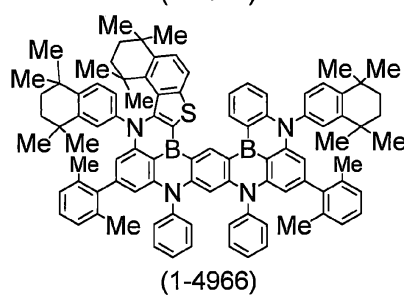
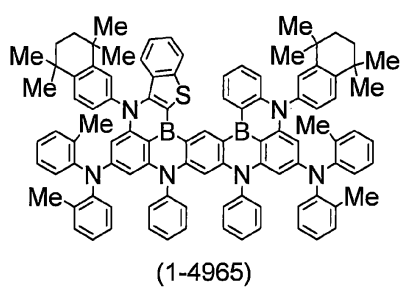
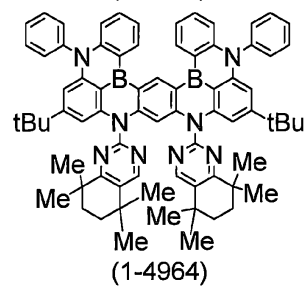
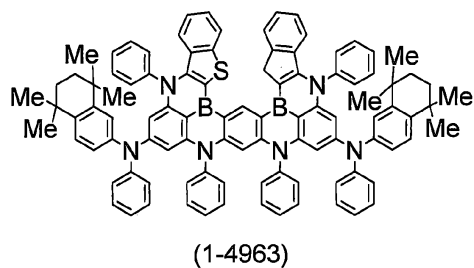
40

50

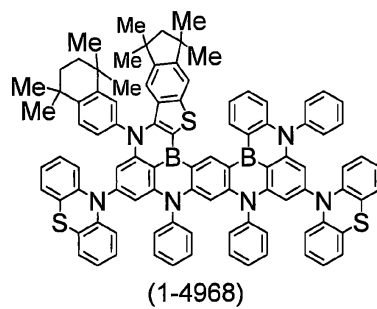
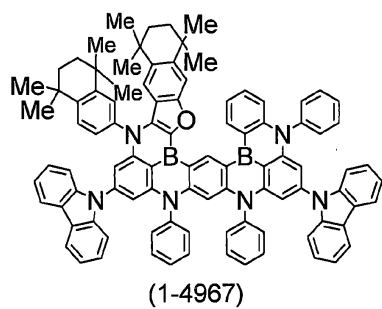
【化 2 2 6】



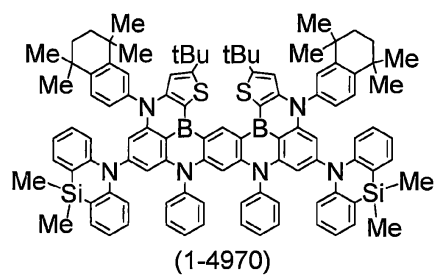
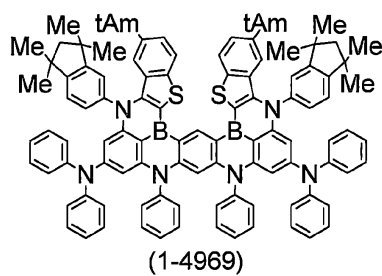
10



20



30

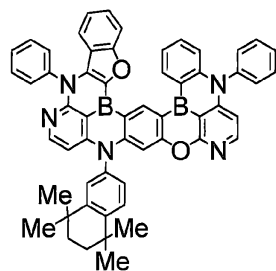


40

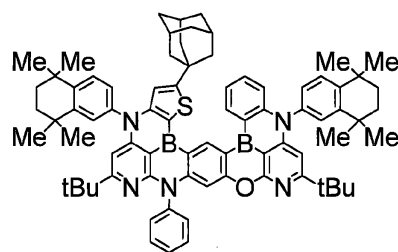
【 0 3 1 2 】

50

【化 2 2 7】

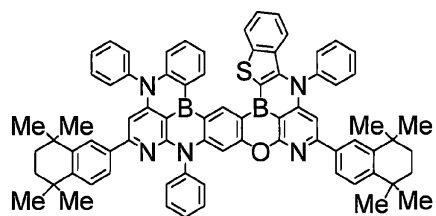


(1-4981)

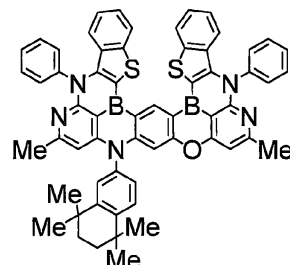


(1-4982)

10

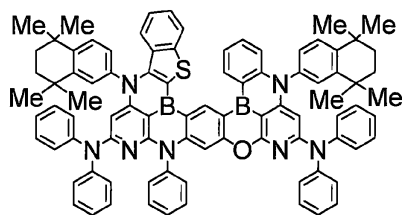


(1-4983)

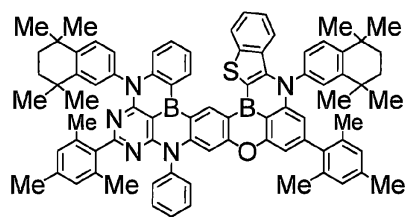


(1-4984)

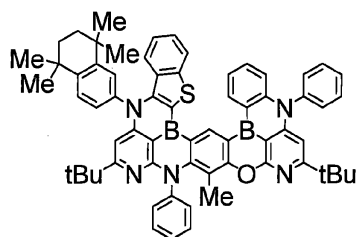
20



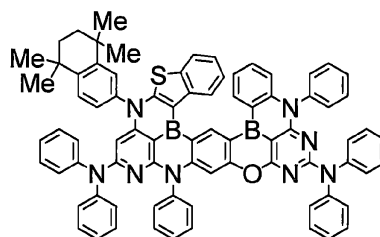
(1-4985)



(1-4986)

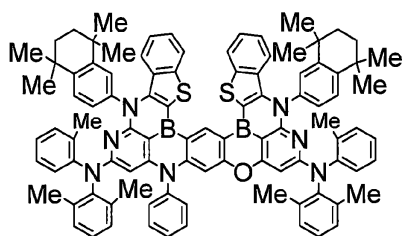


(1-4987)

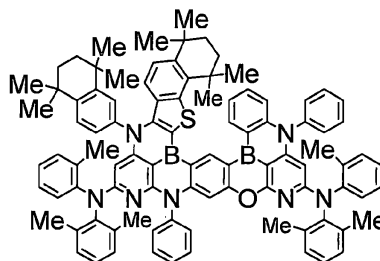


(1-4988)

30



(1-4989)



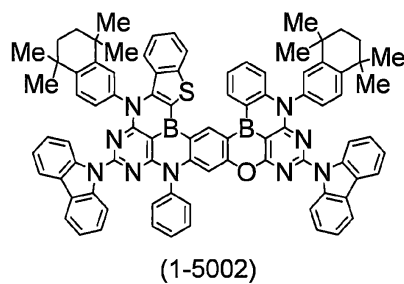
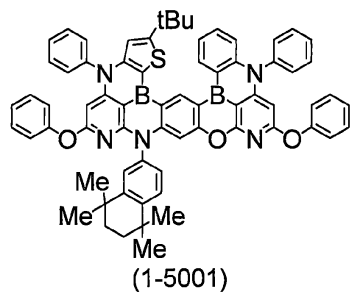
(1-4990)

40

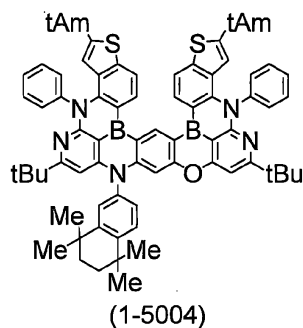
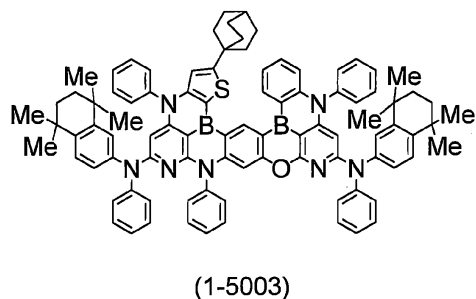
【 0 3 1 3 】

50

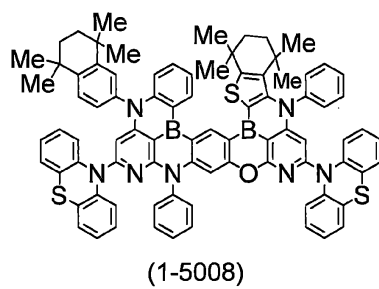
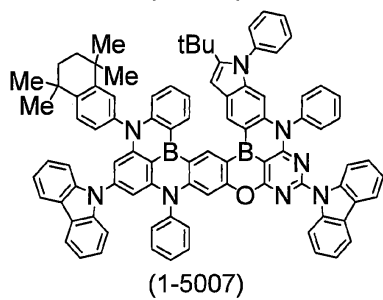
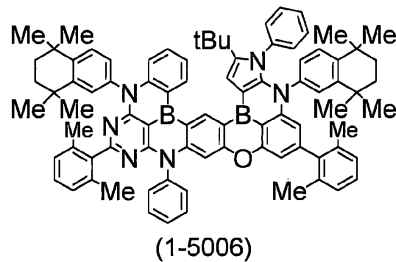
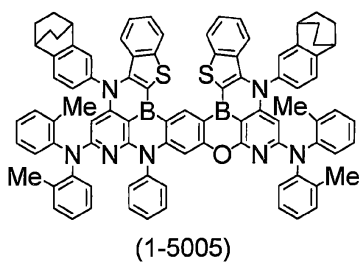
【化 2 2 8】



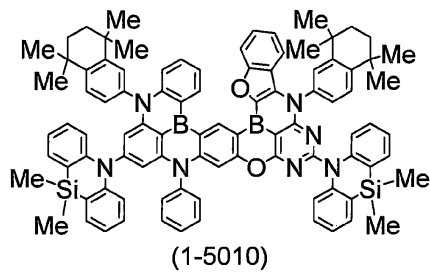
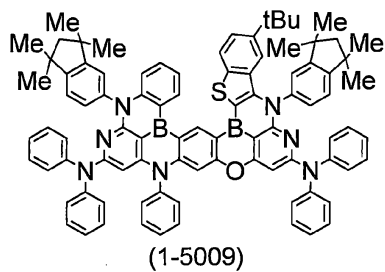
10



20



30

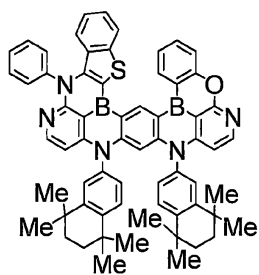


40

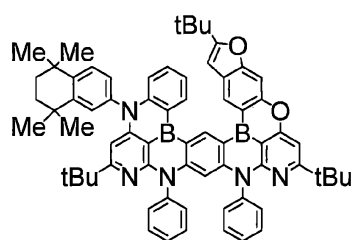
【 0 3 1 4 】

50

【化 2 2 9】

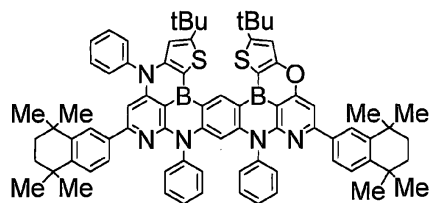


(1-5021)

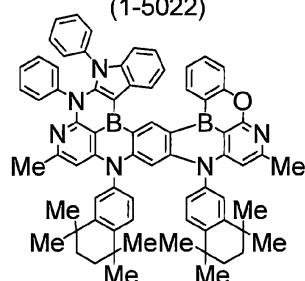


(1-5022)

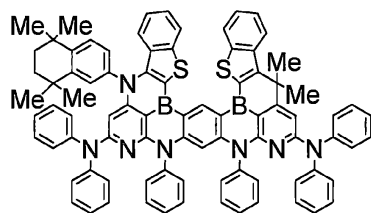
10



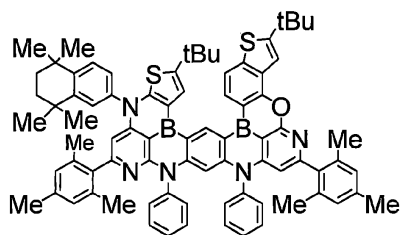
(1-5023)



(1-5024)

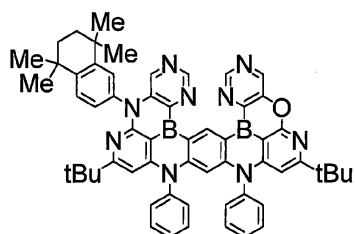


(1-5025)

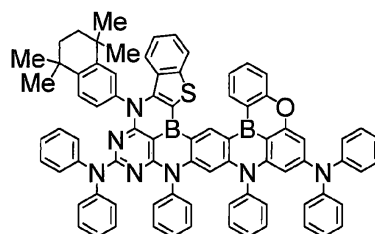


(1-5026)

20

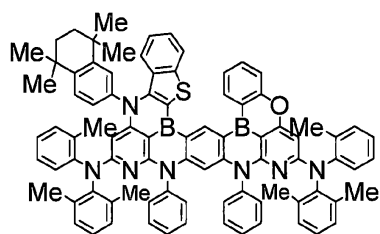


(1-5027)

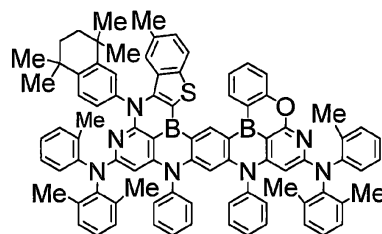


(1-5028)

30



(1-5029)



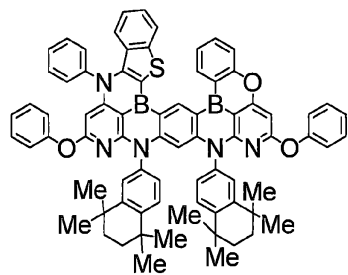
(1-5030)

40

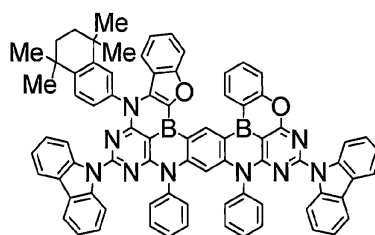
【 0 3 1 5】

50

【化 2 3 0】

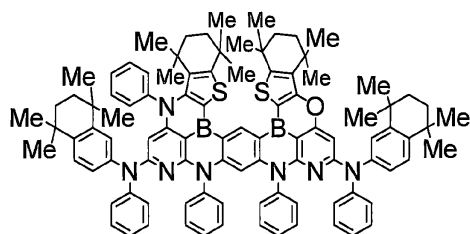


(1-5041)

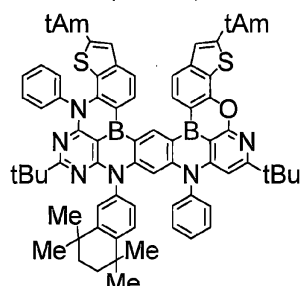


(1-5042)

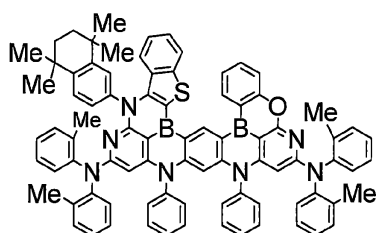
10



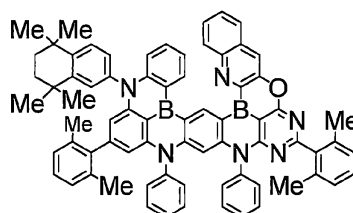
(1-5043)



(1-5044)

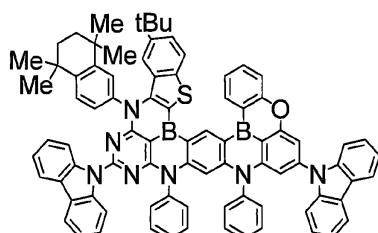


(1-5045)

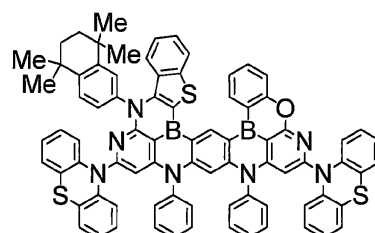


(1-5046)

20

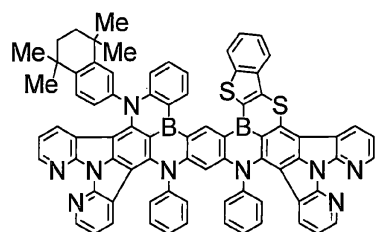


(1-5047)

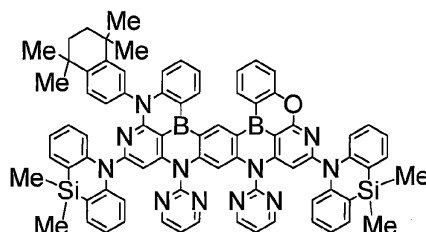


(1-5048)

30



(1-5049)



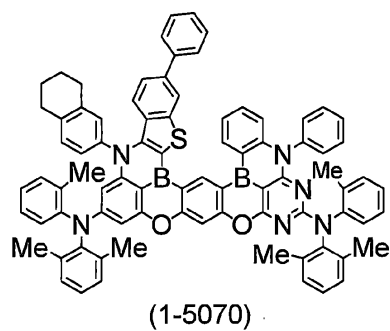
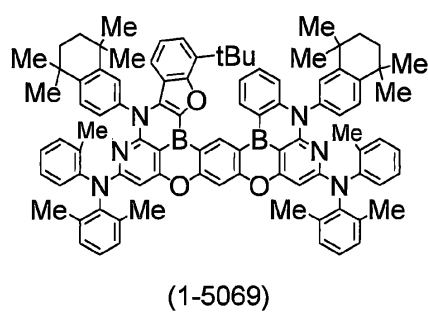
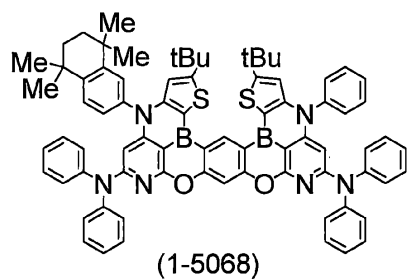
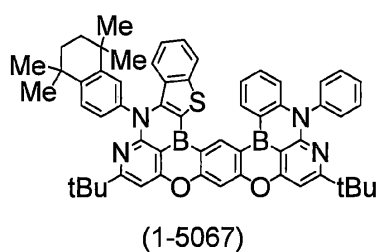
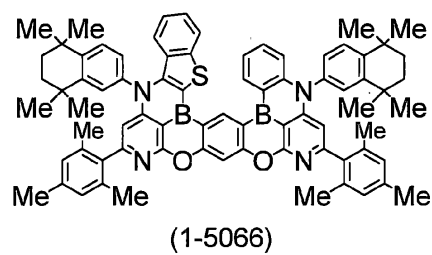
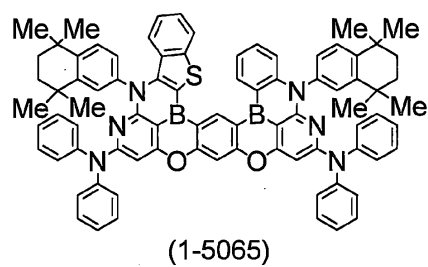
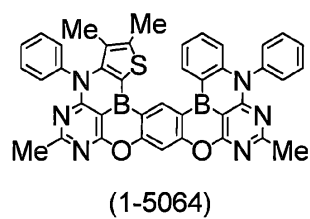
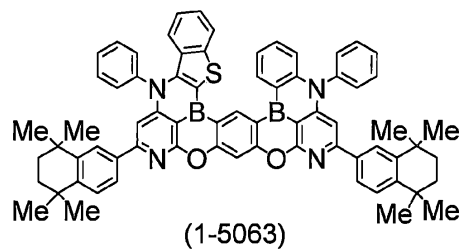
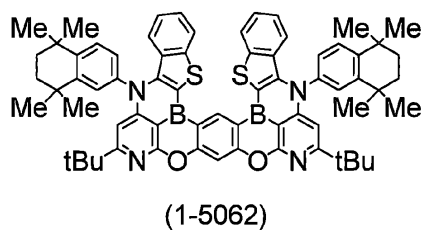
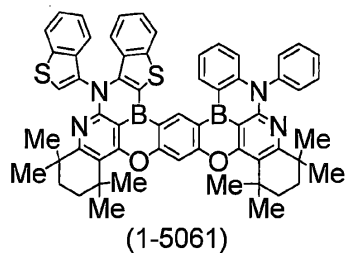
(1-5050)

40

【 0 3 1 6】

50

【化 2 3 1】



【 0 3 1 7 】

10

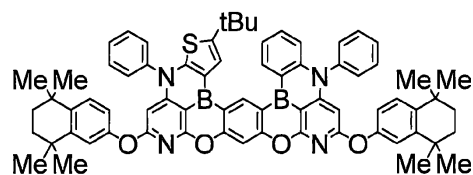
20

30

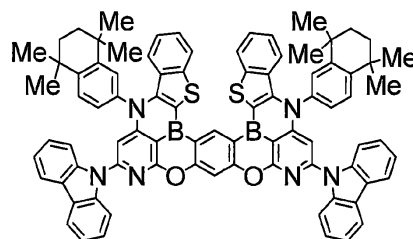
40

50

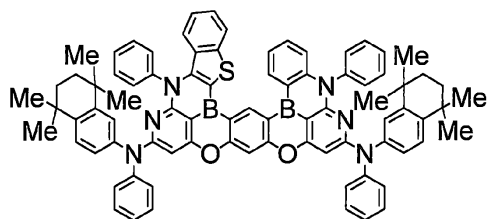
【化 2 3 2】



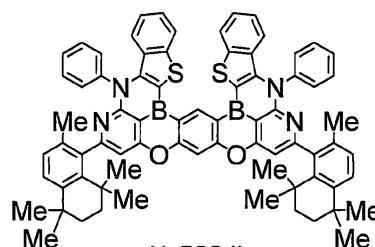
(1-5081)



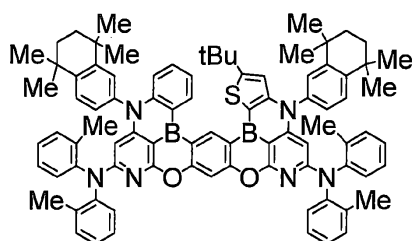
(1-5082)



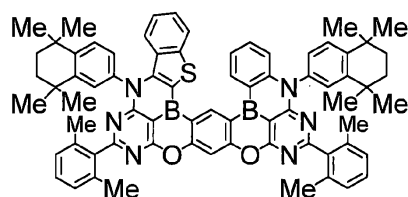
(1-5083)



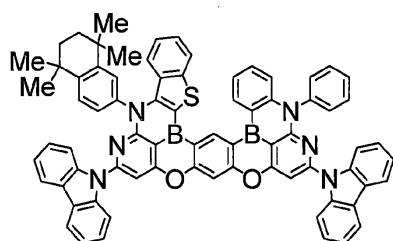
(1-5084)



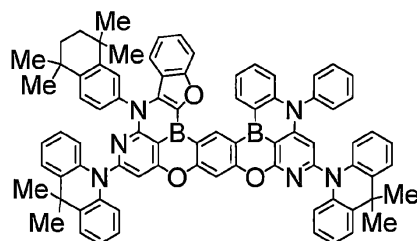
(1-5085)



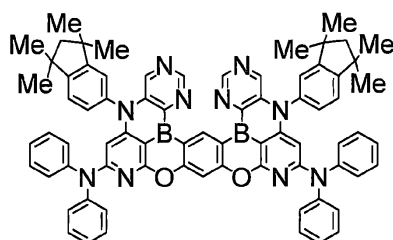
(1-5086)



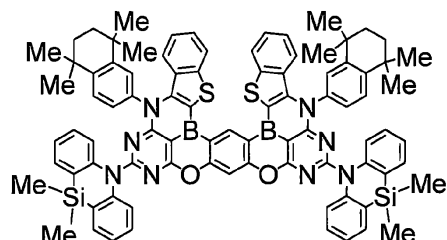
(1-5087)



(1-5088)



(1-5089)



(1-5090)

【 0 3 1 8 】

10

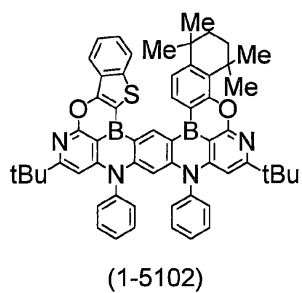
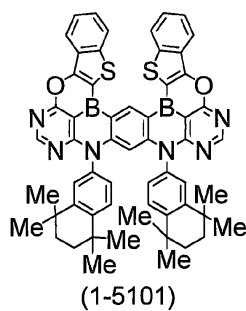
20

30

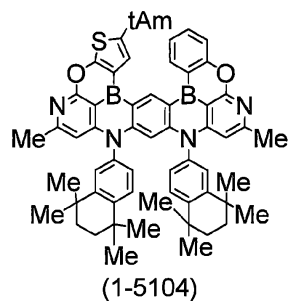
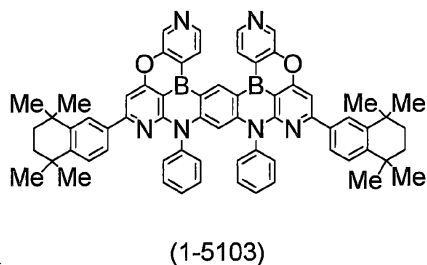
40

50

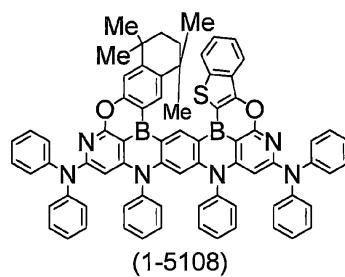
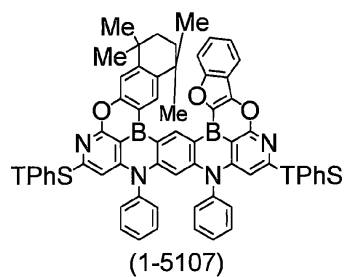
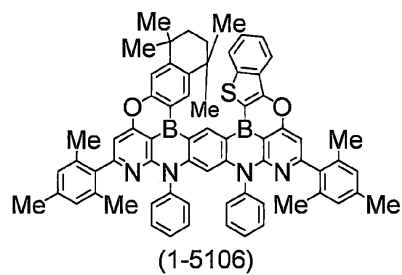
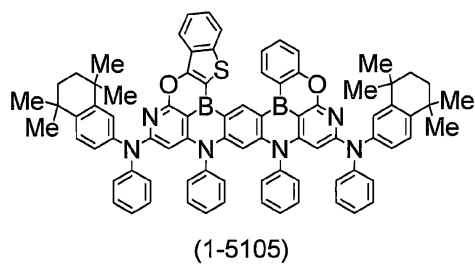
【化 2 3 3】



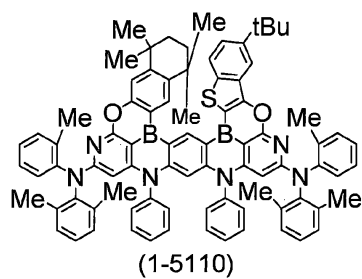
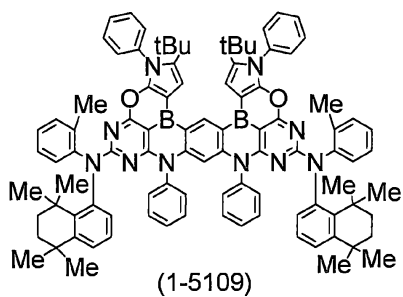
10



20



30

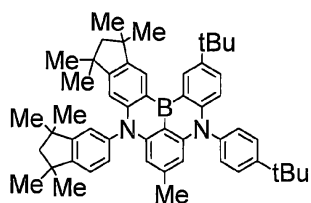


40

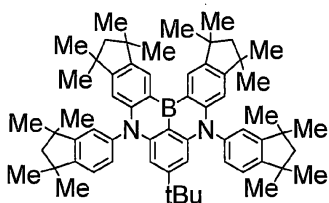
【 0 3 1 9 】

50

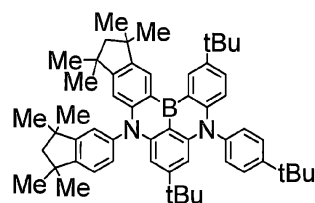
【化 2 3 4】



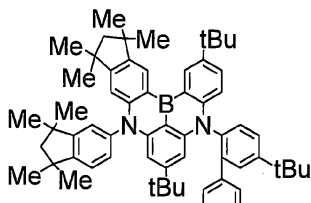
(1-5121)



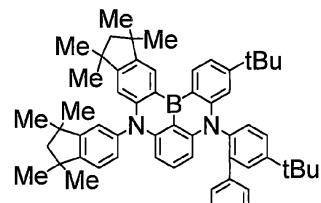
(1-5122)



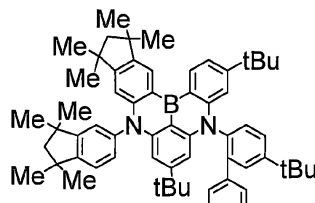
(1-5123)



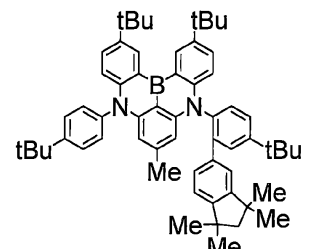
(1-5124)



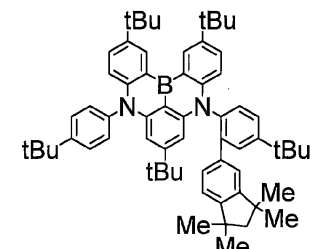
(1-5125)



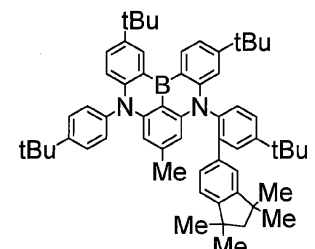
(1-5126)



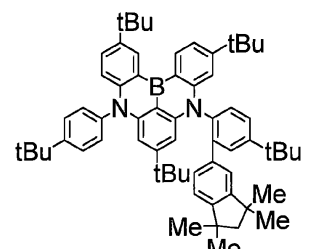
(1-5127)



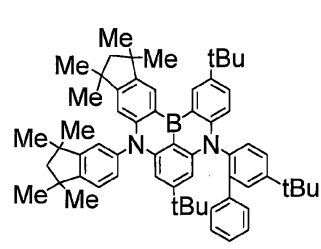
(1-5128)



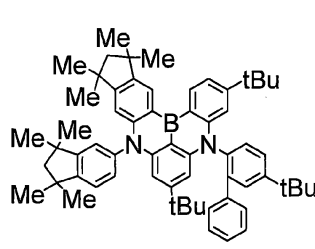
(1-5129)



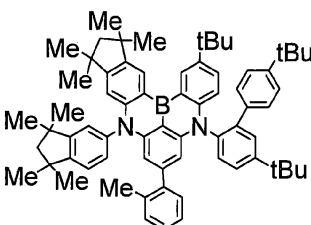
(1-5130)



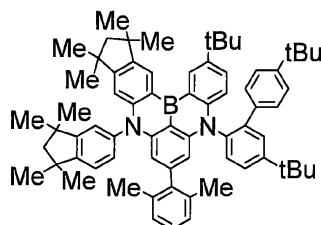
(1-5131)



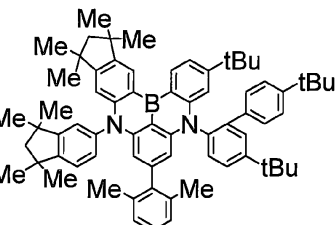
(1-5132)



(1-5133)



(1-5134)



(1-5135)

【 0 3 2 0 】

10

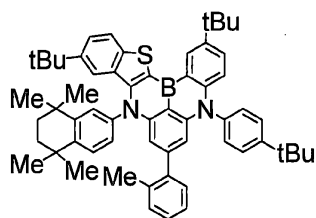
20

30

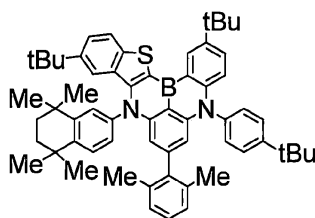
40

50

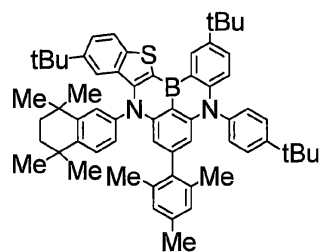
【化 2 3 5】



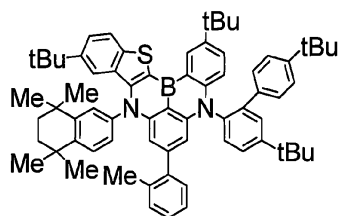
(1-5141)



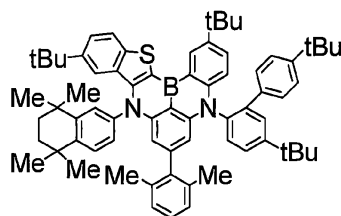
(1-5142)



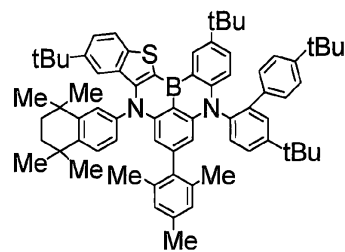
(1-5143)



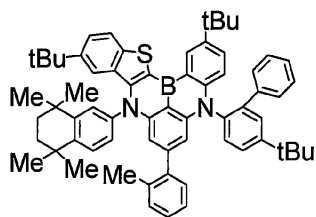
(1-5144)



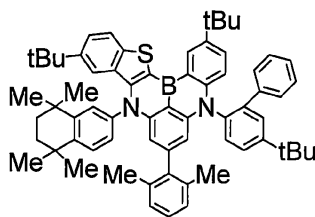
(1-5145)



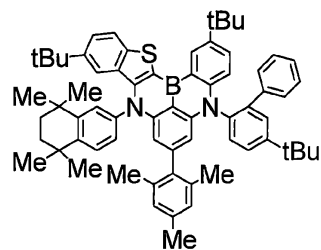
(1-5146)



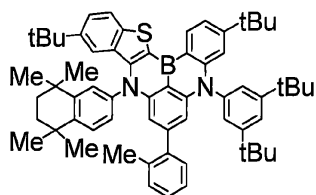
(1-5147)



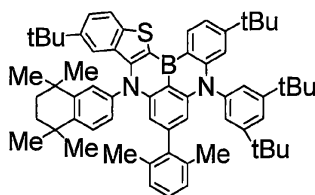
(1-5148)



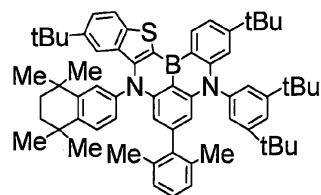
(1-5149)



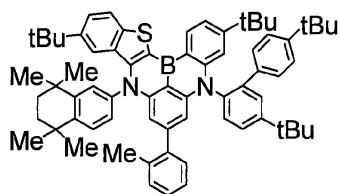
(1-5150)



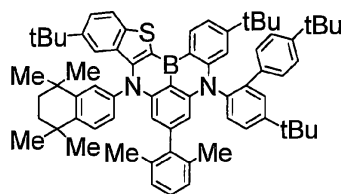
(1-5151)



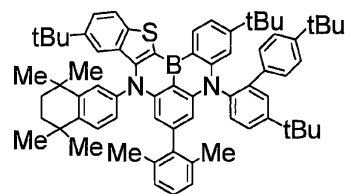
(1-5152)



(1-5153)



(1-5154)



(1-5155)

【 0 3 2 1】

10

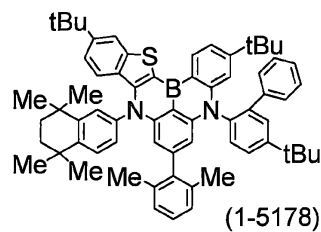
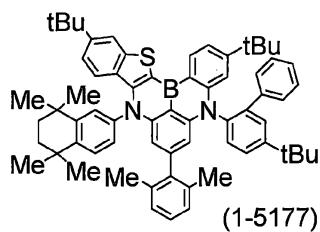
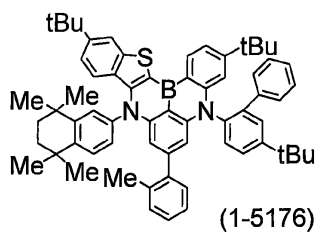
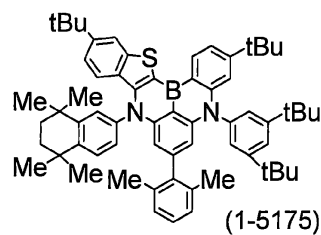
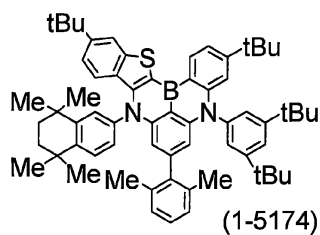
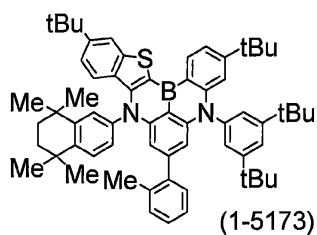
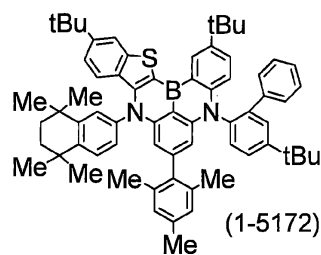
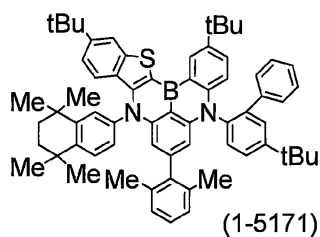
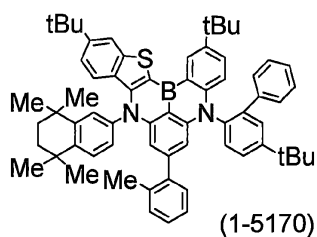
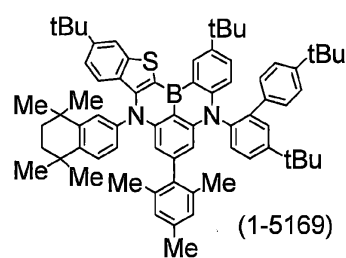
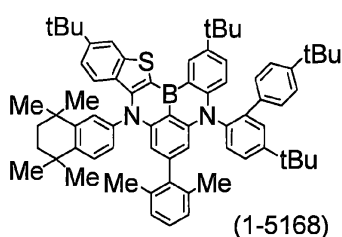
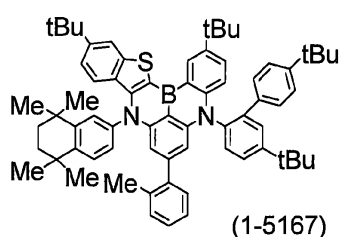
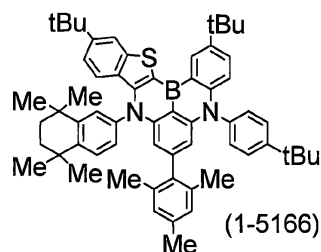
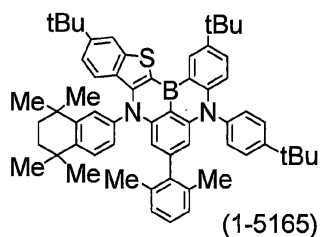
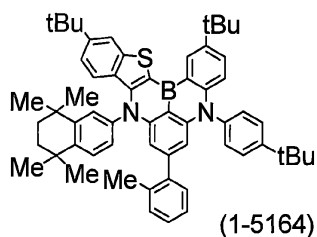
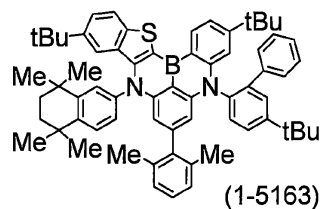
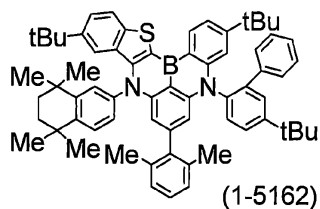
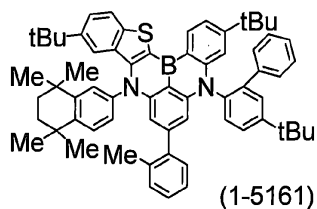
20

30

40

50

【化 2 3 6】



【 0 3 2 2】

10

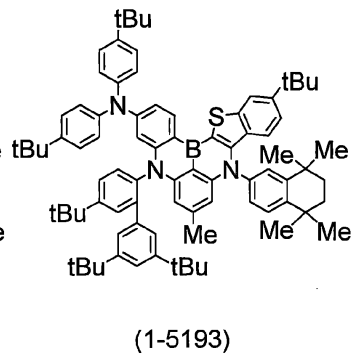
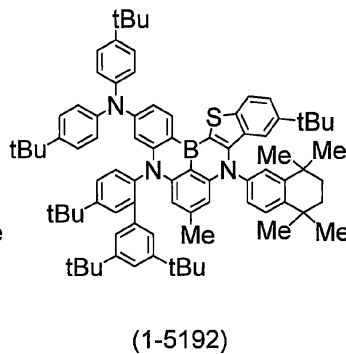
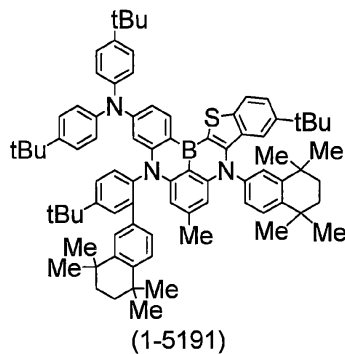
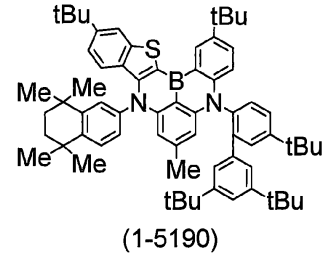
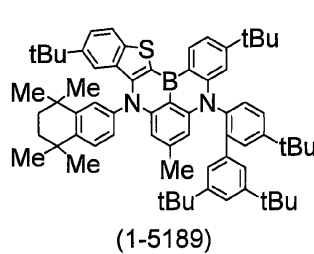
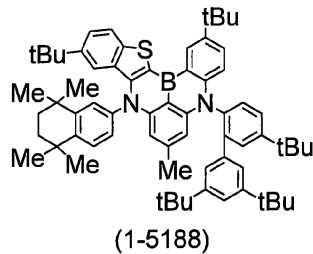
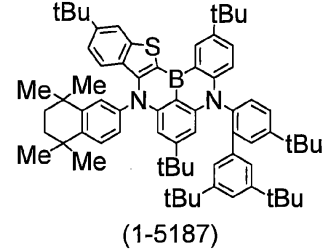
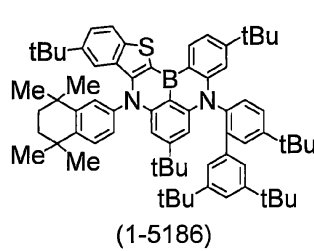
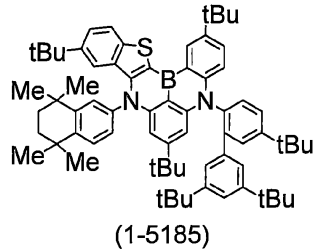
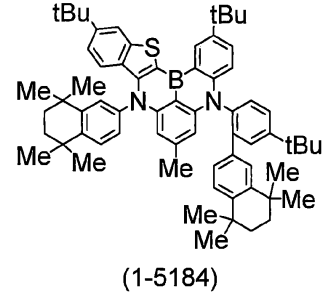
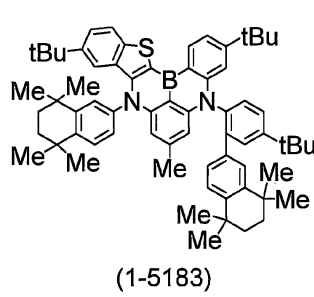
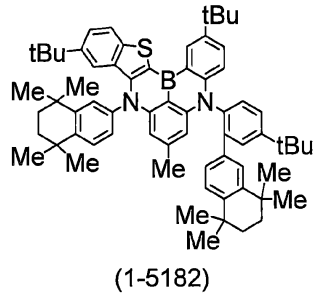
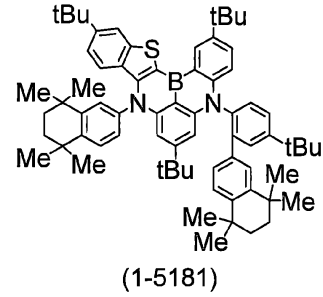
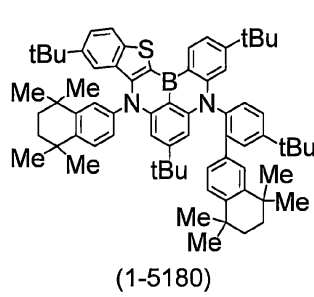
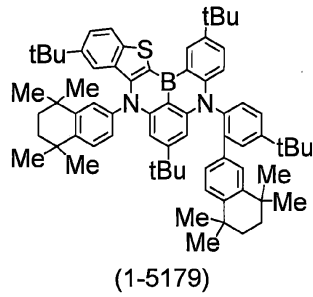
20

30

40

50

【化 2 3 7】



【 0 3 2 3 】

なお、

(A) 上記式(1)中のA環、B環、C環、および>N-RのRのうちの少なくとも1つが、ヘテロアリール環がヘテロアリール基であることが好ましく、上記式(2)中のa環、b環、c環、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環、および>N-RのRのうちの少なくとも1つが、ヘテロアリール環がヘテロアリール基であることが好ましい。

また、

(B) 上記式(2)中のa環、b環、およびc環における少なくとも1つの「-C(-

10

20

30

40

50

R) = 」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)が「-N=」で置き換わっているか、もしくは少なくとも1つの「-C(-R)=C(-R)-」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)が「-N(-R)-」、「-O-」、または「-S-」で置き換わっていることが好ましい。

さらに、

(C)上記式(2)中のa環、b環、およびc環における少なくとも1つの「-C(-R)=C(-R)-」(ここでRは式(2)中の $R^1 \sim R^{11}$ である)が「-S-」で置き換わっていることが好ましい。

以上の(A)~(C)は、 Y^1 がBであり、 X^1 および X^2 が>N-Rの場合であることがより好ましい。

10

【0324】

本発明に係る一般式(1)で表される多環芳香族化合物およびその多量体は、これらに反応性置換基が置換した反応性化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物(この高分子化合物を得るための前記モノマーは重合性置換基を有する)、もしくは当該高分子化合物をさらに架橋させた高分子架橋体(この高分子架橋体を得るための前記高分子化合物は架橋性置換基を有する)、または、主鎖型高分子と前記反応性化合物とを反応させたペンダント型高分子化合物(このペンダント型高分子化合物を得るための前記反応性化合物は反応性置換基を有する)、もしくは当該ペンダント型高分子化合物をさらに架橋させたペンダント型高分子架橋体(このペンダント型高分子架橋体を得るための前記ペンダント型高分子化合物は架橋性置換基を有する)としても、有機デバイス用材料、例えば、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に用いることができる。

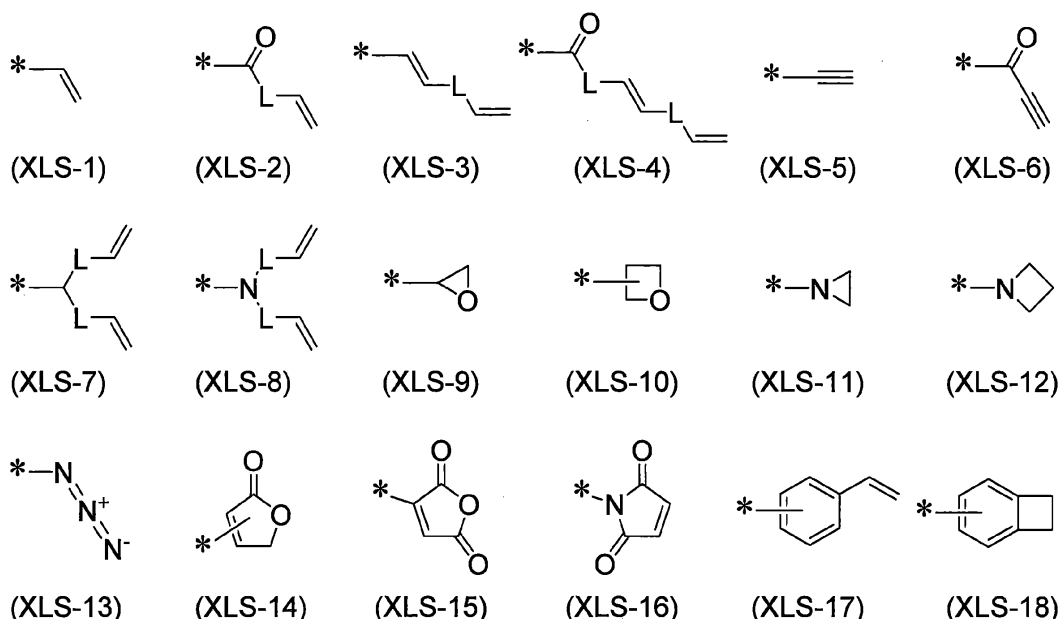
20

【0325】

上述した反応性置換基(前記重合性置換基、前記架橋性置換基、および、ペンダント型高分子を得るための反応性置換基を含み、以下、単に「反応性置換基」とも言う)としては、上記多環芳香族化合物またはその多量体を高分子量化できる置換基、そのようにして得られた高分子化合物をさらに架橋化できる置換基、また、主鎖型高分子にペンダント反応し得る置換基であれば特に限定されないが、以下の構造の置換基が好ましい。各構造式中の*は結合位置を示す。

【化238】

30



40

【0326】

Lは、それぞれ独立して、単結合、-O-、-S-、>C=O、-O-C(=O)-、

50

炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、炭素数 1 ~ 12 のオキシアルキレンおよび炭素数 1 ~ 12 のポリオキシアルキレンである。上記置換基の中でも、式 (XLS - 1)、式 (XLS - 2)、式 (XLS - 3)、式 (XLS - 9)、式 (XLS - 10) または式 (XLS - 17) で表される基が好ましく、式 (XLS - 1)、式 (XLS - 3) または式 (XLS - 17) で表される基がより好ましい。

【0327】

このような高分子化合物、高分子架橋体、ペンダント型高分子化合物およびペンダント型高分子架橋体（以下、単に「高分子化合物および高分子架橋体」とも言う）の用途の詳細については後述する。

【0328】

2. シクロアルカン縮合された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 (X¹ や X² 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 (Y¹ 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、アミノ化反応で有ればブッフバルト - 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。また、これらの反応工程のどこかで、シクロアルカン縮合された原料を用いたり、シクロアルカンを縮合する工程を追加したりすることで、所望の位置がシクロアルカン縮合された本発明の化合物を製造することができる。

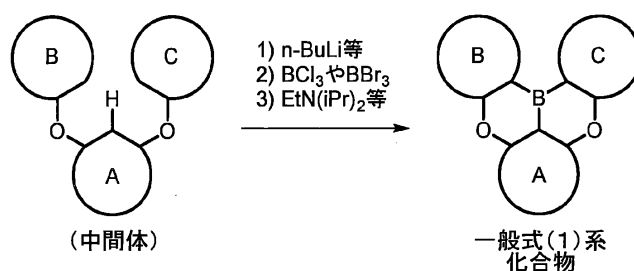
【0329】

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 Y¹ を導入する反応であり、例として Y¹ がホウ素原子、X¹ および X² が酸素原子の場合を以下に示す。まず、X¹ と X² の間の水素原子を 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ブ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。なお、下記スキーム (1) および (2) 中、さらにその後のスキーム (3) ~ (28) 中の各構造式における符号の定義は上述した定義と同じである。

【0330】

【化 239】

スキーム(1)



