(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106905367 B
(45)授权公告日 2020.11.17

(21)申请号 201710099748.5

(22)申请日 2015.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106905367 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(30)优先权数据
2014-028750 2014.02.18 JP
2014-206049 2014.10.07 JP

(62)分案原申请数据
201580001402.6 2015.02.18

(73)专利权人 学校法人关西学院
地址 日本兵库县西宫市上原一番町1番155号
专利权人 捷恩智株式会社

(72)发明人 畠山琢次 中塚宗一郎 中嶋贵一 平井大贵 小野洋平 枝连一志
(续)

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.
C07F 9/6571(2006.01)
C09K 11/06(2006.01) (续)

(56)对比文件
JP 特开2012-234873 A,2012.11.29
CN 103502252 A,2014.01.08
JP 特开2012-234873 A,2012.11.29
CN 102782894 A,2012.11.14
US 2009/0295275 A1,2009.12.03
Frederik C. Krebs等.Synthesis, Structure, and Properties of 4,8,12-Trioxa-12c-phospha-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo-[cd,mn]pyrene, a Molecular Pyroelectric.《J. Am. Chem. Soc.》.1997,第119卷
Takuji Hatakeyama等.Tandem Phospha-Friedel-Crafts Reaction toward Curved π-Conjugated Frameworks with a Phosphorus Ring Junction.《ORGANIC LETTERS》.2011,第13卷
Junji Kobayashi等.Synthesis of Dibenzochalcogenaborins and Systematic Comparisons of Their Optical Properties by Changing a Bridging Chalcogen Atom.《Chem. Asian J.》.2008,第4卷
Truong Ba Tai等.Theoretical Design of π-Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Center.《 J. Phys. Chem. C》.2013,第117卷

审查员 卢志花

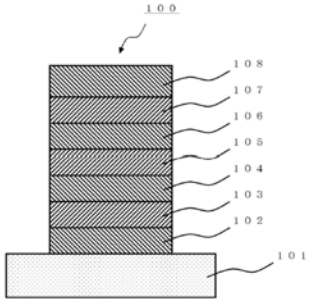
权利要求书3页 说明书384页 附图1页

(54)发明名称

电子传输材料或电子注入材料、有机电场发光元件、显示装置及照明装置

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种新颖的电子传输材料或电子注入材料、有机电场发光元件、显示装置及照明装置。通过提供利用硼原子与氧原子等将多个芳香族环连结而成的新颖的多环芳香族化合物，而增加有机EL元件用材料的选择项，另外，通过将新颖的多环芳香族化合物用作有机电场发光元件用材料，而提供优异的有机EL元件，由此解决所述课题。



CN 106905367 B

[转续页]

[接上页]

(72)发明人 倪静萍 松下武司 生田利昭

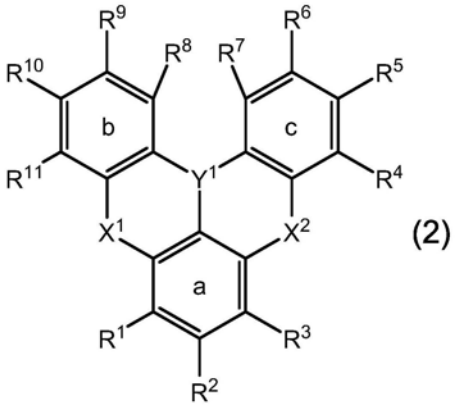
(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

1.一种电子传输材料或电子注入材料，其使用多环芳香族化合物，所述多环芳香族化合物由下述通式(2)表示，



(2)

所述式(2)中，

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}及R^{11}分别独立地为氢、碳数为6～30的芳基、碳数为2～30的杂芳基或二芳基氨基，其中，所述二芳基氨基中的芳基为碳数为6～12的芳基，另外，R^1～R^{11}中的邻接的基彼此可键结并与a环、b环或c环一同形成碳数为9～16的芳基环或碳数为6～15的杂芳基环，所形成的环中的至少一个氢可由碳数为6～10的芳基取代，

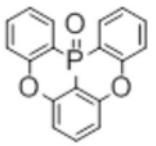
Y^1为P＝O或P＝S，

X^1及X^2一同为O、S或Se，或者一个为O另一个为S，且

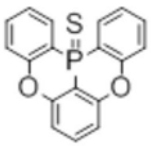
由式(2)所表示的化合物中的至少一个氢可由卤素或重氢取代。

2.根据权利要求1所述的电子传输材料或电子注入材料，其中所述卤素为氟。

3.根据权利要求1所述的电子传输材料或电子注入材料，其中所述多环芳香族化合物由下述式(1-601)或下述式(1-701)表示，



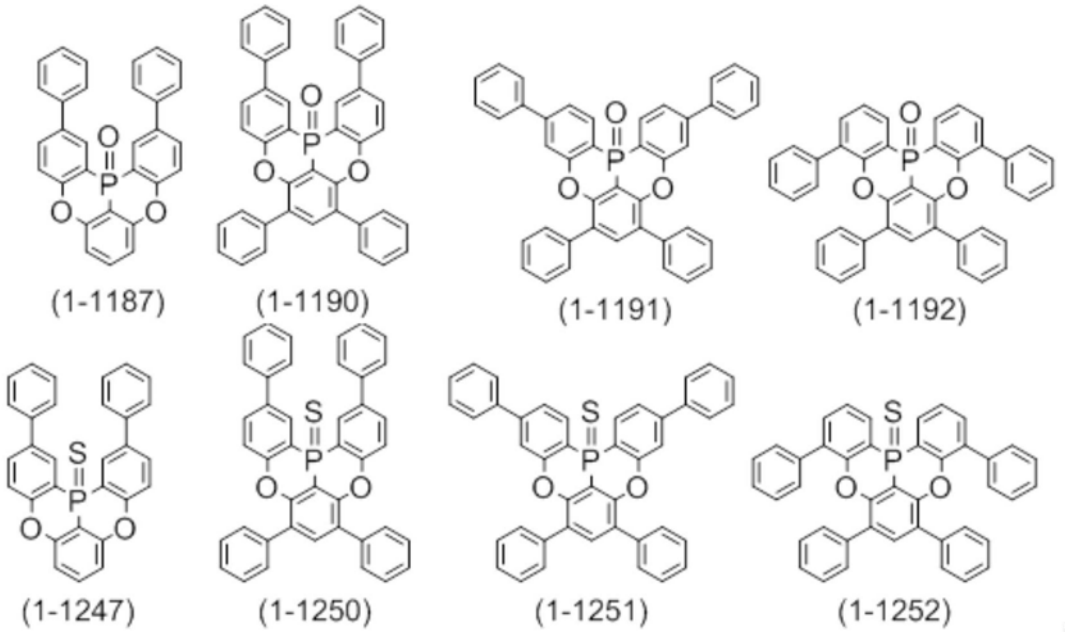
(1-601)



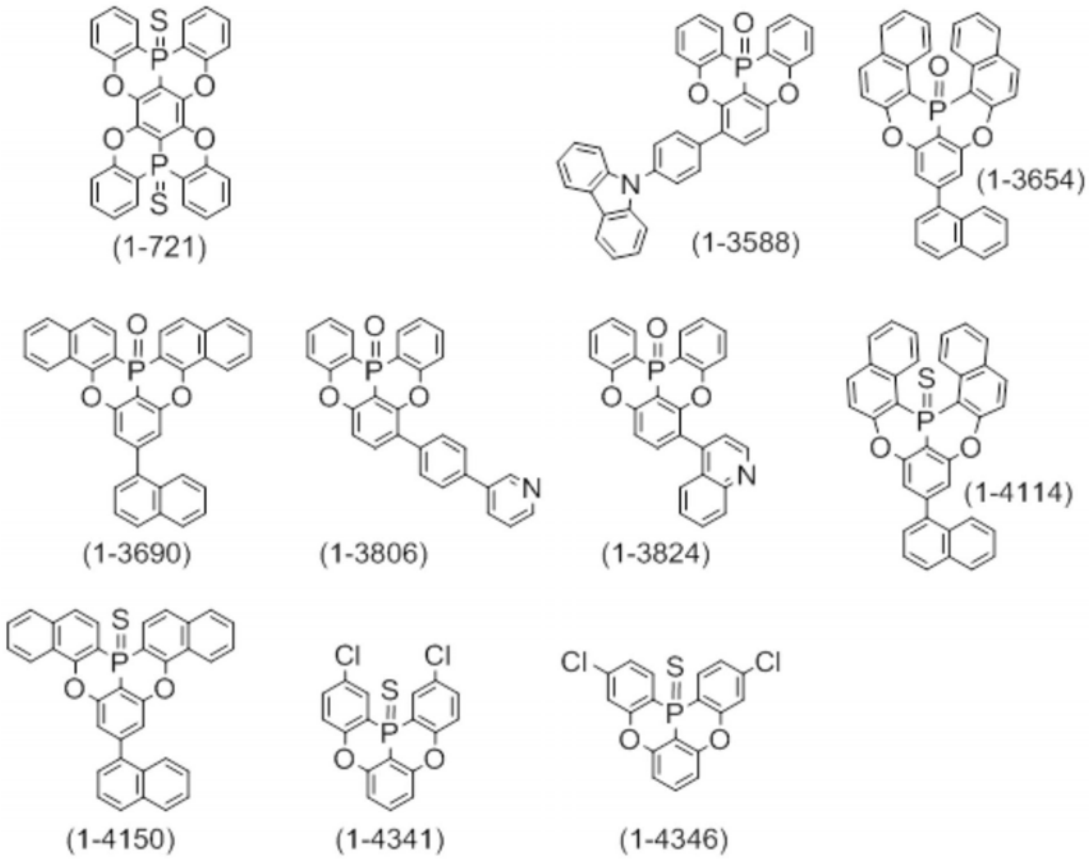
(1-701)

。

4.根据权利要求1所述的电子传输材料或电子注入材料，其中所述多环芳香族化合物由下述式(1-1187)、下述式(1-1190)、下述式(1-1191)、下述式(1-1192)、下述式(1-1247)、下述式(1-1250)、下述式(1-1251)或下述式(1-1252)表示，



5.根据权利要求1所述的电子传输材料或电子注入材料，其中所述多环芳香族化合物由下述式(1-721)、下述式(1-3588)、下述式(1-3654)、下述式(1-3690)、下述式(1-3806)、下述式(1-3824)、下述式(1-4114)、下述式(1-4150)、下述式(1-4341)或下述式(1-4346)表示，



6.一种有机电场发光元件，其包括：一对电极，包含阳极及阴极；发光层，配置于所述一对电极间；以及电子注入层和/或电子传输层，配置于所述阴极及所述发光层之间，且含有根据权利要求1至5中任一项所述的电子传输材料或电子注入材料。

7.根据权利要求6所述的有机电场发光元件，其中所述电子传输层及电子注入层的至少一层含有选自由羟基喹啉系金属络合物、吡啶衍生物、菲咯啉衍生物、硼烷衍生物及苯并咪唑衍生物所组成的群组中的至少一种。

8.根据权利要求7所述的有机电场发光元件，其中所述电子传输层和/或电子注入层进而含有选自由碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、碱土金属的氧化物、碱土金属的卤化物、稀土金属的氧化物、稀土金属的卤化物、碱金属的有机络合物、碱土金属的有机络合物及稀土金属的有机络合物所组成的群组中的至少一种。

9.一种显示装置，其包括根据权利要求6至8中任一项所述的有机电场发光元件。

10.一种照明装置，其包括根据权利要求6至8中任一项所述的有机电场发光元件。

电子传输材料或电子注入材料、有机电场发光元件、显示装置及照明装置

[0001] 本申请是分案申请，母案的申请号：201580001402.6，申请日：2015年02月18日，名称：多环芳香族化合物。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种电子传输材料或电子注入材料、有机电场发光元件、显示装置及照明装置。

背景技术

[0003] 从前，使用进行电场发光的发光元件的显示装置因可实现小电力化或薄型化而得到各种研究，进而，包含有机材料的有机电场发光元件因容易轻量化或大型化而得到积极研究。尤其，关于具有作为光的三原色之一的蓝色等的发光特性的有机材料的开发，及关于具备空穴、电子等的电荷传输能力(具有成为半导体或超导体的可能性)的有机材料的开发，迄今为止，不论高分子化合物、低分子化合物均得到积极研究。

[0004] 有机电致发光(Electroluminescence，EL)元件具有如下的结构，所述结构包括：包含阳极及阴极的一对电极，及配置于所述一对电极间、且包含有机化合物的一层或多层。在包含有机化合物的层中，有发光层，或者传输或注入空穴、电子等电荷的电荷传输/注入层等，且已开发有适合于这些层的各种有机材料。

[0005] 作为发光层用材料，例如开发有苯并芴系化合物等(国际公开第2004/061047号公报)。另外，作为空穴传输材料，例如开发有三苯基胺系化合物等(日本专利特开2001-172232号公报)。另外，作为电子传输材料，例如开发有蒽系化合物等(日本专利特开2005-170911号公报)。

[0006] 另外，近年来，作为用于有机EL元件或有机薄膜太阳电池的材料，还报告有对三苯基胺衍生物进行改良而成的材料(国际公开第2012/118164号公报)。所述材料为如下的材料，其特征在于：参考已实用化的N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)，使构成三苯基胺的芳香环彼此连结，由此提高其平面性。在所述文献中对例如NO连结系化合物(63页的化合物1)的电荷传输特性进行了评价，但并未记载NO连结系化合物以外的材料的制造方法，另外，若所连结的元素不同，则化合物整体的电子状态不同，因此自NO连结系化合物以外的材料所获得的特性也仍然未知。此种化合物的例子在别处也可看到(国际公开第2011/107186号公报)。例如，具有三重态激子的能量(T1)大的共轭结构的化合物因可发出波长更短的磷光，故作为蓝色的发光层用材料有益。另外，作为夹持发光层的电子传输材料或空穴传输材料，还需要具有T1大的新颖共轭结构的化合物。

[0007] 有机EL元件的主体材料通常为利用单键或磷原子或硅原子将多个苯或咔唑等现有的芳香环连结而成的分子。其原因在于：通过将多个共轭系比较小的芳香环加以连结，主体材料所需的大的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital，HOMO)-最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，LUMO)间隙(薄膜中的带隙Eg)

得到担保。进而，在使用磷光材料或热活性型延迟荧光材料的有机EL元件的主体材料中，还需要高的三重态激发能量(E_T)，但通过将施体性或接受性的芳香环或取代基连结于分子上，而使三重态激发状态(T1)的单占分子轨道(Singly Occupied Molecular Orbital，SOMO)1及SOMO2局部存在化，并减小两轨道间的交换相互作用，由此可提升三重态激发能量(E_T)。但是，共轭系小的芳香环的氧化还原稳定性并不充分，将连结有现有的芳香环的分子用作主体材料的元件的寿命并不充分。另一方面，具有扩张π共轭系的多环芳香族化合物通常氧化还原稳定性优异，但HOMO-LUMO间隙(薄膜中的带隙Eg)或三重态激发能量(E_T)低，因此被认为不适合主体材料。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1]国际公开第2004/061047号公报

[0011] [专利文献2]日本专利特开2001-172232号公报

[0012] [专利文献3]日本专利特开2005-170911号公报

[0013] [专利文献4]国际公开第2012/118164号公报

[0014] [专利文献5]国际公开第2011/107186号公报

发明内容

[0015] [发明所欲解决的课题]

[0016] 如上所述，作为用于有机EL元件的材料，已开发有各种材料，但为了增加有机EL元件用材料的选择项，而期望开发一种包含与现有的材料不同的化合物的材料。尤其，自专利文献1～专利文献4中所报告的NO连结系化合物以外的材料所获得的有机EL特性或其制造方法仍然未知。

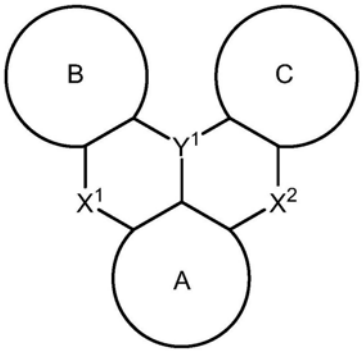
[0017] [解决问题的技术手段]

[0018] 本发明人等人为了解决所述课题而努力研究的结果，发现了一种利用硼原子与氧原子等将多个芳香族环连结而成的新颖的多环芳香族化合物，并成功制造出所述多环芳香族化合物。另外，发现通过将含有所述多环芳香族化合物的层配置于一对电极间来构成有机EL元件，而可获得优异的有机EL元件，从而完成了本发明。即，本发明提供如下的多环芳香族化合物或其多聚体，进而提供含有如下的多环芳香族化合物或其多聚体的有机EL元件用材料。

[0019] [1]

[0020] 一种多环芳香族化合物或多环芳香族化合物的多聚体，所述多环芳香族化合物由下述通式(1)表示，所述多环芳香族化合物的多聚体具有多个由下述通式(1)所表示的结构。

[0021] [化10]

[0022] 

(1)

[0023] (所述式(1)中，

[0024] A环、B环及C环分别独立地为芳基环或杂芳基环，这些环中的至少一个氢可被取代，

[0025] Y^1为B、P、P＝O、P＝S、Al、Ga、As、Si-R或Ge-R，所述Si-R及Ge-R的R为芳基或烷基，

[0026] X^1及X^2分别独立地为O、N-R、S或Se，所述N-R的R为可被取代的芳基、可被取代的杂芳基或烷基，另外，所述N-R的R可通过连结基或单键而与所述A环、B环和/或C环键结，且

[0027] 由式(1)所表示的化合物或结构中的至少一个氢可由卤素或重氢取代)

[0028] [2]

[0029] 根据所述[1]所记载的多环芳香族化合物或其多聚体，其中A环、B环及C环分别独立地为芳基环或杂芳基环，这些环中的至少一个氢可由经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的二芳基氨基、经取代或未经取代的二杂芳基氨基、经取代或未经取代的芳基杂芳基氨基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烷氧基、或者经取代或未经取代的芳氧基取代，另外，这些环具有与包含Y^1、X^1及X^2的所述式中央的缩合二环结构共有键结的5元环或6元环，

[0030] Y^1为B、P、P＝O、P＝S、Al、Ga、As、Si-R或Ge-R，所述Si-R及Ge-R的R为芳基或烷基，

[0031] X^1及X^2分别独立地为O、N-R、S或Se，所述N-R的R为可由烷基取代的芳基、可由烷基取代的杂芳基或烷基，另外，所述N-R的R可通过-O-、-S-、$-C(-R)_2-$或单键而与所述A环、B环和/或C环键结，所述$-C(-R)_2-$的R为氢或烷基，

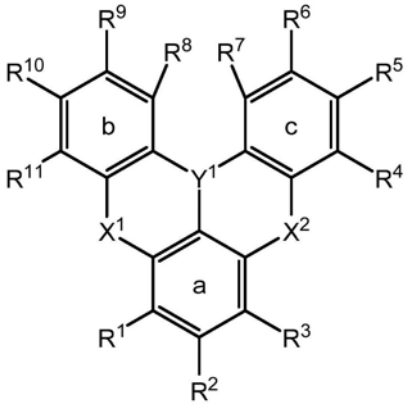
[0032] 由式(1)所表示的化合物或结构中的至少一个氢可由卤素或重氢取代，且

[0033] 在多聚体的情况下为具有2个或3个由通式(1)所表示的结构的二聚体或三聚体。

[0034] [3]

[0035] 根据所述[1]所记载的多环芳香族化合物，其由下述通式(2)表示。

[0036] [化11]

[0037] 

(2)

[0038] (所述式(2)中，

[0039] R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}及R^{11}分别独立地为氢、芳基、杂芳基、二芳基氨基、二杂芳基氨基、芳基杂芳基氨基、烷基、烷氧基或芳氧基，这些中的至少一个氢可由芳基、杂芳基或烷基取代，另外，R^1～R^{11}中的邻接的基彼此可键结并与a环、b环或c环一同形成芳基环或杂芳基环，所形成的环中的至少一个氢可由芳基、杂芳基、二芳基氨基、二杂芳基氨基、芳基杂芳基氨基、烷基、烷氧基或芳氧基取代，这些中的至少一个氢可由芳基、杂芳基或烷基取代，

[0040] Y^1为B、P、P＝O、P＝S、Al、Ga、As、Si-R或Ge-R，所述Si-R及Ge-R的R为碳数为6～12的芳基或碳数为1～6的烷基，

[0041] X^1及X^2分别独立地为O、N-R、S或Se，所述N-R的R为碳数为6～12的芳基、碳数为2～15的杂芳基或碳数为1～6的烷基，另外，所述N-R的R可通过-O-、-S-、$-C(-R)_2-$或单键而与所述a环、b环和/或c环键结，所述$-C(-R)_2-$的R为碳数为1～6的烷基，且

[0042] 由式(2)所表示的化合物中的至少一个氢可由卤素或重氢取代)

[0043] [4]

[0044] 根据所述[3]所记载的多环芳香族化合物，其中R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}及R^{11}分别独立地为氢、碳数为6～30的芳基、碳数为2～30的杂芳基或二芳基氨基(其中，芳基为碳数为6～12的芳基)，另外，R^1～R^{11}中的邻接的基彼此可键结并与a环、b环或c环一同形成碳数为9～16的芳基环或碳数为6～15的杂芳基环，所形成的环中的至少一个氢可由碳数为6～10的芳基取代，

[0045] Y^1为B、P、P＝O、P＝S或Si-R，所述Si-R的R为碳数为6～10的芳基或碳数为1～4的烷基，

[0046] X^1及X^2分别独立地为O、N-R或S，所述N-R的R为碳数为6～10的芳基或碳数为1～4的烷基，且

[0047] 由式(2)所表示的化合物中的至少一个氢可由卤素或重氢取代。

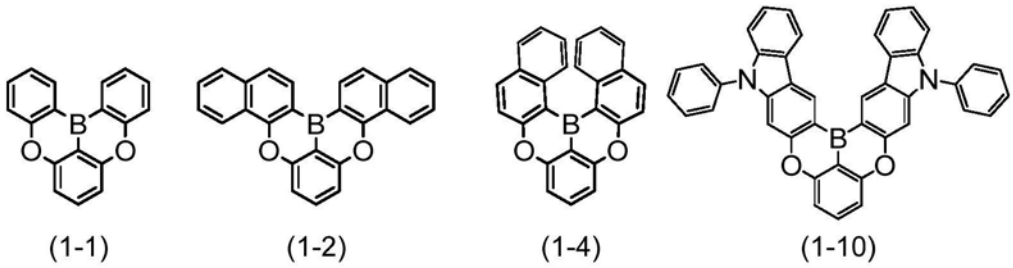
[0048] [5]

[0049] 根据所述[1]至[4]中任一项所记载的多环芳香族化合物或其多聚体，其中所述卤素为氟。

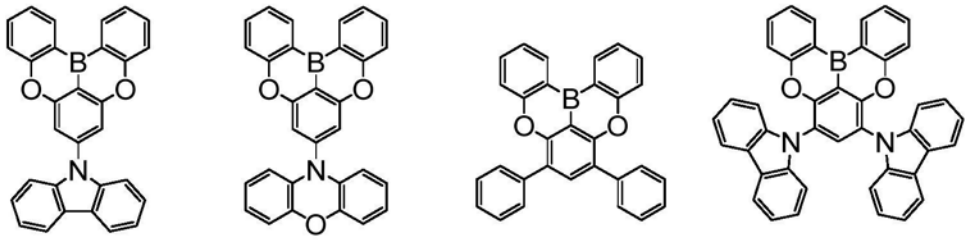
[0050] [6]

[0051] 根据所述[1]所记载的多环芳香族化合物，其由下述式(1-1)、下述式(1-2)、下述式(1-4)、下述式(1-10)、下述式(1-49)、下述式(1-81)、下述式(1-91)、下述式(1-100)、下述式(1-141)、下述式(1-151)、下述式(1-176)、下述式(1-411)、下述式(1-447)、下述式(1-501)、下述式(1-601)或下述式(1-701)表示。

[0052] [化12]

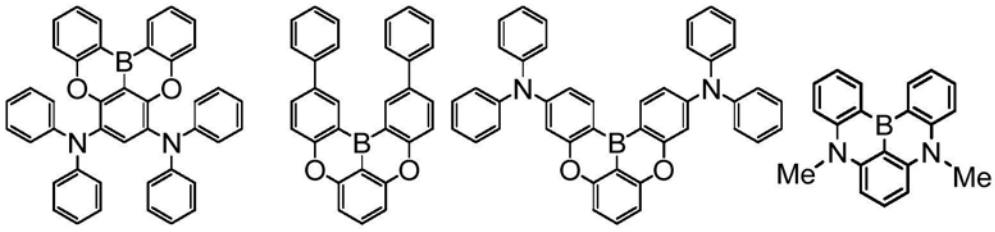


(1-1) (1-2) (1-4) (1-10)

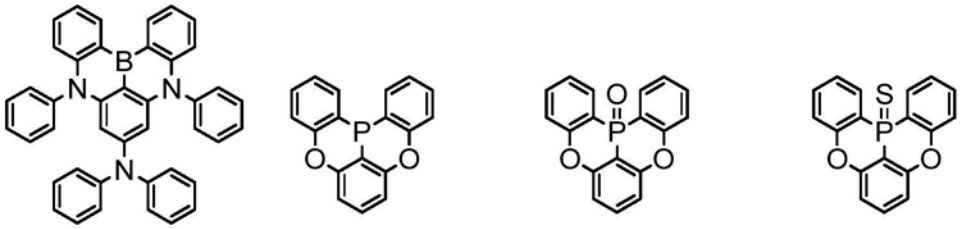


(1-49) (1-81) (1-91) (1-100)

[0053]



(1-141) (1-151) (1-176) (1-411)

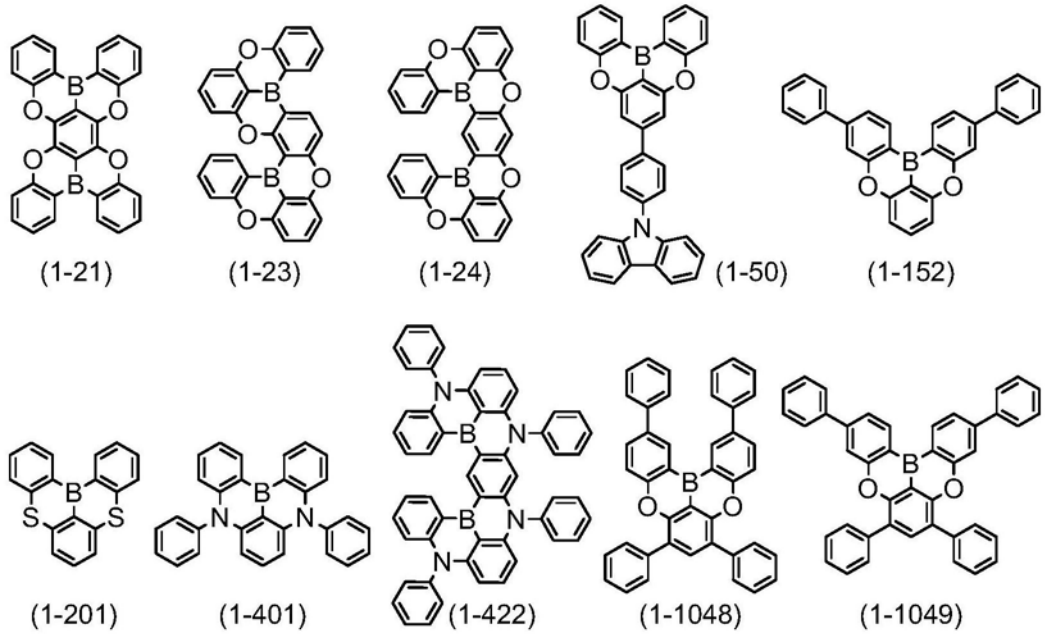


(1-447) (1-501) (1-601) (1-701)

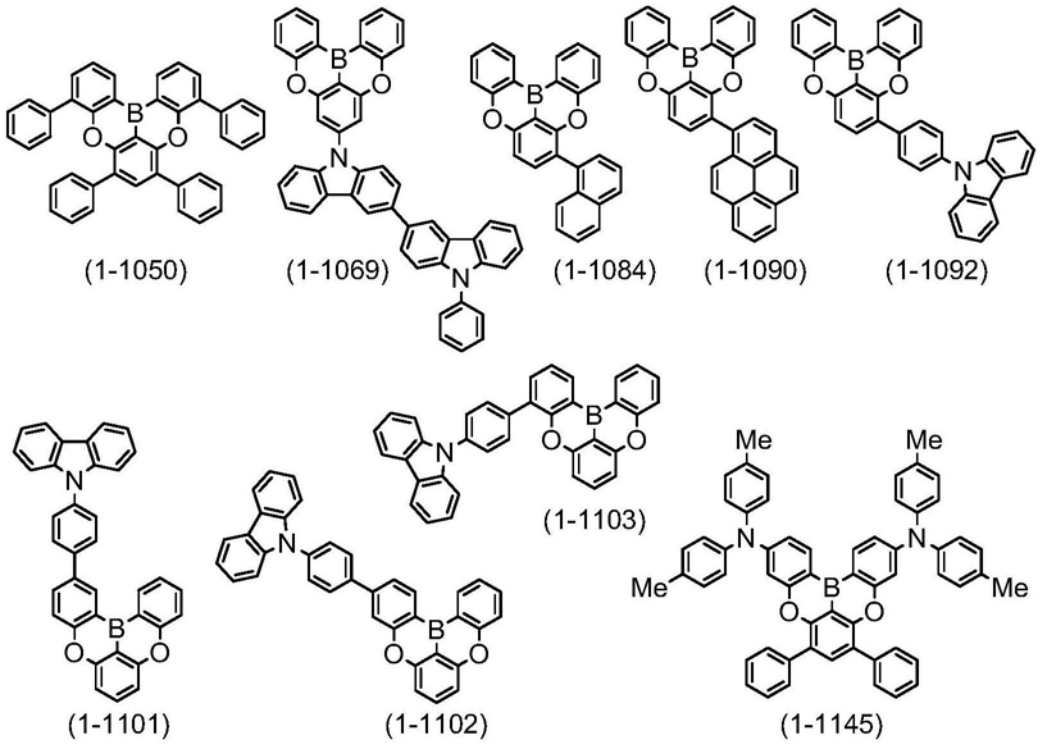
[0054] [7]

[0055] 根据所述[1]所记载的多环芳香族化合物，其由下述式(1-21)、下述式(1-23)、下述式(1-24)、下述式(1-50)、下述式(1-152)、下述式(1-201)、下述式(1-401)、下述式(1-422)、下述式(1-1048)、下述式(1-1049)、下述式(1-1050)、下述式(1-1069)、下述式(1-1084)、下述式(1-1090)、下述式(1-1092)、下述式(1-1101)、下述式(1-1102)、下述式(1-1103)、下述式(1-1145)、下述式(1-1152)、下述式(1-1159)、下述式(1-1187)、下述式(1-1190)、下述式(1-1191)、下述式(1-1192)、下述式(1-1201)、下述式(1-1210)、下述式(1-1247)、下述式(1-1250)、下述式(1-1251)、下述式(1-1252)或下述式(1-1271)表示。

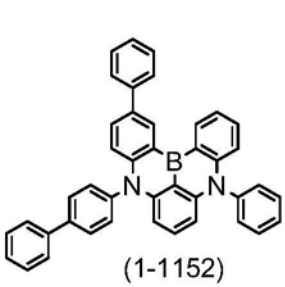
[0056] [化13]

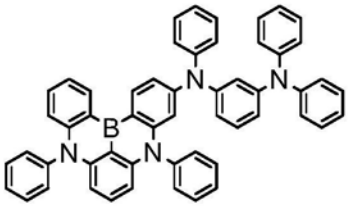


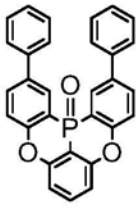
[0057]

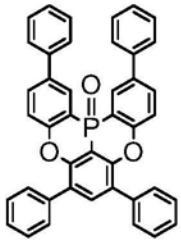


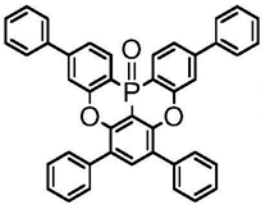
[0058] [化14]

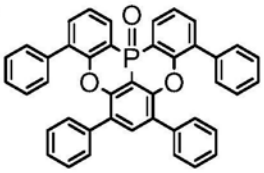

(1-1152)

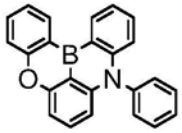

(1-1159)

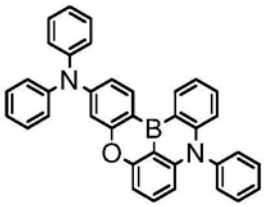

(1-1187)


(1-1190)

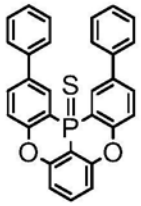

(1-1191)

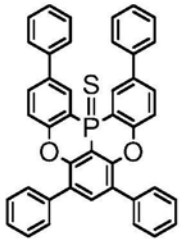

(1-1192)

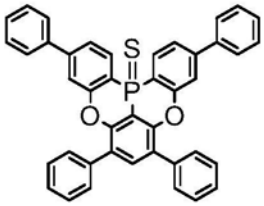

(1-1201)

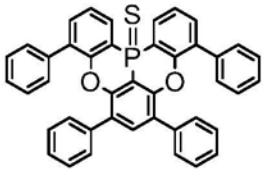

(1-1210)

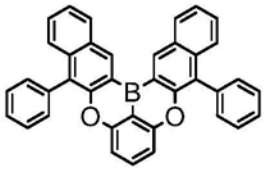
[0059]


(1-1247)


(1-1250)


(1-1251)

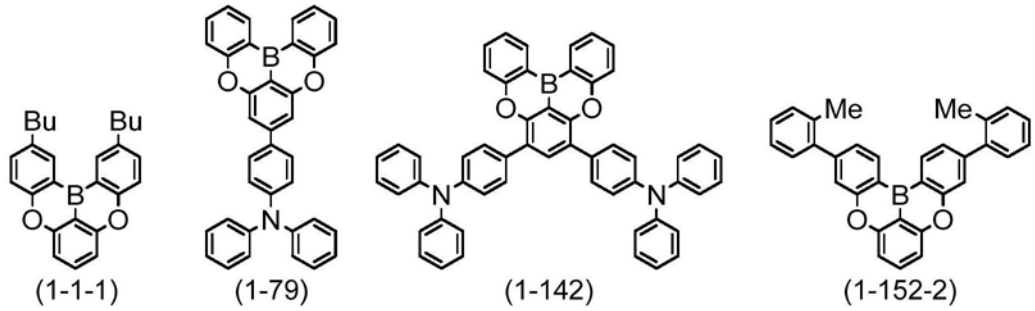

(1-1252)


(1-1271)

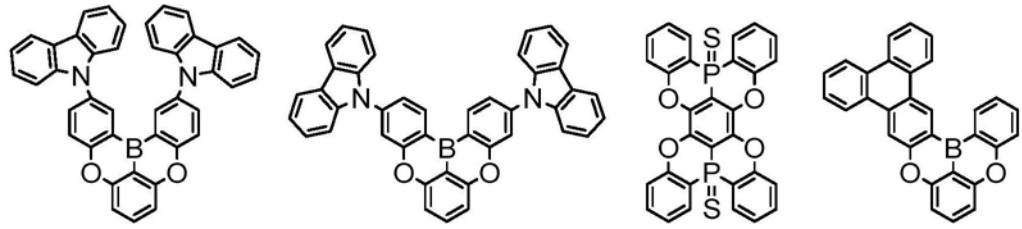
[0060] [8]

[0061] 根据所述[1]所记载的多环芳香族化合物,其由下述式(1-1-1)、下述式(1-79)、下述式(1-142)、下述式(1-152-2)、下述式(1-158)、下述式(1-159)、下述式(1-721)、下述式(1-1006)、下述式(1-1104)、下述式(1-1149)、下述式(1-1150)、下述式(1-1301)、下述式(1-1351)、下述式(1-2305)、下述式(1-2626)、下述式(1-2657)、下述式(1-2662)、下述式(1-2665)、下述式(1-2676)、下述式(1-2678)、下述式(1-2679)、下述式(1-2680)、下述式(1-2681)、下述式(1-2682)、下述式(1-2683)、下述式(1-2691)、下述式(1-2699)、下述式(1-3588)、下述式(1-3654)、下述式(1-3690)、下述式(1-3806)、下述式(1-3824)、下述式(1-4114)、下述式(1-4150)、下述式(1-4341)、下述式(1-4346)、下述式(1-4401)、下述式(1-4421-1)表示。

[0062] [化15]

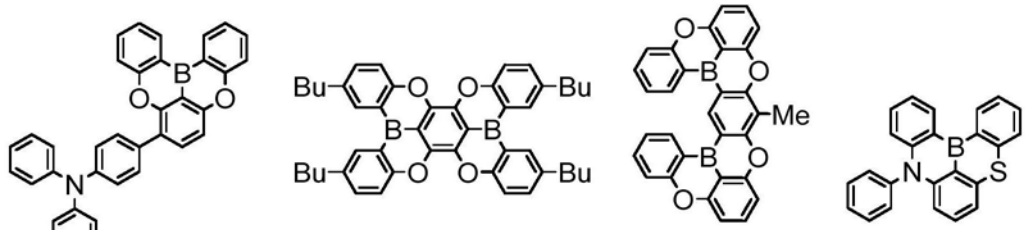


(1-1-1) (1-79) (1-142) (1-152-2)

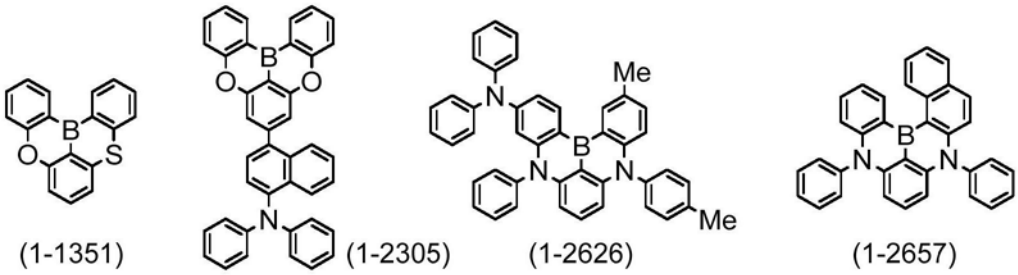


(1-158) (1-159) (1-721) (1-1006)

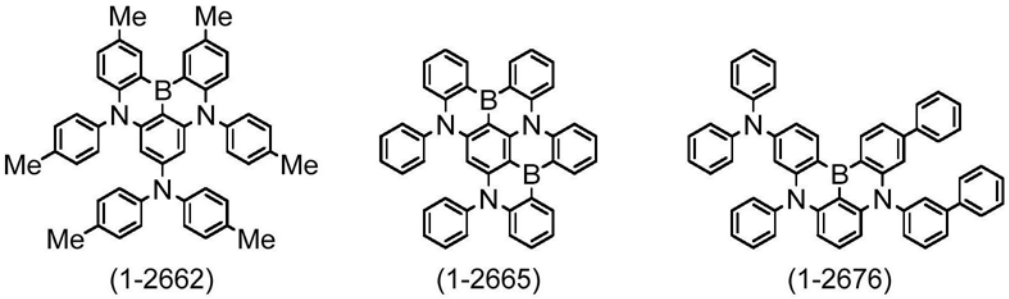
[0063]



(1-1104) (1-1149) (1-1150) (1-1301)



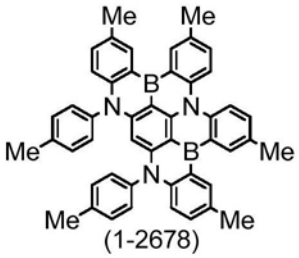
(1-1351) (1-2305) (1-2626) (1-2657)

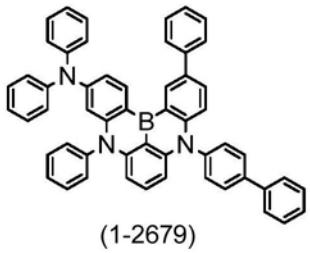


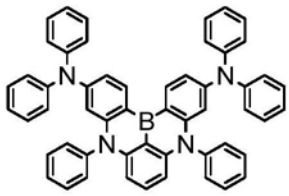
(1-2662) (1-2665) (1-2676)

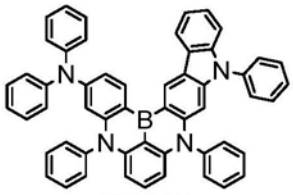
[0064] [化16]

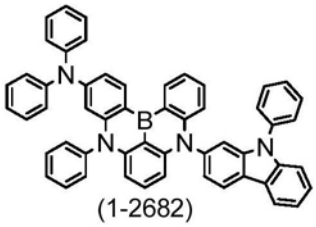
[0065]

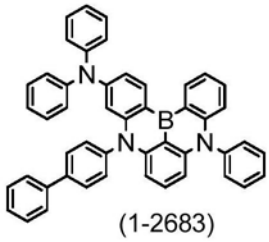

(1-2678)

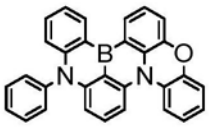

(1-2679)

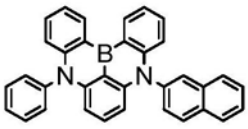

(1-2680)

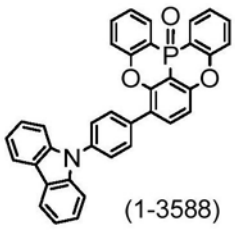

(1-2681)

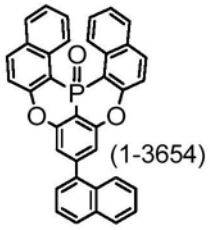

(1-2682)

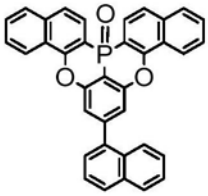

(1-2683)

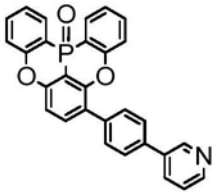

(1-2691)

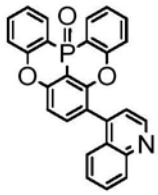

(1-2699)

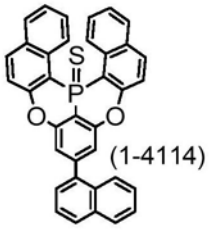

(1-3588)

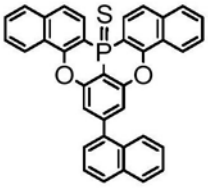

(1-3654)

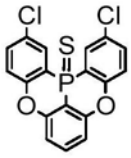

(1-3690)

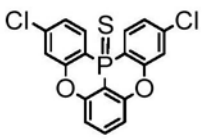

(1-3806)

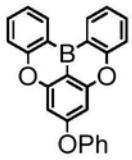

(1-3824)

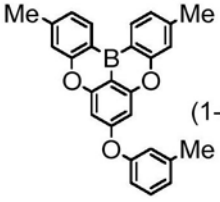

(1-4114)


(1-4150)


(1-4341)


(1-4346)


(1-4401)


(1-4421-1)

[0066] [9]

[0067] 一种有机元件用材料，其包括根据所述[1]至[8]中任一项所记载的多环芳香族化合物或其多聚体。

[0068] [10]

[0069] 根据所述[9]所记载的有机元件用材料，其中所述有机元件用材料为有机电场发光元件用材料、有机场效晶体管用材料或有机薄膜太阳电池用材料。

[0070] [11]

[0071] 根据所述[10]所记载的有机电场发光元件用材料，其为发光层用材料。

[0072] [12]

[0073] 根据所述[10]所记载的有机电场发光元件用材料，其为电子注入层用材料或电子传输层用材料。

[0074] [13]

[0075] 根据所述[10]所记载的有机电场发光元件用材料，其为空穴注入层用材料或空穴传输层用材料。

[0076] [14]

[0077] 一种有机电场发光元件，其包括：一对电极，包含阳极及阴极；以及发光层，配置于所述一对电极间、且含有根据所述[11]所记载的发光层用材料。

[0078] [15]

[0079] 一种有机电场发光元件，其包括：一对电极，包含阳极及阴极；发光层，配置于所述一对电极间；以及电子注入层和/或电子传输层，配置于所述阴极及所述发光层之间，且含有根据所述[12]所记载的电子注入层用材料和/或电子传输层用材料。

[0080] [16]

[0081] 一种有机电场发光元件，其包括：一对电极，包含阳极及阴极；发光层，配置于所述一对电极间；空穴注入层和/或空穴传输层，配置于所述阳极及所述发光层之间，且含有根据所述[13]所记载的空穴注入层用材料或空穴传输层用材料。

[0082] [17]

[0083] 根据所述[14]至[16]中任一项所记载的有机电场发光元件，其还包括配置于所述阴极与所述发光层之间的电子传输层和/或电子注入层，所述电子传输层及电子注入层的至少一层含有选自由羟基喹啉系金属络合物、吡啶衍生物、菲咯啉衍生物、硼烷衍生物及苯并咪唑衍生物所组成的群组中的至少一种。

[0084] [18]

[0085] 根据所述[17]所记载的有机电场发光元件，其中所述电子传输层和/或电子注入层进而含有选自由碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、碱土金属的氧化物、碱土金属的卤化物、稀土金属的氧化物、稀土金属的卤化物、碱金属的有机络合物、碱土金属的有机络合物及稀土金属的有机络合物所组成的群组中的至少一种。

[0086] [19]

[0087] 一种显示装置，其包括根据所述[14]至[18]中任一项所记载的有机电场发光元件。

[0088] [20]

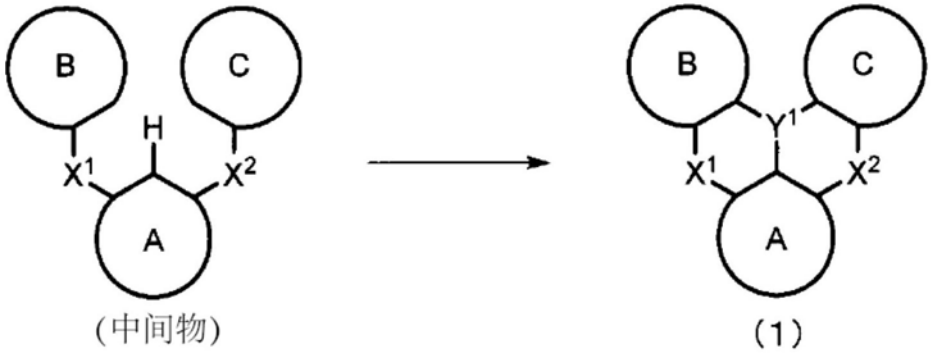
[0089] 一种照明装置，其包括根据所述[14]至[18]中任一项所记载的有机电场发光元件。

[0090] [21]

[0091] 一种制造根据所述[1]所记载的由下述通式(1)所表示的多环芳香族化合物、或具有多个由下述通式(1)所表示的结构的多环芳香族化合物的多聚体的方法，其包括如下的反应步骤：使用选自由Y^1的卤化物、Y^1的氨基化卤化物、Y^1的烷氧基化物及Y^1的芳氧基化物

所组成的群组中的试剂与视需要的布忍斯特碱(Bronsted base),通过连续的芳香族亲电子取代反应,而利用所述Y^1使下述中间物中的A环与B环及C环键结。

[0092] [化17]

[0093] 

[0094] [22]

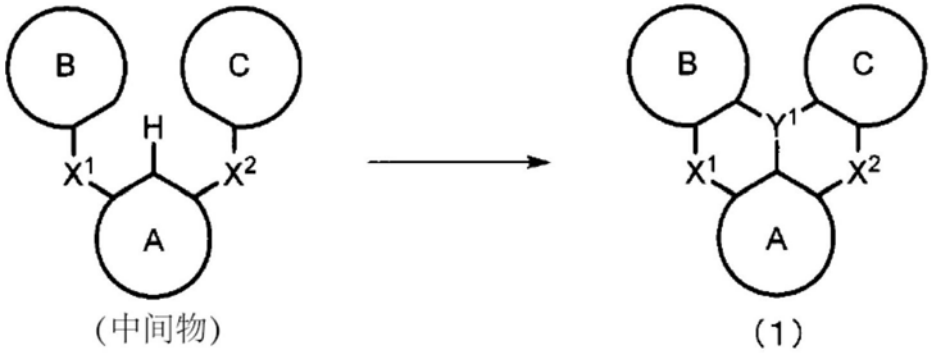
[0095] 一种制造根据所述[1]所记载的由下述通式(1)所表示的多环芳香族化合物、或具有多个由下述通式(1)所表示的结构的多环芳香族化合物的多聚体的方法,其包括如下的反应步骤:

[0096] 使用有机碱性化合物对下述中间物中的X^1与X^2之间的氢原子进行邻位金属化;

[0097] 使用选自由Y^1的卤化物、Y^1的氨基化卤化物、Y^1的烷氧基化物及Y^1的芳氧基化物所组成的群组中的试剂将所述金属与Y^1加以交换;以及

[0098] 使用布忍斯特碱,通过连续的芳香族亲电子取代反应而利用所述Y^1来使B环与C环键结。

[0099] [化18]

[0100] 

[0101] [23]

[0102] 根据所述[21]或[22]所记载的制造方法,其进而添加路易斯酸来促进反应。

[0103] [24]

[0104] 根据所述[21]至[23]中任一项所记载的制造方法,其还包括事先将中间物中的X^1与X^2之间的氢原子加以卤化的反应步骤。

[0105] [发明的效果]

[0106] 根据本发明的优选的形态,可提供例如可用作有机EL元件用材料的新颖的多环芳香族化合物,通过使用所述多环芳香族化合物,而可提供优异的有机EL元件。

[0107] 具体而言,本发明人等人发现利用硼、磷、氧、氮、硫等异质元素将芳香环连结而成的多环芳香族化合物具有大的HOMO-LUMO间隙(薄膜中的带隙Eg)与高的三重态激发能量

(E_T)。可认为其原因在于:含有异质元素的6元环的芳香族性低,因此伴随共轭系的扩张的HOMO-LUMO间隙的减少得到抑制,且因异质元素的电子扰动而使三重态激发状态(T1)的SOMO1及SOMO2局部存在化。另外,本发明的含有异质元素的多环芳香族化合物通过三重态激发状态(T1)中的SOMO1及SOMO2的局部存在化,而减小两轨道间的交换相互作用,因此三重态激发状态(T1)与单重态激发状态(S1)的能量差小,显示出热活性型延迟荧光,故作为有机EL元件的荧光材料也有用。另外,具有高的三重态激发能量(E_T)的材料作为磷光有机EL元件或利用热活性型延迟荧光的有机EL元件的电子传输层或空穴传输层也有用。进而,这些多环芳香族化合物通过取代基的导入,而可任意地变动HOMO与LUMO的能量,因此可对应于周边材料而使电离电位或电子亲和力最佳化。

附图说明

[0108] 图1是表示本实施形态的有机EL元件的概略剖面图。

[0109] [符号的说明]

[0110] 100:有机电场发光元件

[0111] 101:基板

[0112] 102:阳极

[0113] 103:空穴注入层

[0114] 104:空穴传输层

[0115] 105:发光层

[0116] 106:电子传输层

[0117] 107:电子注入层

[0118] 108:阴极

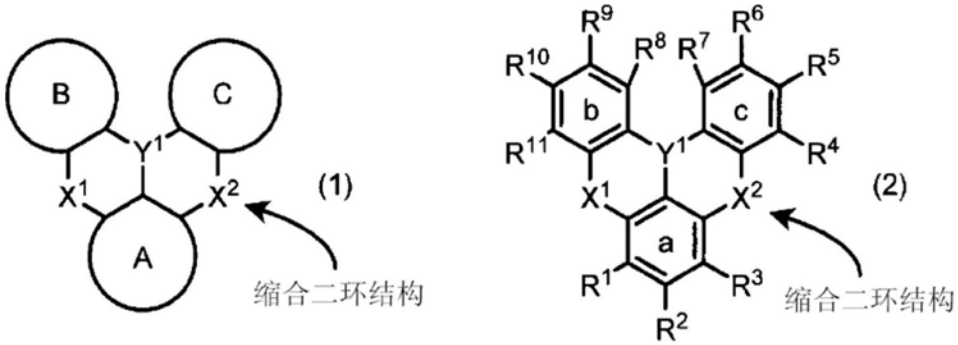
具体实施方式

[0119] 1.多环芳香族化合物及其多聚体

[0120] 本申请发明为由下述通式(1)所表示的多环芳香族化合物、或具有多个由下述通式(1)所表示的结构的多环芳香族化合物的多聚体。本申请发明优选为由下述通式(2)所表示的多环芳香族化合物、或具有多个由下述通式(2)所表示的结构的多环芳香族化合物的多聚体。

[0121] [化19]

[0122]



[0123] 通式(1)中的A环、B环及C环分别独立地为芳基环或杂芳基环,这些环中的至少一

个氢可由取代基取代。所述取代基优选为经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的二芳基氨基、经取代或未经取代的二杂芳基氨基、经取代或未经取代的芳基杂芳基氨基(具有芳基与杂芳基的氨基)、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烷氧基、或者经取代或未经取代的芳氧基。作为这些基具有取代基时的取代基,可列举:芳基、杂芳基或烷基。另外,所述芳基环或杂芳基环优选为具有与包含Y^1、X^1及X^2的通式(1)中央的缩合二环结构(以下,也将所述结构称为"D结构")共有键结的5元环或6元环。

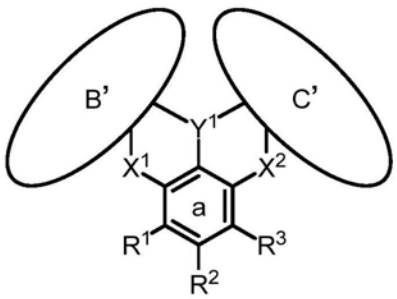
[0124] 此处,所谓"缩合二环结构(D结构)",是指通式(1)的中央所示的包含Y^1、X^1及X^2而构成的2个饱和烃环缩合而成的结构。另外,所谓"与缩合二环结构共有键结的6元环",例如如所述通式(2)中所示般,是指在所述D结构中缩合的a环(苯环(6元环))。另外,所谓"(A环)芳基环或杂芳基环具有所述6元环",是指仅由所述6元环形成A环、或以包含所述6元环的方式在所述6元环中进而缩合其他环等来形成A环。换言之,此处所述的"具有6元环的(A环)芳基环或杂芳基环"是指构成A环的全部或一部分的6元环在所述D结构中缩合。关于"B环(b环)"、"C环(c环)"、及"5元环",相同的说明也适用。

[0125] 通式(1)中的A环(或B环、C环)对应于通式(2)中的a环与其取代基R^1～R^3(或b环与其取代基R^4～R^7、c环与其取代基R^8～R^{11})。即,通式(2)对应于选择"具有6元环的A环～C环"作为通式(1)的A环～C环者。以所述含义,由小文字的a～c来表示通式(2)的各环。

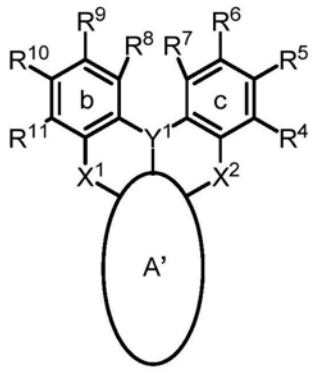
[0126] 通式(2)中,a环、b环及c环的取代基R^1～R^{11}中的邻接的基彼此可键结并与a环、b环或c环一同形成芳基环或杂芳基环,所形成的环中的至少一个氢可由芳基、杂芳基、二芳基氨基、二杂芳基氨基、芳基杂芳基氨基、烷基、烷氧基或芳氧基取代,这些中的至少一个氢可由芳基、杂芳基或烷基取代。因此,由通式(2)所表示的多环芳香族化合物根据a环、b环及c环中的取代基的相互的键结形态,如下述式(2-1)及式(2-2)所示,构成化合物的环结构会变化。各式中的A'环、B'环及C'环分别对应于通式(1)中的A环、B环及C环。

[0127] [化20]

[0128]



(2-1)



(2-2)

[0129] 若以通式(2)进行说明,则所述式(2-1)及式(2-2)中的A'环、B'环及C'环表示取代基R^1～R^{11}中的邻接的基彼此键结并分别与a环、b环及c环一同形成的芳基环或杂芳基环(也可称为其他环结构在a环、b环或c环中缩合而成的缩合环)。再者,虽然式中未表示,但也存在a环、b环及c环全部变化成A'环、B'环及C'环的化合物。另外,如根据所述式(2-1)及式(2-2)而可知般,例如b环的R^8与c环的R^7、b环的R^{11}与a环的R^1、c环的R^4与a环的R^3等并不符合"邻接的基彼此",这些不会进行键结。即,"邻接的基"是指在同一环上邻接的基。

[0130] 由所述式(2-1)或式(2-2)所表示的化合物对应于例如后述的作为具体的化合物所列举的如由式(1-2)～式(1-17)所表示的化合物。即，例如为具有苯环、吲哚环、吡咯环、苯并呋喃环或苯并噻吩环对于作为a环(或b环或c环)的苯环进行缩合而形成的A'环(或B'环或C'环)的化合物，所形成的缩合环A'(或缩合环B'或缩合环C')分别为萘环、咔唑环、吲哚环、二苯并呋喃环或二苯并噻吩环。

[0131] 通式(1)中的Y^1为B、P、P＝O、P＝S、Al、Ga、As、Si-R或Ge-R，所述Si-R及Ge-R的R为芳基或烷基。在P＝O、P＝S、Si-R或Ge-R的情况下，与A环、B环或C环进行键结的原子为P、Si或Ge。Y^1优选为B、P、P＝O、P＝S或Si-R，特别优选为B。所述说明也同样适用于通式(2)中的Y^1。

[0132] 通式(1)中的X^1及X^2分别独立地为O、N-R、S或Se，所述N-R的R为可被取代的芳基、可被取代的杂芳基或烷基，所述N-R的R可通过连结基或单键而与所述B环和/或C环键结，作为连结基，优选为-O-、-S-或$-C(-R)_2-$。再者，所述“$-C(-R)_2-$”的R为氢或烷基。所述说明也同样适用于通式(2)中的X^1及X^2。