10

20

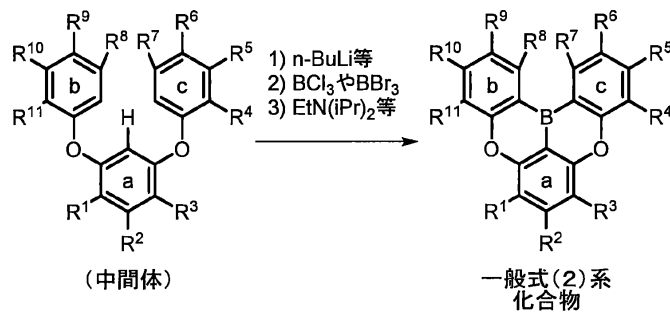
30

40

50

【化 2 4 0】

スキーム(2)



10

【 0 3 3 1】

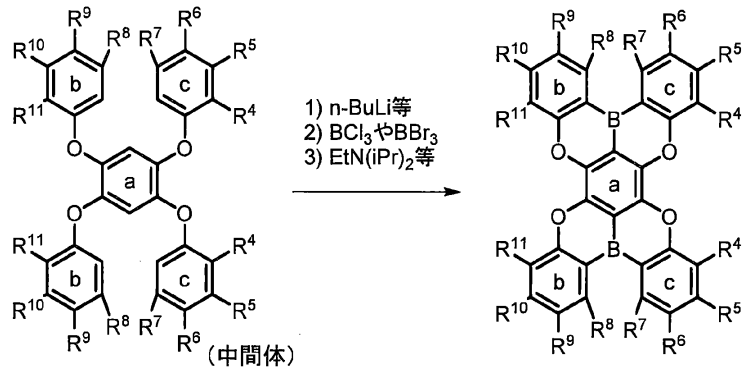
なお、上記スキーム(1)や(2)は、一般式(1)や(2)で表される多環芳香族化合物の製造方法を主に示しているが、その多量体については、複数のA環(a環)、B環(b環)およびC環(c環)を有する中間体を用いることで製造することができる。詳細には下記スキーム(3)~(5)で説明する。この場合、使用するブチルリチウム等の試薬の量を2倍量、3倍量とすることで目的物を得ることができる。

【 0 3 3 2】

【化 2 4 1】

20

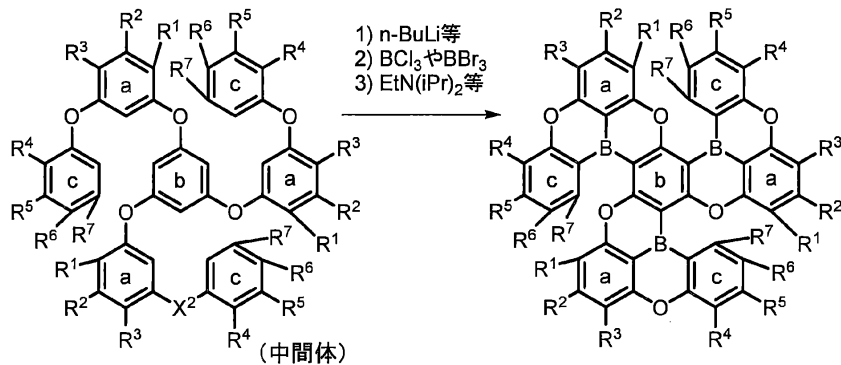
スキーム(3)



30

【化 2 4 2】

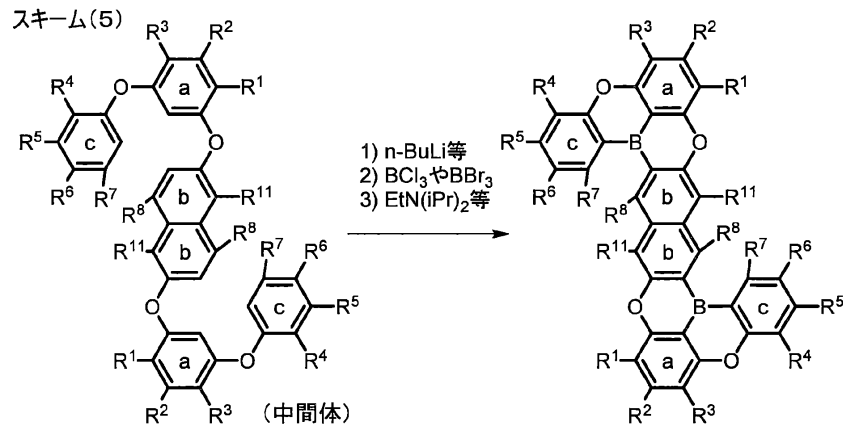
スキーム(4)



40

50

【化 2 4 3】



10

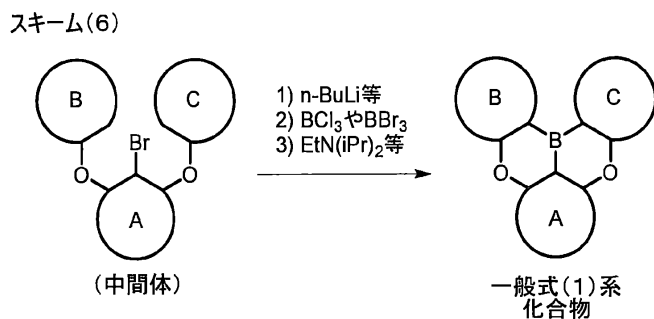
【 0 3 3 3】

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。

【 0 3 3 4】

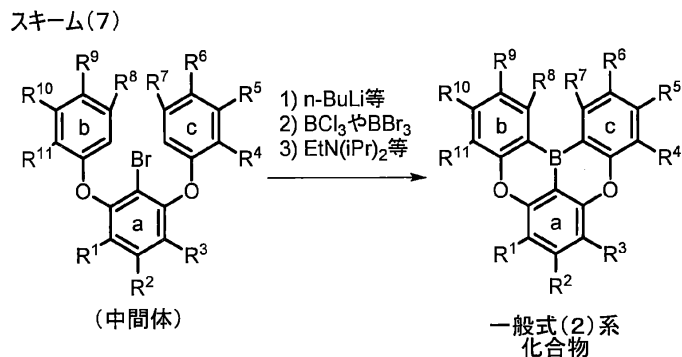
20

【化 2 4 4】



30

【化 2 4 5】



40

【 0 3 3 5】

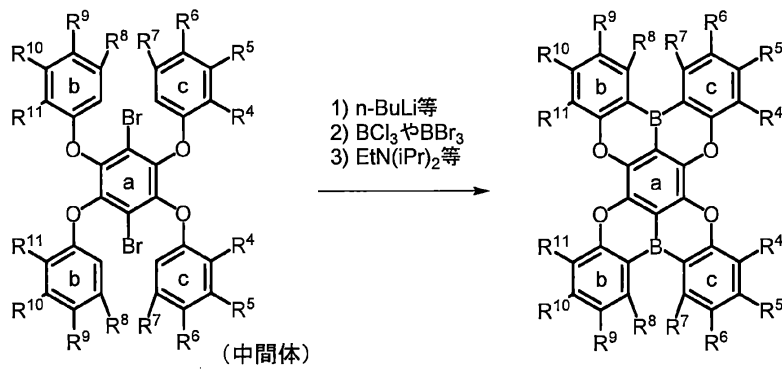
また、スキーム(3)で説明した多量体の製造方法についても、上記スキーム(6)および(7)のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入し、ハロゲン-メタル交換によっても所望の位置ヘリチウムを導入することができる(下記スキーム(8)、(9)および(10))。

【 0 3 3 6】

50

【化 2 4 6】

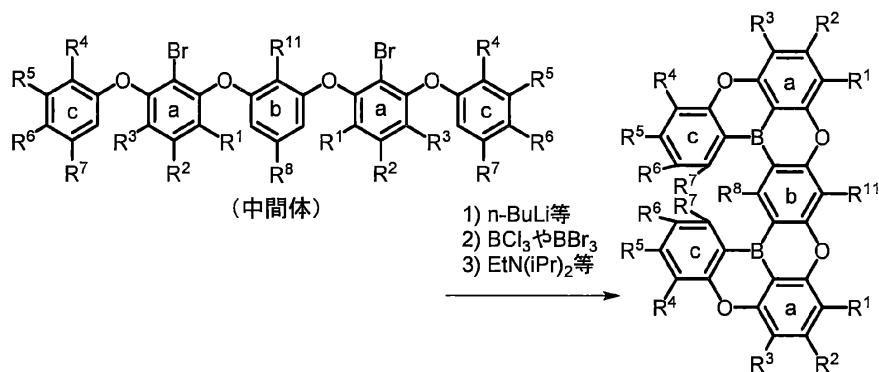
スキーム(8)



10

【化 2 4 7】

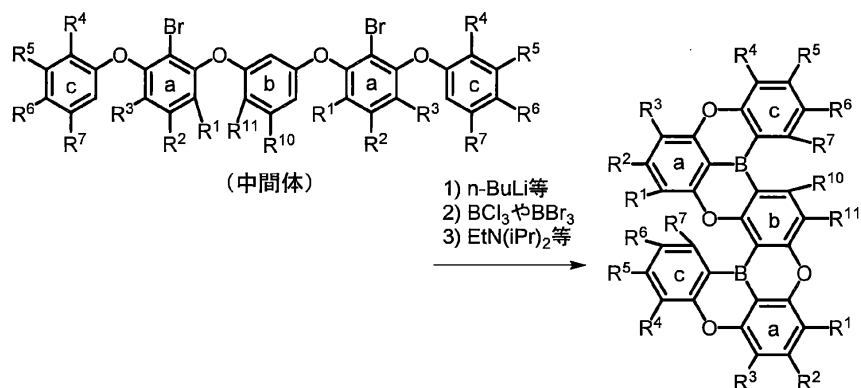
スキーム(9)



20

【化 2 4 8】

スキーム(10)



40

【0 3 3 7】

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。

【0 3 3 8】

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、所望の位置がシクロアルカン縮合され、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。

50

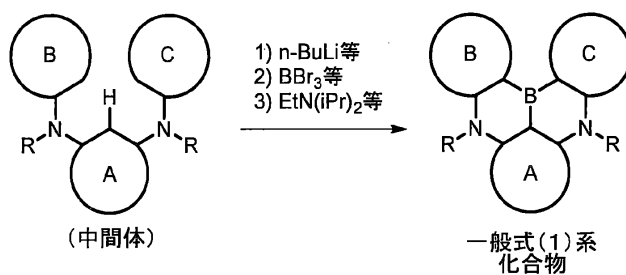
【 0 3 3 9 】

次に、例として Y^1 がホウ素原子、 X^1 および X^2 が窒素原子の場合を下記スキーム (11) および (12) に示す。 X^1 および X^2 が酸素原子である場合と同様に、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ブ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。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。また、これらの反応工程のどこかで、シクロアルカン縮合された原料を用いたり、シクロアルカンを縮合する工程を追加したりすることで、所望の位置がシクロアルカン縮合された本発明の化合物を製造することができる。

【 0 3 4 0 】

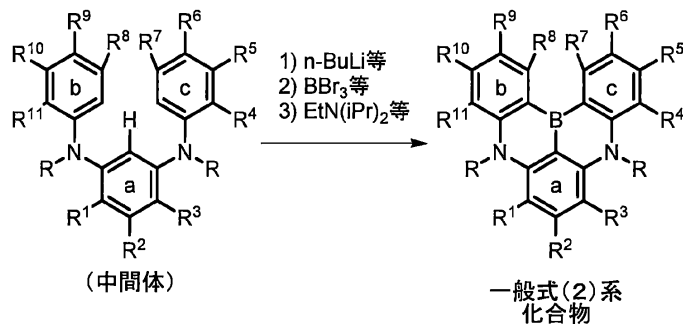
【化 2 4 9】

スキーム(11)



【化 2 5 0】

スキーム(12)



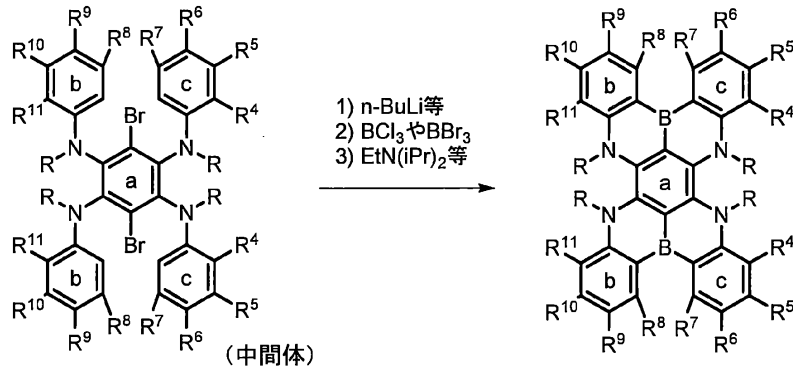
【 0 3 4 1 】

また、 Y^1 がホウ素原子、 X^1 および X^2 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))。

【 0 3 4 2 】

【化 2 5 1】

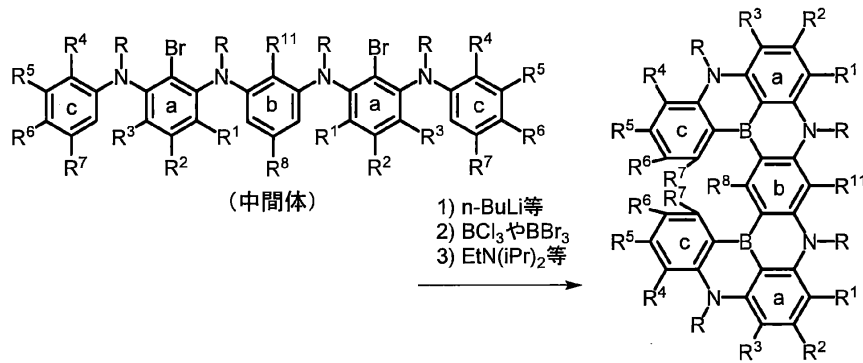
スキーム(13)



10

【化 2 5 2】

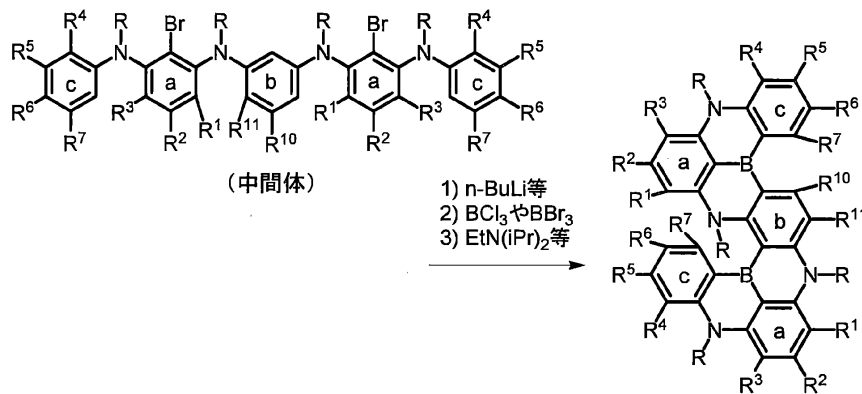
スキーム(14)



20

【化 2 5 3】

スキーム(15)



30

40

【0 3 4 3】

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($m\text{-CPBA}$)で

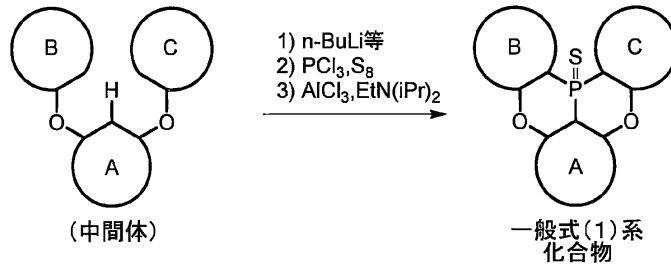
50

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。また、これらの反応工程のどこかで、シクロアルカン縮合された原料を用いたり、シクロアルカンを縮合する工程を追加したりすることで、所望の位置がシクロアルカン縮合された本発明の化合物を製造することができる。

【0344】

【化254】

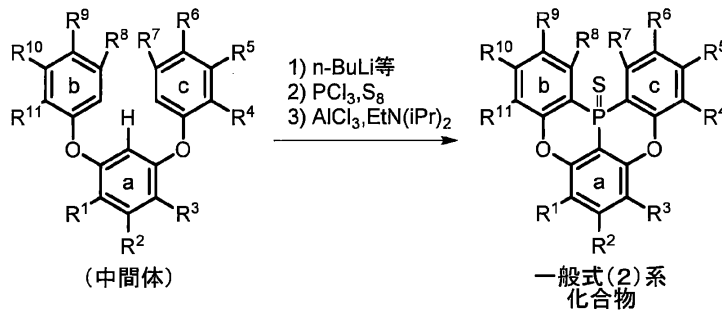
スキーム(16)



10

【化255】

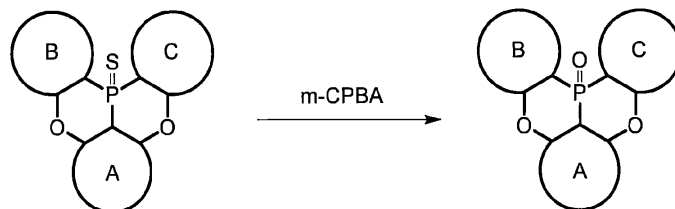
スキーム(17)



20

【化256】

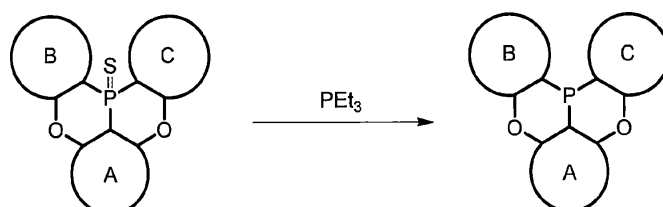
スキーム(18)



30

【化257】

スキーム(19)



40

50

【 0 3 4 5 】

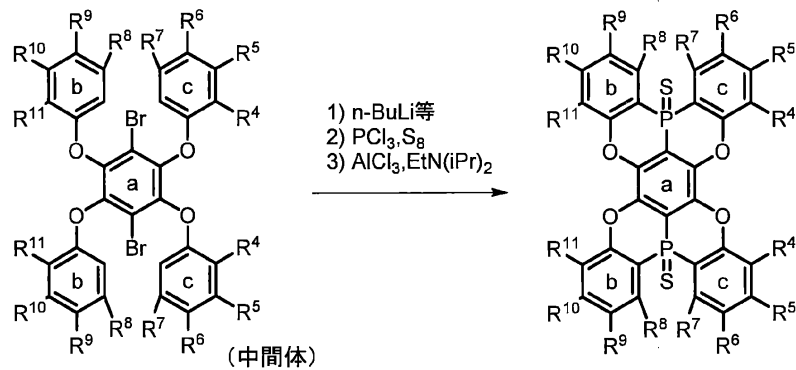
また、 Y^1 がリンスルフィド、 X^1 および X^2 が酸素原子の場合の多量体についても、上記スキーム (6) および (7) のようにリチウムを導入したい位置に臭素原子や塩素原子等のハロゲンを導入し、ハロゲン - メタル交換によっても所望の位置へリチウムを導入することができる (下記スキーム (20)、(21) および (22))。また、このようにしてできた Y^1 がリンスルフィド、 X^1 および X^2 が酸素原子の場合の多量体も、上記スキーム (18) および (19) のようにして、*m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) で処理することで Y^1 がリンオキサイドであ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。

【 0 3 4 6 】

10

【 化 2 5 8 】

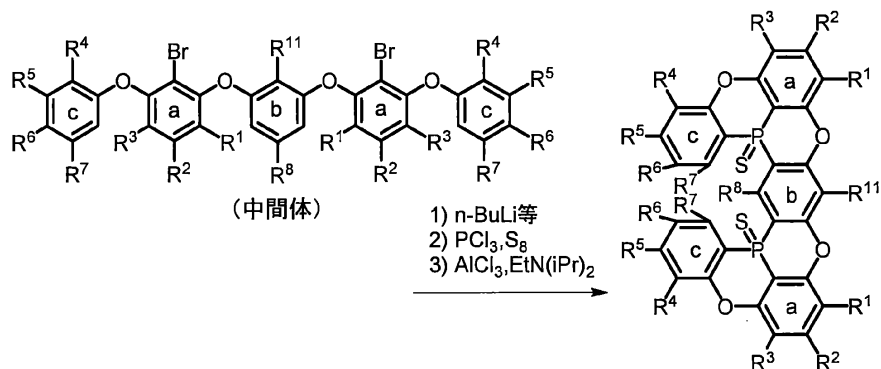
スキーム(20)



20

【 化 2 5 9 】

スキーム(21)



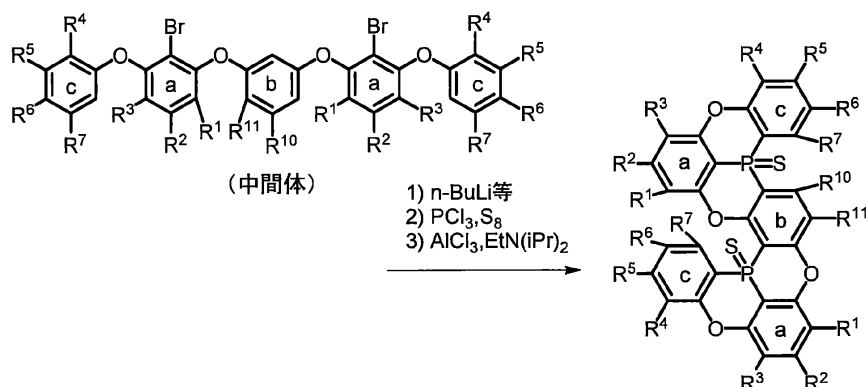
30

40

50

【化 2 6 0】

スキーム(22)



10

【 0 3 4 7】

ここでは、Y¹が、B、P、P=OまたはP=Sであり、X¹およびX²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、Y¹が、Al、Ga、As、Si-RまたはGe-Rであったり、X¹およびX²がSである化合物も合成することができる。

【 0 3 4 8】

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。

20

【 0 3 4 9】

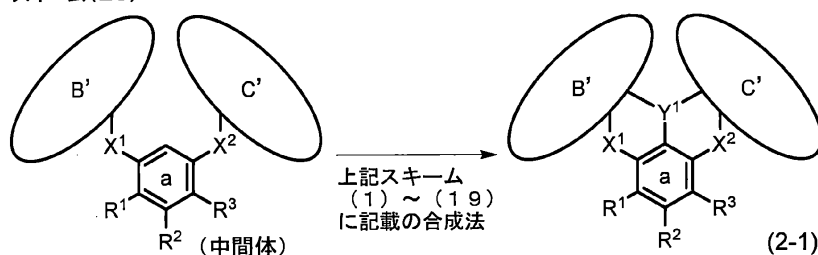
また、一般式(2)では、a環、b環およびc環の置換基R¹~R¹¹のうちの隣接する基同士が結合してa環、b環またはc環と共にアリール環またはヘテロアリール環を形成していてもよく、形成された環における少なくとも1つの水素はアリールまたはヘテロアリールで置換されていてもよい。したがって、一般式(2)で表される多環芳香族化合物は、a環、b環およびc環における置換基の相互の結合形態によって、下記スキーム(23)および(24)の式(2-1)および式(2-2)に示すように、化合物を構成する環構造が変化する。これらの化合物は下記スキーム(23)および(24)に示す中間体に上記スキーム(1)~(19)で示した合成法を適用することで合成することができる。

30

【 0 3 5 0】

【化 2 6 1】

スキーム(23)

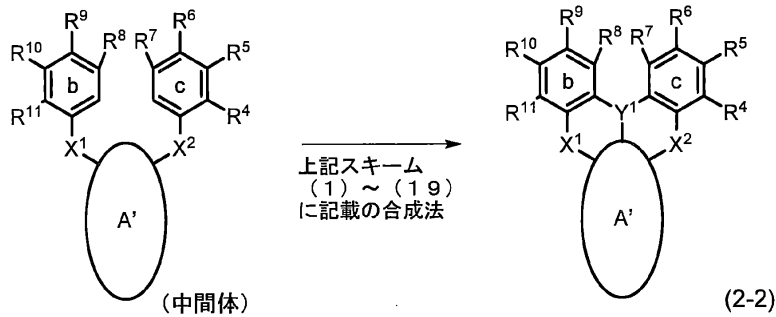


40

50

【化 2 6 2】

スキーム(24)



10

【0351】

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。

【0352】

また、一般式(2)における「前記>N-RのRおよび前記>C(-R)₂のRの少なくとも1つは-O-、-S-、-C(-R)₂-または単結合により前記a環、b環およびc環の少なくとも1つと結合している」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。また、これらの反応工程のどこかで、シクロアルカン縮合された原料を用いたり、シクロアルカンを縮合する工程を追加したりすることで、所望の位置がシクロアルカン縮合された本発明の化合物を製造することができる。

20

【0353】

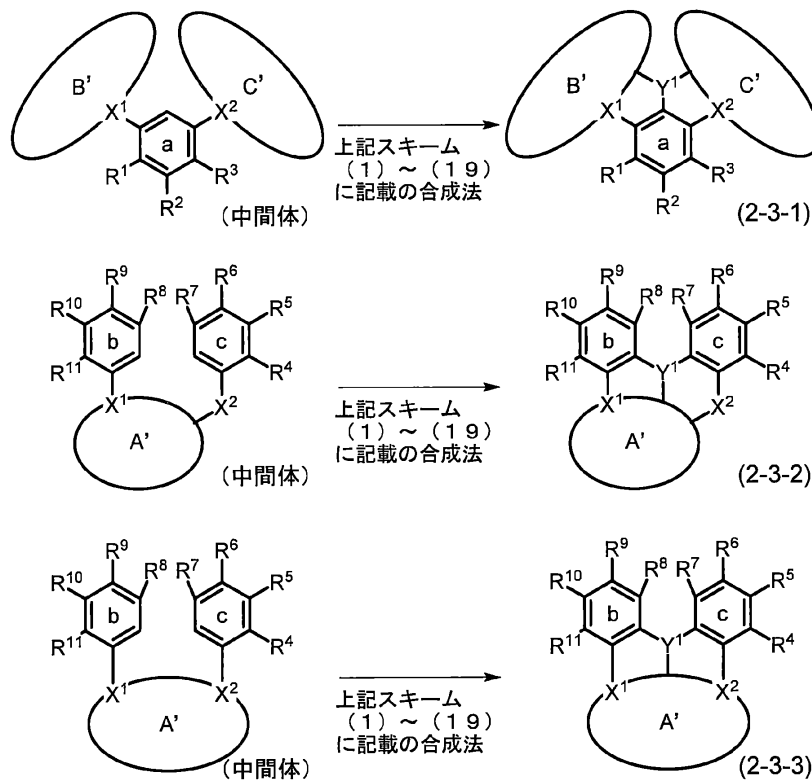
30

40

50

【化 2 6 3】

スキーム(25)



10

20

【0 3 5 4】

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、X¹とX²の間の水素原子(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

【0 3 5 5】

また、Y¹がリン系の場合には、下記スキーム(26)や(27)に示すように、X¹とX²(下記式ではO)の間の水素原子を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。また、これらの反応工程のどこかで、シクロアルカン縮合された原料を用いたり、シクロアルカンを縮合する工程を追加したりすることで、所望の位置がシクロアルカン縮合された本発明の化合物を製造することができる。

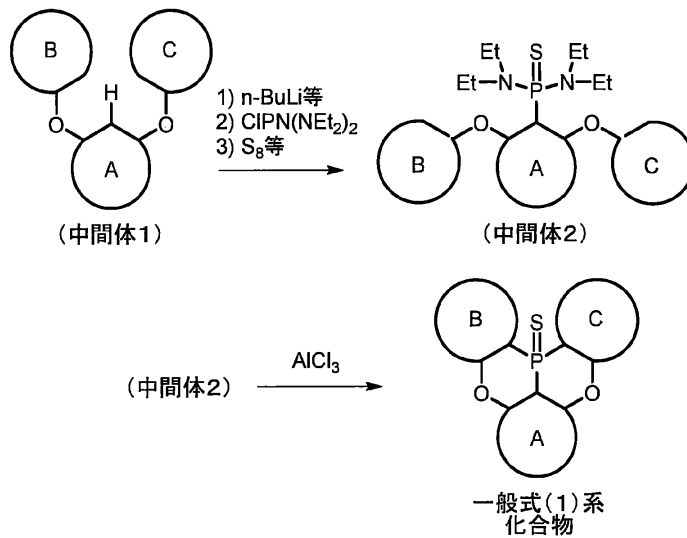
40

【0 3 5 6】

50

【化 2 6 4】

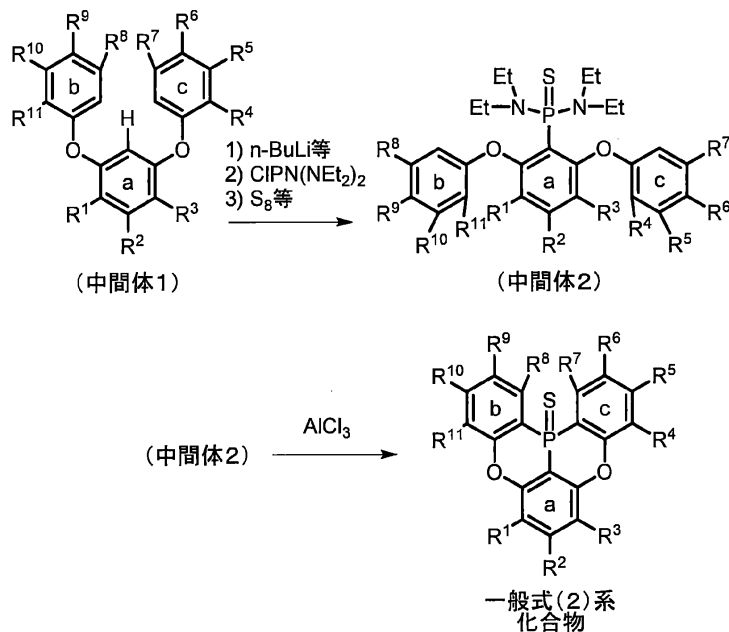
スキーム(26)



10

【化 2 6 5】

スキーム(27)



20

30

【0 3 5 7】

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。

【0 3 5 8】

その他、一般式(2-A)で表される多環芳香族化合物については、下記スキーム(28)のように、シクロアルカン縮合された中間体を合成し、それを環化させることで所望の位置がシクロアルカンで縮合された多環芳香族化合物を合成できる。スキーム(28)中、Xはハロゲンまたは水素を表し、その他の符号の定義は一般式(2)中の符号の定義

40

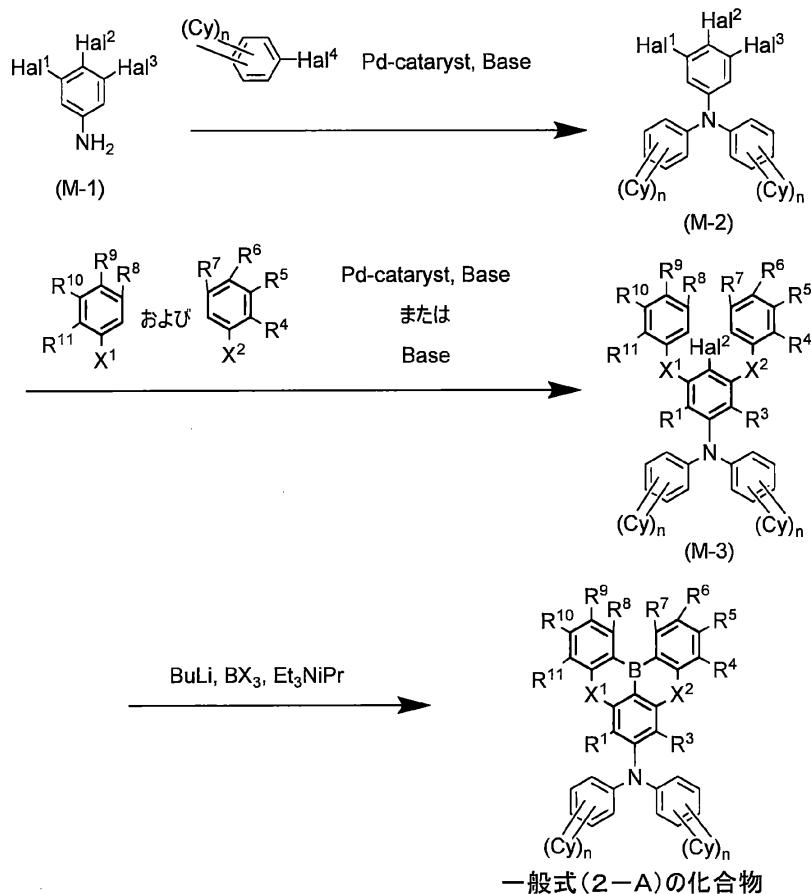
50

と同じである。

【 0 3 5 9 】

【 化 2 6 6 】

スキーム(28)



10

20

【 0 3 6 0 】

スキーム(28)中の環化前の中間体も、スキーム(1)等にも示されている方法で合成することができる。すなわちBuchwald-Hartwig反応や鈴木カップリング反応、または求核置換反応やUllmann反応などによるエーテル化反応などを適宜組み合わせることで、所望の置換基を有する中間体を合成することができる。これらの反応において、シクロアルカン縮合された前駆体となる原料は市販品を利用することもできる。

【 0 3 6 1 】

シクロアルカン縮合されたジフェニルアミノ基を有する一般式(2-A)の化合物は、例えば次のような方法でも合成できる。すなわち、シクロアルカン縮合プロモベンゼンとトリハロゲン化アニリンとをBuchwald-Hartwig反応のようなアミノ化反応によってシクロアルカン縮合されたジフェニルアミノ基を導入した後、X¹、X²がN-Rである場合にはBuchwald-Hartwig反応のようなアミノ化反応にて、X¹、X²がOである場合にはフェノールを用いたエーテル化によって中間体(M-3)へと誘導し、その後、例えばブチルリチウムのようなメタル化試薬を作用させトランスメタル化した後、三臭化ホウ素のようなハロゲン化ホウ素を作用させた後、ジエチルイソプロピルアミンのようなプレnstेटド塩基を作用させることによるタンデムボラフリーデルクラフツ反応によって、一般式(2-A)の化合物を合成することができる。これらの反応は、その他のシクロアルカン縮合された化合物にも応用することができる。

【 0 3 6 2 】

なお、上記スキーム(1)～(28)で使用するオルトメタル化試薬としては、メチル

30

40

50

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、有機溶媒分散Na等の分散アルカリ金属が挙げられる。

【0363】

なお、上記スキーム(1)~(28)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。

【0364】

なお、上記スキーム(1)~(28)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。

【0365】

上記スキーム(1)~(28)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。

【0366】

上記スキーム(1)~(28)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。

【0367】

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やシアノで置換されている化合物やフッ素や塩素などのハロゲンで置換されている化合物も含まれるが、このような化合物などは所望の位置が重水素化、シアノ化、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。

【0368】

3. 有機デバイス

本発明に係るシクロアルカン縮合された多環芳香族化合物は、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。

【0369】

3-1. 有機電界発光素子

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。

【0370】

< 有機電界発光素子の構造 >

図 1 に示された有機 EL 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。

【0371】

なお、有機 EL 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。

【0372】

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。

【0373】

有機 EL 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 / 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 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極」の構成態様であってもよい。

【0374】

< 有機電界発光素子における基板 >

基板 101 は、有機 EL 素子 100 の支持体であり、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。

【0375】

< 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。なお、陽極 102 と発光層 105 との間に正孔注入層 103 および正孔輸送層 104 の少なくとも 1 つの層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。

【 0 3 7 6 】

陽極 1 0 2 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 EL 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。

【 0 3 7 7 】

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、3 0 0 / 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 1 0 / 程度の基板の供給も可能になっていることから、例えば 1 0 0 ~ 5 / 、好ましくは 5 0 ~ 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ことができるが、通常 5 0 ~ 3 0 0 nm の間で用いられることが多い。

【 0 3 7 8 】

< 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 1 0 3 は、陽極 1 0 2 から移動してくる正孔を、効率よく発光層 1 0 5 内または正孔輸送層 1 0 4 内に注入する役割を果たす。正孔輸送層 1 0 4 は、陽極 1 0 2 から注入された正孔または陽極 1 0 2 から正孔注入層 1 0 3 を介して注入された正孔を、効率よく発光層 1 0 5 に輸送する役割を果たす。正孔注入層 1 0 3 および正孔輸送層 1 0 4 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。

【 0 3 7 9 】

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。

【 0 3 8 0 】

正孔注入層 1 0 3 および正孔輸送層 1 0 4 を形成する材料としては、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 EL 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化合物の中から任意の化合物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 級アミノを主鎖また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、 N, 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、 N^4, 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

10

20

30

40

50

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ない。

【0381】

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、テトラシアノキノンジメタン（TCNQ）または2, 3, 5, 6 - テトラフルオロテトラシアノ - 1, 4 - ベンゾキノンジメタン（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.Blochowitz, M.Pheiffer, 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）、または、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）。

【0382】

上述した正孔注入層用材料および正孔輸送層用材料は、これらに反応性置換基が置換した反応性化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物、もしくはその高分子架橋体、または、主鎖型高分子と前記反応性化合物とを反応させたペンダント型高分子化合物、もしくはそのペンダント型高分子架橋体としても、正孔層用材料に用いることができる。この場合の反応性置換基としては、式（1）で表される多環芳香族化合物での説明を引用できる。

このような高分子化合物および高分子架橋体の用途の詳細については後述する。

【0383】

<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層である。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、ホスト材料と、例えばドーパント材料としての上記一般式（1）で表される多環芳香族化合物とを用いることができる。

【0384】

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。

【0385】

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。

10

20

30

40

50

【 0 3 8 6 】

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 . 0 0 1 ~ 5 0 重量%であり、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 0 重量%であり、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 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。

【 0 3 8 7 】

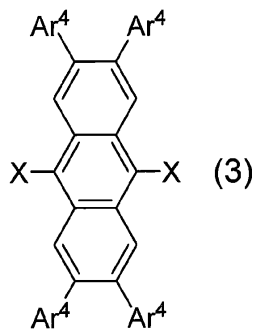
ホスト材料としては、以前から発光体として知られていたアントラセン、ピレン、ジベンゾクリセンまたはフルオレンなどの縮合環誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体などがあげられる。特に、アントラセン系化合物、フルオレン系化合物またはジベンゾクリセン系化合物が好ましい。

【 0 3 8 8 】

< アントラセン系化合物 >

ホストとしてのアントラセン系化合物は、例えば下記一般式 (3) で表される化合物である。

【 化 2 6 7 】



【 0 3 8 9 】

式 (3) 中、

X および Ar^4 は、それぞれ独立して、水素、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、置換されていてもよいジアリールアミノ、置換されていてもよいジヘテロアリールアミノ、置換されていてもよいアリールヘテロアリールアミノ、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシクロアルキル、置換されていてもよいアルケニル、置換されていてもよいアルコキシ、置換されていてもよいアリールオキシ、置換されていてもよいアリールチオまたは置換されていてもよいシリルであり、全ての X および Ar^4 は同時に水素になることはなく、

式 (3) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素はハロゲン、シアノ、重水素または置換されていてもよいヘテロアリールで置換されていてもよい。

【 0 3 9 0 】

また、式 (3) で表される構造を単位構造として多量体 (好ましくは二量体) を形成してもよい。この場合、例えば式 (3) で表される単位構造同士が X を介して結合する形態が挙げられ、この X としては単結合、アリーレン (フェニレン、ピフェニレンおよびナフチレン等) およびヘテロアリーレン (ピリジン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ベンゾカルバゾール環およびフェニル置換カルバゾール環などが二価の結合価を有する基) 等が挙げられる。

【 0 3 9 1 】

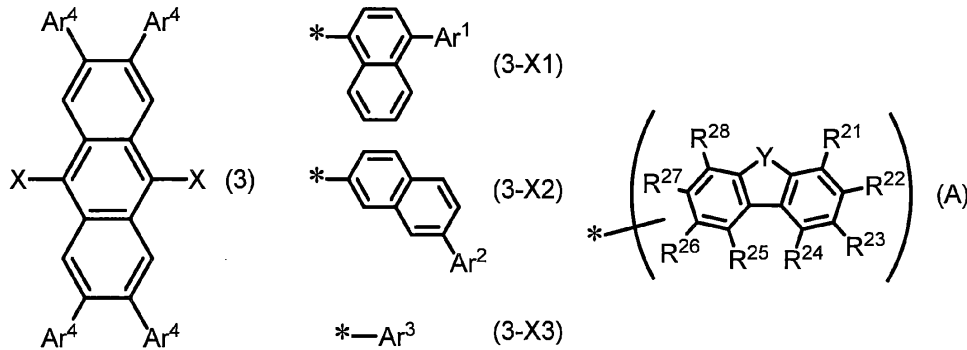
上記アリール、ヘテロアリール、ジアリールアミノ、ジヘテロアリールアミノ、アリールヘテロアリールアミノ、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオまたはシリルの詳細は、以下の好ましい態様の欄で説明する。ま

た、これらへの置換基としては、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、シクロアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオまたはシリルなどが挙げられ、これらの詳細も以下の好ましい態様の欄で説明する。

【0392】

上記アントラセン系化合物の好ましい態様を以下に説明する。下記構造における符号の定義は上述する定義と同じである。

【化268】



10

【0393】

一般式(3)では、Xはそれぞれ独立して上記式(3-X1)、式(3-X2)または式(3-X3)で表される基であり、式(3-X1)、式(3-X2)または式(3-X3)で表される基は*において式(3)のアントラセン環と結合する。好ましくは、2つのXが同時に式(3-X3)で表される基になることはない。より好ましくは2つのXが同時に式(3-X2)で表される基になることもない。

【0394】

また、式(3)で表される構造を単位構造として多量体(好ましくは二量体)を形成してもよい。この場合、例えば式(3)で表される単位構造同士がXを介して結合する形態が挙げられ、このXとしては単結合、アリーレン(フェニレン、ビフェニレンおよびナフチレン等)およびヘテロアリーレン(ピリジン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ベンゾカルバゾール環およびフェニル置換カルバゾール環などが二価の結合価を有する基)等が挙げられる。

30

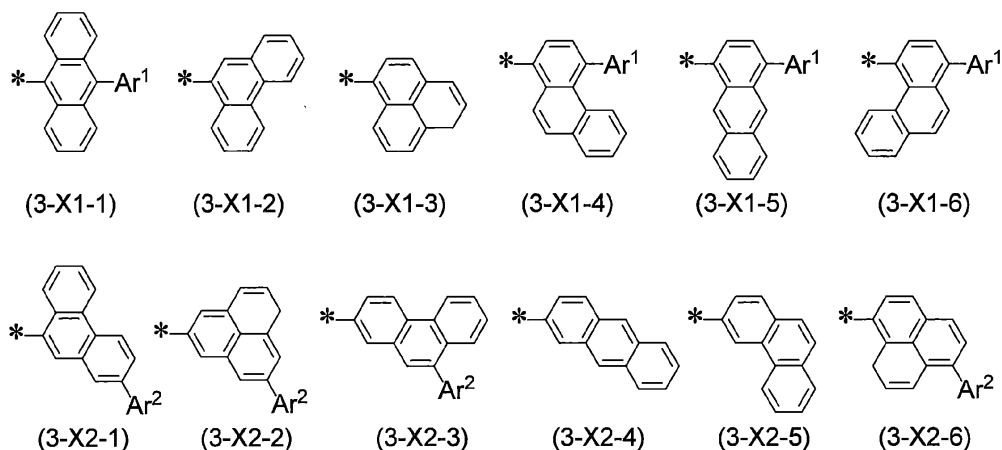
【0395】

式(3-X1)および式(3-X2)におけるナフチレン部位は1つのベンゼン環で縮合されていてもよい。このようにして縮合した構造は以下のとおりである。

40

50

【化 2 6 9】



10

【 0 3 9 6】

Ar¹ および Ar² は、それぞれ独立して、水素、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、ナフチル、フェナントリル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、クリセニル、トリフェニレニル、ピレニル、または、上記式 (A) で表される基 (カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル基およびフェニル置換カルバゾリル基も含む) である。なお、Ar¹ または Ar² が式 (A) で表される基である場合は、式 (A) で表される基はその * において式 (3 - X 1) または式 (3 - X 2) 中のナフタレン環と結合する。

20

【 0 3 9 7】

Ar³ は、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、ナフチル、フェナントリル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、クリセニル、トリフェニレニル、ピレニル、または、上記式 (A) で表される基 (カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル基およびフェニル置換カルバゾリル基も含む) である。なお、Ar³ が式 (A) で表される基である場合は、式 (A) で表される基はその * において式 (3 - X 3) 中の直線で表される単結合と結合する。すなわち、式 (3) のアントラセン環と式 (A) で表される基が直接結合する。

30

【 0 3 9 8】

また、Ar³ は置換基を有していてもよく、Ar³ における少なくとも 1 つの水素はさらに炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル、フェナントリル、フルオレニル、クリセニル、トリフェニレニル、ピレニル、または、上記式 (A) で表される基 (カルバゾリル基およびフェニル置換カルバゾリル基も含む) で置換されていてもよい。なお、Ar³ が有する置換基が式 (A) で表される基である場合は、式 (A) で表される基はその * において式 (3 - X 3) 中の Ar³ と結合する。

【 0 3 9 9】

Ar⁴ は、それぞれ独立して、水素、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル (メチル、エチル、t - ブチルなど) および / もしくは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルで置換されているシリルである。

40

【 0 4 0 0】

シリルに置換する炭素数 1 ~ 4 のアルキルは、メチル、エチル、プロピル、i - プロピル、ブチル、sec - ブチル、t - ブチル、シクロブチルなどがあげられ、シリルにおける 3 つの水素が、それぞれ独立して、これらのアルキルで置換されている。

【 0 4 0 1】

具体的な「炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置換されているシリル」としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ i - プロピルシリル、トリブチルシ

50

リル、トリ *sec* - ブチルシリル、トリ *t* - ブチルシリル、エチルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、*i* - プロピルジメチルシリル、ブチルジメチルシリル、*sec* - ブチルジメチルシリル、*t* - ブチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、プロピルジエチルシリル、*i* - プロピルジエチルシリル、ブチルジエチルシリル、*sec* - ブチルジエチルシリル、*t* - ブチルジエチルシリル、メチルジプロピルシリル、エチルジプロピルシリル、ブチルジプロピルシリル、*sec* - ブチルジプロピルシリル、*t* - ブチルジプロピルシリル、メチルジ*i* - プロピルシリル、エチルジ*i* - プロピルシリル、ブチルジ*i* - プロピルシリル、*sec* - ブチルジ*i* - プロピルシリル、*t* - ブチルジ*i* - プロピルシリルなどがあげられる。

【0402】

シリルに置換する炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、ノルボルネニル、ビスクロ[1.1.1]ペンチル、ビスクロ[2.0.1]ペンチル、ビスクロ[1.2.1]ヘキシル、ビスクロ[3.0.1]ヘキシル、ビスクロ[2.1.2]ヘプチル、ビスクロ[2.2.2]オクチル、アダマンチル、デカヒドロナフタレニル、デカヒドロアズレニルなどがあげられ、シリルにおける 3 つの水素が、それぞれ独立して、これらのシクロアルキルで置換されている。

【0403】

具体的な「炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキルで置換されているシリル」としては、トリシクロペンチルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどがあげられる。

【0404】

置換されているシリルとしては、2 つのアルキルと 1 つのシクロアルキルが置換したジアルキルシクロアルキルシリルと、1 つのアルキルと 2 つのシクロアルキルが置換したアルキルジシクロアルキルシリルもあり、置換するアルキルおよびシクロアルキルの具体例としては上述した基があげられる。

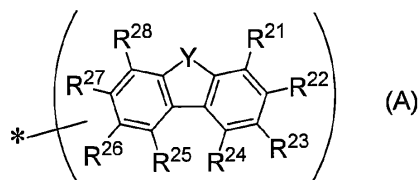
【0405】

また、一般式 (3) で表されるアントラセン系化合物の化学構造中の水素は上記式 (A) で表される基で置換されていてもよい。式 (A) で表される基で置換される場合は、式 (A) で表される基はその * において式 (3) で表される化合物における少なくとも 1 つの水素と置換する。

【0406】

式 (A) で表される基は、式 (3) で表されるアントラセン系化合物が有しうる置換基の 1 つである。

【化270】



【0407】

上記式 (A) 中、Y は - O - 、 - S - または > N - R²⁹ であり、R²¹ ~ R²⁸ はそれぞれ独立して水素、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシクロアルキル、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、置換されていてもよいアルコキシ、置換されていてもよいアリールオキシ、置換されていてもよいアリールチオ、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリル、アルキルジシクロアルキルシリル、置換されていてもよいアミノ、ハロゲン、ヒドロキシまたはシアノであり、R²¹ ~ R²⁸ のうち隣接する基は互いに結合して炭化水素環、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、R²⁹ は水素または置

換されていてもよいアリールである。

【0408】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアルキル」の「アルキル」としては、直鎖および分岐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の分岐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の分岐鎖アルキル）が好ましく、炭素数1～12のアルキル（炭素数3～12の分岐鎖アルキル）がより好ましく、炭素数1～6のアルキル（炭素数3～6の分岐鎖アルキル）がさらに好ましく、炭素数1～4のアルキル（炭素数3～4の分岐鎖アルキル）が特に好ましい。

【0409】

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（*t*-アミル）、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、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（1,1,3,3-テトラメチルブチル）、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。

【0410】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいシクロアルキル」の「シクロアルキル」としては、炭素数3～24のシクロアルキル、炭素数3～20のシクロアルキル、炭素数3～16のシクロアルキル、炭素数3～14のシクロアルキル、炭素数5～10のシクロアルキル、炭素数5～8のシクロアルキル、炭素数5～6のシクロアルキル、炭素数5のシクロアルキルなどがあげられる。

【0411】

具体的な「シクロアルキル」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、およびこれらの炭素数1～4のアルキル（特にメチル）置換体や、ノルボルネニル、ビシクロ[1.0.1]ブチル、ビシクロ[1.1.1]ペンチル、ビシクロ[2.0.1]ペンチル、ビシクロ[1.2.1]ヘキシル、ビシクロ[3.0.1]ヘキシル、ビシクロ[2.1.2]ヘプチル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、アダマンチル、ジアマンチル、デカヒドロナフタレニル、デカヒドロアズレニルなどがあげられる。

【0412】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアリール」の「アリール」としては、例えば、炭素数6～30のアリールがあげられ、炭素数6～16のアリールが好ましく、炭素数6～12のアリールがより好ましく、炭素数6～10のアリールが特に好ましい。

【0413】

具体的な「アリール」としては、単環系であるフェニル、二環系であるビフェニル、縮合二環系であるナフチル、三環系であるテルフェニル（*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、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナレニル、フェナントレニル、縮合四環系であるトリフェニレニル、ピレニル、ナフタセニル、縮合五環系であるペリレニル、ペンタセニルなどがあげられる。

【0414】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいヘテロアリール」の「ヘテロアリール」としては、例えば、炭素数2～30のヘテロアリールがあげられ、炭素数2～25のヘテロアリールが好ましく、炭素数2～20のヘテロアリールがより好ましく、炭素数2～15のヘテロアリールがさらに好ましく、炭素数2～10のヘテロアリールが特に好ましい。また、ヘテロアリールとしては、例えば環構成原子として炭素以外に酸素、硫黄および

10

20

30

40

50

窒素から選ばれるヘテロ原子を 1 ~ 5 個含有する複素環などがあげられる。

【 0 4 1 5 】

具体的な「ヘテロアリアル」としては、例えば、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、イソインドリル、1 H - インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1 H - ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサチニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、フェナザシリニル、インドリジニル、フラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ナフトベンゾフラニル、チオフエニル、ベンゾチオフエニル、イソベンゾチオフエニル、ジベンゾチオフエニル、ナフトベンゾチオフエニル、ベンゾホスホーリル、ジベンゾホスホーリル、ベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、ジベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、フラザニル、チアントレニル、インドロカルバゾリル、ベンゾインドロカルバゾリルおよびベンゾベンゾインドロカルバゾリルなどがあげられる。

10

【 0 4 1 6 】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアルコキシ」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 の分岐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 の分岐鎖のアルコキシ）が好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ（炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖のアルコキシ）がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ（炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖のアルコキシ）がさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ（炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖のアルコキシ）が特に好ましい。

20

【 0 4 1 7 】

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。

【 0 4 1 8 】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアリアルオキシ」の「アリアルオキシ」としては、- OH 基の水素がアリアルで置換された基であり、このアリアルは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アリアル」として説明した基を引用することができる。

30

【 0 4 1 9 】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアリアルチオ」の「アリアルチオ」としては、- SH 基の水素がアリアルで置換された基であり、このアリアルは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アリアル」として説明した基を引用することができる。

【 0 4 2 0 】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「トリアルキルシリル」としては、シリル基における 3 つの水素がそれぞれ独立してアルキルで置換された基があげられ、このアルキルは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アルキル」として説明した基を引用することができる。置換するのに好ましいアルキルは、炭素数 1 ~ 4 のアルキルであり、具体的にはメチル、エチル、プロピル、i - プロピル、ブチル、sec - ブチル、t - ブチル、シクロブチルなどがあげられる。

40

【 0 4 2 1 】

具体的な「トリアルキルシリル」としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ i - プロピルシリル、トリブチルシリル、トリ sec - ブチルシリル、トリ t - ブチルシリル、エチルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、i - プロピルジメチルシリル、ブチルジメチルシリル、sec - ブチルジメチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、プロピルジエチルシリル、i - プロピルジエチルシリル、ブチルジエチルシリル、sec - ブチルジエチルシリル、t - ブチルジエチルシリル、メチルジプロピルシリル、エチルジプロピルシリル、ブチルジプロピルシリル

50

ル、sec-ブチルジプロピルシリル、t-ブチルジプロピルシリル、メチルジイ-プロピルシリル、エチルジイ-プロピルシリル、ブチルジイ-プロピルシリル、sec-ブチルジイ-プロピルシリル、t-ブチルジイ-プロピルシリルなどがあげられる。

【0422】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「トリシクロアルキルシリル」としては、シリル基における3つの水素がそれぞれ独立してシクロアルキルで置換された基があげられ、このシクロアルキルは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「シクロアルキル」として説明した基を引用することができる。置換するのに好ましいシクロアルキルは、炭素数5～10のシクロアルキルであり、具体的にはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、ビシクロ[1.1.1]ペンチル、ビシクロ[2.0.1]ペンチル、ビシクロ[1.2.1]ヘキシル、ビシクロ[3.0.1]ヘキシル、ビシクロ[2.1.2]ヘプチル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、アダマンチル、デカヒドロナフタレニル、デカヒドロアズレニルなどがあげられる。

【0423】

具体的な「トリシクロアルキルシリル」としては、トリシクロペンチルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどがあげられる。

【0424】

2つのアルキルと1つのシクロアルキルが置換したジアルキルシクロアルキルシリルと、1つのアルキルと2つのシクロアルキルが置換したアルキルジシクロアルキルシリルの具体例としては、上述した具体的なアルキルおよびシクロアルキルから選択される基が置換したシリルがあげられる。

【0425】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「置換されていてもよいアミノ」の「置換されたアミノ」としては、例えば2つの水素がアリールやヘテロアリールで置換されたアミノ基があげられる。2つの水素がアリールで置換されたアミノがジアリール置換アミノであり、2つの水素がヘテロアリールで置換されたアミノがジヘテロアリール置換アミノであり、2つの水素がアリールとヘテロアリールで置換されたアミノがアリールヘテロアリール置換アミノである。このアリールやヘテロアリールは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アリール」や「ヘテロアリール」として説明した基を引用することができる。

【0426】

具体的な「置換されたアミノ」としては、ジフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、フェニルナフチルアミノ、ジピリジルアミノ、フェニルピリジルアミノ、ナフチルピリジルアミノなどがあげられる。

【0427】

$R^{21} \sim R^{28}$ における「ハロゲン」としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。

【0428】

$R^{21} \sim R^{28}$ として説明した基のうち、いくつかは上述するように置換されてもよく、この場合の置換基としてはアルキル、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールがあげられる。このアルキル、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールは上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アルキル」、「シクロアルキル」、「アリール」または「ヘテロアリール」として説明した基を引用することができる。

【0429】

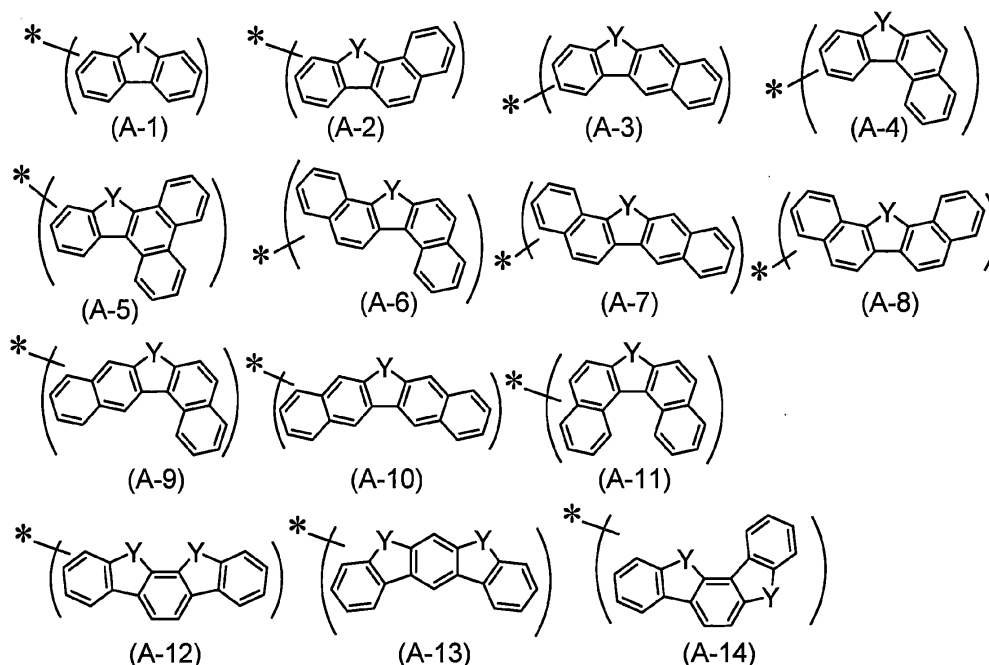
Yとしての「 $>N-R^{29}$ 」における R^{29} は水素または置換されていてもよいアリールであり、このアリールとしては上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アリール」として説明した基を引用することができ、またその置換基としては $R^{21} \sim R^{28}$ に対する置換基として説明した基を引用することができる。

【0430】

$R^{21} \sim R^{28}$ のうち隣接する基は互いに結合して炭化水素環、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い。環を形成しない場合が下記式(A-1)で表される基

であり、環を形成した場合としては例えば下記式(A-2)~式(A-14)のいずれかで表される基があげられる。式中のYおよび*は上記と同じ定義である。なお、式(A-1)~式(A-14)のいずれかで表される基における少なくとも1つの水素はアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、トリアルキルシリル、トリシクロアルキルシリル、ジアルキルシクロアルキルシリル、アルキルジシクロアルキルシリル、ジアリール置換アミノ、ジヘテロアリール置換アミノ、アリールヘテロアリール置換アミノ、ハロゲン、ヒドロキシまたはシアノで置換されていてもよい。各構造式中の*は結合位置を表す。

【化271】



【0431】

隣接する基が互いに結合してできた環としては、炭化水素環であれば例えばシクロヘキサン環があげられ、アリール環やヘテロアリール環としては上述した $R^{21} \sim R^{28}$ における「アリール」や「ヘテロアリール」で説明した環構造があげられ、これらの環は上記式(A-1)における1つまたは2つのベンゼン環と縮合するように形成される。

【0432】

式(A)で表される基としては、例えば上記式(A-1)~式(A-14)のいずれかで表される基があげられ、上記式(A-1)~式(A-5)および式(A-12)~式(A-14)のいずれかで表される基が好ましく、上記式(A-1)~式(A-4)のいずれかで表される基がより好ましく、上記式(A-1)、式(A-3)および式(A-4)のいずれかで表される基がさらに好ましく、上記式(A-1)で表される基が特に好ましい。

【0433】

式(A)で表される基は、式(A)中の*において、式(3-X1)または式(3-X2)中のナフタレン環、式(3-X3)中の単結合、式(3-X3)中の Ar^3 と結合し、また式(3)で表される化合物における少なくとも1つの水素と置換することは上述したとおりだが、これらの結合形態の中でも式(3-X1)または式(3-X2)中のナフタレン環、式(3-X3)中の単結合および式(3-X3)中の Ar^3 の少なくとも1つと結合した形態が好ましい。

【0434】

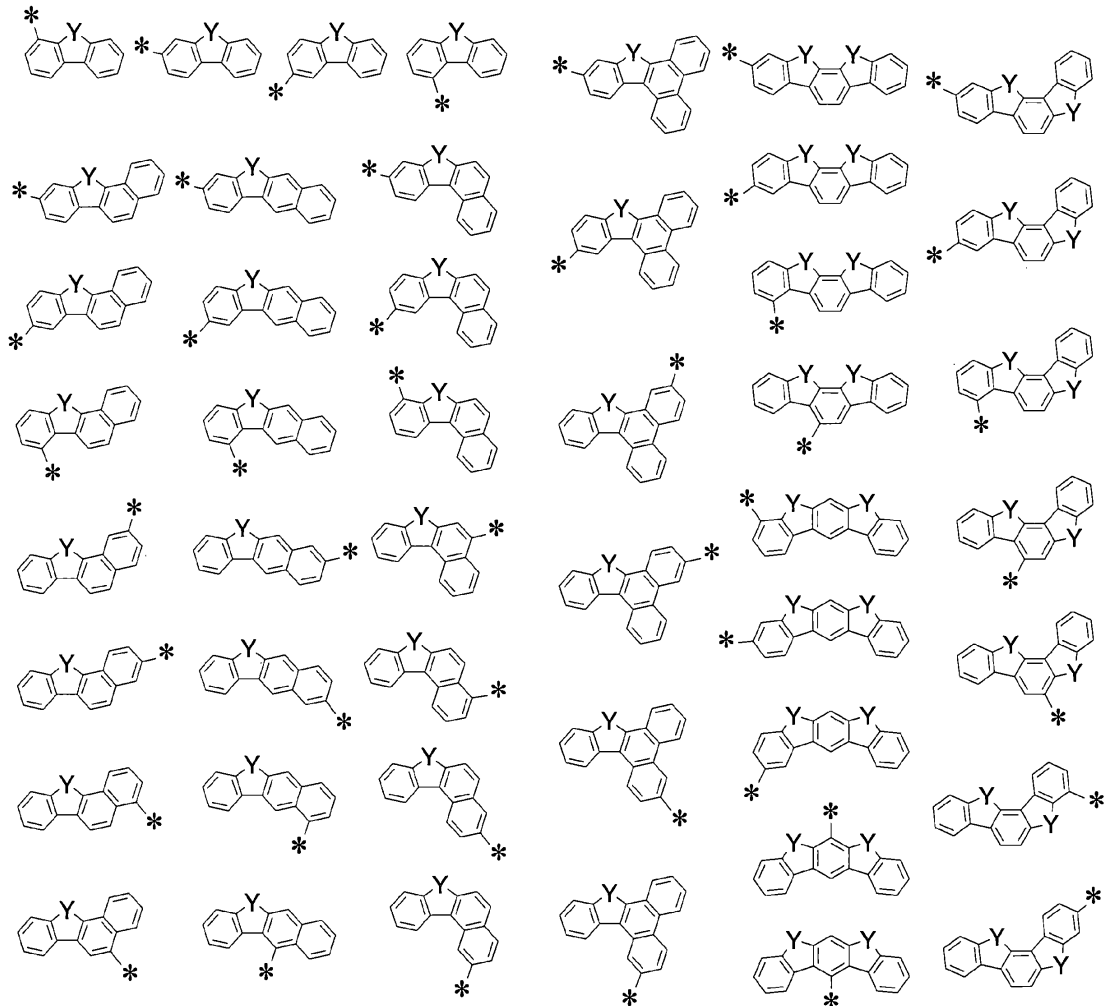
また、式(A)で表される基の構造中で、式(3-X1)または式(3-X2)中のナ

フタレン環、式(3-X3)中の単結合、式(3-X3)中の Ar^3 が結合する位置、また、式(A)で表される基の構造中で、式(3)で表される化合物における少なくとも1つの水素と置換する位置は、式(A)の構造中のいずれの位置であってもよく、例えば式(A)の構造中の2つのベンゼン環のいずれかや、式(A)の構造中の $R^{21} \sim R^{28}$ のうち隣接する基が互いに結合して形成されたいずれかの環や、式(A)の構造中のYとしての「 $>N-R^{29}$ 」における R^{29} 中のいずれかの位置で結合することができる。

【0435】

式(A)で表される基としては、例えば以下の基があげられる。式中のYおよび*は上記と同じ定義である。

【化272】



10

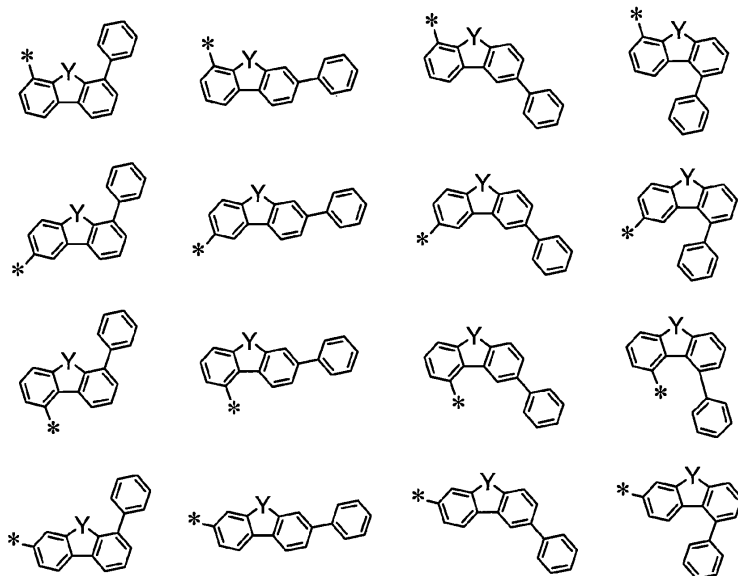
20

30

40

50

【化 2 7 3】



10

【 0 4 3 6】

また、一般式(3)で表されるアントラセン系化合物の化学構造中の水素は、その全てまたは一部が重水素であってもよい。

20

【 0 4 3 7】

アントラセン系化合物の具体的な例としては、例えば、下記式(3-1)~式(3-142)のいずれかで表される化合物があげられる。なお、下記構造式中の「Me」はメチル基、「D」は重水素、「tBu」はt-ブチル基を示す。

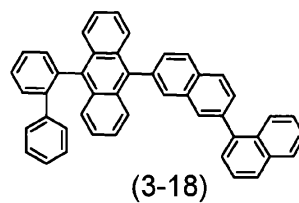
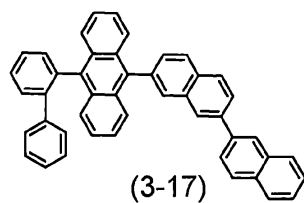
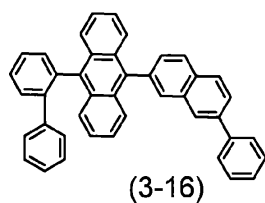
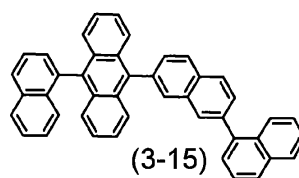
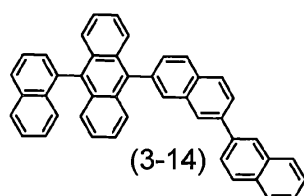
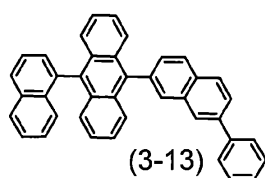
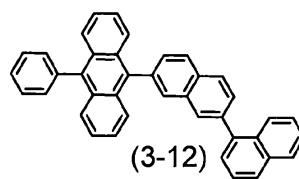
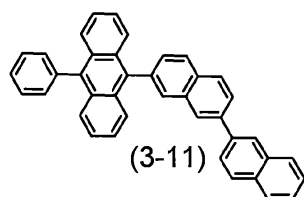
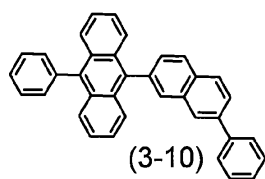
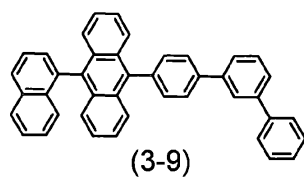
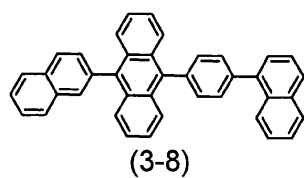
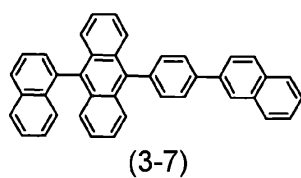
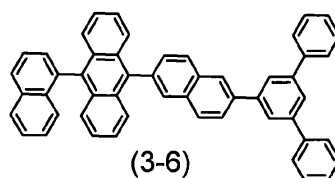
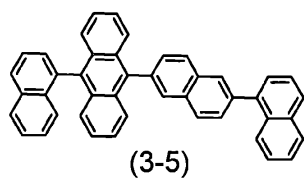
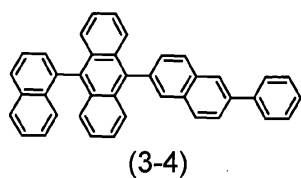
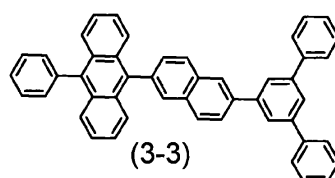
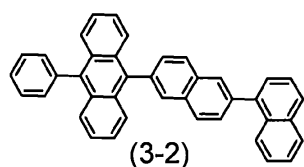
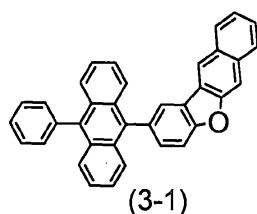
【 0 4 3 8】

30

40

50

【化 2 7 4】



【 0 4 3 9 】

10

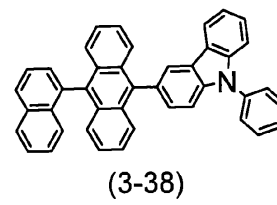
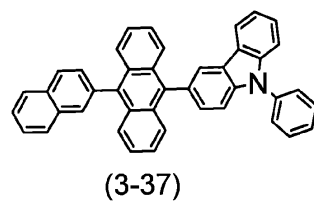
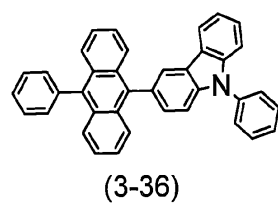
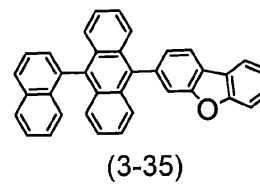
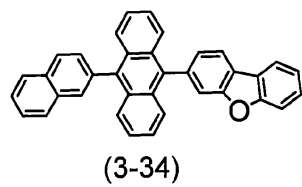
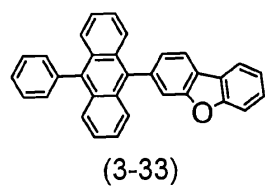
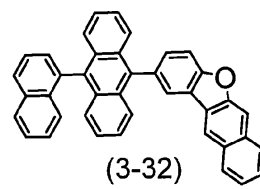
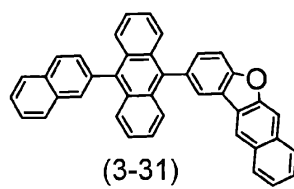
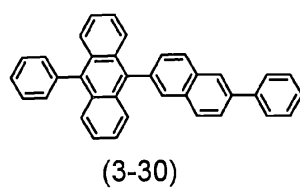
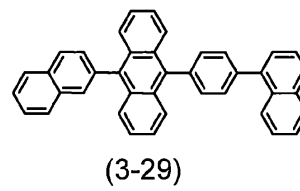
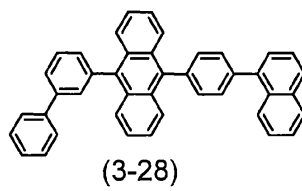
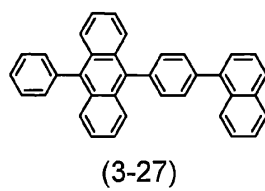
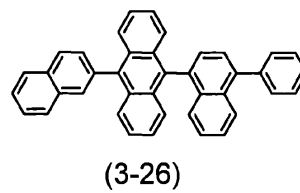
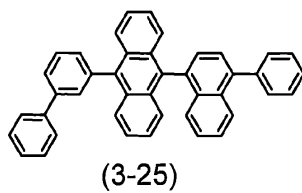
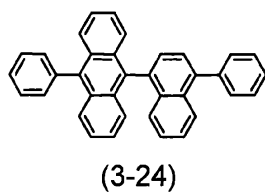
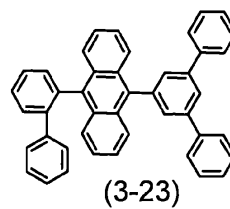
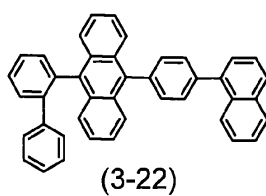
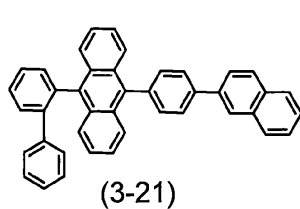
20

30

40

50

【化 2 7 5】



【 0 4 4 0 】

10

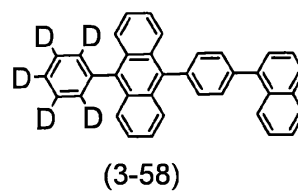
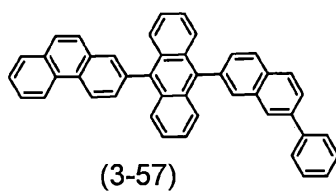
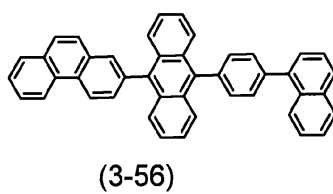
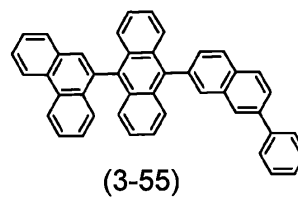
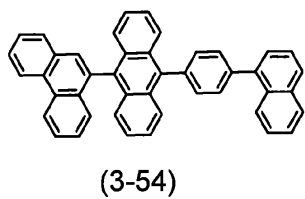
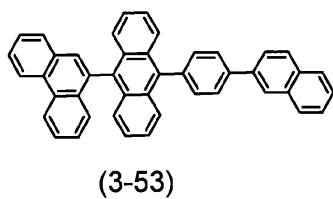
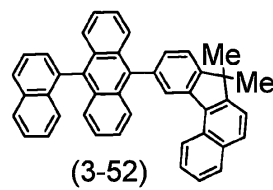
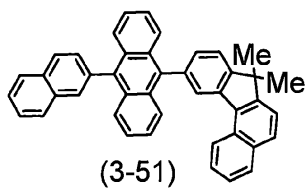
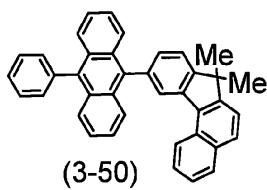
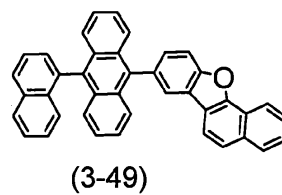
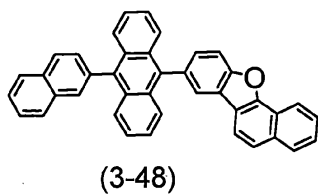
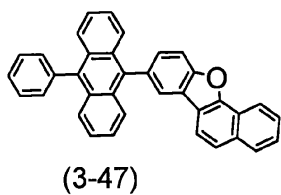
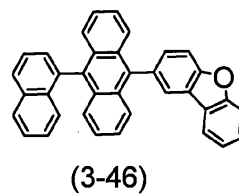
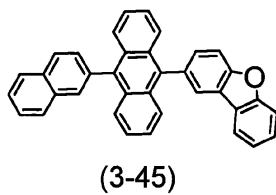
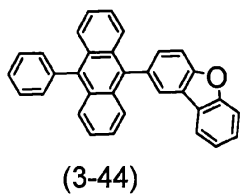
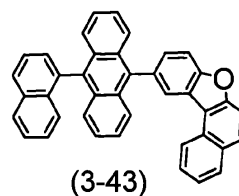
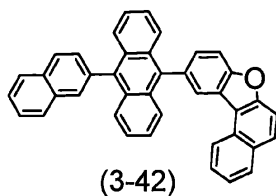
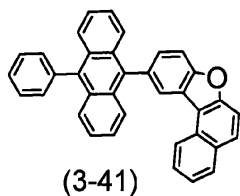
20

30

40

50

【化 2 7 6】



【 0 4 4 1 】

10

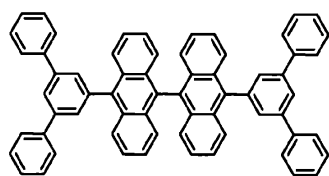
20

30

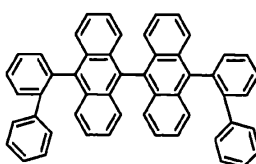
40

50

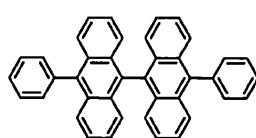
【化 2 7 7】



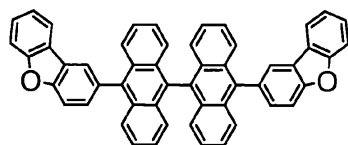
(3-61)



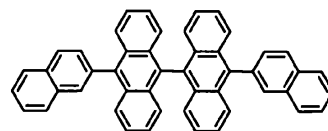
(3-62)



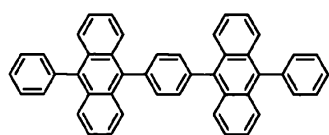
(3-63)



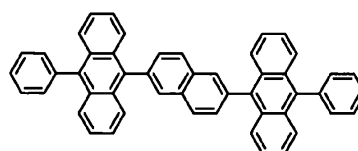
(3-64)



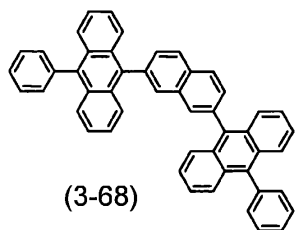
(3-65)



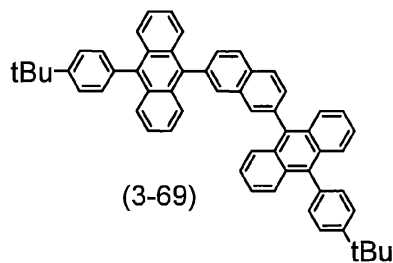
(3-66)



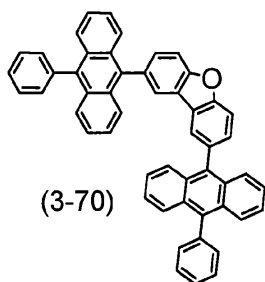
(3-67)



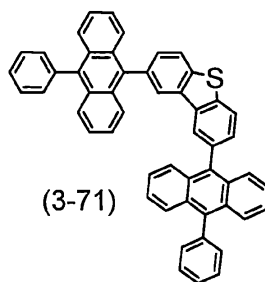
(3-68)



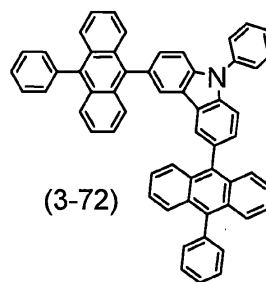
(3-69)



(3-70)



(3-71)



(3-72)

【 0 4 4 2 】

10

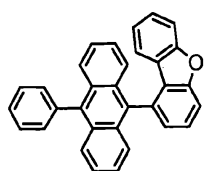
20

30

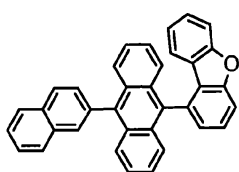
40

50

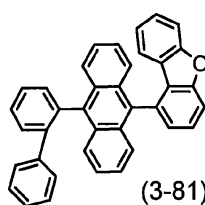
【化 2 7 8】



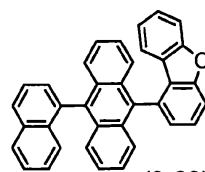
(3-79)



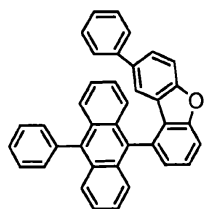
(3-80)



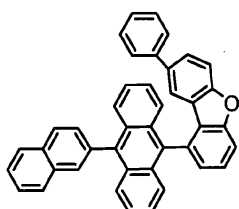
(3-81)



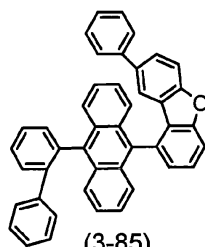
(3-82)



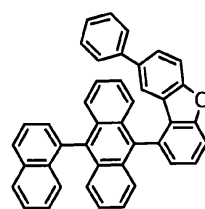
(3-83)



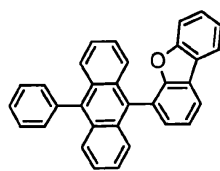
(3-84)



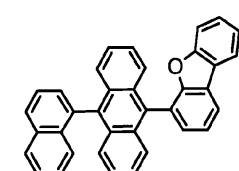
(3-85)



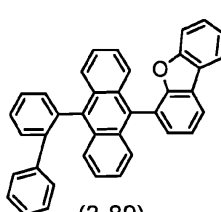
(3-86)



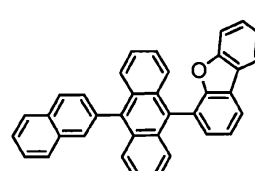
(3-87)



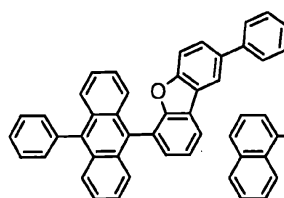
(3-88)



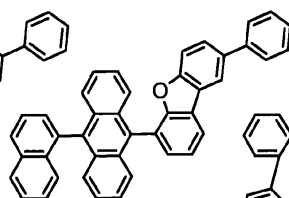
(3-89)



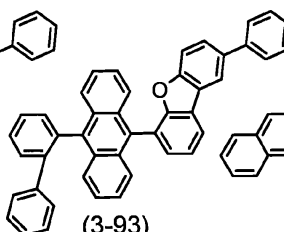
(3-90)



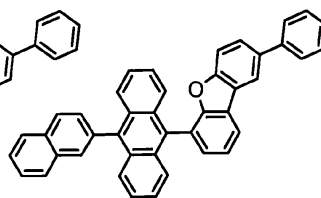
(3-91)



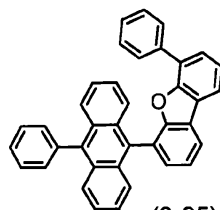
(3-92)



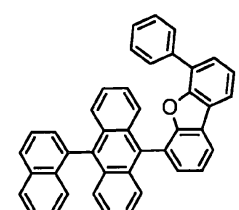
(3-93)



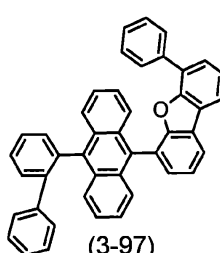
(3-94)



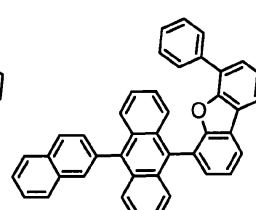
(3-95)



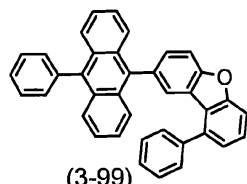
(3-96)



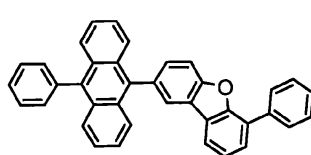
(3-97)



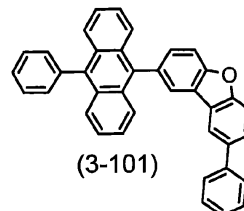
(3-98)



(3-99)



(3-100)



(3-101)

【 0 4 4 3 】

10

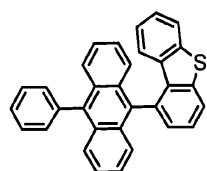
20

30

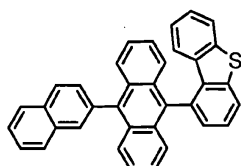
40

50

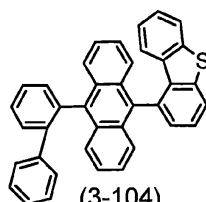
【化 2 7 9】



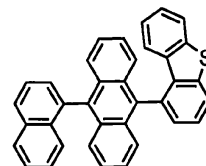
(3-102)



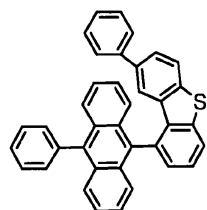
(3-103)



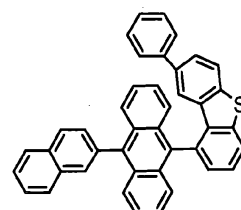
(3-104)



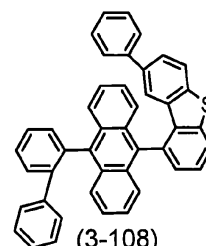
(3-105)



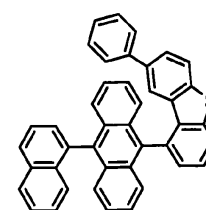
(3-106)



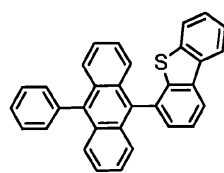
(3-107)



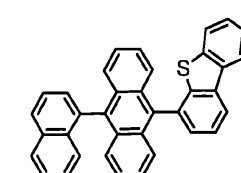
(3-108)



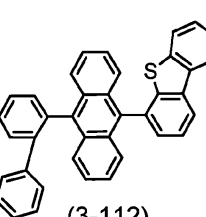
(3-109)



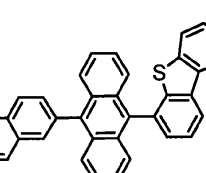
(3-110)



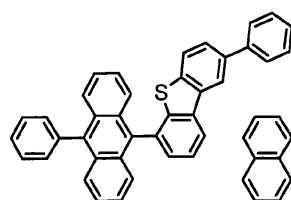
(3-111)



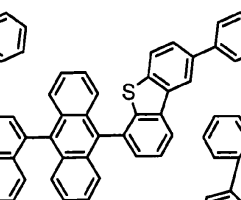
(3-112)



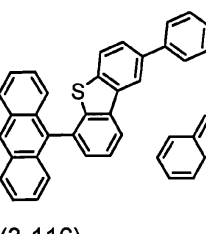
(3-113)



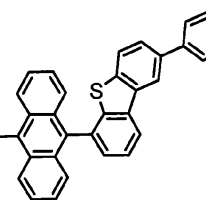
(3-114)



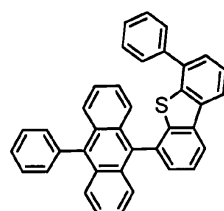
(3-115)



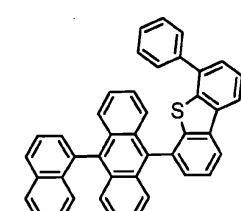
(3-116)



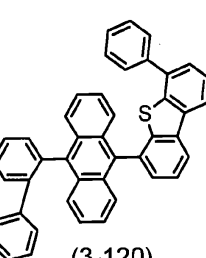
(3-117)



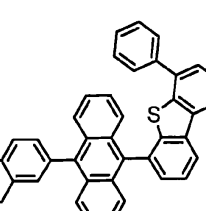
(3-118)



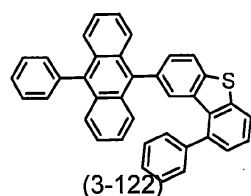
(3-119)



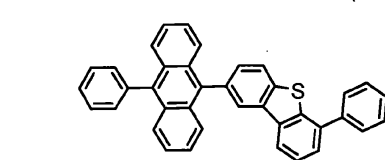
(3-120)



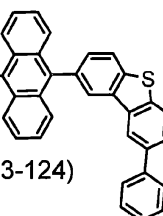
(3-121)



(3-122)



(3-123)



(3-124)

【 0 4 4 4 】

10

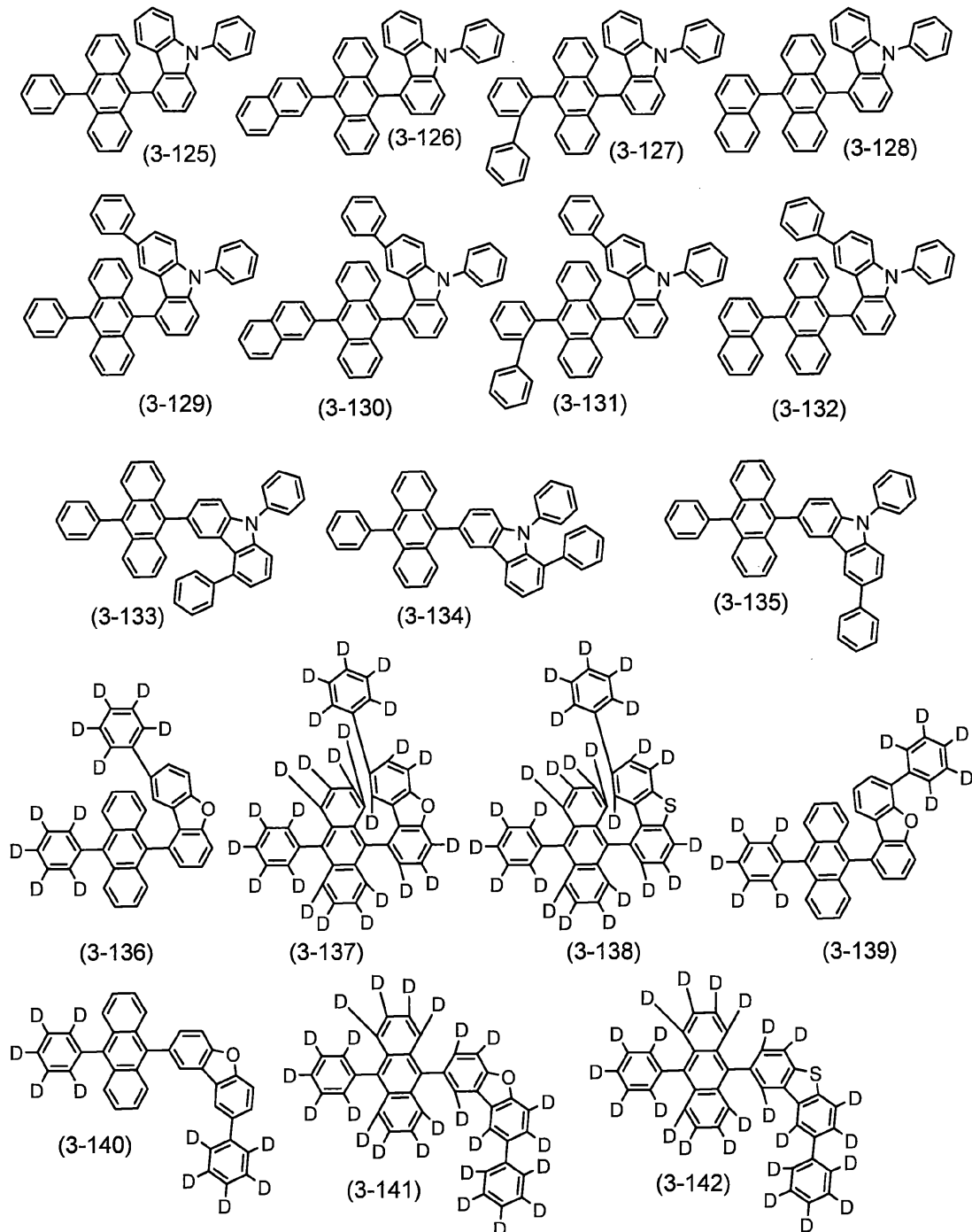
20

30

40

50

【化 2 8 0】



【 0 4 4 5】

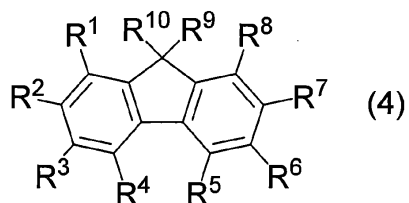
式(3)で表されるアントラセン系化合物は、アントラセン骨格の所望の位置に反応性基を有する化合物と、X、Ar⁴および式(A)の構造などの部分構造に反応性基を有する化合物を出発原料として、鈴木カップリング、根岸カップリング、その他の公知のカップリング反応を応用して製造することができる。これらの反応性化合物の反応性基としては、ハロゲンやボロン酸などがあげられる。具体的な製造方法としては、例えば国際公開第2014/141725号公報の段落[0089]～[0175]における合成法を参考にすることができる。

【 0 4 4 6】

<フルオレン系化合物>

一般式(4)で表される化合物は基本的にはホストとして機能する。

【化 2 8 1】



【 0 4 4 7 】

上記式 (4) 中、

R^1 から R^{10} は、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール (当該ヘテロアリールは連結基を介して上記式 (4) におけるフルオレン骨格と結合していてもよい)、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、シクロアルキル、アルケニル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、

また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 または R^9 と R^{10} がそれぞれ独立して結合して縮合環またはスピロ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 (当該ヘテロアリールは連結基を介して当該形成された環と結合していてもよい)、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、シクロアルキル、アルケニル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、そして、

式 (4) 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、シアノまたは重水素で置換されていてもよい。

【 0 4 4 8 】

上記式 (4) の定義における各基の詳細は、上述した、式 (1) の多環芳香族化合物における説明を引用することができる。

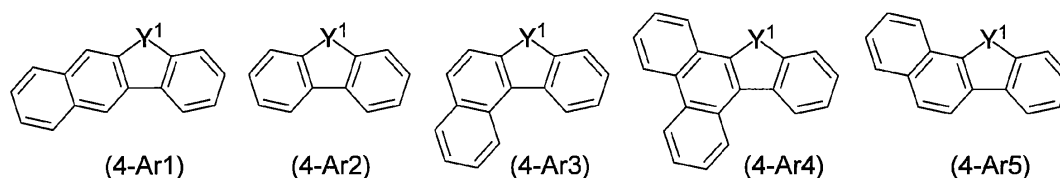
【 0 4 4 9 】

R^1 から R^{10} におけるアルケニルとしては、例えば、炭素数 2 ~ 30 のアルケニルがあげられ、炭素数 2 ~ 20 のアルケニルが好ましく、炭素数 2 ~ 10 のアルケニルがより好ましく、炭素数 2 ~ 6 のアルケニルがさらに好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルケニルが特に好ましい。好ましいアルケニルは、ビニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、3 - ペンテニル、4 - ペンテニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、3 - ヘキセニル、4 - ヘキセニル、または 5 - ヘキセニルである。

【 0 4 5 0 】

なお、ヘテロアリールの具体例として、下記式 (4 - Ar 1)、式 (4 - Ar 2)、式 (4 - Ar 3)、式 (4 - Ar 4) または式 (4 - Ar 5) の化合物から任意の 1 つの水素原子を除いて表される 1 価の基もあげられる。

【化 2 8 2】



10

20

30

40

50

式(4-Ar1)から式(4-Ar5)中、 Y^1 は、それぞれ独立して、O、SまたはN-Rであり、Rはフェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニルまたは水素であり、

上記式(4-Ar1)から式(4-Ar5)の構造における少なくとも1つの水素はフェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、メチル、エチル、プロピル、または、ブチルで置換されていてもよい。

【0451】

これらのヘテロアリールは、連結基を介して、上記式(4)におけるフルオレン骨格と結合していてもよい。すなわち、式(4)におけるフルオレン骨格と上記ヘテロアリールとが直接結合するだけでなく、それらの間に連結基を介して結合してもよい。この連結基としては、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、メチレン、エチレン、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または、 $-OCH_2CH_2O-$ などがあげられる。

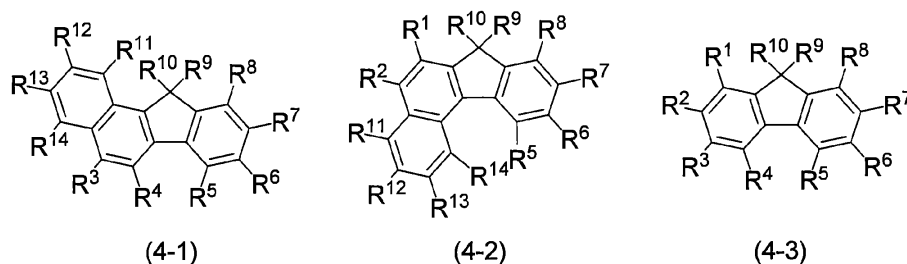
【0452】

また、式(4)中の R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 または R^7 と R^8 がそれぞれ独立して結合して縮合環を、 R^9 と R^{10} が結合してスピロ環を形成していてもよい。 R^1 から R^8 により形成された縮合環は、式(4)におけるベンゼン環に縮合する環であり、脂肪族環または芳香族環である。好ましくは芳香族環であり、式(4)におけるベンゼン環を含めた構造としてはナフタレン環やフェナントレン環などがあげられる。 R^9 と R^{10} により形成されたスピロ環は、式(4)における5員環にスピロ結合する環であり、脂肪族環または芳香族環である。好ましくは芳香族環であり、フルオレン環などがあげられる。

【0453】

一般式(4)で表される化合物は、好ましくは、下記式(4-1)、式(4-2)または式(4-3)で表される化合物であり、それぞれ、一般式(4)において R^1 と R^2 が結合して形成されたベンゼン環が縮合した化合物、一般式(4)において R^3 と R^4 が結合して形成されたベンゼン環が縮合した化合物、一般式(4)において R^1 から R^8 のいずれもが結合していない化合物である。

【化283】



【0454】

式(4-1)、式(4-2)および式(4-3)における R^1 から R^{10} の定義は式(4)において対応する R^1 から R^{10} と同じであり、式(4-1)および式(4-2)における R^{11} から R^{14} の定義も式(4)における R^1 から R^{10} と同じである。

【0455】

一般式(4)で表される化合物は、さらに好ましくは、下記式(4-1A)、式(4-2A)または式(4-3A)で表される化合物であり、それぞれ、式(4-1)、式(4-1)または式(4-3)において R^9 と R^{10} が結合してスピロ-フルオレン環が形成された化合物である。

10

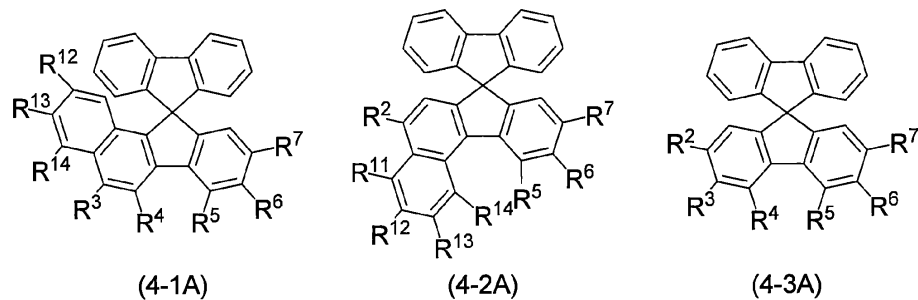
20

30

40

50

【化 2 8 4】



10

【 0 4 5 6】

式(4-1A)、式(4-2A)および式(4-3A)におけるR²からR⁷の定義は式(4-1)、式(4-2)および式(4-3)において対応するR²からR⁷と同じであり、式(4-1A)および式(4-2A)におけるR¹¹からR¹⁴の定義も式(4-1)および式(4-2)におけるR¹¹からR¹⁴と同じである。

【 0 4 5 7】

また、式(4)で表される化合物における水素は、その全てまたは一部がハロゲン、シアノまたは重水素で置換されていてもよい。

【 0 4 5 8】

フルオレン系化合物の具体的な例としては、例えば、下記式(4-4)～式(4-22)のいずれかで表される化合物があげられる。なお、下記構造式中の「Me」はメチル基を示す。

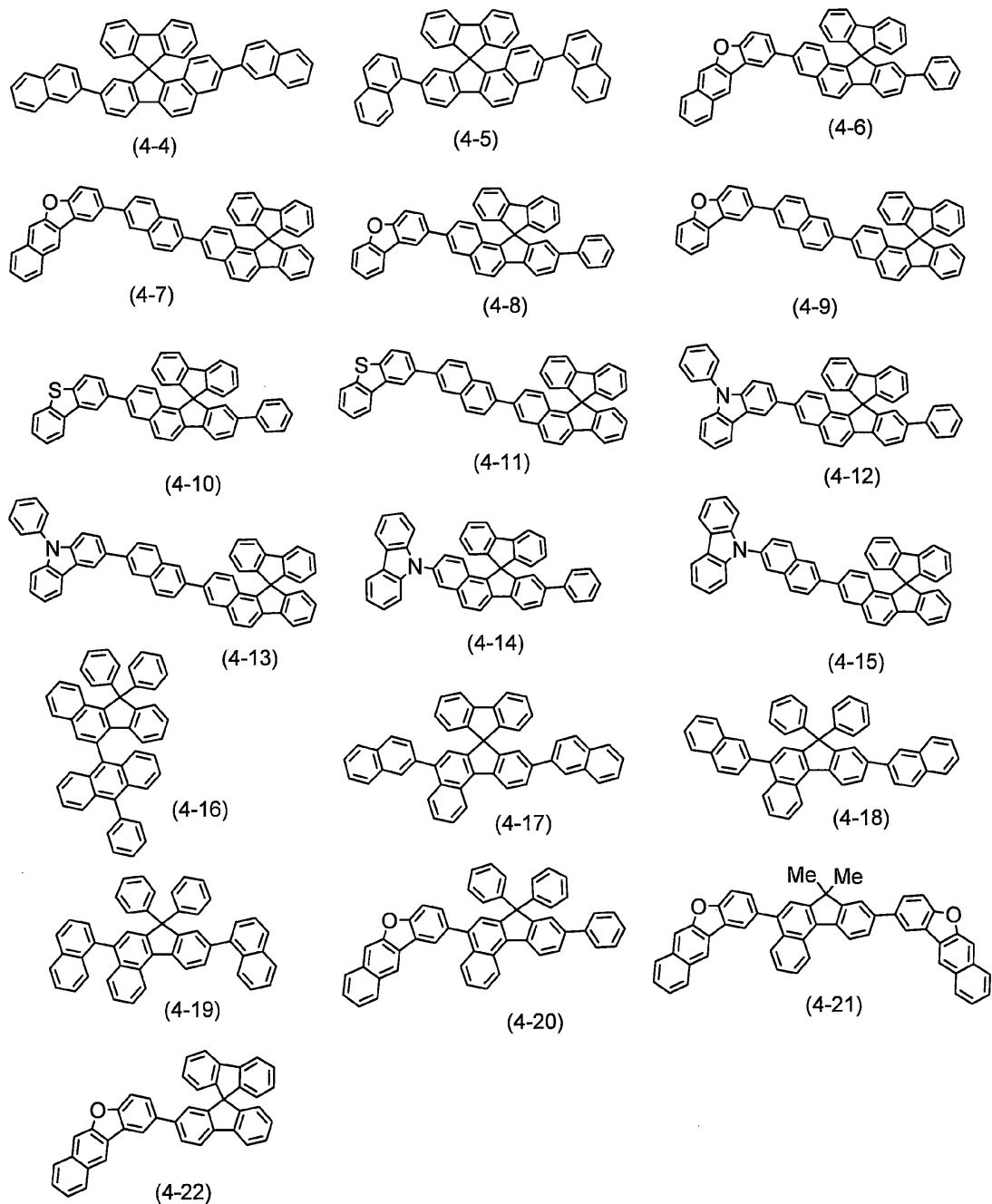
20

30

40

50

【化 2 8 5】



【 0 4 5 9 】

< ジベンゾクリセン系化合物 >

ホストとしてのジベンゾクリセン系化合物は、例えば下記一般式(5)で表される化合物である。

10

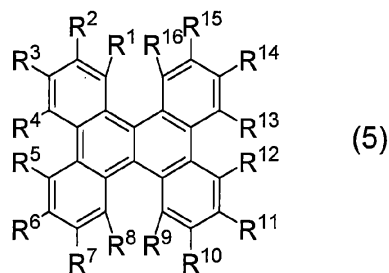
20

30

40

50

【化 2 8 6】



【 0 4 6 0】

上記式 (5) 中、

R^1 から R^{16} は、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール (当該ヘテロアリールは連結基を介して上記式 (5) におけるジベンゾクリセン骨格と結合していてもよい)、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、シクロアルキル、アルケニル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、