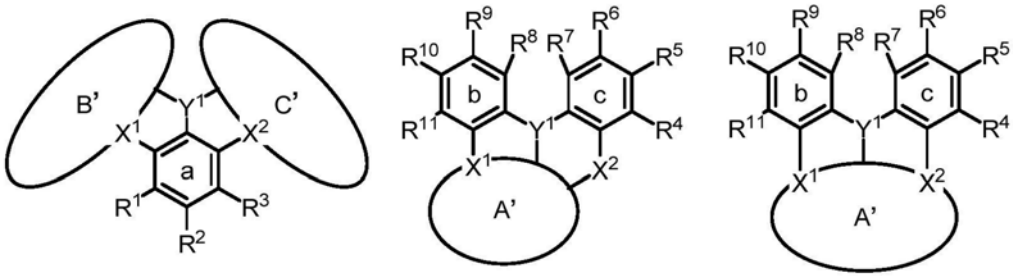
[0133] 此处，通式(1)中的“N-R的R通过连结基或单键而与所述A环、B环和/或C环键结”的规定对应于通式(2)中“N-R的R通过-O-、-S-、$-C(-R)_2-$或单键而与所述a环、b环和/或c环键结”的规定。

[0134] 所述规定可由如下的化合物来表现，所述化合物由下述式(2-3-1)表示、且具有X^1或X^2被导入至缩合环B'及缩合环C'中的环结构。即，例如为具有其他环以导入X^1(或X^2)的方式对于作为通式(2)中的b环(或c环)的苯环进行缩合而形成的B'环(或C'环)的化合物。所述化合物对应于例如后述的作为具体的化合物所列举的如由式(1-451)～式(1-462)所表示的化合物、及如由式(1-1401)～式(1-1460)所表示的化合物，所形成的缩合环B'(或缩合环C')例如为吩噁嗪环、吩噻嗪环或吖啶环。

[0135] 另外，所述规定也可由如下的化合物来表现，所述化合物由下述式(2-3-2)或式(2-3-3)表示、且具有X^1和/或X^2被导入至缩合环A'中的环结构。即，例如为具有其他环以导入X^1(和/或X^2)的方式对于作为通式(2)中的a环的苯环进行缩合而形成的A'环的化合物。所述化合物对应于例如后述的作为具体的化合物所列举的如由式(1-471)～(1-479)所表示的化合物，所形成的缩合环A'例如为吩噁嗪环、吩噻嗪环或吖啶环。

[0136] [化21]

[0137]



(2-3-1) (2-3-2) (2-3-3)

[0138] 作为通式(1)的A环、B环及C环的“芳基环”例如可列举碳数为6～30的芳基环，优选为碳数为6～16的芳基环，更优选为碳数为6～12的芳基环，特别优选为碳数为6～10的芳基环。再者，所述“芳基环”对应于通式(2)中所规定的“R^1～R^{11}中的邻接的基彼此键结并与a

环、b环或c环一同形成的芳基环”，另外，a环(或b环、c环)已包含碳数为6的苯环，因此5元环在其中进行缩合而成的缩合环的合计碳数9成为下限的碳数。

[0139] 作为具体的“芳基环”，可列举：作为单环系的苯环，作为二环系的联苯环，作为缩合二环系的萘环，作为三环系的联三苯环(间联三苯、邻联三苯、对联三苯)，作为缩合三环系的苊环、芴环、非那烯环、菲环，作为缩合四环系的三亚苯环、苉环、并四苯环，作为缩合五环系的苝环、并五苯环等。

[0140] 作为通式(1)的A环、B环及C环的“杂芳基环”例如可列举碳数为2～30的杂芳基环，优选为碳数为2～25的杂芳基环，更优选为碳数为2～20的杂芳基环，进而更优选为碳数为2～15的杂芳基环，特别优选为碳数为2～10的杂芳基环。另外，作为“杂芳基环”，例如可列举除碳以外含有1个～5个选自氧、硫及氮中的杂原子作为环构成原子的杂环等。再者，所述“杂芳基环”对应于通式(2)中所规定的“R^1～R^{11}中的邻接的基彼此键结并与a环、b环或c环一同形成的杂芳基环”，另外，a环(或b环、c环)已包含碳数为6的苯环，因此5元环在其中进行缩合而成的缩合环的合计碳数6成为下限的碳数。

[0141] 作为具体的“杂芳基环”，例如可列举：吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、噁二唑环、噻二唑环、三唑环、四唑环、吡唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、吡嗪环、三嗪环、吲哚环、异吲哚环、1H-吲唑环、苯并咪唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、1H-苯并三唑环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹唑啉环、喹噁啉环、酞嗪环、萘啶环、嘌呤环、蝶啶环、咔唑环、吖啶环、吩噁噻环、吩噁嗪环、吩噻嗪环、吩嗪环、吲嗪环、呋喃环、苯并呋喃环、异苯并呋喃环、二苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、呋咱环、噁二唑环、噻蒽环等。

[0142] 所述“芳基环”或“杂芳基环”中的至少一个氢可由作为第1取代基的经取代或未经取代的“芳基”、经取代或未经取代的“杂芳基”、经取代或未经取代的“二芳基氨基”、经取代或未经取代的“二杂芳基氨基”、经取代或未经取代的“芳基杂芳基氨基”、经取代或未经取代的“烷基”、经取代或未经取代的“烷氧基”、或者经取代或未经取代的“芳氧基”取代，作为所述第1取代基的“芳基”或“杂芳基”、“二芳基氨基”的芳基、“二杂芳基氨基”的杂芳基、“芳基杂芳基氨基”的芳基与杂芳基、及“芳氧基”的芳基可列举所述“芳基环”或“杂芳基环”的一价的基。

[0143] 另外，作为第1取代基的“烷基”可为直链及支链的任一种，例如可列举碳数为1～24的直链烷基或碳数为3～24的支链烷基。优选为碳数为1～18的烷基(碳数为3～18的支链烷基)，更优选为碳数为1～12的烷基(碳数为3～12的支链烷基)，进而更优选为碳数为1～6的烷基(碳数为3～6的支链烷基)，特别优选为碳数为1～4的烷基(碳数为3～4的支链烷基)。

[0144] 作为具体的烷基，可列举：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、1-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、正庚基、1-甲基己基、正辛基、叔辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、2,6-二甲基-4-庚基、3,5,5-三甲基己基、正癸基、正十一基、1-甲基癸基、正十二基、正十三基、1-己基庚基、正十四基、正十五基、正十六基、正十七基、正十八基、正二十基等。

[0145] 另外，作为第1取代基的“烷氧基”例如可列举碳数为1～24的直链的烷氧基或碳数为3～24的支链的烷氧基。优选为碳数为1～18的烷氧基(碳数为3～18的支链的烷氧基)，更

优选为碳数为1～12的烷氧基(碳数为3～12的支链的烷氧基)，进而更优选为碳数为1～6的烷氧基(碳数为3～6的支链的烷氧基)，特别优选为碳数为1～4的烷氧基(碳数为3～4的支链的烷氧基)。

[0146] 作为具体的烷氧基，可列举：甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等。

[0147] 作为第1取代基的经取代或未经取代的“芳基”、经取代或未经取代的“杂芳基”、经取代或未经取代的“二芳基氨基”、经取代或未经取代的“二杂芳基氨基”、经取代或未经取代的“芳基杂芳基氨基”、经取代或未经取代的“烷基”、经取代或未经取代的“烷氧基”、或者经取代或未经取代的“芳氧基”如说明为经取代或未经取代般，这些中的至少一个氢可由第2取代基取代。作为所述第2取代基，例如可列举芳基、杂芳基或烷基，这些的具体例可参照所述“芳基环”或“杂芳基环”的一价的基、及作为第1取代基的“烷基”的说明。另外，在作为第2取代基的芳基或杂芳基中，这些中的至少一个氢由苯基等芳基(具体例为以上所述者)或甲基等烷基(具体例为以上所述者)取代者也包含于作为第2取代基的芳基或杂芳基中。作为其一例，当第2取代基为咔唑基时，9位上的至少一个氢由苯基等芳基或甲基等烷基取代的咔唑基也包含于作为第2取代基的杂芳基中。

[0148] 作为通式(2)的R^1～R^{11}中的芳基、杂芳基、二芳基氨基的芳基，二杂芳基氨基的杂芳基，芳基杂芳基氨基的芳基与杂芳基，或芳氧基的芳基，可列举通式(1)中所说明的“芳基环”或“杂芳基环”的一价的基。另外，作为R^1～R^{11}中的烷基或烷氧基，可参照所述通式(1)的说明中的作为第1取代基的“烷基”或“烷氧基”的说明。进而，作为针对这些基的取代基的芳基、杂芳基或烷基也相同。另外，作为R^1～R^{11}中的邻接的基彼此键结并与a环、b环或c环一同形成芳基环或杂芳基环时的针对这些环的取代基的杂芳基、二芳基氨基、二杂芳基氨基、芳基杂芳基氨基、烷基、烷氧基或芳氧基，及作为进一步的取代基的芳基、杂芳基或烷基也相同。

[0149] 通式(1)的Y^1中的Si-R及Ge-R的R为芳基或烷基，可列举作为所述芳基或烷基所述者。特别优选为碳数为6～10的芳基(例如苯基、萘基等)、碳数为1～4的烷基(例如甲基、乙基等)。所述说明也同样适用于通式(2)中的Y^1。

[0150] 通式(1)的X^1及X^2中的N-R的R为可由所述第2取代基取代的芳基、杂芳基或烷基，芳基或杂芳基中的至少一个氢例如可由烷基取代。作为所述芳基、杂芳基或烷基，可列举所述的芳基、杂芳基或烷基。特别优选为碳数为6～10的芳基(例如苯基、萘基等)、碳数为2～15的杂芳基(例如咔唑基等)、碳数为1～4的烷基(例如甲基、乙基等)。所述说明也同样适用于通式(2)中的X^1及X^2。

[0151] 作为通式(1)中的连结基的“$-C(-R)_2-$”的R为氢或烷基，作为所述烷基，可列举所述的烷基。特别优选为碳数为1～4的烷基(例如甲基、乙基等)。所述说明也同样适用于作为通式(2)中的连结基的“$-C(-R)_2-$”。

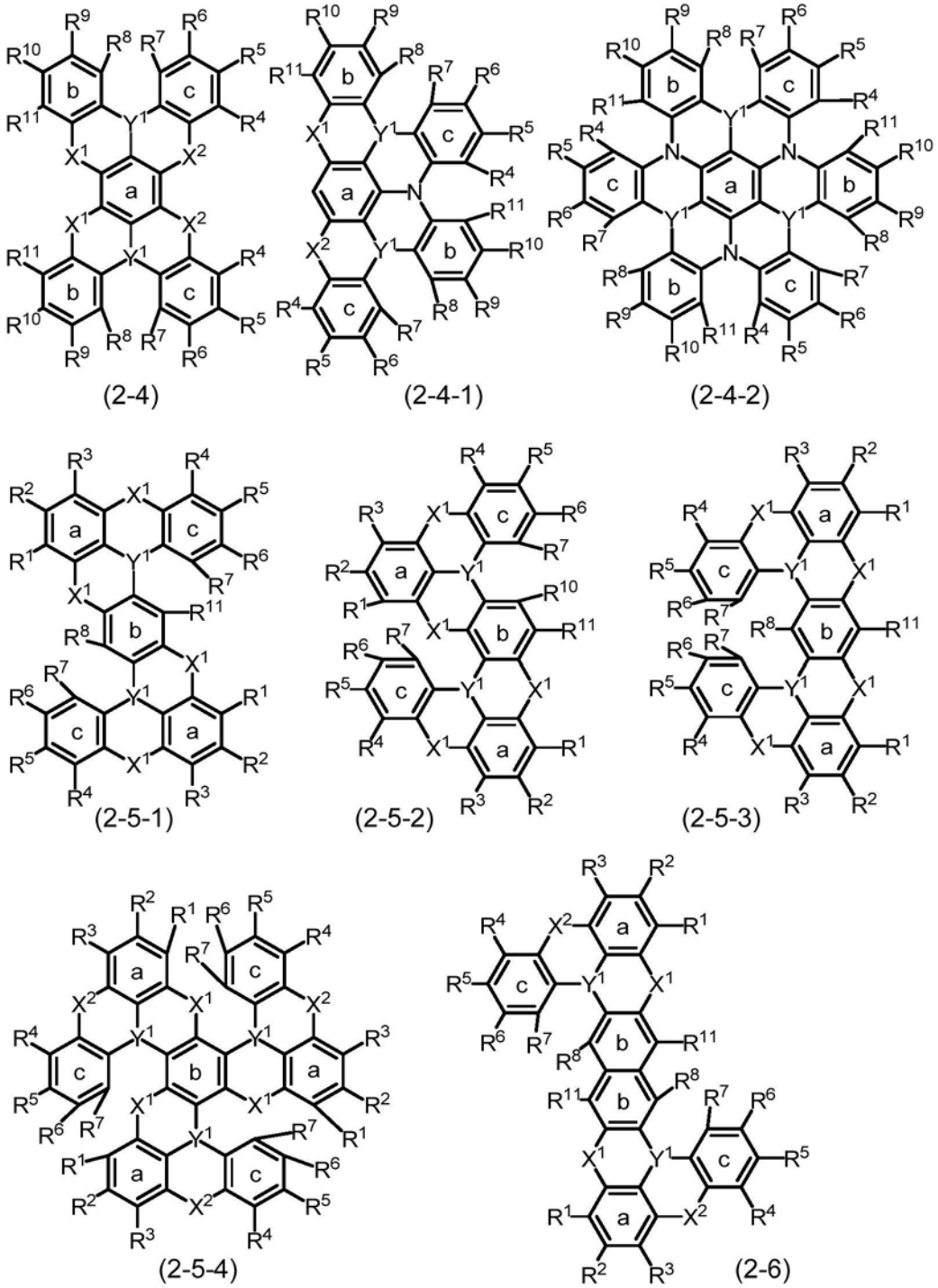
[0152] 另外，本申请发明为具有多个由通式(1)所表示的单位结构的多环芳香族化合物的多聚体，优选为具有多个由通式(2)所表示的单位结构的多环芳香族化合物的多聚体。多聚体优选为二聚体～六聚体，更优选为二聚体～三聚体，特别优选为二聚体。多聚体只要是在一个化合物中具有多个所述单元结构的形态即可，例如除利用单键、碳数为1～3的亚烷基、亚苯基、亚萘基等连结基使多个所述单元结构键结而成的形态以外，可为以由多个单元

结构共有所述单元结构中所含有的任意的环(A环、B环或C环，a环、b环或c环)的方式进行键结的形态，另外，也可为以所述单元结构中所含有的任意的环(A环、B环或C环，a环、b环或c环)彼此进行缩合的方式进行键结的形态。

[0153] 作为此种多聚体，例如可列举由下述式(2-4)、式(2-4-1)、式(2-4-2)、式(2-5-1)～式(2-5-4)或式(2-6)所表示的多聚体化合物。由下述式(2-4)所表示的多聚体化合物例如对应于如由后述的式(1-21)所表示的化合物。即，若以通式(2)进行说明，则为以共有作为a环的苯环的方式，在一个化合物中具有多个由通式(2)所表示的单元结构的多聚体化合物。另外，由下述式(2-4-1)所表示的多聚体化合物例如对应于如由后述的式(1-2665)所表示的化合物。即，若以通式(2)进行说明，则为以共有作为a环的苯环的方式，在一个化合物中具有两个由通式(2)所表示的单元结构的多聚体化合物。另外，由下述式(2-4-2)所表示的多聚体化合物例如对应于如由后述的式(1-2666)所表示的化合物。即，若以通式(2)进行说明，则为以共有作为a环的苯环的方式，在一个化合物中具有两个由通式(2)所表示的单元结构的多聚体化合物。另外，由下述式(2-5-1)～式(2-5-4)所表示的多聚体化合物例如对应于如由后述的式(1-22)～式(1-25)所表示的化合物。即，若以通式(2)进行说明，则为以共有作为b环(或c环)的苯环的方式，在一个化合物中具有多个由通式(2)所表示的单元结构的多聚体化合物。另外，由下述式(2-6)所表示的多聚体化合物例如对应于如由后述的式(1-31)～式(1-37)所表示的化合物。即，若以通式(2)进行说明，则为以例如作为某一单元结构的b环(或a环、c环)的苯环与作为某一单元结构的b环(或a环、c环)的苯环进行缩合的方式，在一个化合物中具有多个由通式(2)所表示的单元结构的多聚体化合物。

[0154] [化22]

[0155]



[0156] 多聚体化合物可为将由式(2-4)、式(2-4-1)或式(2-4-2)所表现的多聚化形态与由式(2-5-1)～式(2-5-4)的任一者或式(2-6)所表现的多聚化形态组合而成的多聚体，也可为将由式(2-5-1)～式(2-5-4)的任一者所表现的多聚化形态与由式(2-6)所表现的多聚化形态组合而成的多聚体，也可为将由式(2-4)、式(2-4-1)或式(2-4-2)所表现的多聚化形态与由式(2-5-1)～式(2-5-4)的任一者所表现的多聚化形态，及由式(2-6)所表现的多聚化形态组合而成的多聚体。

[0157] 另外，由通式(1)或通式(2)所表示的多环芳香族化合物及其多聚体的化学结构中的氢的全部或一部分可为重氢。

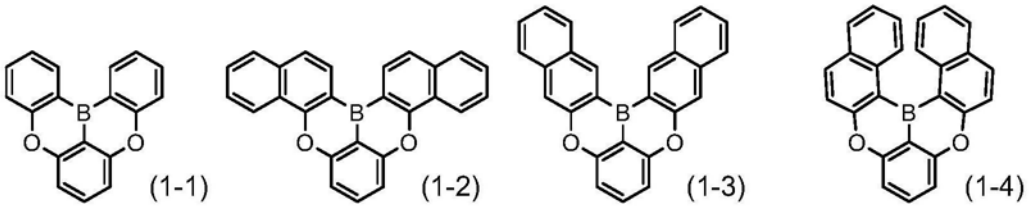
[0158] 另外，由通式(1)或通式(2)所表示的多环芳香族化合物及其多聚体的化学结构中

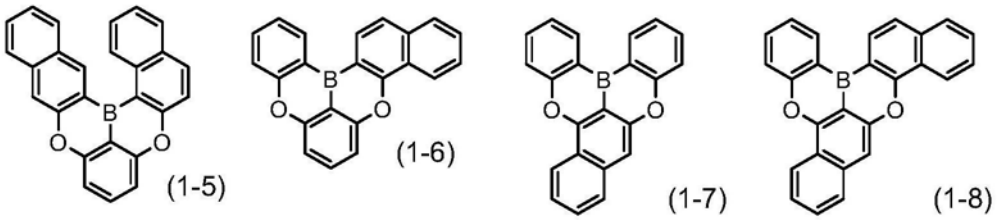
的氢的全部或一部分可为卤素。例如，在式(1)中，A环、B环、C环(A环～C环为芳基环或杂芳基环)、针对A环～C环的取代基、Y^1为Si-R或Ge-R时的R(＝烷基、芳基)、以及X^1及X^2为N-R时的R(＝烷基、芳基)中的氢可由卤素取代，这些之中，可列举芳基或杂芳基中的全部或一部分的氢由卤素取代的形态。卤素为氟、氯、溴或碘，优选为氟、氯或溴，更优选为氯。

[0159] 另外，本发明的多环芳香族化合物及其多聚体可用作有机元件用材料。作为有机元件，例如可列举：有机电场发光元件、有机场效晶体管或有机薄膜太阳电池等。尤其，在有机电场发光元件中，作为发光层的掺杂剂材料，优选为Y^1为B、X^1及X^2为N-R的化合物，Y^1为B、X^1为O、X^2为N-R的化合物，Y^1为B、X^1及X^2为O的化合物，作为发光层的主体材料，优选为Y^1为B、X^1为O、X^2为N-R的化合物，Y^1为B、X^1及X^2为O的化合物，作为电子传输材料，可优选地使用Y^1为B、X^1及X^2为O的化合物，Y^1为P＝O、X^1及X^2为O的化合物。

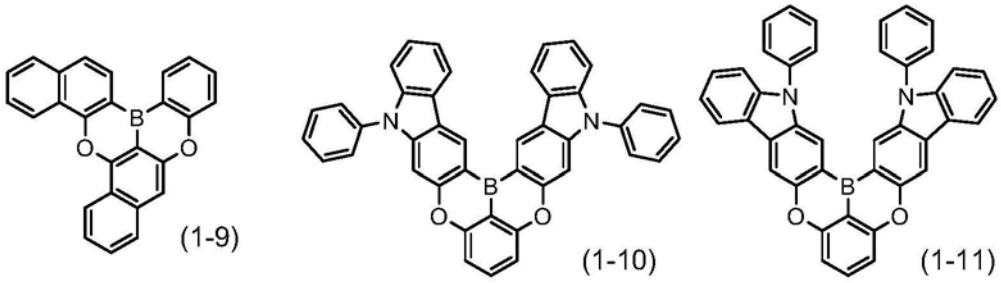
[0160] 作为本发明的多环芳香族化合物及其多聚体的更具体的例子，例如可列举：由下述式(1-1)～式(1-825)所表示的化合物、由下述式(1-1001)～式(1-1281)所表示的化合物、由下述式(1-1301)～式(1-1311)所表示的化合物、由下述式(1-1351)～式(1-1361)所表示的化合物、及由下述式(1-1401)～式(1-1460)所表示的化合物。

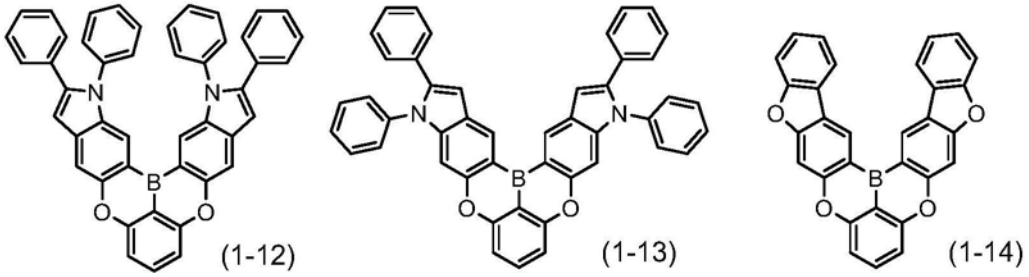
[0161] [化23]

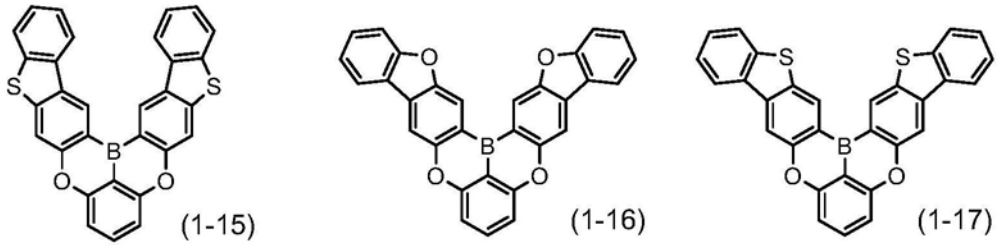




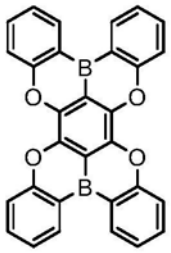
[0162]



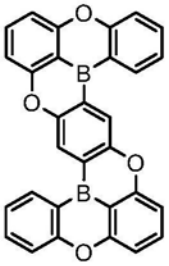




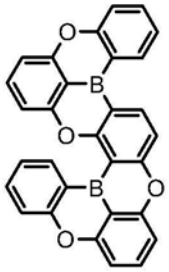
[0163] [化24]



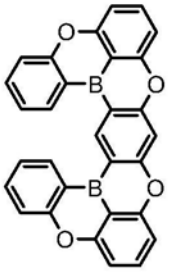
(1-21)



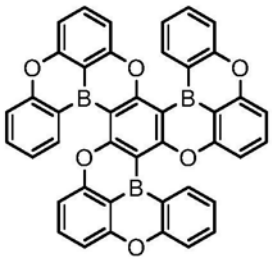
(1-22)



(1-23)

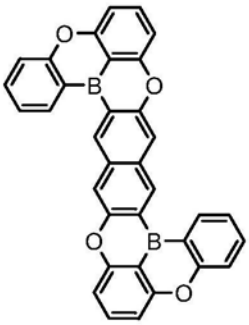


(1-24)

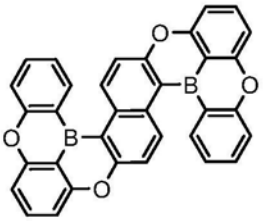


(1-25)

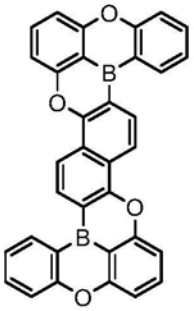
[0164]



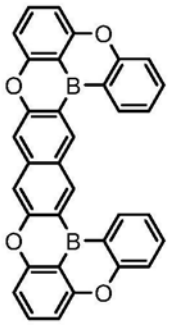
(1-31)



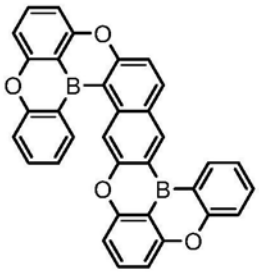
(1-32)



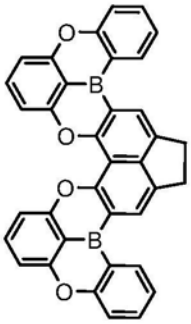
(1-33)



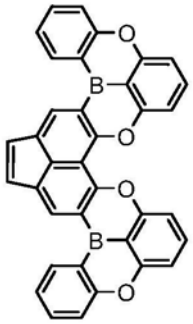
(1-34)



(1-35)

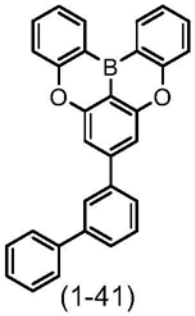


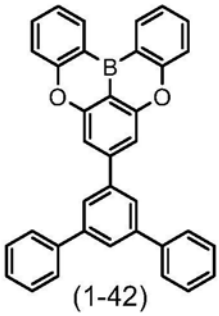
(1-36)

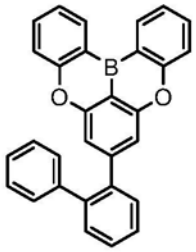


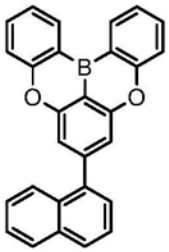
(1-37)

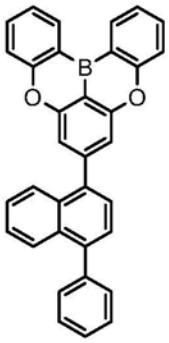
[0165] [化25]

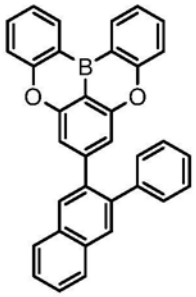

(1-41)


(1-42)

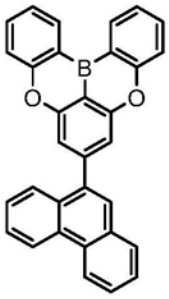

(1-43)

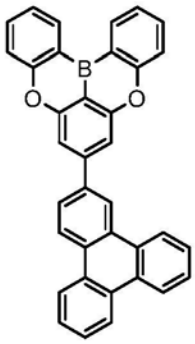

(1-44)

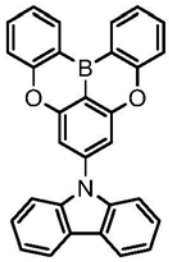

(1-45)

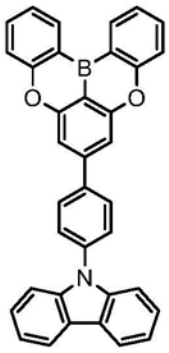

(1-46)

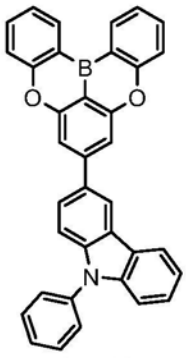
[0166]

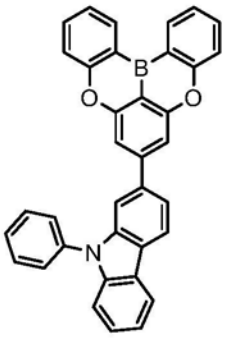

(1-47)


(1-48)

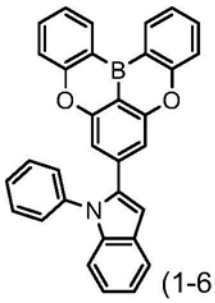

(1-49)

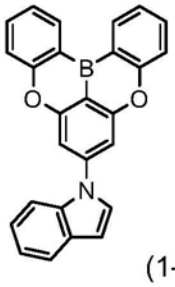

(1-50)

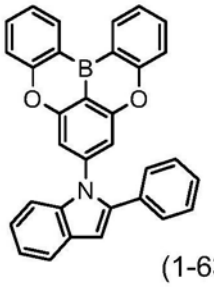

(1-51)

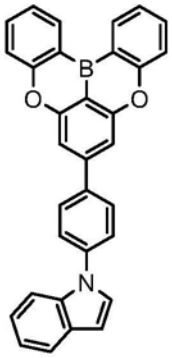

(1-52)

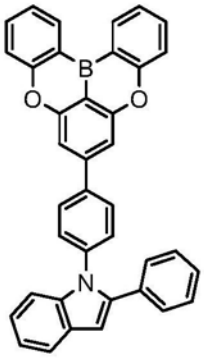
[0167] [化26]

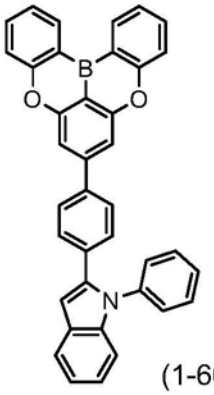

(1-61)


(1-62)

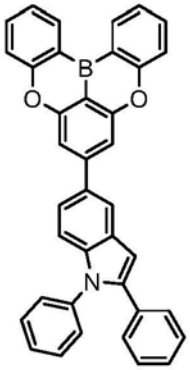

(1-63)

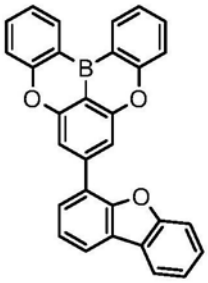

(1-64)

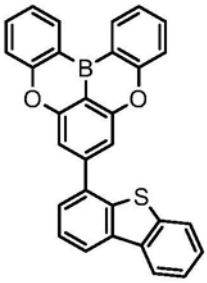

(1-65)

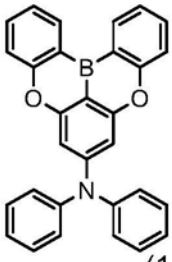

(1-66)

[0168]

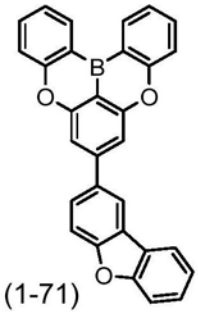

(1-67)

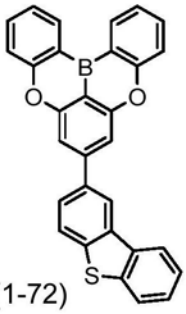

(1-68)

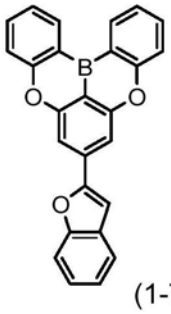

(1-69)

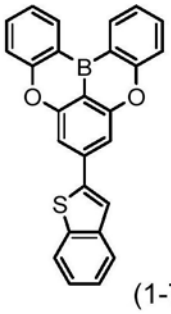

(1-70)

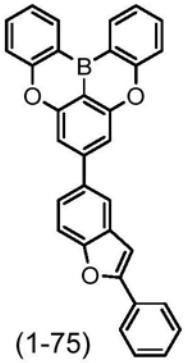
[0169] [化27]

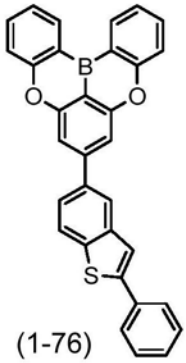

(1-71)

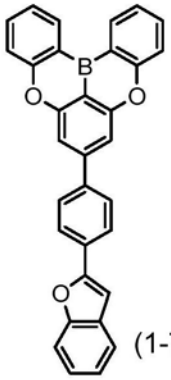

(1-72)

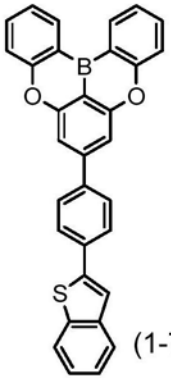

(1-73)


(1-74)

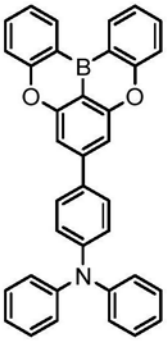

(1-75)

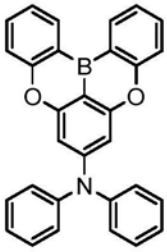

(1-76)

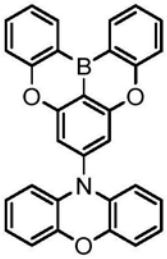

(1-77)

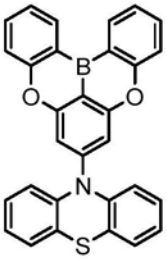

(1-78)

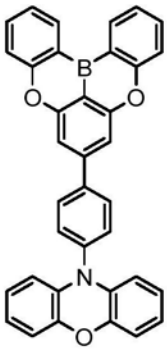
[0170]

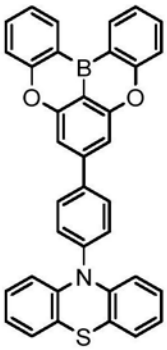

(1-79)


(1-80)

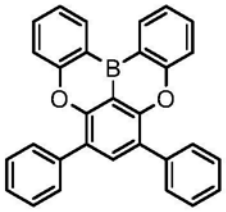

(1-81)

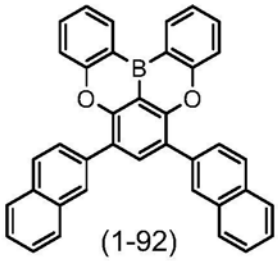

(1-82)

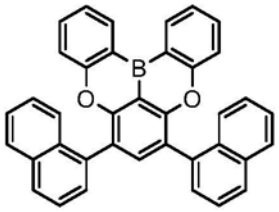

(1-83)

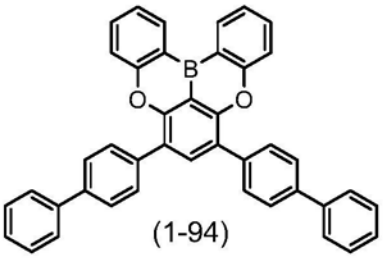

(1-84)

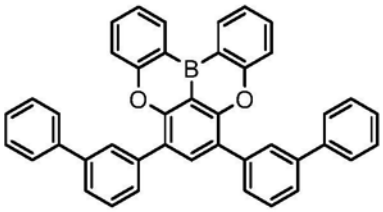
[0171] [化28]


(1-91)

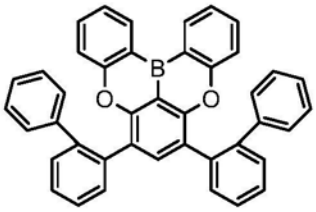

(1-92)

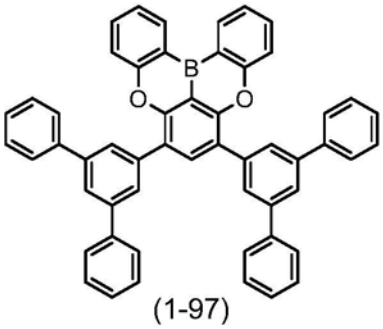

(1-93)

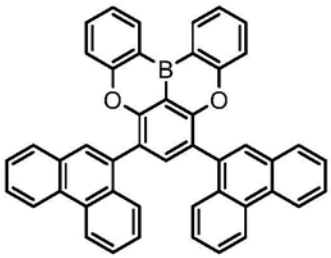

(1-94)

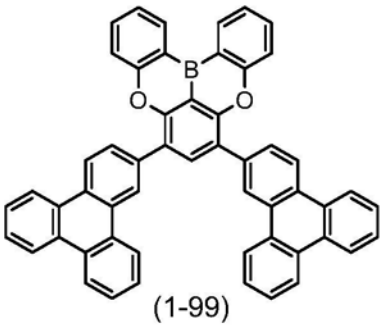

(1-95)

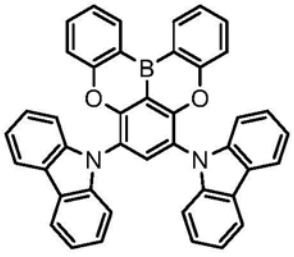
[0172]

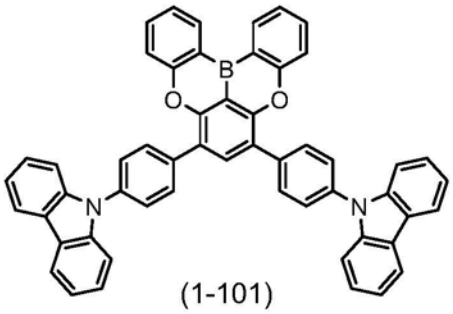

(1-96)


(1-97)

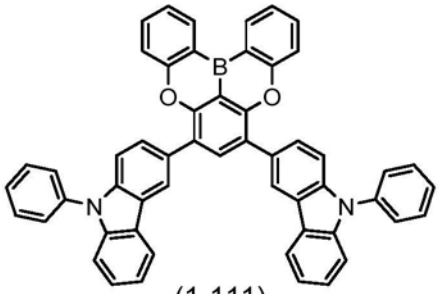

(1-98)


(1-99)

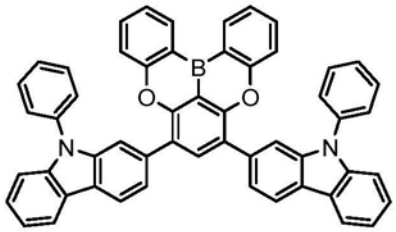

(1-100)


(1-101)

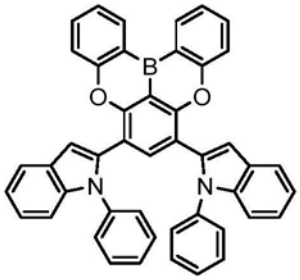
[0173] [化29]



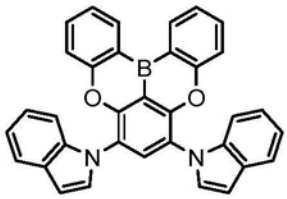
(1-111)



(1-112)

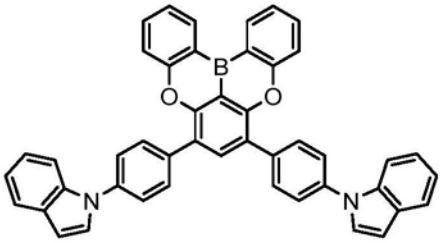


(1-113)

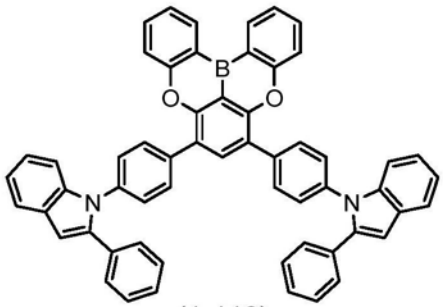


(1-114)

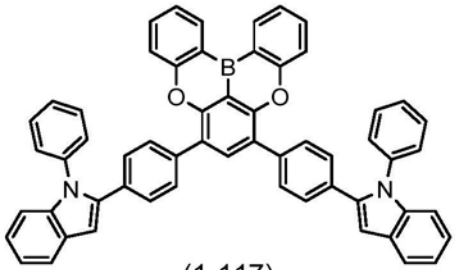
[0174]



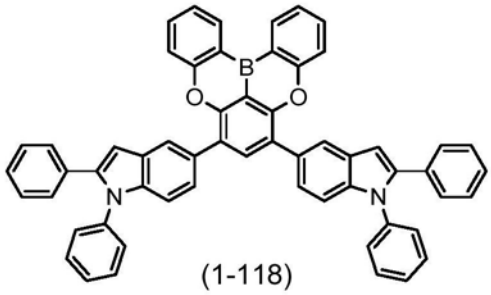
(1-115)



(1-116)

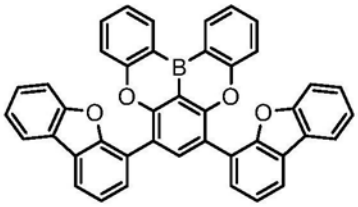


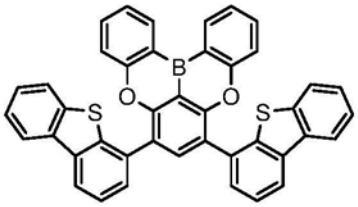
(1-117)

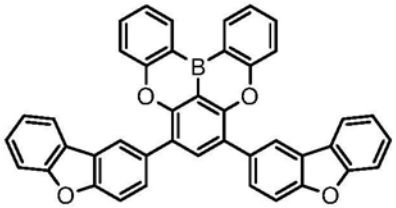


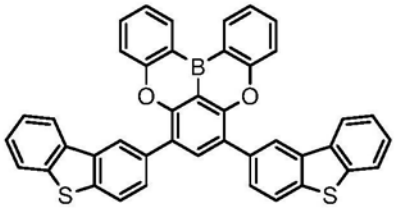
(1-118)

[0175] [化30]

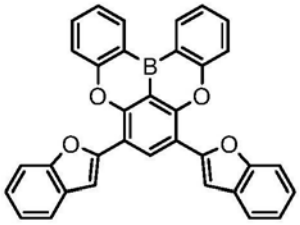

(1-121)

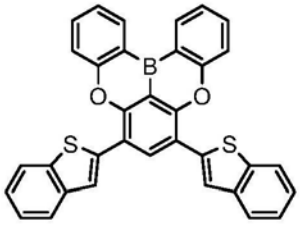

(1-122)

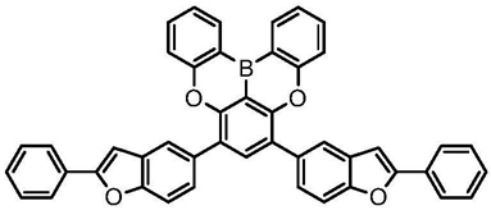

(1-123)

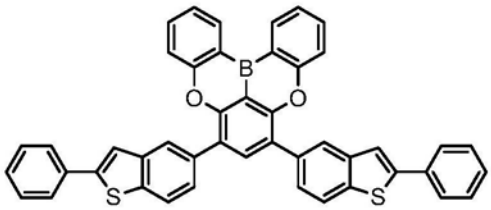

(1-124)

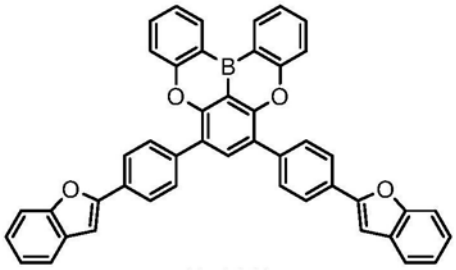
[0176]

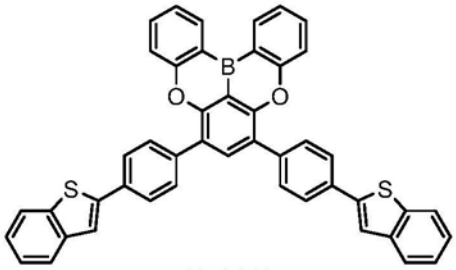

(1-125)


(1-126)

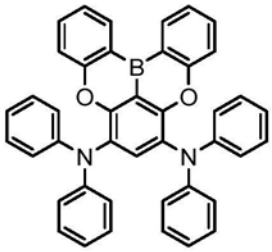

(1-127)


(1-128)

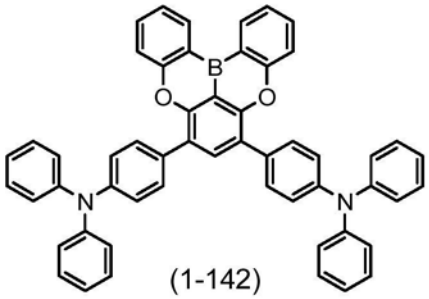

(1-129)


(1-130)

[0177] [化31]

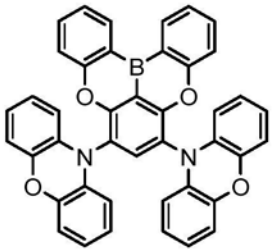


(1-141)

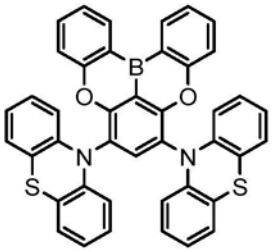


(1-142)

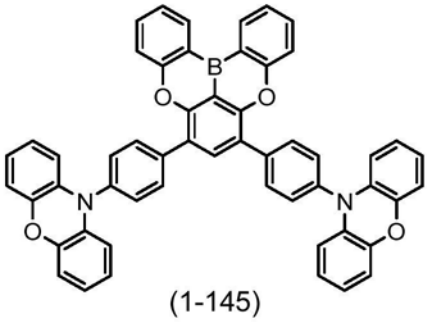
[0178]



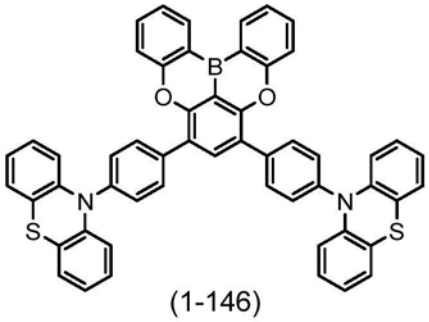
(1-143)



(1-144)

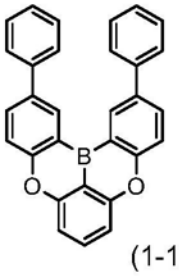


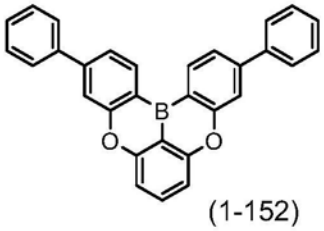
(1-145)

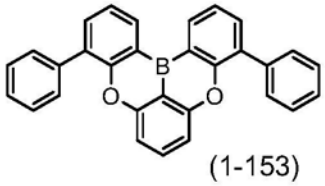


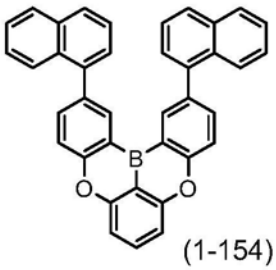
(1-146)

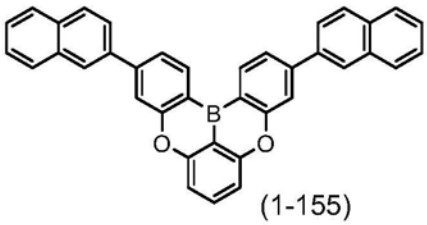
[0179] [化32]


(1-151)

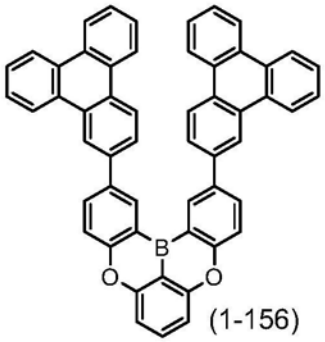

(1-152)

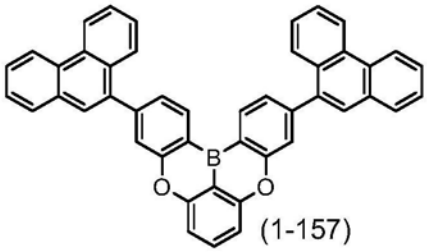

(1-153)

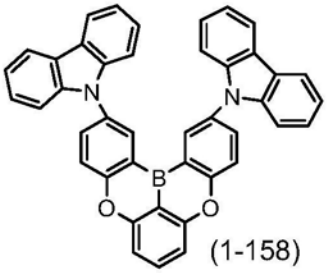

(1-154)

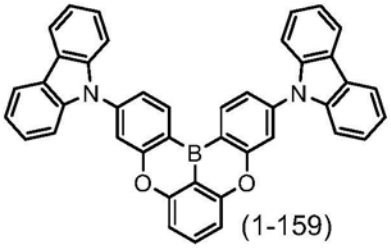

(1-155)

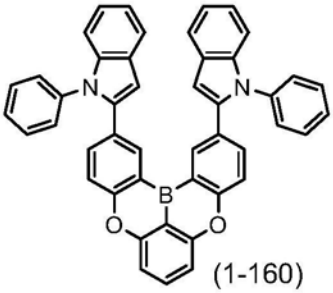
[0180]

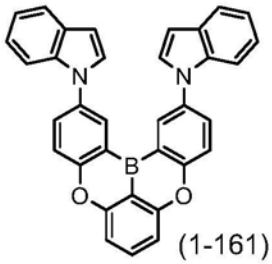

(1-156)


(1-157)


(1-158)

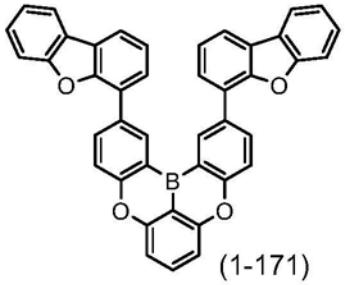

(1-159)

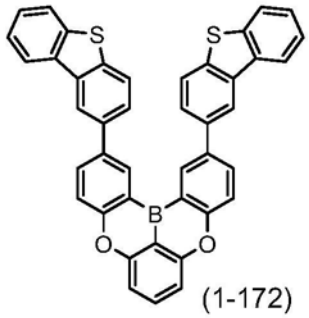

(1-160)

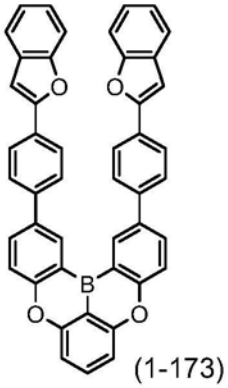

(1-161)

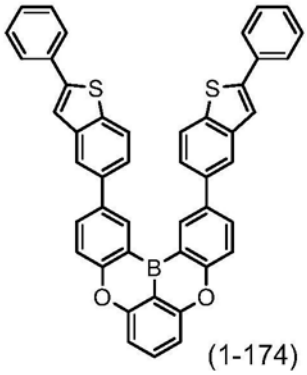
[0181] [化33]

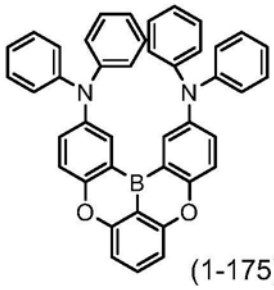
[0182]

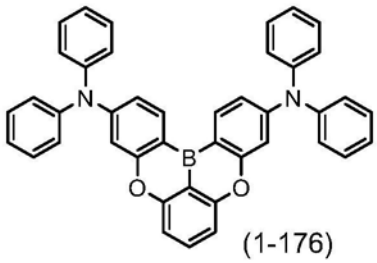

(1-171)

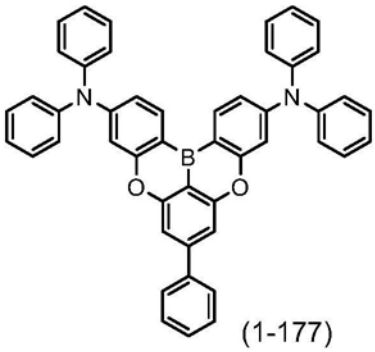

(1-172)

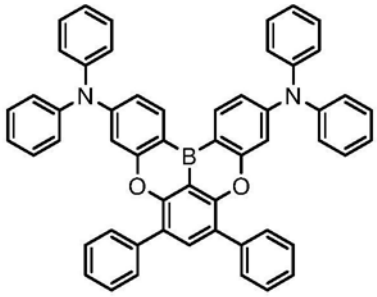

(1-173)

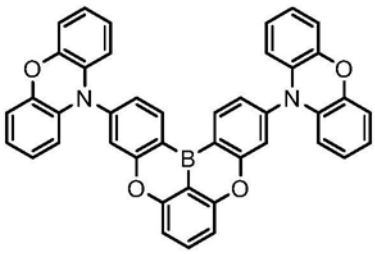

(1-174)


(1-175)

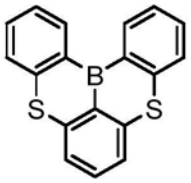

(1-176)


(1-177)

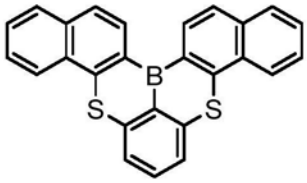

(1-178)


(1-179)

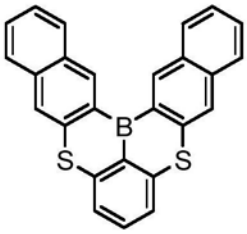
[0183] [化34]



(1-201)

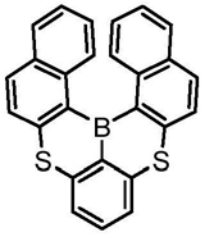


(1-202)

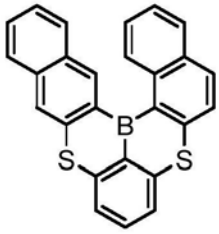


(1-203)

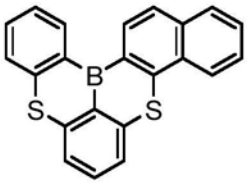
[0184]



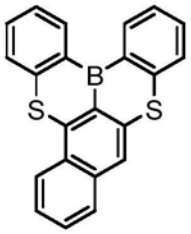
(1-204)



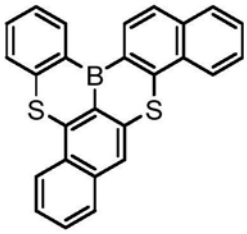
(1-205)



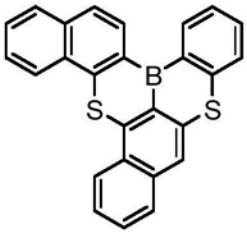
(1-206)



(1-207)

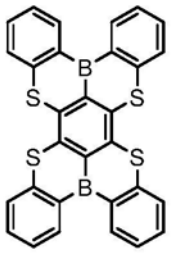


(1-208)

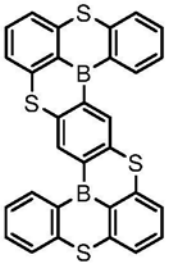


(1-209)

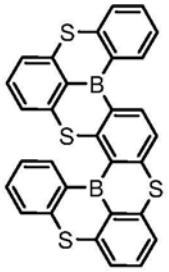
[0185] [化35]



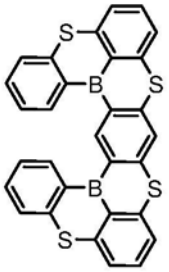
(1-221)



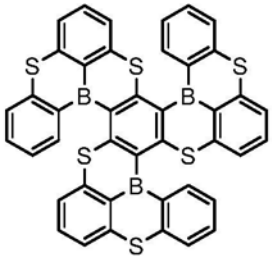
(1-222)



(1-223)

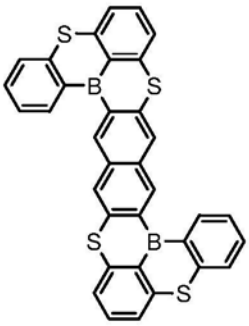


(1-224)

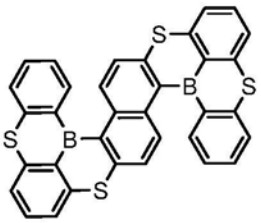


(1-225)

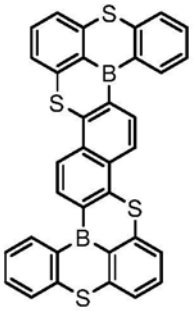
[0186]



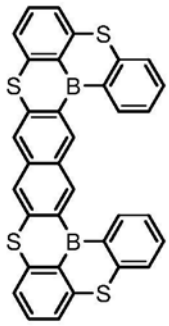
(1-231)



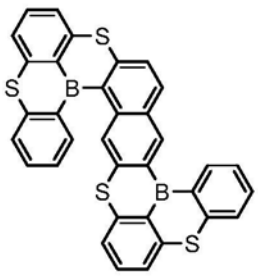
(1-232)



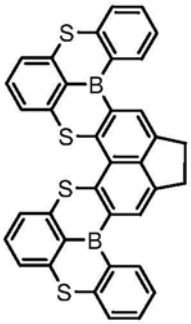
(1-233)



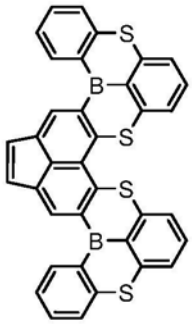
(1-234)



(1-235)

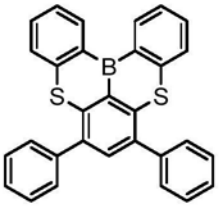


(1-236)

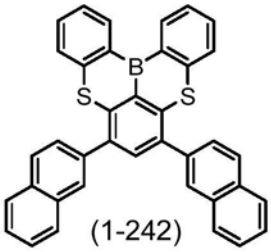


(1-237)

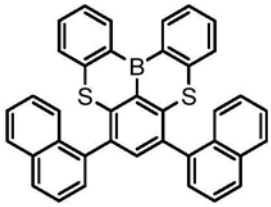
[0187] [化36]



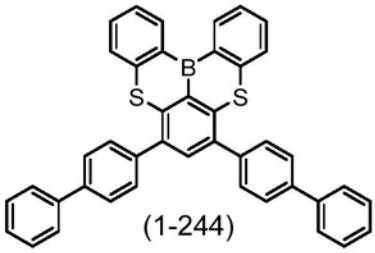
(1-241)



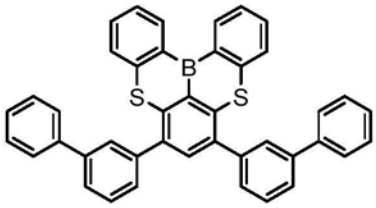
(1-242)



(1-243)

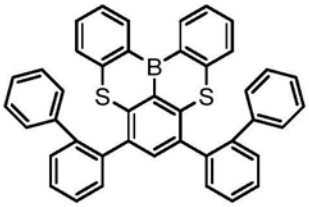


(1-244)

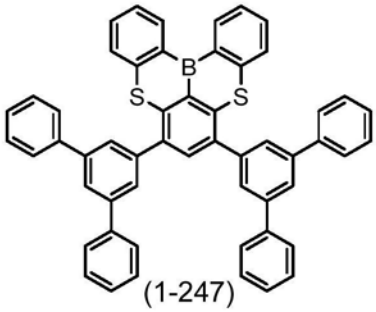


(1-245)