また、 R^1 から R^{16} のうち隣接する基同士が結合して縮合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 (当該ヘテロアリールは連結基を介して当該形成された環と結合していてもよい)、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、シクロアルキル、アルケニル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよく、そして、

式 (5) 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、シアノまたは重水素で置換されていてもよい。

【 0 4 6 1】

上記式 (5) の定義における各基の詳細は、上述した、式 (1) の多環芳香族化合物における説明を引用することができる。

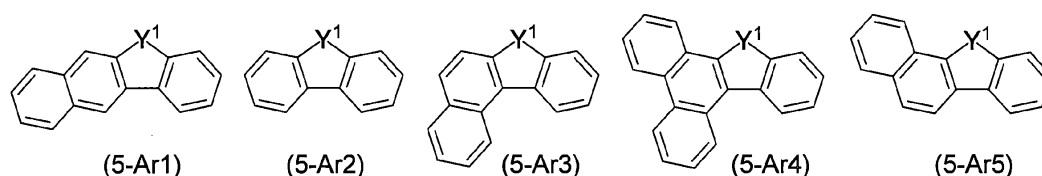
【 0 4 6 2】

上記式 (5) の定義におけるアルケニルとしては、例えば、炭素数 2 ~ 30 のアルケニルがあげられ、炭素数 2 ~ 20 のアルケニルが好ましく、炭素数 2 ~ 10 のアルケニルがより好ましく、炭素数 2 ~ 6 のアルケニルがさらに好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルケニルが特に好ましい。好ましいアルケニルは、ビニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、3 - ペンテニル、4 - ペンテニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、3 - ヘキセニル、4 - ヘキセニル、または 5 - ヘキセニルである。

【 0 4 6 3】

なお、ヘテロアリールの具体例として、下記式 (5 - Ar1)、式 (5 - Ar2)、式 (5 - Ar3)、式 (5 - Ar4) または式 (5 - Ar5) の化合物から任意の 1 つの水素原子を除いて表される 1 価の基もあげられる。

【化 2 8 7】



10

20

30

40

50

式(5 - Ar 1)から式(5 - Ar 5)中、 Y^1 は、それぞれ独立して、O、SまたはN - Rであり、Rはフェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニルまたは水素であり、

上記式(5 - Ar 1)から式(5 - Ar 5)の構造における少なくとも1つの水素はフェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、メチル、エチル、プロピル、または、ブチルで置換されていてもよい。

【0464】

これらのヘテロアリールは、連結基を介して、上記式(5)におけるジベンゾクリセン骨格と結合していてもよい。すなわち、式(5)におけるジベンゾクリセン骨格と上記ヘテロアリールとが直接結合するだけでなく、それらの間に連結基を介して結合してもよい。この連結基としては、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、メチレン、エチレン、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または、 $-OCH_2CH_2O-$ などがあげられる。

【0465】

一般式(5)で表される化合物は、好ましくは、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} は水素である。この場合、式(5)中の R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立して、水素、フェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、上記式(5 - Ar 1)、式(5 - Ar 2)、式(5 - Ar 3)、式(5 - Ar 4)もしくは式(5 - Ar 5)の構造を有する1価の基(当該構造を有する1価の基は、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、メチレン、エチレン、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または、 $-OCH_2CH_2O-$ を介して、上記式(5)におけるジベンゾクリセン骨格と結合していてもよい)、メチル、エチル、プロピル、または、ブチルであることが好ましい。

【0466】

一般式(5)で表される化合物は、より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} および R^{16} は水素である。この場合、式(5)中の R^3 、 R^6 、 R^{11} および R^{14} の少なくとも1つ(好ましくは1つまたは2つ、より好ましくは1つ)は、単結合、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、メチレン、エチレン、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または、 $-OCH_2CH_2O-$ を介した、上記式(5 - Ar 1)、式(5 - Ar 2)、式(5 - Ar 3)、式(5 - Ar 4)または式(5 - Ar 5)の構造を有する1価の基であり、

前記少なくとも1つ以外(すなわち、前記構造を有する1価の基が置換した位置以外)は水素、フェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニル、メチル、エチル、プロピル、または、ブチルであり、これらにおける少なくとも1つの水素は、フェニル、ピフェニリル、ナフチル、アントラセニル、メチル、エチル、プロピル、あるいは、ブチルで置換されていてもよい。

【0467】

また、式(5)中の R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} として、上記式(5 - Ar 1)から式(5 - Ar 5)で表される構造を有する1価の基が選択された場合には、当該構造における少なくとも1つの水素は式(5)中の R^1 から R^{16} のいずれかと結合して単結合を形成していてもよい。

【0468】

ジベンゾクリセン系化合物の具体的な例としては、例えば、下記式(5 - 1)～式(5 - 39)のいずれかで表される化合物があげられる。なお、下記構造式中の「tBu」はt - ブチル基を示す。

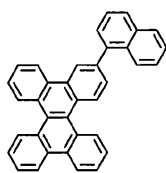
10

20

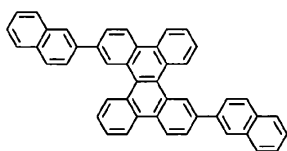
30

40

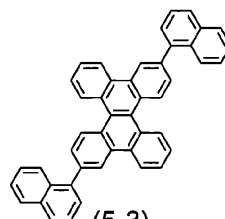
【化 2 8 8】



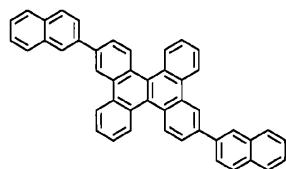
(5-1)



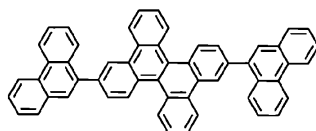
(5-2)



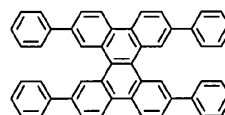
(5-3)



(5-4)

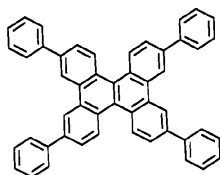


(5-5)

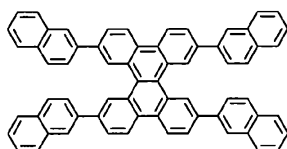


(5-6)

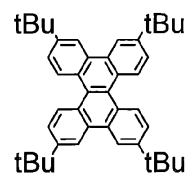
10



(5-7)



(5-8)



(5-9)

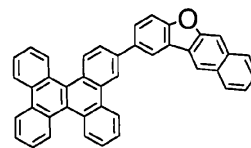
20



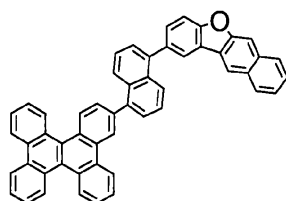
(5-10)



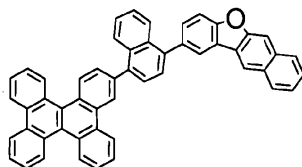
(5-11)



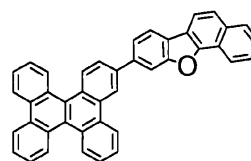
(5-12)



(5-13)

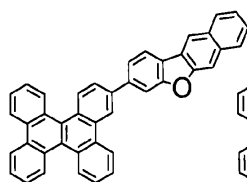


(5-14)

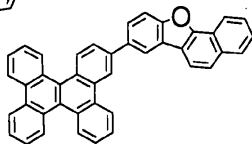


(5-15)

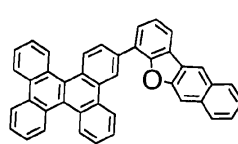
30



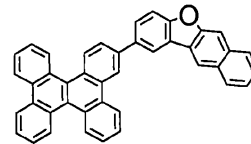
(5-16)



(5-17)



(5-18)



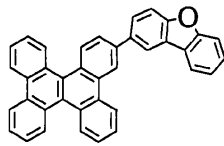
(5-19)

40

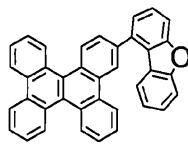
【 0 4 6 9】

50

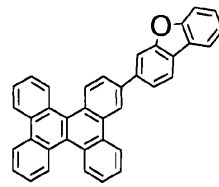
【化 2 8 9】



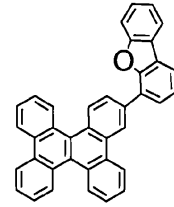
(5-20)



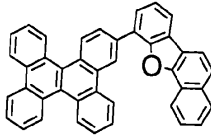
(5-21)



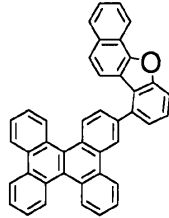
(5-22)



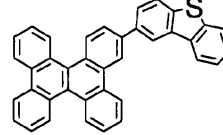
(5-23)



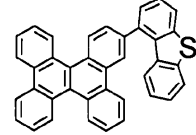
(5-24)



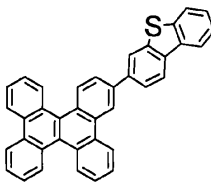
(5-25)



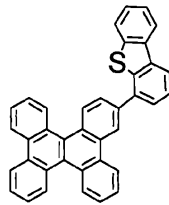
(5-26)



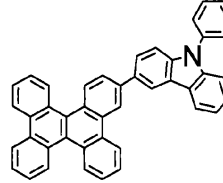
(5-27)



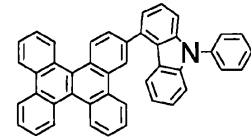
(5-28)



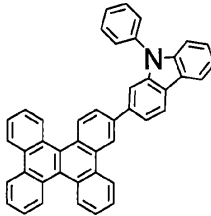
(5-29)



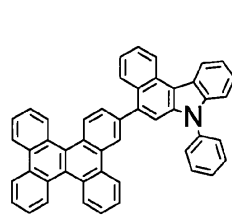
(5-30)



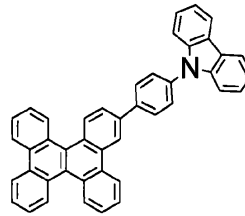
(5-31)



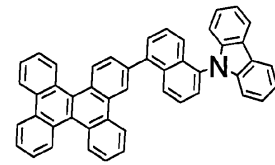
(5-32)



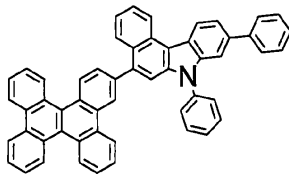
(5-33)



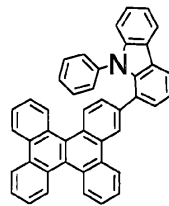
(5-34)



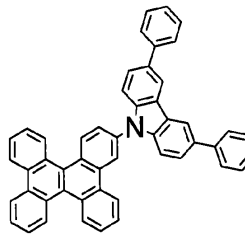
(5-35)



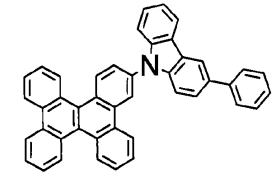
(5-36)



(5-37)



(5-38)



(5-39)

【 0 4 7 0】

上述した発光層用材料（ホスト材料およびドーパント材料）は、これらに反応性置換基が置換した反応性化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物、もしくはその高分子架橋体、または、主鎖型高分子と前記反応性化合物とを反応させたペンダント型高分子化合物、もしくはそのペンダント型高分子架橋体としても、発光層用材料に用いることができる。この場合の反応性置換基としては、式（１）で表される多環芳香族化合物での説明を引用できる。

このような高分子化合物および高分子架橋体の用途の詳細については後述する。

【 0 4 7 1】

< 高分子ホスト材料の一例 >

10

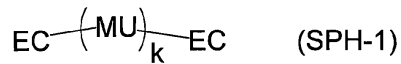
20

30

40

50

【化 2 9 0】



【 0 4 7 2】

式 (S P H - 1) において、

M U はそれぞれ独立して芳香族化合物から任意の 2 つの水素原子を除いて表される 2 価の基、E C はそれぞれ独立して芳香族化合物から任意の 1 つの水素原子を除いて表される 1 価の基であり、M U 中の 2 つの水素が E C または M U と置換され、k は 2 ~ 5 0 0 0 0 の整数である。

10

【 0 4 7 3】

より具体的には、

M U は、それぞれ独立して、アリーレン、ヘテロアリーレン、ジアリーレンアリアルアミノ、ジアリーレンアリアルボリル、オキサボリン - ジイル、アザボリン - ジイルであり、

E C は、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ジアリアルアミノ、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またはアリールオキシであり、

M U および E C における少なくとも 1 つの水素はさらに、アリール、ヘテロアリール、ジアリアルアミノ、アルキルおよびシクロアルキルで置換されていてもよく、

k は 2 ~ 5 0 0 0 0 の整数である。

20

k は 2 0 ~ 5 0 0 0 0 の整数であることが好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の整数であることがより好ましい。

【 0 4 7 4】

式 (S P H - 1) 中の M U および E C における少なくとも 1 つの水素は、炭素数 1 ~ 2 4 のアルキル、炭素数 3 ~ 2 4 のシクロアルキル、ハロゲンまたは重水素で置換されていてもよく、さらに、前記アルキルにおける任意の - C H₂ - は - O - または - S i (C H₃)₂ - で置換されていてもよく、前記アルキルにおける式 (S P H - 1) 中の E C に直結している - C H₂ - を除く任意の - C H₂ - は炭素数 6 ~ 2 4 のアリーレンで置換されていてもよく、前記アルキルにおける任意の水素はフッ素で置換されていてもよい。

【 0 4 7 5】

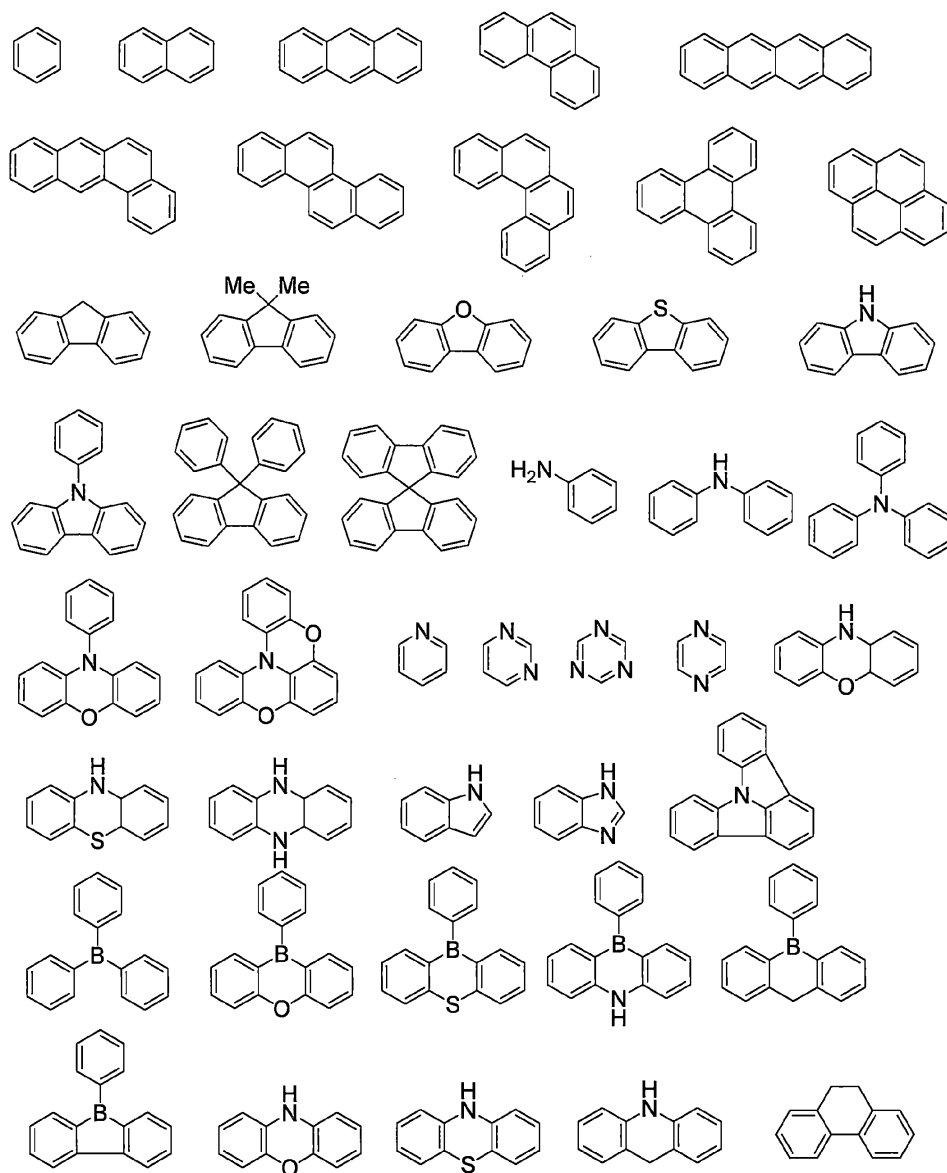
30

M U としては、例えば、以下のいずれかの化合物から任意の 2 つの水素原子を除いて表される 2 価の基が挙げられる。

40

50

【化 2 9 1】



10

20

30

【0 4 7 6】

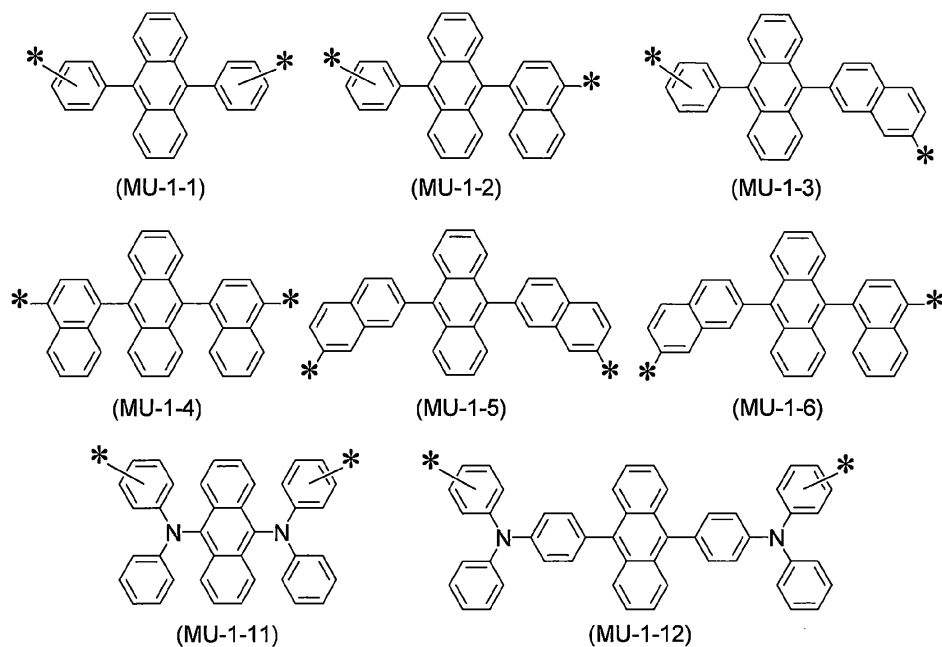
より具体的には、以下のいずれかの構造で表される 2 価の基が挙げられる。これらにおいて、MU は * において他の MU または EC と結合する。

【0 4 7 7】

40

50

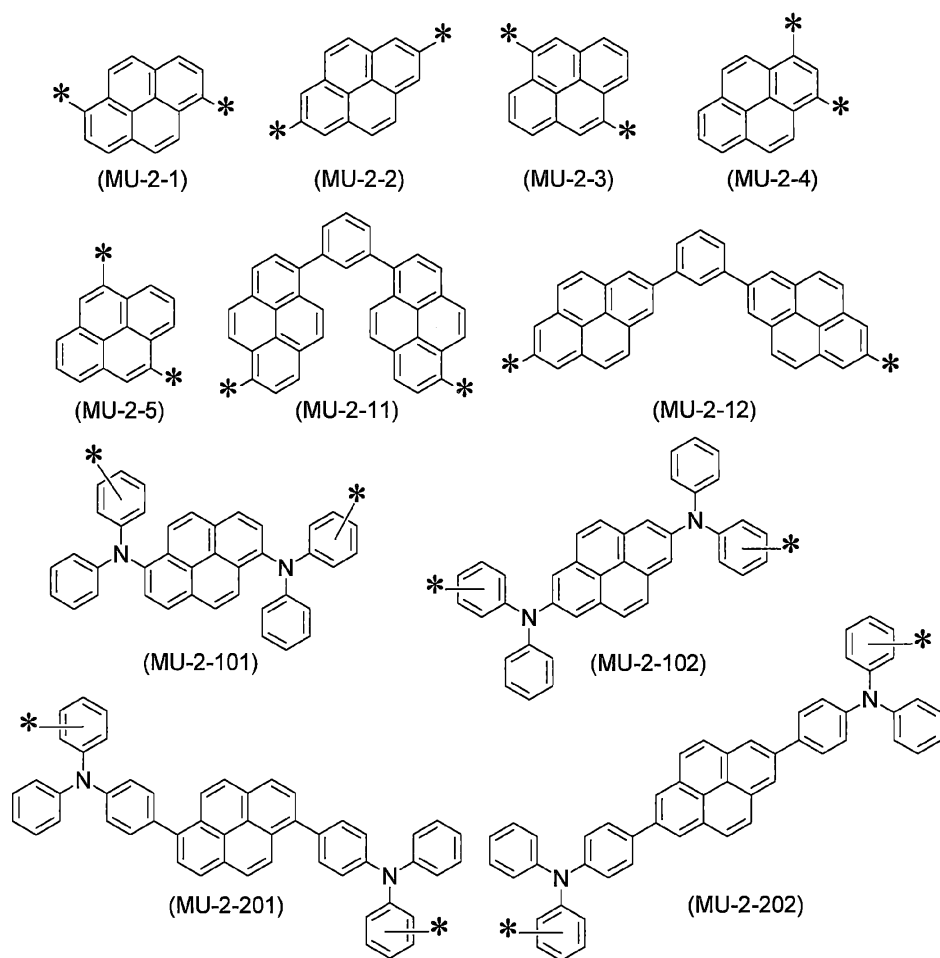
【化 2 9 2】



10

20

【化 2 9 3】

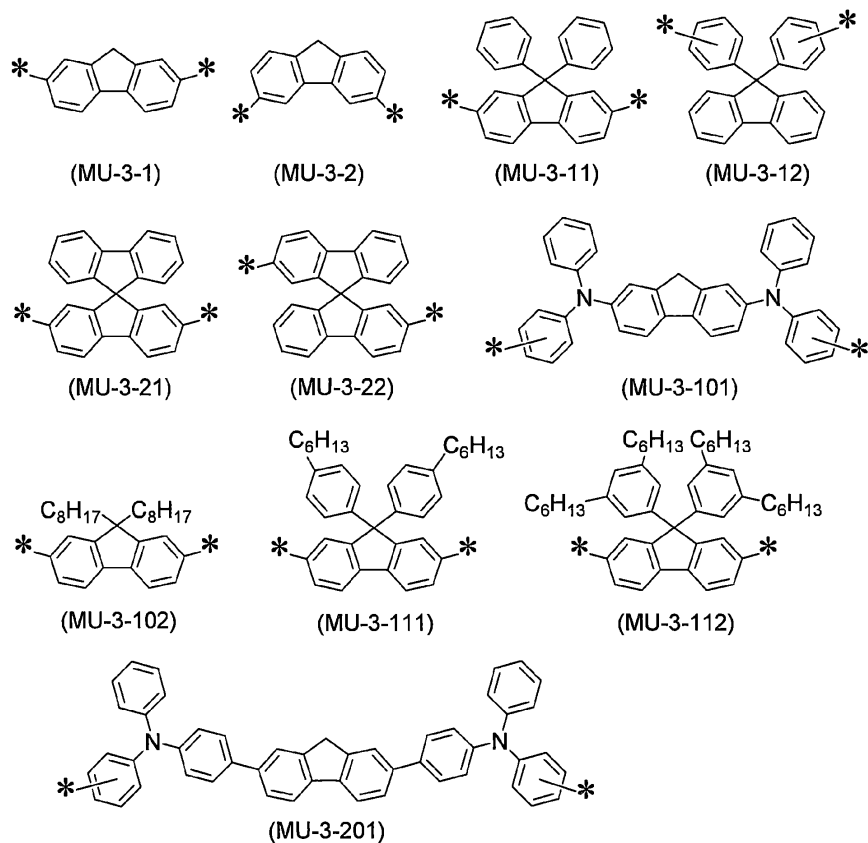


30

40

50

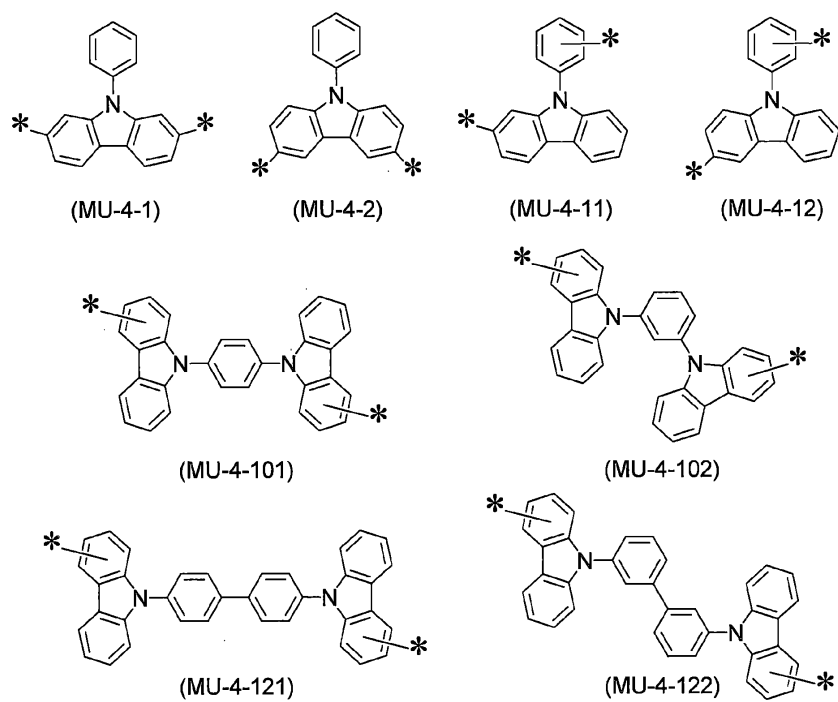
【化 2 9 4】



10

20

【化 2 9 5】

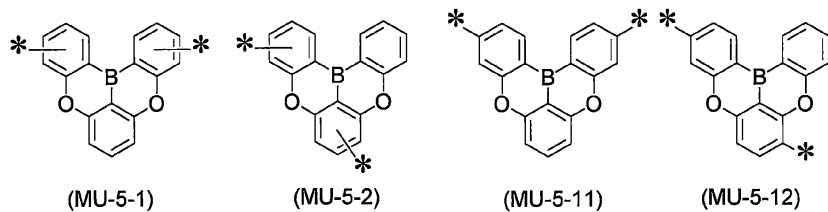


30

40

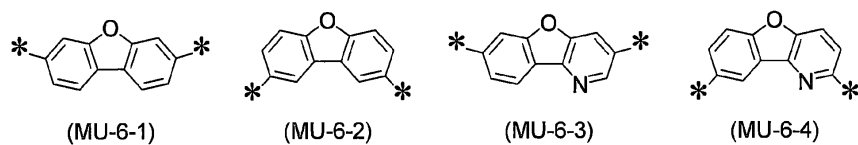
50

【化 2 9 6】



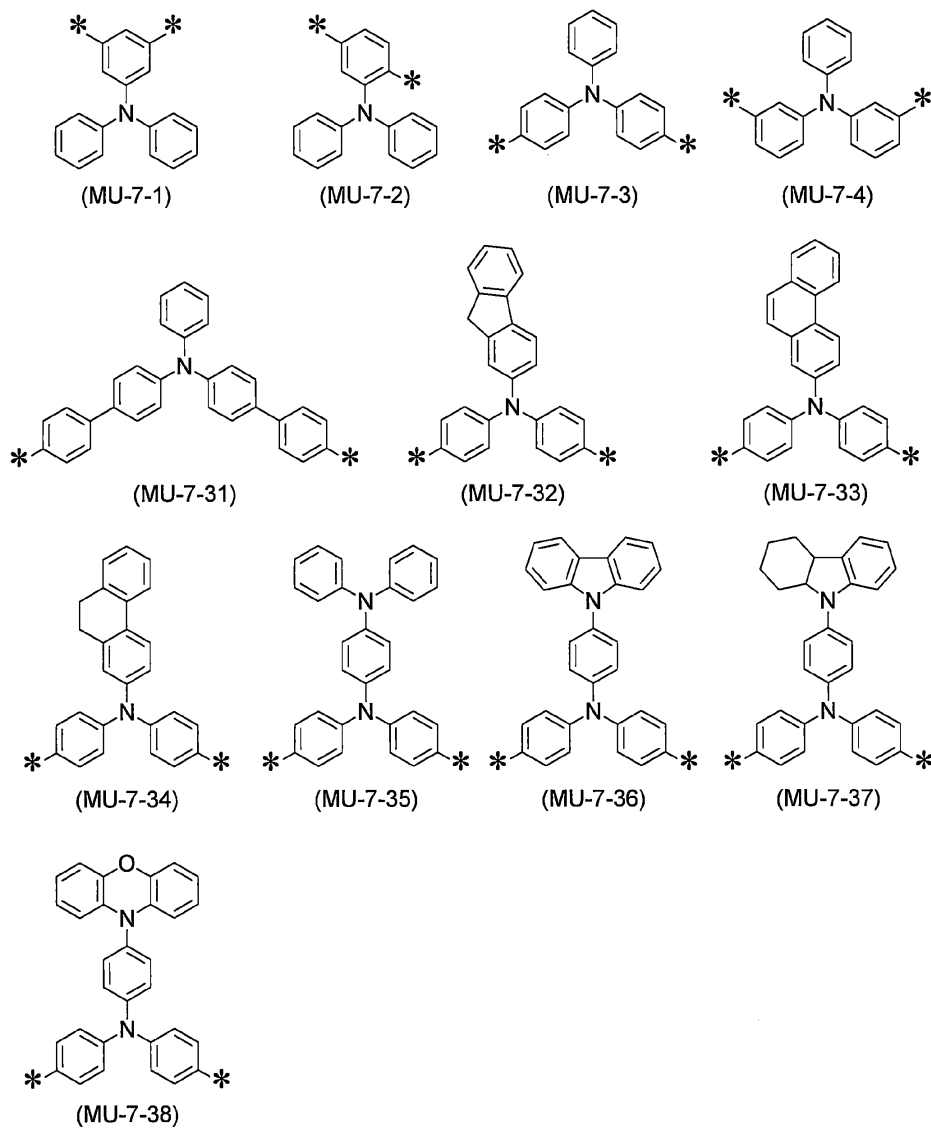
【化 2 9 7】

10



【化 2 9 8】

20

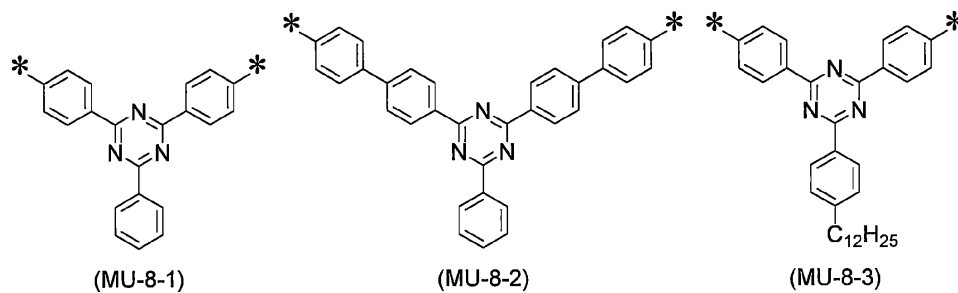


30

40

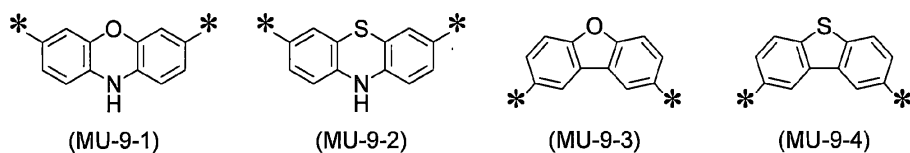
50

【化 2 9 9】



10

【化 3 0 0】



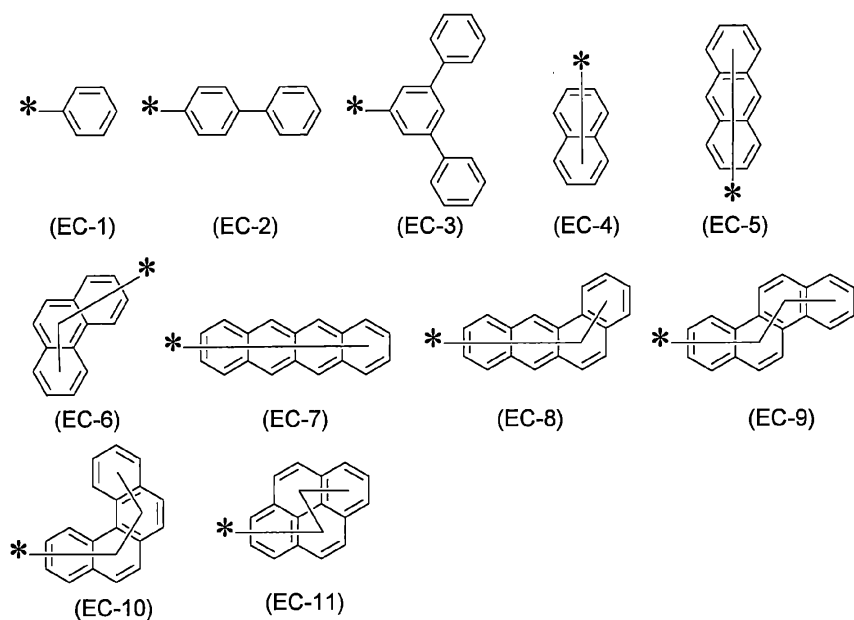
【 0 4 7 8】

また、ECとしては、例えば以下のいずれかの構造で表される 1 価の基が挙げられる。
これらにおいて、EC は * において MU と結合する。

20

【 0 4 7 9】

【化 3 0 1】

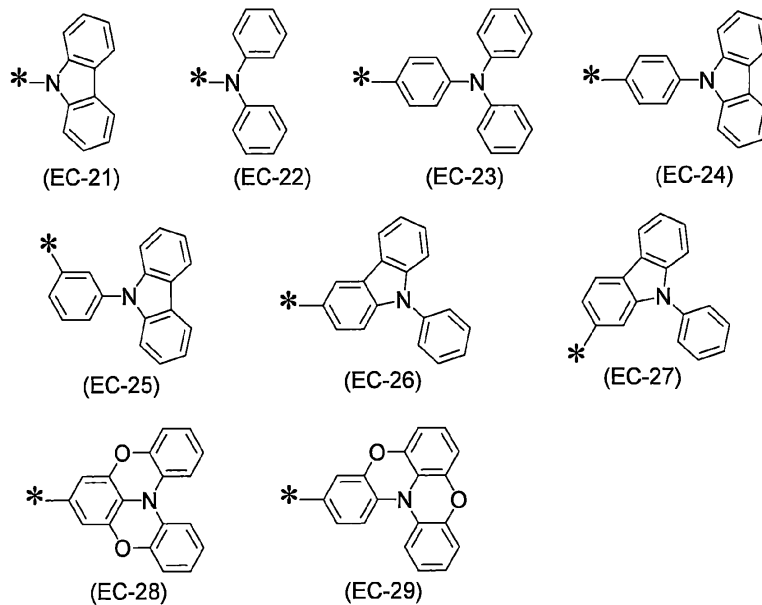


30

40

50

【化 3 0 2】



10

【 0 4 8 0】

20

式 (S P H - 1) で表される化合物は、溶解性および塗布成膜性の観点から、分子中の M U 総数 (k) の 1 0 ~ 1 0 0 % の M U が炭素数 1 ~ 2 4 のアルキルを有することが好ましく、分子中の M U 総数 (k) の 3 0 ~ 1 0 0 % の M U が炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル (炭素数 3 ~ 1 8 の分岐鎖アルキル) を有することがより好ましく、分子内の M U 総数 (k) の 5 0 ~ 1 0 0 % の M U が炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル (炭素数 3 ~ 1 2 の分岐鎖アルキル) を有することがさらに好ましい。一方、面内配向性および電荷輸送の観点からは、分子中の M U 総数 (k) の 1 0 ~ 1 0 0 % の M U が炭素数 7 ~ 2 4 のアルキルを有することが好ましく、分子中の M U 総数 (k) の 3 0 ~ 1 0 0 % の M U が炭素数 7 ~ 2 4 のアルキル (炭素数 7 ~ 2 4 の分岐鎖アルキル) を有することがより好ましい。

【 0 4 8 1】

30

このような高分子化合物および高分子架橋体の用途の詳細については後述する。

【 0 4 8 2】

< 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 1 0 7 は、陰極 1 0 8 から移動してくる電子を、効率よく発光層 1 0 5 内または電子輸送層 1 0 6 内に注入する役割を果たす。電子輸送層 1 0 6 は、陰極 1 0 8 から注入された電子または陰極 1 0 8 から電子注入層 1 0 7 を介して注入された電子を、効率よく発光層 1 0 5 に輸送する役割を果たす。電子輸送層 1 0 6 および電子注入層 1 0 7 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 4 8 3】

40

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 4 8 4】

50

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、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 EL 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。

【0485】

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族環または複素芳香族環からなる化合物、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族環誘導体、4,4'-ビス（ジフェニルエテニル）ジフェニルに代表されるスチリル系芳香族環誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、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。

【0486】

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、ナフタルイミド誘導体、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）、チオフエン誘導体、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、オキシンの金属錯体、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'-スピロビフルオレンなど）、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、ビピリジン誘導体、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、ビススチリル誘導体などがあげられる。

【0487】

また、電子受容性窒素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。

【0488】

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。

【0489】

上述した材料の中でも、ボラン誘導体、ピリジン誘導体、フルオランテン誘導体、BO系誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾフルオレン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ピリミジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、およびキノリノール系金属錯体が好ましい。

【0490】

<ボラン誘導体>

10

20

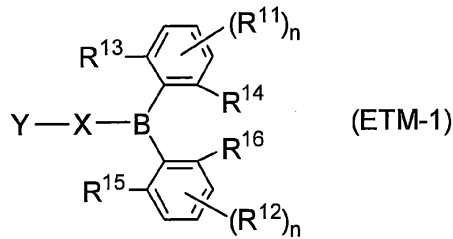
30

40

50

ボラン誘導体は、例えば下記一般式（ETM-1）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303】



10

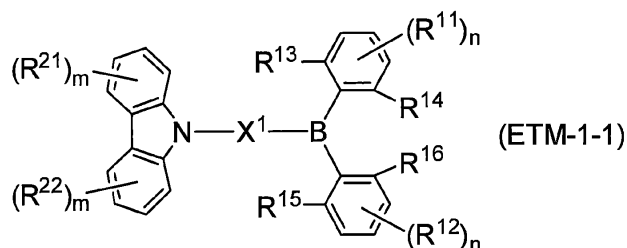
上記式（ETM-1）中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシクロアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、Xは、置換されていてもよいアリーレンであり、Yは、置換されていてもよい炭素数16以下のアリール、置換されているポリル、または置換されていてもよいカルバゾリルであり、そして、nはそれぞれ独立して0～3の整数である。また、「置換されていてもよい」または「置換されている」場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルなどがあげられる。

20

【0491】

上記一般式（ETM-1）で表される化合物の中でも、下記一般式（ETM-1-1）で表される化合物や下記一般式（ETM-1-2）で表される化合物が好ましい。

【化304】



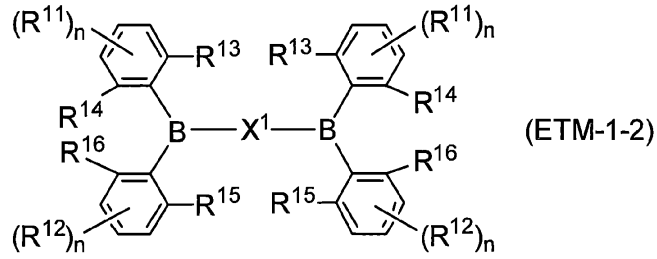
30

式（ETM-1-1）中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、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、置換されていてもよいシクロアルキル、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、シクロアルキル、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。また、「置換されていてもよい」または「置換されている」場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルなどがあげられる。

40

50

【化 3 0 5】



10

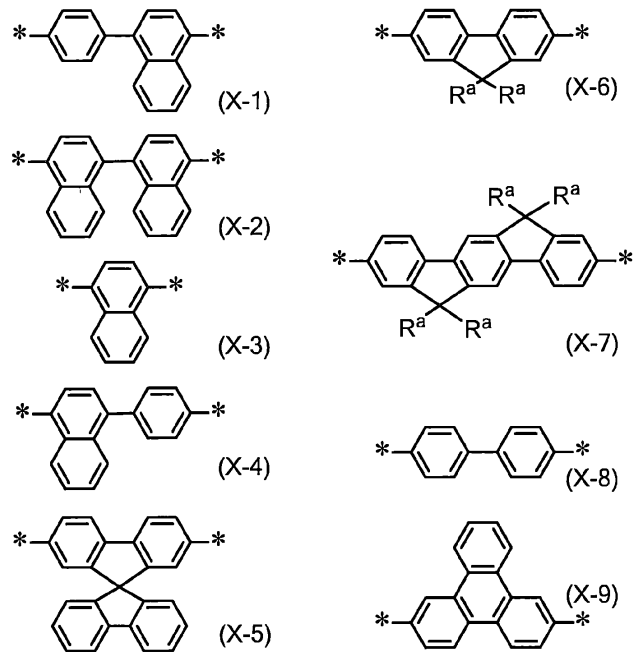
式 (E T M - 1 - 2) 中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されているシリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシクロアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数 20 以下のアリーレンであり、そして、 n はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数である。また、「置換されていてもよい」または「置換されている」場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルなどがあげられる。

【 0 4 9 2】

X^1 の具体的な例としては、下記式 (X - 1) ~ 式 (X - 9) のいずれかで表される 2 価の基があげられる。各構造式中の * は結合位置を表す。

20

【化 3 0 6】



30

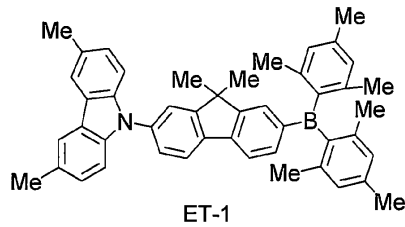
(各式中、 R^a は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基または置換されていてもよいフェニル基である。)

【 0 4 9 3】

このボラン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

40

【化 3 0 7】



【 0 4 9 4】

10

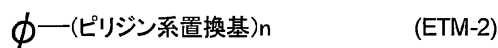
このボラン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【 0 4 9 5】

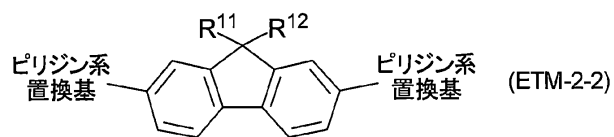
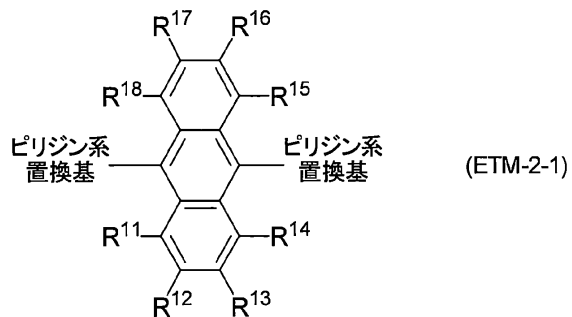
< ピリジン誘導体 >

ピリジン誘導体は、例えば下記式 (ETM-2) で表される化合物であり、好ましくは式 (ETM-2-1) または式 (ETM-2-2) で表される化合物である。

【化 3 0 8】



20



30

【 0 4 9 6】

は、 n 価のアリール環 (好ましくは n 価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環またはトリフェニレン環) であり、 n は 1 ~ 4 の整数である。

【 0 4 9 7】

上記式 (ETM-2-1) において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル (好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルキル)、シクロアルキル (好ましくは炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル) またはアリール (好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール) である。

40

【 0 4 9 8】

上記式 (ETM-2-2) において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル (好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルキル)、シクロアルキル (好ましくは炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル) またはアリール (好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール) であり、 R^{11} および R^{12} は結合して環を形成していてもよい。

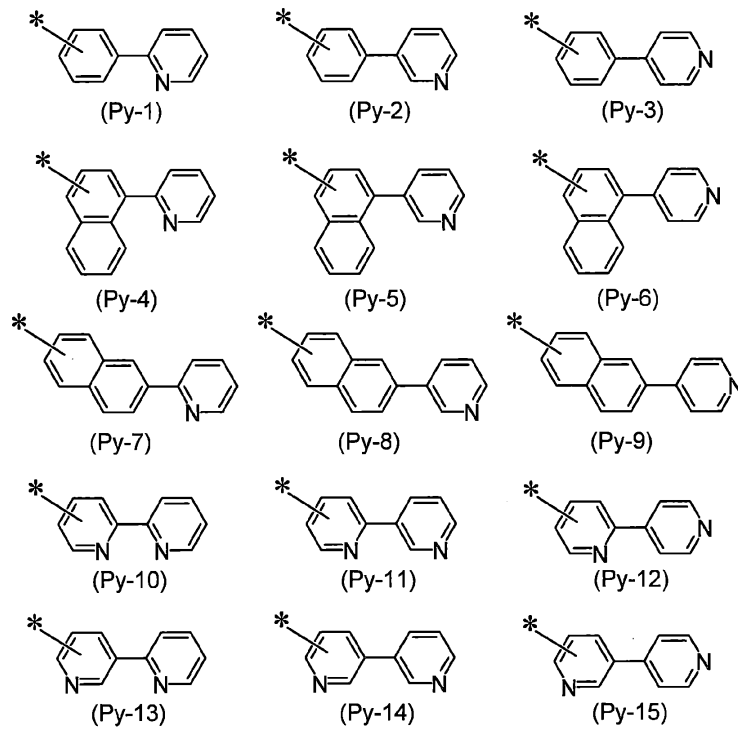
【 0 4 9 9】

各式において、「ピリジン系置換基」は、下記式 (Py-1) ~ 式 (Py-15) のいずれかであり、ピリジン系置換基はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキルまたは炭素

50

数 5 ~ 1 0 のシクロアルキルで置換されていてもよい。また、ピリジン系置換基はフェニレン基やナフチレン基を介して各式における、アントラセン環またはフルオレン環に結合していてもよい。各構造式中の * は結合位置を表す。

【化 3 0 9】



【 0 5 0 0】

ピリジン系置換基は、上記式 (Py - 1) ~ 式 (Py - 15) のいずれかであるが、これらの中でも、下記式 (Py - 21) ~ 式 (Py - 44) のいずれかであることが好ましい。各構造式中の * は結合位置を表す。

10

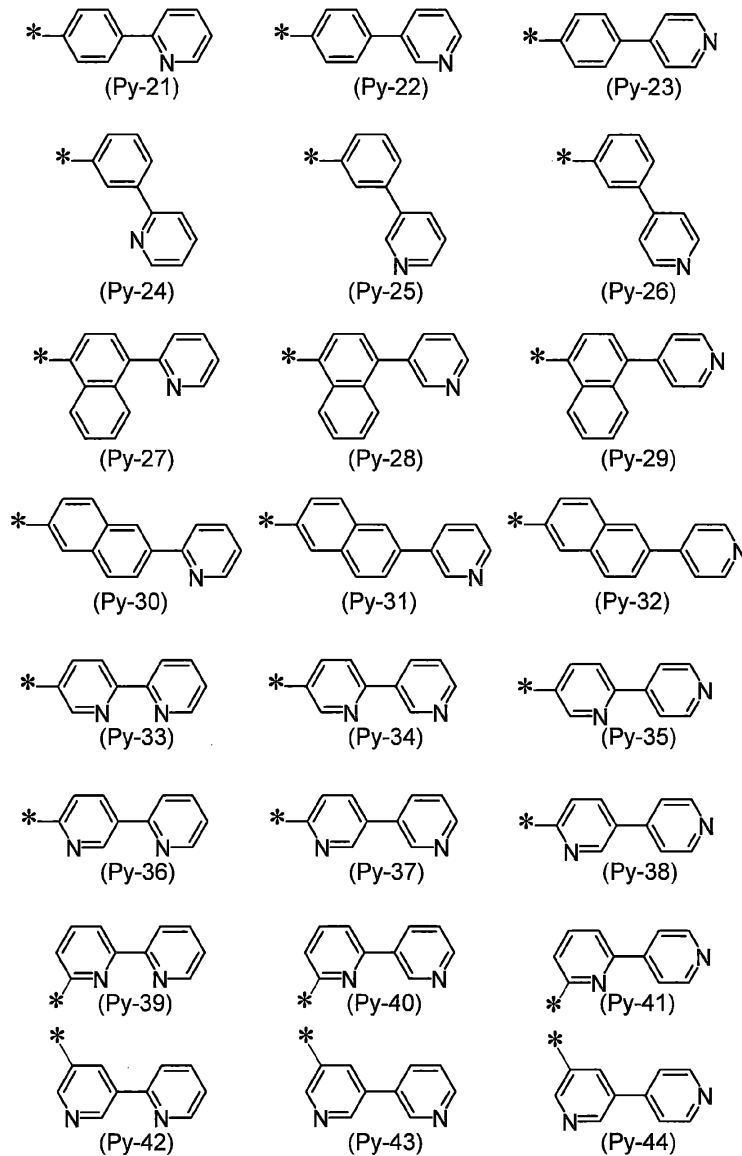
20

30

40

50

【化 3 1 0】



10

20

30

【0 5 0 1】

各ピリジン誘導体における少なくとも1つの水素が重水素で置換されていてもよく、また、上記式(E T M - 2 - 1)および式(E T M - 2 - 2)における2つの「ピリジン系置換基」のうちの一方はアリールで置き換えられていてもよい。

【0 5 0 2】

R¹¹ ~ R¹⁸における「アルキル」としては、直鎖および分岐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の分岐鎖アルキルがあげられる。好ましい「アルキル」は、炭素数1 ~ 18のアルキル(炭素数3 ~ 18の分岐鎖アルキル)である。より好ましい「アルキル」は、炭素数1 ~ 12のアルキル(炭素数3 ~ 12の分岐鎖アルキル)である。さらに好ましい「アルキル」は、炭素数1 ~ 6のアルキル(炭素数3 ~ 6の分岐鎖アルキル)である。特に好ましい「アルキル」は、炭素数1 ~ 4のアルキル(炭素数3 ~ 4の分岐鎖アルキル)である。

40

【0 5 0 3】

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(t - アミル)、n - ヘキシル、1 - メチルペンチル、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

50

- オクチル (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル)、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。