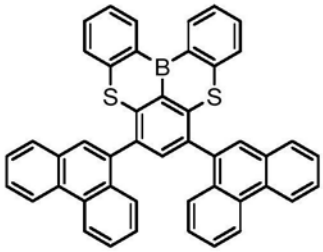
[0188]



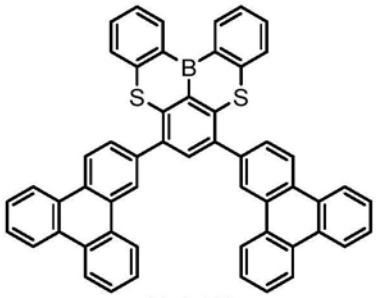
(1-246)



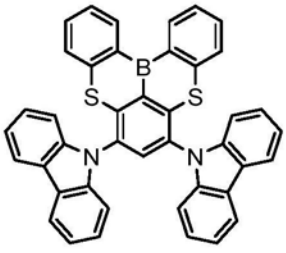
(1-247)



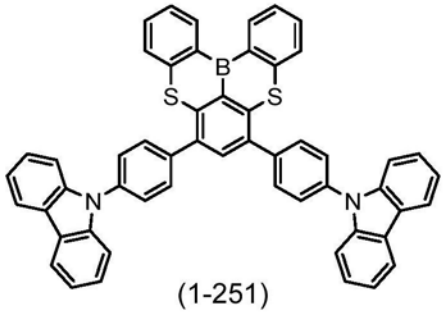
(1-248)



(1-249)

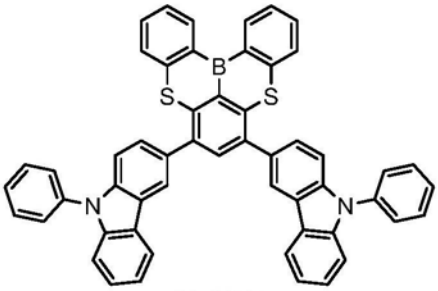


(1-250)

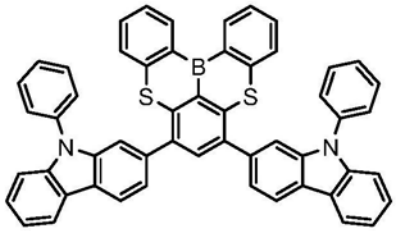


(1-251)

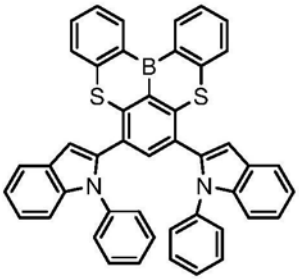
[0189] [化37]



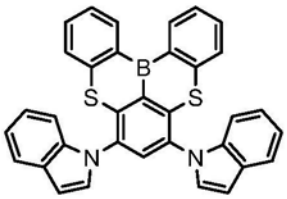
(1-261)



(1-262)

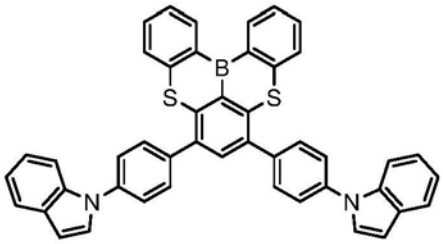


(1-263)

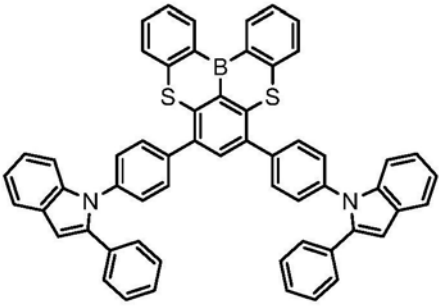


(1-264)

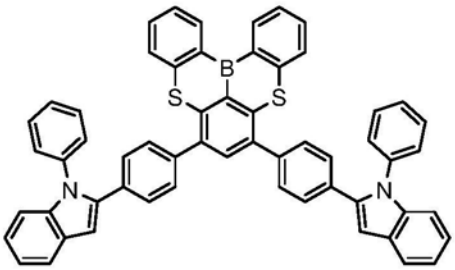
[0190]



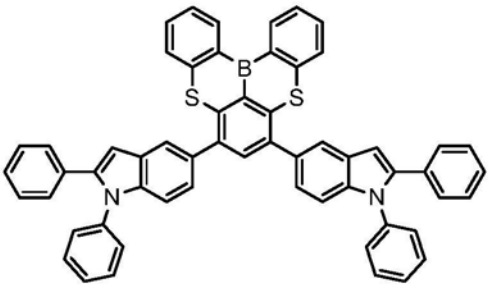
(1-265)



(1-266)

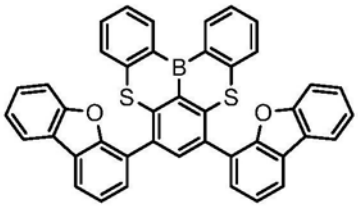


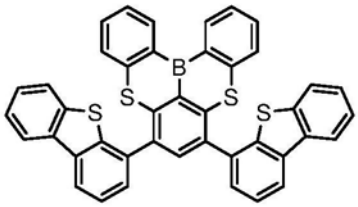
(1-267)

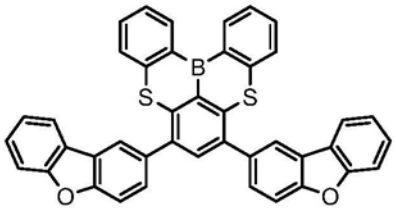


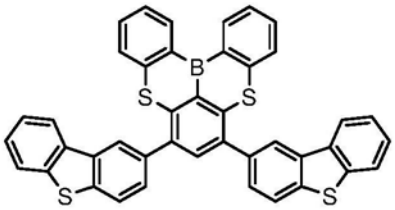
(1-268)

[0191] [化38]

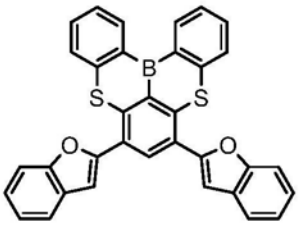

(1-271)

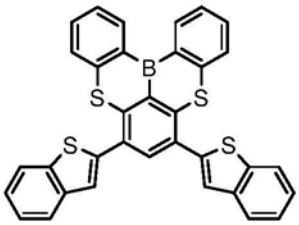

(1-272)

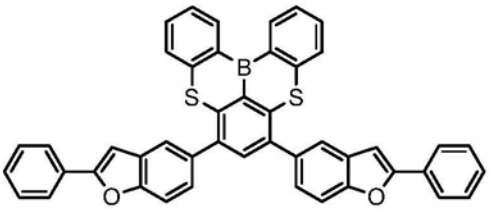

(1-273)

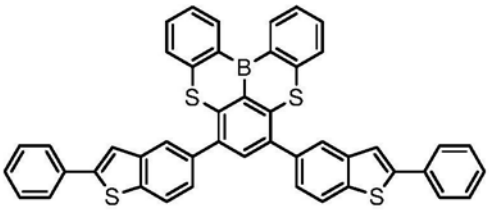

(1-274)

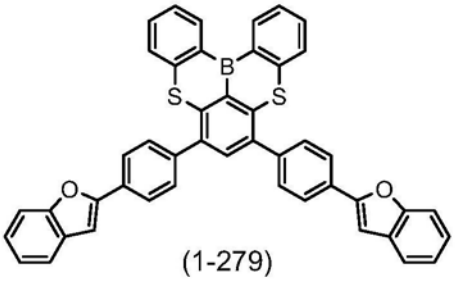
[0192]

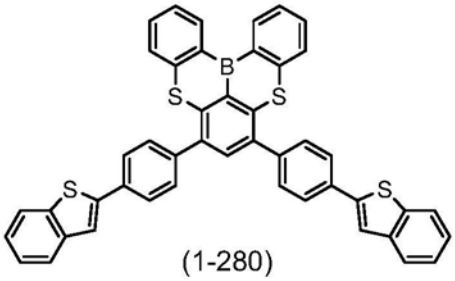

(1-275)


(1-276)

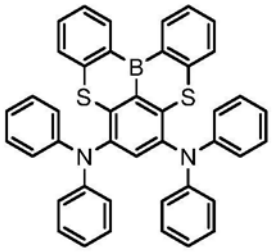

(1-277)


(1-278)

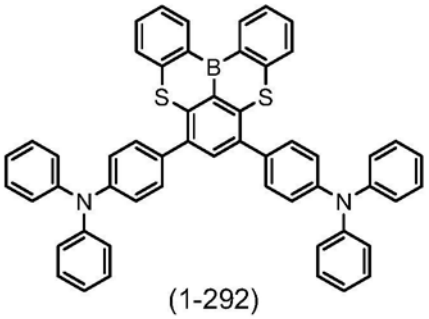

(1-279)


(1-280)

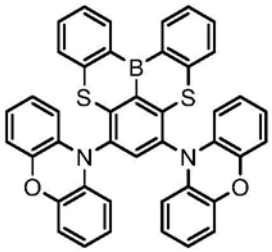
[0193] [化39]



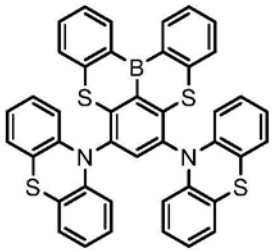
(1-291)



(1-292)

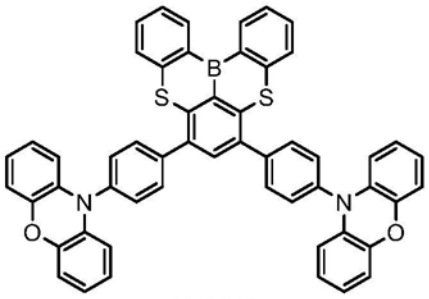


(1-293)

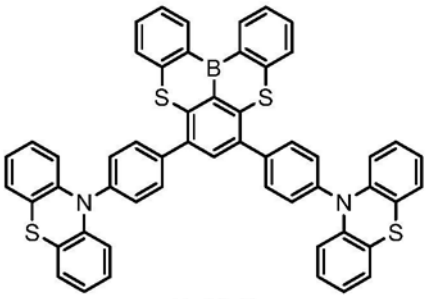


(1-294)

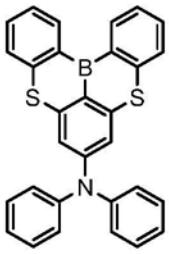
[0194]



(1-295)

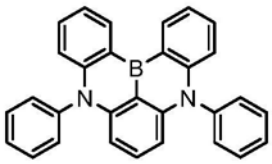


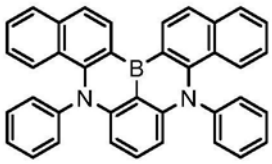
(1-296)

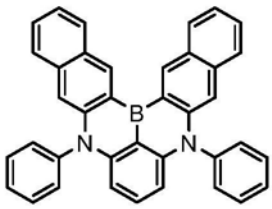


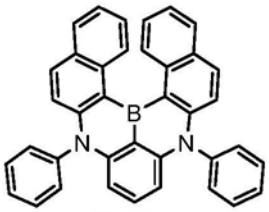
(1-301)

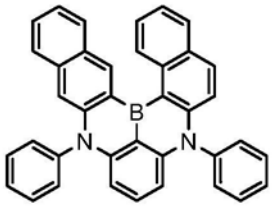
[0195] [化40]

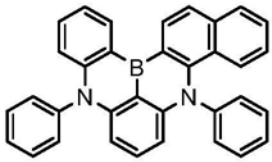

(1-401)

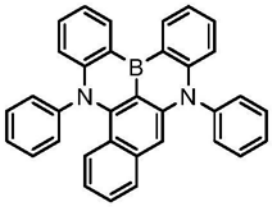

(1-402)

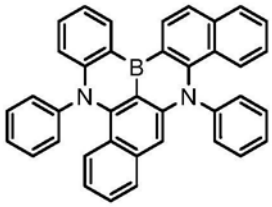

(1-403)

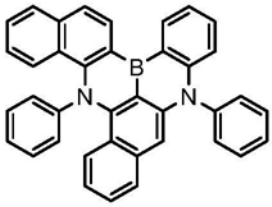

(1-404)


(1-405)

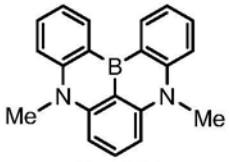

(1-406)

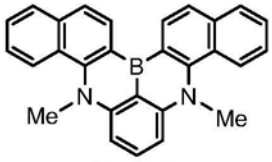

(1-407)

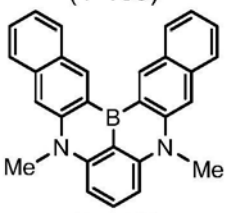

(1-408)

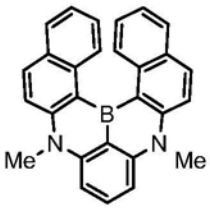

(1-409)

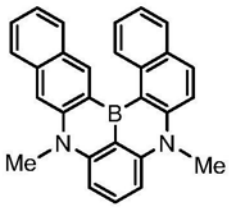
[0196]

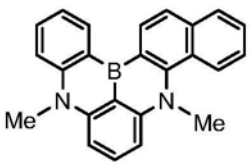

(1-411)

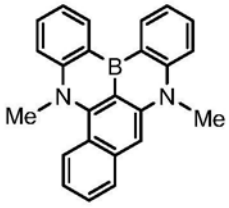

(1-412)

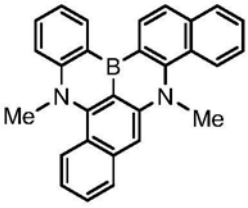

(1-413)

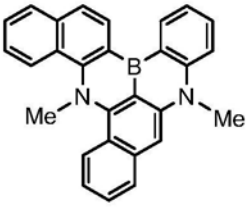

(1-414)


(1-415)

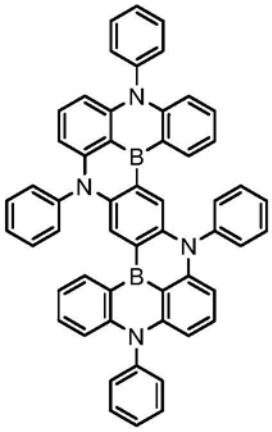

(1-416)


(1-417)

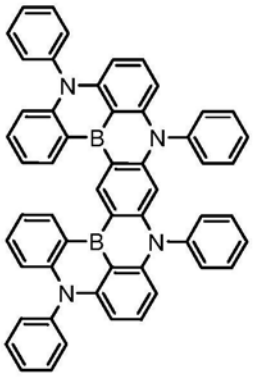

(1-418)


(1-419)

[0197] [化41]

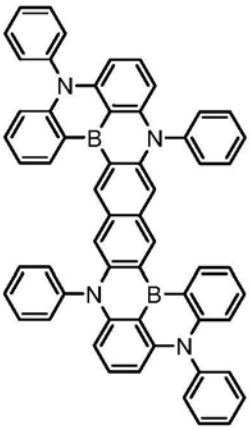


(1-421)

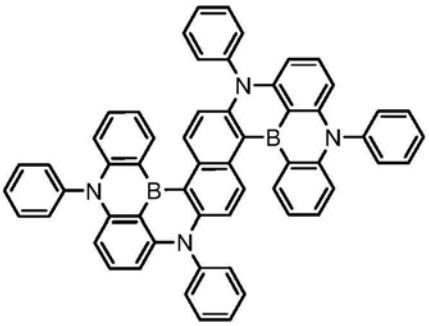


(1-422)

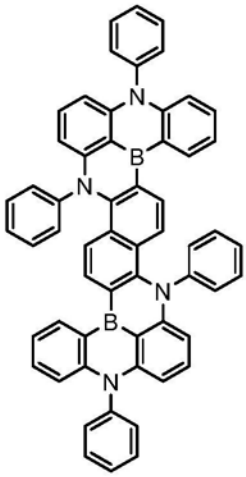
[0198]



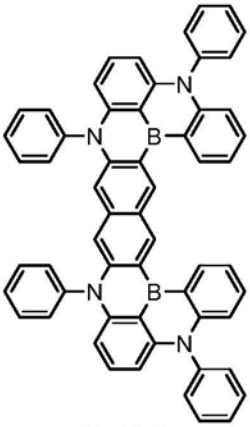
(1-431)



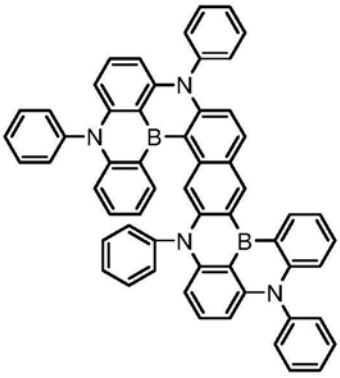
(1-432)



(1-433)

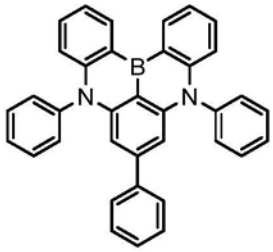


(1-434)

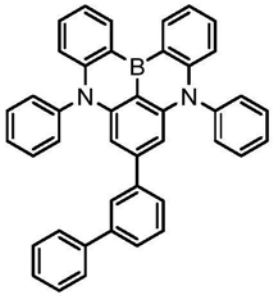


(1-435)

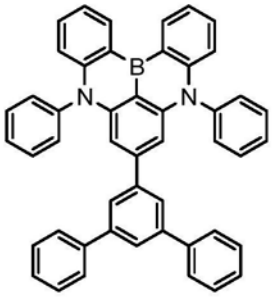
[0199] [化42]



(1-441)

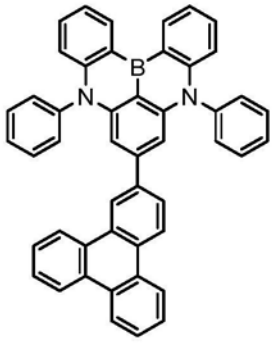


(1-442)

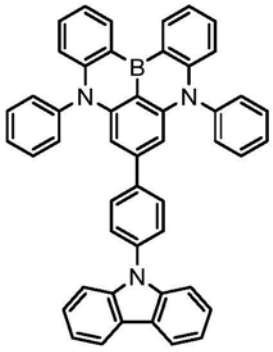


(1-443)

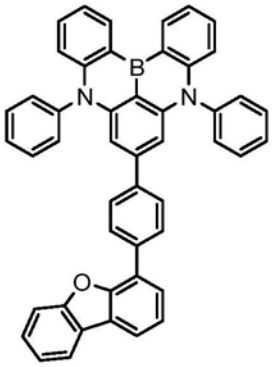
[0200]



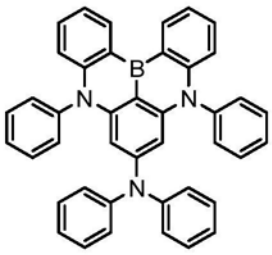
(1-444)



(1-445)

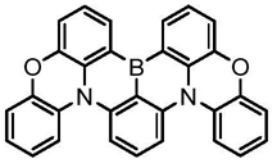


(1-446)

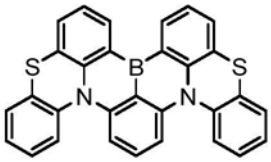


(1-447)

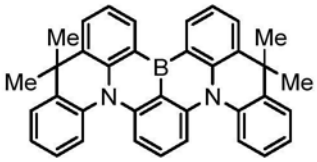
[0201] [化43]



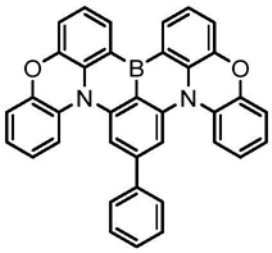
(1-451)



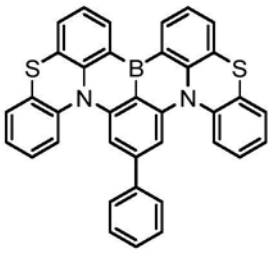
(1-452)



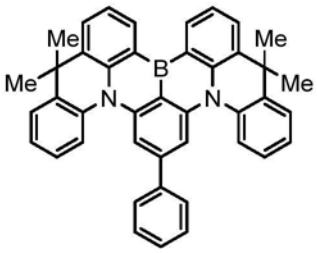
(1-453)



(1-454)

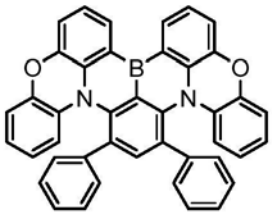


(1-455)

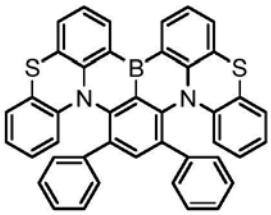


(1-456)

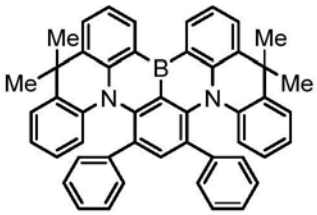
[0202]



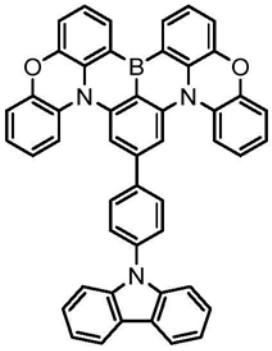
(1-457)



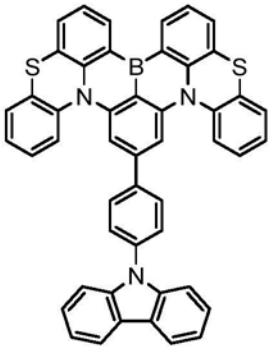
(1-458)



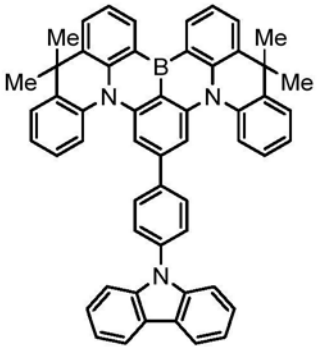
(1-459)



(1-460)



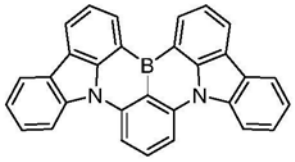
(1-461)

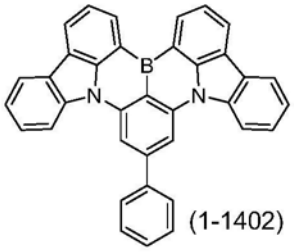


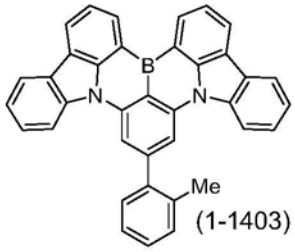
(1-462)

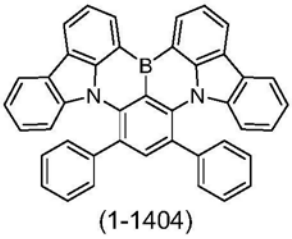
[0203] [化44]

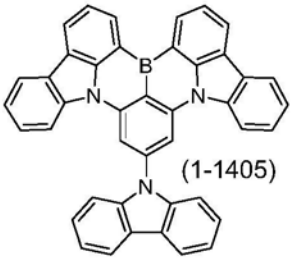
[0204]

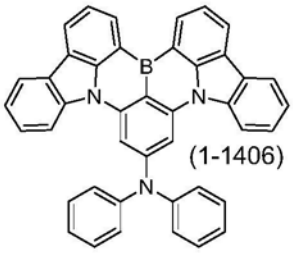

(1-1401)

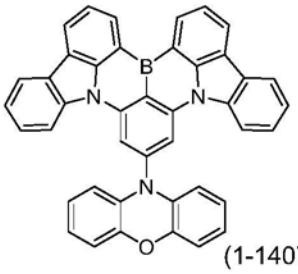

(1-1402)

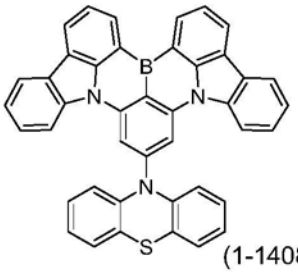

(1-1403)

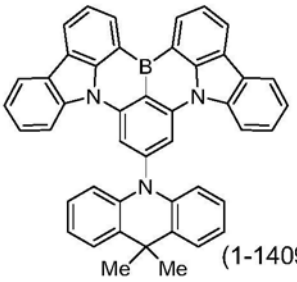

(1-1404)

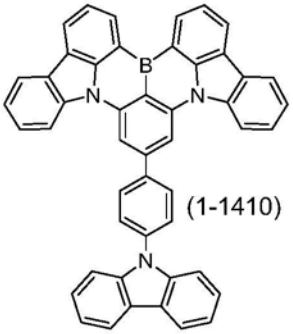

(1-1405)

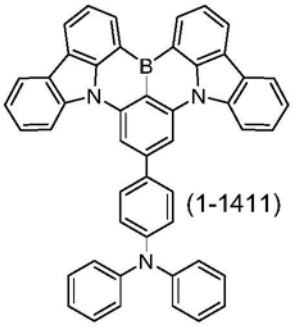

(1-1406)

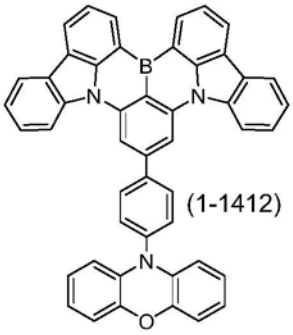

(1-1407)

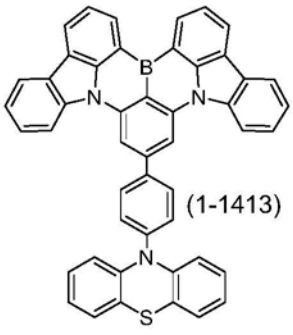

(1-1408)

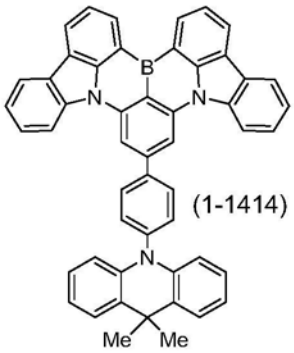

(1-1409)


(1-1410)

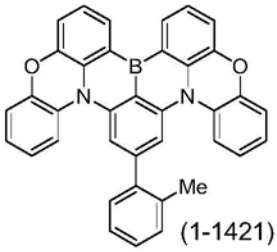

(1-1411)

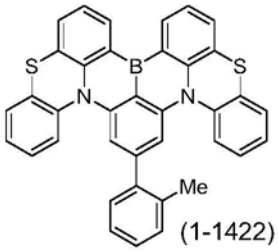

(1-1412)

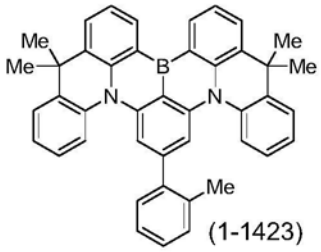

(1-1413)

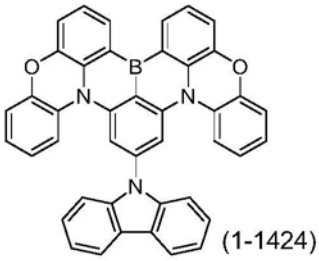

(1-1414)

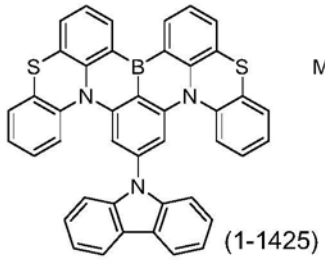
[0205] [化45]

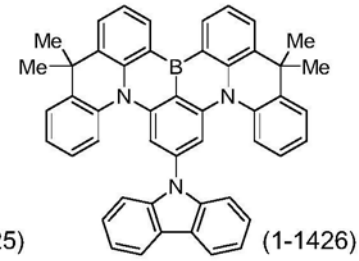

(1-1421)


(1-1422)

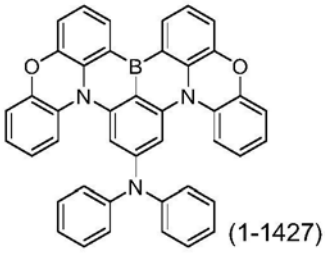

(1-1423)

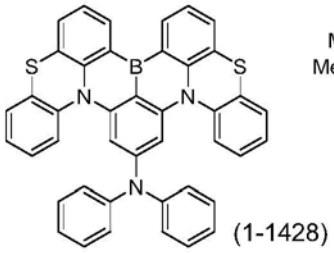

(1-1424)

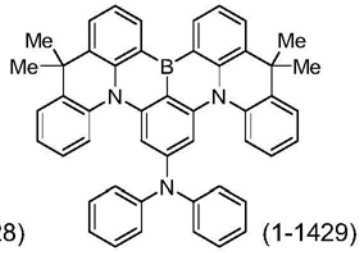

(1-1425)

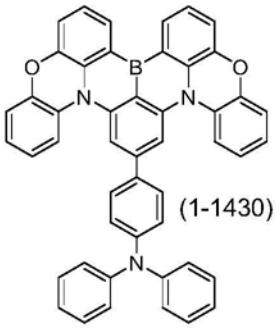

(1-1426)

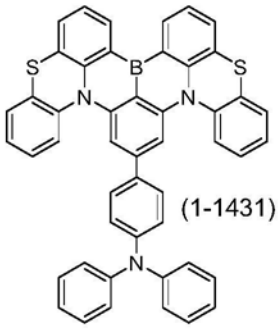
[0206]

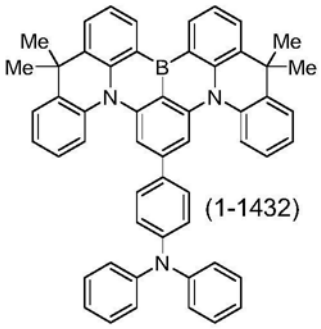

(1-1427)

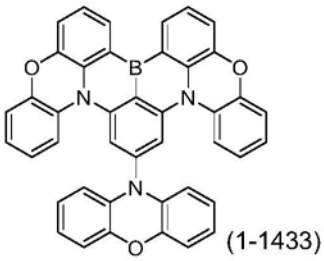

(1-1428)

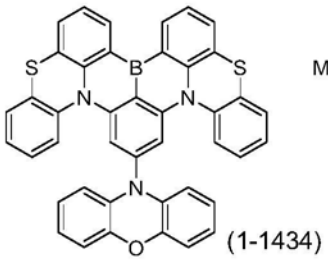

(1-1429)

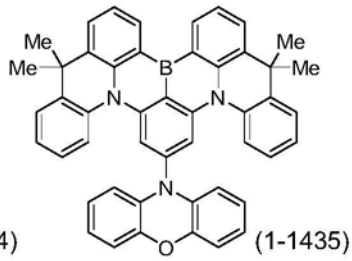

(1-1430)


(1-1431)


(1-1432)

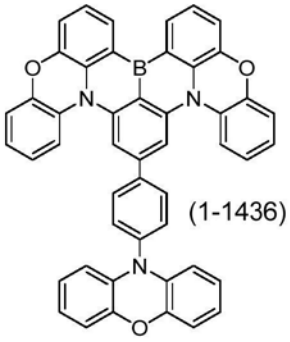

(1-1433)

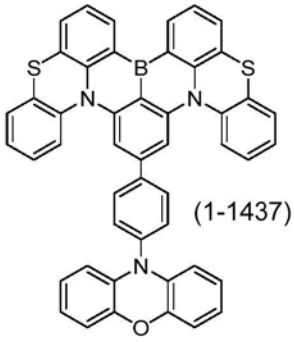

(1-1434)

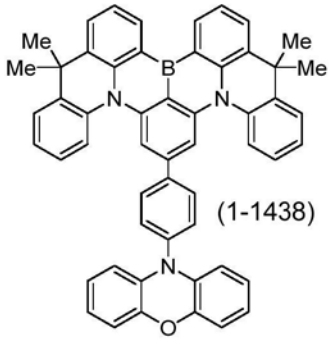

(1-1435)

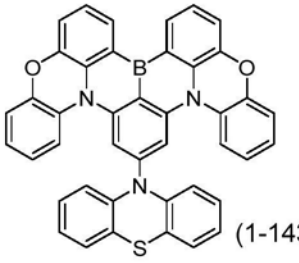
[0207] [化46]

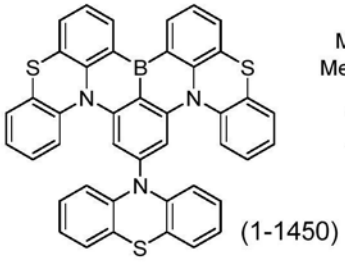
[0208]

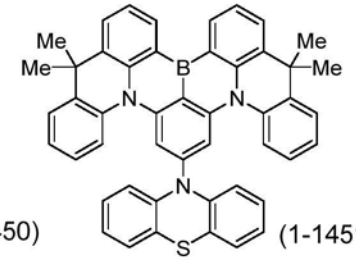

(1-1436)

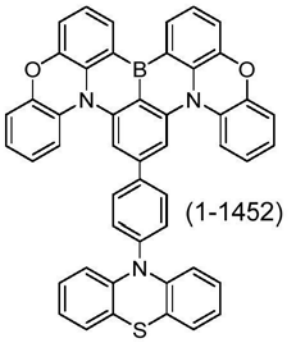

(1-1437)

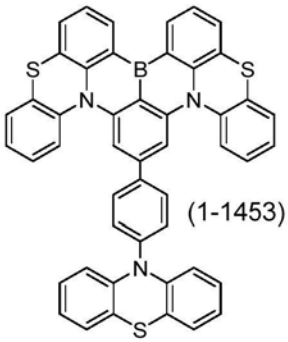

(1-1438)

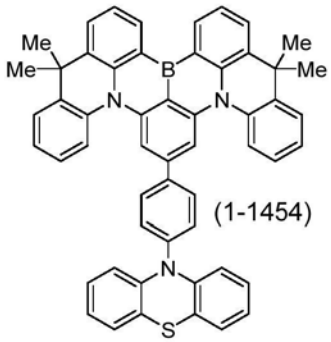

(1-1439)

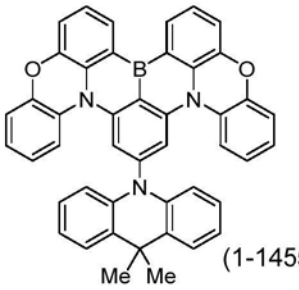

(1-1450)

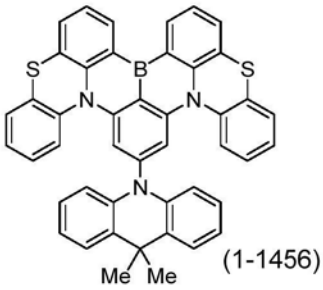

(1-1451)

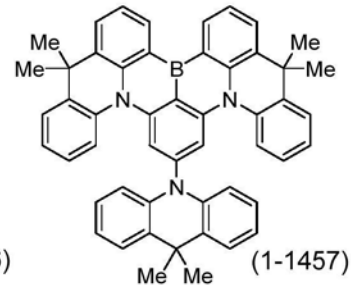

(1-1452)

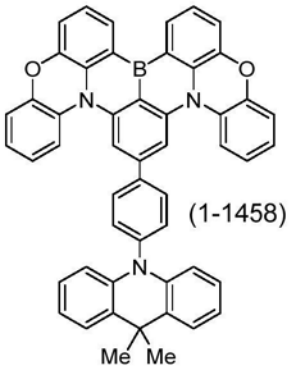

(1-1453)

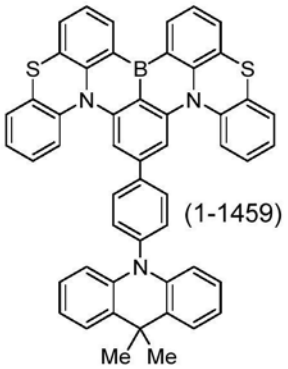

(1-1454)

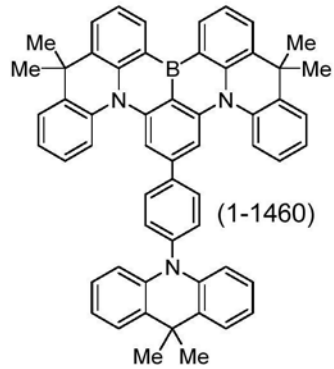

(1-1455)


(1-1456)

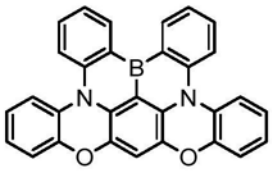

(1-1457)


(1-1458)

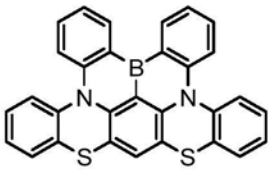

(1-1459)


(1-1460)

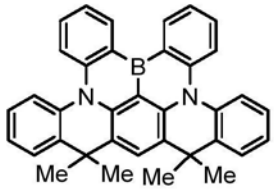
[0209] [化47]



(1-471)

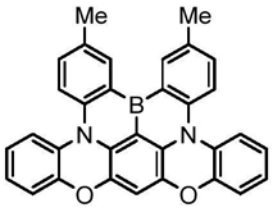


(1-472)

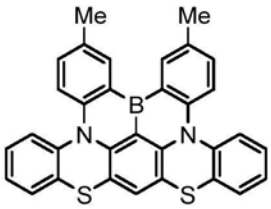


(1-473)

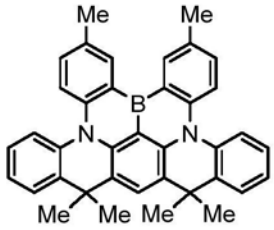
[0210]



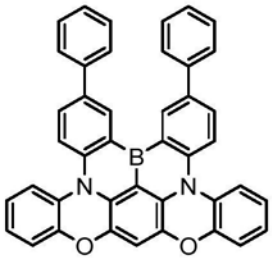
(1-474)



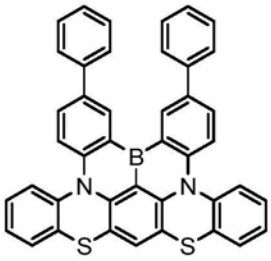
(1-475)



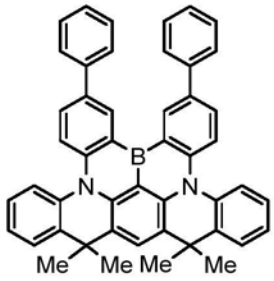
(1-476)



(1-477)

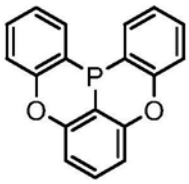


(1-478)

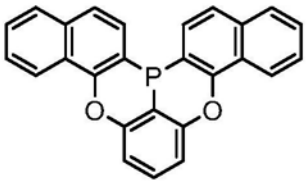


(1-479)

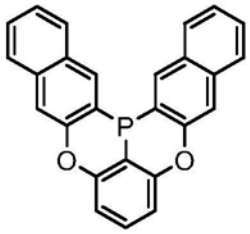
[0211] [化48]



(1-501)

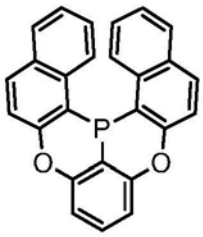


(1-502)

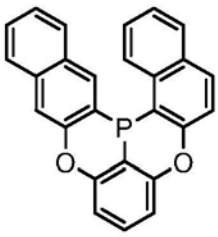


(1-503)

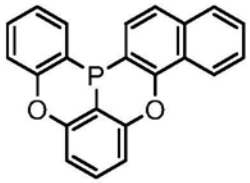
[0212]



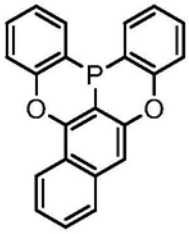
(1-504)



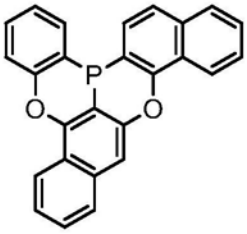
(1-505)



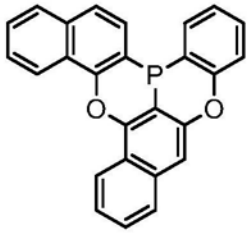
(1-506)



(1-507)

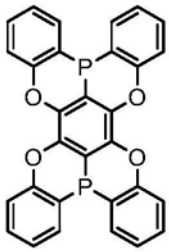


(1-508)

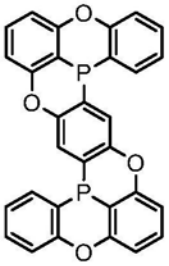


(1-509)

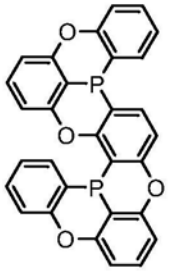
[0213] [化49]



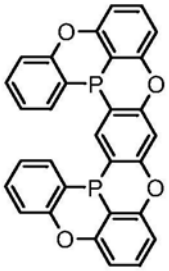
(1-521)



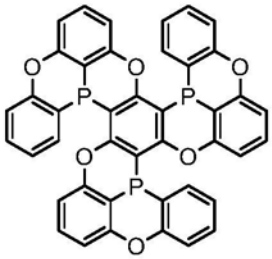
(1-522)



(1-523)

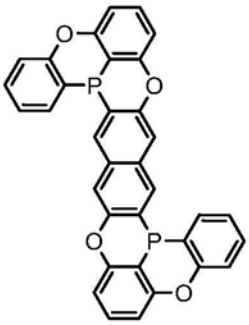


(1-524)

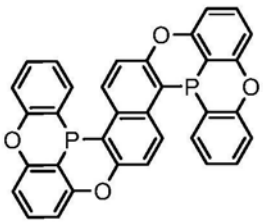


(1-525)

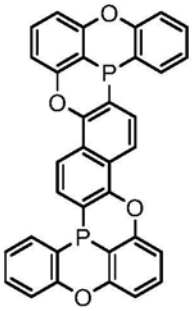
[0214]



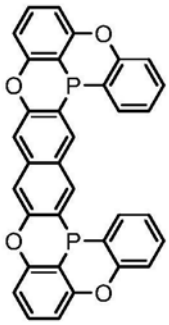
(1-531)



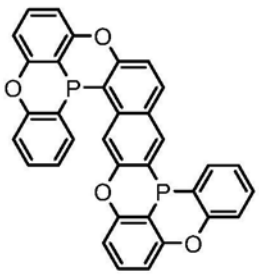
(1-532)



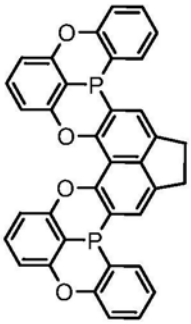
(1-533)



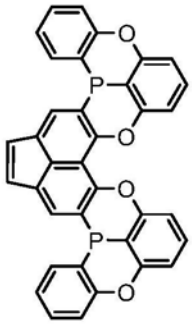
(1-534)



(1-535)

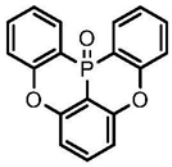


(1-536)

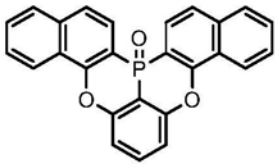


(1-537)

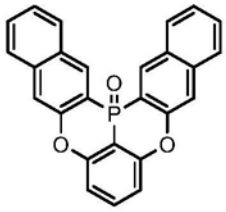
[0215] [化50]



(1-601)

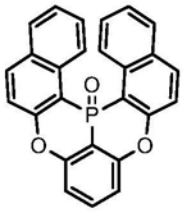


(1-602)

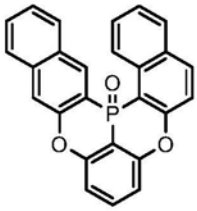


(1-603)

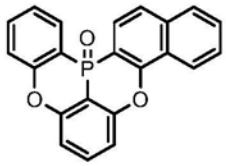
[0216]



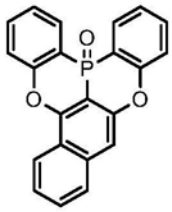
(1-604)



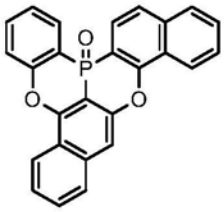
(1-605)



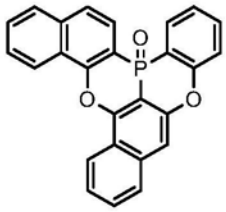
(1-606)



(1-607)

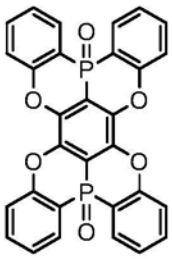


(1-608)

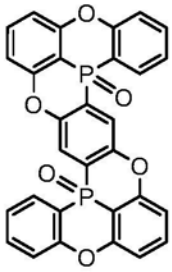


(1-609)

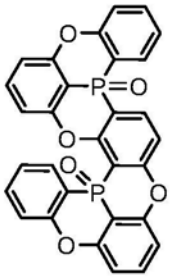
[0217] [化51]



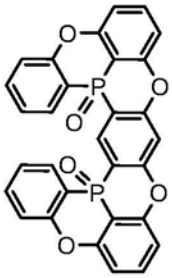
(1-621)



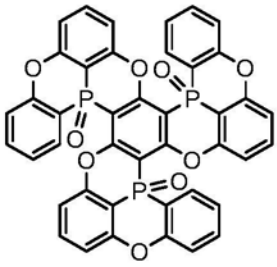
(1-622)



(1-623)

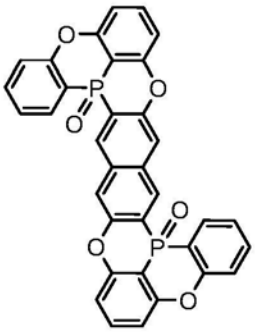


(1-624)

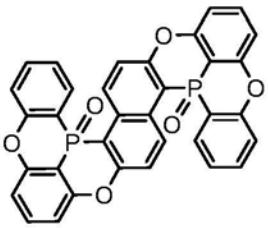


(1-625)

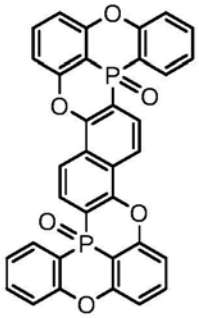
[0218]



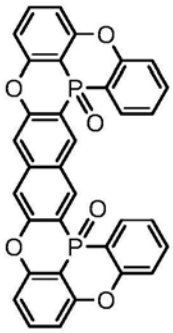
(1-631)



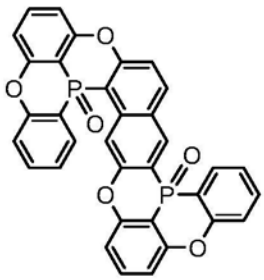
(1-632)



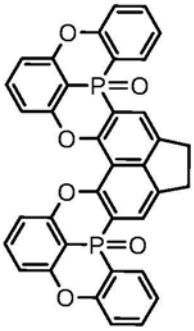
(1-633)



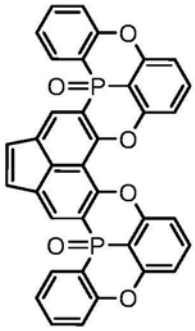
(1-634)



(1-635)

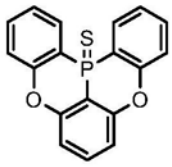


(1-636)

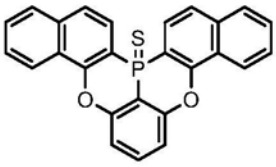


(1-637)

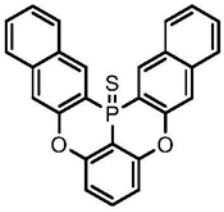
[0219] [化52]



(1-701)

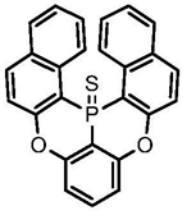


(1-702)

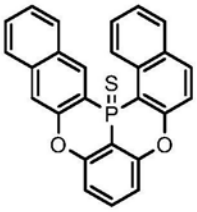


(1-703)

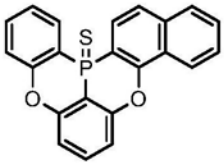
[0220]



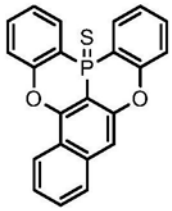
(1-704)



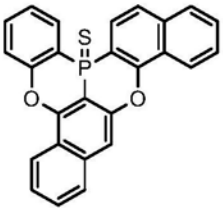
(1-705)



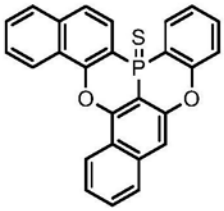
(1-706)



(1-707)

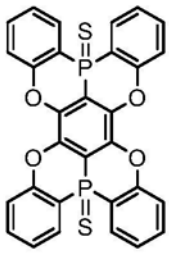


(1-708)

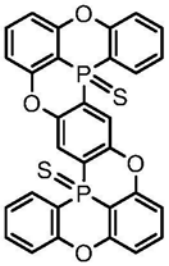


(1-709)

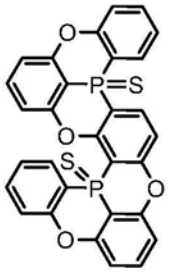
[0221] [化53]



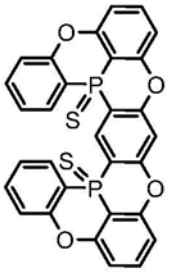
(1-721)



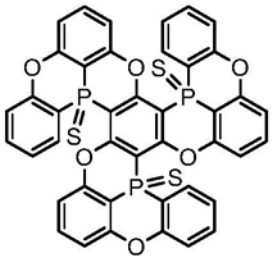
(1-722)



(1-723)

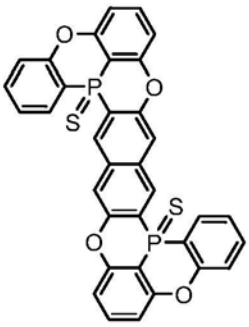


(1-724)

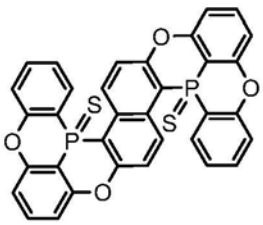


(1-725)

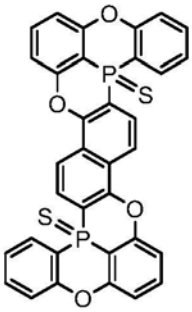
[0222]



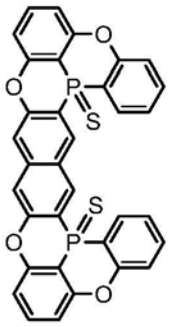
(1-731)



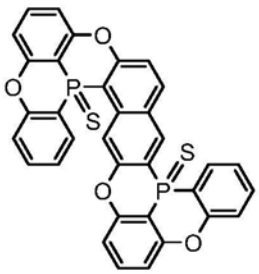
(1-732)



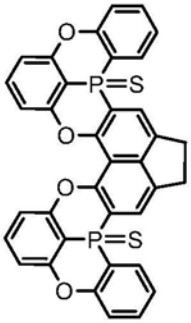
(1-733)



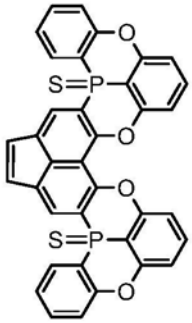
(1-734)



(1-735)

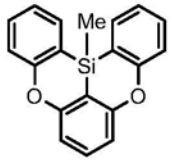


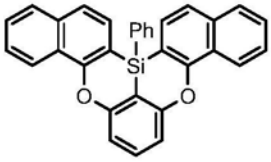
(1-736)

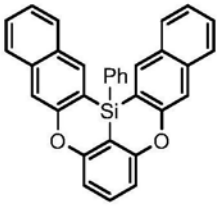


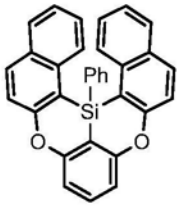
(1-737)

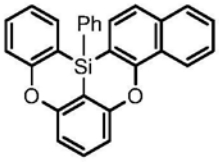
[0223] [化54]

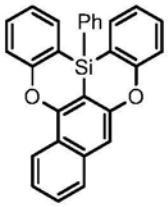

(1-801)

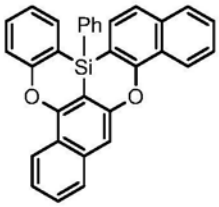

(1-802)

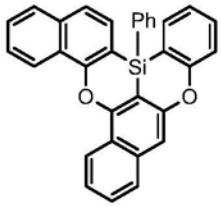

(1-803)


(1-804)

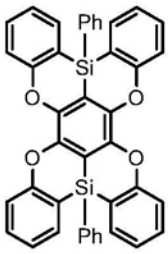

(1-805)

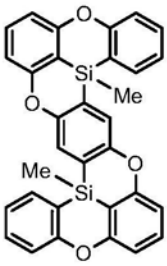

(1-806)

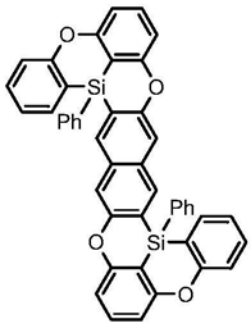

(1-807)

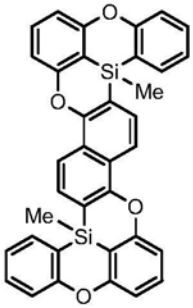

(1-808)

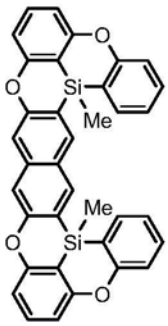
[0224]


(1-821)

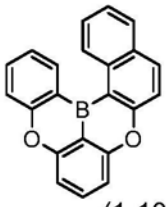

(1-822)

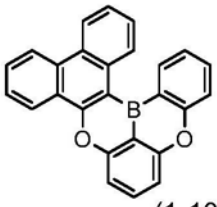

(1-823)

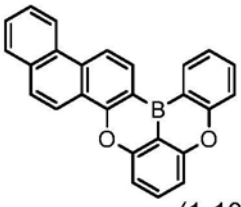

(1-824)

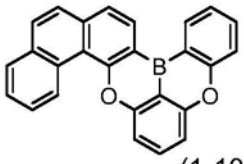

(1-825)

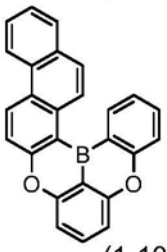
[0225] [化55]

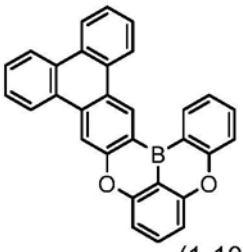

(1-1001)

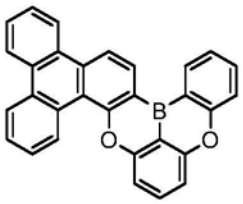

(1-1002)

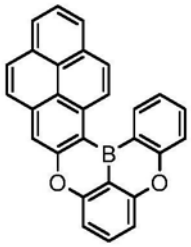

(1-1003)

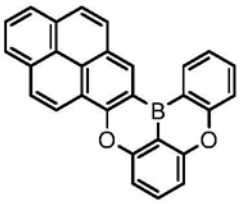

(1-1004)


(1-1005)

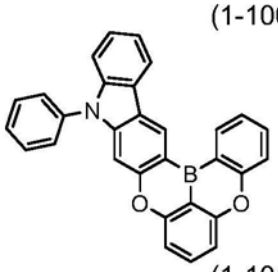

(1-1006)

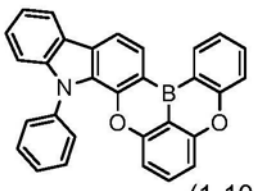

(1-1007)

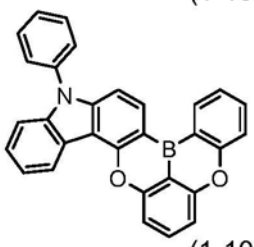

(1-1008)

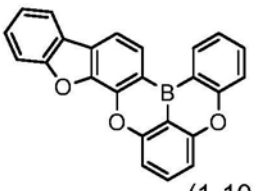

(1-1009)

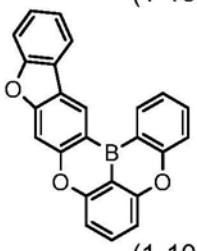
[0226]

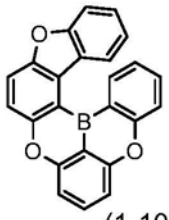

(1-1010)

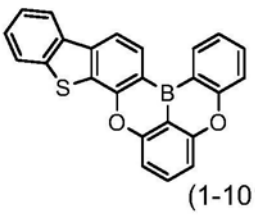

(1-1011)

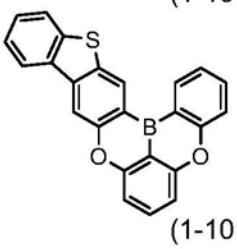

(1-1012)

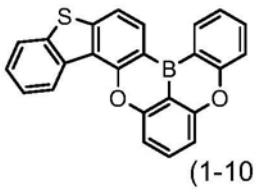

(1-1013)


(1-1014)

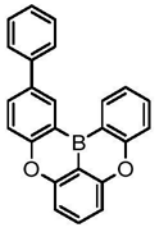

(1-1015)

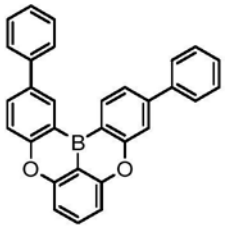

(1-1016)

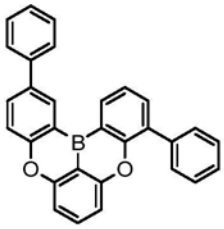

(1-1017)

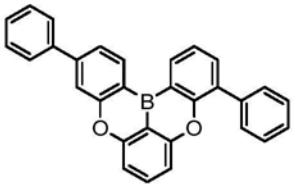

(1-1018)

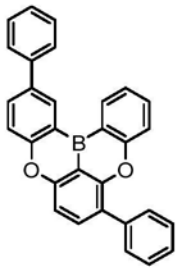
[0227] [化56]

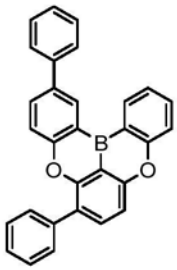

(1-1021)

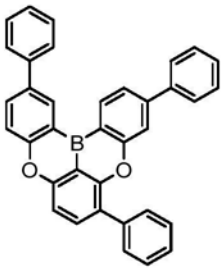

(1-1022)

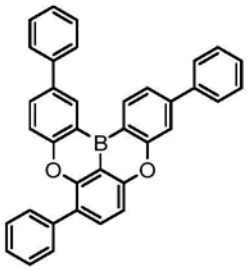

(1-1023)


(1-1024)

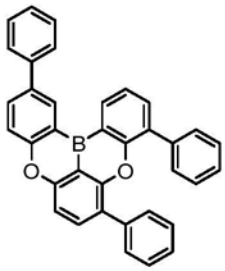

(1-1025)

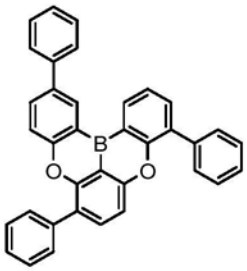

(1-1026)

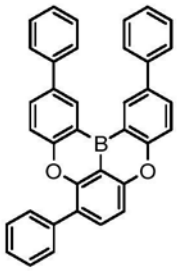

(1-1027)

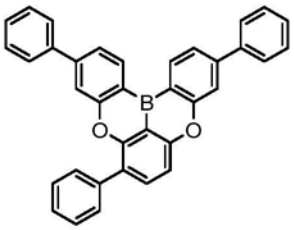

(1-1028)

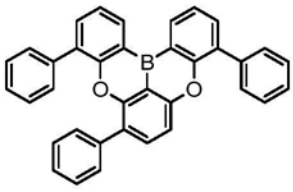
[0228]

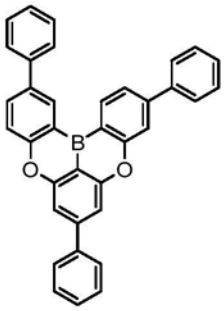

(1-1029)

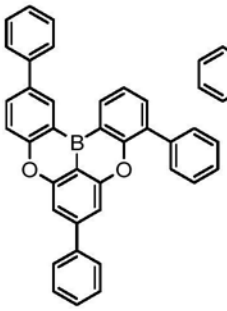

(1-1030)

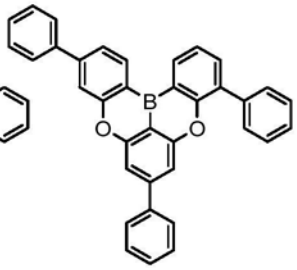

(1-1031)


(1-1032)

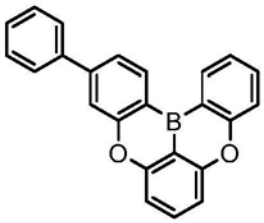

(1-1033)


(1-1034)

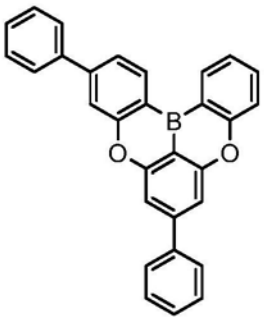

(1-1035)


(1-1036)

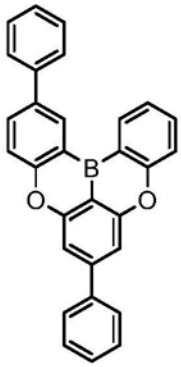
[0229] [化57]

[0230] 

(1-1037)

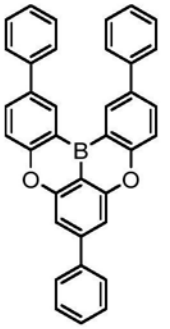


(1-1038)

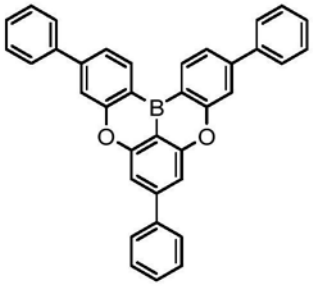


(1-1039)

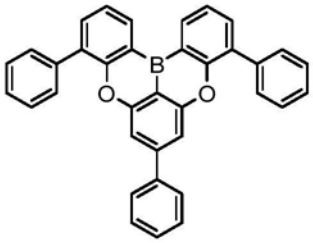
[0231] [化58]



(1-1041)

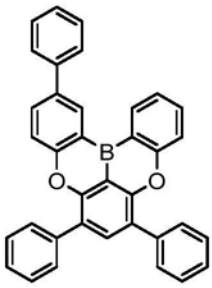


(1-1042)

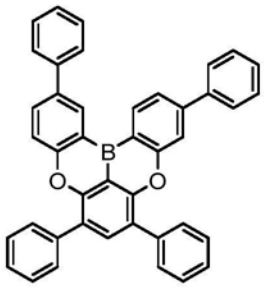


(1-1043)

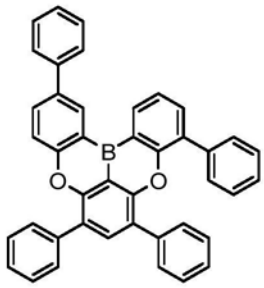
[0232]



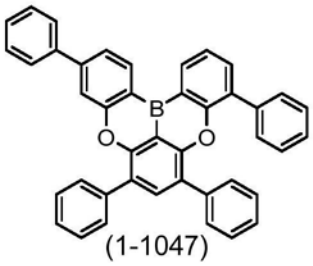
(1-1044)



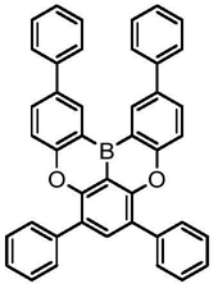
(1-1045)



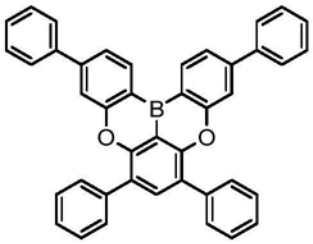
(1-1046)



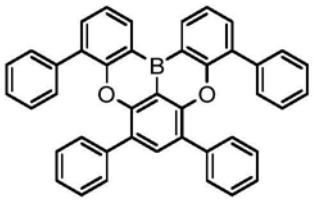
(1-1047)



(1-1048)

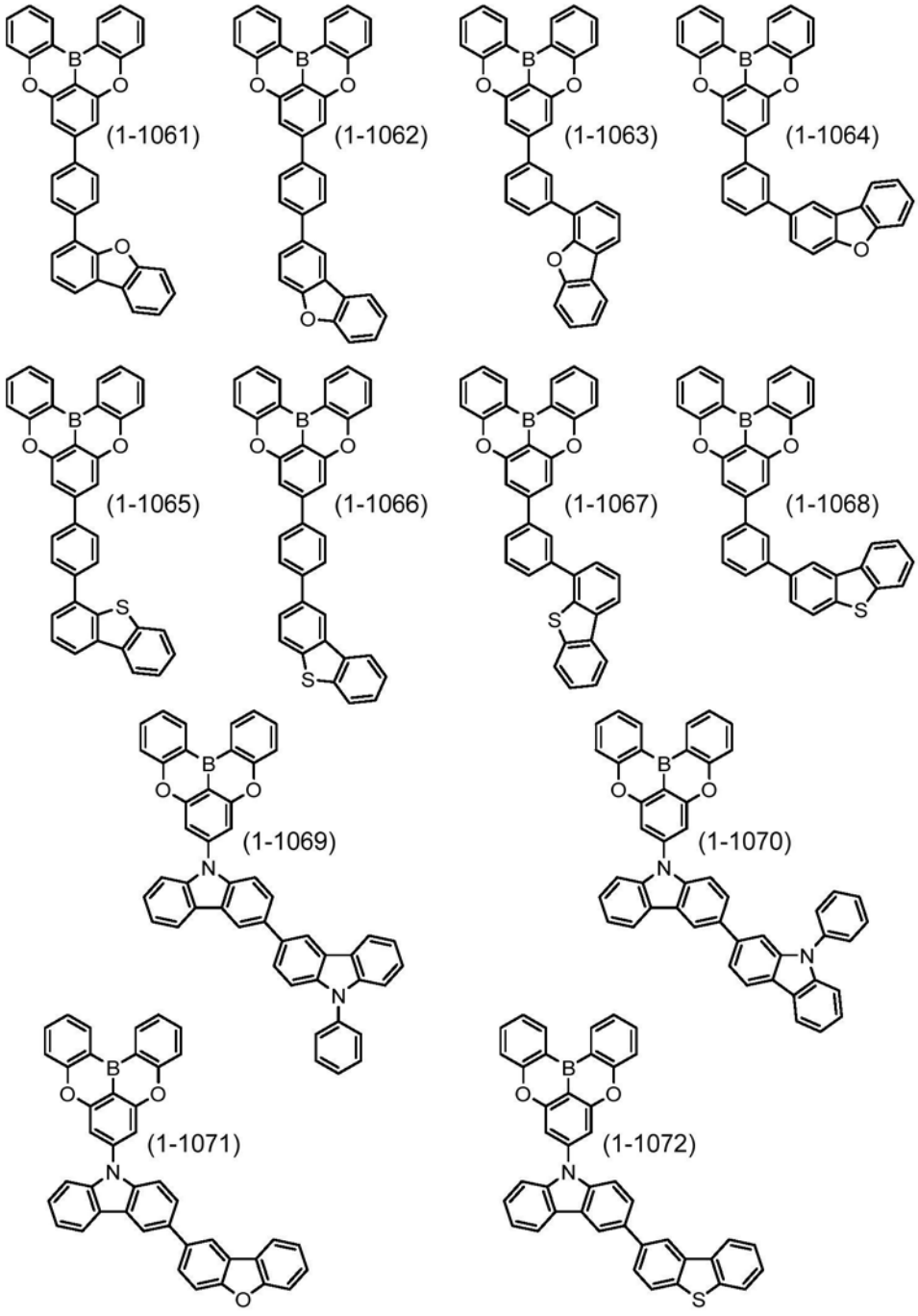


(1-1049)

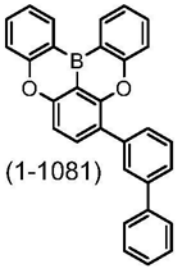


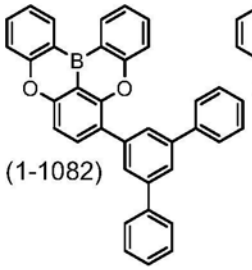
(1-1050)

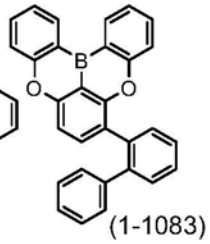
[0233] [化59]

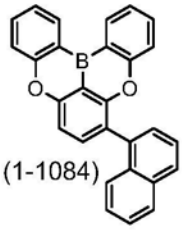
[0234] 

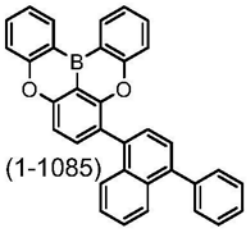
[0235] [化60]

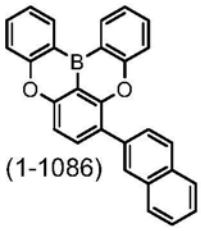

(1-1081)

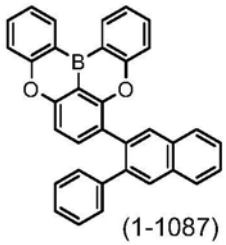

(1-1082)

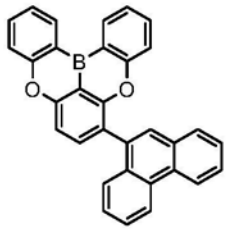

(1-1083)


(1-1084)

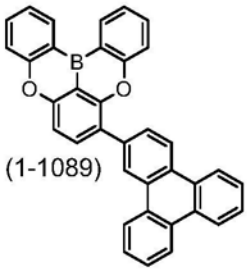

(1-1085)

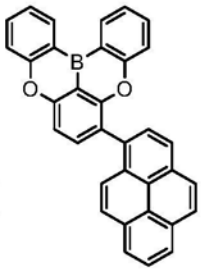

(1-1086)

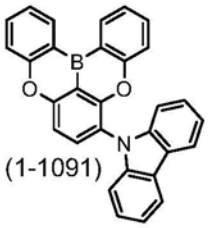

(1-1087)

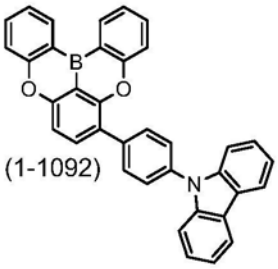

(1-1088)

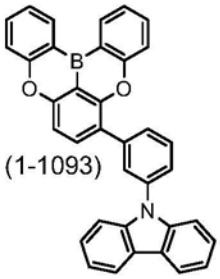
[0236]

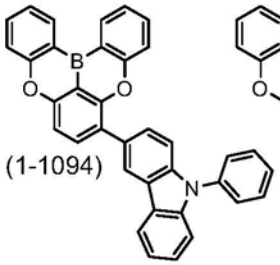

(1-1089)

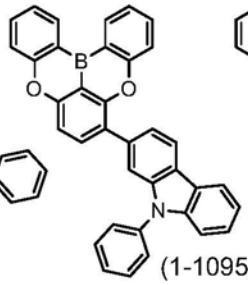

(1-1090)

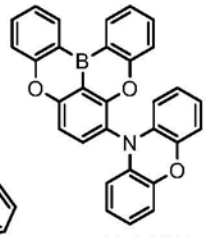

(1-1091)


(1-1092)

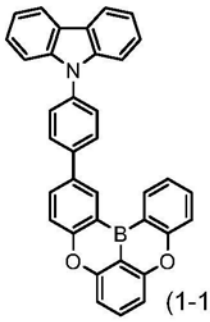

(1-1093)

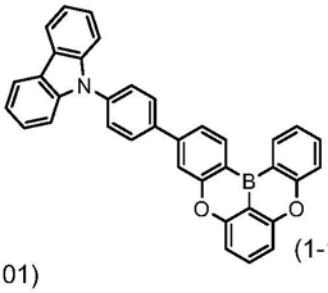

(1-1094)

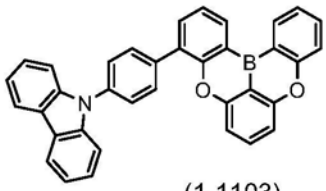

(1-1095)

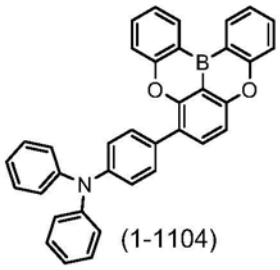

(1-1096)

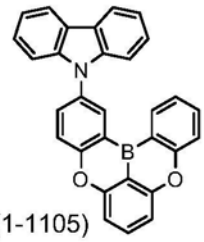
[0237] [化61]

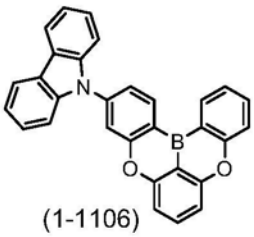

(1-1101)


(1-1102)

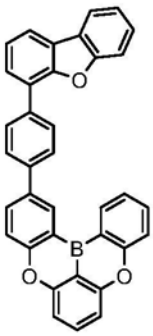

(1-1103)

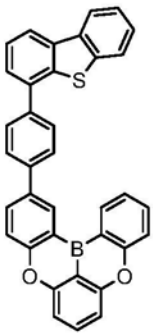

(1-1104)

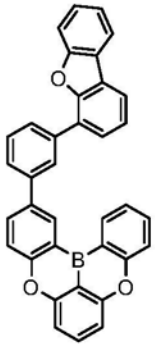

(1-1105)

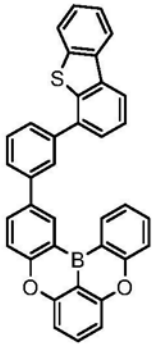

(1-1106)

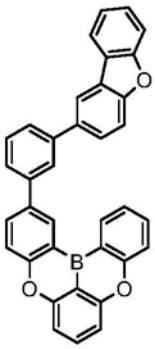
[0238]

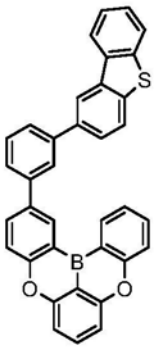

(1-1107)

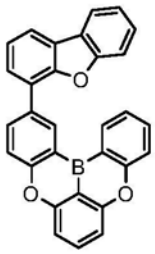

(1-1108)

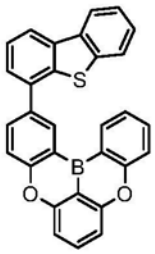

(1-1109)


(1-1110)

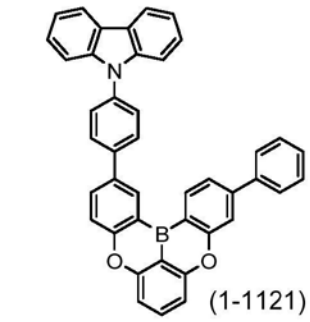

(1-1111)

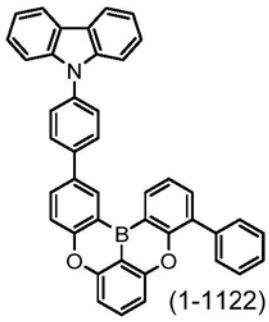

(1-1112)

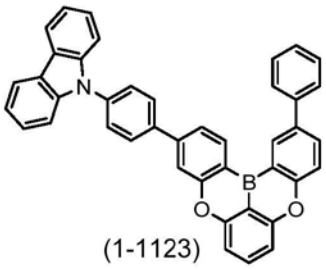

(1-1113)

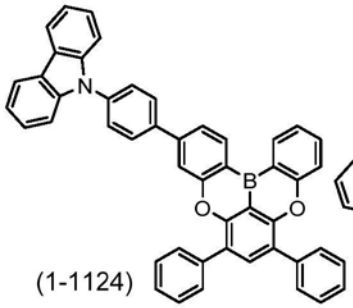

(1-1114)

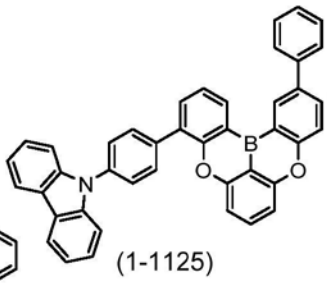
[0239] [化62]

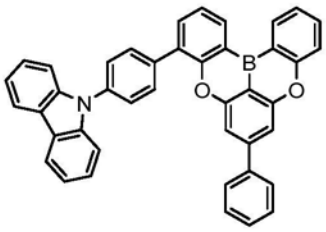

(1-1121)


(1-1122)

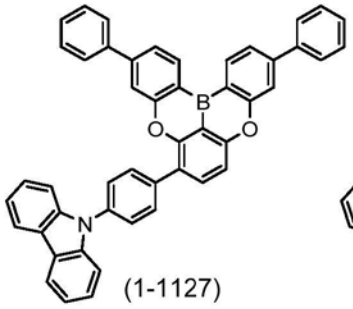

(1-1123)

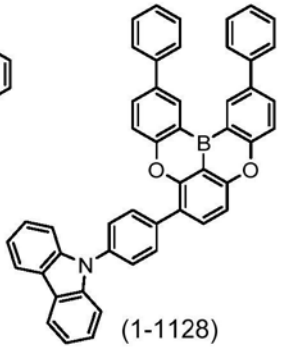

(1-1124)

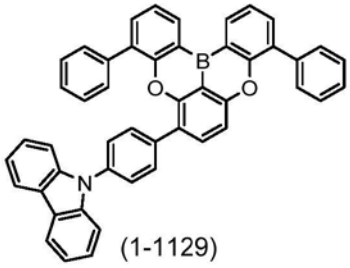

(1-1125)

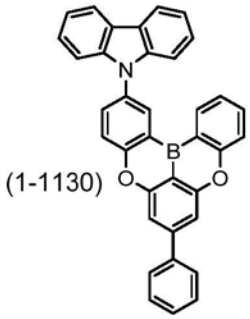

(1-1126)

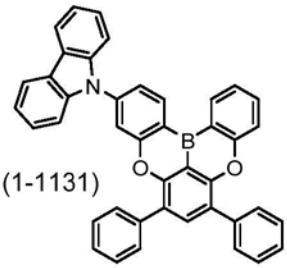
[0240]

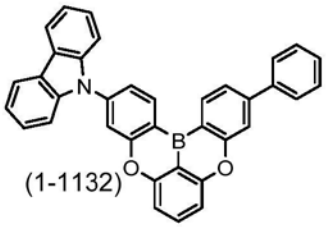

(1-1127)


(1-1128)


(1-1129)

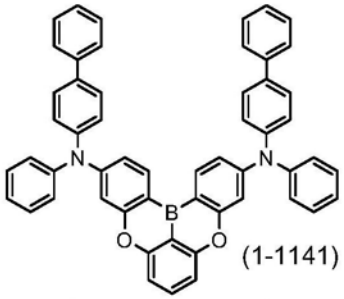

(1-1130)


(1-1131)

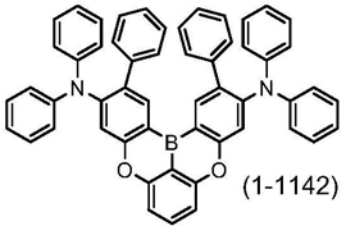

(1-1132)

[0241] [化63]

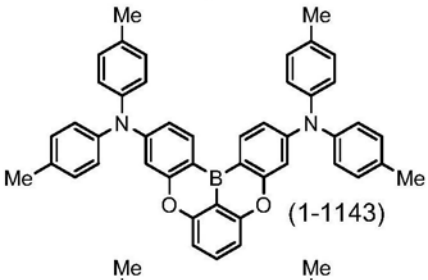
[0242]



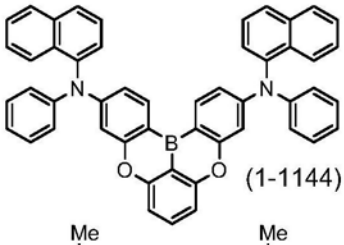
(1-1141)



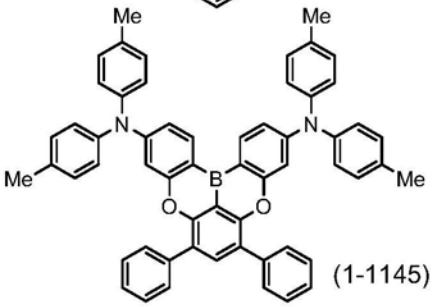
(1-1142)



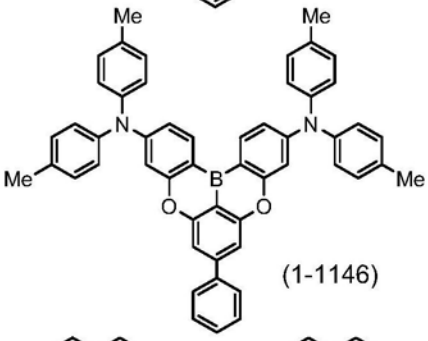
(1-1143)



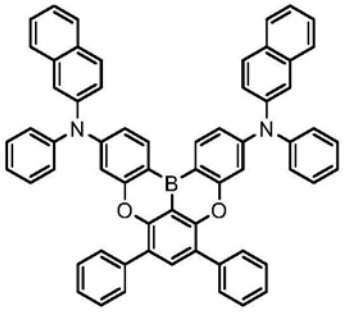
(1-1144)



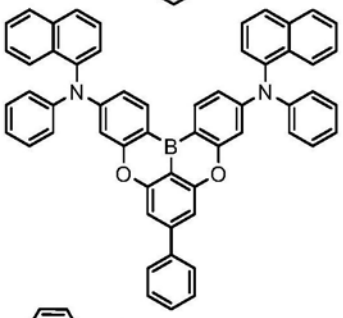
(1-1145)



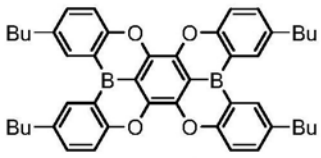
(1-1146)



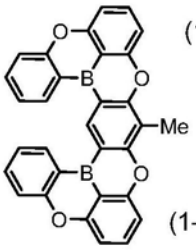
(1-1147)



(1-1148)

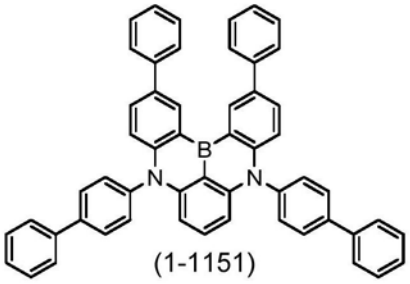


(1-1149)

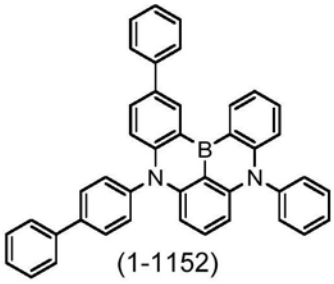


(1-1150)

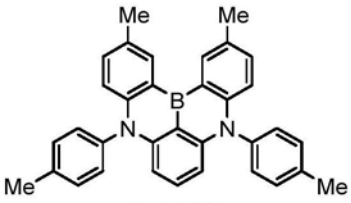
[0243] [化64]



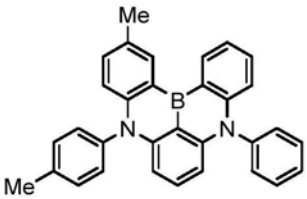
(1-1151)



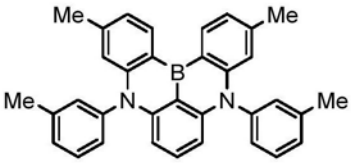
(1-1152)



(1-1153)

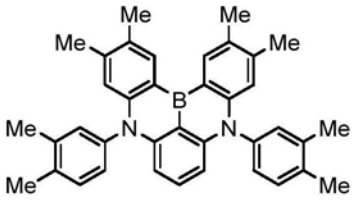


(1-1154)

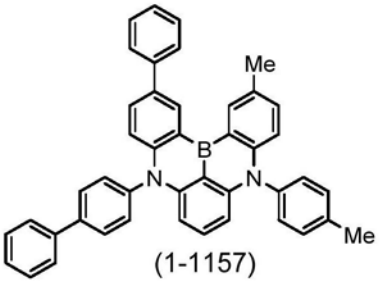


(1-1155)

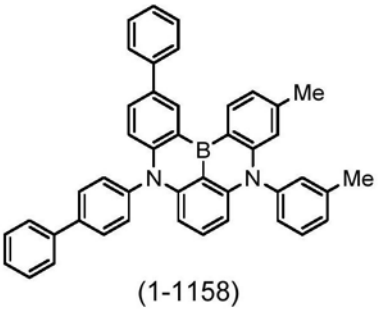
[0244]



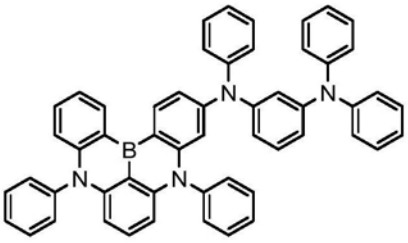
(1-1156)



(1-1157)

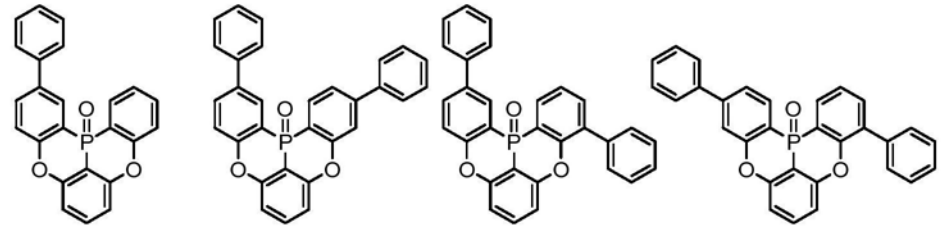


(1-1158)

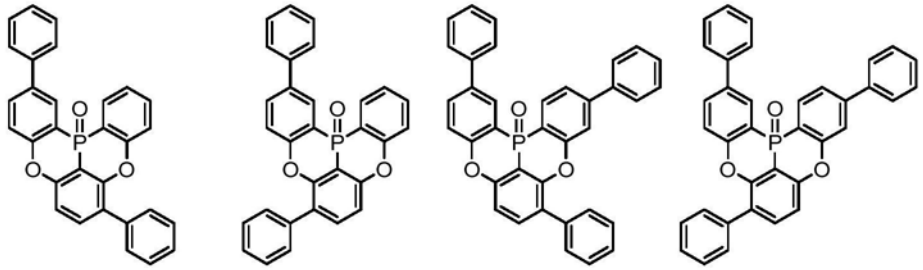


(1-1159)

[0245] [化65]

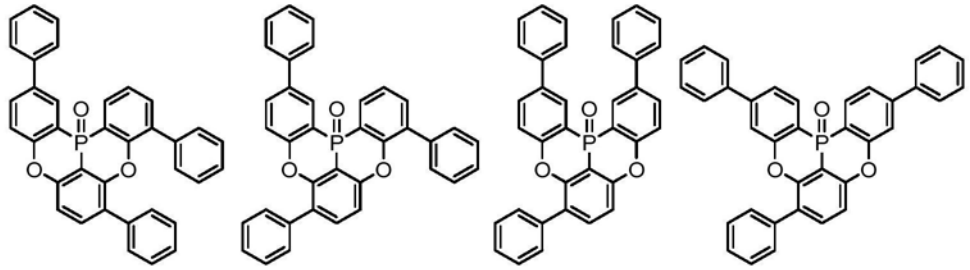


(1-1161) (1-1162) (1-1163) (1-1164)

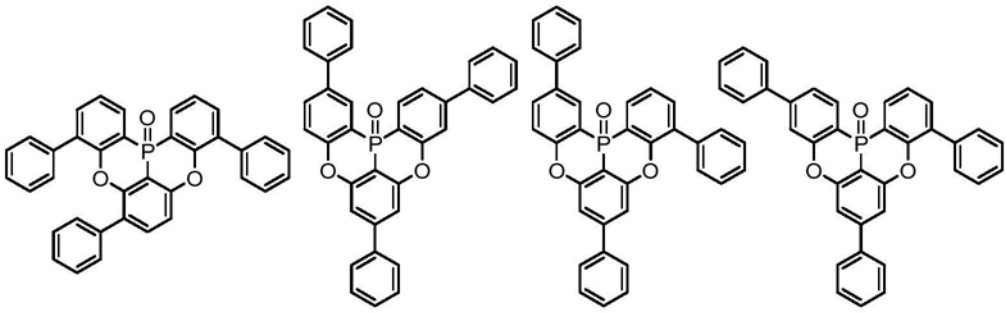


(1-1165) (1-1166) (1-1167) (1-1168)

[0246]

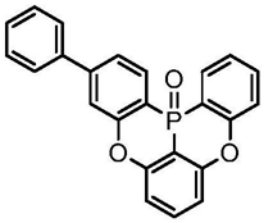


(1-1169) (1-1170) (1-1171) (1-1172)

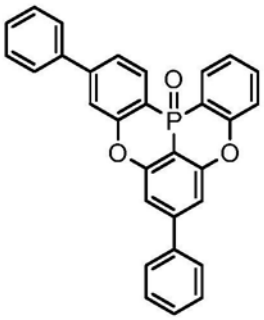


(1-1173) (1-1174) (1-1175) (1-1176)

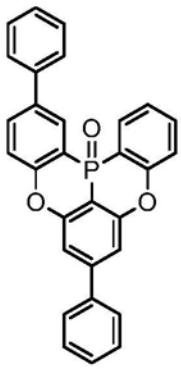
[0247] [化66]

[0248] 

(1-1177)

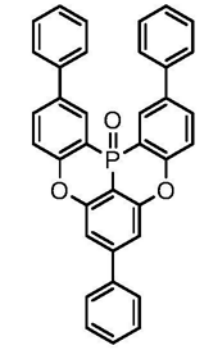


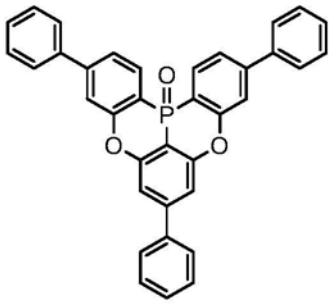
(1-1178)

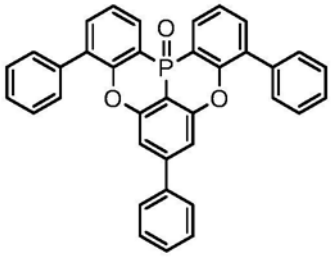


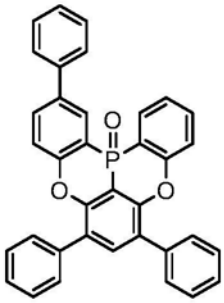
(1-1179)

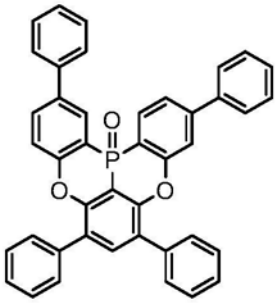
[0249] [化67]

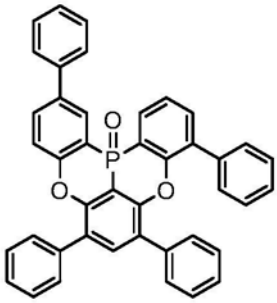

(1-1181)


(1-1182)

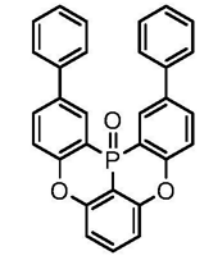

(1-1183)

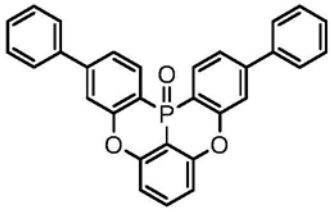

(1-1184)

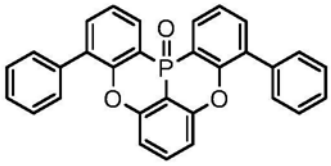

(1-1185)

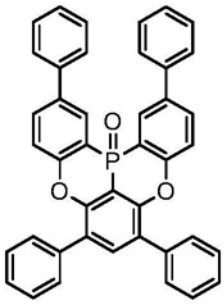

(1-1186)

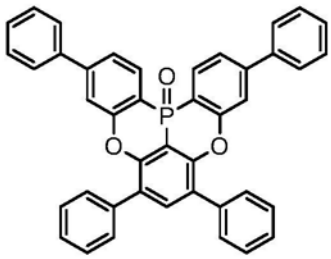
[0250]

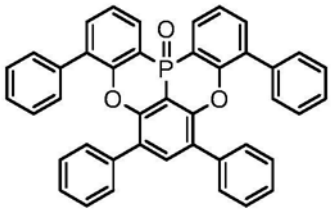

(1-1187)


(1-1188)

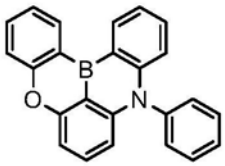

(1-1189)


(1-1190)

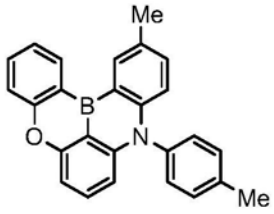

(1-1191)


(1-1192)

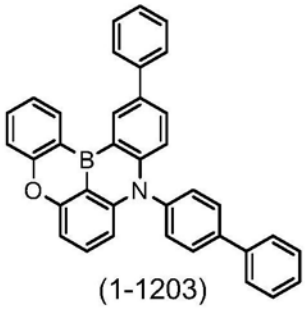
[0251] [化68]



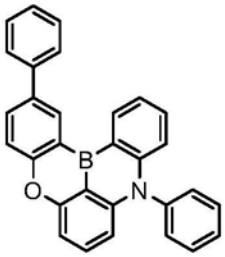
(1-1201)



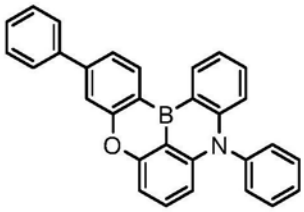
(1-1202)



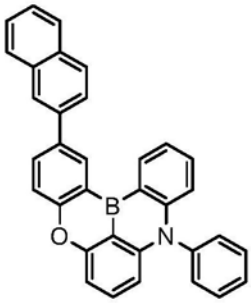
(1-1203)



(1-1204)

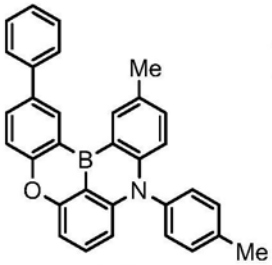


(1-1205)

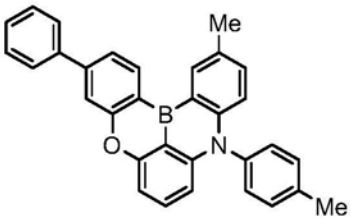


(1-1206)

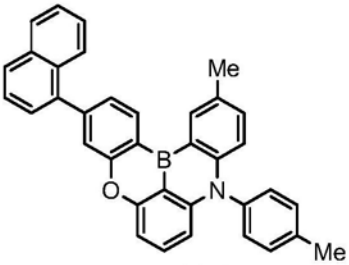
[0252]



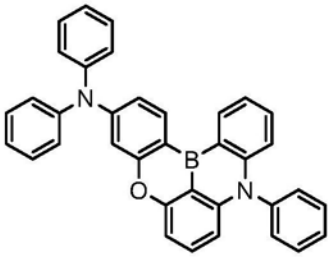
(1-1207)



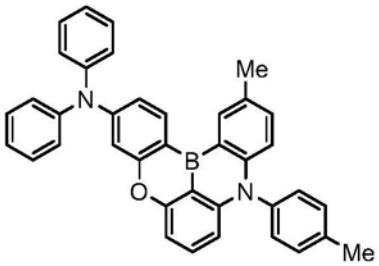
(1-1208)



(1-1209)

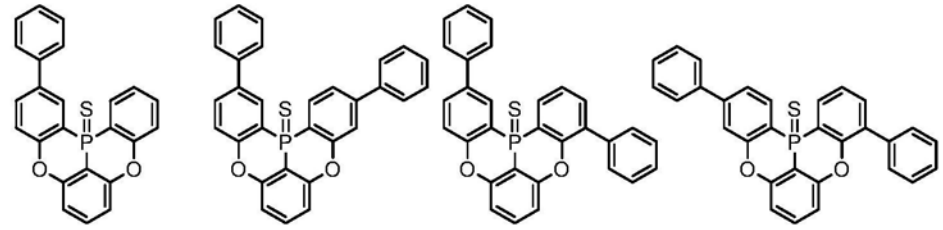


(1-1210)

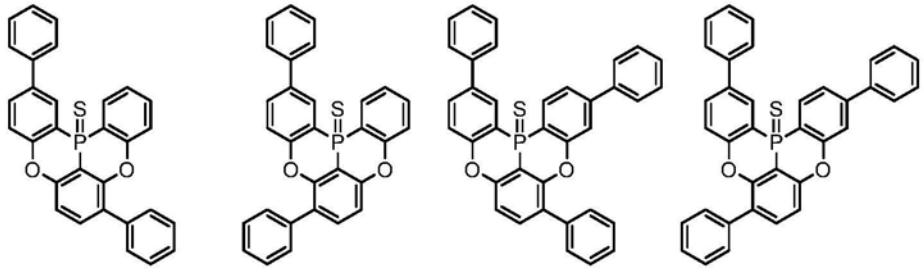


(1-1211)

[0253] [化69]

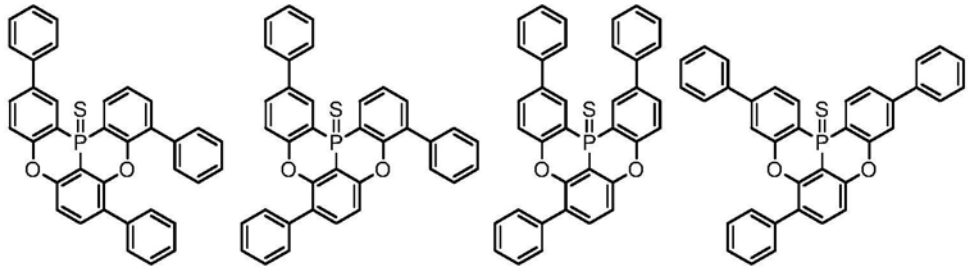


(1-1221) (1-1222) (1-1223) (1-1224)

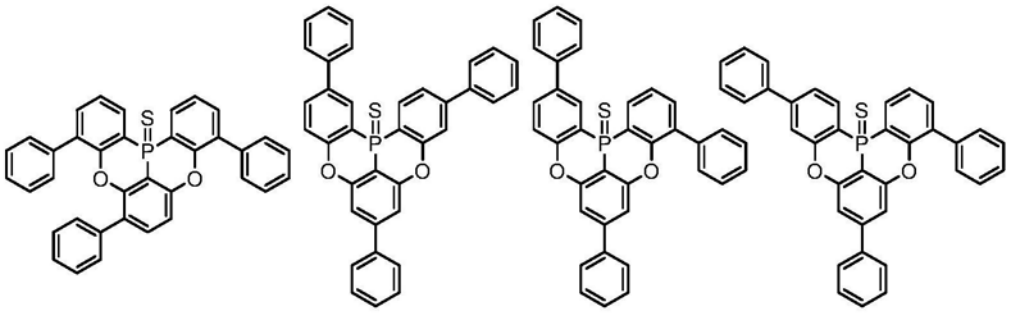


(1-1225) (1-1226) (1-1227) (1-1228)

[0254]

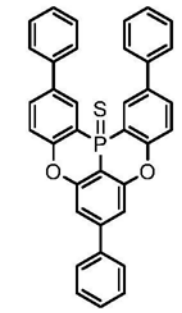


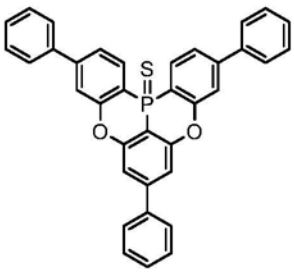
(1-1229) (1-1230) (1-1231) (1-1232)

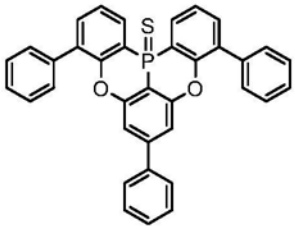


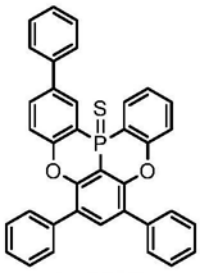
(1-1233) (1-1234) (1-1235) (1-1236)

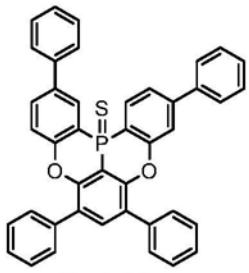
[0255] [化70]

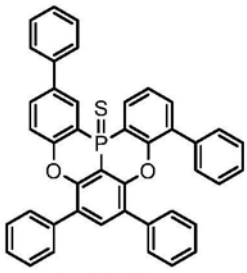

(1-1241)


(1-1242)

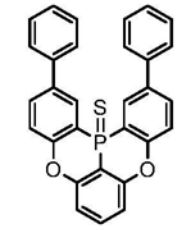

(1-1243)

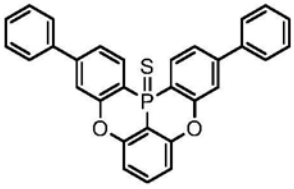

(1-1244)

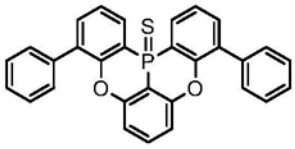

(1-1245)

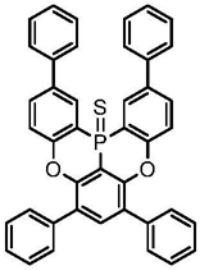

(1-1246)

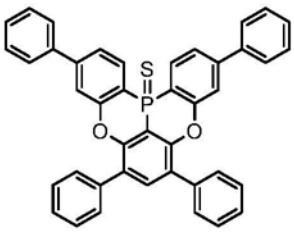
[0256]

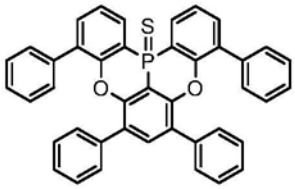

(1-1247)


(1-1248)

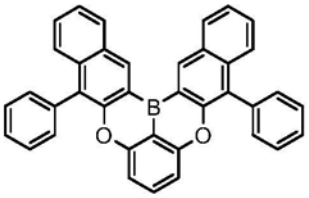

(1-1249)


(1-1250)

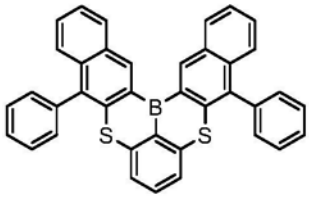

(1-1251)


(1-1252)

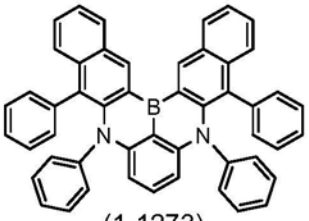
[0257] [化71]



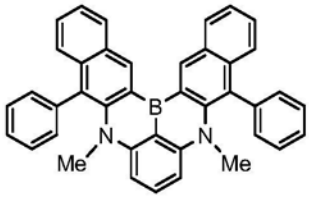
(1-1271)



(1-1272)

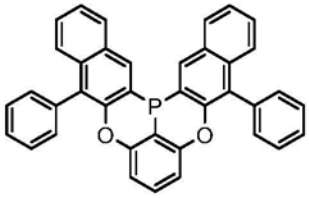


(1-1273)

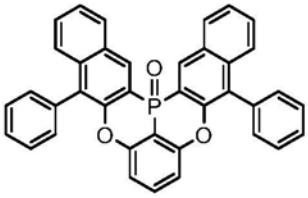


(1-1274)

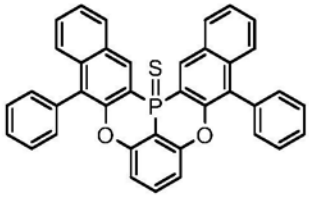
[0258]



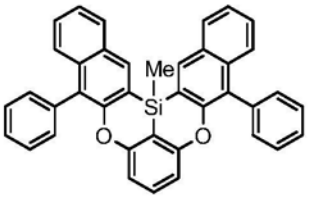
(1-1275)



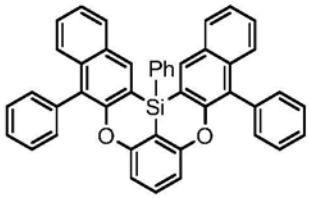
(1-1276)



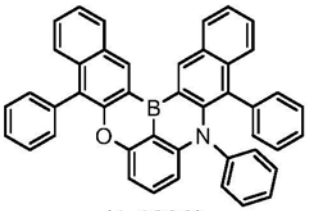
(1-1277)



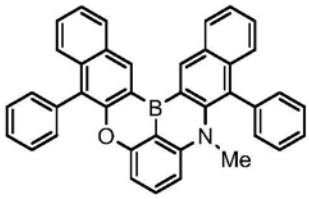
(1-1278)



(1-1279)

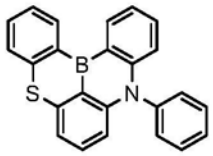


(1-1280)

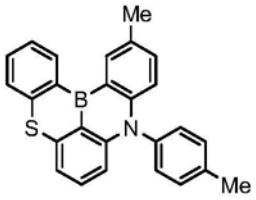


(1-1281)

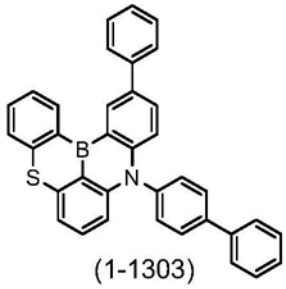
[0259] [化72]



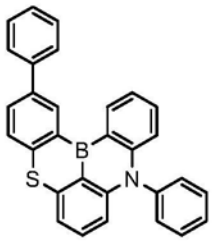
(1-1301)



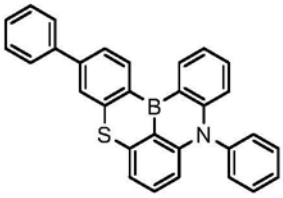
(1-1302)



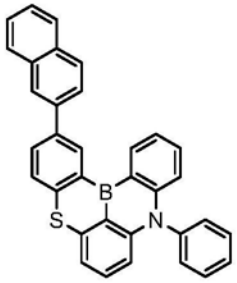
(1-1303)



(1-1304)

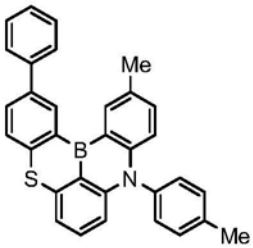


(1-1305)

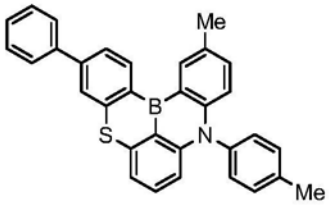


(1-1306)

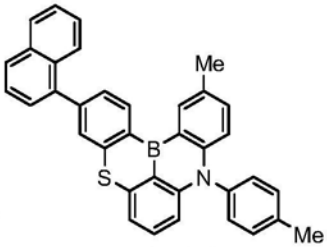
[0260]



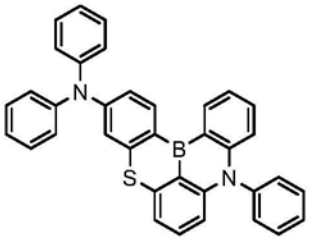
(1-1307)



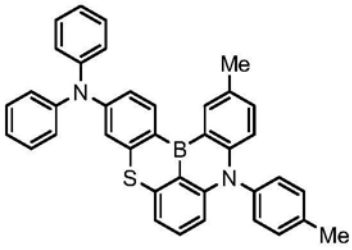
(1-1308)



(1-1309)

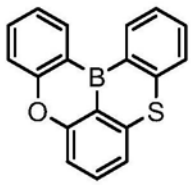


(1-1310)

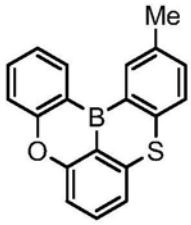


(1-1311)

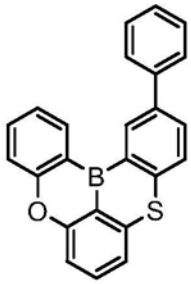
[0261] [化73]



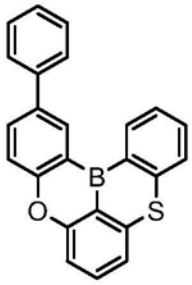
(1-1351)



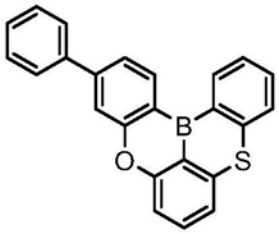
(1-1352)



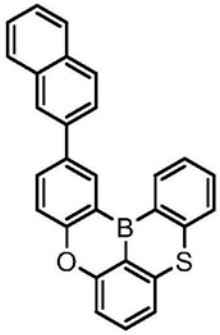
(1-1353)



(1-1354)

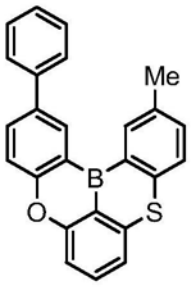


(1-1355)

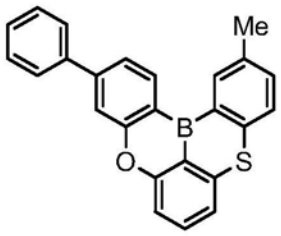


(1-1356)

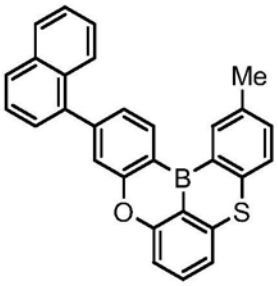
[0262]



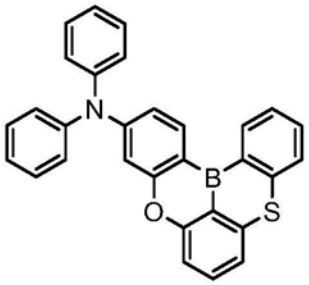
(1-1357)



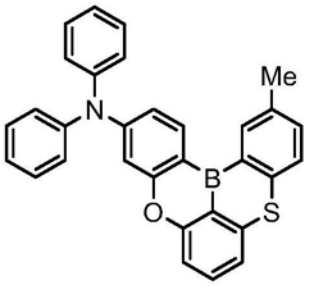
(1-1358)



(1-1359)



(1-1360)

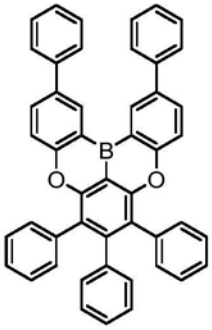


(1-1361)

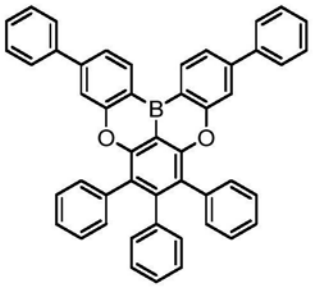
[0263] 作为本发明的多环芳香族化合物及其多聚体的更具体的例子，例如可列举：由下述式(1-2001)～式(1-2299)所表示的化合物、由下述式(1-2301)～式(1-2616)所表示的化合物、由下述式(1-2621)～式(1-2705)所表示的化合物、由下述式(1-3581)～式(1-3828)所表示的化合物、由下述式(1-3831)～式(1-4033)所表示的化合物、由下述式(1-4041)～

式(1-4288)所表示的化合物、及由下述式(1-4301)～式(1-4349)所表示的化合物。

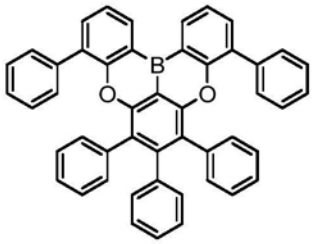
[0264] [化74]



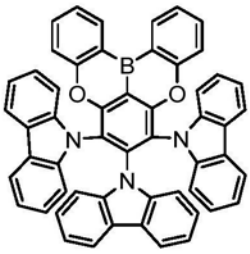
(1-2001)



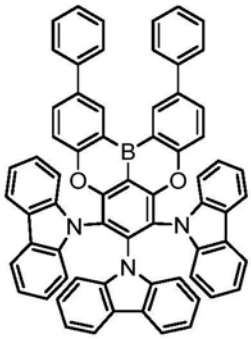
(1-2002)



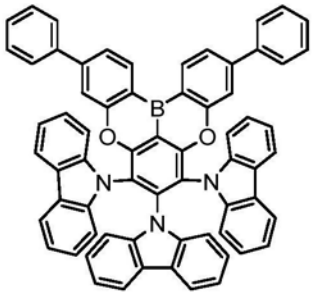
(1-2003)



(1-2004)

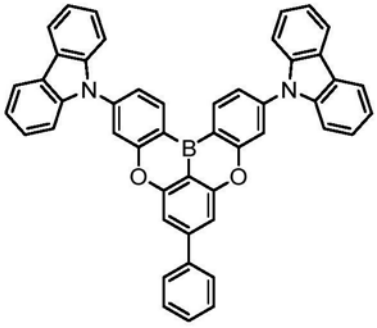


(1-2005)

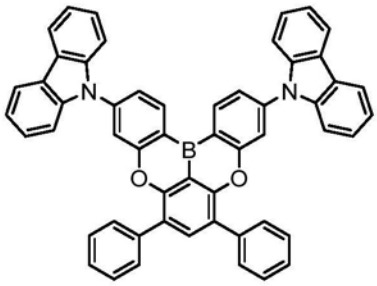


(1-2006)

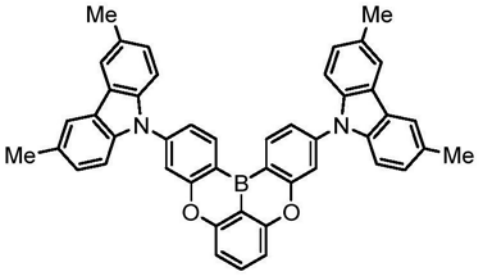
[0265]



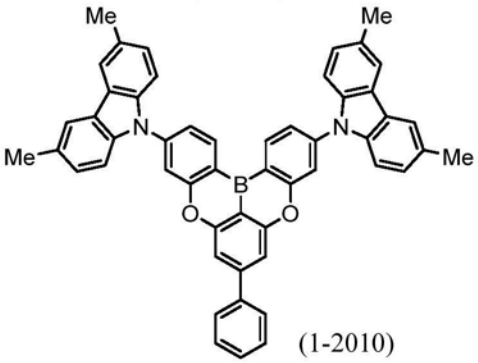
(1-2007)



(1-2008)

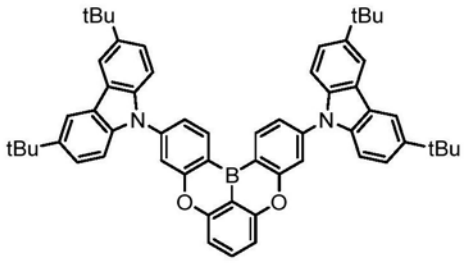


(1-2009)

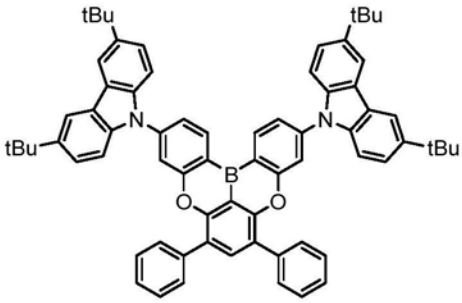


(1-2010)

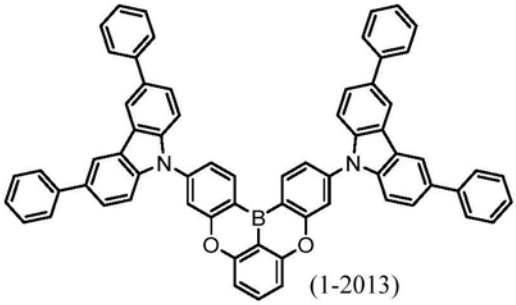
[0266] [化75]