また、例えば、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 , 1 - ジエチルプロピル、1 , 1 - ジメチルブチル、1 - エチル - 1 - メチルブチル、1 , 1 , 4 - トリメチルペンチル、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピル、1 , 1 - ジメチルオクチル、1 , 1 - ジメチルペンチル、1 , 1 - ジメチルヘプチル、1 , 1 , 5 - トリメチルヘキシル、1 - エチル - 1 - メチルヘキシル、1 - エチル - 1 , 3 - ジメチルブチル、1 , 1 , 2 , 2 - テトラメチルプロピル、1 - ブチル - 1 - メチルペンチル、1 , 1 - ジエチルブチル、1 - エチル - 1 - メチルペンチル、1 , 1 , 3 - トリメチルブチル、1 - プロピル - 1 - メチルペンチル、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 , 2 , 2 - トリメチルプロピル、1 - プロピル - 1 - メチルブチル、1 , 1 - ジメチルヘキシルなどもあげられる。

【 0 5 0 4 】

ピリジン系置換基に置換する炭素数 1 ~ 4 のアルキルとしては、上記アルキルの説明を引用することができる。

【 0 5 0 5 】

$R^{11} \sim R^{18}$ における「シクロアルキル」としては、例えば、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキルがあげられる。好ましい「シクロアルキル」は、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキルである。より好ましい「シクロアルキル」は、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキルである。さらに好ましい「シクロアルキル」は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキルである。

具体的な「シクロアルキル」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、シクロヘプチル、メチルシクロヘキシル、シクロオクチルまたはジメチルシクロヘキシルなどがあげられる。

【 0 5 0 6 】

$R^{11} \sim R^{18}$ における「アリール」としては、好ましいアリールは炭素数 6 ~ 30 のアリールであり、より好ましいアリールは炭素数 6 ~ 18 のアリールであり、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリールであり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリールである。

【 0 5 0 7 】

具体的な「炭素数 6 ~ 30 のアリール」としては、単環系アリールであるフェニル、縮合二環系アリールである (1 - , 2 -) ナフチル、縮合三環系アリールである、アセナフチレン - (1 - , 3 - , 4 - , 5 -) イル、フルオレン - (1 - , 2 - , 3 - , 4 - , 9 -) イル、フェナレン - (1 - , 2 -) イル、(1 - , 2 - , 3 - , 4 - , 9 -) フェナントリル、縮合四環系アリールであるトリフェニレン - (1 - , 2 -) イル、ピレン - (1 - , 2 - , 4 -) イル、ナфтаセン - (1 - , 2 - , 5 -) イル、縮合五環系アリールであるペリレン - (1 - , 2 - , 3 -) イル、ペンタセン - (1 - , 2 - , 5 - , 6 -) イルなどがあげられる。

【 0 5 0 8 】

好ましい「炭素数 6 ~ 30 のアリール」は、フェニル、ナフチル、フェナントリル、クリセニルまたはトリフェニレニルなどがあげられ、さらに好ましくはフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチルまたはフェナントリルがあげられ、特に好ましくはフェニル、1 - ナフチルまたは 2 - ナフチルがあげられる。

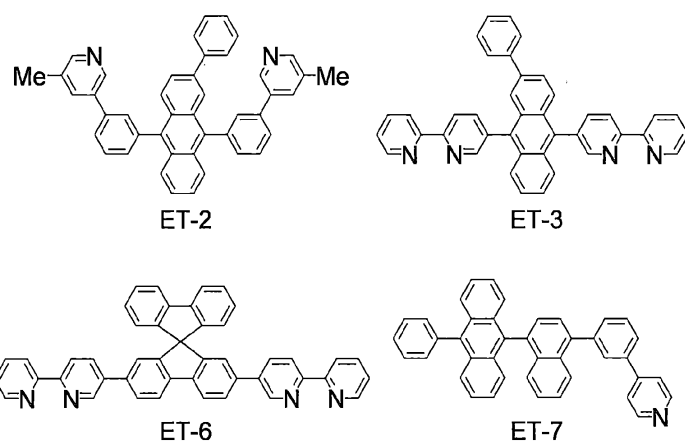
【 0 5 0 9 】

上記式 (E T M - 2 - 2) における R^{11} および R^{12} は結合して環を形成していてもよく、この結果、フルオレン骨格の 5 員環には、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、フルオレンまたはインデンなどがスピロ結合していてもよい。

【 0 5 1 0 】

このピリジン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化 3 1 1】



10

【 0 5 1 1】

このピリジン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

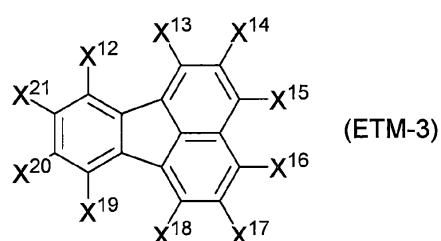
【 0 5 1 2】

<フルオランテン誘導体>

20

フルオランテン誘導体は、例えば下記一般式（ETM-3）で表される化合物であり、詳細には国際公開第2010/134352号公報に開示されている。

【化 3 1 2】



30

【 0 5 1 3】

上記式（ETM-3）中、 $X^{12} \sim X^{21}$ は水素、ハロゲン、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル、直鎖、分岐もしくは環状のアルコキシ、置換もしくは無置換のアリール、または置換もしくは無置換のヘテロアリールを表す。ここで、置換されている場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルなどがあげられる。

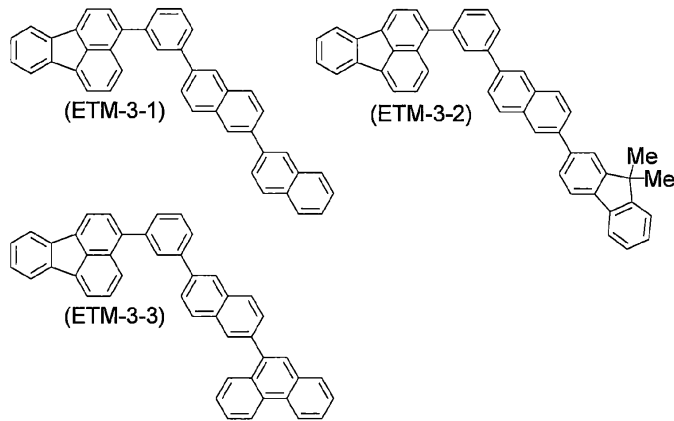
【 0 5 1 4】

このフルオランテン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

40

50

【化 3 1 3】



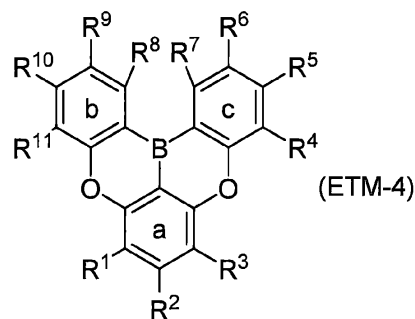
10

【 0 5 1 5】

< B O 系誘導体 >

B O 系誘導体は、例えば下記式 (E T M - 4) で表される多環芳香族化合物、または下記式 (E T M - 4) 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 3 1 4】



20

30

【 0 5 1 6】

$R^1 \sim R^{11}$ 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、シクロアルキル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよい。

【 0 5 1 7】

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、シクロアルキル、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、アルキルまたはシクロアルキルで置換されていてもよい。

40

【 0 5 1 8】

また、式 (E T M - 4) 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 5 1 9】

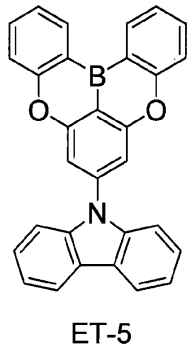
式 (E T M - 4) における置換基や環形成の形態の説明については、上記一般式 (1) または式 (2) で表される多環芳香族化合物の説明を引用することができる。

【 0 5 2 0】

この B O 系誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

50

【化 3 1 5】



10

【0 5 2 1】

このB O系誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

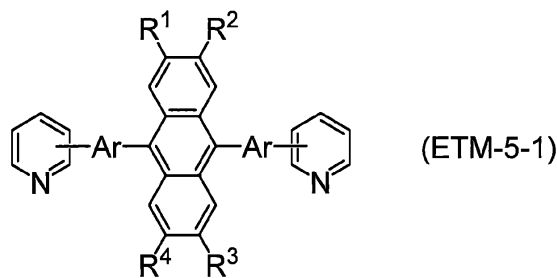
【0 5 2 2】

<アントラセン誘導体>

アントラセン誘導体の一つは、例えば下記式（ETM-5-1）で表される化合物である。

【化 3 1 6】

20



30

【0 5 2 3】

Arは、それぞれ独立して、2価のベンゼンまたはナフタレンであり、R¹～R⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～6のアルキル、炭素数3から6のシクロアルキルまたは炭素数6～20のアリールである。

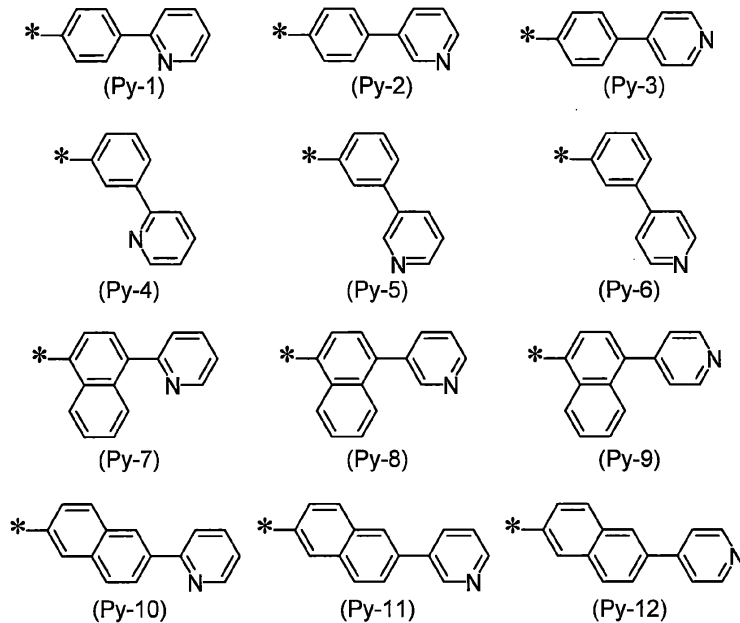
【0 5 2 4】

Arは、それぞれ独立して、2価のベンゼンまたはナフタレンから適宜選択することができ、2つのArが異なっても同じであってもよいが、アントラセン誘導体の合成の容易さの観点からは同じであることが好ましい。Arはピリジンと結合して、「Arおよびピリジンからなる部位」を形成しており、この部位は例えば下記式（Py-1）～式（Py-12）のいずれかで表される基としてアントラセンに結合している。各構造式中の*は結合位置を表す。

40

50

【化 3 1 7】



10

【 0 5 2 5 】

これらの基の中でも、上記式 (Py-1) ~ 式 (Py-9) のいずれかで表される基が好ましく、上記式 (Py-1) ~ 式 (Py-6) のいずれかで表される基がより好ましい。アントラセンに結合する2つの「Arおよびピリジンからなる部位」は、その構造が同じであっても異なってもよいが、アントラセン誘導体の合成の容易さの観点からは同じ構造であることが好ましい。ただし、素子特性の観点からは、2つの「Arおよびピリジンからなる部位」の構造が同じであっても異なっても好ましい。

【 0 5 2 6 】

R¹ ~ R⁴ における炭素数 1 ~ 6 のアルキルについては直鎖および分岐鎖のいずれでもよい。すなわち、炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキルまたは炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖アルキルである。より好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル (炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖アルキル) である。具体例としては、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 (t-アミル)、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、または2-エチルブチルなどがあげられ、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、またはt-ブチルが好ましく、メチル、エチル、またはt-ブチルがより好ましい。

30

【 0 5 2 7 】

R¹ ~ R⁴ における炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキルの具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、シクロヘプチル、メチルシクロヘキシル、シクロオクチルまたはジメチルシクロヘキシルなどがあげられる。

40

【 0 5 2 8 】

R¹ ~ R⁴ における炭素数 6 ~ 20 のアリールについては、炭素数 6 ~ 16 のアリールが好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリールがより好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリールが特に好ましい。

【 0 5 2 9 】

「炭素数 6 ~ 20 のアリール」の具体例としては、単環系アリールであるフェニル、(o-, m-, p-)トリル、(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-)キシリル、メシチル(2,4,6-トリメチルフェニル)、(o-, m-, p-

50

クメニル、二環系アリールである(2-, 3-, 4-)ビフェニリル、縮合二環系アリールである(1-, 2-)ナフチル、三環系アリールであるテルフェニリル(m-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-4'-イル、m-テルフェニル-5'-イル、o-テルフェニル-3'-イル、o-テルフェニル-4'-イル、p-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-2-イル、m-テルフェニル-3-イル、m-テルフェニル-4-イル、o-テルフェニル-2-イル、o-テルフェニル-3-イル、o-テルフェニル-4-イル、p-テルフェニル-2-イル、p-テルフェニル-3-イル、p-テルフェニル-4-イル)、縮合三環系アリールである、アントラセン-(1-, 2-, 9-)イル、アセナフチレン-(1-, 3-, 4-, 5-)イル、フルオレン-(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)イル、フェナレン-(1-, 2-)イル、(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)フェナントリル、縮合四環系アリールであるトリフェニレン-(1-, 2-)イル、ピレン-(1-, 2-, 4-)イル、テトラセン-(1-, 2-, 5-)イル、縮合五環系アリールであるペリレン-(1-, 2-, 3-)イルなどがあげられる。

10

【0530】

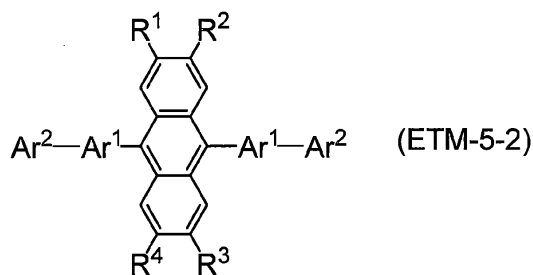
好ましい「炭素数6~20のアリール」は、フェニル、ビフェニリル、テルフェニリルまたはナフチルであり、より好ましくは、フェニル、ビフェニリル、1-ナフチル、2-ナフチルまたはm-テルフェニル-5'-イルであり、さらに好ましくは、フェニル、ビフェニリル、1-ナフチルまたは2-ナフチルであり、最も好ましくはフェニルである。

【0531】

アントラセン誘導体の一つは、例えば下記式(ETM-5-2)で表される化合物である。

20

【化318】



30

【0532】

Ar¹は、それぞれ独立して、単結合、2価のベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、またはフェナレンである。

【0533】

Ar²は、それぞれ独立して、炭素数6~20のアリールであり、上記式(ETM-5-1)における「炭素数6~20のアリール」と同じ説明を引用することができる。炭素数6~16のアリールが好ましく、炭素数6~12のアリールがより好ましく、炭素数6~10のアリールが特に好ましい。具体例としては、フェニル、ビフェニリル、ナフチル、テルフェニリル、アントラセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、テトラセニル、ペリレニルなどがあげられる。

40

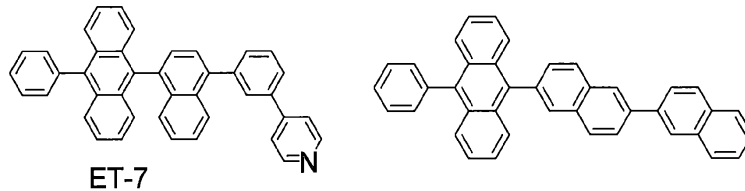
【0534】

R¹~R⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素数1~6のアルキル、炭素数3から6のシクロアルキルまたは炭素数6~20のアリールであり、上記式(ETM-5-1)における説明を引用することができる。

【0535】

これらのアントラセン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化 3 1 9】



【 0 5 3 6 】

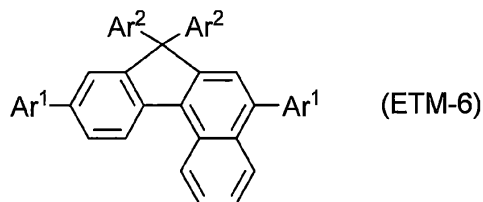
これらのアントラセン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【 0 5 3 7 】

<ベンゾフルオレン誘導体>

ベンゾフルオレン誘導体は、例えば下記式 (E T M - 6) で表される化合物である。

【化 3 2 0】



【 0 5 3 8 】

Ar^1 は、それぞれ独立して、炭素数 6 ~ 20 のアリールであり、上記式 (E T M - 5 - 1) における「炭素数 6 ~ 20 のアリール」と同じ説明を引用することができる。炭素数 6 ~ 16 のアリールが好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリールがより好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリールが特に好ましい。具体例としては、フェニル、ビフェニリル、ナフチル、テルフェニリル、アントラセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、テトラセニル、ペリレニルなどがあげられる。

【 0 5 3 9 】

Ar^2 は、それぞれ独立して、水素、アルキル (好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルキル)、シクロアルキル (好ましくは炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル) またはアリール (好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール) であり、2つの Ar^2 は結合して環を形成していてもよい。

【 0 5 4 0 】

Ar^2 における「アルキル」としては、直鎖および分岐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 の分岐鎖アルキルがあげられる。好ましい「アルキル」は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル (炭素数 3 ~ 18 の分岐鎖アルキル) である。より好ましい「アルキル」は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル (炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖アルキル) である。さらに好ましい「アルキル」は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル (炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖アルキル) である。特に好ましい「アルキル」は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル (炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖アルキル) である。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 (t - アミル)、n - ヘキシル、1 - メチルペンチル、3, 3 - ジメチルブチル、2 - エチルブチル、n - ヘプチル、1 - メチルヘキシルなどがあげられる。

【 0 5 4 1 】

Ar²における「シクロアルキル」としては、例えば、炭素数3～12のシクロアルキルがあげられる。好ましい「シクロアルキル」は、炭素数3～10のシクロアルキルである。より好ましい「シクロアルキル」は、炭素数3～8のシクロアルキルである。さらに好ましい「シクロアルキル」は、炭素数3～6のシクロアルキルである。具体的な「シクロアルキル」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、シクロヘプチル、メチルシクロヘキシル、シクロオクチルまたはジメチルシクロヘキシルなどがあげられる。

【0542】

Ar²における「アリール」としては、好ましいアリールは炭素数6～30のアリールであり、より好ましいアリールは炭素数6～18のアリールであり、さらに好ましくは炭素数6～14のアリールであり、特に好ましくは炭素数6～12のアリールである。

10

【0543】

具体的な「炭素数6～30のアリール」としては、フェニル、ナフチル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ナフタセニル、ペリレニル、ペンタセニルなどがあげられる。

【0544】

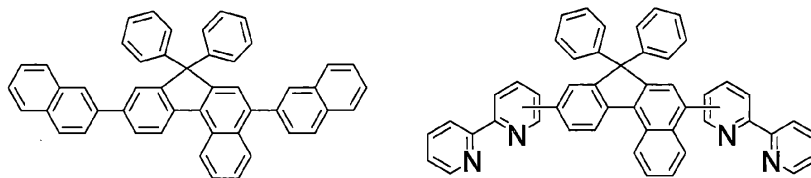
2つのAr²は結合して環を形成していてもよく、この結果、フルオレン骨格の5員環には、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、フルオレンまたはインデンなどがスピロ結合していてもよい。

【0545】

このベンゾフルオレン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

20

【化321】



【0546】

このベンゾフルオレン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

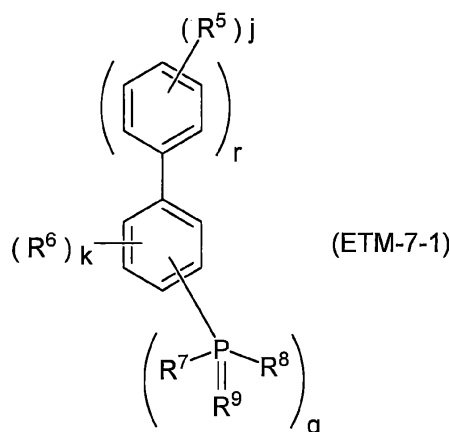
30

【0547】

<ホスフィンオキサイド誘導体>

ホスフィンオキサイド誘導体は、例えば下記式(ETM-7-1)で表される化合物である。詳細は国際公開第2013/079217号公報にも記載されている。

【化322】



40

50

R⁵は、置換または無置換の、炭素数1～20のアルキル、炭素数3～16のシクロアルキル、炭素数6～20のアリールまたは炭素数5～20のヘテロアリールであり、

R⁶は、CN、置換または無置換の、炭素数1～20のアルキル、炭素数3～16のシクロアルキル、炭素数1～20のヘテロアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数5～20のヘテロアリール、炭素数1～20のアルコキシまたは炭素数6～20のアリールオキシであり、

R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、置換または無置換の、炭素数6～20のアリールまたは炭素数5～20のヘテロアリールであり、

R⁹は酸素または硫黄であり、

jは0または1であり、kは0または1であり、rは0～4の整数であり、qは1～3の整数である。

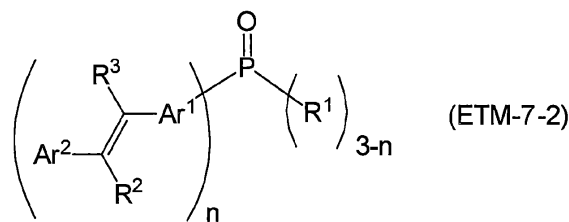
10

ここで、置換されている場合の置換基としては、アリール、ヘテロアリール、アルキルまたはシクロアルキルなどがあげられる。

【0548】

ホスフィンオキサイド誘導体は、例えば下記式(ETM-7-2)で表される化合物でもよい。

【化323】



20

【0549】

R¹～R³は、同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、および隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。

30

【0550】

Ar¹は、同じでも異なってもよく、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。Ar²は、同じでも異なってもよく、アリール基またはヘテロアリール基である。ただし、Ar¹およびAr²のうち少なくとも一方は置換基を有しているか、または隣接置換基との間に縮合環を形成している。nは0～3の整数であり、nが0のとき不飽和構造部分は存在せず、nが3のときR¹は存在しない。

【0551】

これらの置換基の内、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。置換されている場合の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、複素環基等をあげることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常、1～20の範囲である。

40

【0552】

また、シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、3～20の範囲である。

50

【 0 5 5 3 】

また、アラルキル基とは、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていていてもかまわない。脂肪族部分の炭素数は特に限定されないが、通常、1 ~ 20 の範囲である。

【 0 5 5 4 】

また、アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていていてもかまわない。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 ~ 20 の範囲である。

【 0 5 5 5 】

また、シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていていてもかまわない。

【 0 5 5 6 】

また、アルキニル基とは、例えば、アセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていていてもかまわない。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 ~ 20 の範囲である。

【 0 5 5 7 】

また、アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていていてもかまわない。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1 ~ 20 の範囲である。

【 0 5 5 8 】

また、アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換された基である。

【 0 5 5 9 】

また、シクロアルキルチオ基とは、シクロアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換された基である。

【 0 5 6 0 】

また、アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていていてもかまわない。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 ~ 40 の範囲である。

【 0 5 6 1 】

また、アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換された基である。

【 0 5 6 2 】

また、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、無置換でも置換されていていてもかまわない。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 ~ 40 の範囲である。

【 0 5 6 3 】

また、複素環基とは、例えば、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていていてもかまわない。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 ~ 30 の範囲である。

【 0 5 6 4 】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

【 0 5 6 5 】

アルデヒド基、カルボニル基、アミノ基には、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換された基も含むことができる。

【 0 5 6 6 】

10

20

30

40

50

また、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。

【0567】

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3～20の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1～6である。

【0568】

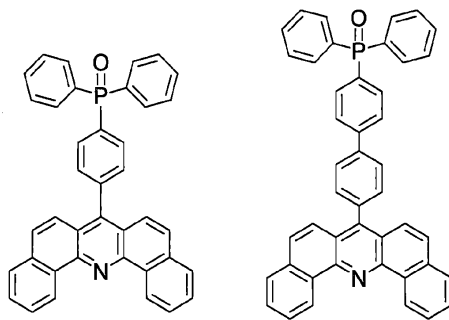
隣接置換基との間に形成される縮合環とは、例えば、 Ar^1 と R^2 、 Ar^1 と R^3 、 Ar^2 と R^2 、 Ar^2 と R^3 、 R^2 と R^3 、 Ar^1 と Ar^2 等の間で形成された共役または非共役の縮合環である。ここで、 n が1の場合、2つの R^1 同士で共役または非共役の縮合環を形成してもよい。これら縮合環は、環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

10

【0569】

このホスフィンオキサイド誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化324】



20

【0570】

このホスフィンオキサイド誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

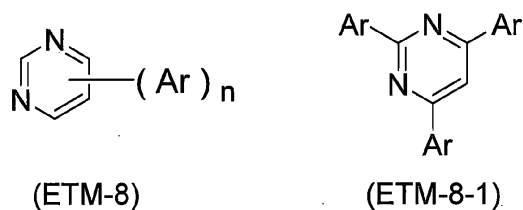
【0571】

<ピリミジン誘導体>

30

ピリミジン誘導体は、例えば下記式(ETM-8)で表される化合物であり、好ましくは下記式(ETM-8-1)で表される化合物である。詳細は国際公開第2011/021689号公報にも記載されている。

【化325】



40

【0572】

Ar は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアリール、または置換されていてもよいヘテロアリールである。 n は1～4の整数であり、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは2または3である。

【0573】

「置換されていてもよいアリール」の「アリール」としては、例えば、炭素数6～30のアリールがあげられ、好ましくは炭素数6～24のアリール、より好ましくは炭素数6

50

～ 20 のアリール、さらに好ましくは炭素数 6 ～ 12 のアリールである。

【0574】

具体的な「アリール」としては、単環系アリールであるフェニル、二環系アリールである(2-, 3-, 4-)ピフェニリル、縮合二環系アリールである(1-, 2-)ナフチル、三環系アリールであるテルフェニリル(m-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-4'-イル、m-テルフェニル-5'-イル、o-テルフェニル-3'-イル、o-テルフェニル-4'-イル、p-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-2-イル、m-テルフェニル-3-イル、m-テルフェニル-4-イル、o-テルフェニル-2-イル、o-テルフェニル-3-イル、o-テルフェニル-4-イル、p-テルフェニル-2-イル、p-テルフェニル-3-イル、p-テルフェニル-4-イル)、縮合三環系アリールである、アセナフチレン-(1-, 3-, 4-, 5-)イル、フルオレン-(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)イル、フェナレン-(1-, 2-)イル、(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)フェナントリル、四環系アリールであるクアテルフェニリル(5'-フェニル-m-テルフェニル-2-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-3-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-4-イル、m-クアテルフェニリル)、縮合四環系アリールであるトリフェニレン-(1-, 2-)イル、ピレン-(1-, 2-, 4-)イル、ナフタセン-(1-, 2-, 5-)イル、縮合五環系アリールであるペリレン-(1-, 2-, 3-)イル、ペンタセン-(1-, 2-, 5-, 6-)イルなどがあげられる。

10

【0575】

「置換されていてもよいヘテロアリール」の「ヘテロアリール」としては、例えば、炭素数 2 ～ 30 のヘテロアリールがあげられ、炭素数 2 ～ 25 のヘテロアリールが好ましく、炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリールがより好ましく、炭素数 2 ～ 15 のヘテロアリールがさらに好ましく、炭素数 2 ～ 10 のヘテロアリールが特に好ましい。また、ヘテロアリールとしては、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。

20

【0576】

具体的なヘテロアリールとしては、例えば、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、イソインドリル、1H-インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサチイニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、フェナザシリニル、インドリジニル、フラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ナフトベンゾフラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、イソベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、ナフトベンゾチオフェニル、ベンゾホスホールル、ジベンゾホスホールル、ベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、ジベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、フラザニル、チアントレニル、インドロカルバゾリル、ベンゾインドロカルバゾリルおよびベンゾベンゾインドロカルバゾリルなどがあげられる。

30

40

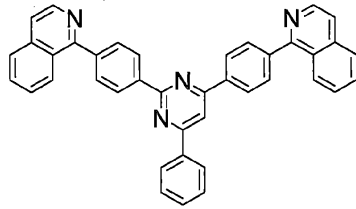
【0577】

また、上記アリールおよびヘテロアリールは置換されていてもよく、それぞれ例えば上記アリールやヘテロアリールで置換されていてもよい。

【0578】

このピリミジン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化 3 2 6】



【 0 5 7 9 】

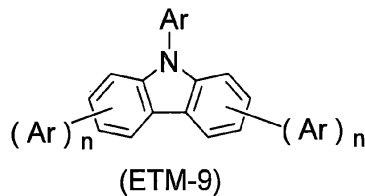
このピリミジン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【 0 5 8 0 】

<カルバゾール誘導体>

カルバゾール誘導体は、例えば下記式 (ETM-9) で表される化合物、またはそれが単結合などで複数結合した多量体である。詳細は米国公開公報2014/0197386号公報に記載されている。

【化 3 2 7】



【 0 5 8 1 】

Ar は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアリール、または置換されていてもよいヘテロアリールである。n は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは0 ~ 3 の整数であり、より好ましくは0 または 1 である。

【 0 5 8 2 】

「置換されていてもよいアリール」の「アリール」としては、例えば、炭素数 6 ~ 30 のアリールがあげられ、好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリール、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリール、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリールである。

【 0 5 8 3 】

具体的な「アリール」としては、単環系アリールであるフェニル、二環系アリールである (2 - , 3 - , 4 -) ピフェニリル、縮合二環系アリールである (1 - , 2 -) ナフチル、三環系アリールであるテルフェニリル (m - テルフェニル - 2' - イル、m - テルフェニル - 4' - イル、m - テルフェニル - 5' - イル、o - テルフェニル - 3' - イル、o - テルフェニル - 4' - イル、p - テルフェニル - 2' - イル、m - テルフェニル - 2 - イル、m - テルフェニル - 3 - イル、m - テルフェニル - 4 - イル、o - テルフェニル - 2 - イル、o - テルフェニル - 3 - イル、o - テルフェニル - 4 - イル、p - テルフェニル - 2 - イル、p - テルフェニル - 3 - イル、p - テルフェニル - 4 - イル)、縮合三環系アリールである、アセナフチレン - (1 - , 3 - , 4 - , 5 -) イル、フルオレン - (1 - , 2 - , 3 - , 4 - , 9 -) イル、フェナレン - (1 - , 2 -) イル、(1 - , 2 - , 3 - , 4 - , 9 -) フェナントリル、四環系アリールであるクアテルフェニリル (5' - フェニル - m - テルフェニル - 2 - イル、5' - フェニル - m - テルフェニル - 3 - イル、5' - フェニル - m - テルフェニル - 4 - イル、m - クアテルフェニリル)、縮合四環系アリールであるトリフェニレン - (1 - , 2 -) イル、ピレン - (1 - , 2 - , 4 -) イル、ナフタセン - (1 - , 2 - , 5 -) イル、縮合五環系アリールであるペリレン - (1 - , 2 - , 3 -) イル、ペンタセン - (1 - , 2 - , 5 - , 6 -) イルなどがあげられる。

【 0 5 8 4 】

10

20

30

40

50

「置換されていてもよいヘテロアリール」の「ヘテロアリール」としては、例えば、炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールがあげられ、炭素数 2 ~ 25 のヘテロアリールが好ましく、炭素数 2 ~ 20 のヘテロアリールがより好ましく、炭素数 2 ~ 15 のヘテロアリールがさらに好ましく、炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリールが特に好ましい。また、ヘテロアリールとしては、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。

【0585】

具体的なヘテロアリールとしては、例えば、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、イソインドリル、1H-インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサチイニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、フェナザシリニル、インドリジニル、フラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ナフトベンゾフラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、イソベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、ナフトベンゾチオフェニル、ベンゾホスホールル、ジベンゾホスホールル、ベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、ジベンゾホスホールオキシド環の 1 価の基、フラザニル、チアントレニル、インドロカルバゾリル、ベンゾインドロカルバゾリルおよびベンゾベンゾインドロカルバゾリルなどがあげられる。

【0586】

また、上記アリールおよびヘテロアリールは置換されていてもよく、それぞれ例えば上記アリールやヘテロアリールで置換されていてもよい。

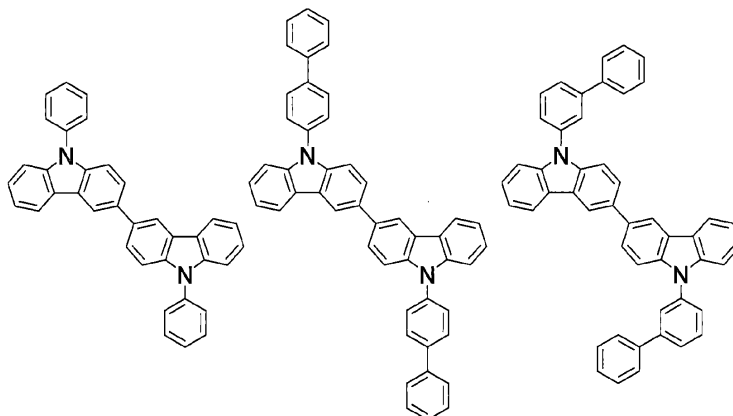
【0587】

カルバゾール誘導体は、上記式 (ETM-9) で表される化合物が単結合などで複数結合した多量体であってもよい。この場合、単結合以外に、アリール環 (好ましくは多価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環またはトリフェニレン環) で結合されていてもよい。

【0588】

このカルバゾール誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化328】



【0589】

このカルバゾール誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

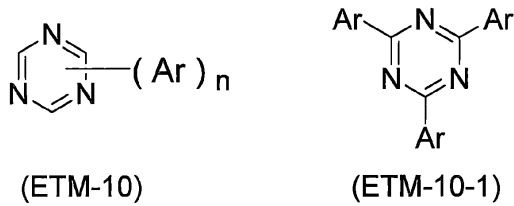
【0590】

<トリアジン誘導体>

トリアジン誘導体は、例えば下記式 (ETM-10) で表される化合物であり、好まし

くは下記式 (ETM-10-1) で表される化合物である。詳細は米国公開公報 2011/0156013 号公報に記載されている。

【化 3 2 9】



10

【0591】

Ar は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアリール、または置換されていてもよいヘテロアリールである。n は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 2 または 3 である。

【0592】

「置換されていてもよいアリール」の「アリール」としては、例えば、炭素数 6 ~ 30 のアリールがあげられ、好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリール、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリール、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリールである。

【0593】

具体的な「アリール」としては、単環系アリールであるフェニル、二環系アリールである (2-, 3-, 4-) ビフェニリル、縮合二環系アリールである (1-, 2-) ナフチル、三環系アリールであるテルフェニリル (m-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-4'-イル、m-テルフェニル-5'-イル、o-テルフェニル-3'-イル、o-テルフェニル-4'-イル、p-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-2-イル、m-テルフェニル-3-イル、m-テルフェニル-4-イル、o-テルフェニル-2-イル、o-テルフェニル-3-イル、o-テルフェニル-4-イル、p-テルフェニル-2-イル、p-テルフェニル-3-イル、p-テルフェニル-4-イル)、縮合三環系アリールである、アセナフチレン- (1-, 3-, 4-, 5-) イル、フルオレン- (1-, 2-, 3-, 4-, 9-) イル、フェナレン- (1-, 2-) イル、(1-, 2-, 3-, 4-, 9-) フェナントリル、四環系アリールであるクアテルフェニリル (5'-フェニル-m-テルフェニル-2-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-3-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-4-イル、m-クアテルフェニリル)、縮合四環系アリールであるトリフェニレン- (1-, 2-) イル、ピレン- (1-, 2-, 4-) イル、ナフタセン- (1-, 2-, 5-) イル、縮合五環系アリールであるペリレン- (1-, 2-, 3-) イル、ペンタセン- (1-, 2-, 5-, 6-) イルなどがあげられる。

20

30

【0594】

「置換されていてもよいヘテロアリール」の「ヘテロアリール」としては、例えば、炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールがあげられ、炭素数 2 ~ 25 のヘテロアリールが好ましく、炭素数 2 ~ 20 のヘテロアリールがより好ましく、炭素数 2 ~ 15 のヘテロアリールがさらに好ましく、炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリールが特に好ましい。また、ヘテロアリールとしては、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。

40

【0595】

具体的なヘテロアリールとしては、例えば、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、イソインドリル、1H-インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサチイニル

50

、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、フェナザシリニル、インドリジニル、フラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ナフトベンゾフラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、イソベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、ナフトベンゾチオフェニル、ベンゾホスホールル、ジベンゾホスホールル、ベンゾホスホールオキシド環の1価の基、ジベンゾホスホールオキシド環の1価の基、フラザニル、チアントレニル、インドロカルバゾリル、ベンゾインドロカルバゾリルおよびベンゾベンゾインドロカルバゾリルなどがあげられる。

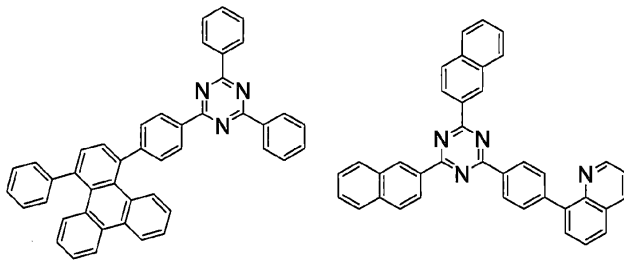
【0596】

また、上記アリールおよびヘテロアリールは置換されていてもよく、それぞれ例えば上記アリールやヘテロアリールで置換されていてもよい。

【0597】

このトリアジン誘導体の具体例としては、例えば以下の化合物があげられる。

【化330】



【0598】

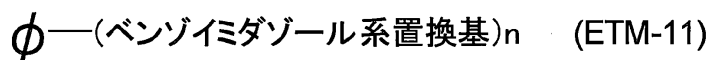
このトリアジン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【0599】

<ベンゾイミダゾール誘導体>

ベンゾイミダゾール誘導体は、例えば下記式(ETM-11)で表される化合物である。

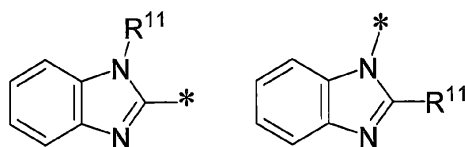
【化331】



【0600】

は、n価のアリール環(好ましくはn価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環またはトリフェニレン環)であり、nは1~4の整数であり、「ベンゾイミダゾール系置換基」は、上記式(ETM-2)、式(ETM-2-1)および式(ETM-2-2)における「ピリジン系置換基」の中のピリジル基がベンゾイミダゾール基に置き換わった置換基であり、ベンゾイミダゾール誘導体における少なくとも1つの水素は重水素で置換されていてもよい。下記構造式中の*は結合位置を表す。

【化332】



ベンゾイミダゾール基

【0601】

10

20

30

40

50

上記ベンゾイミダゾール基における R^{11} は、水素、炭素数 1 ~ 24 のアルキル、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキルまたは炭素数 6 ~ 30 のアリールであり、上記式 (ETM - 2 - 1) および式 (ETM - 2 - 2) における R^{11} の説明を引用することができる。

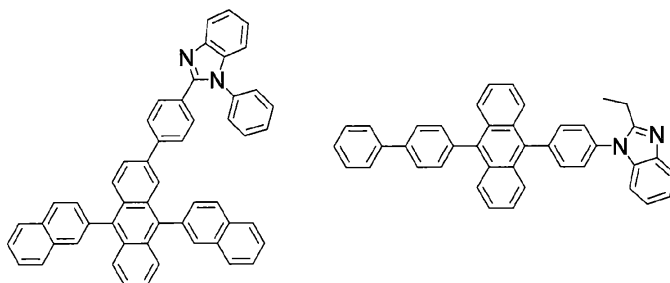
【0602】

は、さらに、アントラセン環またはフルオレン環であることが好ましく、この場合の構造は上記式 (ETM - 2 - 1) または式 (ETM - 2 - 2) での説明を引用することができる。各式中の $R^{11} \sim R^{18}$ は上記式 (ETM - 2 - 1) または式 (ETM - 2 - 2) での説明を引用することができる。また、上記式 (ETM - 2 - 1) または式 (ETM - 2 - 2) では2つのピリジン系置換基が結合した形態で説明されているが、これらをベンゾイミダゾール系置換基に置き換えるときには、両方のピリジン系置換基をベンゾイミダゾール系置換基で置き換えてもよい (すなわち $n = 2$)、いずれか1つのピリジン系置換基をベンゾイミダゾール系置換基で置き換えて他方のピリジン系置換基を $R^{11} \sim R^{18}$ で置き換えてもよい (すなわち $n = 1$)。さらに、例えば上記式 (ETM - 2 - 1) における $R^{11} \sim R^{18}$ の少なくとも1つをベンゾイミダゾール系置換基で置き換えて「ピリジン系置換基」を $R^{11} \sim R^{18}$ で置き換えてもよい。

【0603】

このベンゾイミダゾール誘導体の具体例としては、例えば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]イミダゾールなどがあげられる。

【化333】



【0604】

このベンゾイミダゾール誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【0605】

<フェナントロリン誘導体>

フェナントロリン誘導体は、例えば下記式 (ETM - 12) または式 (ETM - 12 - 1) で表される化合物である。詳細は国際公開2006/021982号公報に記載されている。

10

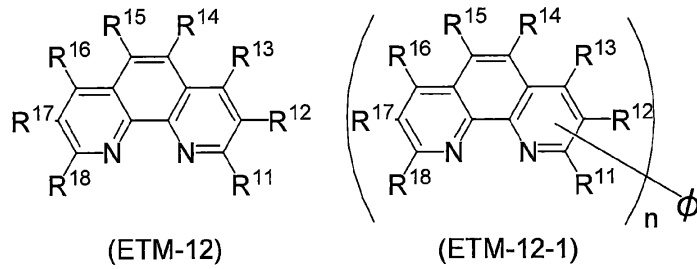
20

30

40

50

【化 3 3 4】



10

【 0 6 0 6】

は、 n 価のアリール環（好ましくは n 価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環またはトリフェニレン環）であり、 n は 1 ~ 4 の整数である。

【 0 6 0 7】

各式の $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル（好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルキル）、シクロアルキル（好ましくは炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル）またはアリール（好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール）である。また、上記式（ETM-12-1）においては $R^{11} \sim R^{18}$ のいずれかがアリール環であると結合する。

20

【 0 6 0 8】

各フェナントロリン誘導体における少なくとも 1 つの水素が重水素で置換されていてもよい。

【 0 6 0 9】

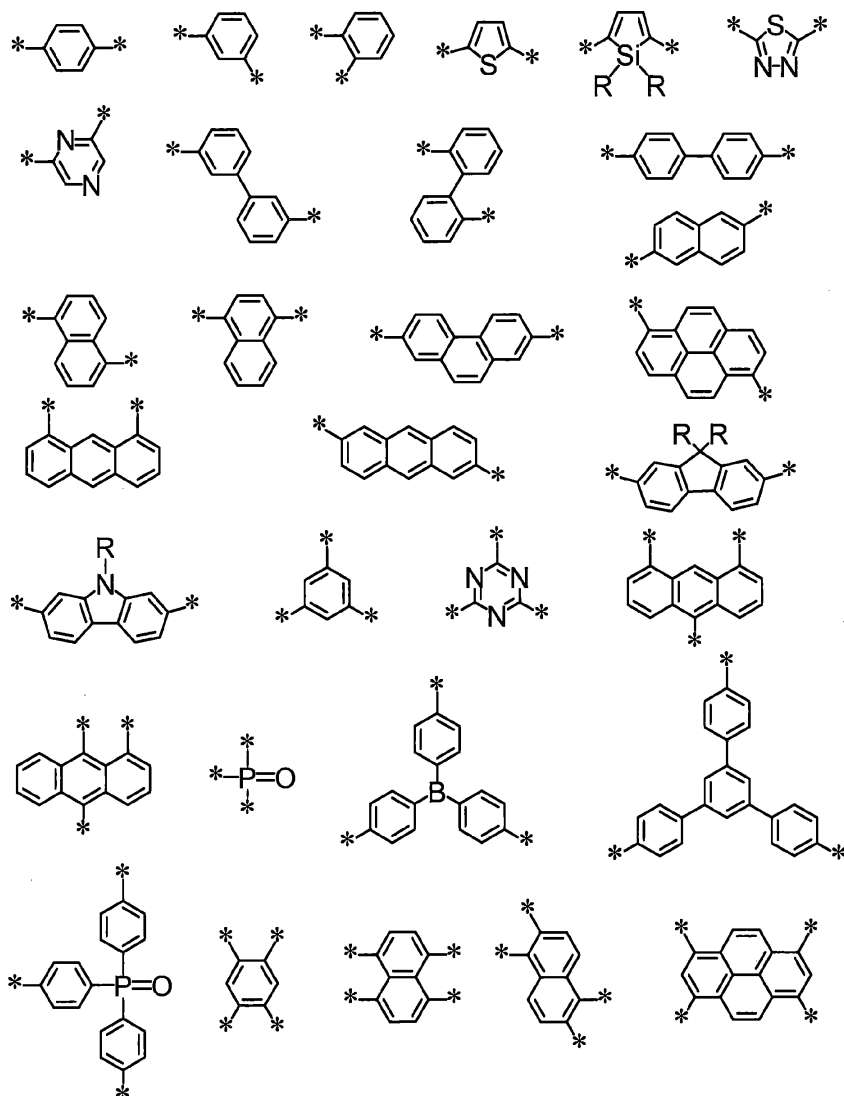
$R^{11} \sim R^{18}$ におけるアルキル、シクロアルキルおよびアリールとしては、上記式（ETM-2）における $R^{11} \sim R^{18}$ の説明を引用することができる。また、 ϕ は上記した例のほかに、例えば、以下の構造式があげられる。なお、下記構造式中の R は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ピフェニリルまたはテルフェニリルである。また、各構造式中の $*$ は結合位置を表す。

30

40

50

【化 3 3 5】



10

20

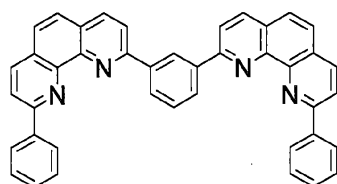
30

【 0 6 1 0 】

このフェナントロリン誘導体の具体例としては、例えば 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' - ジフルオロ - ビ(1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル)、バソクプロイン、1, 3 - ビス(2 - フェニル - 1, 10 - フェナントロリン - 9 - イル)ベンゼンや下記構造式で表される化合物などがあげられる。

40

【化 3 3 6】



【 0 6 1 1 】

50

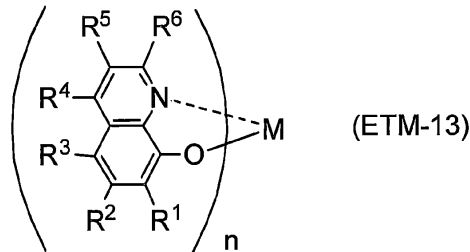
このフェナントロリン誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【0612】

<キノリノール系金属錯体>

キノリノール系金属錯体は、例えば下記一般式 (ETM-13) で表される化合物である。

【化337】



10

式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、アルキル、シクロアルキル、アラルキル、アルケニル、シアノ、アルコキシまたはアリールであり、 M は Li 、 Al 、 Ga 、 Be または Zn であり、 n は 1 ~ 3 の整数である。

【0613】

20

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) (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) (2 , 6 - ジ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 -

30

40

50

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) ペリリウムなどがあげられる。

10

【0614】

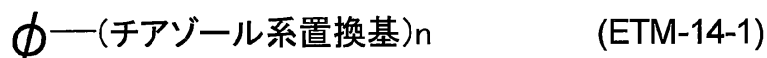
このキノリノール系金属錯体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

【0615】

<チアゾール誘導体およびベンゾチアゾール誘導体>

チアゾール誘導体は、例えば下記式(ETM-14-1)で表される化合物である。

【化338】



20

ベンゾチアゾール誘導体は、例えば下記式(ETM-14-2)で表される化合物である。

【化339】



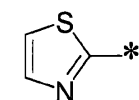
【0616】

30

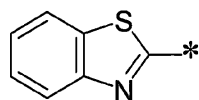
各式の ϕ は、 n 価のアリール環(好ましくは n 価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環またはトリフェニレン環)であり、 n は 1 ~ 4 の整数であり、「チアゾール系置換基」や「ベンゾチアゾール系置換基」は、上記式(ETM-2)、式(ETM-2-1)および式(ETM-2-2)における「ピリジン系置換基」の中のピリジル基が下記のチアゾール基やベンゾチアゾール基に置き換わった置換基であり、チアゾール誘導体およびベンゾチアゾール誘導体における少なくとも 1 つの水素が重水素で置換されていてもよい。下記構造式中の * は結合位置を表す。

【化340】

40



チアゾール基



ベンゾチアゾール基

【0617】

は、さらに、アントラセン環またはフルオレン環であることが好ましく、この場合の構造は上記式(ETM-2-1)または式(ETM-2-2)での説明を引用することができ、各式中の $R^{11} \sim R^{18}$ は上記式(ETM-2-1)または式(ETM-2-2)での説明を引用することができる。また、上記式(ETM-2-1)または式(ETM-2

50

- 2) では 2 つのピリジン系置換基が結合した形態で説明されているが、これらをチアゾール系置換基 (またはベンゾチアゾール系置換基) に置き換えるときには、両方のピリジン系置換基をチアゾール系置換基 (またはベンゾチアゾール系置換基) で置き換えてもよい (すなわち $n = 2$)、いずれか 1 つのピリジン系置換基をチアゾール系置換基 (またはベンゾチアゾール系置換基) で置き換えて他方のピリジン系置換基を $R^{11} \sim R^{18}$ で置き換えてもよい (すなわち $n = 1$)。さらに、例えば上記式 (E T M - 2 - 1) における $R^{11} \sim R^{18}$ の少なくとも 1 つをチアゾール系置換基 (またはベンゾチアゾール系置換基) で置き換えて「ピリジン系置換基」を $R^{11} \sim R^{18}$ で置き換えてもよい。

【 0 6 1 8 】

これらのチアゾール誘導体またはベンゾチアゾール誘導体は公知の原料と公知の合成方法を用いて製造することができる。

10

【 0 6 1 9 】

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物質であれば、様々な物質が用いられ、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、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。

【 0 6 2 0 】

20

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 $2.0 \sim 2.5 \text{ eV}$) または Ba (同 2.52 eV) などのアルカリ土類金属があげられ、仕事関数が 2.9 eV 以下の物質が特に好ましい。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 E L 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 E L 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

30

【 0 6 2 1 】

上述した電子輸注層用材料および電子輸送層用材料は、これらに反応性置換基が置換した反応性化合物をモノマーとして高分子化させた高分子化合物、もしくはその高分子架橋体、または、主鎖型高分子と前記反応性化合物とを反応させたペンダント型高分子化合物、もしくはそのペンダント型高分子架橋体としても、電子層用材料に用いることができる。この場合の反応性置換基としては、式 (1) で表される多環芳香族化合物での説明を引用できる。

40

このような高分子化合物および高分子架橋体の用途の詳細については後述する。

【 0 6 2 2 】

< 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。

【 0 6 2 3 】

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材料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

50

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、これらに限定されない。

【0624】

10

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、電子ビーム蒸着、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。

【0625】

< 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、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、シリコー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。

20

【0626】

< 有機電界発光素子の作製方法 >

有機EL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、スピン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 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 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。

30

【0627】

40

このようにして得られた有機EL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EL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。

【0628】

次に、有機EL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EL素子の作製法について説明する。

【0629】

50

< 蒸着法 >

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EL素子が得られる。なお、上述の有機EL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。

【0630】

< 湿式成膜法 >

湿式成膜法は、有機EL素子の各有機層を形成し得る低分子化合物を液状の有機層形成用組成物として準備し、これを用いることによって実施される。この低分子化合物を溶解する適当な有機溶媒がない場合には、当該低分子化合物に反応性置換基を置換させた反応性化合物として溶解性機能を有する他のモノマーや主鎖型高分子と共に高分子化させた高分子化合物などから有機層形成用組成物を準備してもよい。