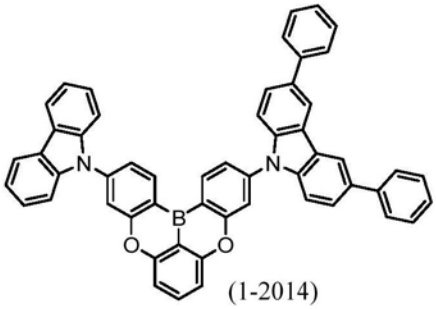
(1-2011)



(1-2012)

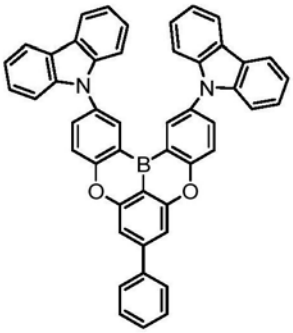


(1-2013)

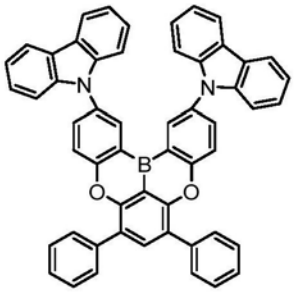


(1-2014)

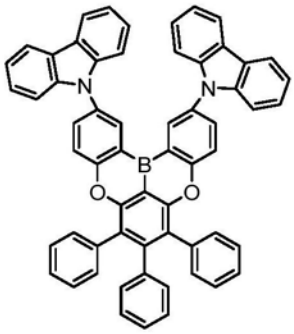
[0267]



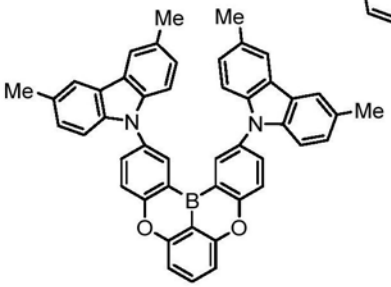
(1-2015)



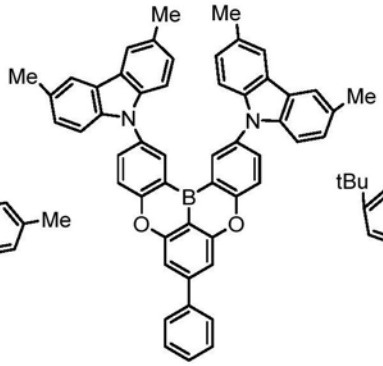
(1-2016)



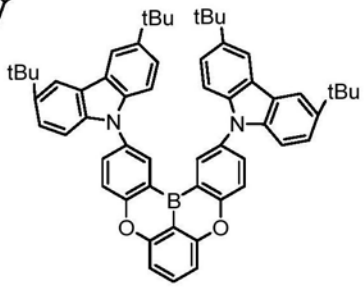
(1-2017)



(1-2018)



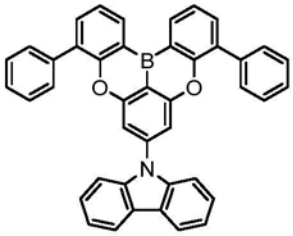
(1-2019)



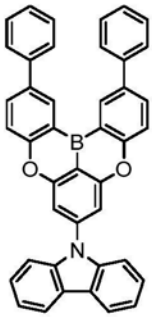
(1-2020)

[0268] [化76]

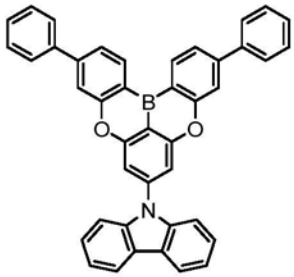
[0269]



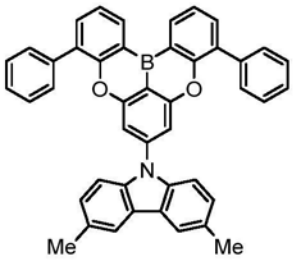
(1-2021)



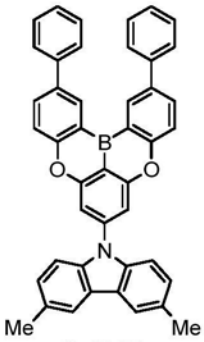
(1-2022)



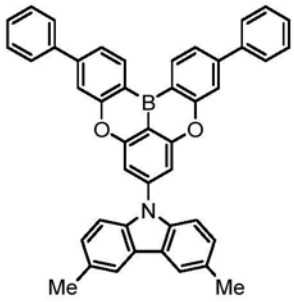
(1-2023)



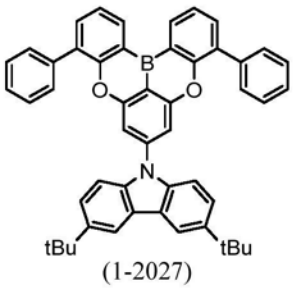
(1-2024)



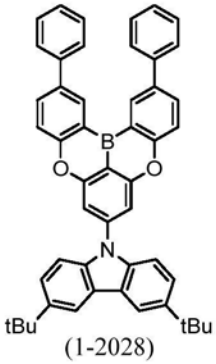
(1-2025)



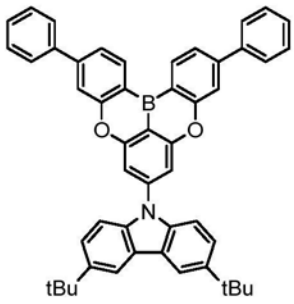
(1-2026)



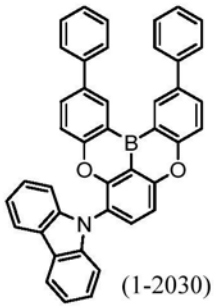
(1-2027)



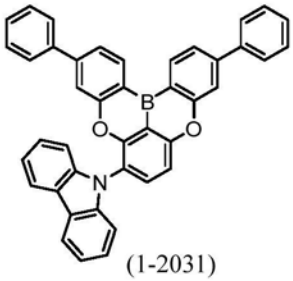
(1-2028)



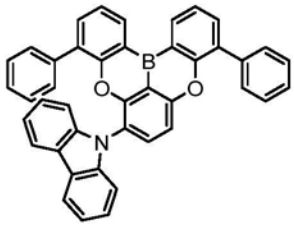
(1-2029)



(1-2030)

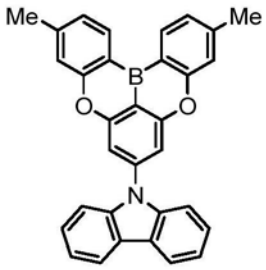


(1-2031)

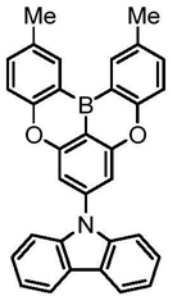


(1-2032)

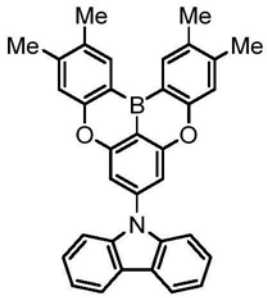
[0270] [化77]



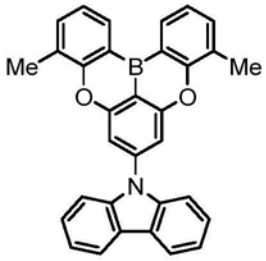
(1-2033)



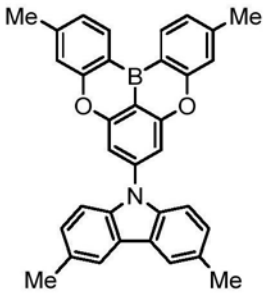
(1-2034)



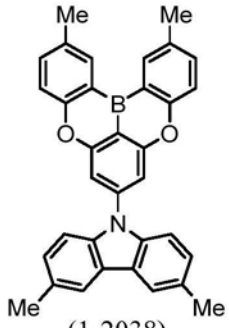
(1-2035)



(1-2036)

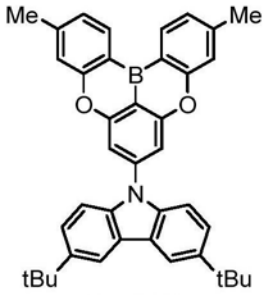


(1-2037)

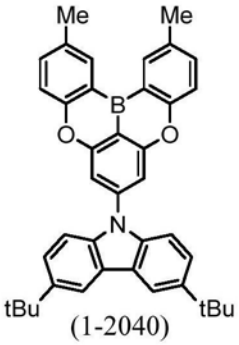


(1-2038)

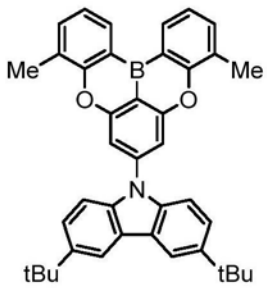
[0271]



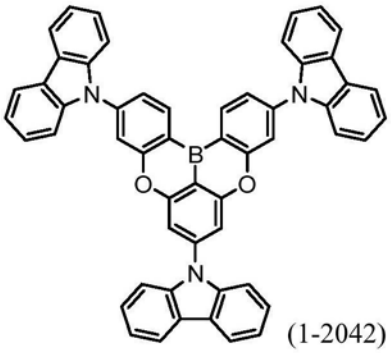
(1-2039)



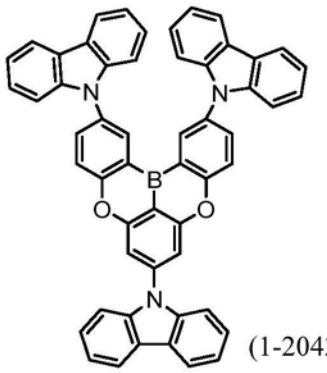
(1-2040)



(1-2041)

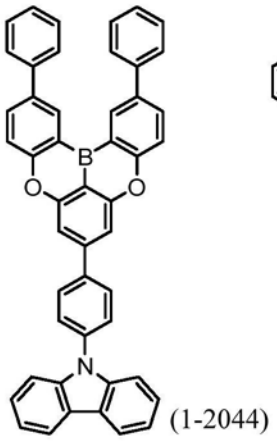


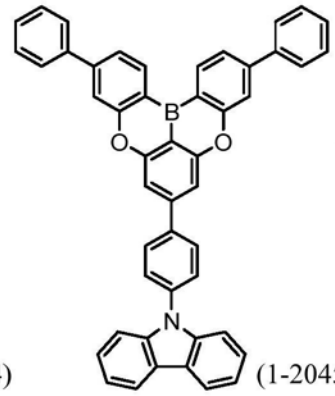
(1-2042)

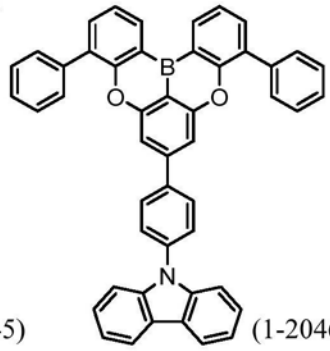


(1-2043)

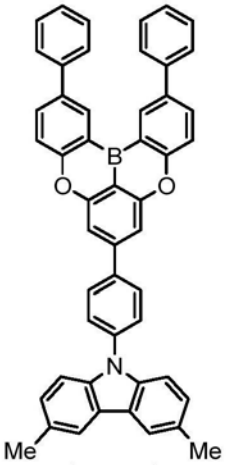
[0272] [化78]

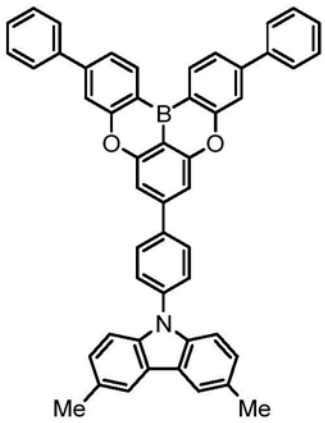

(1-2044)

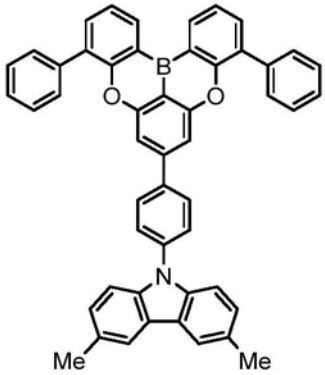

(1-2045)

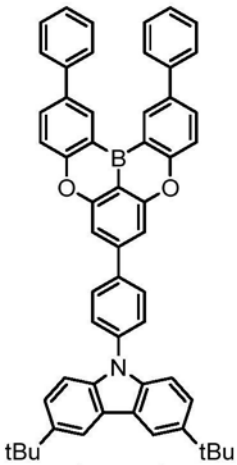

(1-2046)

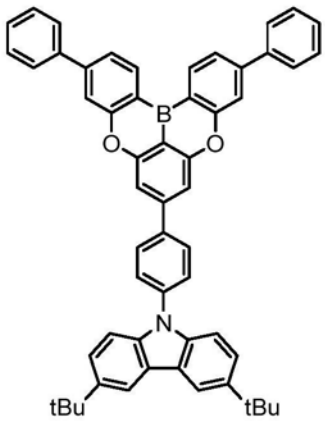
[0273]

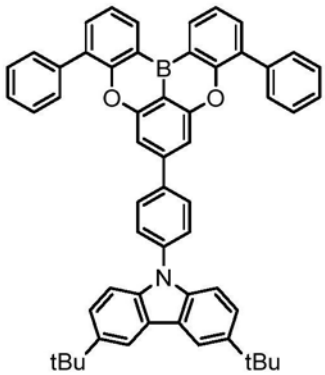

(1-2047)


(1-2048)

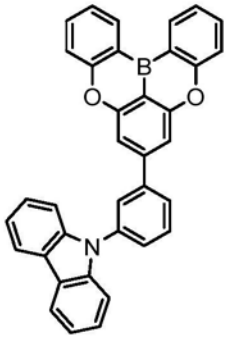

(1-2049)


(1-2050)

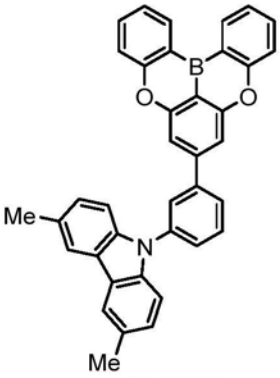

(1-2051)


(1-2052)

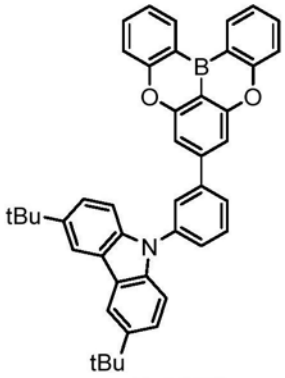
[0274] [化79]



(1-2053)

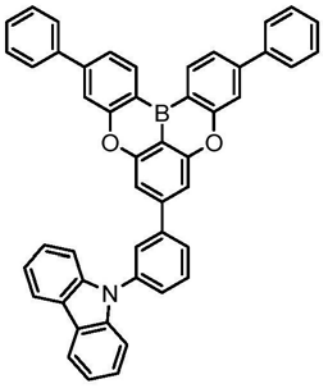


(1-2054)

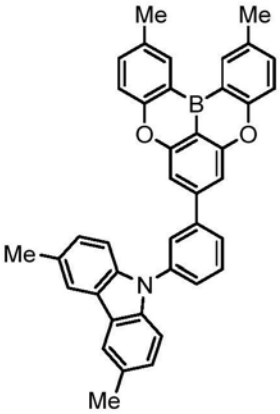


(1-2055)

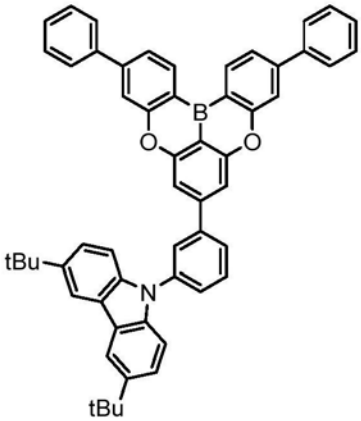
[0275]



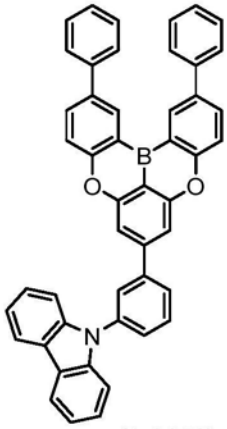
(1-2056)



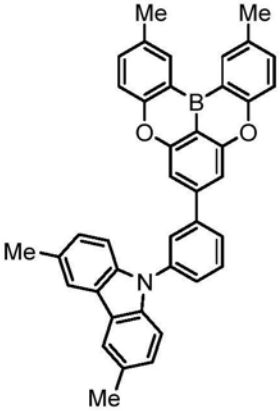
(1-2057)



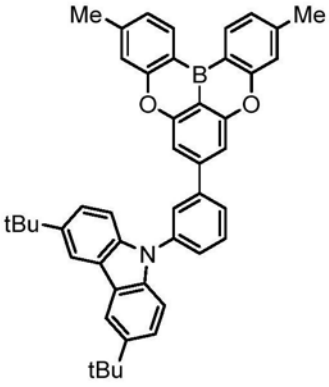
(1-2058)



(1-2059)

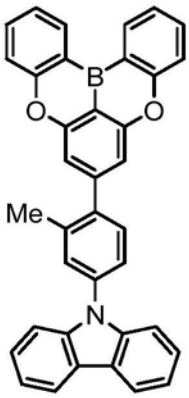


(1-2060)

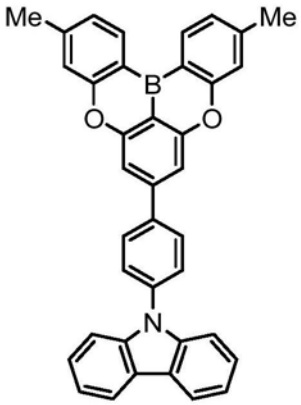


(1-2061)

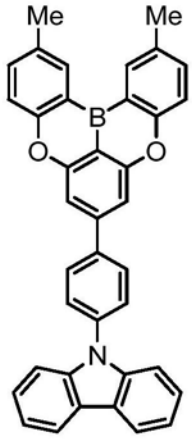
[0276] [化80]



(1-2062)

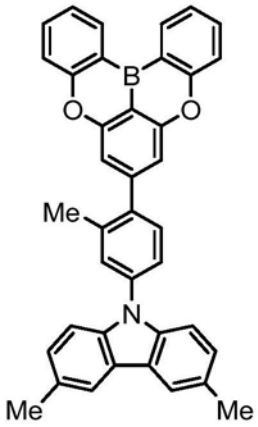


(1-2063)

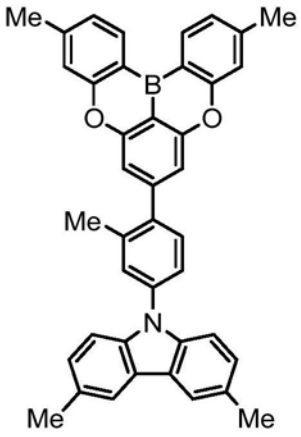


(1-2064)

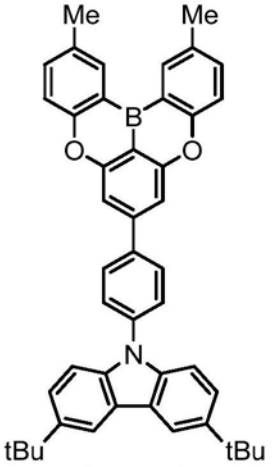
[0277]



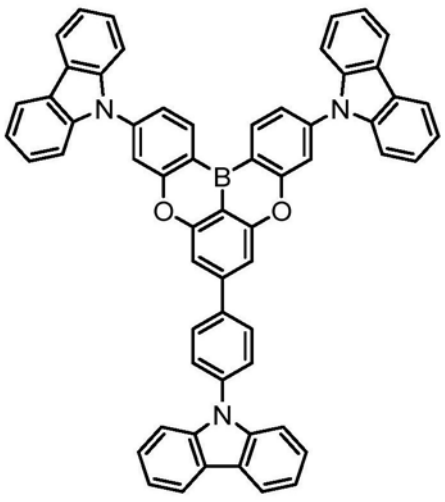
(1-2065)



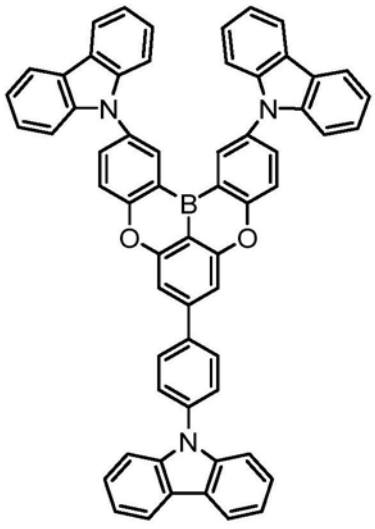
(1-2066)



(1-2067)



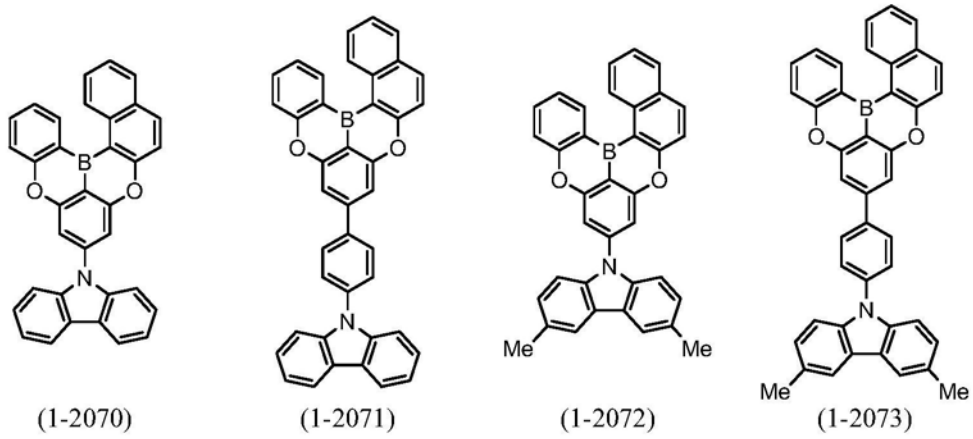
(1-2068)



(1-2069)

[0278] [化81]

[0279]

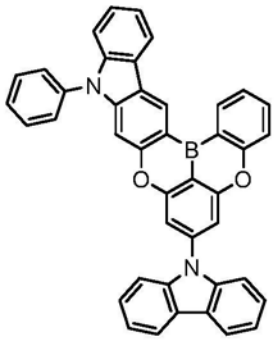


(1-2070) (1-2071) (1-2072) (1-2073)

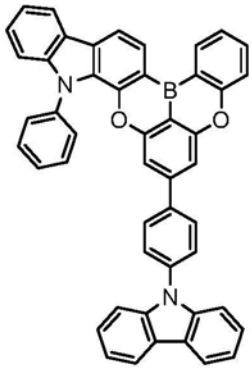
(1-2074) (1-2075) (1-2076) (1-2077)

(1-2078) (1-2079) (1-2080) (1-2081)

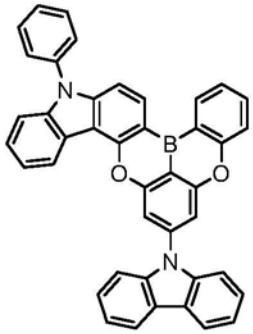
[0280] [化82]



(1-2091)

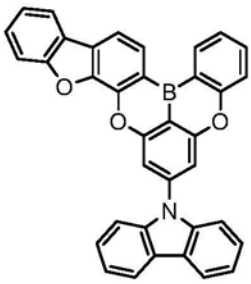


(1-2092)

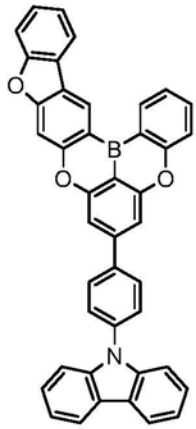


(1-2093)

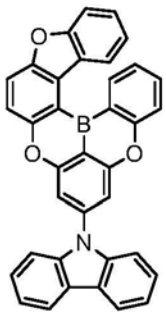
[0281]



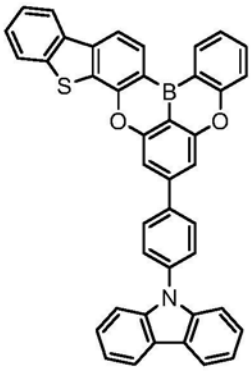
(1-2094)



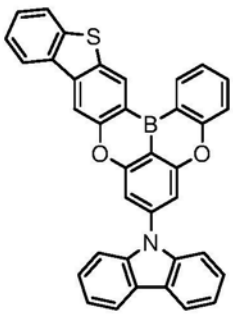
(1-2095)



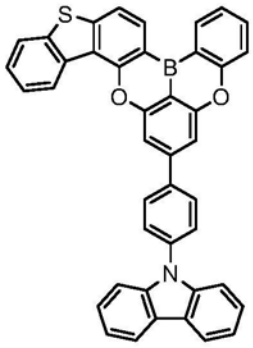
(1-2096)



(1-2097)



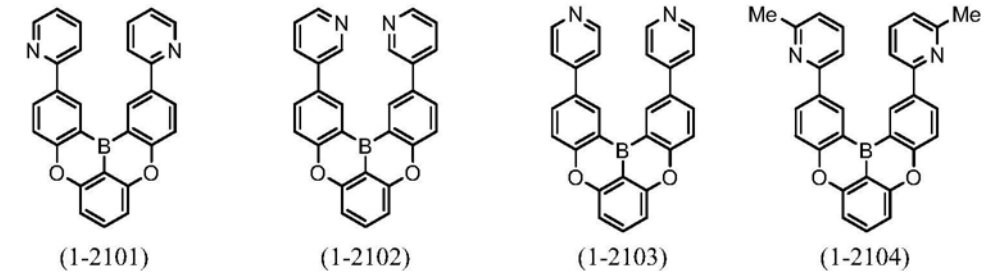
(1-2098)



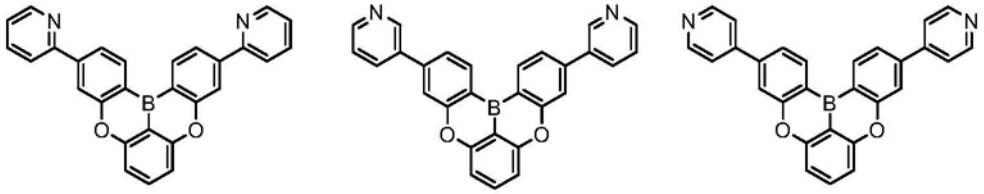
(1-2099)

[0282] [化83]

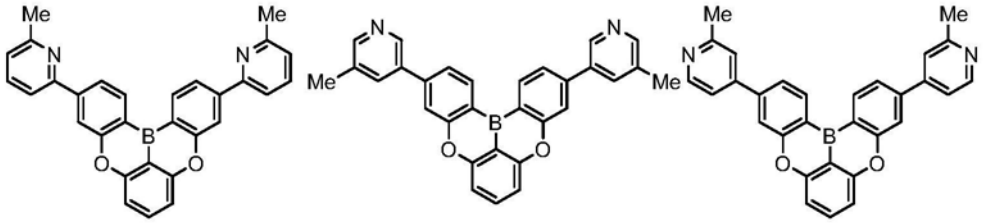
[0283]



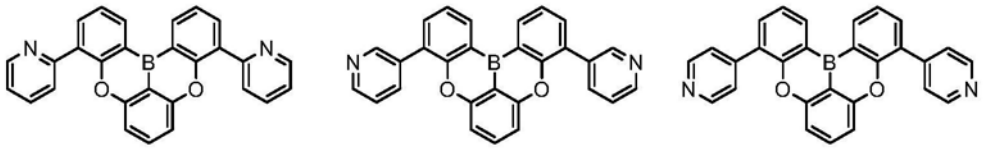
(1-2101) (1-2102) (1-2103) (1-2104)



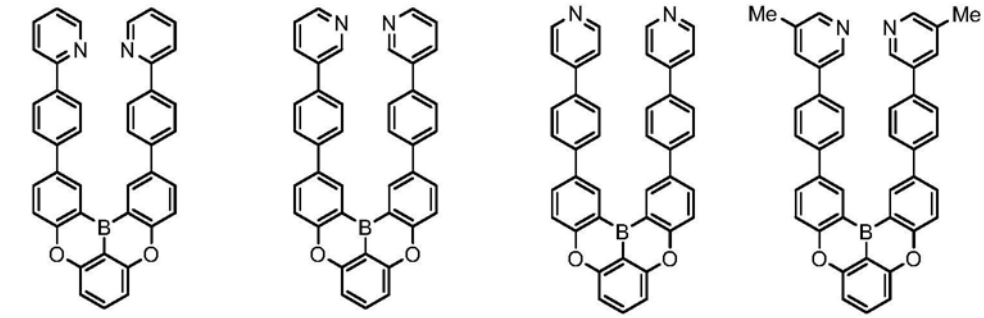
(1-2105) (1-2106) (1-2107)



(1-2108) (1-2109) (1-2110)

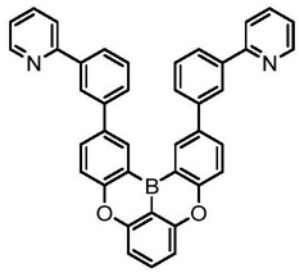


(1-2111) (1-2112) (1-2113)

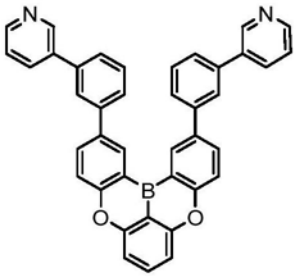


(1-2114) (1-2115) (1-2116) (1-2117)

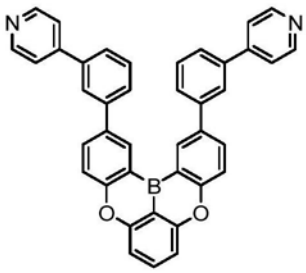
[0284] [化84]



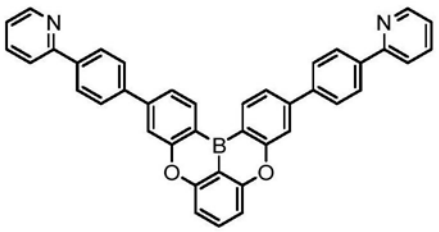
(1-2118)



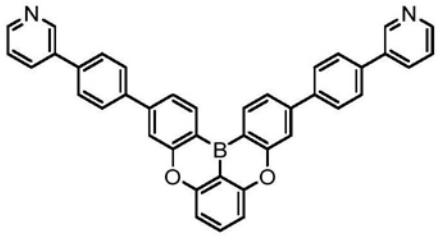
(1-2119)



(1-2120)

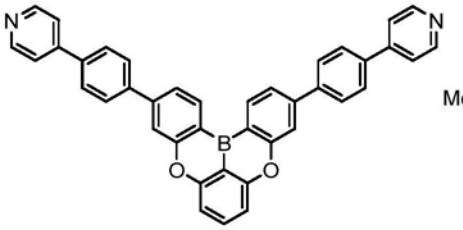


(1-2121)

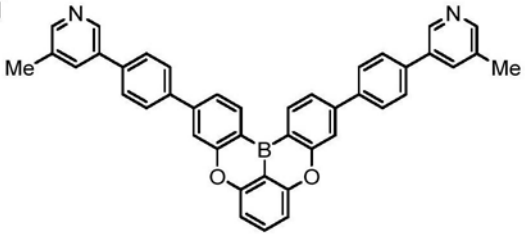


(1-2122)

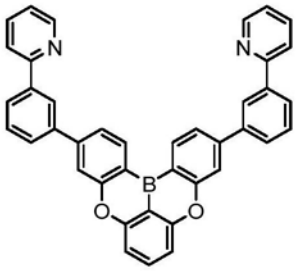
[0285]



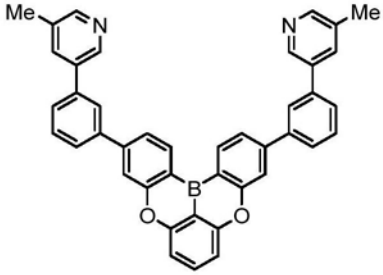
(1-2123)



(1-2124)

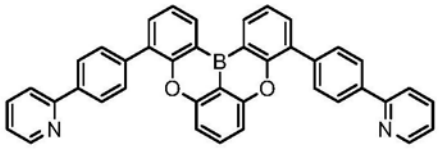


(1-2125)

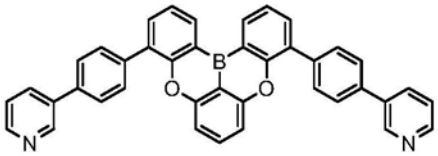


(1-2126)

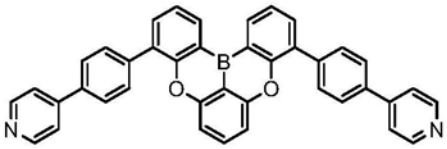
[0286] [化85]



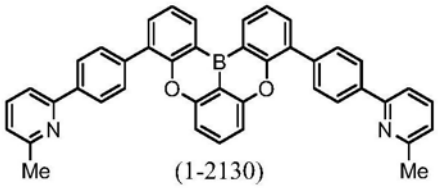
(1-2127)



(1-2128)

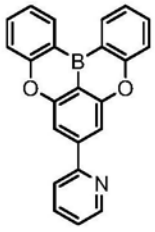


(1-2129)

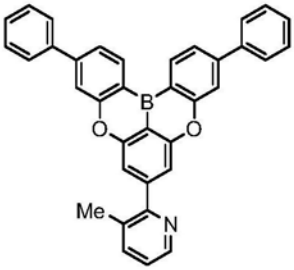


(1-2130)

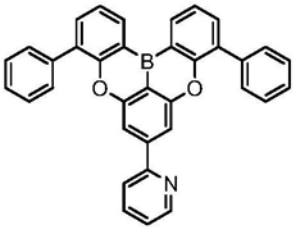
[0287]



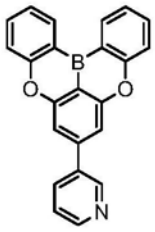
(1-2131)



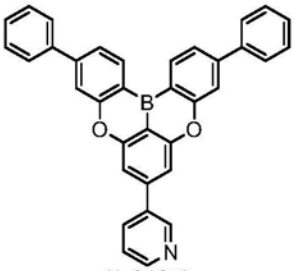
(1-2132)



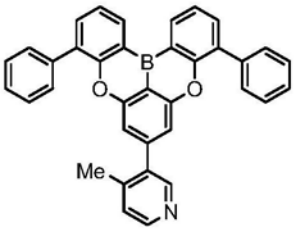
(1-2133)



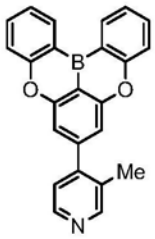
(1-2134)



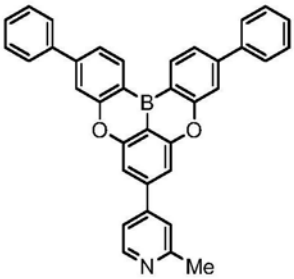
(1-2135)



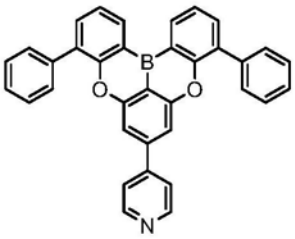
(1-2136)



(1-2137)

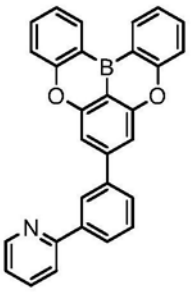


(1-2138)

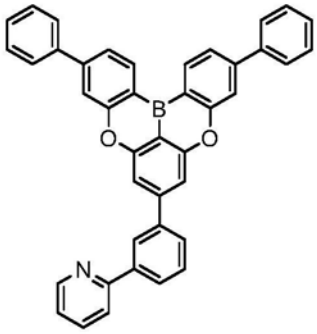


(1-2139)

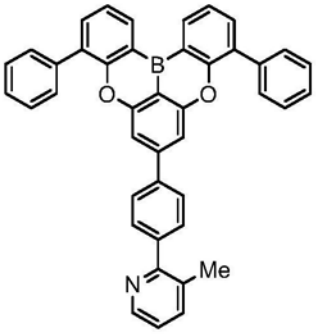
[0288] [化86]



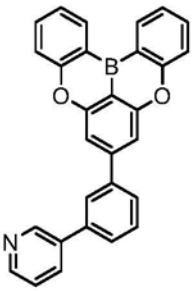
(1-2140)



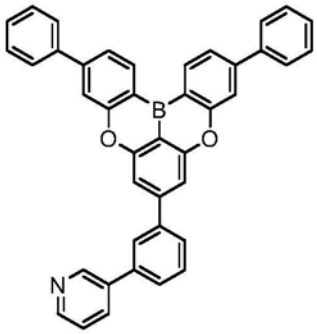
(1-2141)



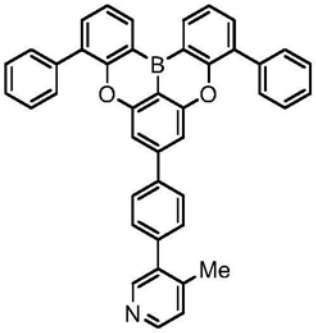
(1-2142)



(1-2143)

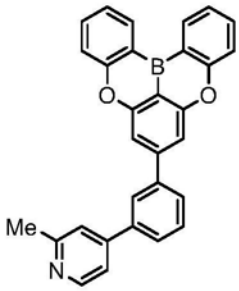


(1-2144)

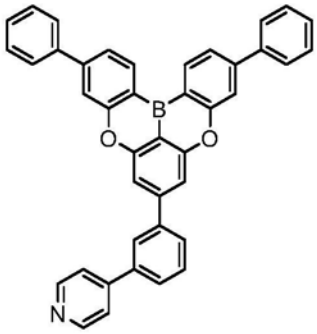


(1-2145)

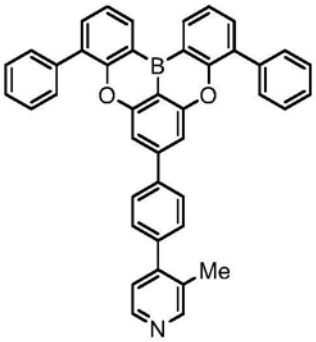
[0289]



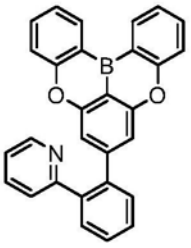
(1-2146)



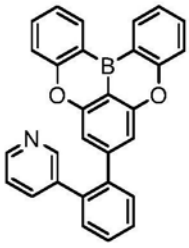
(1-2147)



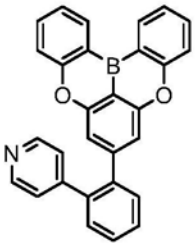
(1-2148)



(1-2149)

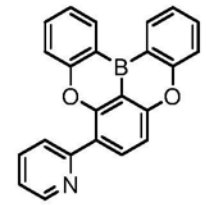


(1-2150)

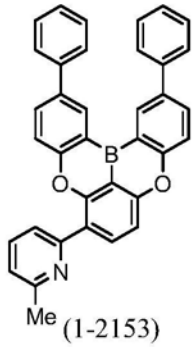


(1-2151)

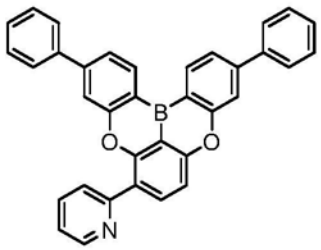
[0290] [化87]



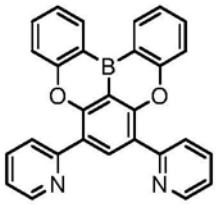
(1-2152)



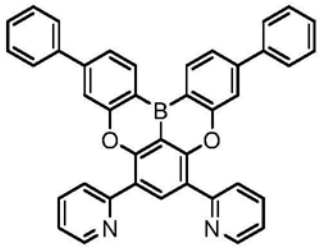
(1-2153)



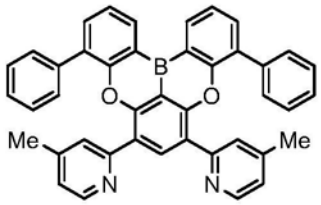
(1-2154)



(1-2155)

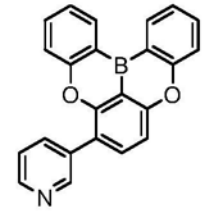


(1-2156)

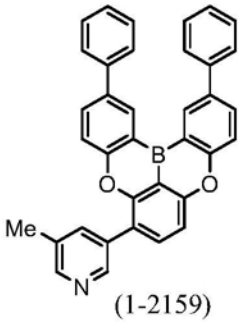


(1-2157)

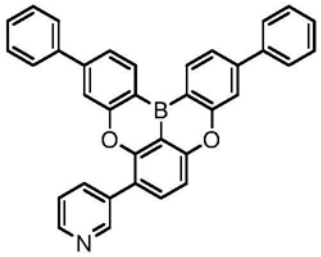
[0291]



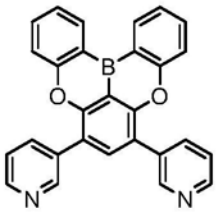
(1-2158)



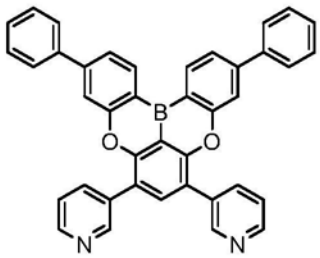
(1-2159)



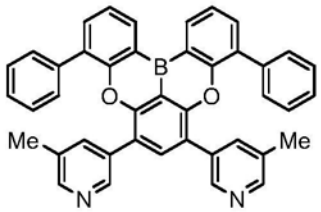
(1-2160)



(1-2161)

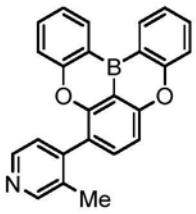


(1-2162)

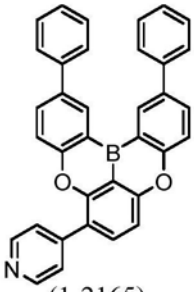


(1-2163)

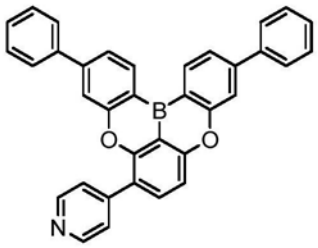
[0292] [化88]



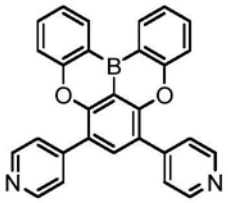
(1-2164)



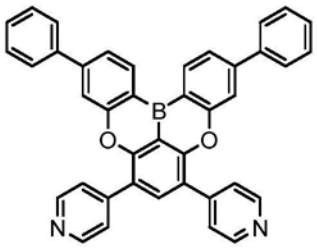
(1-2165)



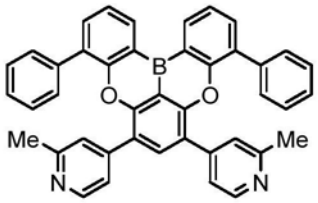
(1-2166)



(1-2167)

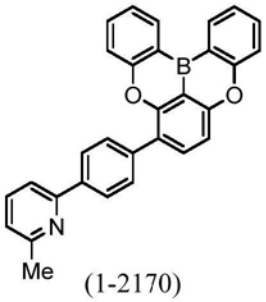


(1-2168)

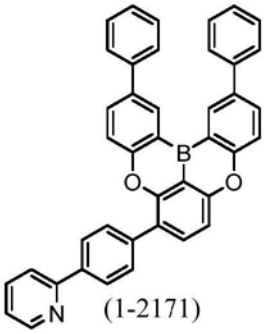


(1-2169)

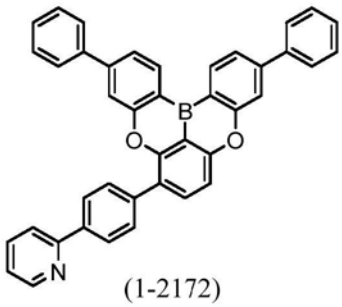
[0293]



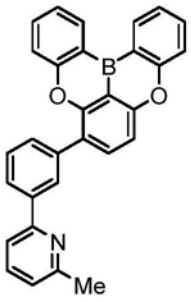
(1-2170)



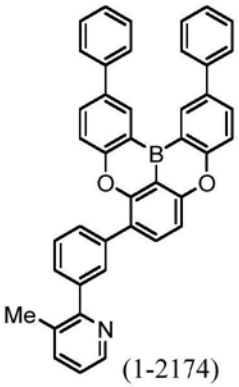
(1-2171)



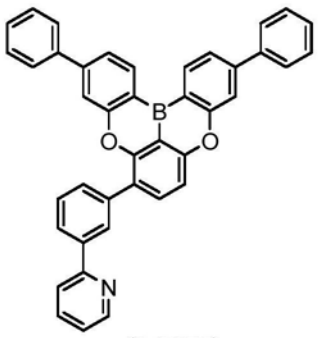
(1-2172)



(1-2173)

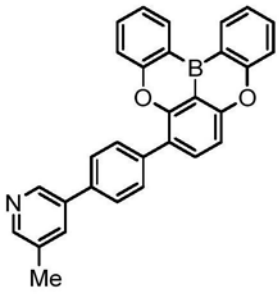


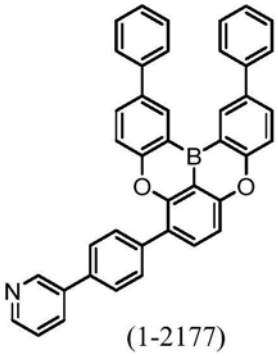
(1-2174)

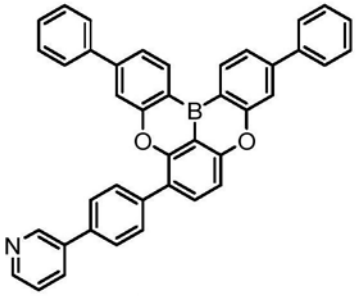


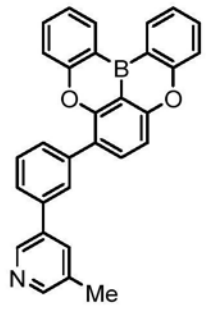
(1-2175)

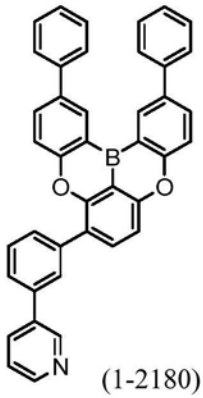
[0294] [化89]

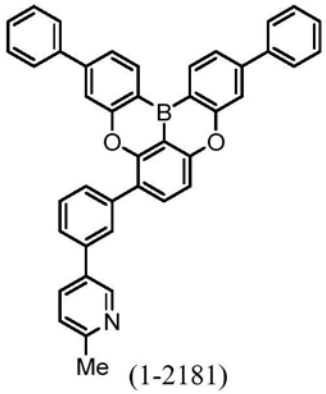

(1-2176)


(1-2177)

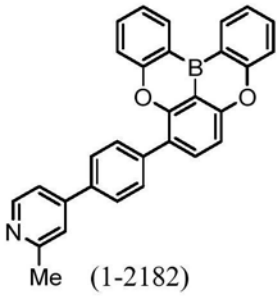

(1-2178)

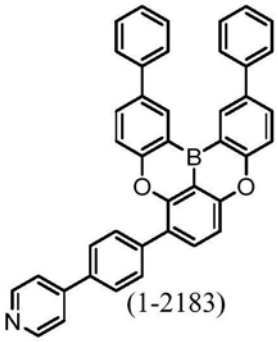

(1-2179)

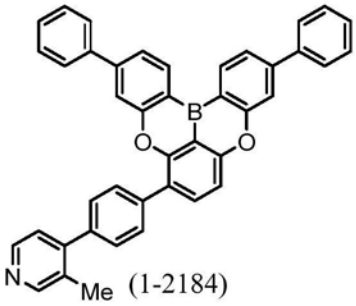

(1-2180)

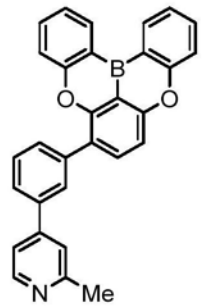

(1-2181)

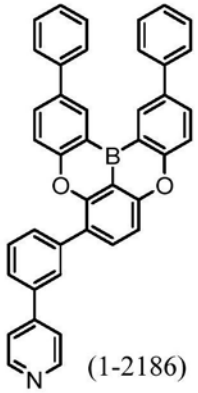
[0295]

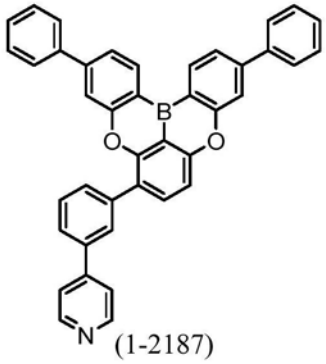

(1-2182)


(1-2183)

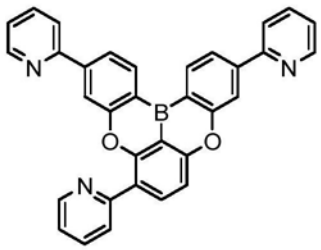

(1-2184)


(1-2185)

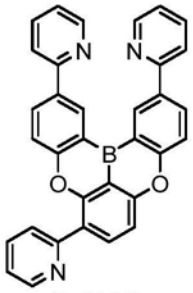

(1-2186)


(1-2187)

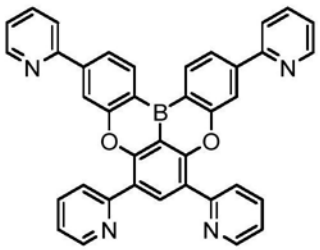
[0296] [化90]



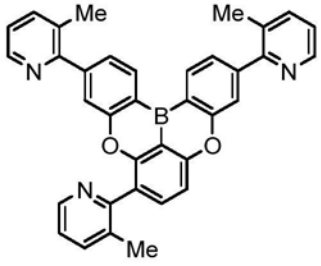
(1-2188)



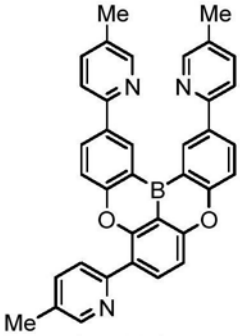
(1-2189)



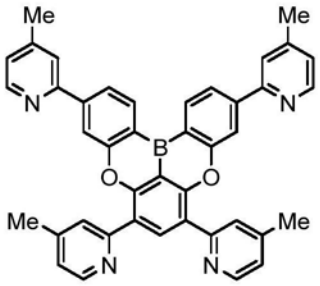
(1-2190)



(1-2191)

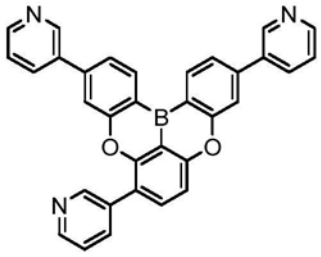


(1-2192)

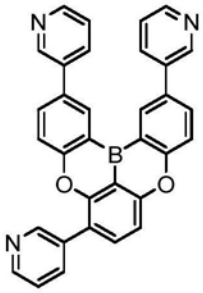


(1-2193)

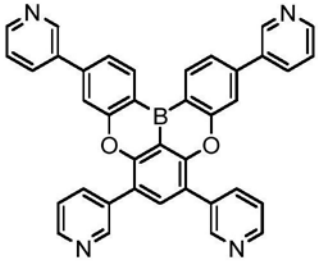
[0297]



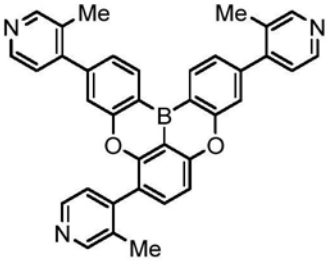
(1-2194)



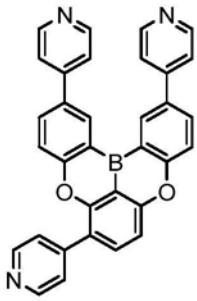
(1-2195)



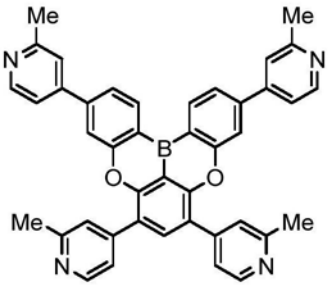
(1-2196)



(1-2197)

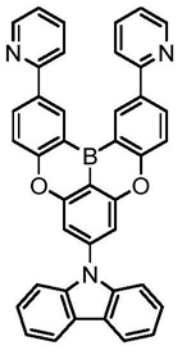


(1-2198)

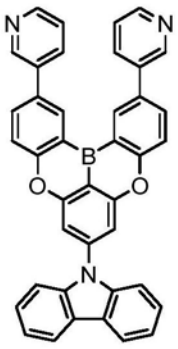


(1-2199)

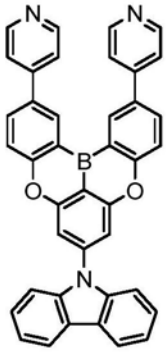
[0298] [化91]



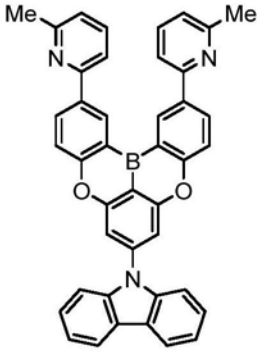
(1-2201)



(1-2202)

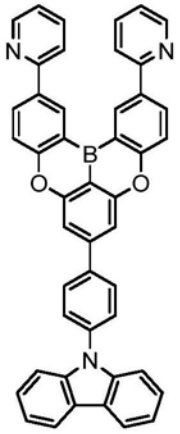


(1-2203)

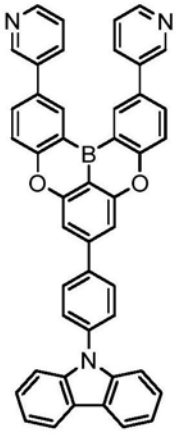


(1-2204)

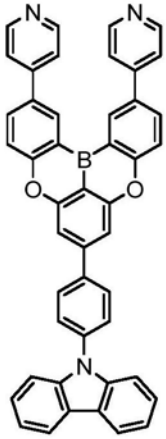
[0299]



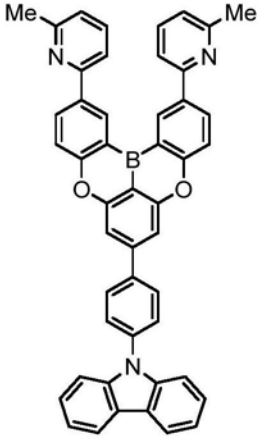
(1-2205)



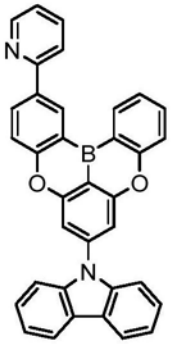
(1-2206)



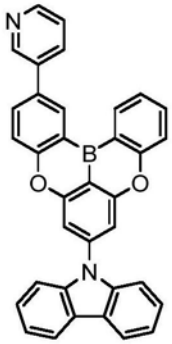
(1-2207)



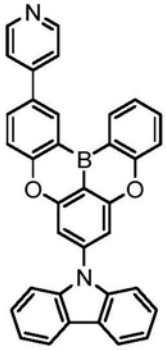
(1-2208)



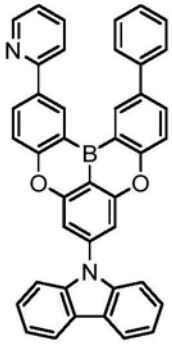
(1-2209)



(1-2210)

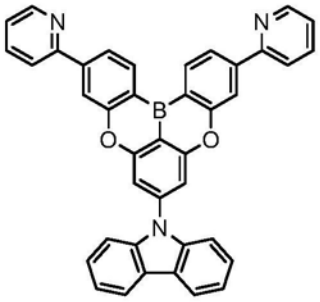


(1-2211)

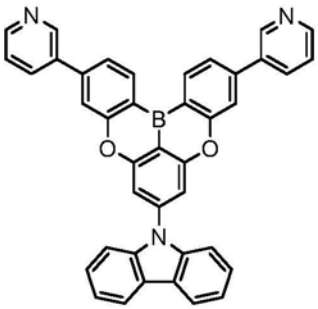


(1-2212)

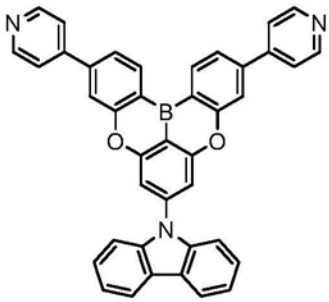
[0300] [化92]



(1-2213)

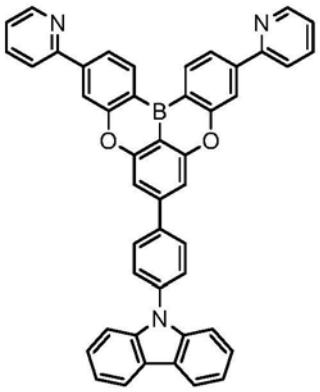


(1-2214)

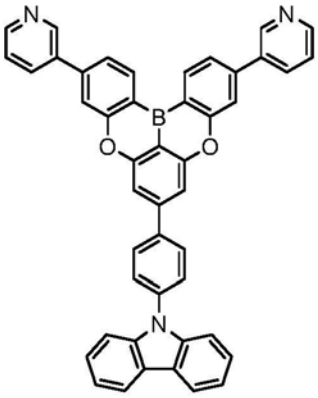


(1-2215)

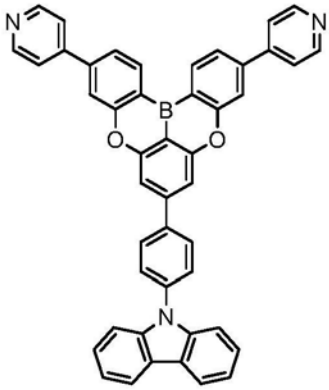
[0301]



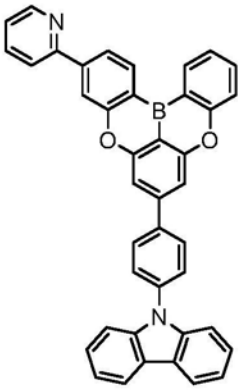
(1-2216)