【0631】

湿式成膜法は、一般的には、基板に有機層形成用組成物を塗布する塗布工程および塗布された有機層形成用組成物から溶媒を取り除く乾燥工程を経ることで塗膜を形成する。上記高分子化合物が架橋性置換基を有する場合（これを架橋性高分子化合物ともいう）には、この乾燥工程によりさらに架橋して高分子架橋体が形成される。塗布工程の違いにより、スピコート法を用いる方法をスピコート法、スリットコート法を用いる方法をスリットコート法、版を用いる方法をグラビア、オフセット、リバースオフセット、フレキソ印刷法、インクジェットプリンタを用いる方法をインクジェット法、霧状に吹付ける方法をスプレー法と呼ぶ。乾燥工程には、風乾、加熱、減圧乾燥などの方法がある。乾燥工程は1回のみ行なってもよく、異なる方法や条件を用いて複数回行なってもよい。また、例えば、減圧下での焼成のように、異なる方法を併用してもよい。

【0632】

湿式成膜法とは溶液を用いた成膜法であり、例えば、一部の印刷法（インクジェット法）、スピコート法またはキャスト法、コーティング法などである。湿式成膜法は真空蒸着法と異なり高価な真空蒸着装置を用いる必要が無く、大気圧下で成膜することができる。加えて、湿式成膜法は大面積化や連続生産が可能であり、製造コストの低減につながる。

【0633】

一方で、真空蒸着法と比較した場合には、湿式成膜法は積層化が難しい場合がある。湿式成膜法を用いて積層膜を作製する場合、上層の組成物による下層の溶解を防ぐ必要があり、溶解性を制御した組成物、下層の架橋および直交溶媒（Orthogonal solvent、互いに溶解し合わない溶媒）などが駆使される。しかしながら、それらの技術を用いても、全ての膜の塗布に湿式成膜法を用いるのは難しい場合がある。

【0634】

そこで、一般的には、幾つかの層だけを湿式成膜法を用い、残りを真空蒸着法で有機EL素子を作製するという方法が採用される。

【0635】

例えば、湿式成膜法を一部適用し有機EL素子を作製する手順を以下に示す。

（手順1）陽極の真空蒸着法による成膜

（手順2）正孔注入層用材料を含む正孔注入層形成用組成物の湿式成膜法による成膜

（手順3）正孔輸送層用材料を含む正孔輸送層形成用組成物の湿式成膜法による成膜

（手順4）ホスト材料とドーパント材料を含む発光層形成用組成物の湿式成膜法による成膜

（手順5）電子輸送層の真空蒸着法による成膜

（手順6）電子注入層の真空蒸着法による成膜

（手順7）陰極の真空蒸着法による成膜

この手順を経ることで、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

10

20

30

40

50

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EL素子が得られる。

もちろん、下層の発光層の溶解を防ぐ手段があったり、また上記手順とは逆に陰極側から成膜する手段などを用いることで、電子輸送層用材料や電子注入層用材料を含む層形成用組成物として準備して、それらを湿式成膜法により成膜できる。

【0636】

<その他の成膜法>

有機層形成用組成物の成膜化には、レーザー加熱描画法（LITI）を用いることができる。LITIとは基材に付着させた化合物をレーザーで加熱蒸着する方法で、基材へ塗布される材料に有機層形成用組成物を用いることができる。

【0637】

<任意の工程>

成膜の各工程の前後に、適切な処理工程、洗浄工程および乾燥工程を適宜入れてもよい。処理工程としては、例えば、露光処理、プラズマ表面処理、超音波処理、オゾン処理、適切な溶媒を用いた洗浄処理および加熱処理等が挙げられる。さらには、バンクを作製する一連の工程も挙げられる。

【0638】

バンクの作製にはフォトリソグラフィ技術を用いることができる。フォトリソグラフィの利用可能なバンク材としては、ポジ型レジスト材料およびネガ型レジスト材料を用いることができる。また、インクジェット法、グラビアオフセット印刷、リバースオフセット印刷、スクリーン印刷などのパターン可能な印刷法も用いることができる。その際には永久レジスト材料を用いることもできる。

【0639】

バンクに用いられる材料としては、多糖類およびその誘導体、ヒドロキシルを有するエチレン性モノマーの単独重合体および共重合体、生体高分子化合物、ポリアクリロイル化合物、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ポリフェニルエーテル、ポリウレタン、エポキシ（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合ポリマー（ABS）、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリアセテート、ポリノルボルネン、合成ゴム、ポリフルオロビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のフッ化ポリマー、フルオロオレフィン-ヒドロカーボンオレフィンの共重合ポリマー、フルオロカーボンポリマーが挙げられるが、それだけに限定されない。

【0640】

<湿式成膜法に使用される有機層形成用組成物>

有機層形成用組成物は、有機EL素子の各有機層を形成し得る低分子化合物、または当該低分子化合物を高分子化させた高分子化合物を有機溶媒に溶解させて得られる。例えば、発光層形成用組成物は、第1成分として少なくとも1種のドーパント材料である多環芳香族化合物（またはその高分子化合物）と、第2成分として少なくとも1種のホスト材料と、第3成分として少なくとも1種の有機溶媒とを含有する。第1成分は、該組成物から得られる発光層のドーパント成分として機能し、第2成分は発光層のホスト成分として機能する。第3成分は、組成物中の第1成分と第2成分を溶解する溶媒として機能し、塗布時には第3成分自身の制御された蒸発速度により平滑で均一な表面形状を与える。

【0641】

<有機溶媒>

有機層形成用組成物は少なくとも一種の有機溶媒を含む。成膜時に有機溶媒の蒸発速度を制御することで、成膜性および塗膜の欠陥の有無、表面粗さ、平滑性を制御および改善することができる。また、インクジェット法を用いた成膜時は、インクジェットヘッドのピンホールでのメニスカス安定性を制御し、吐出性を制御・改善することができる。加えて、膜の乾燥速度および誘導体分子の配向を制御することで、該有機層形成用組成物より

10

20

30

40

50

得られる有機層を有する有機EL素子の電気特性、発光特性、効率、および寿命を改善することができる。

【0642】

(1) 有機溶媒の物性

少なくとも1種の有機溶媒の沸点は、130 ~ 300 であり、140 ~ 270 がより好ましく、150 ~ 250 がさらに好ましい。沸点が130 より高い場合、インクジェットの吐出性の観点から好ましい。また、沸点が300 より低い場合、塗膜の欠陥、表面粗さ、残留溶媒および平滑性の観点から好ましい。有機溶媒は、良好なインクジェットの吐出性、成膜性、平滑性および低い残留溶媒の観点から、2種以上の有機溶媒を含む構成がより好ましい。一方で、場合によっては、運搬性を考慮し、有機層形成用組成物中から溶媒を除去することで固形状態とした組成物であってもよい。

10

【0643】

さらに、有機溶媒が溶質の少なくとも1種に対する良溶媒(GS)と貧溶媒(PS)とを含み、良溶媒(GS)の沸点(BPGS)が貧溶媒(PS)の沸点(BPPS)よりも低い、構成が特に好ましい。

高沸点の貧溶媒を加えることで成膜時に低沸点の良溶媒が先に揮発し、組成物中の含有物の濃度と貧溶媒の濃度が増加し速やかな成膜が促される。これにより、欠陥が少なく、表面粗さが小さい、平滑性の高い塗膜が得られる。

【0644】

溶解度の差($S_{GS} - S_{PS}$)は、1%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましく、5%以上であることがさらに好ましい。沸点の差($BPPS - BPGS$)は、10 以上であることが好ましく、30 以上であることがより好ましく、50 以上であることがさらに好ましい。

20

【0645】

有機溶媒は、成膜後に、真空、減圧、加熱などの乾燥工程により塗膜より取り除かれる。加熱を行う場合、塗布成膜性改善の観点からは、溶質の少なくとも1種のガラス転移温度(T_g) + 30 以下で行うことが好ましい。また、残留溶媒の削減の観点からは、溶質の少なくとも1種のガラス転移点(T_g) - 30 以上で加熱することが好ましい。加熱温度が有機溶媒の沸点より低くても膜が薄いために、有機溶媒は十分に取り除かれる。また、異なる温度で複数回乾燥を行ってもよく、複数の乾燥方法を併用してもよい。

30

【0646】

(2) 有機溶媒の具体例

有機層形成用組成物に用いられる有機溶媒としては、アルキルベンゼン系溶媒、フェニルエーテル系溶媒、アルキルエーテル系溶媒、環状ケトン系溶媒、脂肪族ケトン系溶媒、単環性ケトン系溶媒、ジエステル骨格を有する溶媒および含フッ素系溶媒などがあげられ、具体例として、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサン-2-オール、ヘプタン-2-オール、オクタン-2-オール、デカン-2-オール、ドデカン-2-オール、シクロヘキサノール、 γ -テルピネオール、 δ -テルピネオール、 ϵ -テルピネオール、 ζ -テルピネオール、テルピネオール(混合物)、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、p-キシレン、m-キシレン

40

50

、*o*-キシレン、2,6-ルチジン、2-フルオロ-*m*-キシレン、3-フルオロ-*o*-キシレン、2-クロロベンゾ三フッ化物、クメン、トルエン、2-クロロ-6-フルオロトルエン、2-フルオロアニソール、アニソール、2,3-ジメチルピラジン、プロモベンゼン、4-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、3-トリフルオロメチルアニソール、メシチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、2-メチルアニソール、フェネトール、ベンゾジオキソール、4-メチルアニソール、*s*-ブチルベンゼン、3-メチルアニソール、4-フルオロ-3-メチルアニソール、シメン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベラトロール、2,6-ジメチルアニソール、*n*-ブチルベンゼン、3-フルオロベンゾニトリル、デカリン（デカヒドロナフタレン）、ネオペンチルベンゼン、2,5-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール、ベンゾニトリル、3,5-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル、1-フルオロ-3,5-ジメトキシベンゼン、安息香酸メチル、イソペンチルベンゼン、3,4-ジメチルアニソール、*o*-トルニトリル、*n*-アミルベンゼン、ベラトロール、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、安息香酸エチル、*n*-ヘキシルベンゼン、安息香酸プロピル、シクロヘキシルベンゼン、1-メチルナフタレン、安息香酸ブチル、2-メチルビフェニル、3-フェノキシトルエン、2,2'-ビトリル、ドデシルベンゼン、ジペンチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、トリメトキシベンゼン、トリメトキシトルエン、2,3-ジヒドロベンゾフラン、1-メチル-4-(プロポキシメチル)ベンゼン、1-メチル-4-(ブチルオキシメチル)ベンゼン、1-メチル-4-(ペンチルオキシメチル)ベンゼン、1-メチル-4-(ヘキシルオキシメチル)ベンゼン、1-メチル-4-(ヘプチルオキシメチル)ベンゼンベンジルブチルエーテル、ベンジルペンチルエーテル、ベンジルヘキシルエーテル、ベンジルヘプチルエーテル、ベンジルオクチルエーテルなどが挙げられるが、それだけに限定されない。また、溶媒は単一で用いてもよく、混合してもよい。

【0647】

<任意成分>

有機層形成用組成物は、その性質を損なわない範囲で、任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、バインダーおよび界面活性剤等が挙げられる。

【0648】

(1) バインダー

有機層形成用組成物は、バインダーを含有していてもよい。バインダーは、成膜時には膜を形成するとともに、得られた膜を基板と接合する。また、該有機層形成用組成物中で他の成分を溶解および分散および結着させる役割を果たす。

【0649】

有機層形成用組成物に用いられるバインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル-エチレン-スチレン共重合体(AES)樹脂、アイオノマー、塩素化ポリエーテル、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、テフロン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、および、上記樹脂およびポリマーの共重合体、が挙げられるが、それだけに限定されない。

【0650】

有機層形成用組成物に用いられるバインダーは、1種のみであってもよく複数種を混合して用いてもよい。

【0651】

(2) 界面活性剤

有機層形成用組成物は、例えば、有機層形成用組成物の膜面均一性、膜表面の親溶媒性および撥液性の制御のために界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、親水性基の構

10

20

30

40

50

造からイオン性および非イオン性に分類され、さらに、疎水性基の構造からアルキル系およびシリコン系およびフッ素系に分類される。また、分子の構造から、分子量が比較的小さく単純な構造を有する単分子系および分子量が大きく側鎖や枝分かれを有する高分子系に分類される。また、組成から、単一系、二種以上の界面活性剤および基材を混合した混合系に分類される。該有機層形成用組成物に用いることのできる界面活性剤としては、全ての種類の界面活性剤を用いることができる。

【0652】

界面活性剤としては、例えば、ポリフロ－No. 45、ポリフロ－KL-245、ポリフロ－No. 75、ポリフロ－No. 90、ポリフロ－No. 95（商品名、共栄社化学工業（株）製）、ディスパーベイク（Disperbyk）161、ディスパーベイク162、ディスパーベイク163、ディスパーベイク164、ディスパーベイク166、ディスパーベイク170、ディスパーベイク180、ディスパーベイク181、ディスパーベイク182、BYK300、BYK306、BYK310、BYK320、BYK330、BYK342、BYK344、BYK346（商品名、ビックケミー・ジャパン（株）製）、KP-341、KP-358、KP-368、KF-96-50CS、KF-50-100CS（商品名、信越化学工業（株）製）、サーフロンSC-101、サーフロンKH-40（商品名、セイミケミカル（株）製）、フタージェント222F、フタージェント251、FTX-218（商品名、（株）ネオス製）、EFTOP EF-351、EFTOP EF-352、EFTOP EF-601、EFTOP EF-801、EFTOP EF-802（商品名、三菱マテリアル（株）製）、メガファックF-470、メガファックF-471、メガファックF-475、メガファックR-08、メガファックF-477、メガファックF-479、メガファックF-553、メガファックF-554（商品名、DIC（株）製）、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸塩、フルオルアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、フルオロアルキルアンモニウムヨード、フルオロアルキルベタイン、フルオロアルキルスルホン酸塩、ジグリセリンテトラキス（フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル）、フルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、フルオロアルキルアミノスルホン酸塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレエート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンオレエート、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、アルキルベンゼンスルホン酸塩およびアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を挙げることができる。

【0653】

また、界面活性剤は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0654】

<有機層形成用組成物の組成および物性>

有機層形成用組成物における各成分の含有量は、有機層形成用組成物中の各成分の良好な溶解性、保存安定性および成膜性、ならびに、該有機層形成用組成物から得られる塗膜の良質な膜質、また、インクジェット法を用いた場合の良好な吐出性、該組成物を用いて作製された有機層を有する有機EL素子の、良好な電気特性、発光特性、効率、寿命の観点を考慮して決定される。例えば、発光層形成用組成物の場合には、第1成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0.0001重量%～2.0重量%、第2成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0.0999重量%～8.0重量%、第3成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、90.0重量%～99.9重量%が好ましい。

【0655】

より好ましくは、第1成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0.005重量%

～ 1 . 0 重量 %、第 2 成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0 . 0 9 5 重量 % ～ 4 . 0 重量 %、第 3 成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、9 5 . 0 重量 % ～ 9 9 . 9 重量 % である。さらに好ましくは、第 1 成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0 . 0 5 重量 % ～ 0 . 5 重量 %、第 2 成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、0 . 2 5 重量 % ～ 2 . 5 重量 %、第 3 成分が発光層形成用組成物の全重量に対して、9 7 . 0 重量 % ～ 9 9 . 7 重量 % である。

【 0 6 5 6 】

有機層形成用組成物は、上述した成分を、公知の方法で攪拌、混合、加熱、冷却、溶解、分散等を適宜選択して行うことによって製造できる。また、調製後に、ろ過、脱ガス（デガスとも言う）、イオン交換処理および不活性ガス置換・封入処理等を適宜選択して行ってもよい。

【 0 6 5 7 】

有機層形成用組成物の粘度としては、高粘度である方が、良好な成膜性とインクジェット法を用いた場合の良好な吐出性が得られる。一方、低粘度である方が薄い膜を作りやすい。このことから、該有機層形成用組成物の粘度は、2 5 における粘度が 0 . 3 ～ 3 m P a ・ s であることが好ましく、1 ～ 3 m P a ・ s であることがより好ましい。本発明において、粘度は円錐平板型回転粘度計（コーンプレートタイプ）を用いて測定した値である。

【 0 6 5 8 】

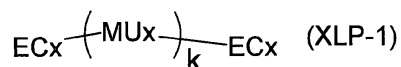
有機層形成用組成物の表面張力としては、低い方が良好な成膜性および欠陥のない塗膜が得られる。一方、高い方が良好なインクジェット吐出性を得られる。このことから、該有機層形成用組成物の粘度は、2 5 における表面張力が 2 0 ～ 4 0 m N / m であることが好ましく、2 0 ～ 3 0 m N / m であることがより好ましい。本発明において、表面張力は懸滴法を用いて測定した値である。

【 0 6 5 9 】

< 架橋性高分子化合物：一般式（X L P - 1）で表される化合物 >

次に、上述した高分子化合物が架橋性置換基を有する場合について説明する。このような架橋性高分子化合物は例えば下記一般式（X L P - 1）で表される化合物である。

【 化 3 4 1 】



式（X L P - 1）において、

M U x、E C x および k は上記式（S P H - 1）における M U、E C および k と同定義であり、ただし、式（X L P - 1）で表される化合物は少なくとも 1 つの架橋性置換基（X L S）を有し、好ましくは架橋性置換基を有する 1 価または 2 価の芳香族化合物の含有量は、分子中 0 . 1 ～ 8 0 重量 % である。

【 0 6 6 0 】

架橋性置換基を有する 1 価または 2 価の芳香族化合物の含有量は、0 . 5 ～ 5 0 重量 % が好ましく、1 ～ 2 0 重量 % がより好ましい。

【 0 6 6 1 】

架橋性置換基（X L S）としては、上述した高分子化合物をさらに架橋化できる基であれば特に限定されないが、以下の構造の置換基が好ましい。各構造式中の * は結合位置を示す。

10

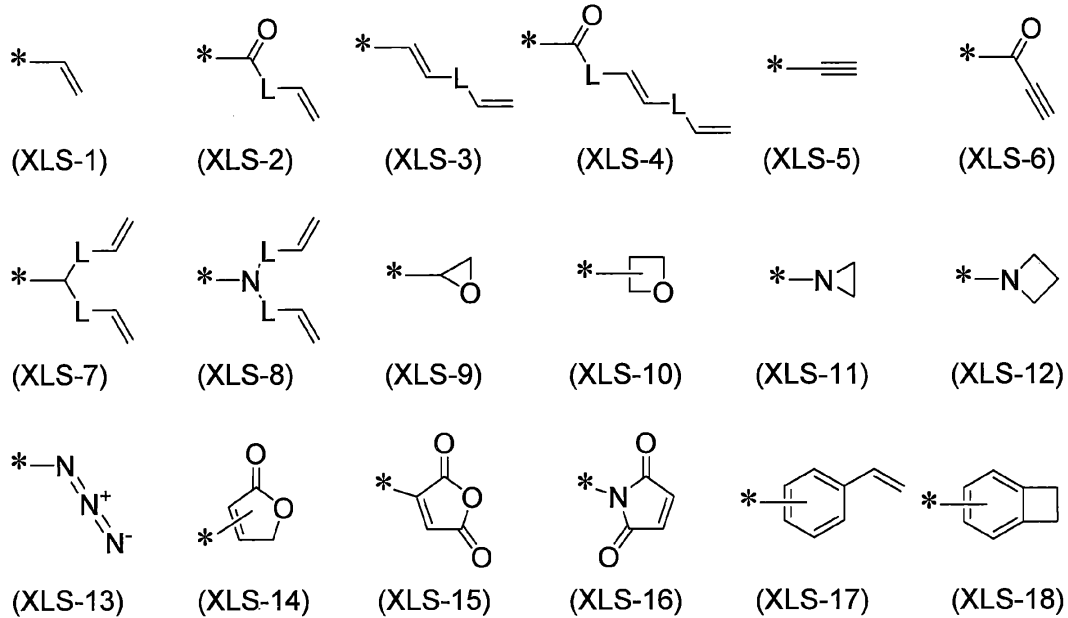
20

30

40

50

【化 3 4 2】



10

【 0 6 6 2】

20

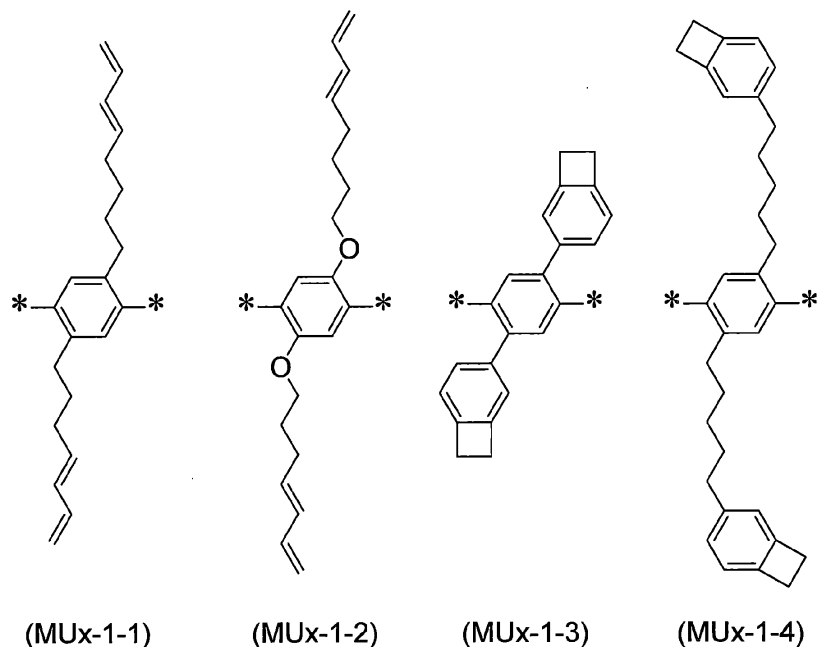
L は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $-O-C(=O)-$ 、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、炭素数 1 ~ 12 のオキシアルキレンおよび炭素数 1 ~ 12 のポリオキシアルキレンである。上記置換基の中でも、式 (XLS-1)、式 (XLS-2)、式 (XLS-3)、式 (XLS-9)、式 (XLS-10) または式 (XLS-17) で表される基が好ましく、式 (XLS-1)、式 (XLS-3) または式 (XLS-17) で表される基がより好ましい。

【 0 6 6 3】

架橋性置換基を有する 2 価の芳香族化合物としては、例えば下記部分構造を有する化合物が挙げられる。下記構造式中の * は結合位置を表す。

【化 3 4 3】

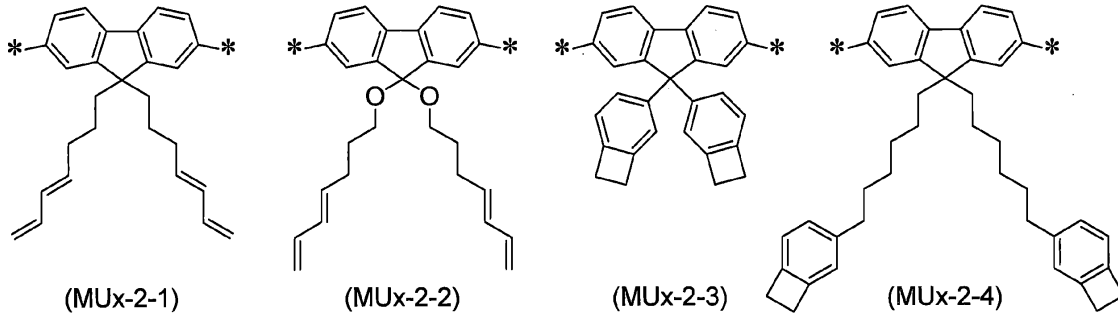
30



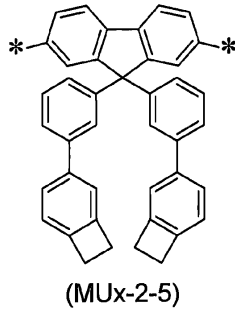
40

50

【化 3 4 4】

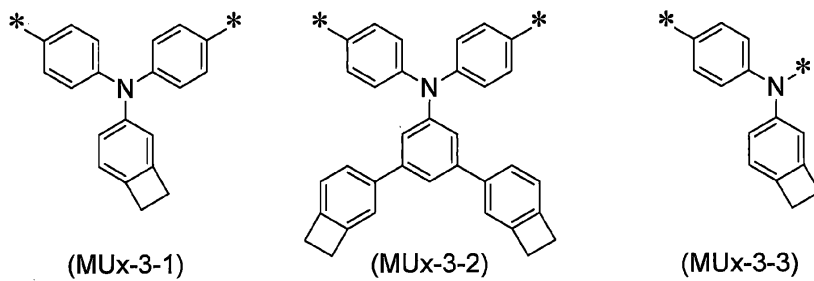


10



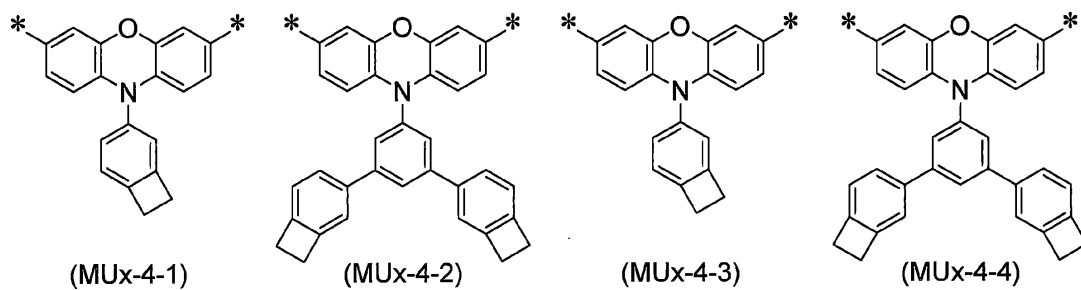
20

【化 3 4 5】



30

【化 3 4 6】



40

【 0 6 6 4】

< 高分子化合物および架橋性高分子化合物の製造方法 >

高分子化合物および架橋性高分子化合物の製造方法について、上述した式 (S P H - 1) で表される化合物および (X L P - 1) で表される化合物を例にして説明する。これらの化合物は、公知の製造方法を適宜組み合わせて合成することができる。

【 0 6 6 5】

反応で用いられる溶媒としては、芳香族溶媒、飽和 / 不飽和炭化水素溶媒、アルコール

50

溶媒、エーテル系溶媒などがあげられ、例えば、ジメトキシエタン、2-(2-メトキシエトキシ)エタン、2-(2-エトキシエトキシ)エタン等があげられる。

【0666】

また、反応は2相系で行ってもよい。2相系で反応させる場合は、必要に応じて、第4級アンモニウム塩等の相間移動触媒を加えてもよい。

【0667】

式(SPH-1)の化合物および(XLP-1)の化合物を製造する際、一段階で製造してもよいし、多段階を経て製造してもよい。また、原料を反応容器に全て入れてから反応を開始する一括重合法により行ってもよいし、原料を反応容器に滴下し加える滴下重合法により行ってもよいし、生成物が反応の進行に伴い沈殿する沈殿重合法により行ってもよく、これらを適宜組み合わせることで合成することができる。例えば、式(SPH-1)で表される化合物を一段階で合成する際、モノマーユニット(MU)およびエンドキャップユニット(EC)を反応容器に加えた状態で反応を行うことで目的物を得る。また、一般式(SPH-1)で表される化合物を多段階で合成する際、モノマーユニット(MU)を目的の分子量まで重合した後、エンドキャップユニット(EC)を加えて反応させることで目的物を得る。多段階で異なる種類のモノマーユニット(MU)を加え反応を行えば、モノマーユニットの構造について濃度勾配を有するポリマーを作ることができる。また、前駆体ポリマーを調製した後、あと反応により目的物ポリマーを得ることができる。

10

【0668】

また、モノマーユニット(MU)の重合性基を選べばポリマーの一次構造を制御することができる。例えば、合成スキームの1~3に示すように、ランダムな一次構造を有するポリマー(合成スキームの1)、規則的な一次構造を有するポリマー(合成スキームの2および3)などを合成することが可能であり、目的物に応じて適宜組み合わせる用いることができる。さらには、重合性基を3つ以上有するモノマーユニットを用いれば、ハイパーブランチポリマーやデンドリマーを合成することができる。

20

【0669】

【化347】

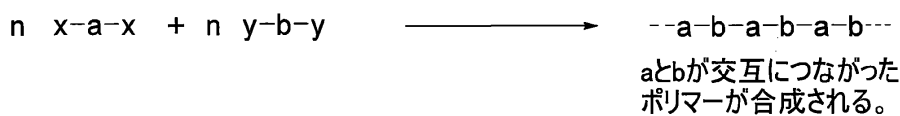
a, b=MUまたはMUx
重合性基=x, y(それぞれxとyが結合する)

30

1) 2種のモノマー(x-a-y)および(x-b-y)を用いて合成されるポリマー



2) 2種のモノマー(x-a-x)および(y-b-y)を用いて合成されるポリマー



40

3) 2種のモノマー(x-a-y)および(y-b-y)を用いて合成されるポリマー



【0670】

本発明で用いることのできるモノマーユニットとしては、特開2010-189630号公報、国際公報第2012/086671号、国際公開第2013/191088号、国際公開第2002/04518

50

4号、国際公開第2011/049241号、国際公開第2013/146806号、国際公開第2005/049546号、国際公開第2015/145871号、特開2010-215886号、特開2008-106241号公報、特開2010-215886号公報、国際公開第2016/031639号、特開2011-174062号公報、国際公開第2016/031639号、国際公開第2016/031639号、国際公開第2002/045184号に記載の方法に準じて合成することができる。

【0671】

また、具体的なポリマー合成手順については、特開2012-036388号公報、国際公開第2015/008851号、特開2012-36381号公報、特開2012-144722号公報、国際公開第2015/194448号、国際公開第2013/146806号、国際公開第2015/145871号、国際公開第2016/031639号、国際公開第2016/125560号、国際公開第2016/031639号、国際公開第2016/031639号、国際公開第2016/125560号、国際公開第2015/145871号、国際公開第2011/049241号、特開2012-144722号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

【0672】

<有機電界発光素子の応用例>

また、本発明は、有機EL素子を備えた表示装置または有機EL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EL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EL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。

【0673】

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。

【0674】

マトリクスでは、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ており、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300μm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。

【0675】

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。

【0676】

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2004-119211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、従来方式が蛍光灯や導光板からなっているため

10

20

30

40

50

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。

【０６７７】

３－２．その他の有機デバイス

本発明に係る多環芳香族化合物は、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。

【０６７８】

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トランジスタである。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。

【０６７９】

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およ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ればよい。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などとして適用できる。

【０６８０】

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】

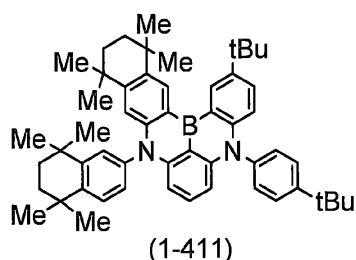
【０６８１】

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。

【０６８２】

合成例（１）：化合物（１－４１１）の合成

【化３４８】



10

20

30

40

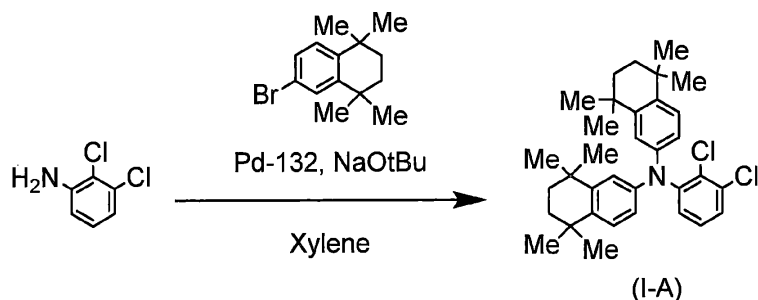
50

【0683】

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロアニリン(6.0g)、6-ブロモ-1,1,4,4-テトラメチル-2,3-ジヒドロナフタレン(25g)、ジクロロビス[(ジ-t-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィノ)パラジウム(Pd-132、0.44g)、ナトリウム-t-ブトキシド(NaOtBu、14.8g)およびキシレン(120ml)をフラスコに入れ、120℃で2時間加熱した。反応後、反応液に水と酢酸エチルを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルショートカラム(溶離液：トルエン)で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物にメタノールを加えて氷冷し、析出した結晶をろ過して結晶をメタノールで洗浄することで、化合物(I-A)を得た(17.0g)。

10

【化349】



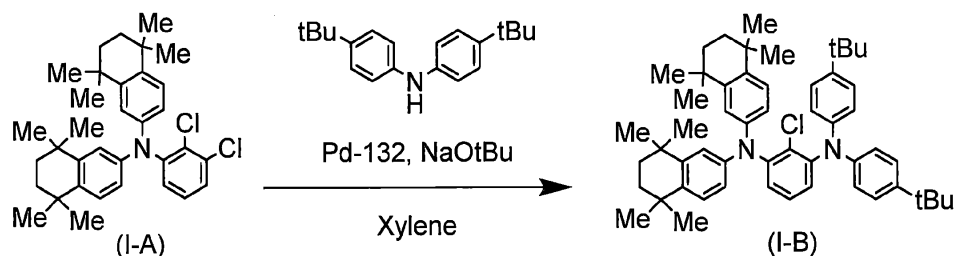
20

【0684】

窒素雰囲気下、化合物(I-A)(8.0g)、ビス(4-t-ブチルフェニル)アミン(25g)、Pd-132(0.10g)、NaOtBu(2.1g)およびキシレン(40ml)をフラスコに入れ、120℃で1時間加熱した。反応後、反応液に水と酢酸エチルを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルショートカラム(溶離液：トルエン)で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物にメタノールを加えて氷冷し、析出した結晶をろ過して結晶をメタノールで洗浄することで、化合物(I-B)を得た(9.7g)。

【化350】

30



【0685】

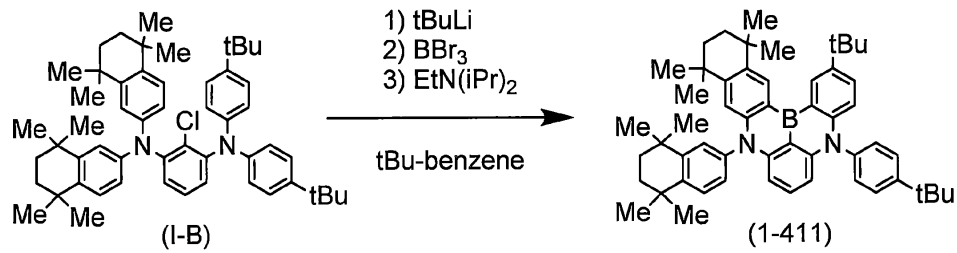
40

化合物(I-B)(8.6g)およびt-ブチルベンゼン(80ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.53Mのt-ブチルリチウム溶液(15.2ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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(5.8g)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(2.6g)を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、100℃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1時間攪拌した。黄色懸濁液をろ過し、その沈殿をメタノールで洗浄した。黄色結晶をトルエンに加熱溶解後、シリカゲルショートカラム(溶離液：トルエン)で精製した。得られた粗生成物をトルエンに加えて濃縮

50

した後、ソルミックス（A - 11）を加えて析出した結晶をろ過し、更にメタノールで結晶を洗浄することで、化合物（1 - 411）を得た（3.0 g）。

【化351】



10

【0686】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

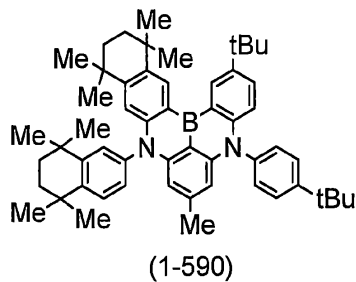
¹H-NMR (CDCl₃): = 1.09 (s, 6H)、1.27 (s, 6H)、1.42 (s, 6H)、1.46 (s, 9H)、1.48 (s, 9H)、1.49 (s, 6H)、1.71 - 1.80 (m, 8H)、6.11 (d, 1H)、6.23 (d, 1H)、6.59 (s, 1H)、6.73 (d, 1H)、7.09 (dd, 1H)、7.25 - 7.30 (m, 5H)、7.51 (dd, 1H)、7.59 (d, 1H)、7.67 (d, 2H)、8.92 (s, 1H)、8.99 (d, 1H)。

20

【0687】

合成例（2）：化合物（1 - 590）の合成

【化352】



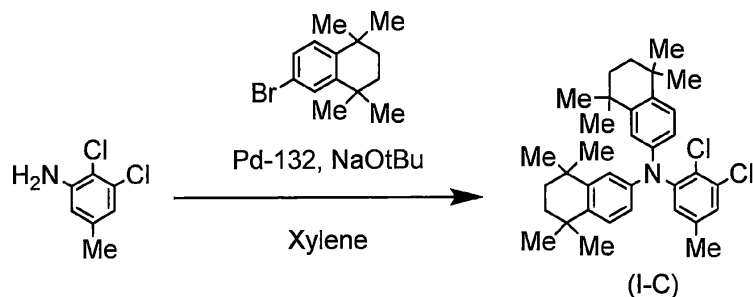
30

【0688】

窒素雰囲気下、2, 3 - ジクロロ - 5 - メチルアニリン（6.6 g）、6 - ブロモ - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 2, 3 - ジヒドロナフタレン（25 g）、Pd - 132（0.54 g）、NaOtBu（9.0 g）およびキシレン（90 ml）をフラスコに入れ、120 で2時間加熱した。反応後、反応液に水と酢酸エチルを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルショートカラム（溶離液：トルエン）で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物にメタノールを加えて氷冷し、析出した結晶をろ過して結晶をメタノールで洗浄することで、化合物（I - C）を得た（13.0 g）。

40

【化 3 5 3】



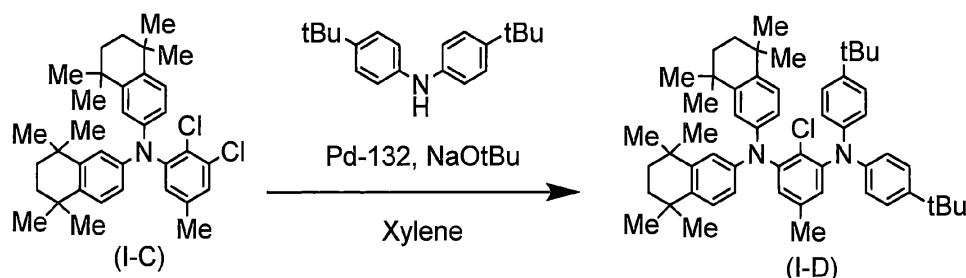
10

【 0 6 8 9】

窒素雰囲気下、化合物 (I - C) (8.0 g)、ビス(4 - t - ブチルフェニル) アミン (4 g)、Pd - 132 (0.10 g)、NaOtBu (2.1 g) およびキシレン (40 ml) をフラスコに入れ、120 で1時間加熱した。反応後、反応液に水と酢酸エチルを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルショートカラム (溶離液: トルエン) で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物に酢酸エチル、次いでメタノールを加えて、析出した結晶をろ過し、この結晶をメタノールで洗浄することで、化合物 (I - D) を得た (11.0 g)。

20

【化 3 5 4】



30

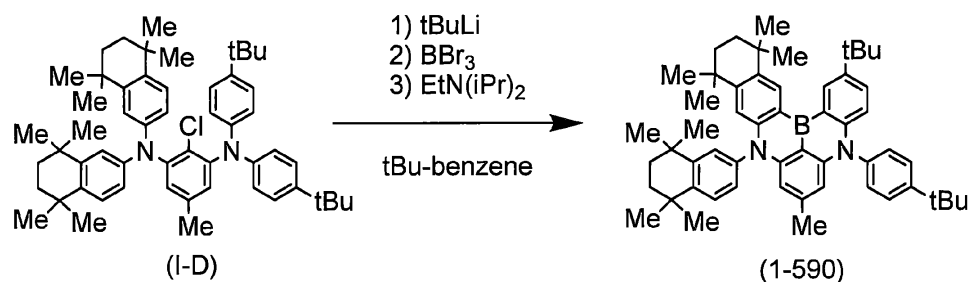
【 0 6 9 0】

化合物 (I - D) (11.0 g) および t - ブチルベンゼン (110 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.53 M の t - ブチルリチウム溶液 (18.9 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (7.3 g) 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 (2.6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、100 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1時間攪拌した。有機層を分液後水洗 (2回) し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣にメタノールを加え氷冷し、その沈殿をろ過しメタノールで洗浄した。黄色結晶をトルエンに加熱溶解後、シリカゲルショートカラム (溶離液: トルエン) で精製した。得られた粗生成物をトルエンに加えて濃縮した後、酢酸エチル、次いでソルミックス (A - 11) を加えてから酢酸エチルを留去し、析出した結晶をろ過して、更にメタノールで結晶を洗浄することで、化合物 (1 - 590) を得た (4.0 g)。

40

50

【化 3 5 5】



10

【 0 6 9 1】

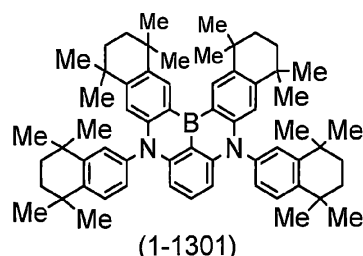
NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (s, 6H)、1.27 (s, 6H)、1.42 (s, 6H)、1.46 (s, 9H)、1.47 (s, 9H)、1.48 (s, 6H)、1.69 - 1.81 (m, 8H)、2.18 (s, 3H)、5.97 (s, 1H)、6.06 (s, 1H)、6.52 (s, 1H)、6.67 (d, 1H)、7.08 (dd, 1H)、7.25 - 7.29 (m, 3H)、7.48 (dd, 1H)、7.59 (d, 1H)、7.67 (d, 2H)、8.89 (s, 1H)、8.97 (d, 1H)。

【 0 6 9 2】

合成例 (3) : 化合物 (1-1301) の合成

【化 3 5 6】



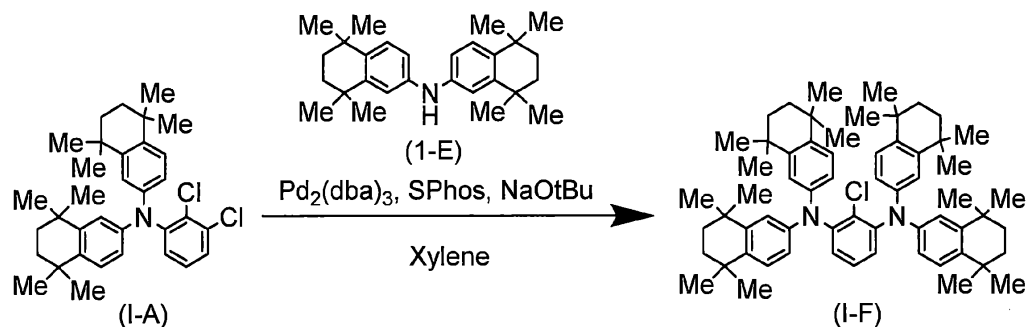
30

【 0 6 9 3】

窒素雰囲気下、化合物 (I-A) (8.0 g)、化合物 (I-E) (5.6 g)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) [Pd₂(dba)₃、0.16 g]、ジシクロヘキシル (2', 6' - ジメトキシ - [1, 1' - ビフェニル] - 2 - イル) ホスフィン (SPhos、0.24 g)、NaOtBu (2.1 g) およびキシレン (40 ml) をフラスコに入れ、120 °C で1時間加熱した。反応後、反応液に水とトルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルショートカラム (溶離液: トルエン) で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物にヘプタンを加えて氷冷し、析出した結晶をろ過してヘプタンで洗浄することで、化合物 (I-F) を得た (10.5 g)。

40

【化 3 5 7】



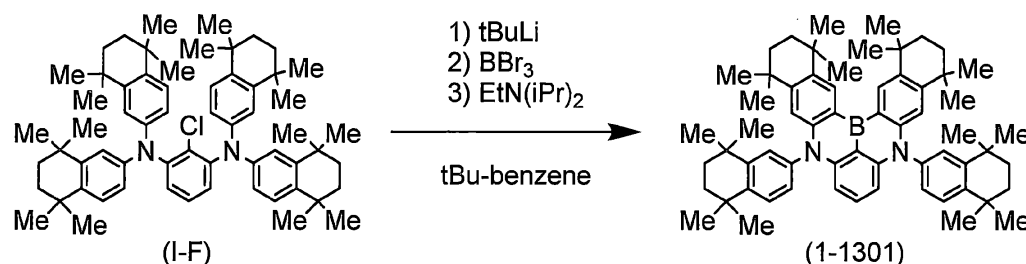
10

【 0 6 9 4】

化合物 (I - F) (10.5 g) および *t*-ブチルベンゼン (200 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.53 M の *t*-ブチルリチウム溶液 (14.4 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (5.9 g) 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 (3.1 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、100 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1時間攪拌した。有機層を分離して2回水洗した。その後、有機層を濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲル (NHシリカ) ショートカラム (溶離液: トルエン / ヘプタン = 1 / 9 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物を濃縮した後、ヘプタンを加えて析出した結晶をろ過し、更にヘプタンで洗浄することで、化合物 (1 - 1301) を得た (1.9 g)。

20

【化 3 5 8】



30

【 0 6 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 (CDCl_3): δ = 1.09 (s, 12 H)、1.27 (s, 12 H)、1.42 (s, 12 H)、1.49 (s, 12 H)、1.70 - 1.80 (m, 16 H)、6.20 (d, 2 H)、6.56 (s, 2 H)、7.09 (dd, 2 H)、7.25 - 7.30 (m, 3 H)、7.58 (d, 2 H)、8.91 (s, 2 H)。

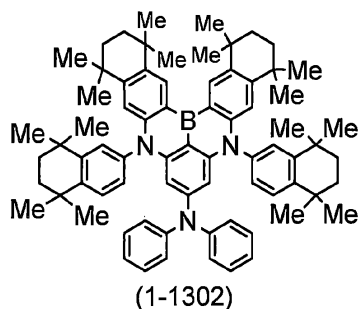
40

【 0 6 9 6】

合成例 (4) : 化合物 (1 - 1302) の合成

50

【化 3 5 9】



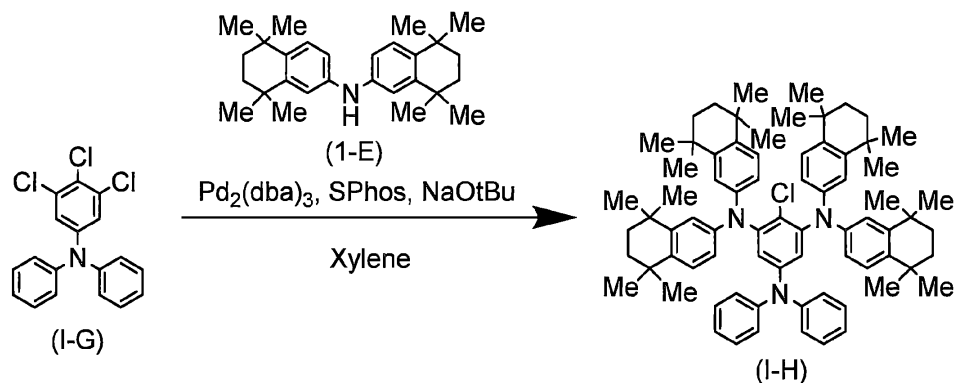
10

【 0 6 9 7】

窒素雰囲気下、化合物 (I - G) (8.0 g)、化合物 (I - E) (19.7 g)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.52 g)、SPhos (0.94 g)、NaOtBu (5.5 g) およびキシレン (80 ml) をフラスコに入れ、120 で3時間加熱撹拌した後、130 で1時間撹拌した。反応後、反応液に水とトルエンを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 10/90 (容量比) 15/85 (容量比)) で精製した後、溶媒を濃縮して、化合物 (I - H) を得た (15.3 g)。

【化 3 6 0】

20



30

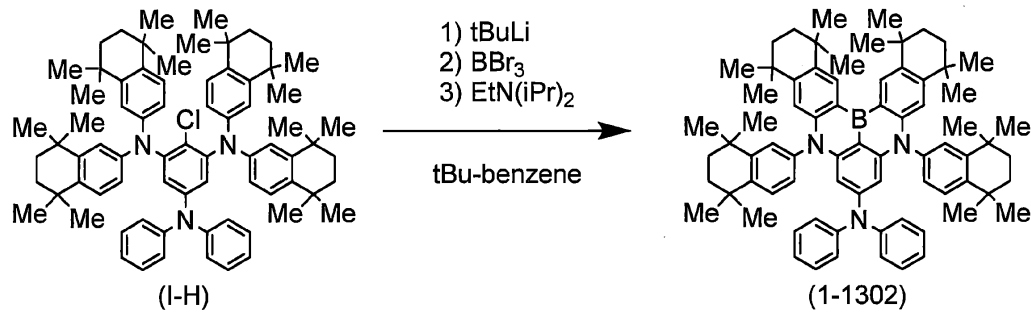
【 0 6 9 8】

化合物 (I - H) (15.3 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、0 で、1.53 M の t - ブチルリチウム溶液 (13.2 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (5.3 g) 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 (2.7 g) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、100 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1時間撹拌した。有機層を分液後、水洗 (2回) してヘプタンを加えることで析出した沈殿をろ過した。その沈殿物をメタノールおよび水で洗浄し、得られた黄色結晶をトルエンに加熱溶解後、シリカゲルショートカラム (溶離液: トルエン) で精製した。溶媒を留去して得られた粗生成物へヘプタンを加え、得られた結晶をろ過後、更にヘプタンで洗浄することで、化合物 (1 - 1302) を得た (7.23 g)。

40

50

【化 3 6 1】



10

【 0 6 9 9】

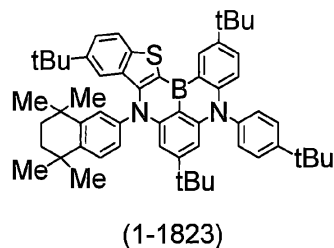
NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (s, 12H)、1.11 (s, 6H)、1.19 (s, 6H)、1.24 (s, 6H)、1.35 (s, 6H)、1.48 (s, 12H)、1.68 - 1.75 (m, 16H)、5.63 (s, 2H)、6.55 (s, 2H)、6.89 (t, 2H)、6.91 - 6.92 (m, 2H)、6.93 - 6.95 (m, 4H)、7.04 (t, 4H)、7.13 (dd, 2H)、7.37 (d, 2H)、8.85 (s, 2H)。

【 0 7 0 0】

合成例 (5) : 化合物 (1 - 1823) の合成

【化 3 6 2】



30

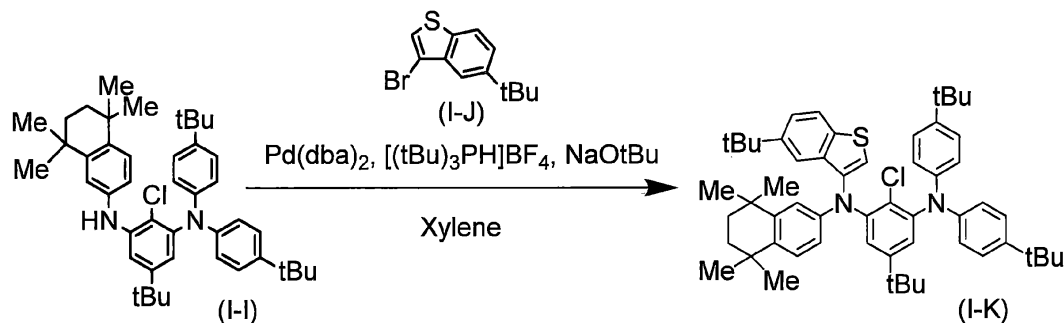
【 0 7 0 1】

窒素雰囲気下、化合物 (I - I) (35.0 g)、3 - ブロモ - 5 - t - ブチル - ベンゾ [b] チオフェン (化合物 I - J : 17.4 g)、Pd(dba)₂ (1.86 g)、NaOtBu (10.4 g)、トリ - t - ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート ([(tBu)₃PH]BF₄) : 1.87 g およびキシレン (300 ml) をフラスコに入れ、120 °C で1時間加熱した。反応後、反応液に水とトルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/4 (容量比)) で精製した後、溶媒を濃縮した。真空ポンプでガラス状の固体を乾燥することで、化合物 (I - K) を得た (35 g)。

40

50

【化 3 6 3】



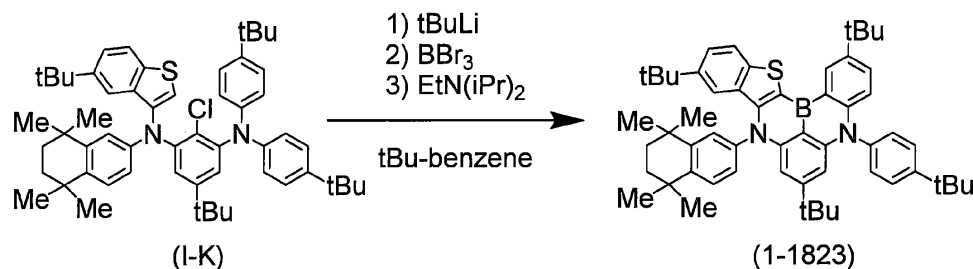
10

【 0 7 0 2】

化合物 (I-K) (16.7 g) および t-ブチルベンゼン (400 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.60 M の t-ブチルリチウムペンタン溶液 (25.0 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して 0.5 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 (10.0 g) 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 (5.2 g) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、90 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、次いでトルエンを加えて 1 時間撹拌した。トルエン溶液を濃縮後にヘプタンを添加して、シリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/4 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をトルエンで再結晶を繰り返すことで、化合物 (1-1823) を得た (2.8 g)。

20

【化 3 6 4】



30

【 0 7 0 3】

NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.99 (s, 9H)、1.11 (s, 9H)、1.30 (s, 6H)、1.43 (s, 3H)、1.46 (m, 12H)、1.51 (s, 9H)、1.78 - 1.86 (m, 4H)、6.15 (s, 1H)、6.65 (s, 1H)、6.74 (s, 1H)、7.23 - 7.29 (d, 4H)、7.41 (d, 1H)、7.46 (d, 1H)、7.53 (s, 1H)、7.66 - 7.68 (m, 3H)、7.90 (d, 1H)、8.78 (s, 1H)。

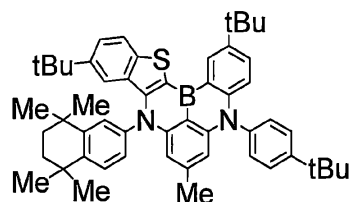
40

【 0 7 0 4】

合成例 (6): 化合物 (1-1821) の合成

50

【化 3 6 5】



(1-1821)

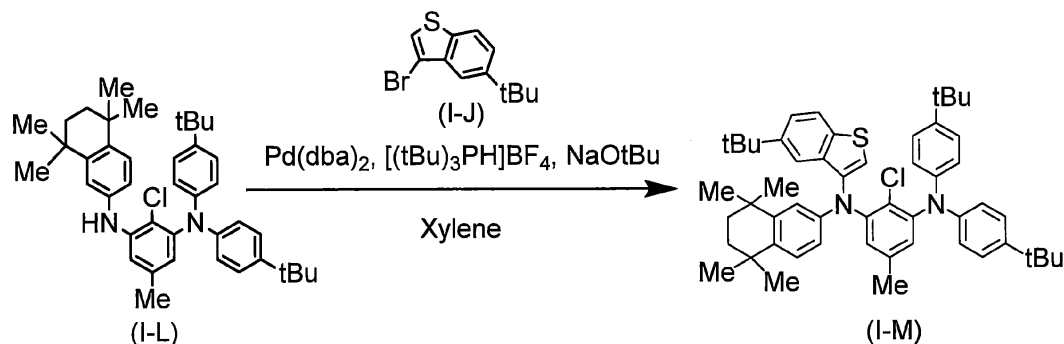
10

【 0 7 0 5】

窒素雰囲気下、化合物 (I - L) (71.0 g)、化合物 (I - J) (37.8 g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2.14 g)、 NaOtBu (16.9 g)、 $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (1.36 g) およびキシレン (710 ml) をフラスコに入れ、130 で1時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン) で精製し、さらにヘプタンで洗浄することによって、化合物 (I - M) を得た (71.3 g)。

【化 3 6 6】

20



30

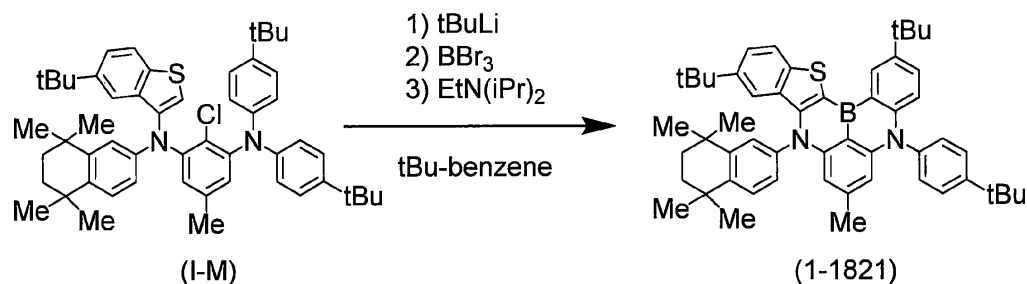
【 0 7 0 6】

化合物 (I - M) (32.0 g) および t - ブチルベンゼン (400 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.60 M の t - ブチルリチウムペンタン溶液 (50.0 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (20.0 g) 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 (10.4 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、70 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1時間攪拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を酢酸エチルで洗浄した後、シリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をヘプタンで洗浄することによって化合物 (1 - 1821) を得た (7.1 g)。

40

50

【化 3 6 7】

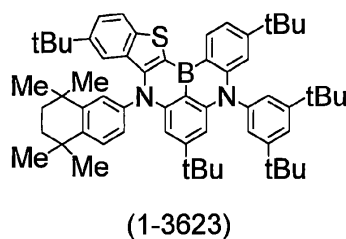


10

【 0 7 0 7】

合成例 (7) : 化合物 (1 - 3 6 2 3) の合成

【化 3 6 8】



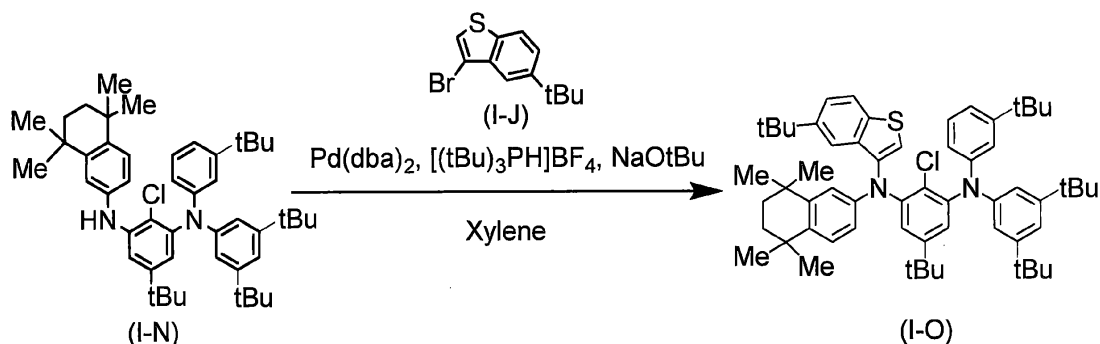
20

【 0 7 0 8】

窒素雰囲気下、化合物 (I - N) (6 0 . 0 g)、化合物 (I - J) (2 8 . 6 g)、Pd (dba)₂ (2 . 9 3 g)、NaOtBu (1 2 . 3 g)、[(t Bu)₃PH]BF₄ (2 . 9 6 g) およびキシレン (6 6 0 m l) をフラスコに入れ、120℃で2時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 3 (容量比)) で精製し、さらにメタノールで洗浄することによって、化合物 (I - O) を得た (6 8 . 0 g)。

30

【化 3 6 9】



40

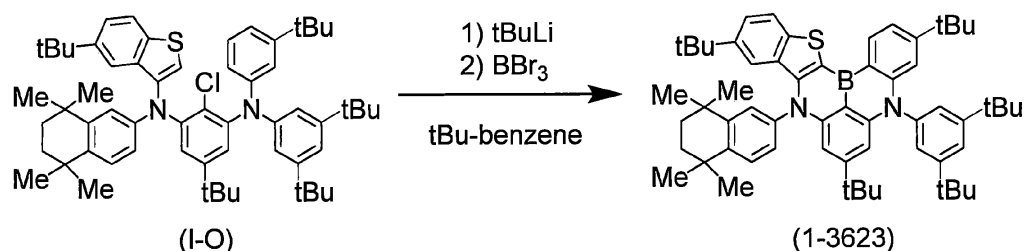
【 0 7 0 9】

化合物 (I - O) (3 5 . 8 g) および t - ブチルベンゼン (8 0 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の t - ブチルリチウムペンタン溶液 (5 0 . 0 m l) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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。 - 5 0℃まで冷却して三臭化ホウ素 (2 0 . 0 g) を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、50℃まで昇温して0.5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

50

、次いで酢酸エチルを加えて１時間攪拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を酢酸エチルで洗浄した後、シリカゲルカラム（溶離液：トルエン）で精製した。さらにトルエンからの再結晶により精製することによって化合物（１－３６２３）を得た（９．３ｇ）。

【化３７０】

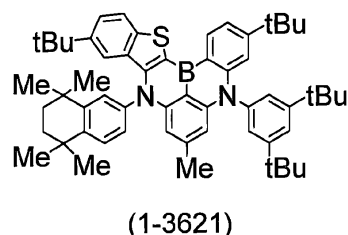


10

【０７１０】

合成例（８）：化合物（１－３６２１）の合成

【化３７１】



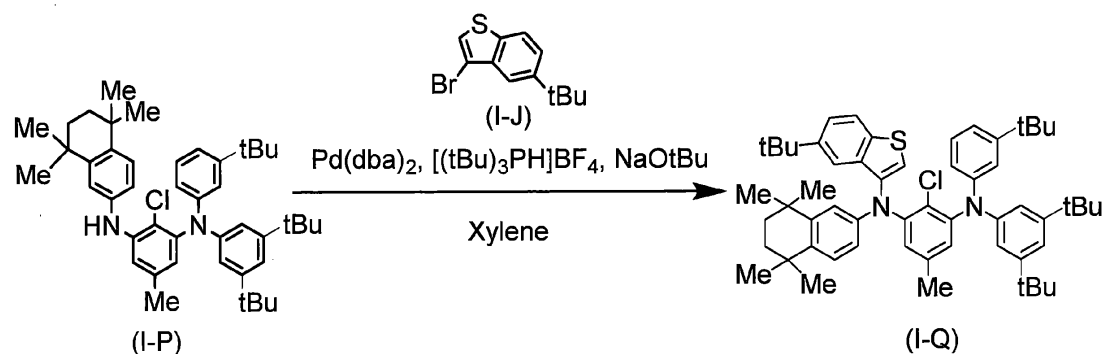
20

【０７１１】

窒素雰囲気下、化合物（Ｉ－Ｐ）（６５．０ｇ）、化合物（Ｉ－Ｊ）（３１．７ｇ）、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ （１．７９ｇ）、 NaOtBu （１４．１ｇ）、 $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ （１．１４ｇ）およびキシレン（５２０ｍｌ）をフラスコに入れ、１３０℃で２時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（溶離液：トルエン／ヘプタン＝１／４（容量比））で精製した。真空ポンプでガラス状の固体を乾燥することで、化合物（Ｉ－Ｑ）を得た（５２ｇ）。

30

【化３７２】



40

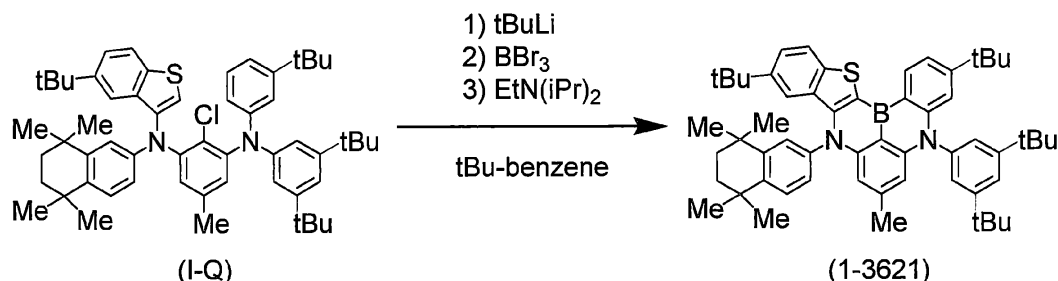
【０７１２】

化合物（Ｉ－Ｑ）（３５．０ｇ）およびｔ－ブチルベンゼン（２８０ｍｌ）の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、０℃で、１．６０Ｍのｔ－ブチルリチウムペンタン溶液（５０．０ｍｌ）を加え、６０℃まで昇温し、０．５時間攪拌した。続いて、－５０℃まで冷却し三臭化ホウ素（２０．６ｇ）を加え、室温まで昇温して０．５時間攪拌した。その後、

50

再び 0℃ まで冷却して N,N-ジイソプロピルエチルアミン (10.6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、90℃ 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 1 時間撹拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を酢酸エチルで洗浄した後、シリカゲルカラム (溶離液: トルエン / ヘプタン = 1 / 1 (容量比)) で精製した。さらにトルエンからの再結晶により精製することによって化合物 (1-3621) を得た (7.2 g)。

【化 3 7 3】



【0 7 1 3】

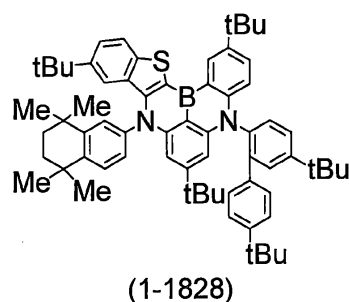
NMR 測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.11 (s, 9H)、1.19 (s, 9H)、1.26 (s, 3H)、1.28 (s, 3H)、1.37 (s, 18H)、1.44 - 1.47 (m, 6H)、1.77 - 1.86 (m, 4H)、2.21 (s, 3H)、6.08 (s, 1H)、6.10 (s, 1H)、6.53 (d, 1H)、6.61 (d, 1H)、7.20 (d, 2H)、7.26 (dd, 1H)、7.31 (dd, 1H)、7.40 (dd, 1H)、7.48 (d, 1H)、7.61 (t, 1H)、7.66 (d, 1H)、7.88 (d, 1H)、8.69 (d, 1H)。

【0 7 1 4】

合成例 (9): 化合物 (1-1828) の合成

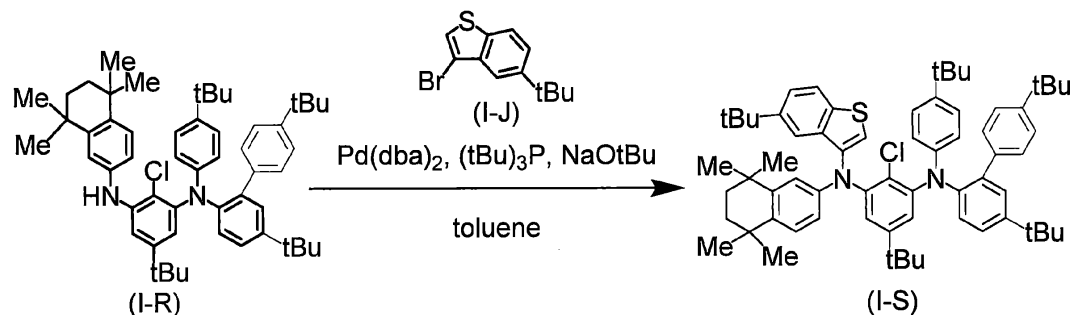
【化 3 7 4】



【0 7 1 5】

窒素雰囲気下、化合物 (I-R) (63.8 g)、化合物 (I-J) (24.2 g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.939 g)、 NaOtBu (11.8 g)、トリ-*t*-ブチルホスフィン ($(\text{tBu})_3\text{P}$: 3.27 ml) およびトルエン (630 ml) をフラスコに入れ、110℃ で 4 時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン / ヘプタン = 1 / 6 (容量比)) で精製した。真空ポンプでガラス状の固体を乾燥することで、化合物 (I-S) を得た (44 g)。

【化 3 7 5】



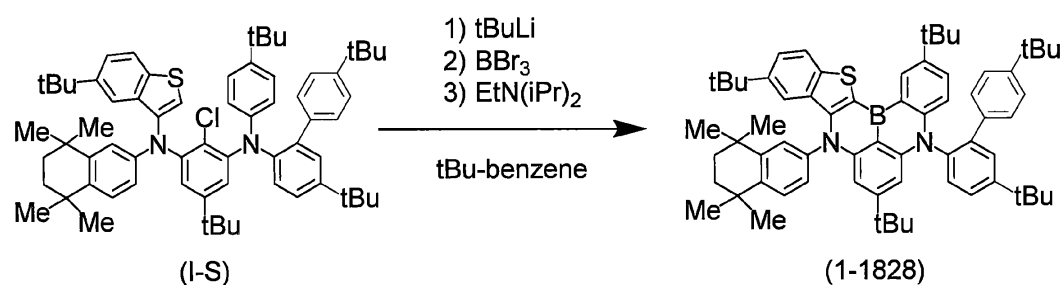
10

【 0 7 1 6】

化合物 (I-S) (44.3 g) および *t*-ブチルベンゼン (400 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.61 M の *t*-ブチルリチウム溶液 (56.7 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (22.9 g) 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 (16.0 g) 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、氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液およびトルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/4 (容量比)) で精製し、さらにトルエンおよびヘプタンの混合溶媒 (トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) からの再結晶により精製することによって、化合物 (1-1828) を得た (5.0 g)。

20

【化 3 7 6】



30

【 0 7 1 7】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H -NMR (CDCl₃): δ = 0.96 - 0.99 (m, 9H)、1.10 (s, 9H)、1.12 (s, 9H)、1.25 - 1.32 (m, 6H)、1.39 - 1.51 (m, 24H)、1.76 - 1.86 (m, 4H)、6.05 - 6.28 (m, 2H)、6.66 - 6.80 (m, 2H)、7.01 - 7.08 (m, 2H)、7.12 - 7.24 (m, 4H)、7.37 - 7.47 (m, 2H)、7.48 - 7.69 (m, 3H)、7.70 (s, 1H)、7.88 (d, 1H)、8.70 (s, 1H)。

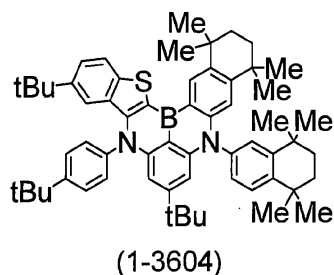
40

【 0 7 1 8】

合成例 (10): 化合物 (1-3604) の合成

50

【化 3 7 7】



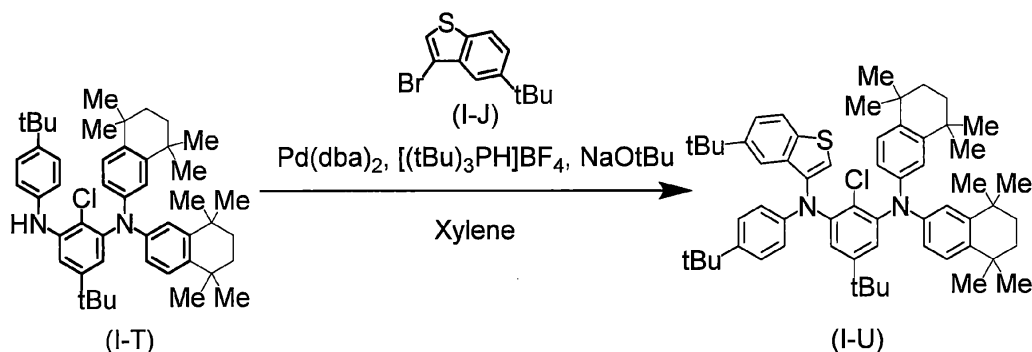
10

【 0 7 1 9】

窒素雰囲気下、化合物 (I - T) (49.7 g)、化合物 (I - J) (22.8 g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2.44 g)、 NaOtBu (13.6 g)、 $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (2.46 g) およびキシレン (600 ml) をフラスコに入れ、120 で3時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液：ヘプタン) で精製し、さらにヘプタンからの再結晶により精製することによって、化合物 (I - U) を得た (45 g)。

【化 3 7 8】

20



30

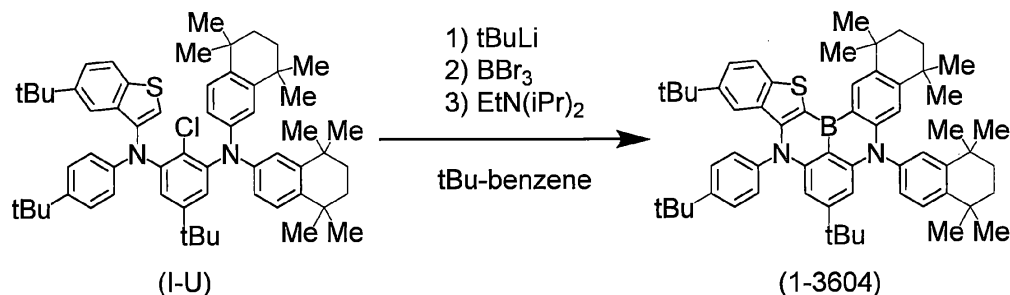
【 0 7 2 0】

化合物 (I - U) (40.4 g) および *t*-ブチルベンゼン (270 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.60 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (50.0 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (20.0 g) を加え、50 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 (10.4 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80 まで昇温して0.5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1時間攪拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を酢酸エチルで洗浄した後、シリカゲルカラム (溶離液：トルエン) で精製した。さらにトルエンからの再結晶により精製することによって化合物 (1 - 3 6 0 4) を得た (3.8 g)。

40

50

【化 3 7 9】

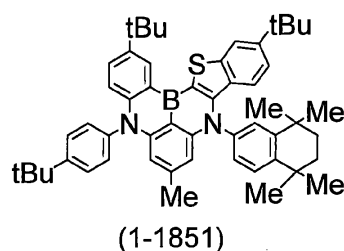


10

【 0 7 2 1】

合成例 (1 1) : 化合物 (1 - 1 8 5 1) の合成

【化 3 8 0】



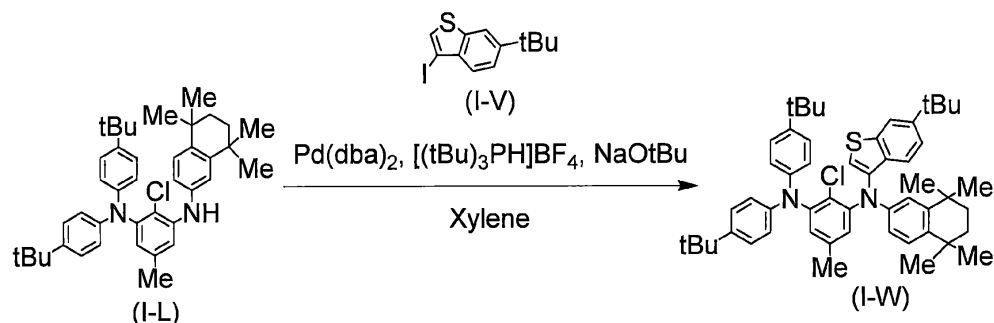
20

【 0 7 2 2】

窒素雰囲気下、化合物 (I - L) (2 9 . 0 g)、化合物 (I - V) (1 8 . 9 g)、Pd (dba)₂ (0 . 5 5 g)、NaOtBu (6 . 9 g)、[(t Bu)₃PH]BF₄ (0 . 5 5 g) およびキシレン (1 0 0 m l) をフラスコに入れ、120 で1時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、水と酢酸エチルを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 1 (容量比)) で精製し、濃縮後に酢酸エチルを加えて得られた結晶をろ過した後、メタノールで洗浄することによって、化合物 (I - W) を得た (2 5 . 0 g)。

30

【化 3 8 1】



40

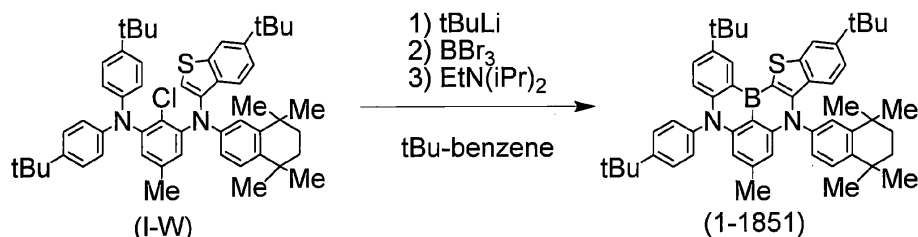
【 0 7 2 3】

化合物 (I - W) (2 5 . 0 g) および t - ブチルベンゼン (1 6 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1 . 6 0 M の t - ブチルリチウムペンタン溶液 (3 9 . 3 m l) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0 . 5 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。 - 5 0 まで冷却して三臭化ホウ素 (1 5 . 7 g) 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 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌

50

した後、80℃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1時間撹拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を酢酸エチルで洗浄した後、シリカゲルカラム（溶離液：トルエン／ヘプタン＝2／8（容量比））で精製した。得られた粗生成物をヘプタンで洗浄することによって、化合物（1-1851）を得た（7.5g）。

【化382】



10

【0724】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

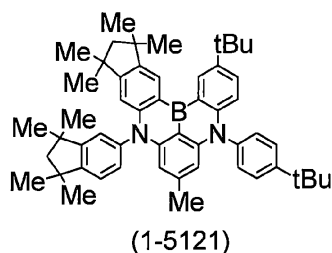
^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s, 3H)、1.29 (s, 3H)、1.36 (s, 9H)、1.46 (s, 9H)、1.49 (s, 6H)、1.51 (s, 9H)、1.82 - 1.89 (m, 4H)、2.22 (s, 3H)、5.80 (d, 1H)、5.99 (s, 1H)、6.24 (s, 1H)、6.56 (d, 1H)、6.92 (d, 1H)、7.20 (dd, 1H)、7.22 - 7.28 (m, 2H)、7.44 - 7.47 (m, 2H)、7.63 (d, 1H)、7.68 (d, 2H)、7.96 (s, 1H)、8.78 (d, 1H)。

20

【0725】

合成例（12）：化合物（1-5121）の合成

【化383】



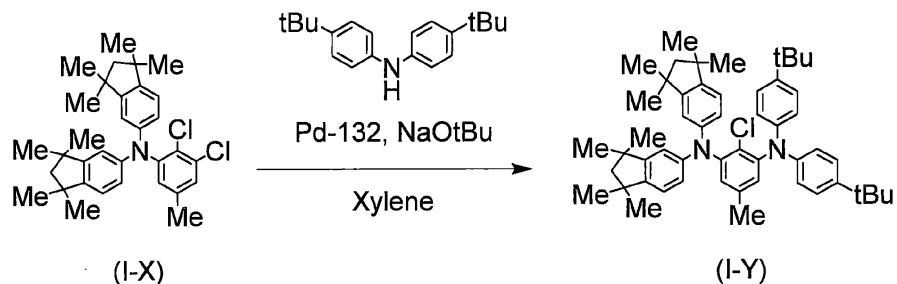
30

【0726】

窒素雰囲気下、化合物（I-X）（10.0g）、ビス（4-tert-ブチルフェニル）アミン（5.15g）、Pd-132（0.13g）、NaOtBu（2.6g）およびキシレン（40ml）をフラスコに入れ、120℃で1時間加熱した。反応後、反応液に水と酢酸エチルを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物にソルミックスを加え、析出した固体を濾別し、メタノールにて固体を洗浄した。その後シリカゲルショートカラム（溶離液：トルエン／ヘプタン＝1／1（容積比））で精製した後、溶媒を濃縮して得られる粗生成物に酢酸エチルを加え、析出した結晶をろ過して結晶をメタノールで洗浄することで、化合物（I-Y）を得た（8.5g）。

40

【化 3 8 4】



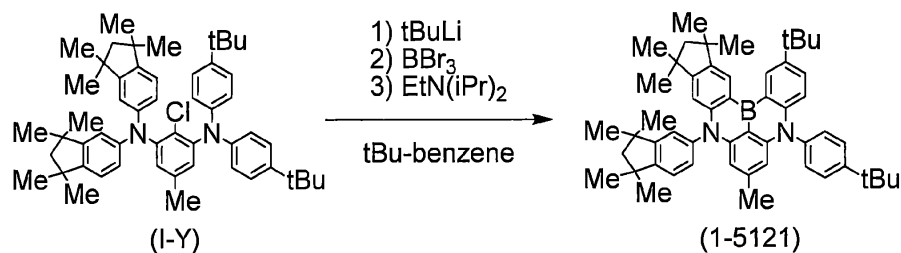
10

【 0 7 2 7】

化合物 (I - Y) (8.5 g) および *t*-ブチルベンゼン (85 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.60 M の *t*-ブチルリチウム溶液 (13.9 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (5.6 g) 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 (2.9 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80℃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1時間攪拌した。有機層を2回水洗した後、有機層を濃縮して粗生成物を得た。濃縮後にソルミックスを添加して、析出した固体をろ過した。その後、粗体をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物にソルミックスを加え、得られた結晶をろ過する工程を繰り返すことで、化合物 (1 - 5121) を得た (3.0 g)。

20

【化 3 8 5】



30

【 0 7 2 8】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (s, 6H)、1.32 (s, 6H)、1.46 (s, 30H)、1.97 (s, 2H)、2.06 (s, 2H)、2.18 (s, 3H)、5.95 (s, 1H)、6.05 (s, 1H)、6.36 (s, 1H)、6.66 (d, 1H)、7.10 (d, 1H)、7.18 (dd, 1H)、7.27 (d, 2H)、7.39 (d, 1H)、7.48 (d, 1H)、7.67 (d, 2H)、8.67 (s, 1H)、8.96 (d, 1H)。

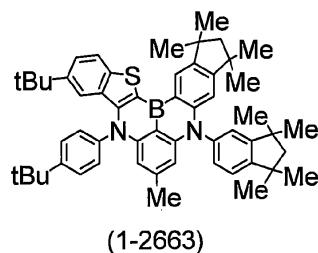
40

【 0 7 2 9】

合成例 (13): 化合物 (1 - 2663) の合成

50

【化 3 8 6】



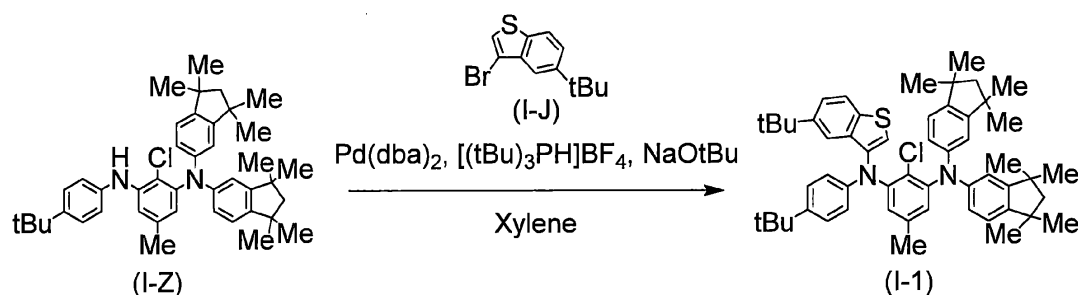
10

【 0 7 3 0】

窒素雰囲気下、化合物 (I - Z) (20.0 g)、化合物 (I - J) (10.2 g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.54 g)、 NaOtBu (4.6 g)、 $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0.55 g) およびキシレン (60 ml) をフラスコに入れ、120 で1時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、水と酢酸エチルを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製し、濃縮後ソルミックスを加え得られた結晶をろ過後メタノールで洗浄することによって、化合物 (I - 1) を得た (24.0 g)。

【化 3 8 7】

20



【 0 7 3 1】

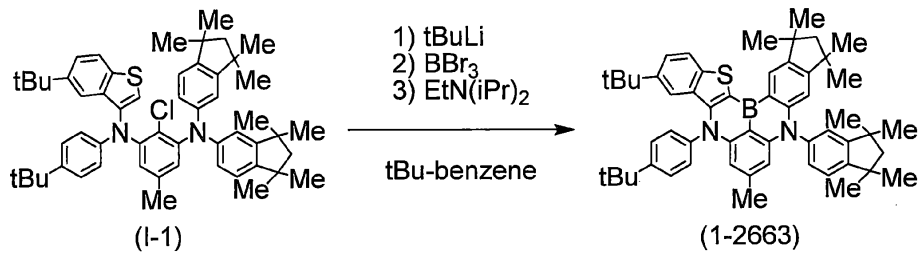
30

化合物 (I - 1) (24.0 g) および *t*-ブチルベンゼン (200 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1.60 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (36.5 ml) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して0.5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 (14.6 g) 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 (7.6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80 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1時間攪拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣にヘプタンを加え、析出した固体をヘプタンで洗浄した後、シリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物にヘプタンを加えて析出した固体をヘプタンで洗浄することを繰り返し、化合物 (1 - 2663) を得た (5.7 g)。

40

50

【化 3 8 8】



10

【0 7 3 2】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

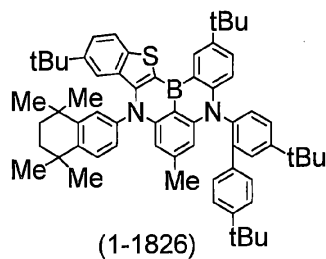
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s, 9H)、1.18 (d, 6H)、1.32 (d, 6H)、1.46 (d, 6H)、1.50 (s, 9H)、1.52 (s, 6H)、1.96 (s, 2H)、2.06 (s, 2H)、2.21 (s, 3H)、6.07 (s, 2H)、6.25 (s, 1H)、6.51 (s, 1H)、7.08 (d, 1H)、7.17 (dd, 1H)、7.38 - 7.41 (m, 2H)、7.47 (d, 2H)、7.65 (d, 2H)、7.88 (d, 1H)、8.51 (s, 1H)。

【0 7 3 3】

合成例 (14): 化合物 (1-1826) の合成

20

【化 3 8 9】



30

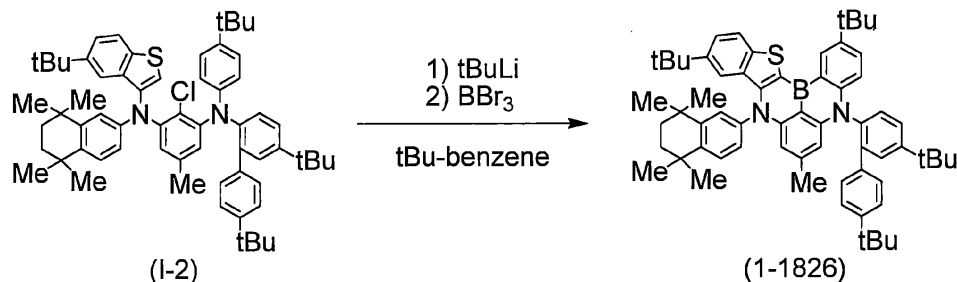
【0 7 3 4】

化合物 (I-2) (55.5 g) および t-ブチルベンゼン (450 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.60 M の t-ブチルリチウムペンタン溶液 (75.0 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (30.0 g) を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した後、80℃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およびトルエンを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をアセトンおよびヘプタンで順次洗浄することによって、化合物 (1-1826) を得た (6.60 g)。

40

50

【化 3 9 0】



10

【 0 7 3 5】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

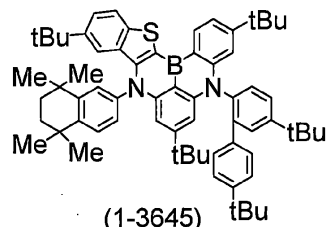
¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 1.09 - 1.16 (m, 18 H)、1.25 - 1.34 (m, 6 H)、1.42 - 1.50 (m, 24 H)、1.76 - 1.86 (m, 4 H)、2.19 (s, 3 H)、6.03 - 6.12 (m, 2 H)、6.57 - 6.66 (m, 2 H)、7.01 - 7.08 (m, 2 H)、7.12 - 7.25 (m, 4 H)、7.37 - 7.44 (m, 2 H)、7.48 - 7.54 (m, 1 H)、7.58 (dd, 1 H)、7.60 - 7.67 (m, 1 H)、7.67 - 7.71 (m, 1 H)、7.88 (d, 1 H)、8.68 - 8.72 (m, 1 H)。

20

【 0 7 3 6】

合成例 (15) : 化合物 (1-3645) の合成

【化 3 9 1】



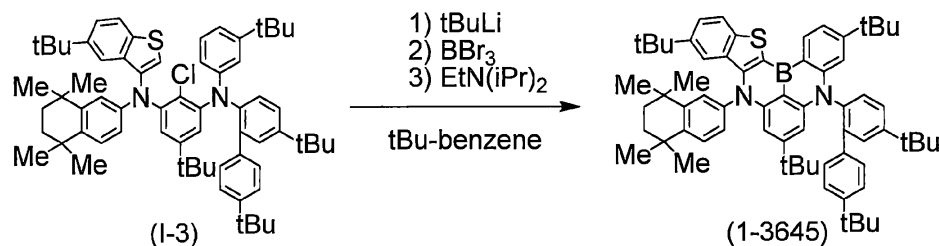
30

【 0 7 3 7】

化合物 (I-3) (58.5 g) および t-ブチルベンゼン (300 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.60 M の t-ブチルリチウムペンタン溶液 (75.0 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (30.0 g) 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 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をヘプタンで洗浄することによって、化合物 (1-3645) を得た (10.2 g)。

40

【化 3 9 2】



10

【0 7 3 8】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

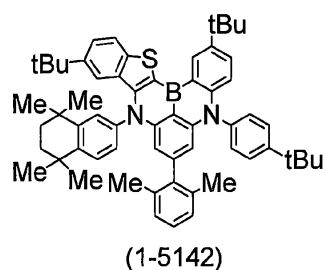
^1H -NMR (CDCl₃): δ = 0.98 - 1.02 (m, 9H)、1.09 - 1.14 (m, 18H)、1.20 (s, 9H)、1.26 - 1.34 (m, 6H)、1.39 - 1.50 (m, 15H)、1.75 - 1.88 (m, 4H)、6.13 - 6.35 (m, 2H)、6.66 - 6.73 (m, 2H)、7.00 - 7.07 (m, 2H)、7.12 - 7.26 (m, 5H)、7.39 (dd, 1H)、7.48 - 7.79 (m, 3H)、7.71 (s, 1H)、7.86 (d, 1H)、8.58 (d, 1H)。

【0 7 3 9】

合成例 (16): 化合物 (1-5142) の合成

20

【化 3 9 3】



30

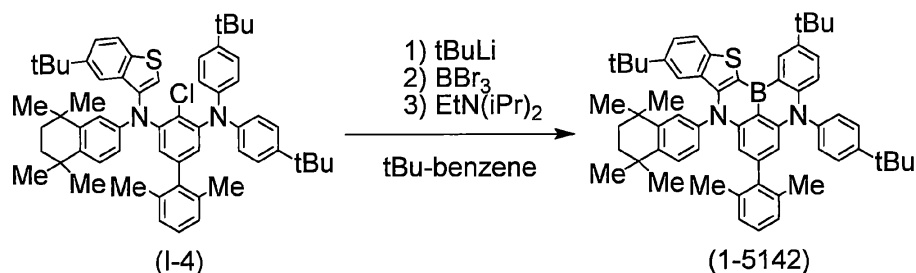
【0 7 4 0】

化合物 (I-4) (51.0 g) および *t*-ブチルベンゼン (610 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (75.0 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (30.0 g) 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 (14.9 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 7/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をヘプタンで洗浄し、さらにトルエンからの再結晶により精製することによって、化合物 (1-5142) を得た (6.51 g)。

40

50

【化 3 9 4】



10

【 0 7 4 1】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

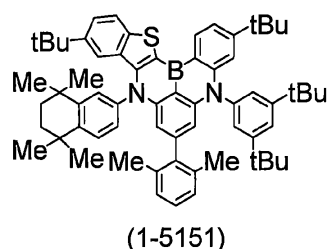
^1H -NMR (CDCl₃) : δ = 1.11 (s, 9H)、1.18 - 1.24 (m, 6H)、1.37 - 1.45 (m, 15H)、1.51 (s, 9H)、1.71 - 1.80 (m, 4H)、1.94 (s, 6H)、6.07 (s, 1H)、6.11 (s, 1H)、6.48 - 6.55 (m, 2H)、6.97 - 7.09 (m, 3H)、7.23 (d, 2H)、7.30 (dd, 1H)、7.39 - 7.43 (m, 2H)、7.46 (dd, 1H)、7.57 - 7.64 (m, 3H)、7.91 (d, 1H)、8.82 (d, 1H) .

【 0 7 4 2】

合成例 (1 7) : 化合物 (1 - 5 1 5 1) の合成

20

【化 3 9 5】



30

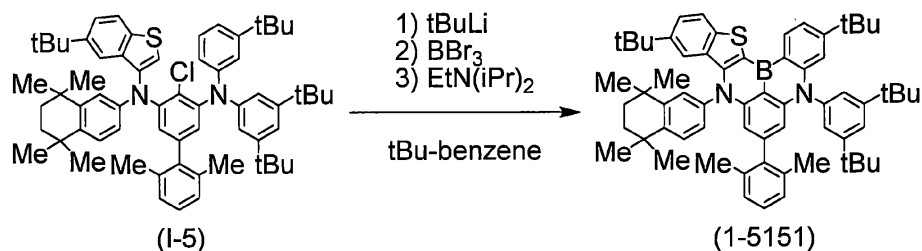
【 0 7 4 3】

化合物 (I - 5) (5 6 . 5 g) および *t* - ブチルベンゼン (6 7 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t* - ブチルリチウムペンタン溶液 (7 5 . 0 m l) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (3 0 . 0 g) 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 5 . 5 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液 : トルエン / ヘプタン = 7 / 1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をアセトンおよびヘプタンで順次洗浄することによって、化合物 (1 - 5 1 5 1) を得た (6 . 3 4 g) 。

40

50

【化 3 9 6】



10

【 0 7 4 4】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

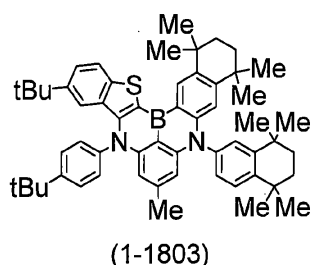
^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.11 (s, 9H)、1.17 - 1.24 (m, 15H)、1.32 (s, 18H)、1.37 - 1.45 (m, 6H)、1.71 - 1.80 (m, 4H)、1.97 (s, 6H)、6.11 (s, 1H)、6.14 (s, 1H)、6.52 (dd, 2H)、6.97 - 7.09 (m, 3H)、7.18 (d, 2H)、7.28 - 7.34 (m, 2H)、7.38 - 7.43 (m, 2H)、7.52 (t, 1H)、7.60 (d, 1H)、7.89 (d, 1H)、8.72 (d, 1H)。

【 0 7 4 5】

合成例 (18): 化合物 (1-1803) の合成

20

【化 3 9 7】



30

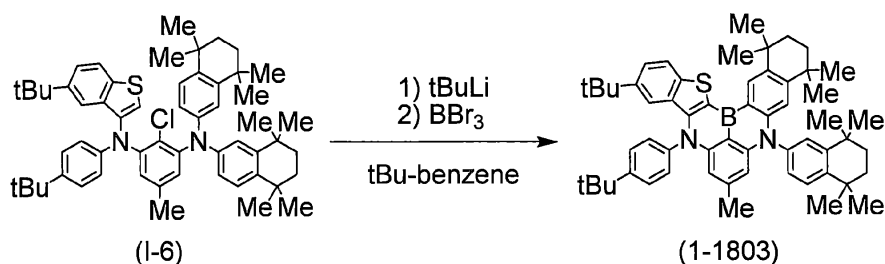
【 0 7 4 6】

化合物 (I-6) (86.6 g) および *t*-ブチルベンゼン (520 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (125 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (51.1 g) を加え、室温まで昇温して2.5時間攪拌した。氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液およびトルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をアセトニトリルおよびヘプタンで順次洗浄し、さらにトルエンからの再結晶により精製することによって、化合物 (1-1803) を得た (10.2 g)。

40

50

【化 3 9 8】



10

【 0 7 4 7】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

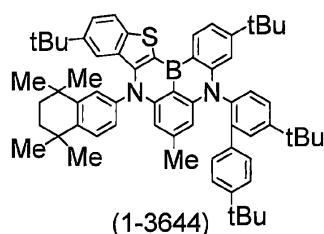
^1H -NMR (CDCl₃) : δ = 1.04 - 1.10 (m, 15 H)、1.25 (s, 6 H)、1.38 - 1.45 (m, 6 H)、1.49 (s, 9 H)、1.53 (s, 6 H)、1.66 - 1.83 (m, 8 H)、2.20 (s, 3 H)、6.06 (d, 2 H)、6.41 (s, 1 H)、6.50 (d, 1 H)、7.07 (dd, 1 H)、7.26 (d, 1 H)、7.38 (dd, 1 H)、7.46 (d, 2 H)、7.59 (d, 1 H)、7.74 (d, 2 H)、7.88 (d, 1 H)、8.70 (d, 1 H)。

【 0 7 4 8】

合成例 (19) : 化合物 (1-3644) の合成

20

【化 3 9 9】



【 0 7 4 9】

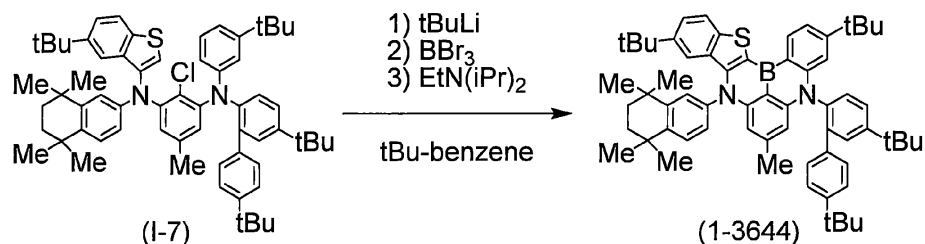
30

化合物 (I-7) (110 g) および *t*-ブチルベンゼン (1000 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (1500 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (60.0 g) 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 (30.6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で撹拌した後、80℃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およびトルエンを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して、残渣をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン/ヘプタン = 1/5 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物を、アセトニトリル、アセトン、およびヘプタンで順次洗浄しすることによって、化合物 (1-3644) を得た (11.1 g)。

40

50

【化 4 0 0】



10

【 0 7 5 0】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

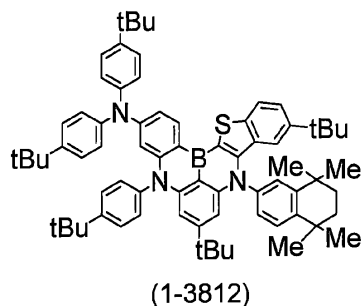
^1H -NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 9H)、1.11 - 1.13 (m, 9H)、1.16 - 1.18 (m, 9H)、1.25 - 1.36 (m, 6H)、1.43 - 1.47 (m, 6H)、1.48 (s, 9H)、1.77 - 1.87 (m, 4H)、2.22 (s, 3H)、6.07 - 6.11 (m, 1H)、6.20 (s, 1H)、6.54 - 6.62 (m, 2H)、6.99 - 7.08 (m, 2H)、7.15 - 7.30 (m, 5H)、7.37 (dd, 1H)、7.46 - 7.56 (m, 1H)、7.58 - 7.68 (m, 2H)、7.69 - 7.73 (m, 1H)、7.85 (d, 1H)、8.59 - 8.55 (m, 1H)。

20

【 0 7 5 1】

合成例 (20): 化合物 (1-3812) の合成

【化 4 0 1】



30

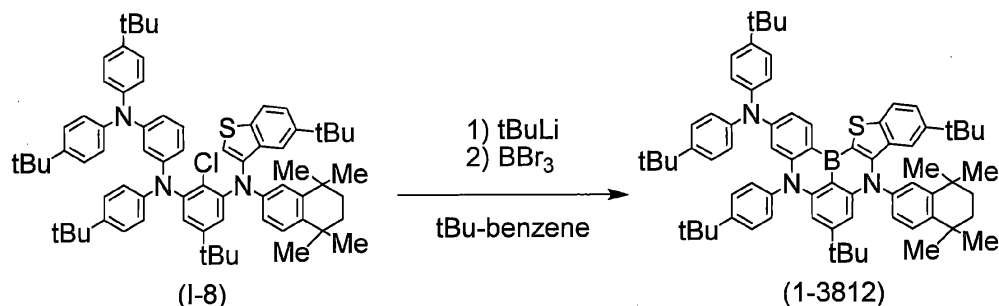
【 0 7 5 2】

化合物 (I-8) (21.2 g) および *t*-ブチルベンゼン (170 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (25.0 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (10.0 g) を加え、室温まで昇温して0.5時間攪拌した。その後、80℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン) で精製し、さらにアセトンで洗浄することによって、化合物 (1-3812) を得た (5.0 g)。

40

50

【化 4 0 2】



10

【 0 7 5 3】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

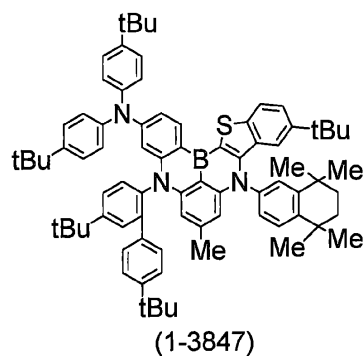
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.97(s, 9H)、1.10(s, 9H)、1.27-1.34(m, 33H)、1.40-1.47(m, 6H)、1.75-1.90(m, 4H)、6.00-6.28(m, 2H)、6.36(s, 1H)、6.65-6.80(m, 1H)、6.80-6.96(m, 1H)、7.00(d, 4H)、7.14(d, 2H)、7.18-7.26(m, 5H)、7.38(d, 1H)、7.43-7.58(m, 3H)、7.65(d, 1H)、7.85(d, 1H)、8.53(s, 1H)。

20

【 0 7 5 4】

合成例(21): 化合物(1-3847)の合成

【化 4 0 3】



30

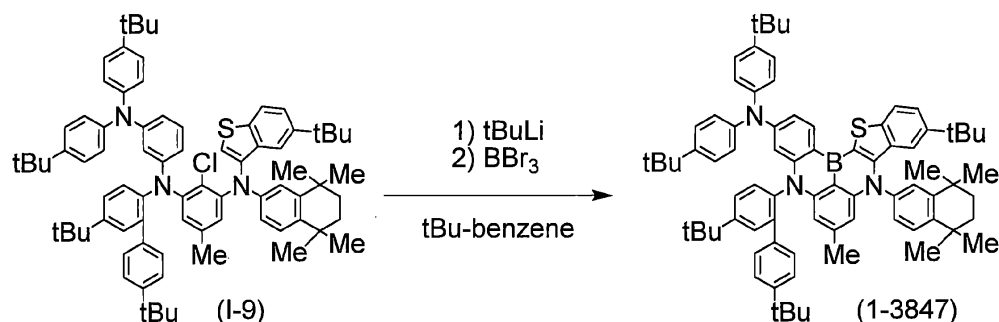
【 0 7 5 5】

化合物(I-9)(23.0g)およびt-ブチルベンゼン(140ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61Mのt-ブチルリチウムペンタン溶液(25.0ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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(10.0g)を加え、室温まで昇温して0.5時間撹拌した。その後、80℃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およびトルエンを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラム(溶離液:トルエン/ヘプタン=1/3(容量比))で精製し、さらにアセトンで洗浄することによって、化合物(1-3847)を得た(2.5g)。

40

50

【化 4 0 4】



10

【 0 7 5 6】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

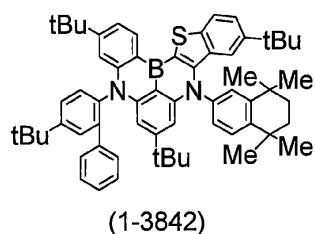
^1H -NMR (CDCl₃) : δ = 1.10 (s, 9H)、1.17 - 1.20 (m, 9H)、1.25 - 1.38 (m, 33H)、1.42 - 1.48 (m, 6H)、1.76 - 1.88 (m, 4H)、2.19 (s, 3H)、6.02 - 6.16 (m, 3H)、6.57 - 6.62 (m, 2H)、6.86 - 6.96 (m, 7H)、7.01 - 7.14 (m, 3H)、7.20 (d, 4H)、7.36 (dd, 1H)、7.39 - 7.50 (m, 3H)、7.60 - 7.67 (m, 1H)、7.83 (d, 1H)、8.47 (d, 1H)。