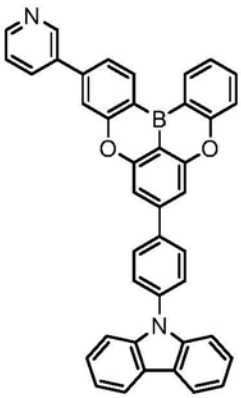
(1-2217)



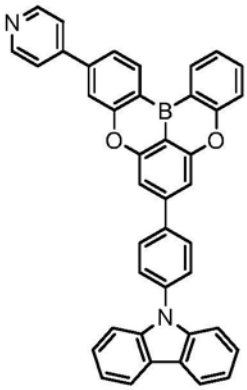
(1-2218)



(1-2219)

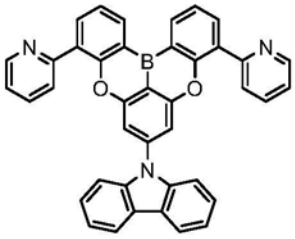


(1-2220)

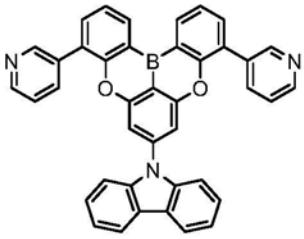


(1-2221)

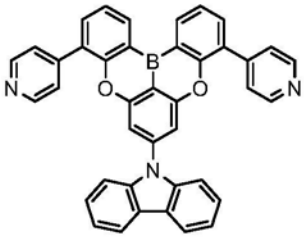
[0302] [化93]



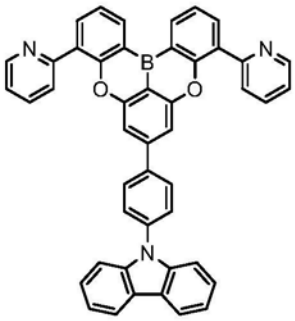
(1-2222)



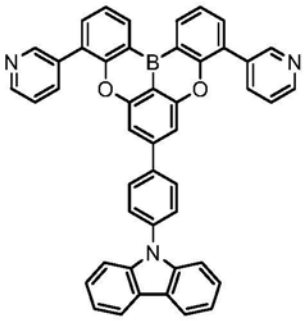
(1-2223)



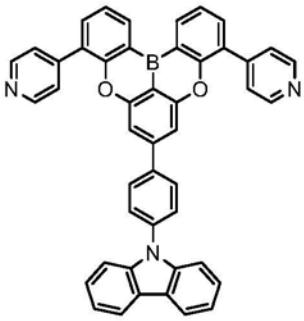
(1-2224)



(1-2225)

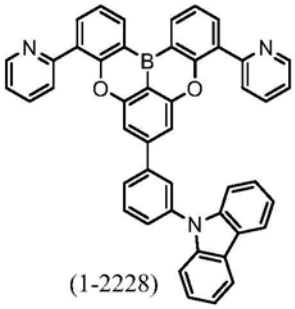


(1-2226)

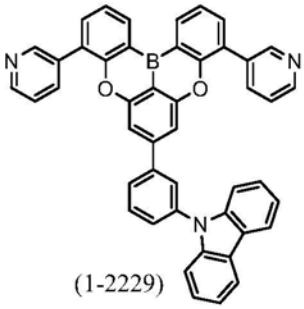


(1-2227)

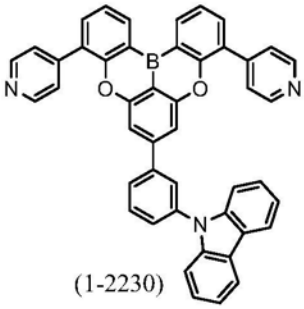
[0303]



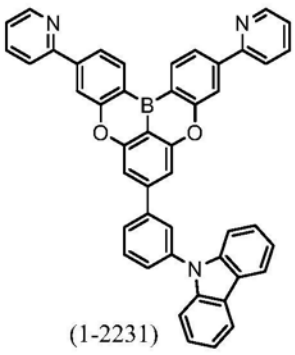
(1-2228)



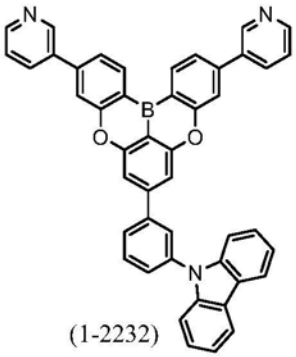
(1-2229)



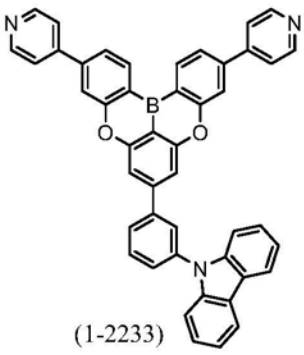
(1-2230)



(1-2231)

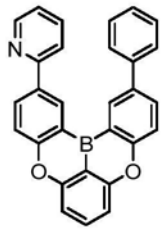


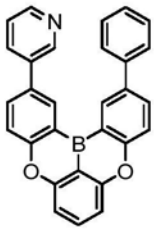
(1-2232)

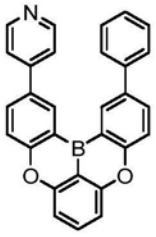


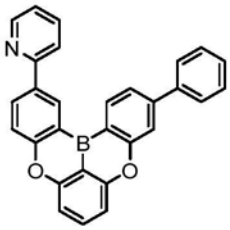
(1-2233)

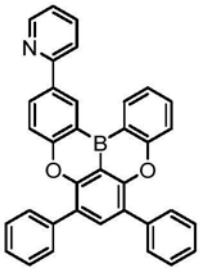
[0304] [化94]

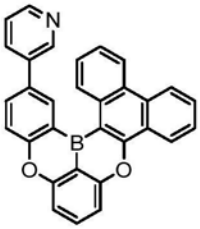

(1-2234)

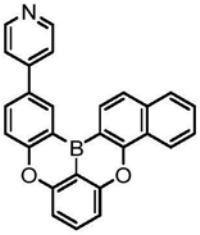

(1-2235)

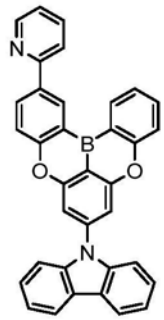

(1-2236)


(1-2237)

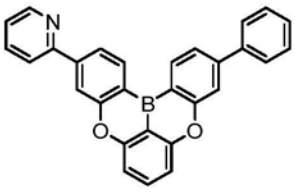

(1-2238)

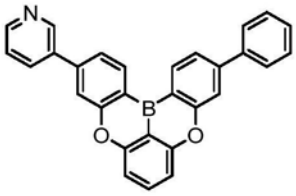

(1-2239)

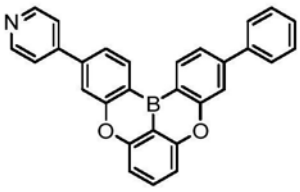

(1-2240)

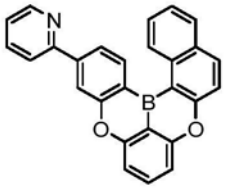

(1-2241)

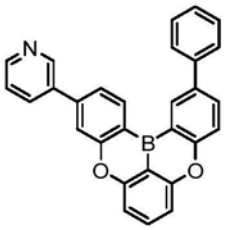
[0305]

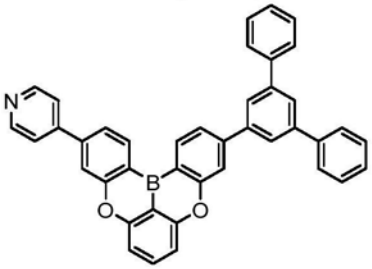

(1-2242)

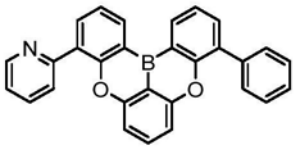

(1-2243)

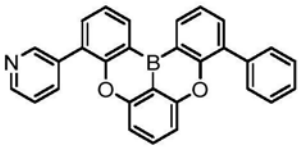

(1-2244)

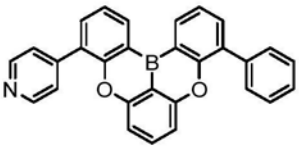

(1-2245)


(1-2246)

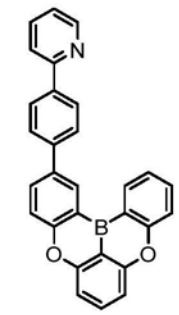

(1-2247)


(1-2248)

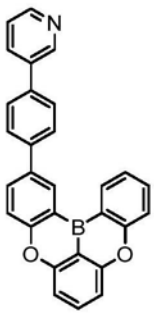

(1-2249)


(1-2250)

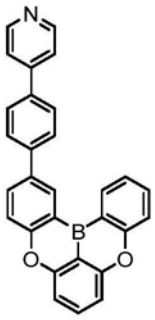
[0306] [化95]



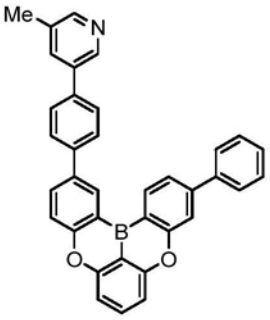
(1-2251)



(1-2252)

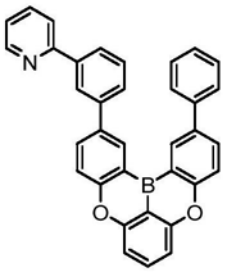


(1-2253)

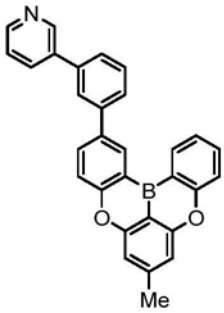


(1-2254)

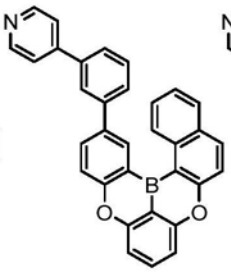
[0307]



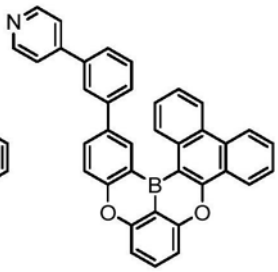
(1-2255)



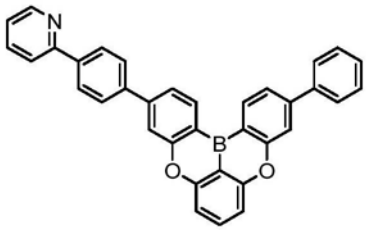
(1-2256)



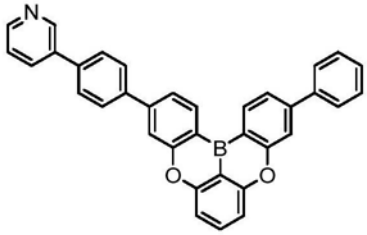
(1-2257)



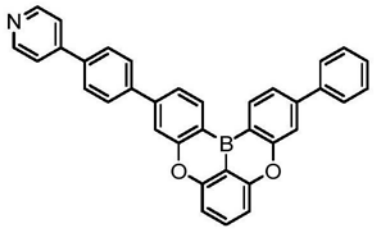
(1-2258)



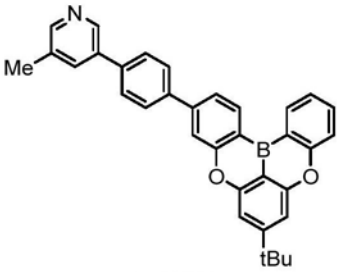
(1-2259)



(1-2260)

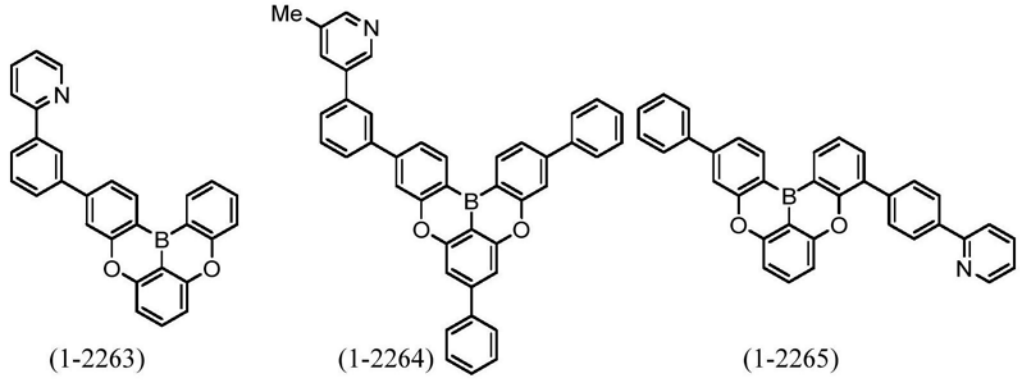


(1-2261)

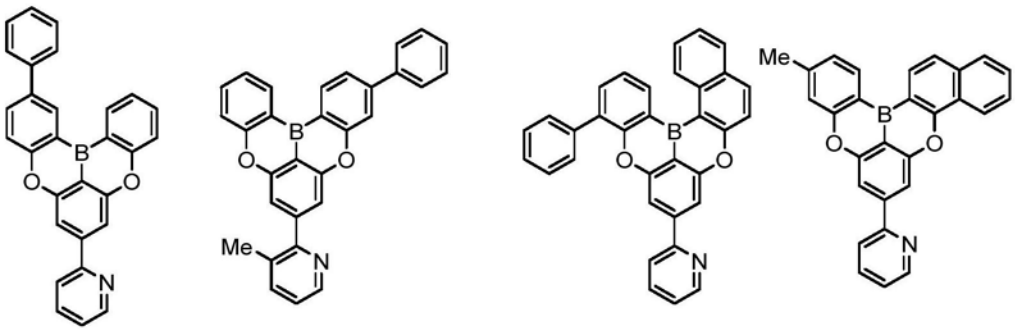


(1-2262)

[0308] [化96]

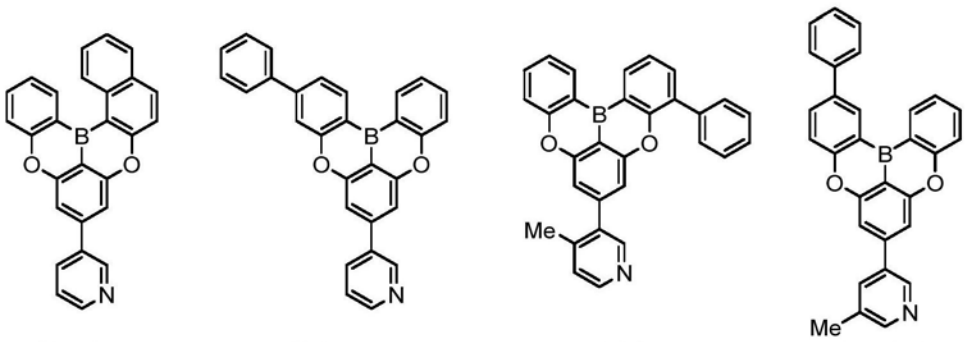


(1-2263) (1-2264) (1-2265)

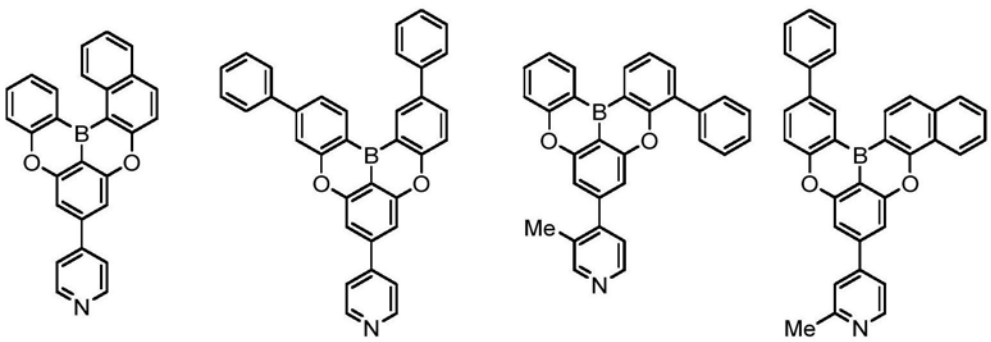


(1-2266) (1-2267) (1-2268) (1-2269)

[0309]

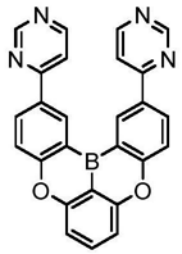


(1-2270) (1-2271) (1-2272) (1-2273)

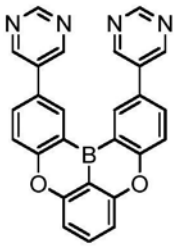


(1-2274) (1-2275) (1-2276) (1-2277)

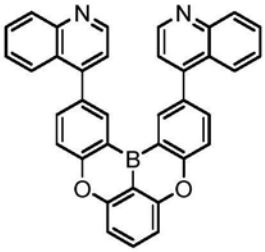
[0310] [化97]



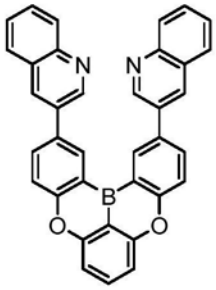
(1-2280)



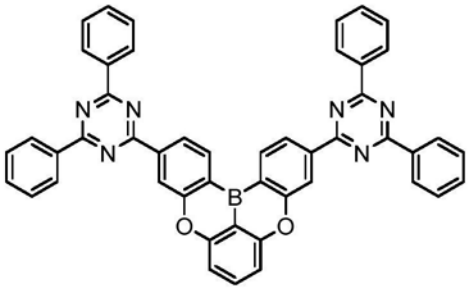
(1-2281)



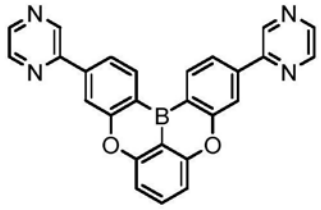
(1-2282)



(1-2283)

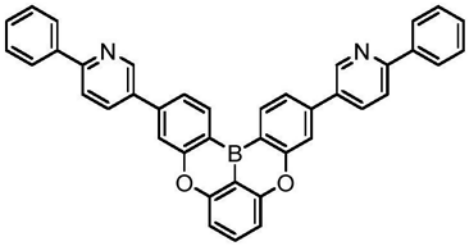


(1-2284)

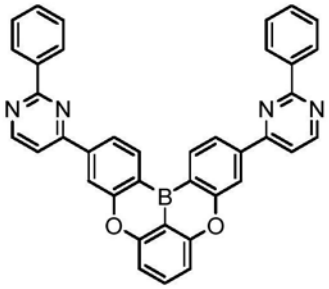


(1-2285)

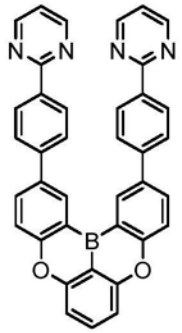
[0311]



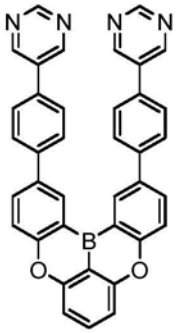
(1-2286)



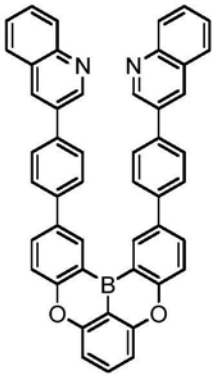
(1-2287)



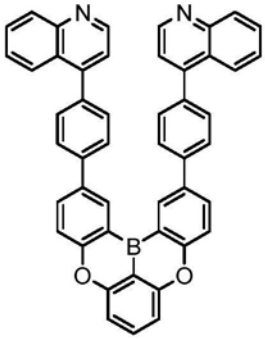
(1-2288)



(1-2289)

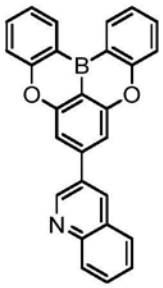


(1-2290)

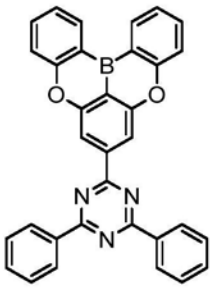


(1-2291)

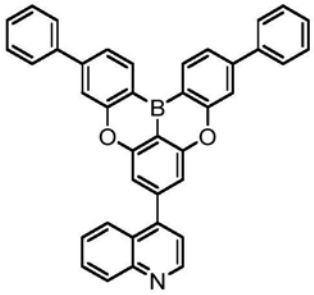
[0312] [化98]



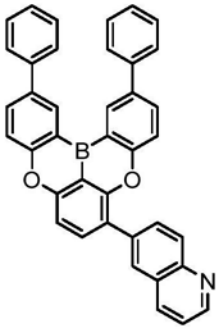
(1-2292)



(1-2293)

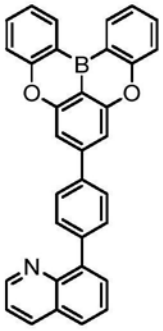


(1-2294)

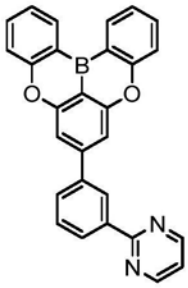


(1-2295)

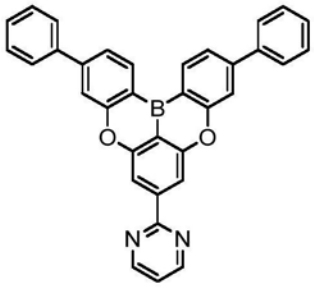
[0313]



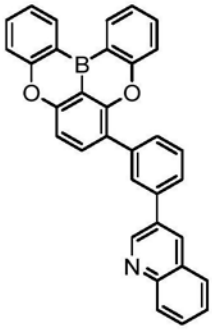
(1-2296)



(1-2297)

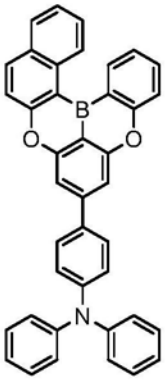


(1-2298)

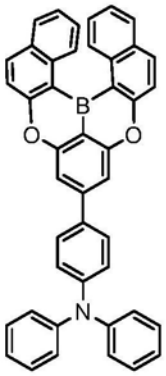


(1-2299)

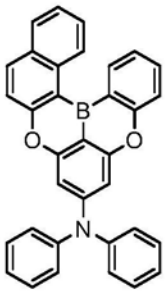
[0314] [化99]



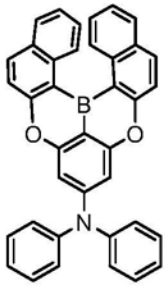
(1-2301)



(1-2302)

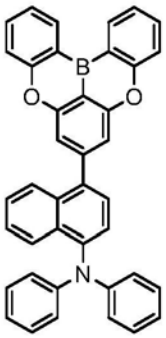


(1-2303)

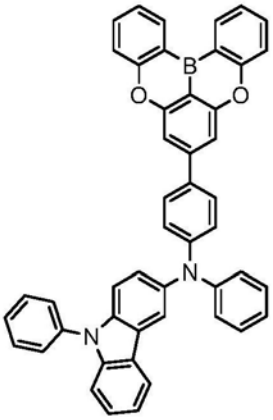


(1-2304)

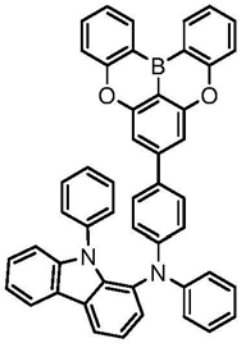
[0315]



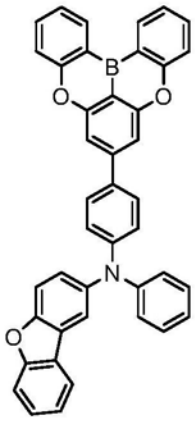
(1-2305)



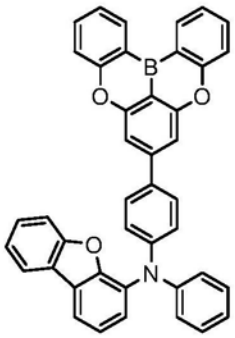
(1-2306)



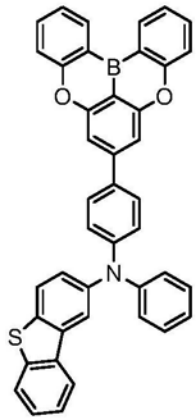
(1-2307)



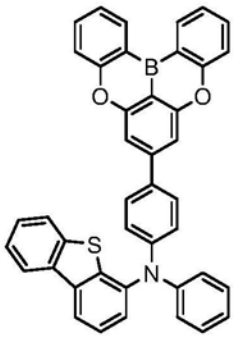
(1-2308)



(1-2309)

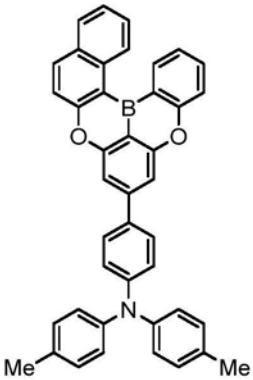


(1-2310)

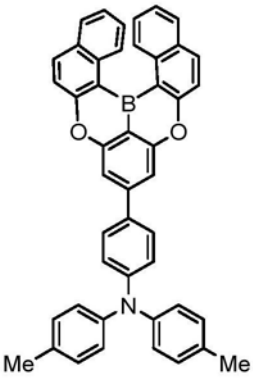


(1-2311)

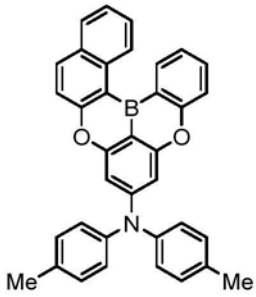
[0316] [化100]



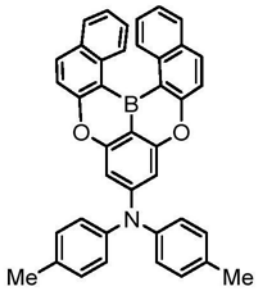
(1-2312)



(1-2313)

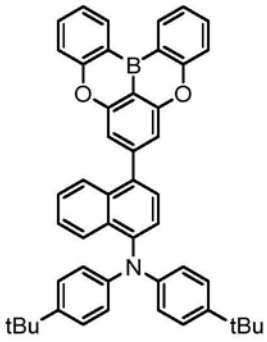


(1-2314)

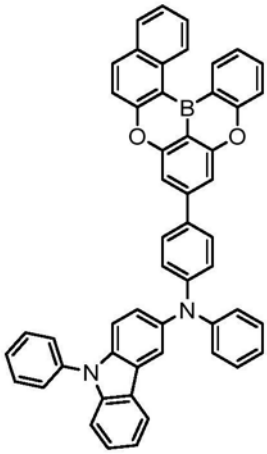


(1-2315)

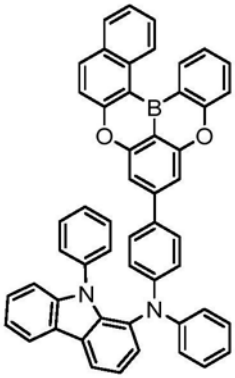
[0317]



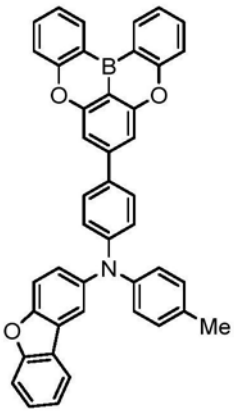
(1-2316)



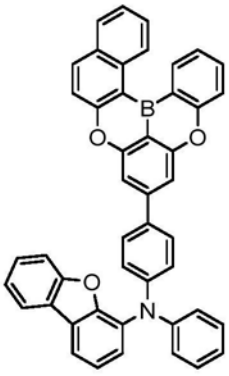
(1-2317)



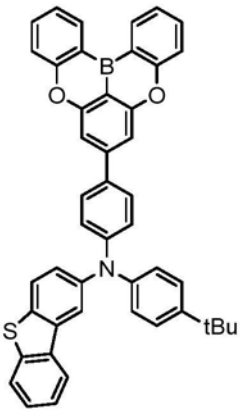
(1-2318)



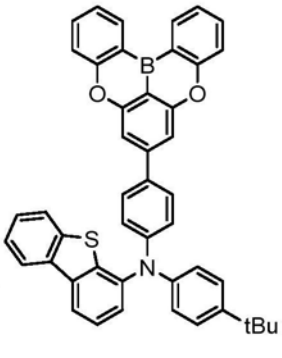
(1-2319)



(1-2320)



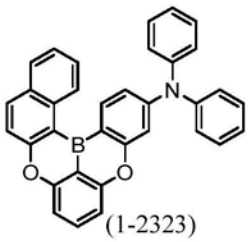
(1-2321)

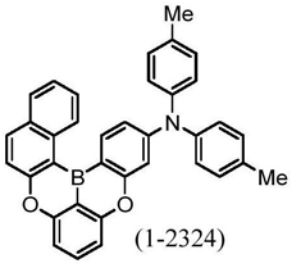


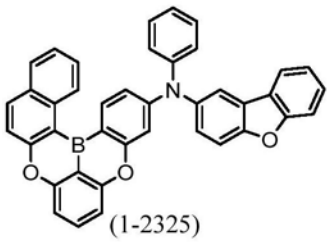
(1-2322)

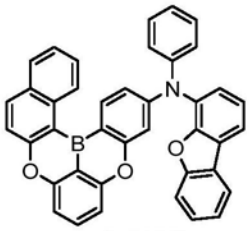
[0318] [化101]

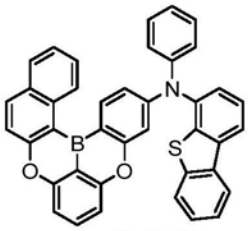
[0319]

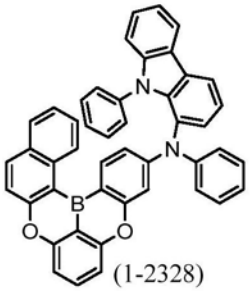

(1-2323)

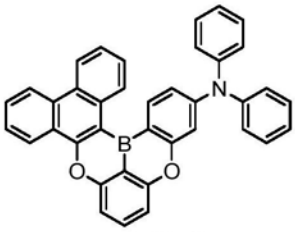

(1-2324)

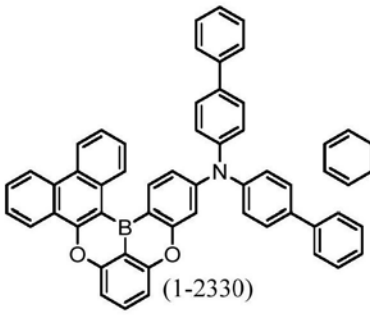

(1-2325)

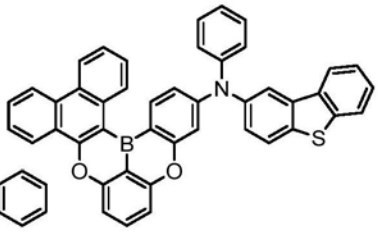

(1-2326)

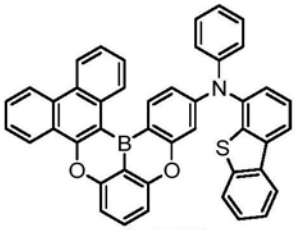

(1-2327)

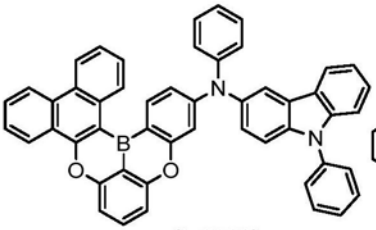

(1-2328)

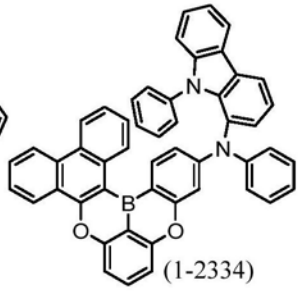

(1-2329)

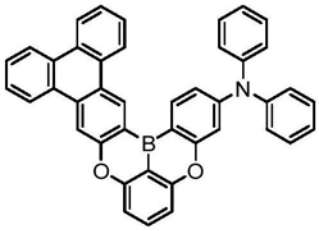

(1-2330)

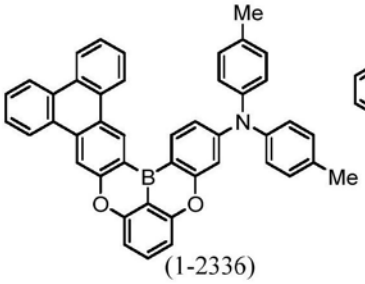

(1-2331)

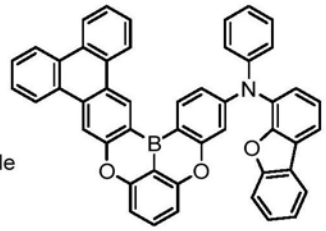

(1-2332)


(1-2333)


(1-2334)

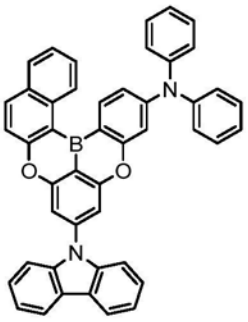

(1-2335)


(1-2336)

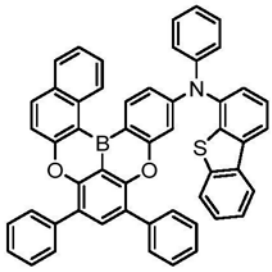

(1-2337)

[0320] [化102]

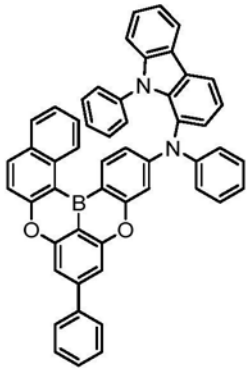
[0321]



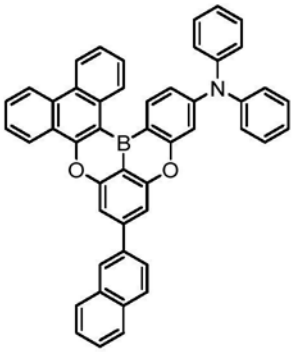
(1-2338)



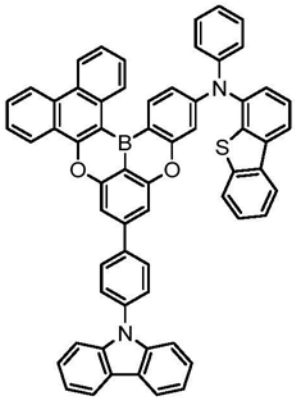
(1-2339)



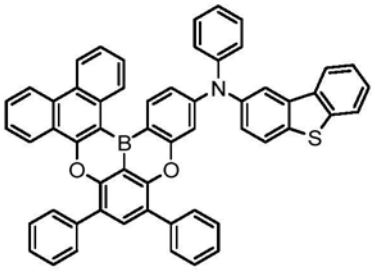
(1-2340)



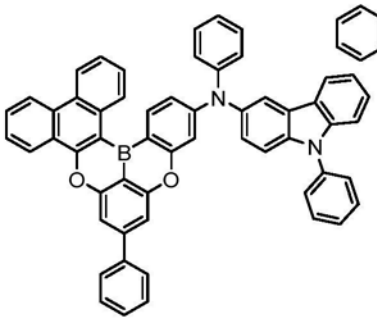
(1-2341)



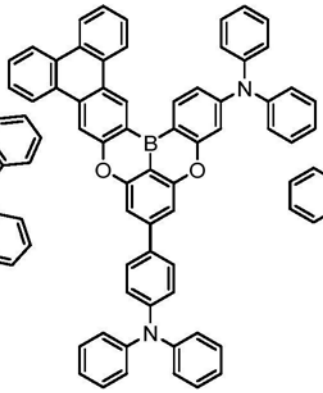
(1-2342)



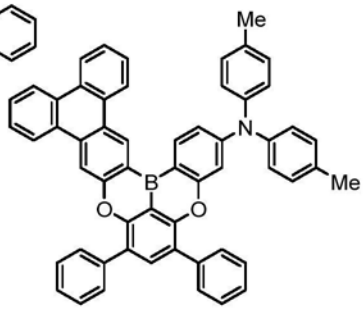
(1-2343)



(1-2344)



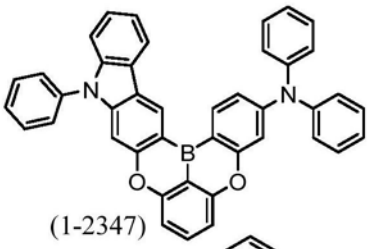
(1-2345)



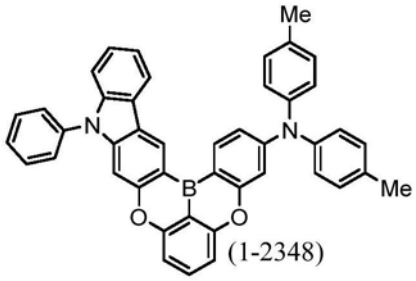
(1-2346)

[0322] [化103]

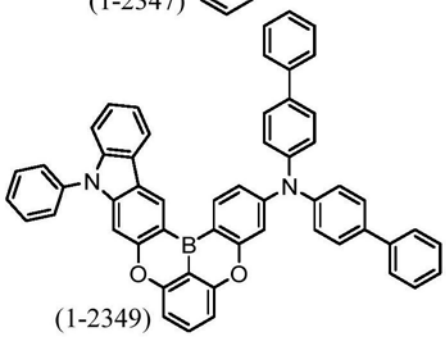
[0323]



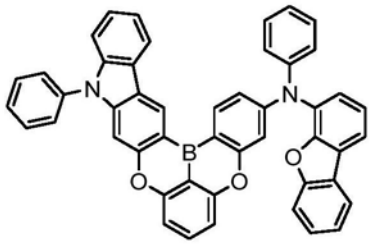
(1-2347)



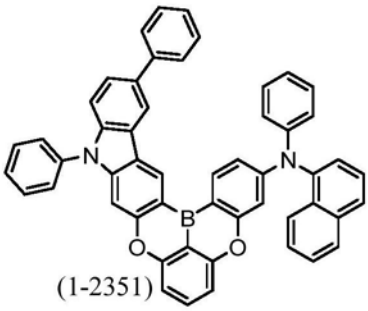
(1-2348)



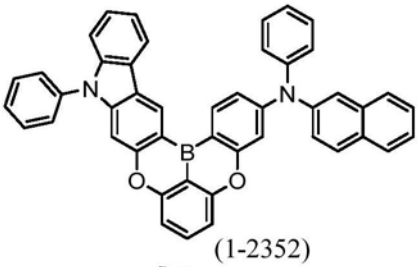
(1-2349)



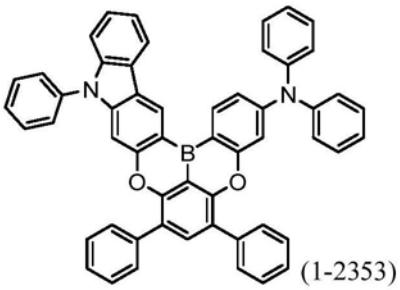
(1-2350)



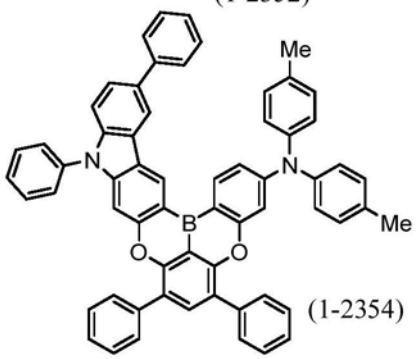
(1-2351)



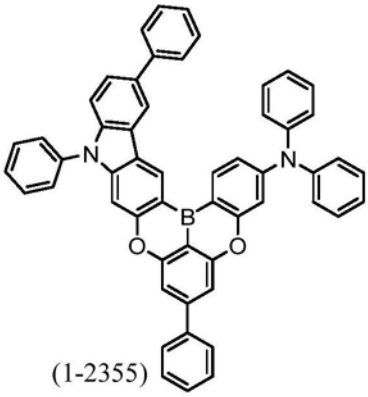
(1-2352)



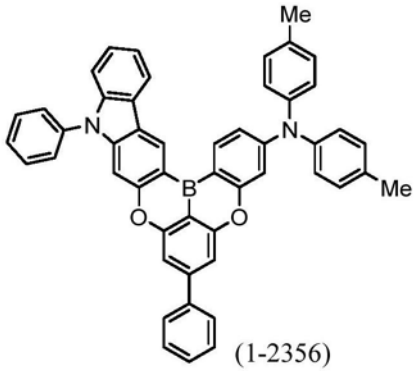
(1-2353)



(1-2354)

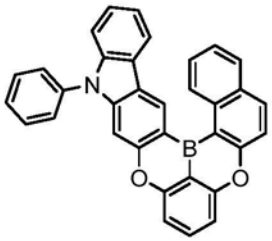


(1-2355)

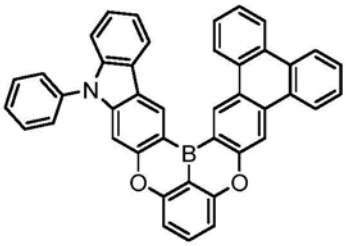


(1-2356)

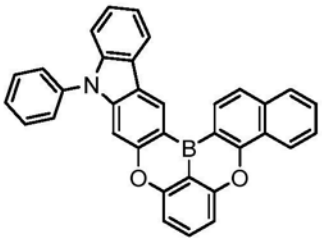
[0324] [化104]



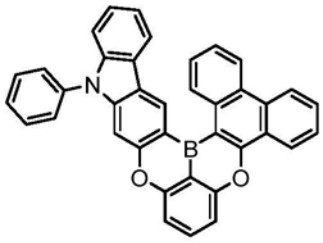
(1-2357)



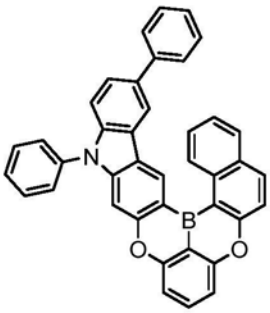
(1-2358)



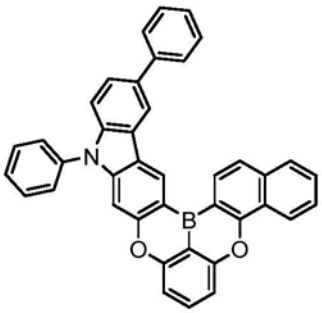
(1-2359)



(1-2360)

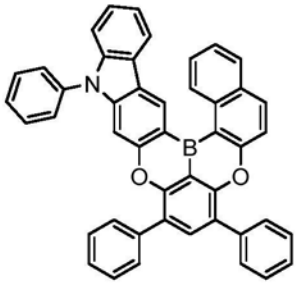


(1-2361)

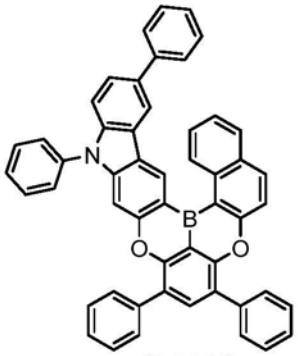


(1-2362)

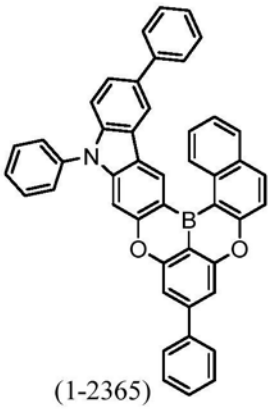
[0325]



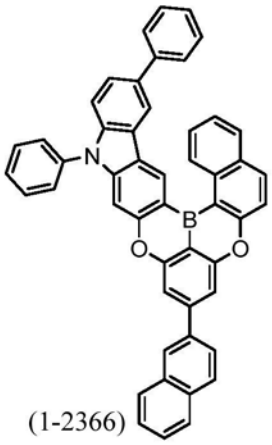
(1-2363)



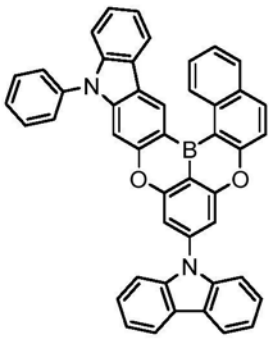
(1-2364)



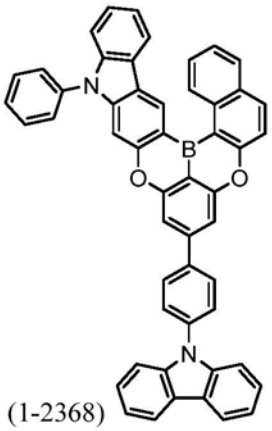
(1-2365)



(1-2366)

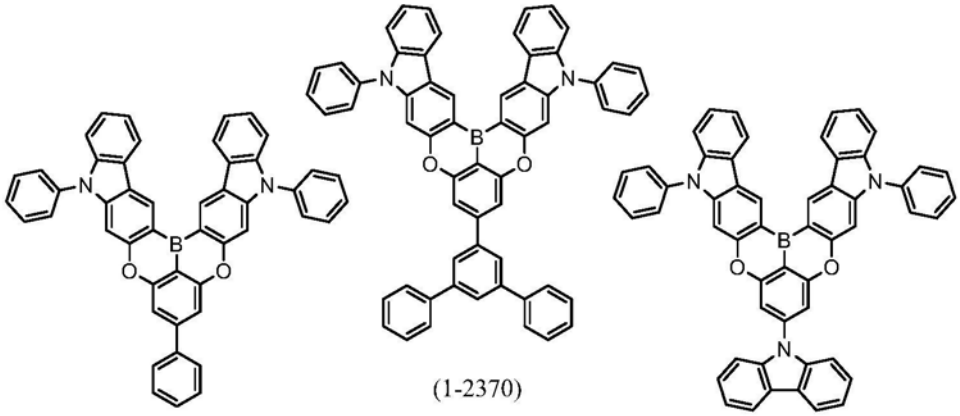


(1-2367)



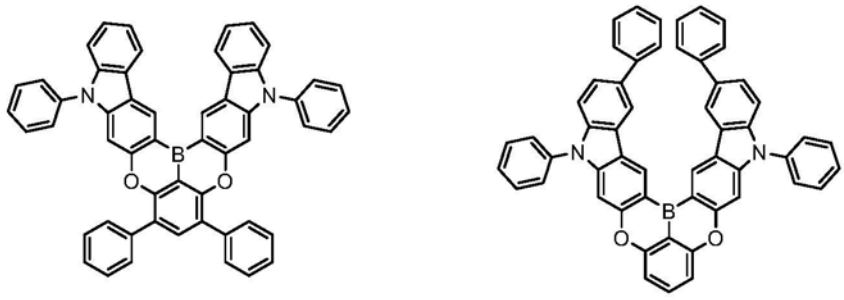
(1-2368)

[0326] [化105]

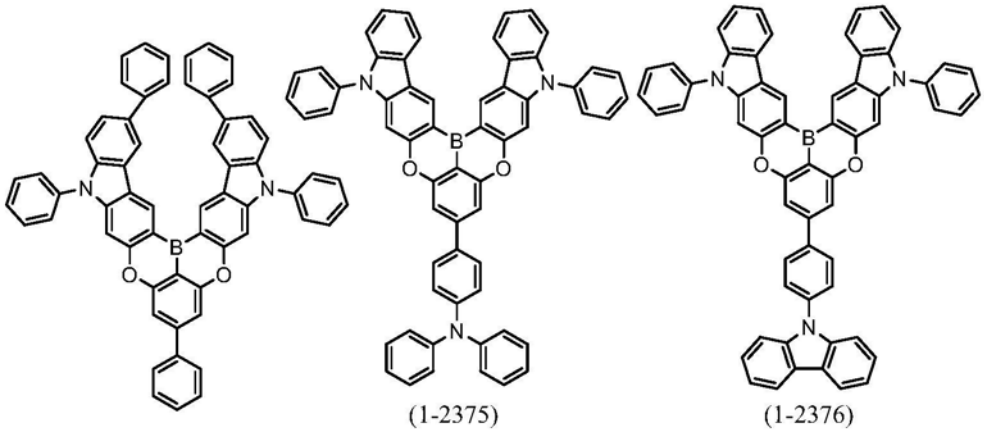


(1-2369) (1-2370) (1-2371)

[0327]



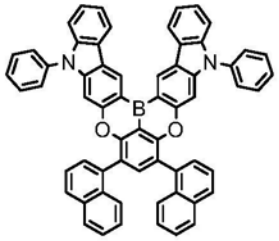
(1-2372) (1-2373)



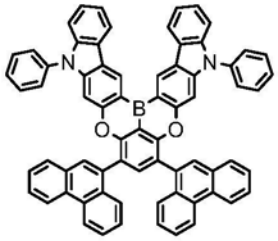
(1-2374) (1-2375) (1-2376)

[0328] [化106]

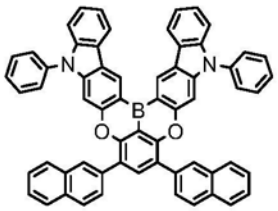
[0329]



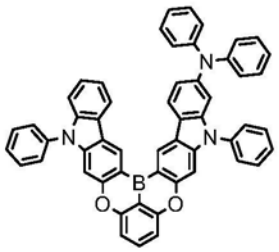
(1-2377)



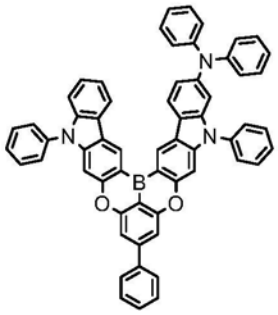
(1-2378)



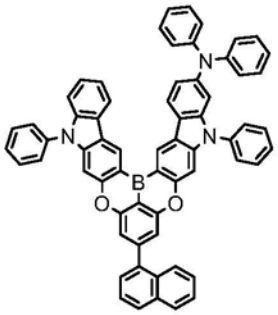
(1-2379)



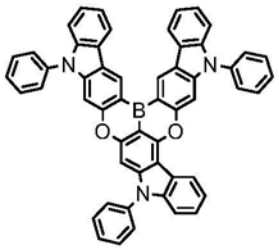
(1-2380)



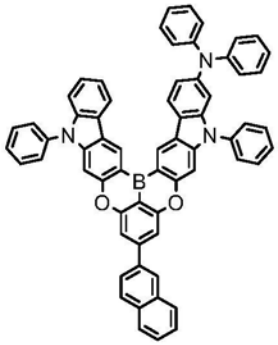
(1-2381)



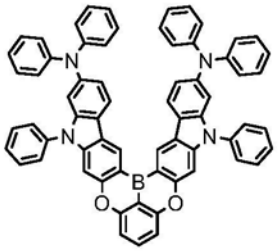
(1-2382)



(1-2383)

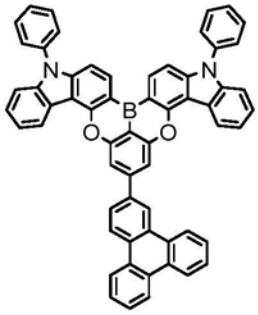


(1-2384)

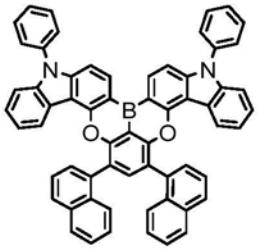


(1-2385)

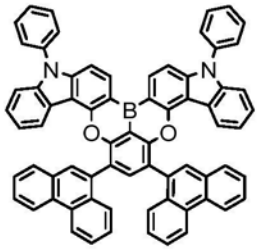
[0330] [化107]



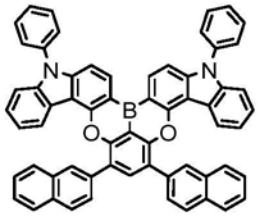
(1-2386)



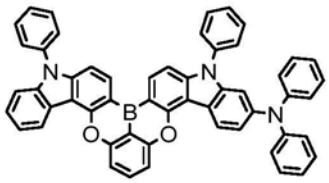
(1-2387)



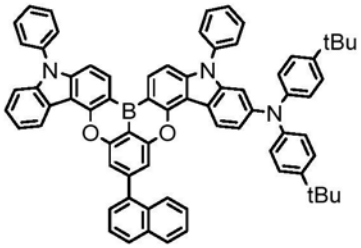
(1-2388)



(1-2389)

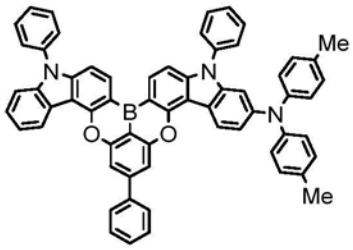


(1-2390)

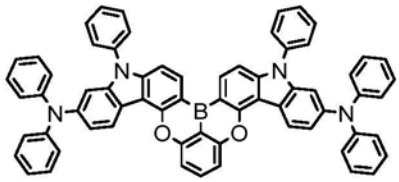


(1-2391)

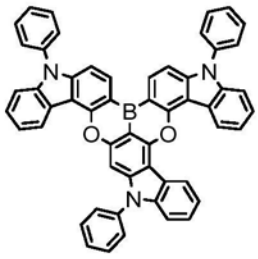
[0331]



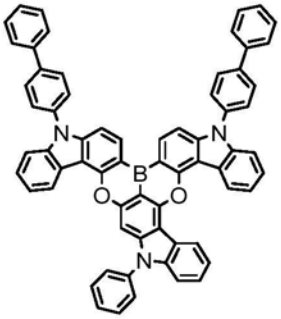
(1-2392)



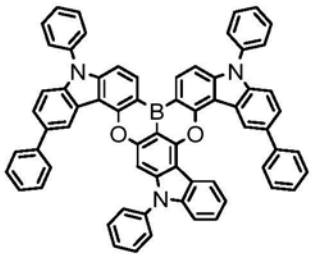
(1-2393)



(1-2394)

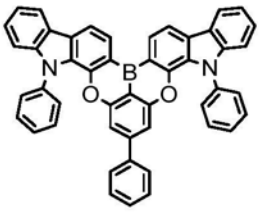


(1-2395)

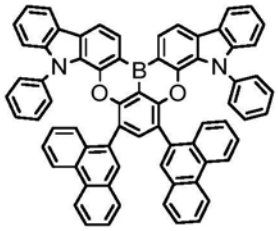


(1-2396)

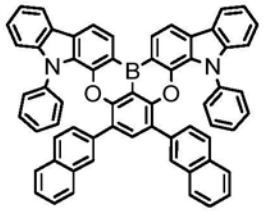
[0332] [化108]



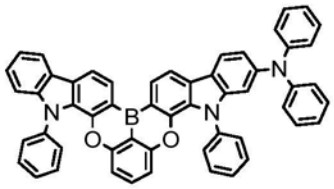
(1-2397)



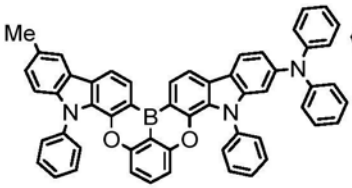
(1-2398)



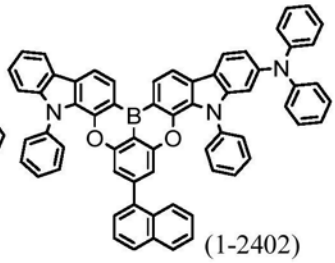
(1-2399)



(1-2400)

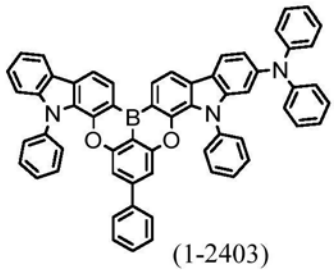


(1-2401)

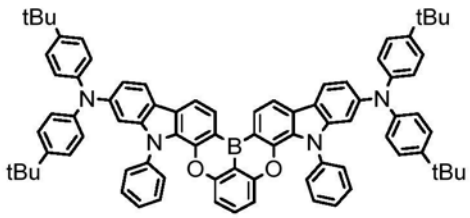


(1-2402)

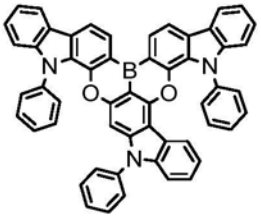
[0333]



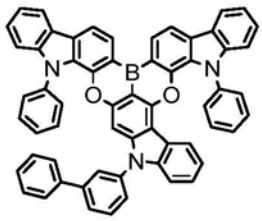
(1-2403)



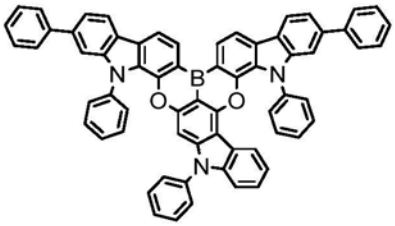
(1-2404)



(1-2405)

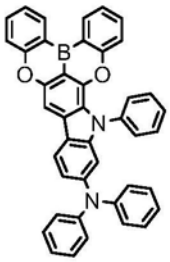


(1-2406)

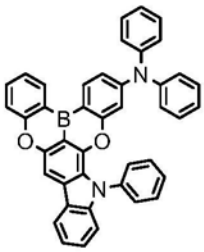


(1-2407)

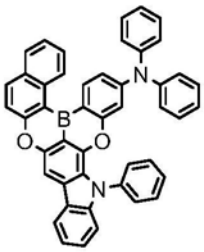
[0334] [化109]



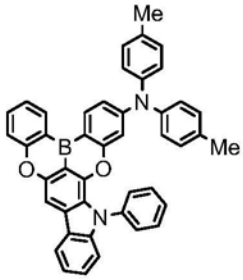
(1-2411)



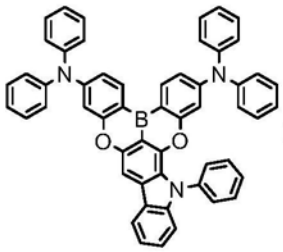
(1-2412)



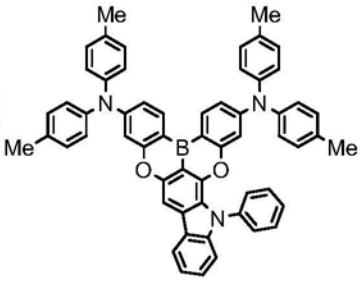
(1-2413)



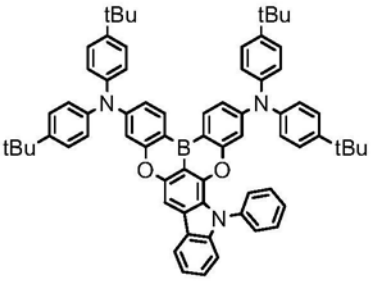
(1-2414)