20

【 0 7 5 7】

合成例 (22) : 化合物 (1-3842) の合成

【化 4 0 5】



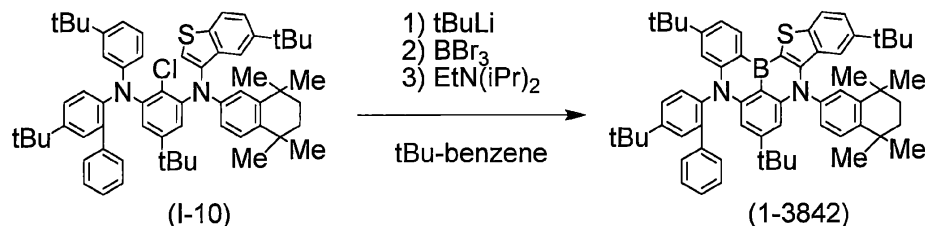
30

【 0 7 5 8】

化合物 (I-10) (36.6 g) および *t*-ブチルベンゼン (290 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (50.0 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (20.0 g) 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 (30.6 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、60℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮し、残渣をヘプタンで洗浄した。得られた粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン) で精製し、さらにヘプタンで洗浄することによって、化合物 (1-3842) を得た (9.80 g)。

40

【化 4 0 6】



【 0 7 5 9】

10

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

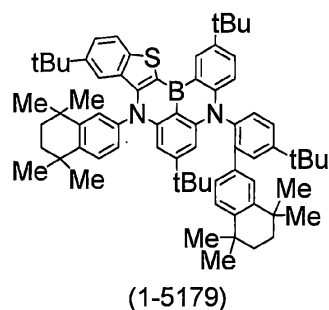
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.99 - 1.02 (m, 9H)、1.10 (s, 9H)、1.21 (s, 9H)、1.25 - 1.34 (m, 6H)、1.38 - 1.47 (m, 6H)、1.49 (s, 9H)、1.75 - 1.88 (m, 4H)、6.02 - 6.45 (m, 2H)、6.62 - 6.78 (m, 2H)、6.96 - 7.50 (m, 3H)、7.14 - 7.29 (m, 5H)、7.38 (dd, 1H)、7.47 - 7.73 (m, 4H)、7.85 (d, 1H)、8.58 (d, 1H)。

【 0 7 6 0】

合成例(23): 化合物(1-5179)の合成

20

【化 4 0 7】



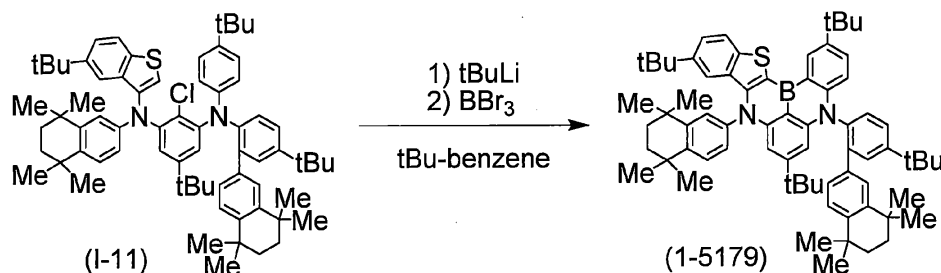
30

【 0 7 6 1】

化合物(I-11)(63.0g)およびt-ブチルベンゼン(440ml)の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61Mのt-ブチルリチウムペンタン溶液(75.0ml)を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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(30.0g)を加え、室温まで昇温して1.5時間撹拌した。氷浴で冷やした酢酸ナトリウム水溶液およびトルエンを加え撹拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラム(溶離液:トルエン/ヘプタン=1/2(容量比))で精製し、さらにヘプタンからの再結晶により精製することによって、化合物(1-5179)を得た(16.0g)。

40

【化 4 0 8】



50

【 0 7 6 2 】

NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

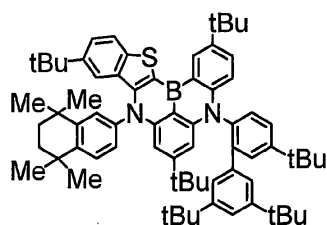
^1H -NMR (CDCl₃) : δ = 0.53 - 0.60 (m, 6H)、0.99 (s, 9H)、1.04 - 1.09 (m, 6H)、1.10 (s, 9H)、1.29 (s, 6H)、1.40 - 1.58 (m, 28H)、1.86 - 1.76 (m, 4H)、6.05 - 6.38 (m, 2H)、6.72 (d, 2H)、6.96 - 7.04 (m, 2H)、7.06 (d, 1H)、7.14 - 7.31 (m, 2H)、7.36 - 7.55 (m, 3H)、7.56 - 7.74 (m, 3H)、7.88 (d, 1H)、8.66 (s, 1H)。

【 0 7 6 3 】

合成例 (24) : 化合物 (1-5185) の合成

10

【 化 4 0 9 】



(1-5185)

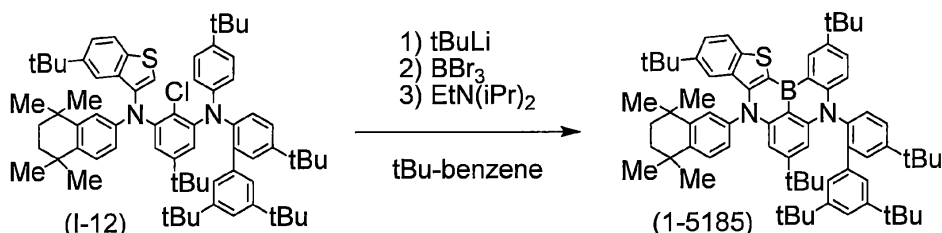
20

【 0 7 6 4 】

化合物 (I-12) (78.0 g) および *t*-ブチルベンゼン (780 ml) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0℃で、1.61 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (1000 ml) を加えた。滴下終了後、60℃まで昇温して0.5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 (40.0 g) 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 (19.7 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80℃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トルエンを加え攪拌した後、有機層を分離して、水洗した。その後、有機層を濃縮して、残渣を酢酸エチルおよびヘプタンで順次洗浄した。得られた粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン) で精製し、さらにトルエンからの再結晶により精製することによって、化合物 (1-5185) を得た (13.8 g)。

30

【 化 4 1 0 】



40

【 0 7 6 5 】

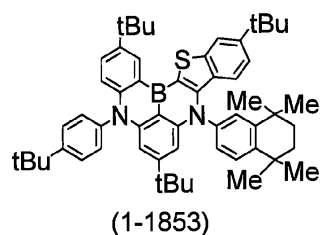
NMR測定により得られた化合物の構造を確認した。

^1H -NMR (CDCl₃) : δ = 0.86 - 0.90 (m, 18H)、1.02 (s, 9H)、1.10 (s, 9H)、1.27 - 1.30 (m, 6H)、1.40 - 1.50 (m, 24H)、1.76 - 1.86 (m, 4H)、6.02 - 6.38 (m, 2H)、6.55 - 6.80 (m, 2H)、6.84 - 9.0 (m, 2H)、6.93 - 6.96 (m, 2H)、7.08 - 7.24 (m, 1H)、7.30 - 7.54 (m, 4H)、7.58 - 7.73 (m, 2H)、7.86 (d, 1H)、8.61 (s, 1H)。

【 0 7 6 6 】

50

合成例 (2 5) : 化合物 (1 - 1 8 5 3) の合成
【化 4 1 1】



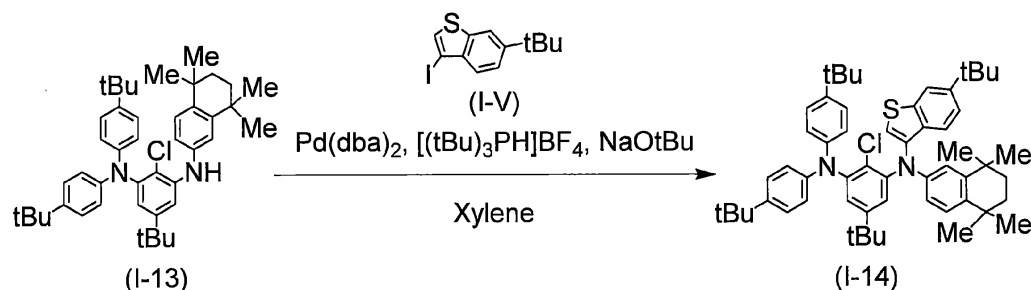
10

【 0 7 6 7 】

窒素雰囲気下、化合物 (I - 1 3) (2 0 . 0 g)、化合物 (I - V) (1 2 . 0 g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0 . 5 3 g)、 NaOtBu (4 . 4 g)、 $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0 . 5 4 g) およびキシレン (6 0 m l) をフラスコに入れ、120 で 0 . 5 時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、水と酢酸エチルを加え、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラム (溶離液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 1 (容量比)) で精製し、濃縮後にヘプタンを加え、得られた結晶をろ過した後、ヘプタンで洗浄することによって、化合物 (I - 1 4) を得た (3 0 . 0 g)。

20

【化 4 1 2】



30

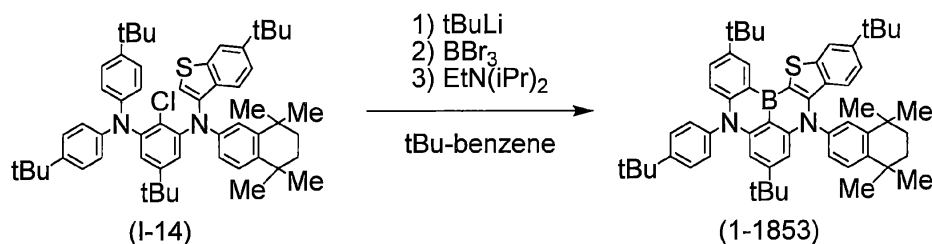
【 0 7 6 8 】

化合物 (I - 1 4) (3 0 . 0 g) および *t*-ブチルベンゼン (1 8 0 m l) の入ったフラスコに、窒素雰囲気下、0 で、1 . 6 0 M の *t*-ブチルリチウムペンタン溶液 (4 4 . 8 m l) を加えた。滴下終了後、60 まで昇温して 0 . 5 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。- 5 0 まで冷却して三臭化ホウ素 (1 7 . 9 g) 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 (9 . 3 g) を加え、発熱が収まるまで室温で攪拌した後、80 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 1 時間攪拌し、有機層を分離して、水洗した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をヘプタンで洗浄した後、シリカゲルカラム (溶離液 : トルエン / ヘプタン = 1 / 1 (容量比)) で精製した。得られた粗生成物をヘプタンで洗浄することによって化合物 (1 - 1 8 5 3) を得た (4 . 7 g)。

40

50

【化 4 1 3】



10

【 0 7 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 (CDCl₃): δ = 1.01 (s, 9H)、1.27 (s, 3H)、1.29 (s, 3H)、1.36 (s, 9H)、1.45 (s, 3H)、1.46 (s, 9H)、1.49 (s, 3H)、1.51 (s, 9H)、1.81 - 1.89 (m, 4H)、6.05 (d, 1H)、6.14 (br, 1H)、6.36 (br, 1H)、6.64 (br, 1H)、6.96 (dd, 1H)、7.19 (dd, 1H)、7.28 (d, 2H)、7.46 (dd, 1H)、7.49 (d, 1H)、7.63 (d, 1H)、7.68 (d, 2H)、7.97 (d, 1H)、8.76 (s, 1H)。

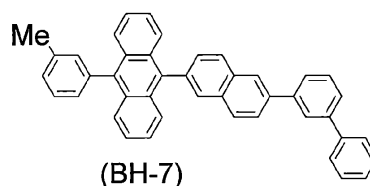
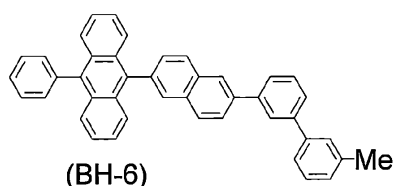
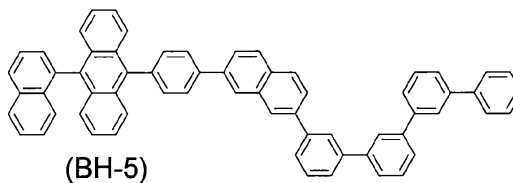
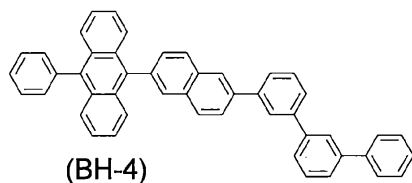
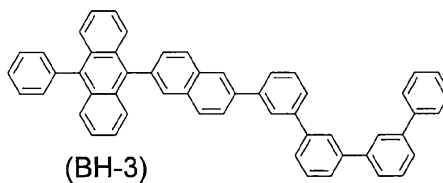
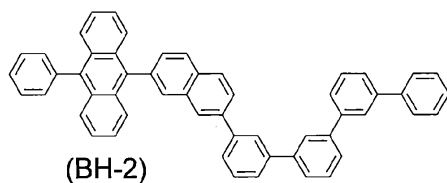
【 0 7 7 0】

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。

【 0 7 7 1】

化合物 (BH - 2) は、特開2016-88927号公報の合成例 1 に記載された方法に準じて合成した。また、同様の方法を用い、下記式 (BH - 3) から式 (BH - 7) で表される化合物を合成した。

【化 4 1 4】



【 0 7 7 2】

次に、本発明をさらに詳細に説明するために、本発明の化合物を用いた有機EL素子の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 7 7 3】

<蒸着型有機EL素子の評価>

50

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 13 に係る有機 EL 素子を作製し、 1000 cd/m^2 発光時の特性である電圧 (V)、発光波長 (nm)、外部量子効率 (%) を測定し、次に 10 mA/cm^2 の電流密度で定電流駆動した際の初期輝度の 90 % 以上の輝度を保持する時間を測定した。

【0774】

発光素子の量子効率には、内部量子効率と外部量子効率とがあるが、内部量子効率は、発光素子の発光層に電子 (または正孔) として注入される外部エネルギーが純粋に光子に変換される割合を示している。一方、外部量子効率は、この光子が発光素子の外部にまで放出された量に基づいて算出され、発光層において発生した光子は、その一部が発光素子の内部で吸収されたりまたは反射され続けたりして、発光素子の外部に放出されないため、外部量子効率は内部量子効率よりも低くなる。

【0775】

外部量子効率の測定方法は次の通りである。アドバンテスト社製電圧 / 電流発生器 R6144 を用いて、素子の輝度が 1000 cd/m^2 になる電圧を印加して素子が発光させた。TOPCON 社製分光放射輝度計 SR-3AR を用いて、発光面に対して垂直方向から可視光領域の分光放射輝度を測定した。発光面が完全拡散面であると仮定して、測定した各波長成分の分光放射輝度の値を波長エネルギーで割って を掛けた数値が各波長におけるフォトン数である。次いで、観測した全波長領域でフォトン数を積算し、素子から放出された全フォトン数とした。印加電流値を素電荷で割った数値を素子へ注入したキャリア数として、素子から放出された全フォトン数を素子へ注入したキャリア数で割った数値が外部量子効率である。

【0776】

< 実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 13 >

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 13 に係る有機 EL 素子における各層の材料構成を下記表 1A に示す。

【表 1A】

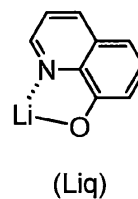
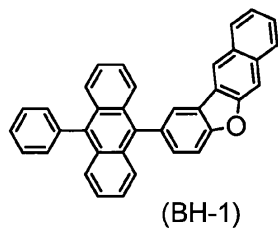
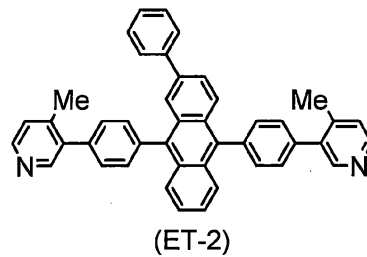
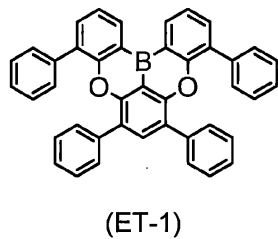
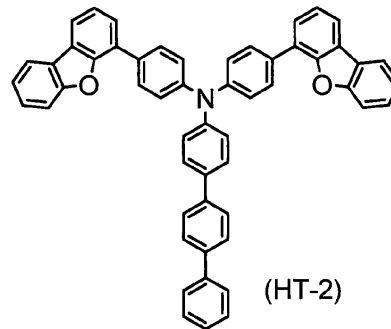
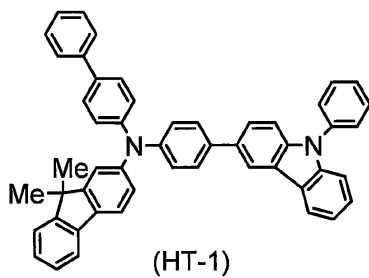
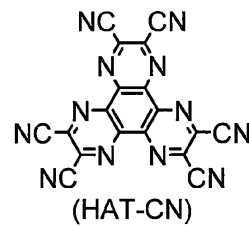
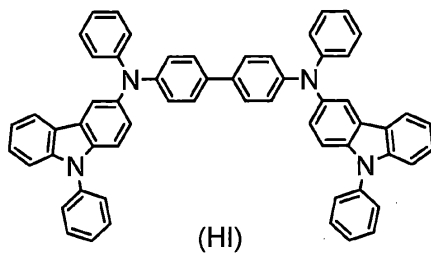
	正孔 注入層 1 40nm	正孔 注入層 2 5nm	正孔 輸送層 1 45nm	正孔 輸送層 2 10nm	発光層 25nm		電子 輸送層 1 5nm	電子 輸送層 2 25nm	陰極 1nm/ 100nm
					ホスト	ドーパント			
実施例 1-1	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-411)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-2	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-590)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-3	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-1301)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-4	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-1823)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-5	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	化合物 (3-44)	化合物 (1-1821)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-6	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	化合物 (3-44)	化合物 (1-1826)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-7	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	化合物 (3-44)	化合物 (1-3645)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-8	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	化合物 (3-44)	化合物 (1-1851)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-9	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-1853)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-10	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-3644)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-11	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-3812)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-12	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	化合物 (3-44)	化合物 (1-3604)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al
実施例 1-13	HI	HAT- CN	HT-1	HT-2	BH-1	化合物 (1-3842)	ET-1	ET-2 +Liq	LiF/Al

【 0 7 7 7 】

表 1 A において、「H I」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'-ジアミンであり、「H A T - C N」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であり、「H T - 1」は N -([1,1'-ビフェニル]-4-イル-9,9-ジメチル- N -[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-9H-フルオレン-2-アミン[1,1'-ビフェニル]-4-アミンであり、「H T - 2」は N,N -ビス(4-(ジベンゾ[*b*,*d*]フラン-4-イル)フェニル)-[1,1':4',1''-テルフェニル]-4-アミンであり、「B H - 1」は2-(10-フェニルアントラセン-9-イル)ナフト[2,3-*b*]ベンゾフランであり、「E T - 1」は4,6,8,10-テトラフェニル[1,4]ベンゾキサポリニノ[2,3,4-*k*1]フェノキサポリニンであり、「E T - 2」は3,3'-((2-フェニルアントラセン-9,10-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(4-メチルピリジン)である。「L i q」と共に以下に化学構造を示す。

【 0 7 7 8 】

【 化 4 1 5 】



【 0 7 7 9 】

< 実施例 1 - 1 >

スパッタリングにより 180 nm の厚さに成膜した I T O 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（昭和真空（株）製）の基板ホルダーに固定し、H I、H A T - C N、H T - 1、H T - 2、B H - 1、化合物（1 - 411）、E T - 1 および E T - 2 をそれぞれ入れたモリブデン製蒸着用ポート、L i q、L i F およびアルミニウムをそれぞれ入れた窒化アルミニウム製蒸着用ポートを装着した。

【0780】

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 を加熱して膜厚 40 nm になるように蒸着し、次に、H A T - C N を加熱して膜厚 5 nm になるように蒸着し、次に、H T - 1 を加熱して膜厚 45 nm になるように蒸着し、次に、H T - 2 を加熱して膜厚 10 nm になるように蒸着して、4 層からなる正孔層を形成した。次に、B H - 1 と化合物（1 - 411）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 - 411）の重量比がおよそ 98 対 2 になるように蒸着速度を調節した。さらに、E T - 1 を加熱して膜厚 5 nm になるように蒸着し、次に、E T - 2 と L i q を同時に加熱して膜厚 25 nm になるように蒸着して、2 層からなる電子層を形成した。E T - 2 と L i q の重量比がおよそ 50 対 50 になるように蒸着速度を調節した。各層の蒸着速度は 0.01 ~ 1 nm / 秒であった。その後、L i F 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、次いで、アルミニウムを加熱して膜厚 100 nm になるように蒸着して陰極を形成し、有機 E L 素子を得た。

【0781】

I T O 電極を陽極、L i F / アルミニウム電極を陰極として直流電圧を印加し、1000 cd / m² 発光時の特性（発光波長、駆動電圧および外部量子効率）を測定し、また、初期輝度の 90 % 以上の輝度を保持する時間を測定した。

【0782】

< 実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 4 >

実施例 1 - 1 と同様にして有機 E L 素子を作製し、E L 特性を評価した。

【0783】

< 実施例 1 - 5 ~ 実施例 1 - 13 >

実施例 1 - 1 と同様にして有機 E L 素子を作製し、E L 特性を評価した。

【0784】

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 13 で確認された E L 特性を下記表 1 B に示す。

10

20

30

40

50

【表 1 B】

	波長 (nm)	駆動電圧 (V)	外部量子効率 (%)
実施例 1-1	466 (青色発光)	3.77	8.57
実施例 1-2	463 (青色発光)	3.72	7.93
実施例 1-3	465 (青色発光)	3.71	8.09
実施例 1-4	463 (青色発光)	3.57	8.05
実施例 1-5	459 (青色発光)	3.93	7.33
実施例 1-6	459 (青色発光)	3.94	7.61
実施例 1-7	457 (青色発光)	3.88	7.36
実施例 1-8	456 (青色発光)	3.99	7.44
実施例 1-9	460 (青色発光)	3.89	7.23
実施例 1-10	456 (青色発光)	3.71	8.07
実施例 1-11	458 (青色発光)	3.60	8.59
実施例 1-12	464 (青色発光)	3.55	8.26
実施例 1-13	456 (青色発光)	3.92	7.60

10

20

【0785】

< 塗布型有機EL素子の評価 >

次に、有機層を塗布形成して得られる有機EL素子について説明する。

30

【0786】

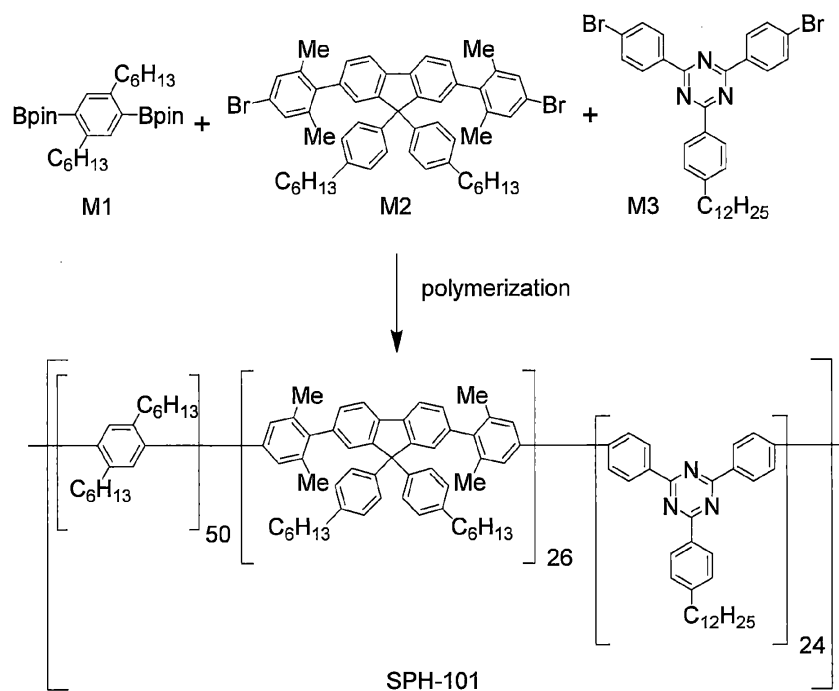
< 高分子ホスト化合物：SPH-101の合成 >

国際公開第2015/008851号に記載の方法に従い、SPH-101を合成した。M1の隣にはM2またはM3が結合した共重合体得られ、仕込み比より各ユニットは50：26：24（モル比）であると推測される。

40

50

【化 4 1 6】



【 0 7 8 7 】

< 高分子正孔輸送化合物：XLP-101の合成 >

特開2018-61028号公報に記載の方法に従い、XLP-101を合成した。M4の隣にはM5またはM6が結合した共重合体得られ、仕込み比より各ユニットは40：10：50（モル比）であると推測される。

10

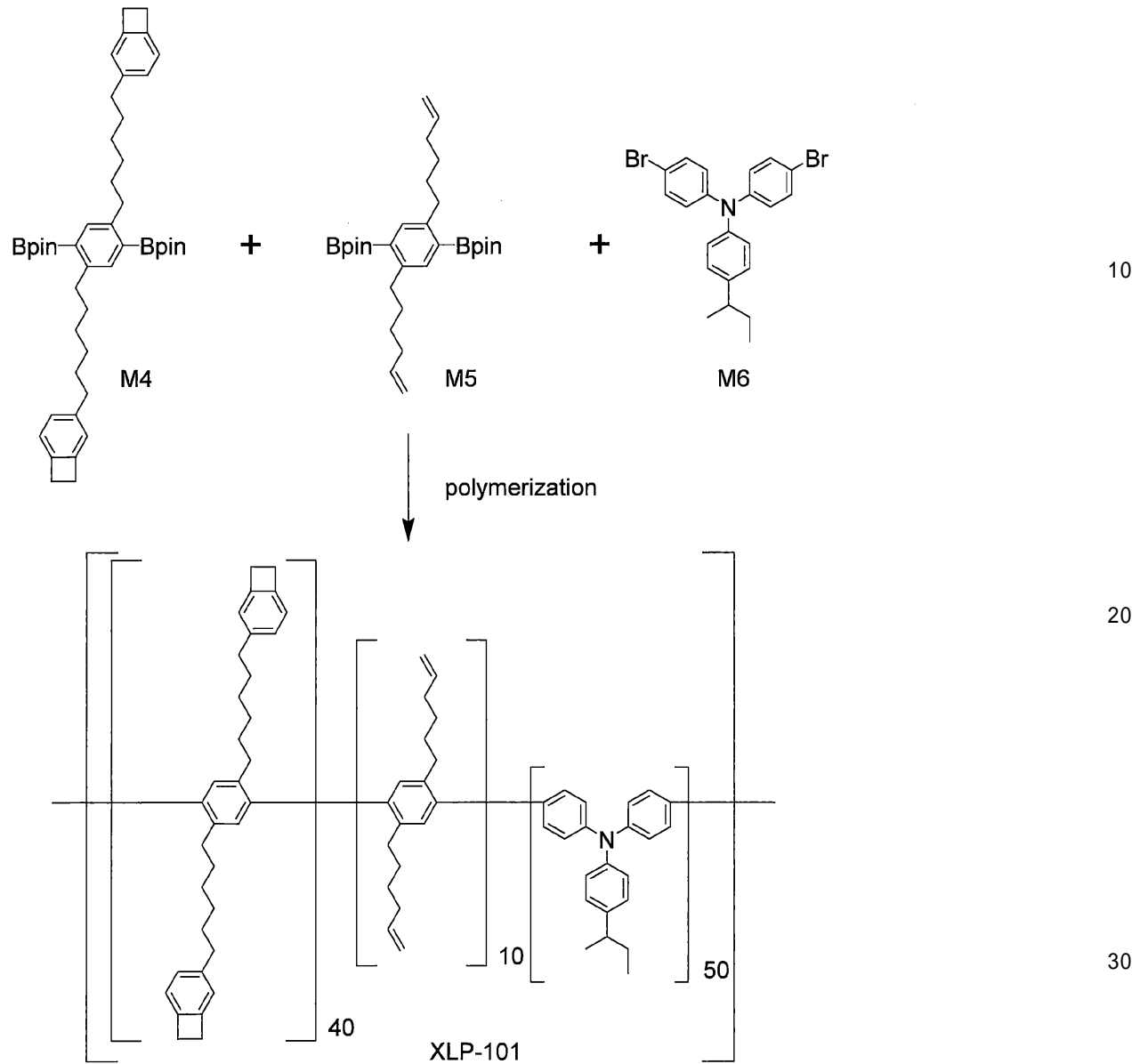
20

30

40

50

【化 4 1 7】



【 0 7 8 8 】

< 実施例 2 ~ 1 0 >

各層を形成する材料の塗布用溶液を調製して塗布型有機 E L 素子を作製する。

【 0 7 8 9 】

< 実施例 2 ~ 4 の有機 E L 素子の作製 >

有機 E L 素子における、各層の材料構成を表 2 に示す。

【表 2】

	正孔 注入層 (40nm)	正孔 輸送層 (30nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 (30nm)	陰極 (1nm/ 100nm)
			ホスト	ドーパント		
実施例 2	PEDOT:PSS	OTPD	SPH-101	(A)	ET1	LiF/Al
実施例 3	PEDOT:PSS	XLP-101	SPH-101	(A)	ET1	LiF/Al
実施例 4	PEDOT:PSS	PCz	SPH-101	(A)	ET1	LiF/Al

【 0 7 9 0 】

表 2 における、「E T 1」の構造を以下に示す。

10

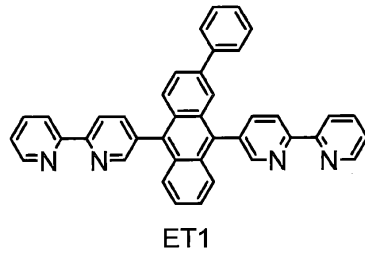
20

30

40

50

【化 4 1 8】



10

【 0 7 9 1】

< 発光層形成用組成物 (1) の調製 >

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物 (1) を調製する。調製した発光層形成用組成物をガラス基板にスピンコートし、減圧下で加熱乾燥することによって、膜欠陥がなく平滑性に優れた塗布膜が得られる。

化合物 (A)	0 . 0 4	重量 %
S P H - 1 0 1	1 . 9 6	重量 %
キシレン	6 9 . 0 0	重量 %
デカリン	2 9 . 0 0	重量 %

【 0 7 9 2】

20

なお、化合物 (A) は、一般式 (1) で表される多環芳香族化合物、その多量体、前記多環芳香族化合物もしくはその多量体をモノマー (すなわち当該モノマーは反応性置換基を有する) として高分子化させた高分子化合物、または当該高分子化合物をさらに架橋させた高分子架橋体である。高分子架橋体を得るための高分子化合物は架橋性置換基を有する。

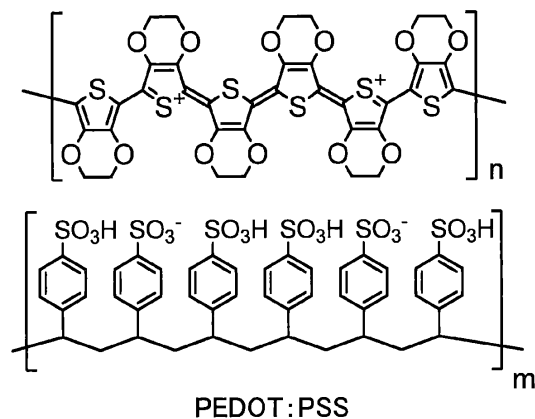
【 0 7 9 3】

< P E D O T : P S S 溶液 >

市販の P E D O T : P S S 溶液 (Clevios(TM) P V P A14083、P E D O T : P S S の水分散液、Heraeus Holdings社製) を用いる。

【化 4 1 9】

30



40

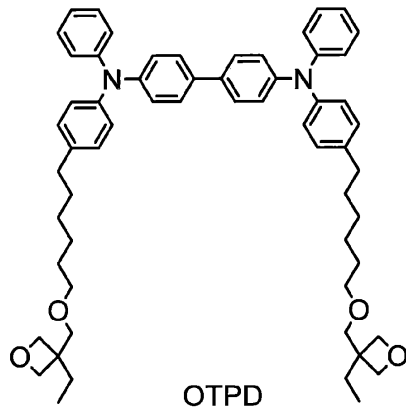
【 0 7 9 4】

< O T P D 溶液の調製 >

O T P D (LT-N159、Luminescence Technology Corp社製) および I K - 2 (光カチオン重合開始剤、サンアプロ社製) をトルエンに溶解させ、O T P D 濃度 0 . 7 重量 %、I K - 2 濃度 0 . 0 0 7 重量 % の O T P D 溶液を調製する。

50

【化 4 2 0】



10

【 0 7 9 5】

< X L P - 1 0 1 溶液の調製 >

キシレンに X L P - 1 0 1 を 0 . 6 重量 % の濃度で溶解させ、 0 . 7 重量 % X L P - 1 0 1 溶液を調製する。

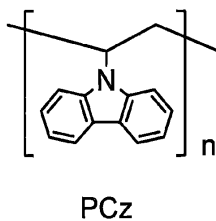
【 0 7 9 6】

< P C z 溶液の調製 >

P C z (ポリビニルカルバゾール) をジクロロベンゼンに溶解させ、 0 . 7 重量 % P C z 溶液を調製する。

20

【化 4 2 1】



30

【 0 7 9 7】

< 実施例 2 >

I T O が 1 5 0 n m の厚さに蒸着されたガラス基板上に、 P E D O T : P S S 溶液をスピコートし、 2 0 0 のホットプレート上で 1 時間焼成することで、膜厚 4 0 n m の P E D O T : P S S 膜を成膜する (正孔注入層)。次いで、 O T P D 溶液をスピコートし、 8 0 のホットプレート上で 1 0 分間乾燥した後、露光機で露光強度 1 0 0 m J / c m ² で露光し、 1 0 0 のホットプレート上で 1 時間焼成することで、溶液に不溶な膜厚 3 0 n m の O T P D 膜を成膜する (正孔輸送層)。次いで、発光層形成用組成物 (1) をスピコートし、 1 2 0 のホットプレート上で 1 時間焼成することで、膜厚 2 0 n m の発光層を成膜する。

40

【 0 7 9 8】

作製した多層膜を市販の蒸着装置 (昭和真空 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、 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、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する。真空槽を 5 × 1 0 ⁻⁴ P a まで減圧した後、 E T 1 を加熱して膜厚 3 0 n m になるように蒸着して電子輸送層を形成する。電子輸送層を形成する際の蒸着速度は 1 n m / 秒とする。その後、 L i F を加熱して膜厚 1 n m になるように 0 . 0 1 ~ 0 . 1 n m / 秒の蒸着速度で蒸着する。次いで、アルミニウムを加熱して膜厚 1 0 0 n m になるように蒸着して陰極を形成する。このようにして有機 E L 素子を得る。

50

【 0 7 9 9 】

< 实施例 3 >

実施例 2 と同様の方法で有機 EL 素子を得る。なお、正孔輸送層は、XLP-101 溶液をスピンコートし、200 のホットプレート上で 1 時間焼成することで、膜厚 30 nm の膜を成膜する。

【 0 8 0 0 】

< 实施例 4 >

実施例 2 と同様の方法で有機 E L 素子を得る。なお、正孔輸送層は、P C z 溶液をスピ
ンコートし、120 のホットプレート上で 1 時間焼成することで、膜厚 30 nm の膜を
成膜する。

【 0 8 0 1 】

< 実施例 5 ~ 7 の有機 EL 素子の作製 >

有機 EL 素子における、各層の材料構成を表 3 に示す。

【表 3】

	正孔 注入層 (50nm)	正孔 輸送層 (20nm)	発光層 (20nm)		電子 輸送層 (30nm)	陰極 (1nm/ 100nm)
			ホスト	ドーパント		
実施例 5	ND-3202	XLP-101	mCBP	(A)	TSP01	LiF/Al
実施例 6	ND-3202	XLP-101	SPH-101	(A)	TSP01	LiF/Al
実施例 7	ND-3202	XLP-101	DOBNA	(A)	TSP01	LiF/Al

【 0 8 0 2 】

< 発光層形成用組成物 (2) ~ (4) の調製 >

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物（２）を調製する。

化合物 (A) 0 . 0 2 重量 %

m C B P 1 . 9 8 重量%

トルエン 98.00 重量%

【 0 8 0 3 】

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物（３）を調製する。

化合物 (A) 0 . 0 2 重量 %

S P H - 1 0 1 1 . 9 8 重量%

キシレン 98.00 重量%

【 0 8 0 4 】

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物（４）を調製する。

化合物 (A) 0 . 0 2 重量%

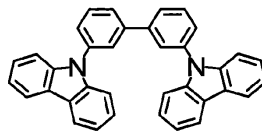
DOBNA 1.98 重量%

トルエン 98.00 重量%

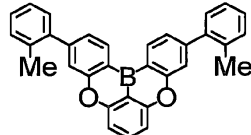
【 0 8 0 5 】

表3において、「mCBP」は3,3'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ビフェニルであり、「DOBNA」は3,11-ジ-o-トリル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-de]アントラセンであり、「TSP01」はジフェニル[4-(トリフェニルシリル)フェニル]ホスフィンオキシドである。以下に化学構造を示す。

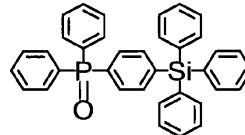
【化 4 2 2】



mCBP



DOBNA



TSP01

【 0 8 0 6 】

< 実施例 5 >

ITOが45nmの厚さに成膜されたガラス基板の上に、ND-3202（日産化学工業製）溶液をスピンコートした後、大気雰囲気下において、50、3分間加熱し、更に230、15分間加熱することで、膜厚50nmのND-3202膜を成膜する（正孔注入層）。次いで、XLP-101溶液をスピンコートし、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で200、30分間加熱させることで、膜厚20nmのXLP-101膜を成膜する（正孔輸送層）。次いで、発光層形成用組成物（2）をスピンコートし、窒素ガス雰囲気下において、130、10分間加熱させることで、20nmの発光層を成膜する。

【 0 8 0 7 】

作製した多層膜を市販の蒸着装置（昭和真空（株）製）の基板ホルダーに固定し、TSP01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、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する。真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧した後、TSP01を加熱して膜厚30nmになるように蒸着して電子輸送層を形成する。電子輸送層を形成する際の蒸着速度は1nm/秒とする。その後、LiF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する。次いで、アルミニウムを加熱して膜厚100nmになるように蒸着して陰極を形成する。このようにして有機EL素子を得る。

【 0 8 0 8 】

< 実施例 6 および 7 >

発光層形成用組成物（3）または（4）を用いて、実施例5と同様の方法で有機EL素子を得る。

【 0 8 0 9 】

< 実施例 8 ~ 10 の有機EL素子の作製 >

有機EL素子における、各層の材料構成を表4に示す。

【表 4】

	正孔 注入層 50nm	正孔 輸送層 20nm	発光層 20nm			電子 輸送層 30nm	陰極 1nm/ 100nm
			ホスト	アシスティング ドーパント	ドーパント		
実施例 8	ND -3202	XLP -101	mCBP	2PXZ-TAZ	(A)	TSP01	LiF/Al
実施例 9	ND -3202	XLP -101	SPH-101	2PXZ-TAZ	(A)	TSP01	LiF/Al
実施例 10	ND -3202	XLP -101	DOBNA	2PXZ-TAZ	(A)	TSP01	LiF/Al

【 0 8 1 0 】

< 発光層形成用組成物（5）~（7）の調製 >

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物（5）を調製する。

化合物 (A)	0 . 0 2 重量 %
2 P X Z - T A Z	0 . 1 8 重量 %
m C B P	1 . 8 0 重量 %
トルエン	9 8 . 0 0 重量 %

【 0 8 1 1 】

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物 (6) を調製する。

化合物 (A)	0 . 0 2 重量 %
2 P X Z - T A Z	0 . 1 8 重量 %
S P H - 1 0 1	1 . 8 0 重量 %
キシレン	9 8 . 0 0 重量 %

10

【 0 8 1 2 】

下記成分を均一な溶液になるまで攪拌することで発光層形成用組成物 (7) を調製する。

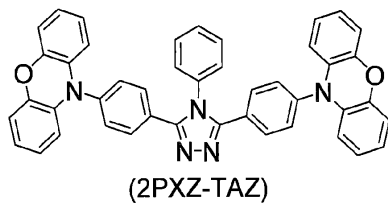
化合物 (A)	0 . 0 2 重量 %
2 P X Z - T A Z	0 . 1 8 重量 %
D O B N A	1 . 8 0 重量 %
トルエン	9 8 . 0 0 重量 %

【 0 8 1 3 】

表 4 おいて、「 2 P X Z - T A Z 」は 1 0 , 1 0 ' - ((4 - フェニル - 4 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 , 5 - ジイル) ビス (4 , 1 - フェニルの)) ビス (1 0 H - フェノキサジン) である。以下に化学構造を示す。

20

【 化 4 2 3 】



【 0 8 1 4 】

< 実施例 8 >

30

I T O が 4 5 n m の厚さに成膜されたガラス基板上に、N D - 3 2 0 2 (日産化学工業製) 溶液をスピンコートした後、大気雰囲気下において、5 0 、3 分間加熱し、更に 2 3 0 、1 5 分間加熱することで、膜厚 5 0 n m の N D - 3 2 0 2 膜を成膜する (正孔注入層) 。次いで、X L P - 1 0 1 溶液をスピンコートし、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で 2 0 0 、3 0 分間加熱させることで、膜厚 2 0 n m の X L P - 1 0 1 膜を成膜する (正孔輸送層) 。次いで、発光層形成用組成物 (5) をスピンコートし、窒素ガス雰囲気下において、1 3 0 、1 0 分間加熱させることで、2 0 n m の発光層を成膜する。

【 0 8 1 5 】

作製した多層膜を市販の蒸着装置 (昭和真空 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、T S P O 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、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する。真空槽を 5×10^{-4} P a まで減圧した後、T S P O 1 を加熱して膜厚 3 0 n m になるように蒸着して電子輸送層を形成する。電子輸送層を形成する際の蒸着速度は 1 n m / 秒とする。その後、L i F を加熱して膜厚 1 n m になるように 0 . 0 1 ~ 0 . 1 n m / 秒の蒸着速度で蒸着する。次いで、アルミニウムを加熱して膜厚 1 0 0 n m になるように蒸着して陰極を形成する。このようにして有機 E L 素子を得る。

40

【 0 8 1 6 】

< 実施例 9 および 1 0 >

発光層形成用組成物 (6) または (7) を用いて、実施例 8 と同様の方法で有機 E L 素

50

子を得る。

【 0 8 1 7 】

< 実施例 1 1 ~ 2 9 >

< 発光層形成用組成物の調製 >

実施例 1 1 ~ 実施例 2 9 に係る発光層形成用組成物を調製した。それぞれ、表 5 A および表 5 B に記載の化合物を混合及び攪拌することで発光層形成用組成物を調製した。

【 0 8 1 8 】

【 表 5 A 】

	濃度				第 1 成分	第 2 成分	第 3 成分
	固形分 濃度	第 1 成分	第 2 成分	第 3 成分			
実施例 11	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-411)	化合物 (3-44)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 12	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 13	2	0.02	1.98	98.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 14	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	トルエン / デカヒドロナフタレン 9 / 1
実施例 15	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	3-フェノキシトルエン / シクロヘキシルベンゼン 9 / 1
実施例 16	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	アニソール / デカヒドロナフタレン 7 / 3
実施例 17	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	キシレン / 1-メチルナフタレン 7 / 3
実施例 18	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	3-フェノキシトルエン / シクロヘキシルベンゼン 7 / 3
実施例 19	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	n-オクチルベンゼン / ジフェニルエーテル 7 / 3
実施例 20	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	シクロヘキシルベンゼン / ジフェニルエーテル 7 / 3
実施例 21	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン / 4-フルオロアニソール 6 / 3 / 1
実施例 22	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (3-44)	安息香酸エチル / 3-フェノキシトルエン 5 / 5

【 0 8 1 9 】

10

20

30

40

50

【表 5 B】

	濃度				第 1 成分	第 2 成分	第 3 成分
	固形分 濃度	第 1 成分	第 2 成分	第 3 成分			
実施例 23	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-411)	化合物 (BH-2)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 24	1	0.01	0.99	99.0	化合物 (1-590)	化合物 (BH-2)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 25	1	0.01	0.99	99	化合物 (1-590)	化合物 (BH-3)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 26	1	0.01	0.99	99	化合物 (1-590)	化合物 (BH-4)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 27	1	0.01	0.99	99	化合物 (1-590)	化合物 (BH-5)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 28	1	0.01	0.99	99	化合物 (1-590)	化合物 (BH-6)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3
実施例 29	1	0.01	0.99	99	化合物 (1-590)	化合物 (BH-7)	シクロヘキシルベンゼン / 3-フェノキシトルエン 7 / 3

【 0 8 2 0 】

< 評価 >

得られた実施例 1 1 ~ 実施例 2 9 に係る発光層形成用組成物について溶解性および塗布性を評価した。

【 0 8 2 1 】

(溶解性の評価)

化合物がすべて溶解し、均一な溶液が得られた例を「溶解」、不溶物が残った例を「不溶」とした。

【 0 8 2 2 】

(塗布性の評価)

調製したインク組成物の溶解性の評価において「溶解」であったものに関して、スピンコート成膜後またはインクジェット印刷後に得られた膜の製膜性を評価した。製膜後に、膜に、ピンホール、化合物の析出またはムラのあるものを「不良」で示し、ピンホール、化合物の析出およびムラのないものを「良好」で示した。

【 0 8 2 3 】

< スピンコートでの塗布方法 >

厚み 0 . 5 mm、サイズ 2 8 × 2 6 mm の清浄なガラス基板に、照射エネルギー 1 0 0 0 m J / c m ² (低圧水銀灯 (2 5 4 ナノメートル)) を照射することで UV - O 3 処理を行った。次いで、0 . 3 ~ 0 . 6 m L のインク組成物をガラス上に滴下し、スピンコート (スロープ、5 秒間 5 0 0 ~ 5 0 0 0 r p m、1 0 秒間 スロープ、5 秒間) を行った。さらに、1 2 0 のホットプレート上で 1 0 分間乾燥させた。

【 0 8 2 4 】

< インクジェットでの塗布方法 >

塗布性につき、インクジェットを用いて、1 0 0 p p i のピクセル内に吐出し、1 0 0 で乾燥させた塗膜の成膜性を評価した。

【 0 8 2 5 】

< 粘度の測定方法 >

粘度は円錐平板型回転粘度計（コーンプレートタイプ）を用いて測定した。

【 0 8 2 6 】

< 表面張力の測定方法 >

表面張力は、懸滴法を用いて測定した。

【 0 8 2 7 】

【表 6 A】

	溶解	塗布性		インクジェット 吐出安定性		粘度	表面張力
		スピン コート	インク ジェット	初期	24 時間後	mPa・s	mN/m
実施例 11	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 12	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 13	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 14	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 15	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 16	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 17	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 18	溶解	良好	良好	良好	良好	3.9	35.4
実施例 19	溶解	良好	良好	良好	良好		
実施例 20	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 21	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－
実施例 22	溶解	良好	良好	良好	良好	－	－

【 0 8 2 8 】

10

20

30

40

50

【表 6 B】

	溶解	塗布性		インクジェット 吐出安定性		粘度	表面張力
		スピン コート	インク ジェット	初期	24 時間後	mPa・s	mN/m
実施例 23	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 24	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 25	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 26	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 27	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 28	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-
実施例 29	溶解	良好	良好	良好	良好	-	-

10

【0829】

20

本願実施例はいずれも良好な溶解性、塗布性を示した。

【0830】

<実施例30、実施例31>

<塗布型有機EL素子の評価>

次に、有機層を塗布形成して得られる有機EL素子について説明する。作製した有機EL素子における各層の材料構成を表7に示す。

【0831】

【表7】

	正孔 注入層 (40nm)	正孔 輸送層 (30nm)	発光層 (20nm)			電子 輸送層 (30nm)	陰極 1nm/ 100nm	発光 波長 [nm]	効率 [%]
			第2成分	第1成分	組成物				
実施例 30	PEDOT:PSS	XLP-101	化合物 (3-44)	化合物 (1-411)	実施例 11	ET1	LiF/Al	464	6.3
実施例 31	PEDOT:PSS	XLP-101	化合物 (BH-2)	化合物 (1-590)	実施例 24	ET1	LiF/Al	464	6.3

30

【0832】

<実施例30>

ITOが150nmの厚さに蒸着されたガラス基板の上に、PEDOT:PSS溶液をスピンコートし、200℃のホットプレート上で1時間焼成することで、膜厚40nmのPEDOT:PSS膜を成膜した(正孔注入層)。次いで、XLP-101溶液をスピンコートし、200℃のホットプレート上で1時間焼成することで、膜厚30nmの膜を成膜した(正孔輸送層)。次いで、実施例11で調製した発光層形成用組成物をスピンコートし、120℃のホットプレート上で1時間焼成することで、膜厚20nmの発光層を成膜した。

40

【0833】

作製した多層膜を市販の蒸着装置(昭和真空(株)製)の基板ホルダーに固定し、ET1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、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。真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧した後、ET1を加熱して膜厚30nmになるように蒸着して電子輸送層を形成し

50

た。電子輸送層を形成する際の蒸着速度は1nm/秒とした。その後、LiF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。このようにして有機EL素子を得た。

【0834】

<実施例31>

実施例11で調製した発光層形成用組成物の代わりに実施例24で調製した発光層形成用組成物を用いた以外、実施例30と同様の手順で有機EL素子を作製した。

【0835】

上述のように、一般に、湿式成膜法を用いて形成された有機EL素子は、真空蒸着法を用いて形成された同様の素子構成の有機EL素子と同等の特性が得られると考えられている。これらの素子は、塗布工程、乾燥工程の最適化を行えば、同じ発光層の材料構成を有する蒸着型有機EL素子と同等の特性を得ることが可能である。

【0836】

以上、本発明に係る化合物の一部について、有機EL素子用材料としての評価を行い、優れた材料であること示したが、評価を行っていない他の化合物も同じ基本骨格を有し、全体としても類似の構造を有する化合物であり、当業者においては同様に優れた有機EL素子用材料であることを理解できる。

【産業上の利用可能性】

【0837】

本発明では、新規なシクロアルカン縮合多環芳香族化合物を提供することで、例えば有機EL素子用材料などの有機デバイス用材料の選択肢を増やすことができる。また、新規なシクロアルカン縮合多環芳香族化合物を有機EL素子用材料として用いることで、例えば発光効率や素子寿命に優れた有機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。

【符号の説明】

【0838】

- 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
- 106 電子輸送層
- 107 電子注入層
- 108 陰極

10

20

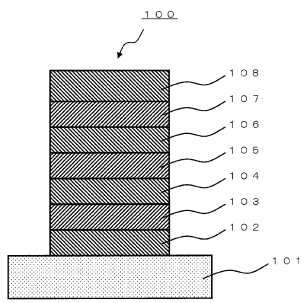
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 1 0 K 50/10 (2023.01) H 0 5 B 33/14 B
H 1 0 K 50/16 (2023.01) H 0 5 B 33/22 B
H 1 0 K 50/15 (2023.01) H 0 5 B 33/22 D

(32)優先日 令和1年11月21日(2019.11.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-228391(P2019-228391)

(32)優先日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

前置審査

(72)発明者 枝連 一志
千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内
(72)発明者 影山 明子
千葉県市原市五井海岸5番地の1 SK JNC Japan株式会社内
(72)発明者 田中 裕之
千葉県市原市五井海岸5番地の1 SK JNC Japan株式会社内
(72)発明者 水谷 彰英
千葉県市原市五井海岸5番地の1 SK JNC Japan株式会社内
(72)発明者 笹田 康幸
千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第2017/138526(WO,A1)
中国特許出願公開第108358905(CN,A)
国際公開第2016/152418(WO,A1)
国際公開第2016/143624(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 7 F 5 /
C 0 9 K 1 1 /
C 0 9 D 1 1 /
C 0 8 G 6 1 /
H 0 5 B 3 3 /
H 1 0 K 5 0 /
H 1 0 K 5 9 /
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)