(1-2415)

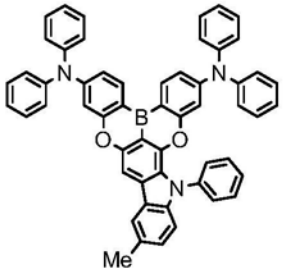


(1-2416)

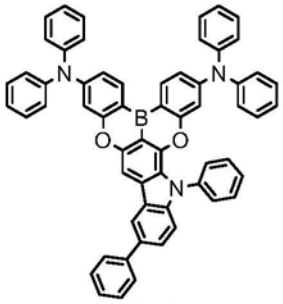


(1-2417)

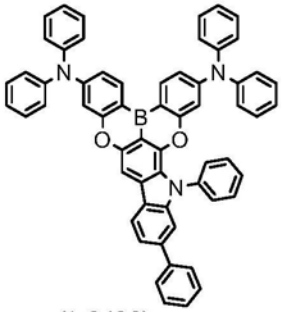
[0335]



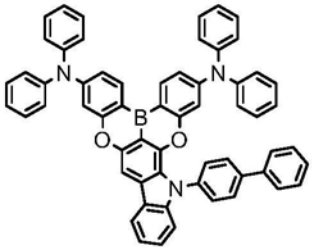
(1-2418)



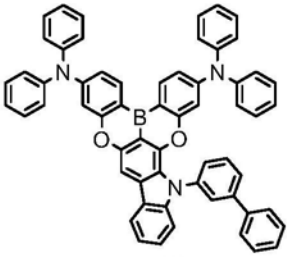
(1-2419)



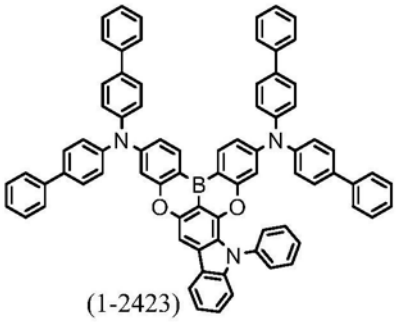
(1-2420)



(1-2421)

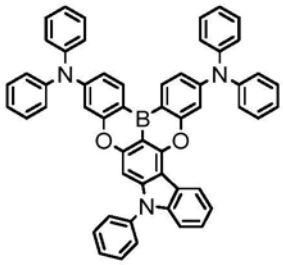


(1-2422)

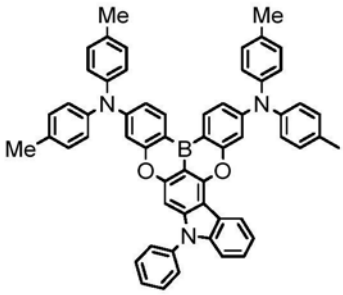


(1-2423)

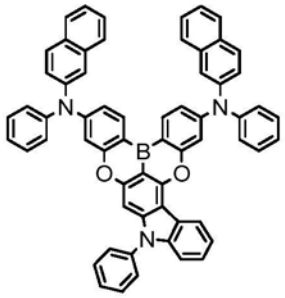
[0336] [化110]



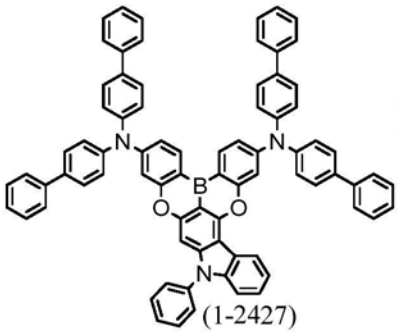
(1-2424)



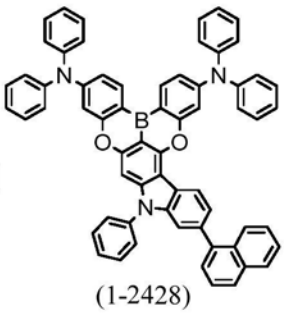
(1-2425)



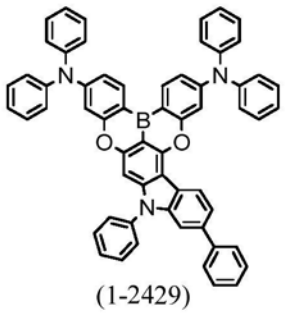
(1-2426)



(1-2427)

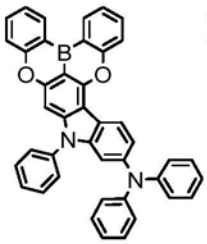


(1-2428)

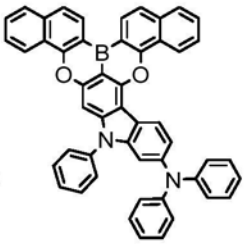


(1-2429)

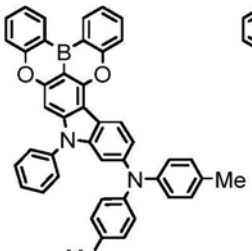
[0337]



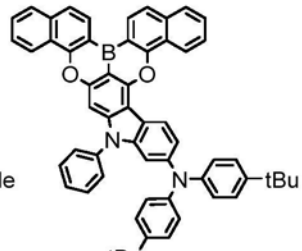
(1-2430)



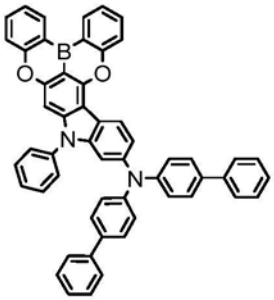
(1-2431)



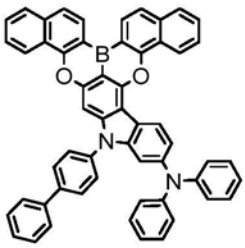
(1-2432)



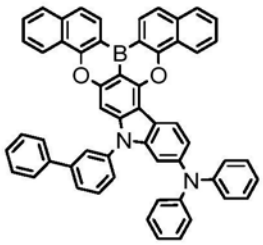
(1-2433)



(1-2434)

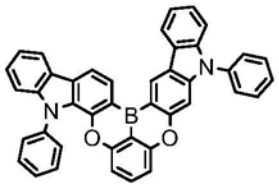


(1-2435)

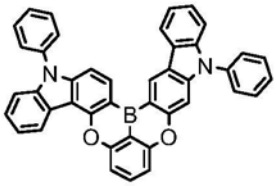


(1-2436)

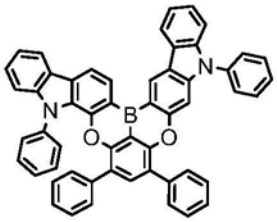
[0338] [化111]



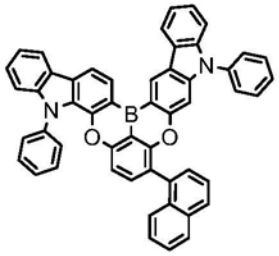
(1-2441)



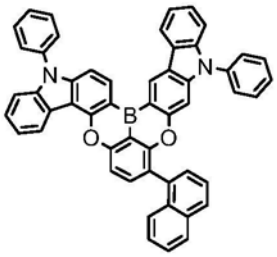
(1-2442)



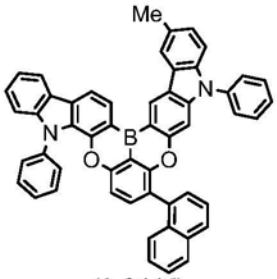
(1-2443)



(1-2444)

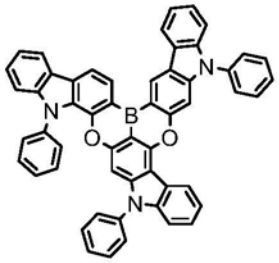


(1-2445)

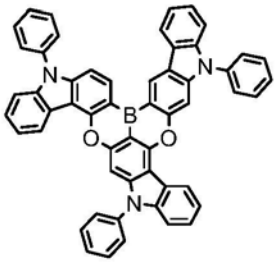


(1-2446)

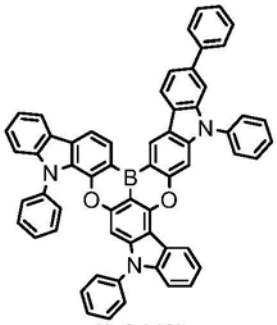
[0339]



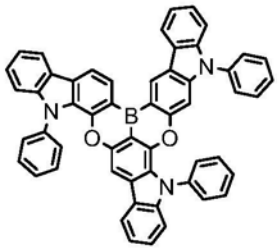
(1-2447)



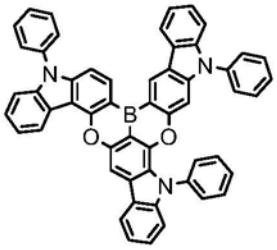
(1-2448)



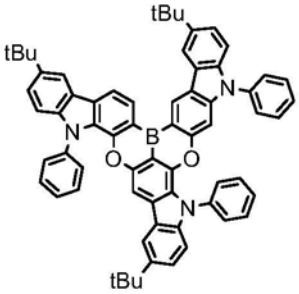
(1-2449)



(1-2450)

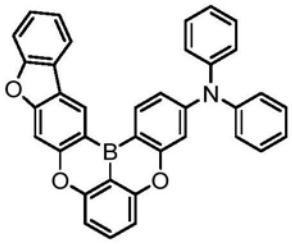


(1-2451)

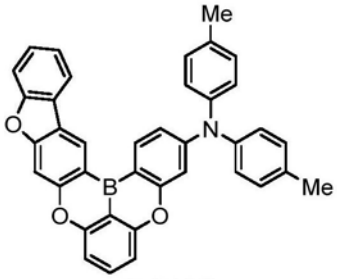


(1-2452)

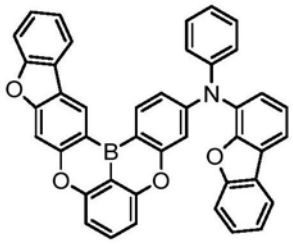
[0340] [化112]



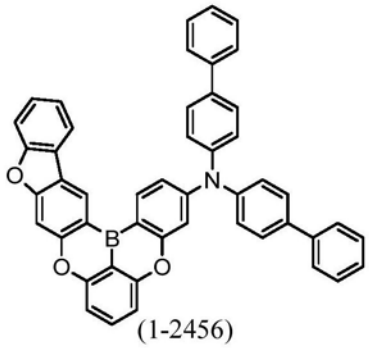
(1-2453)



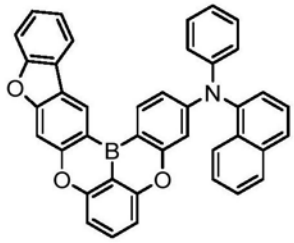
(1-2454)



(1-2455)

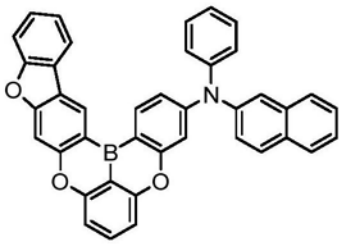


(1-2456)

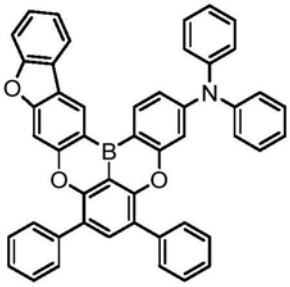


(1-2457)

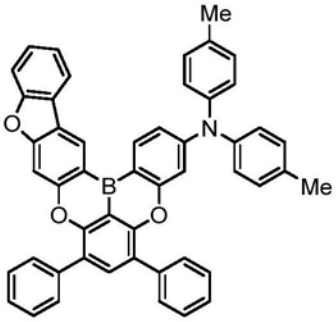
[0341]



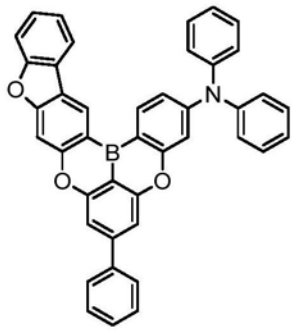
(1-2458)



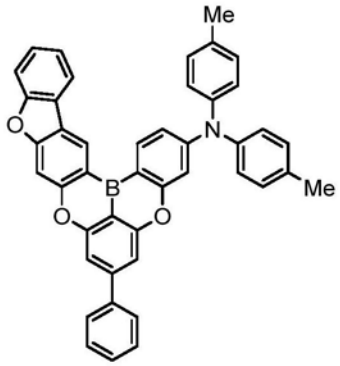
(1-2459)



(1-2460)

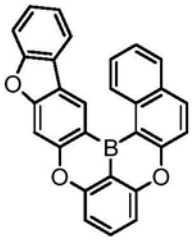


(1-2461)

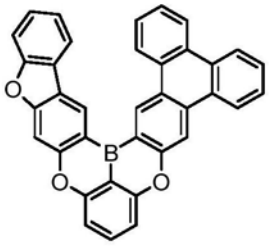


(1-2462)

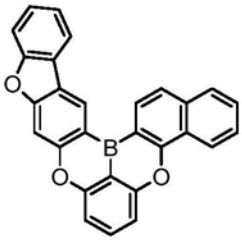
[0342] [化113]



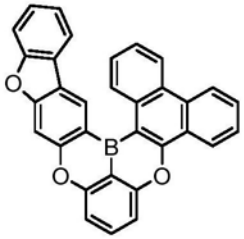
(1-2463)



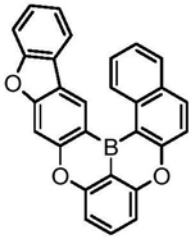
(1-2464)



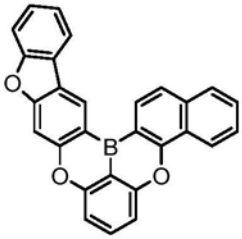
(1-2465)



(1-2466)

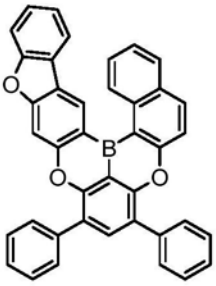


(1-2467)

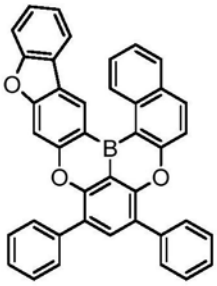


(1-2468)

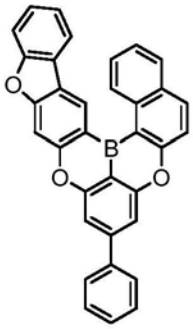
[0343]



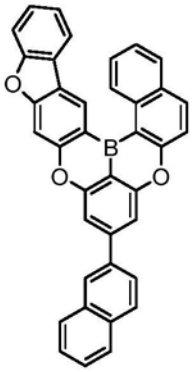
(1-2469)



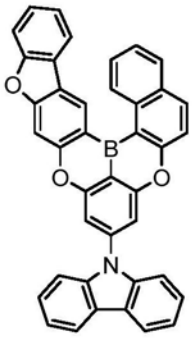
(1-2470)



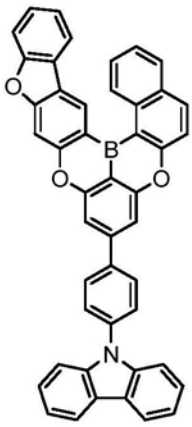
(1-2471)



(1-2472)

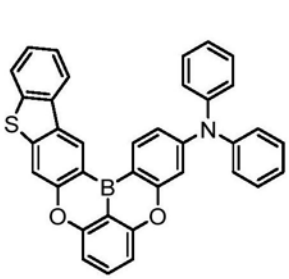


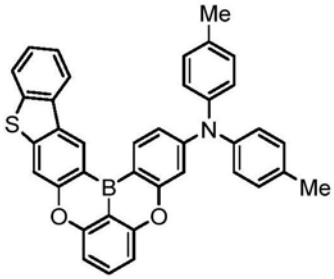
(1-2473)

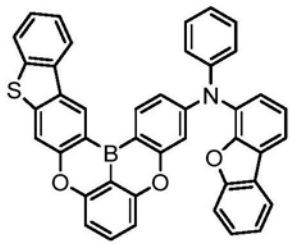


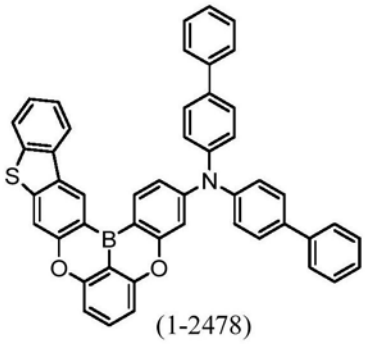
(1-2474)

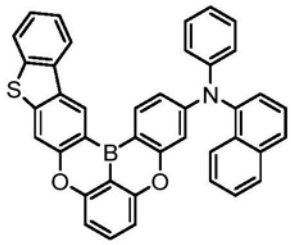
[0344] [化114]


(1-2475)

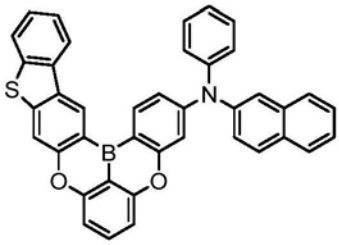

(1-2476)

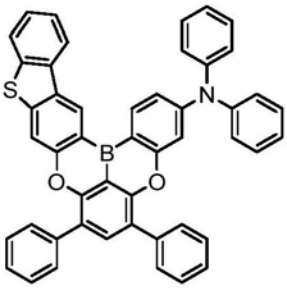

(1-2477)

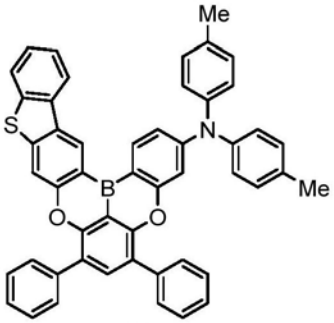

(1-2478)

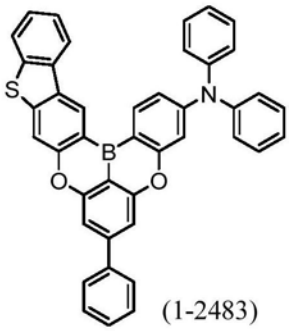

(1-2479)

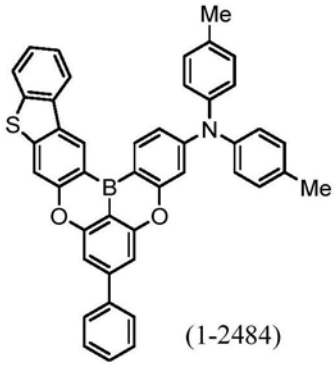
[0345]


(1-2480)

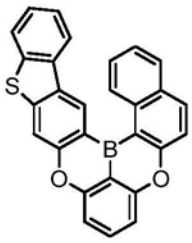

(1-2481)


(1-2482)

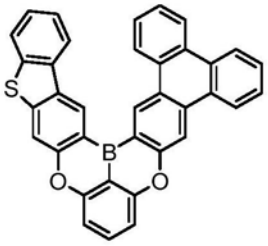

(1-2483)


(1-2484)

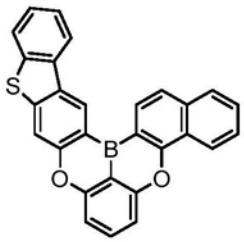
[0346] [化115]



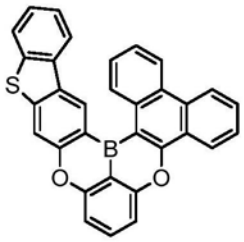
(1-2485)



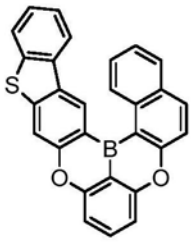
(1-2486)



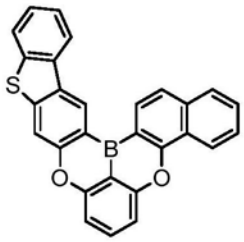
(1-2487)



(1-2488)

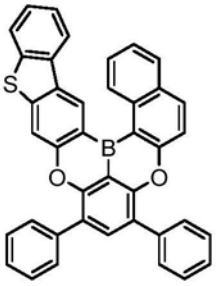


(1-2489)

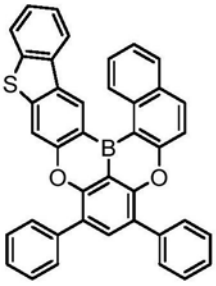


(1-2490)

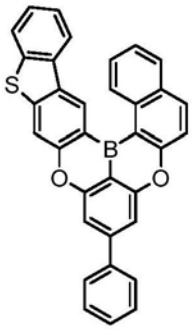
[0347]



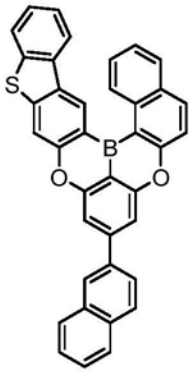
(1-2491)



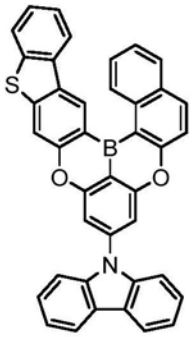
(1-2492)



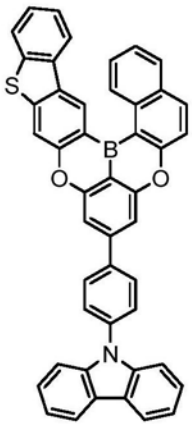
(1-2493)



(1-2494)

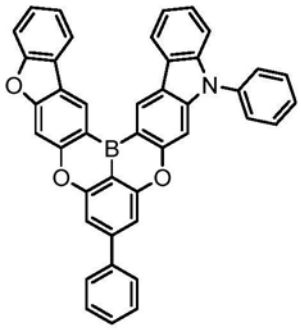


(1-2495)

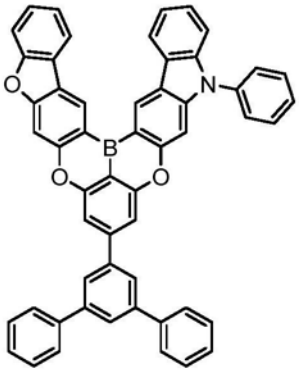


(1-2496)

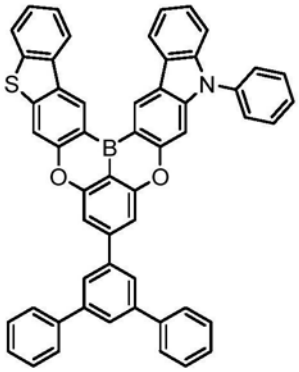
[0348] [化116]



(1-2497)

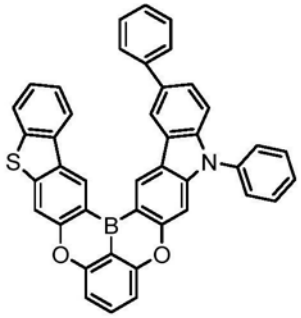


(1-2498)

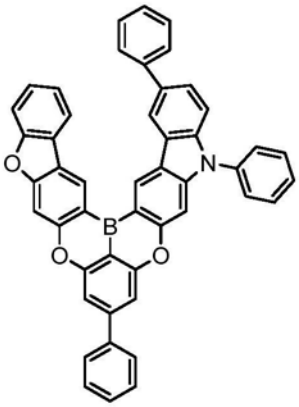


(1-2499)

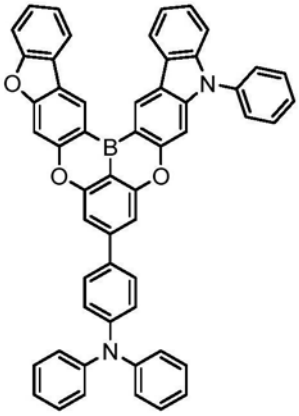
[0349]



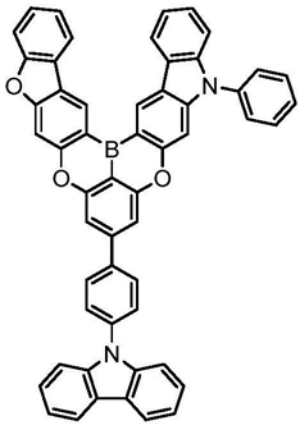
(1-2500)



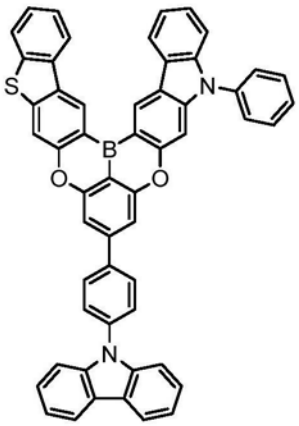
(1-2501)



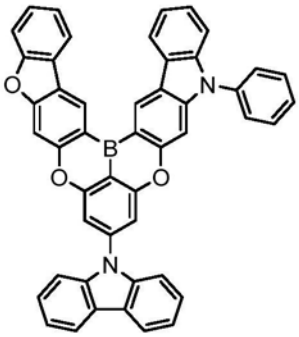
(1-2502)



(1-2503)

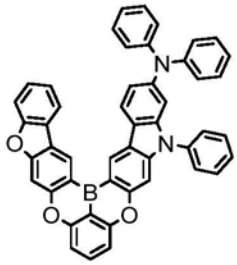


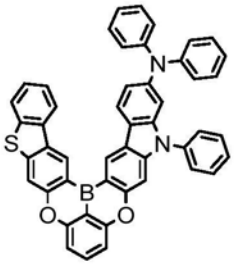
(1-2504)

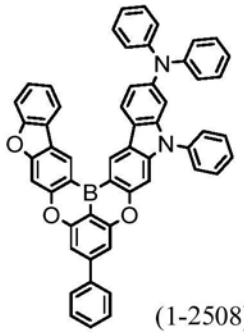


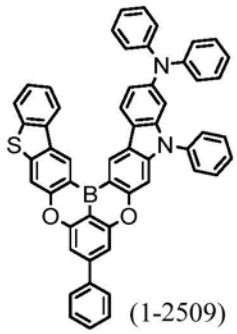
(1-2505)

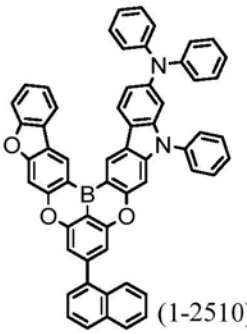
[0350] [化117]

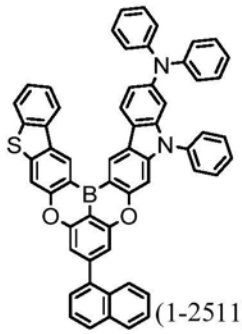

(1-2506)


(1-2507)

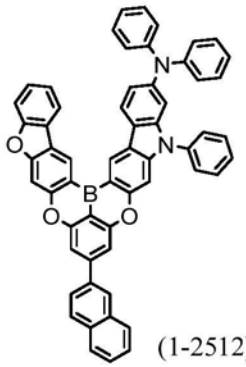

(1-2508)

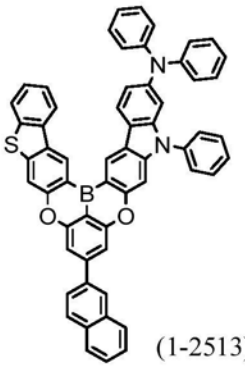

(1-2509)

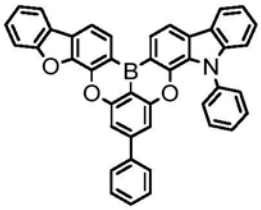

(1-2510)

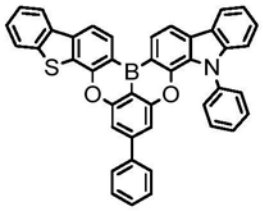

(1-2511)

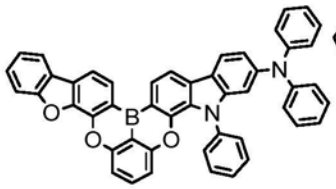
[0351]

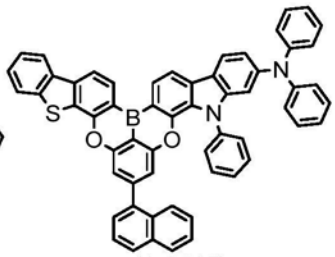

(1-2512)


(1-2513)

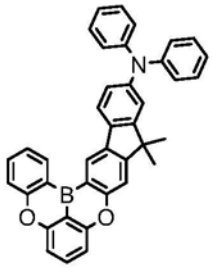

(1-2514)


(1-2515)

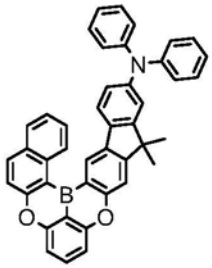

(1-2516)


(1-2517)

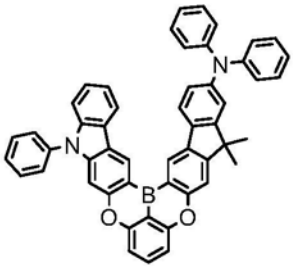
[0352] [化118]



(1-2521)

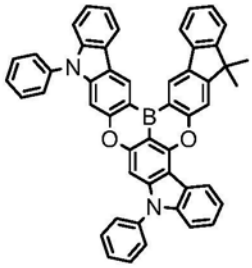


(1-2522)

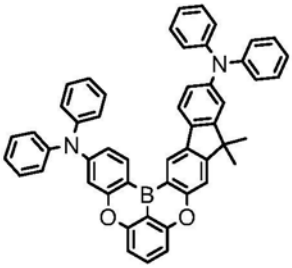


(1-2523)

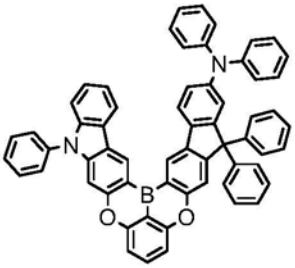
[0353]



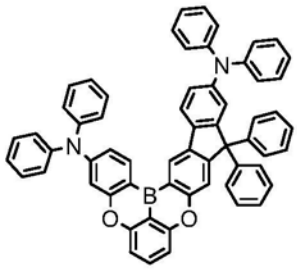
(1-2524)



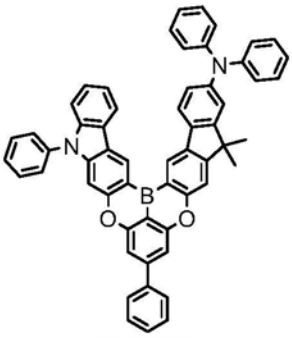
(1-2525)



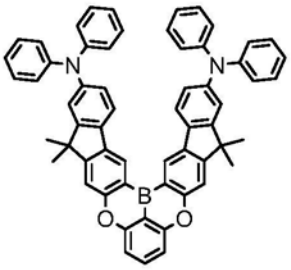
(1-2526)



(1-2527)

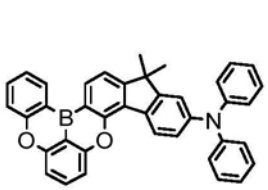


(1-2528)

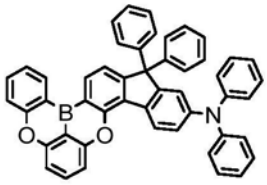


(1-2529)

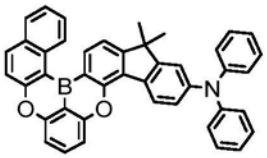
[0354] [化119]



(1-2530)

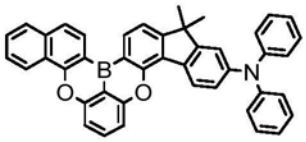


(1-2531)

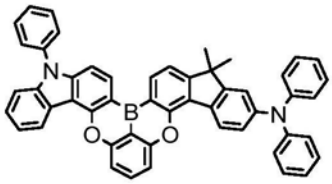


(1-2532)

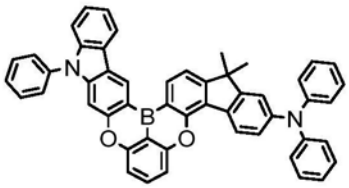
[0355]



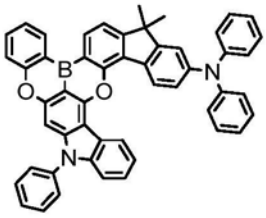
(1-2533)



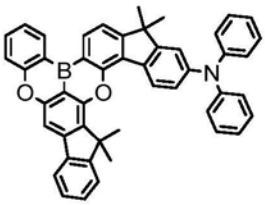
(1-2534)



(1-2535)

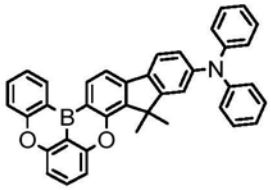


(1-2536)

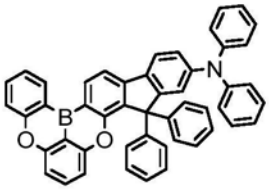


(1-2537)

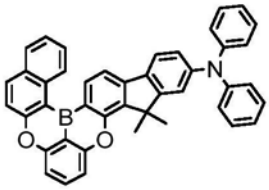
[0356] [化120]



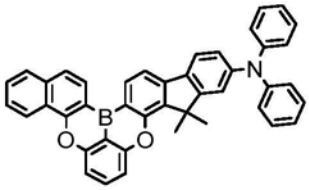
(1-2538)



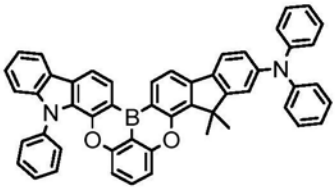
(1-2539)



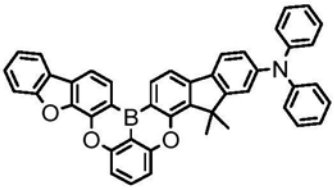
(1-2540)



(1-2541)

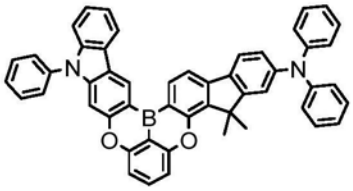


(1-2542)

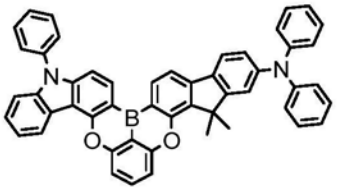


(1-2543)

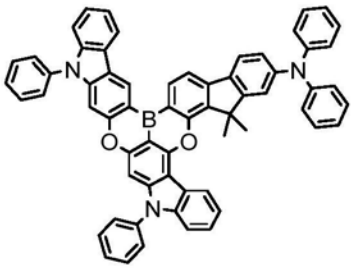
[0357]



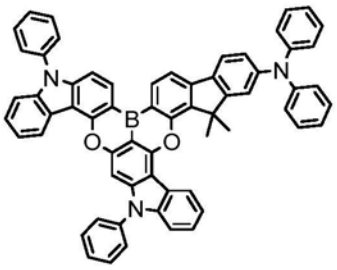
(1-2544)



(1-2545)

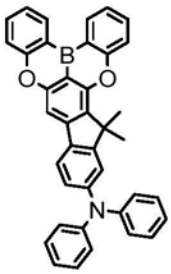


(1-2546)

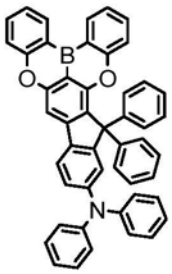


(1-2547)

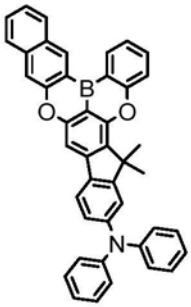
[0358] [化121]



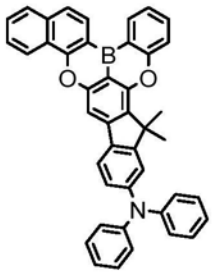
(1-2551)



(1-2552)

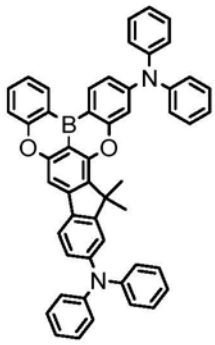


(1-2553)

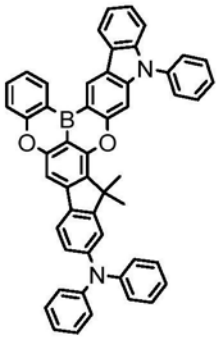


(1-2554)

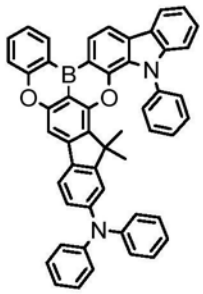
[0359]



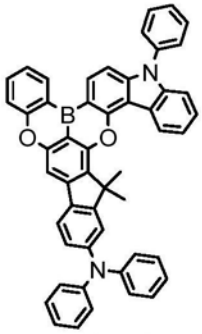
(1-2555)



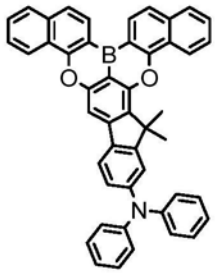
(1-2556)



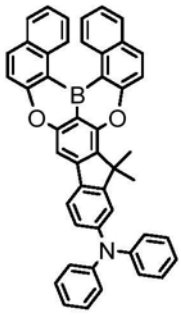
(1-2557)



(1-2558)

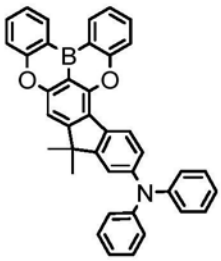


(1-2559)

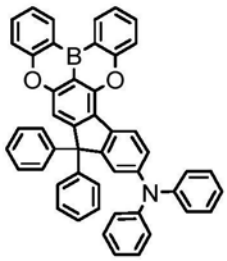


(1-2560)

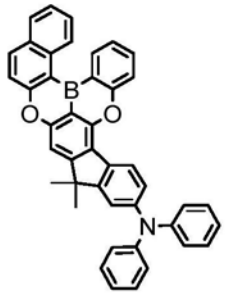
[0360] [化122]



(1-2561)

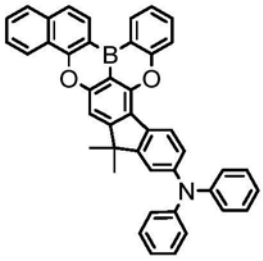


(1-2562)

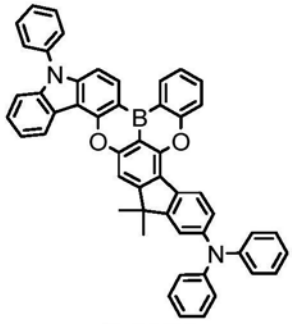


(1-2563)

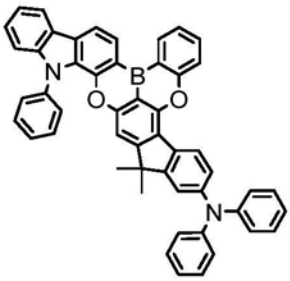
[0361]



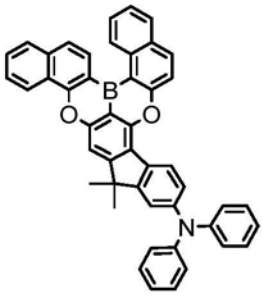
(1-2564)



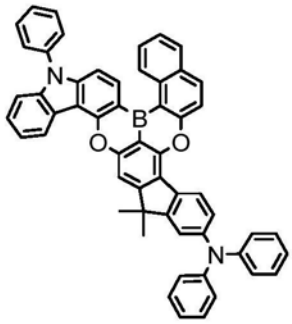
(1-2565)



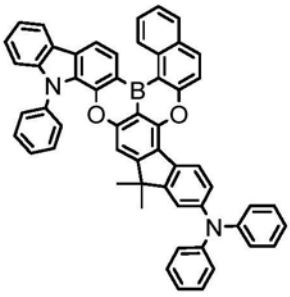
(1-2566)



(1-2567)

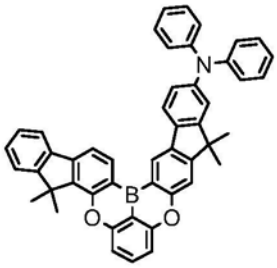


(1-2568)

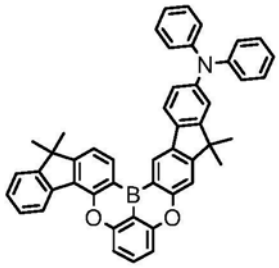


(1-2569)

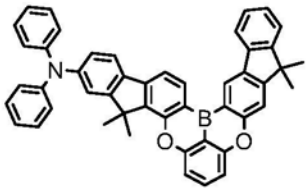
[0362] [化123]



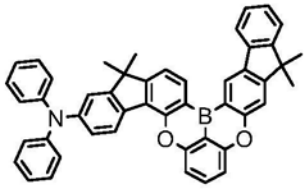
(1-2570)



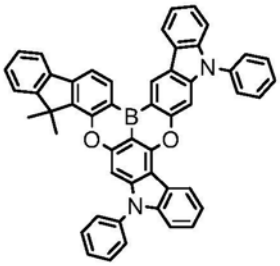
(1-2571)



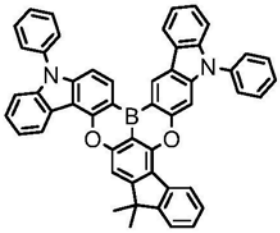
(1-2572)



(1-2573)

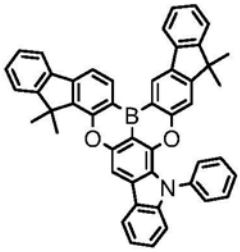


(1-2574)

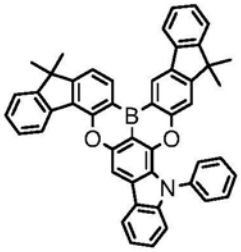


(1-2575)

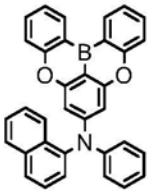
[0363]



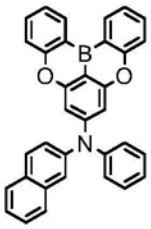
(1-2576)



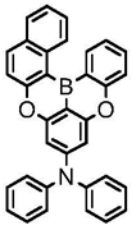
(1-2577)



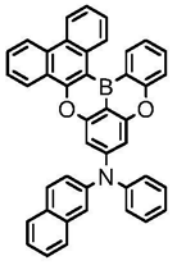
(1-2581)



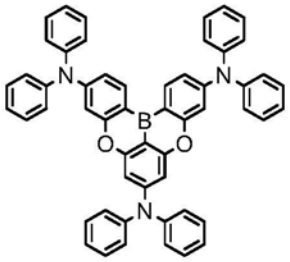
(1-2582)



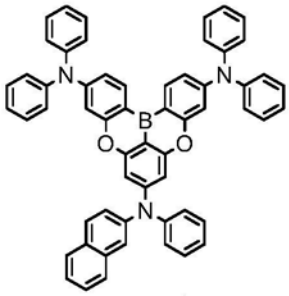
(1-2583)



(1-2584)

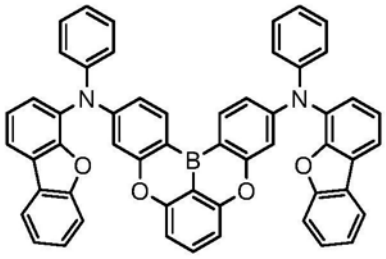


(1-2585)

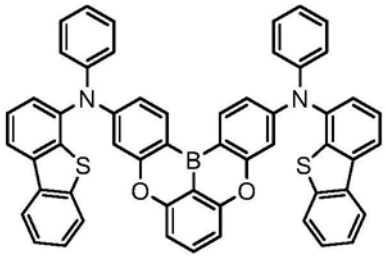


(1-2586)

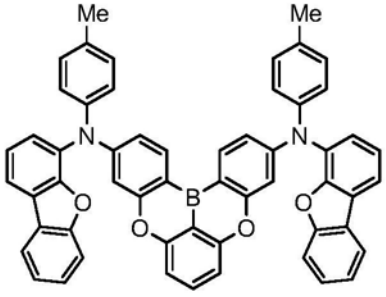
[0364] [化124]



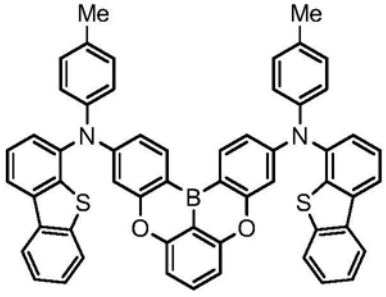
(1-2591)



(1-2592)

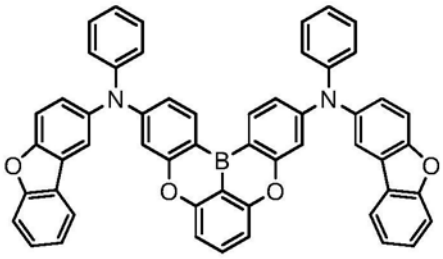


(1-2593)

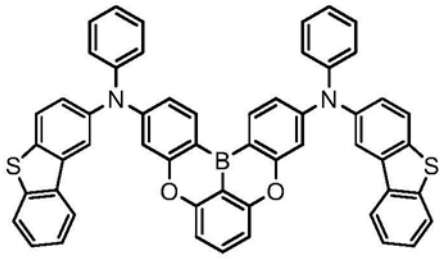


(1-2594)

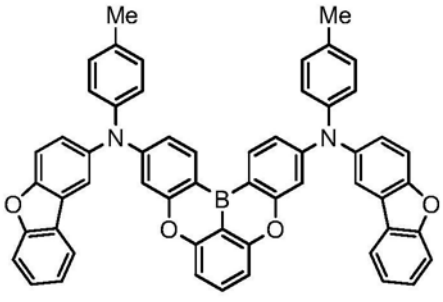
[0365]



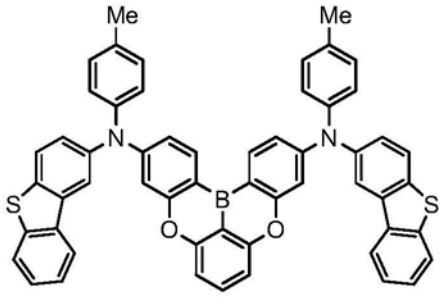
(1-2595)



(1-2596)

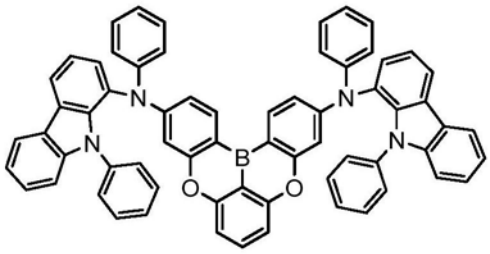


(1-2597)

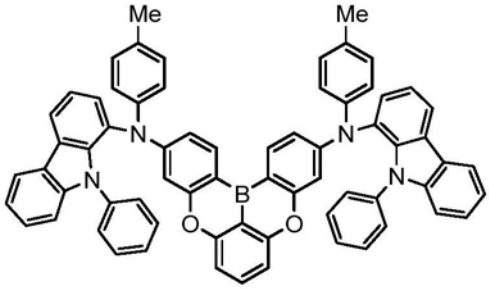


(1-2598)

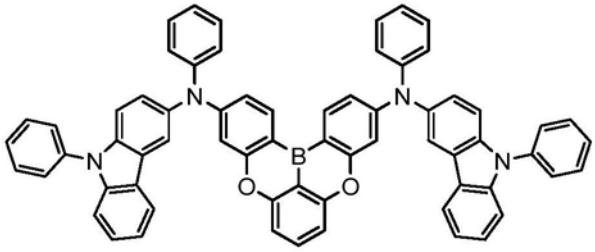
[0366] [化125]



(1-2599)

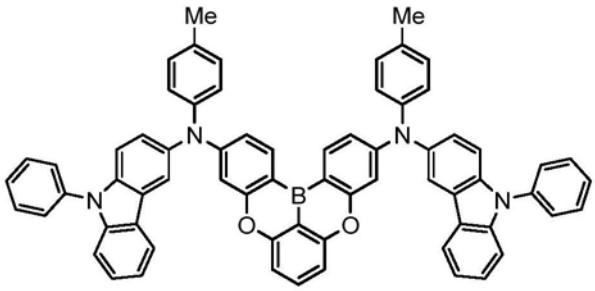


(1-2600)

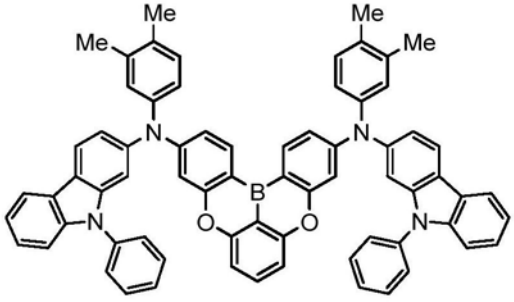


(1-2601)

[0367]

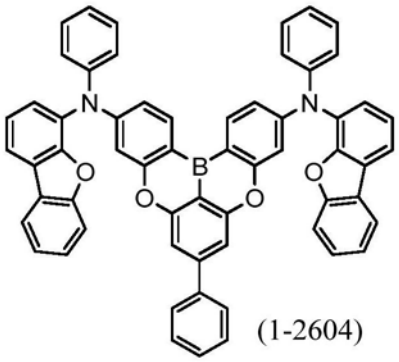


(1-2602)

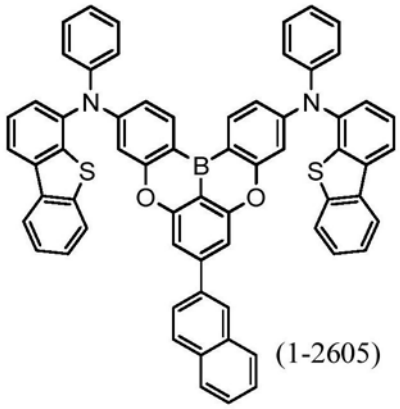


(1-2603)

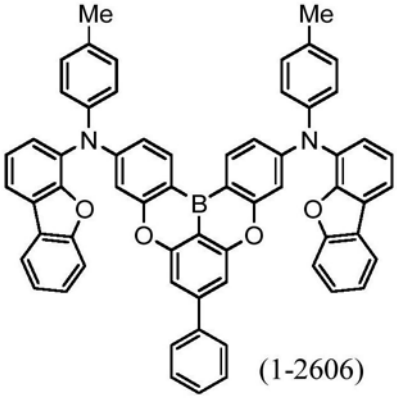
[0368] [化126]



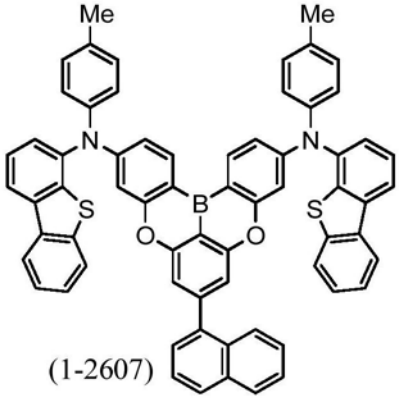
(1-2604)



(1-2605)

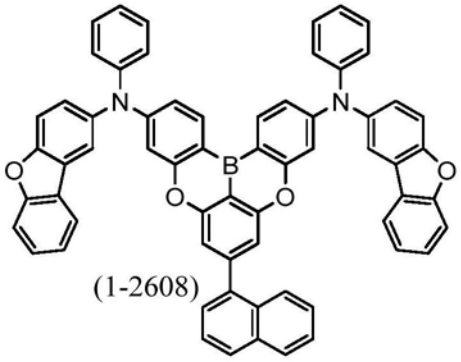


(1-2606)

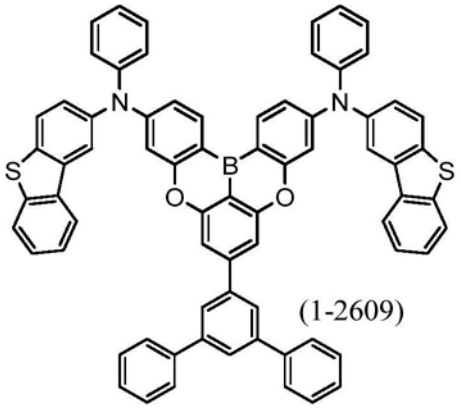


(1-2607)

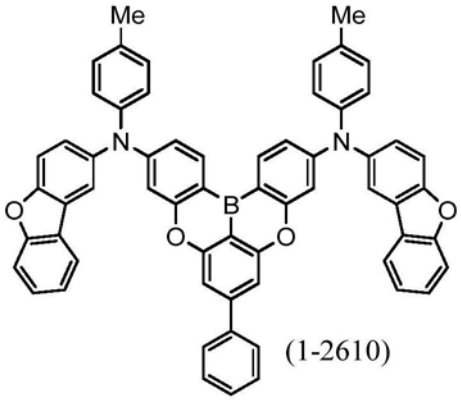
[0369]



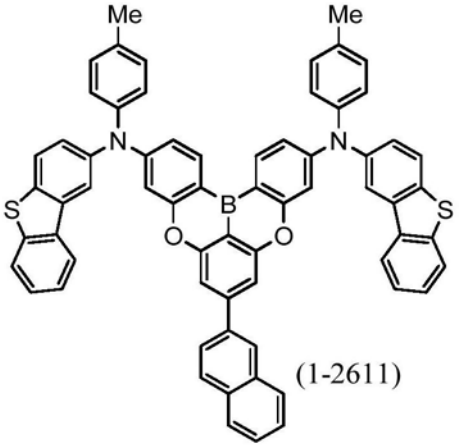
(1-2608)



(1-2609)

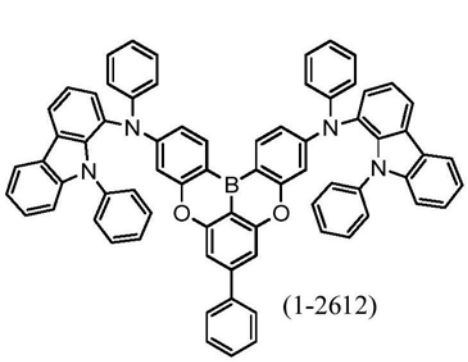


(1-2610)

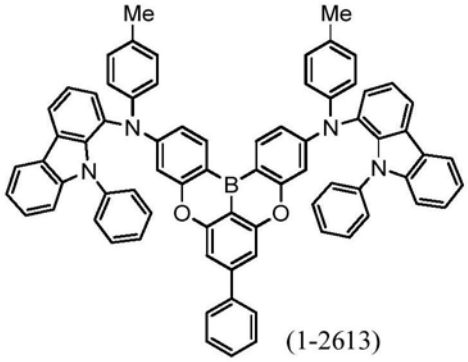


(1-2611)

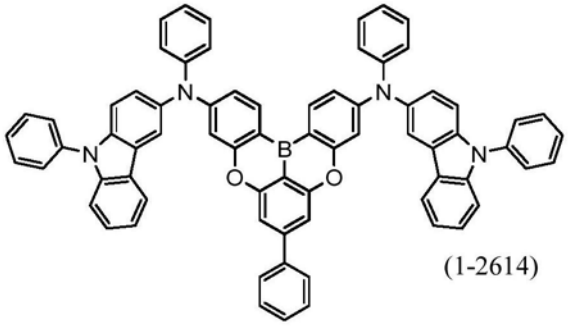
[0370] [化127]



(1-2612)

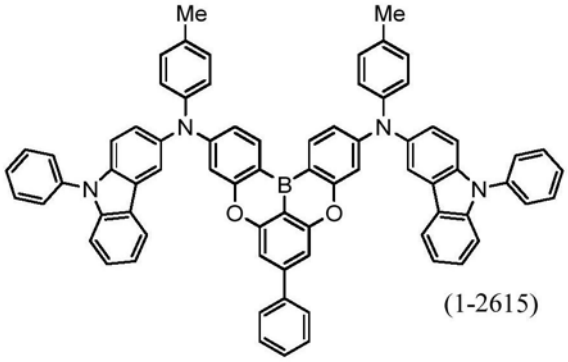


(1-2613)

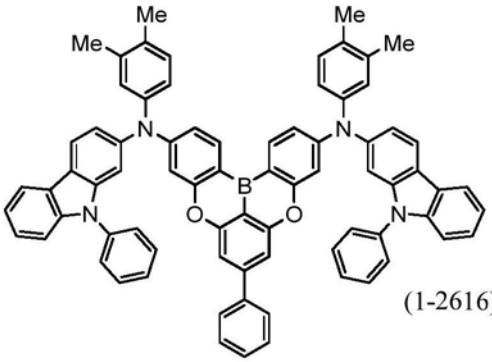


(1-2614)

[0371]

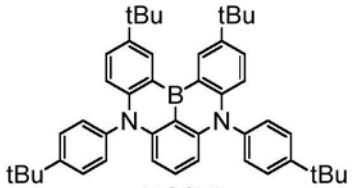


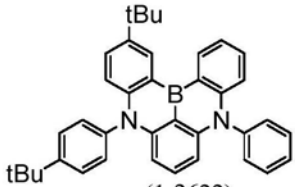
(1-2615)

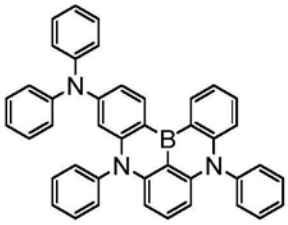


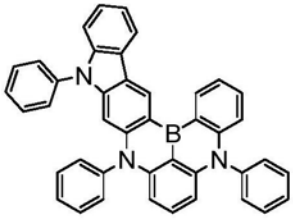
(1-2616)

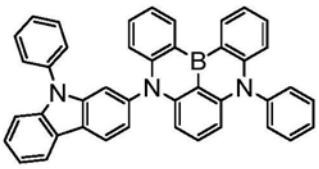
[0372] [化128]


(1-2621)

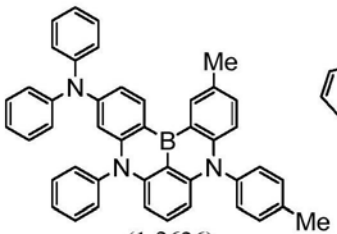

(1-2622)

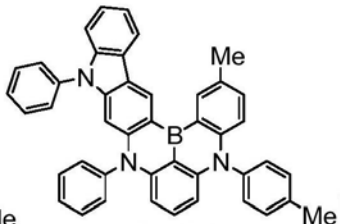

(1-2623)

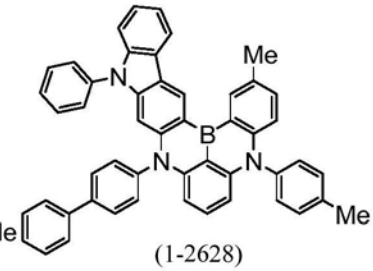

(1-2624)

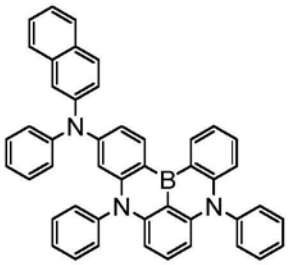

(1-2625)

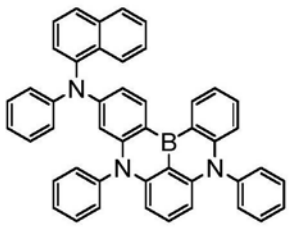
[0373]

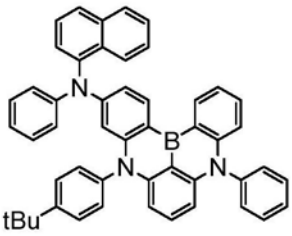

(1-2626)

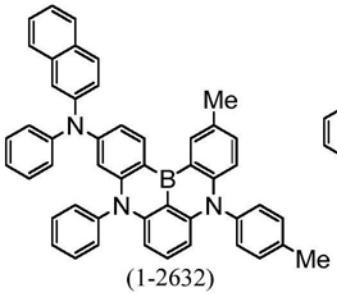

(1-2627)

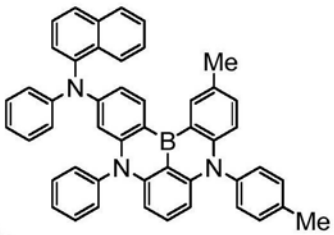

(1-2628)

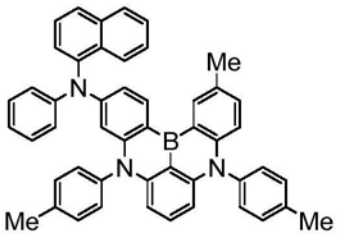

(1-2629)


(1-2630)

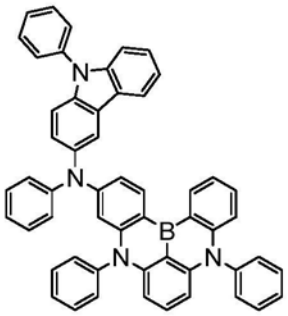

(1-2631)


(1-2632)

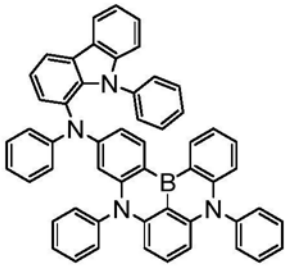

(1-2633)


(1-2634)

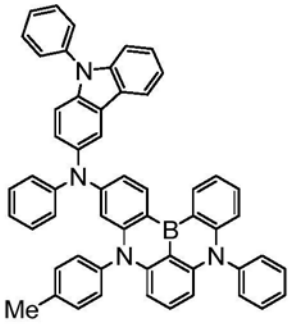
[0374] [化129]



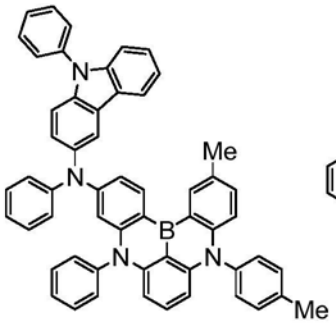
(1-2635)



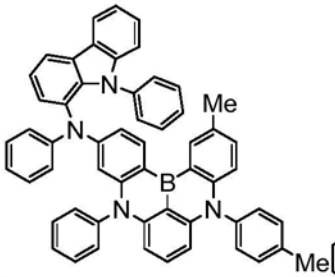
(1-2636)



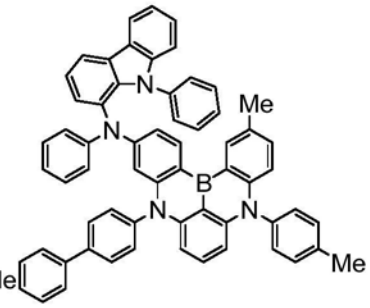
(1-2637)



(1-2638)

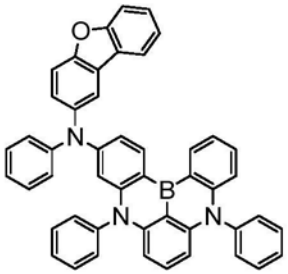


(1-2639)

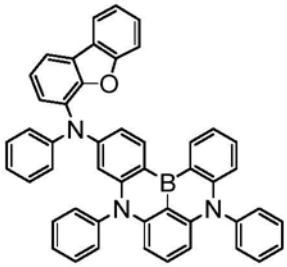


(1-2640)

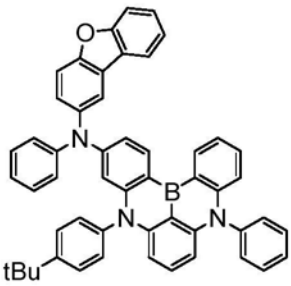
[0375]



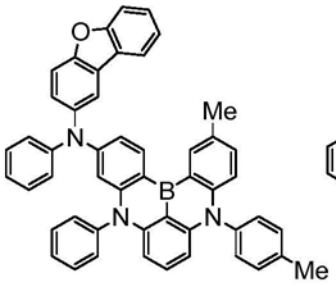
(1-2641)



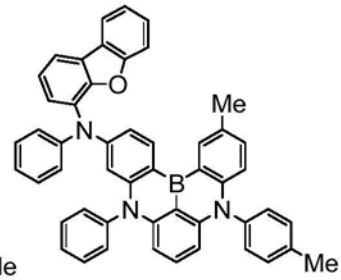
(1-2642)



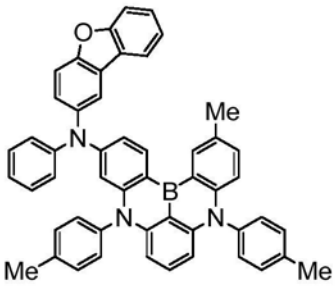
(1-2643)



(1-2644)

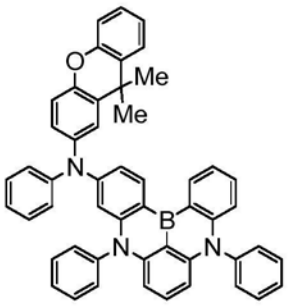


(1-2645)

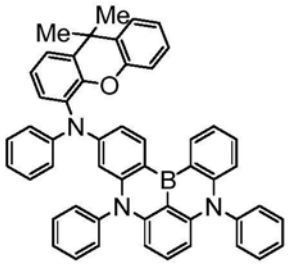


(1-2646)

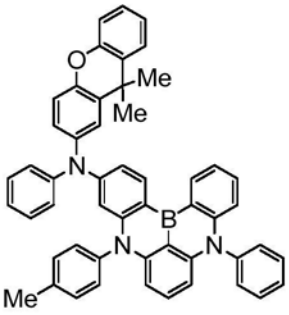
[0376] [化130]



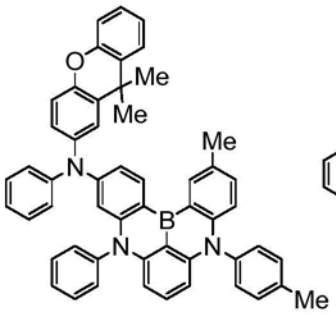
(1-2647)



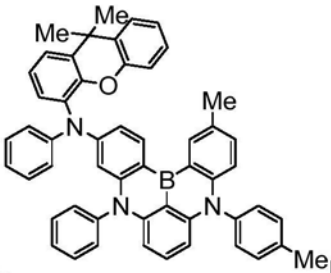
(1-2648)



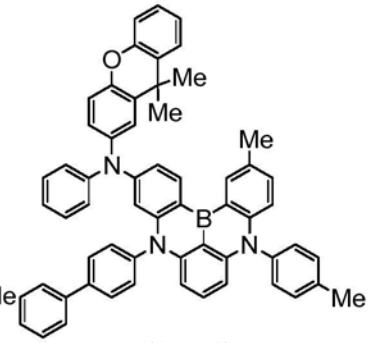
(1-2649)



(1-2650)

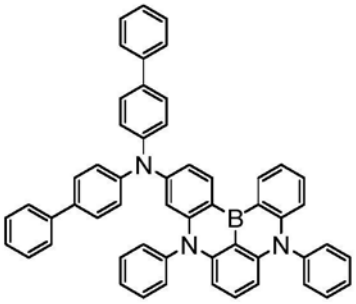


(1-2651)

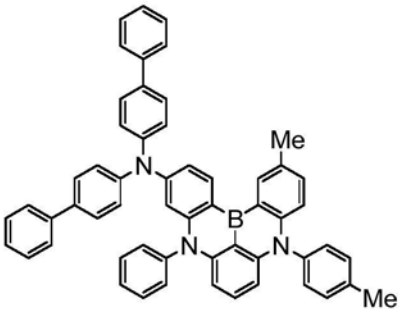


(1-2652)

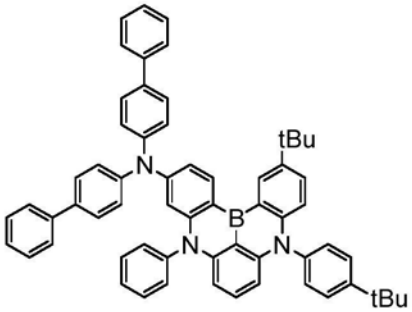
[0377]



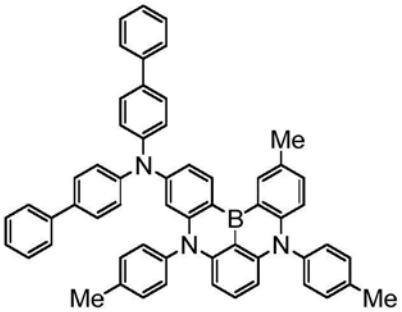
(1-2653)



(1-2654)

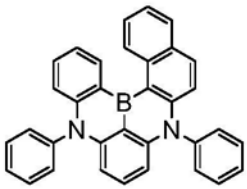


(1-2655)

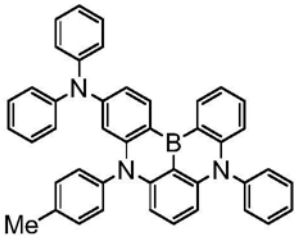


(1-2656)

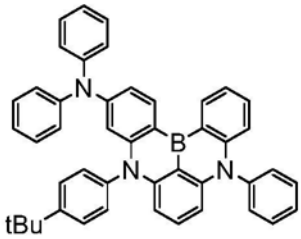
[0378] [化131]



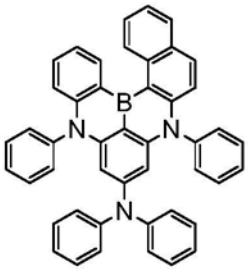
(1-2657)



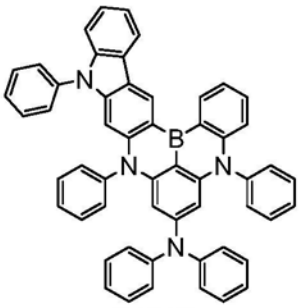
(1-2658)



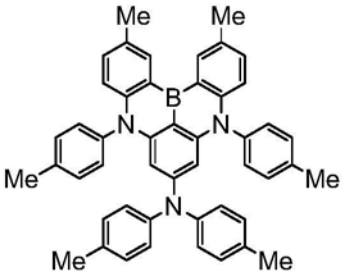
(1-2659)



(1-2660)

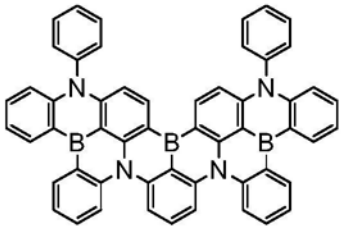


(1-2661)

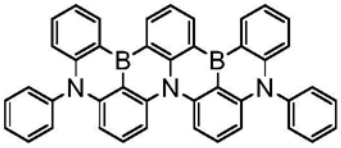


(1-2662)

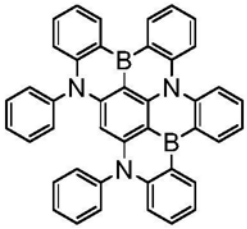
[0379]



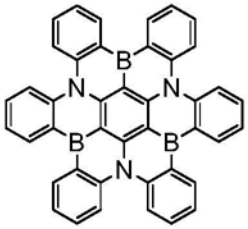
(1-2663)



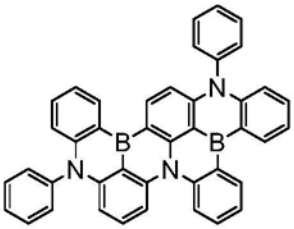
(1-2664)



(1-2665)

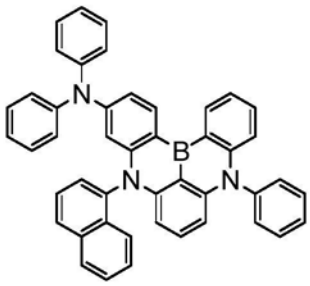


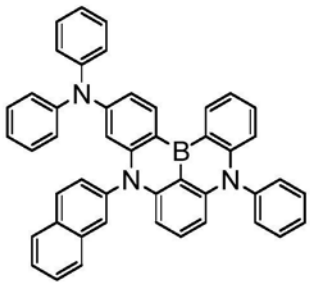
(1-2666)

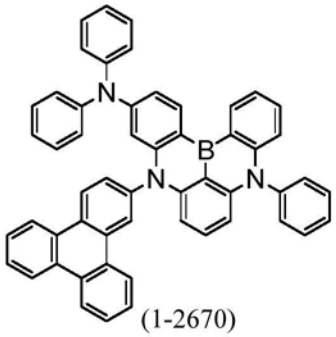


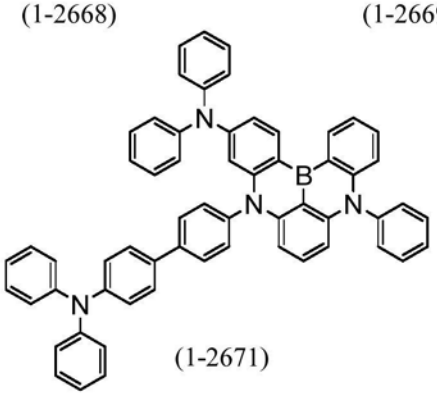
(1-2667)

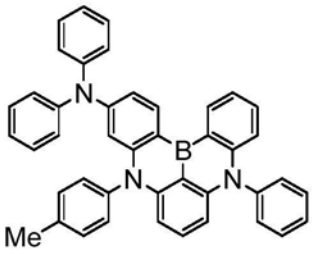
[0380] [化132]


(1-2668)

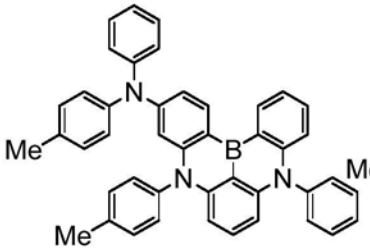

(1-2669)

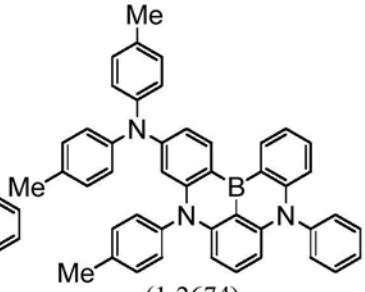

(1-2670)

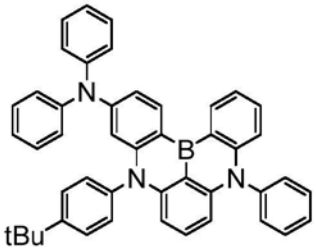

(1-2671)

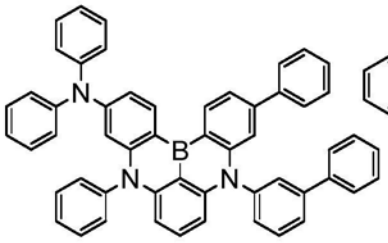

(1-2672)

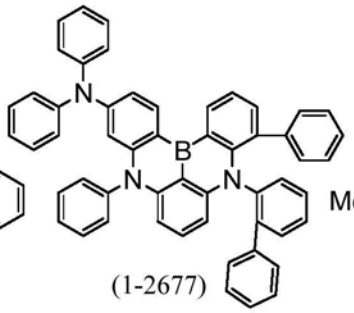
[0381]

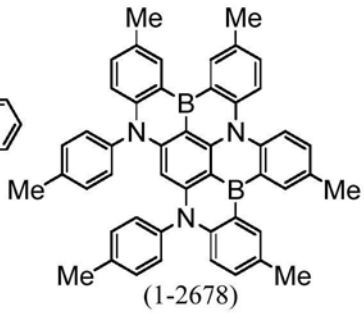

(1-2673)


(1-2674)

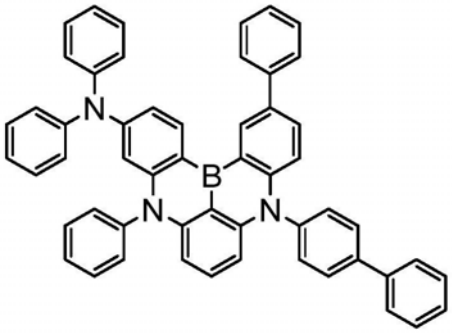

(1-2675)


(1-2676)

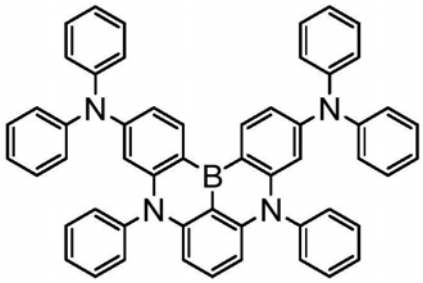

(1-2677)


(1-2678)

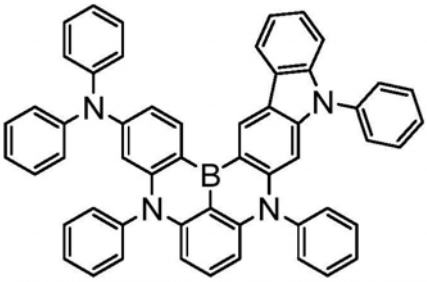
[0382] [化133]



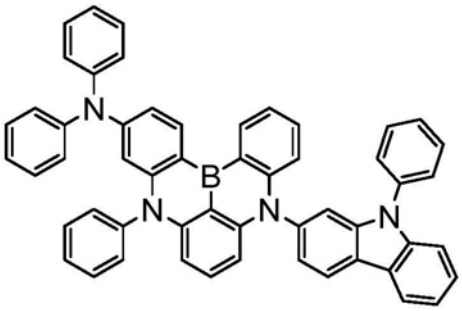
(1-2679)



(1-2680)

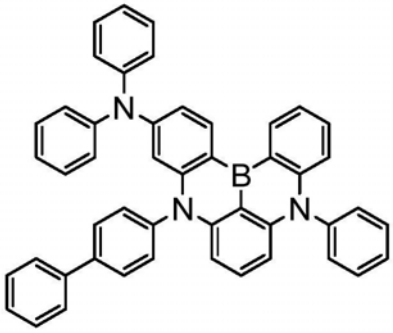


(1-2681)

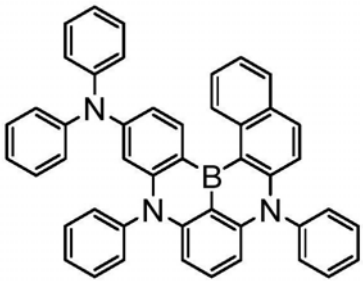


(1-2682)

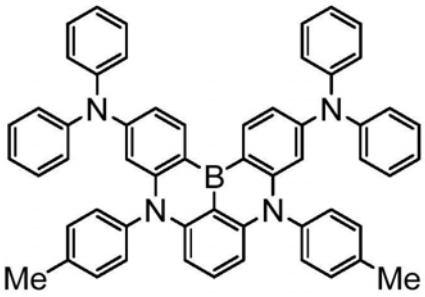
[0383]



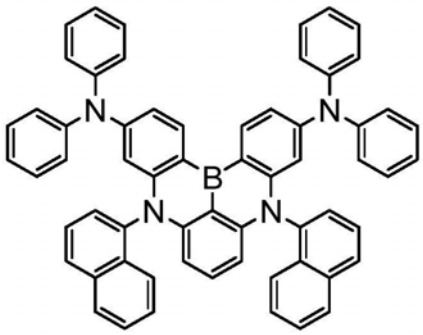
(1-2683)



(1-2684)

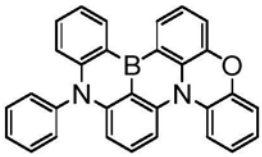


(1-2685)

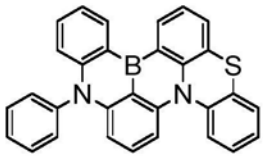


(1-2686)

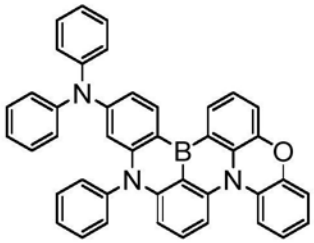
[0384] [化134]



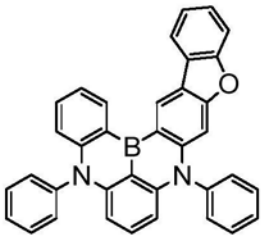
(1-2691)



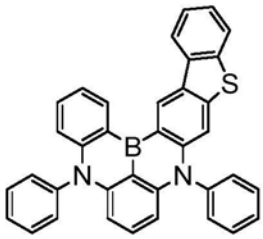
(1-2692)



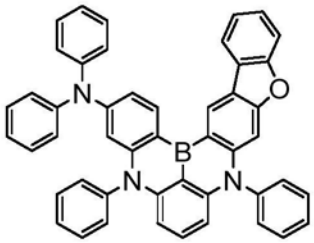
(1-2693)



(1-2694)

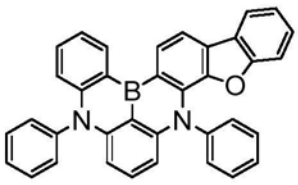


(1-2695)

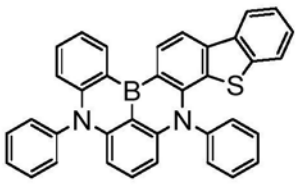


(1-2696)

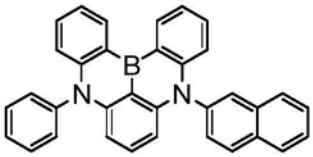
[0385]



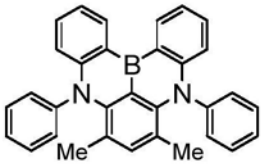
(1-2697)



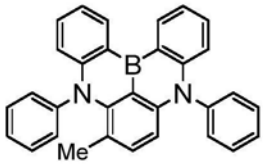
(1-2698)



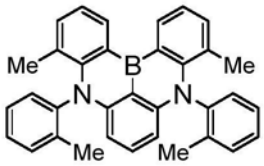
(1-2699)



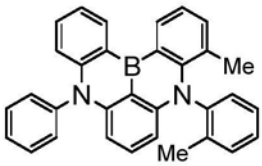
(1-2700)



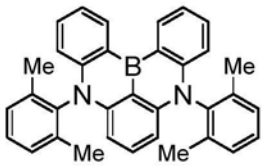
(1-2701)



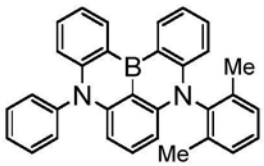
(1-2702)



(1-2703)

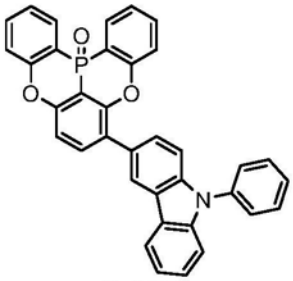


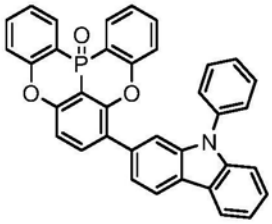
(1-2704)

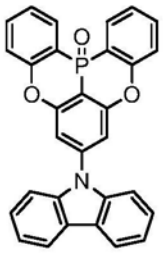


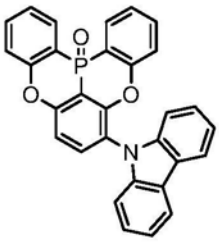
(1-2705)

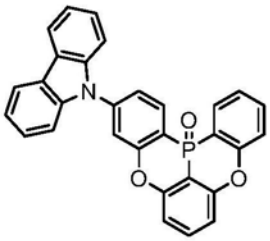
[0386] [化135]

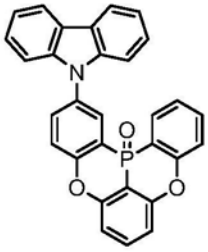

(1-3581)


(1-3582)

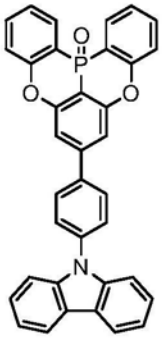

(1-3583)

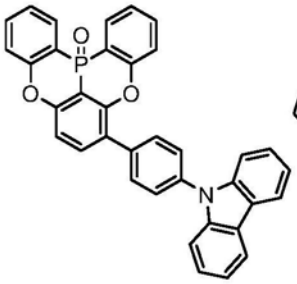

(1-3584)

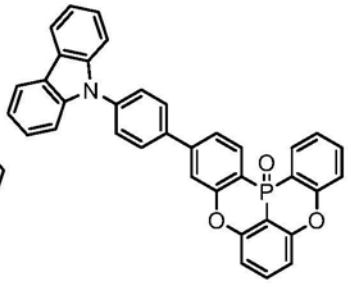

(1-3585)

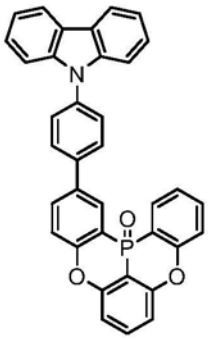

(1-3586)

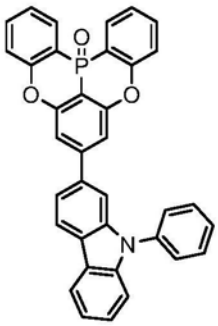
[0387]

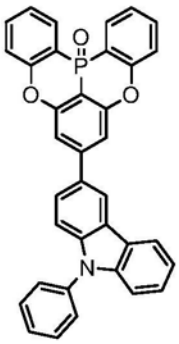

(1-3587)


(1-3588)

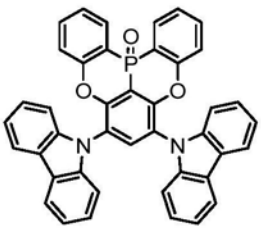

(1-3589)


(1-3590)

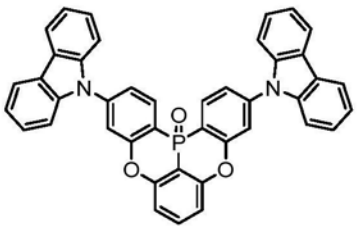

(1-3591)


(1-3592)

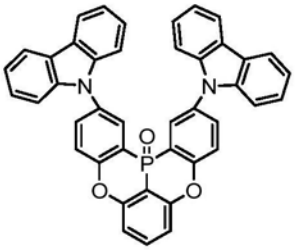
[0388] [化136]



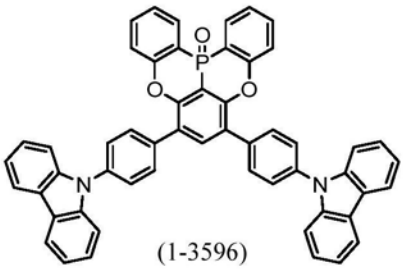
(1-3593)



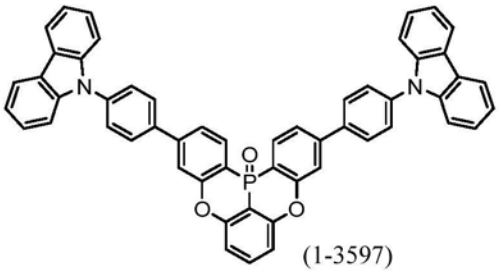
(1-3594)



(1-3595)

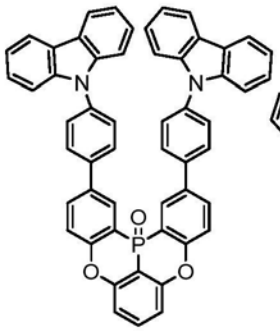


(1-3596)

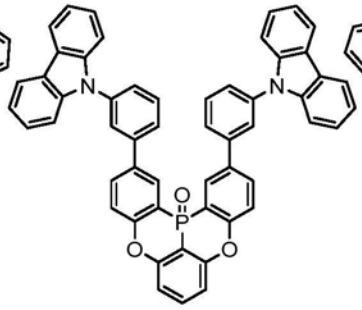


(1-3597)

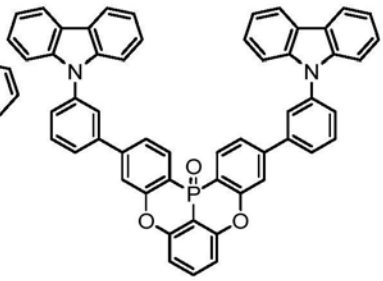
[0389]



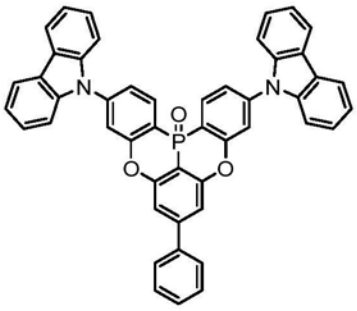
(1-3598)



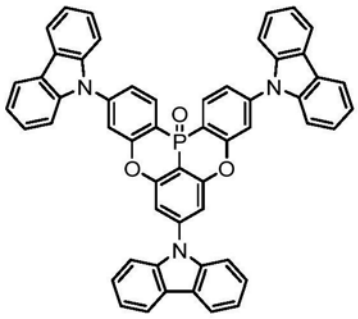
(1-3599)



(1-3600)

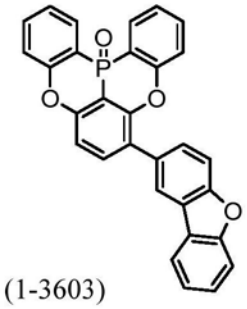


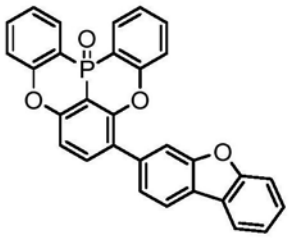
(1-3601)

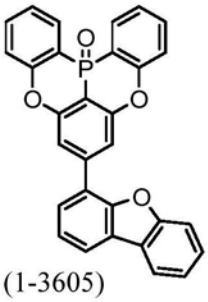


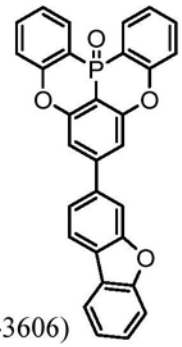
(1-3602)

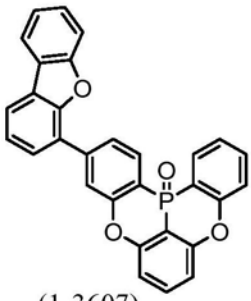
[0390] [化137]

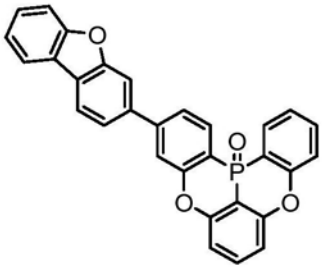

(1-3603)


(1-3604)

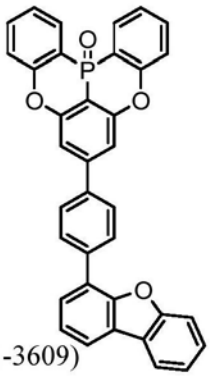

(1-3605)

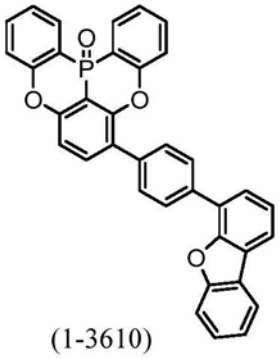

(1-3606)

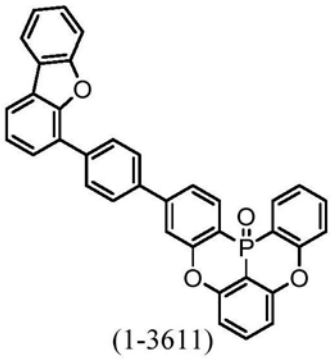

(1-3607)

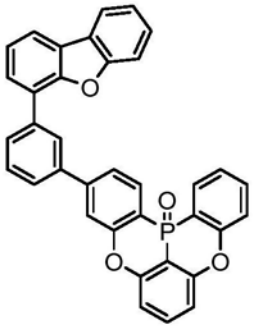

(1-3608)

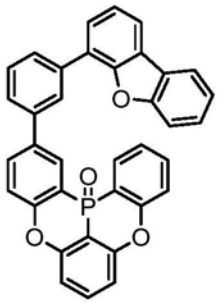
[0391]

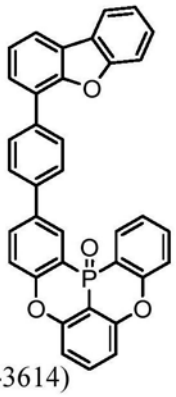

(1-3609)


(1-3610)

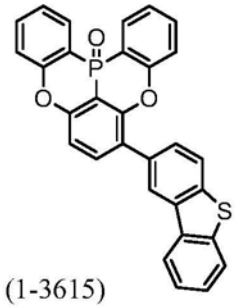

(1-3611)

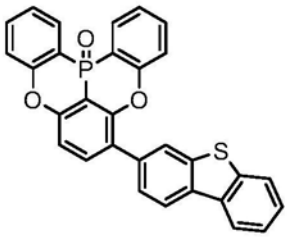

(1-3612)

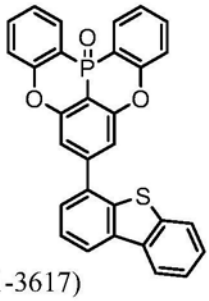

(1-3613)

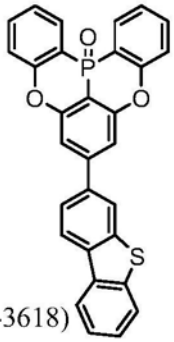

(1-3614)

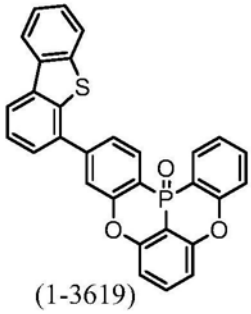
[0392] [化138]

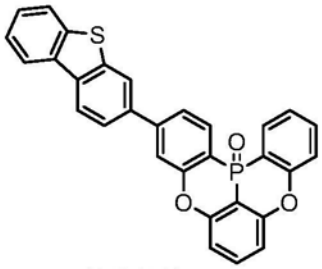

(1-3615)


(1-3616)

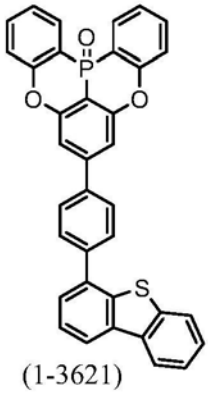

(1-3617)

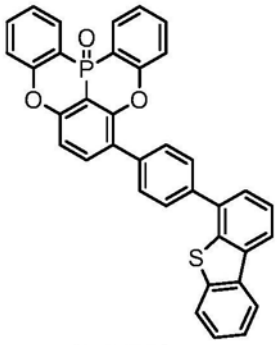

(1-3618)

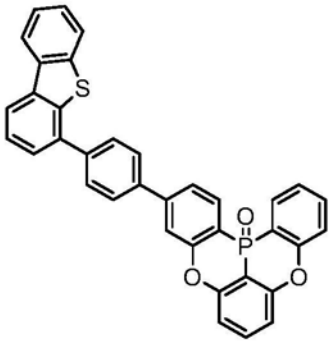

(1-3619)

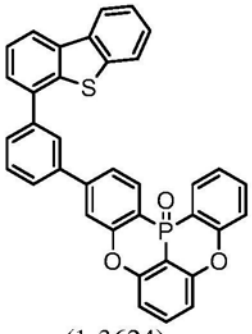

(1-3620)

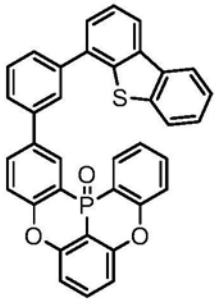
[0393]

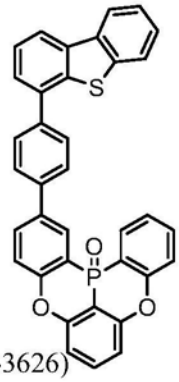

(1-3621)


(1-3622)

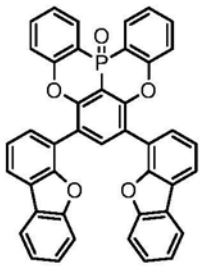

(1-3623)


(1-3624)

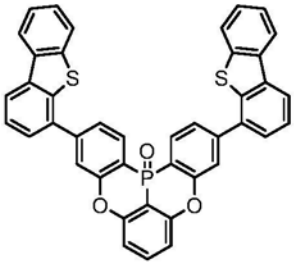

(1-3625)


(1-3626)

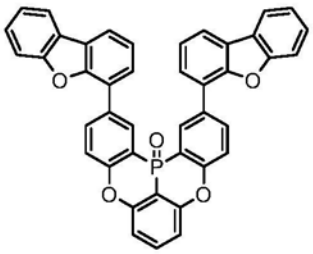
[0394] [化139]



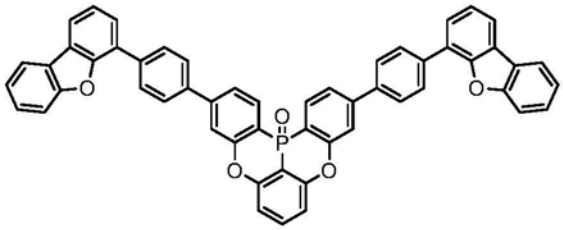
(1-3627)



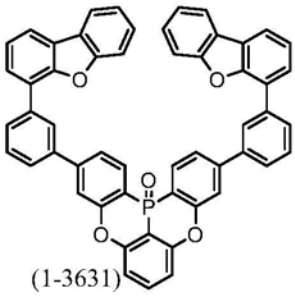
(1-3628)



(1-3629)

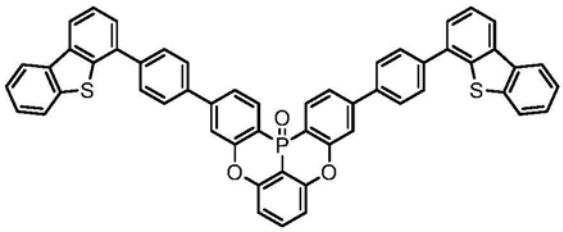


(1-3630)

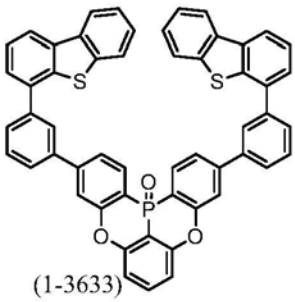


(1-3631)

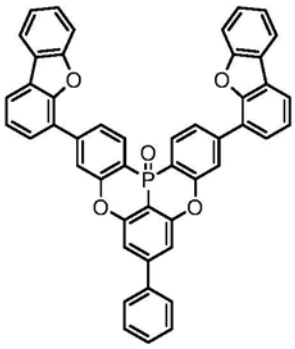
[0395]



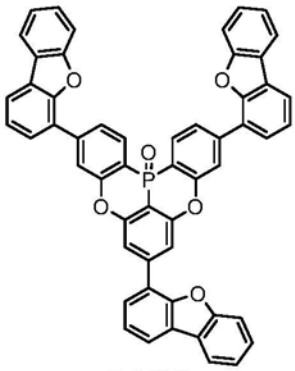
(1-3632)



(1-3633)

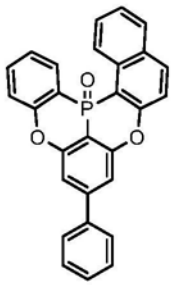


(1-3634)

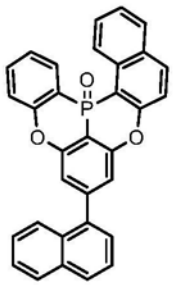


(1-3635)

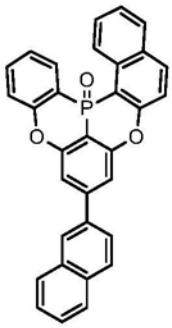
[0396] [化140]



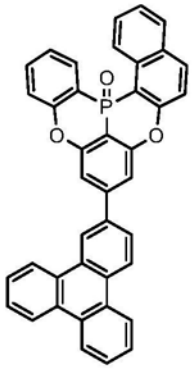
(1-3641)



(1-3642)

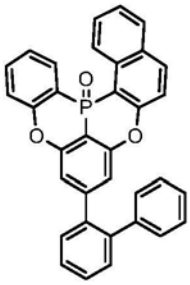


(1-3643)

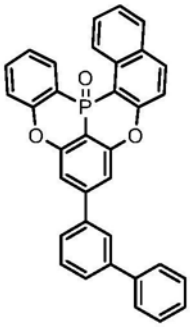


(1-3644)

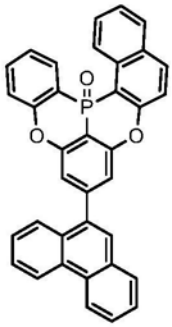
[0397]



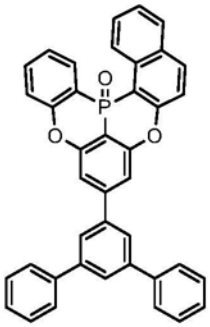
(1-3645)



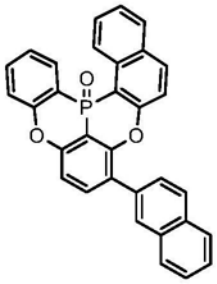
(1-3646)



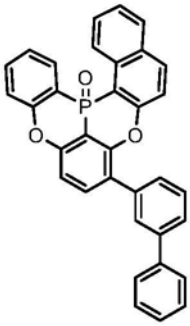
(1-3647)



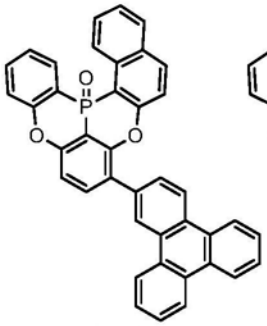
(1-3648)



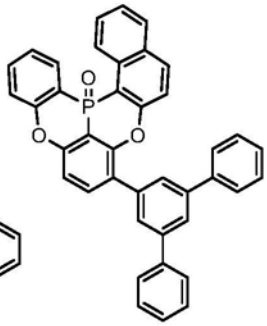
(1-3649)



(1-3650)

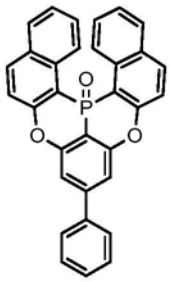


(1-3651)

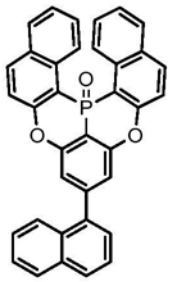


(1-3652)

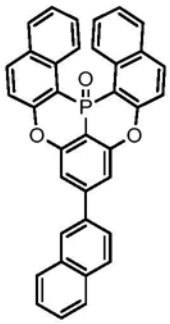
[0398] [化141]



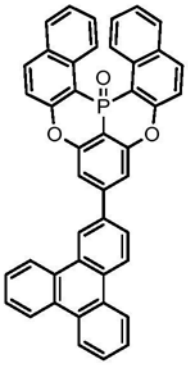
(1-3653)



(1-3654)

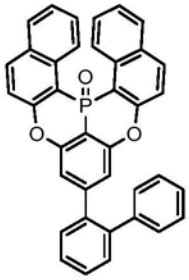


(1-3655)

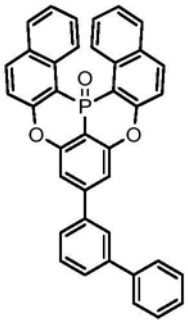


(1-3656)

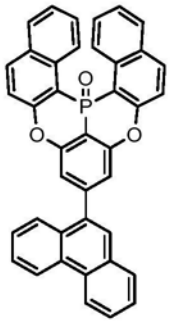
[0399]



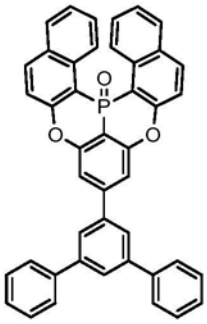
(1-3657)



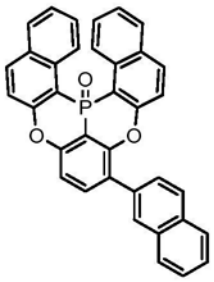
(1-3658)



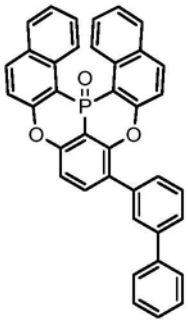
(1-3659)



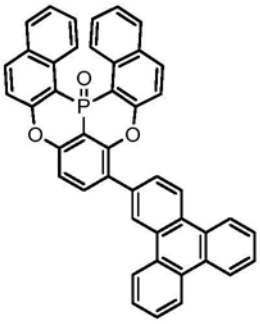
(1-3660)



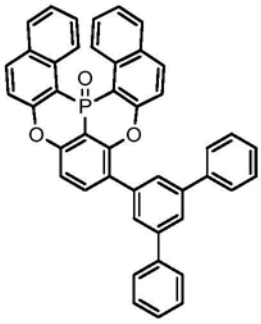
(1-3661)



(1-3662)

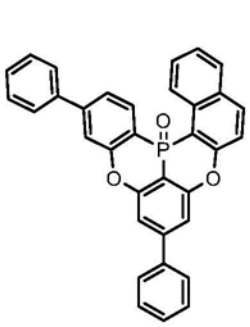


(1-3663)

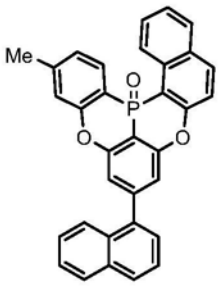


(1-3664)

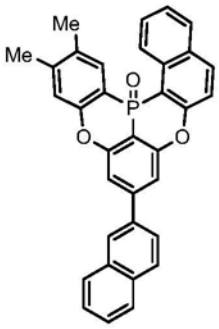
[0400] [化142]



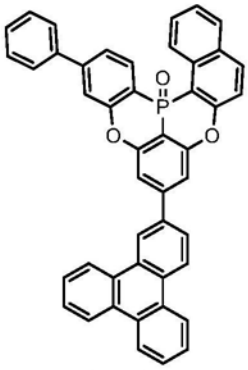
(1-3665)



(1-3666)

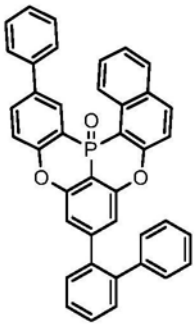


(1-3667)

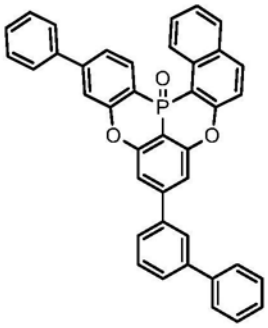


(1-3668)

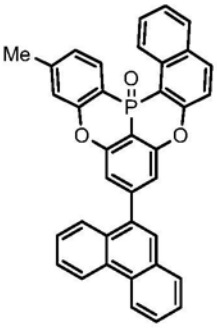
[0401]



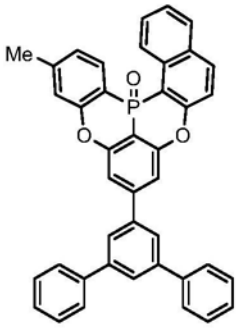
(1-3669)



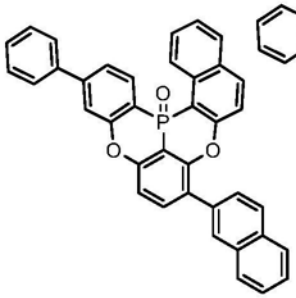
(1-3670)



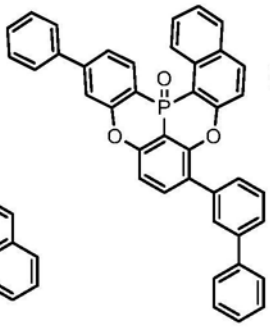
(1-3671)



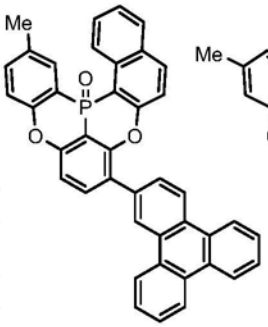
(1-3672)



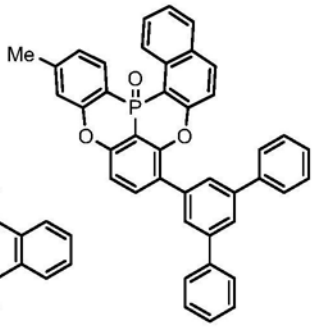
(1-3673)



(1-3674)

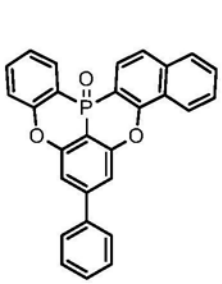


(1-3675)

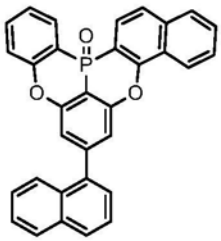


(1-3676)

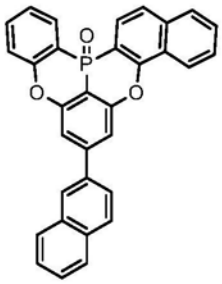
[0402] [化143]



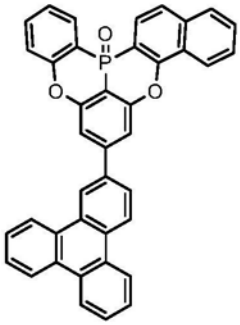
(1-3677)



(1-3678)

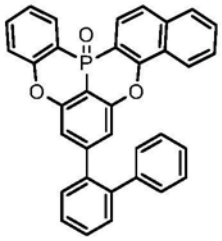


(1-3679)

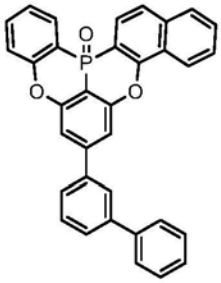


(1-3680)

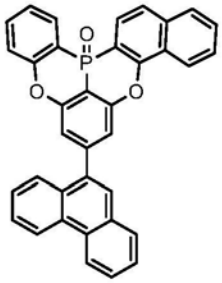
[0403]



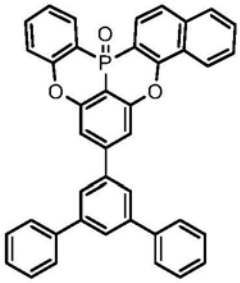
(1-3681)



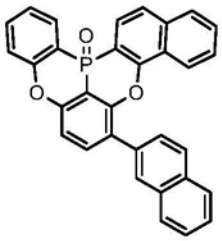
(1-3682)



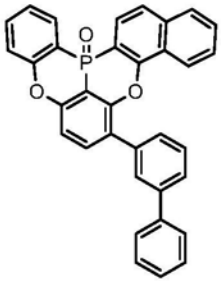
(1-3683)



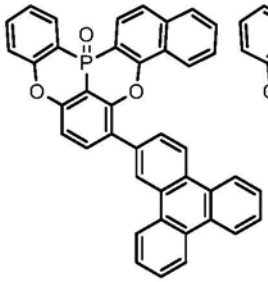
(1-3684)



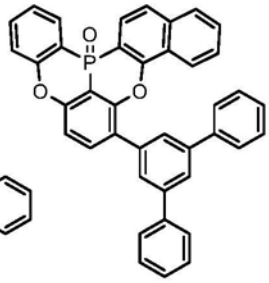
(1-3685)



(1-3686)

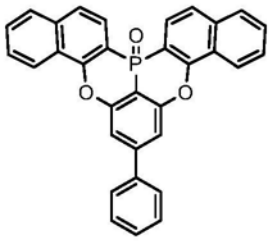


(1-3687)

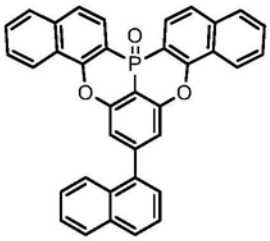


(1-3688)

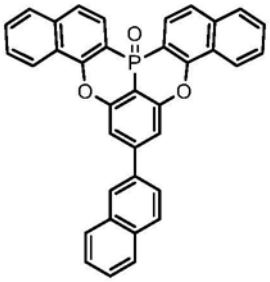
[0404] [化144]



(1-3689)

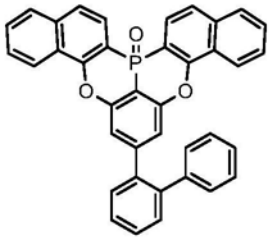


(1-3690)

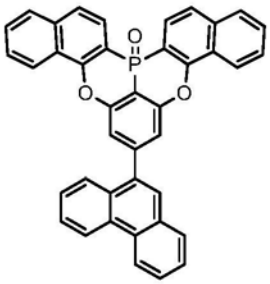


(1-3691)

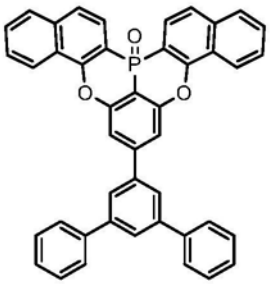
[0405]



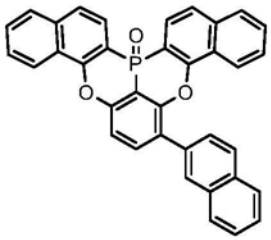
(1-3692)



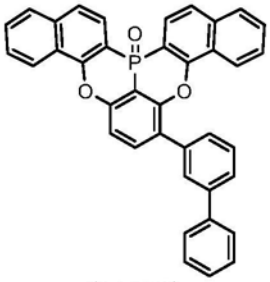
(1-3693)



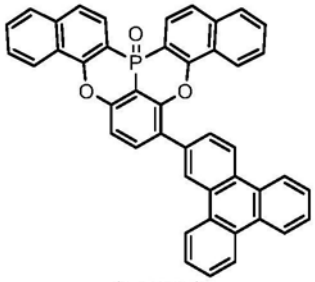
(1-3694)



(1-3695)

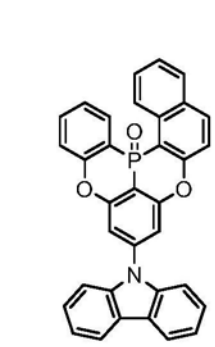


(1-3696)

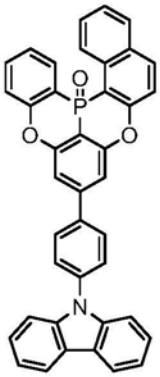


(1-3697)

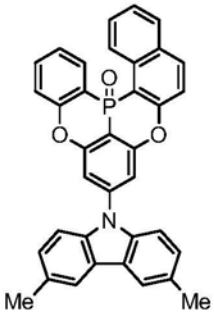
[0406] [化145]



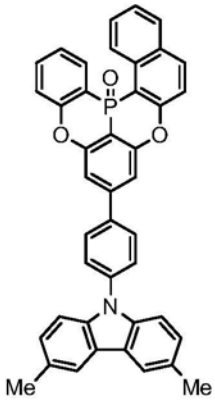
(1-3701)



(1-3702)

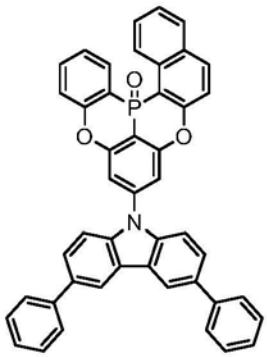


(1-3703)

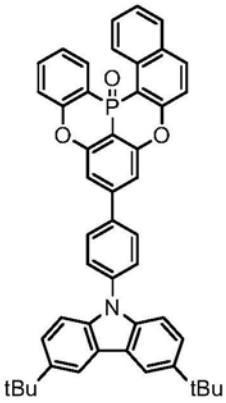


(1-3704)

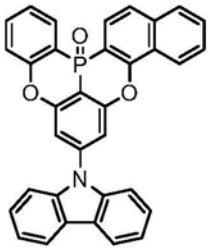
[0407]



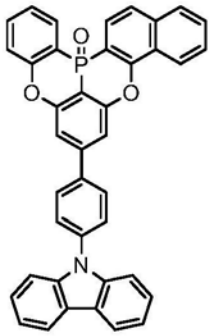
(1-3705)



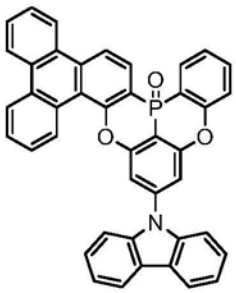
(1-3706)



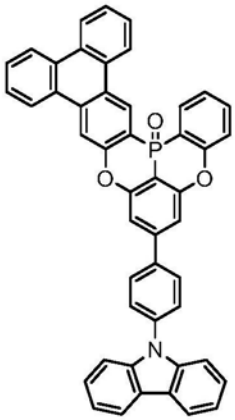
(1-3707)



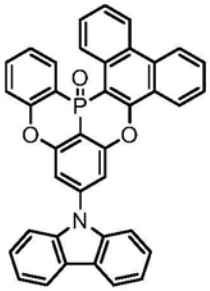
(1-3708)



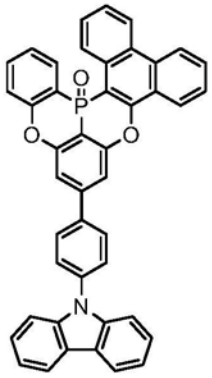
(1-3709)



(1-3710)

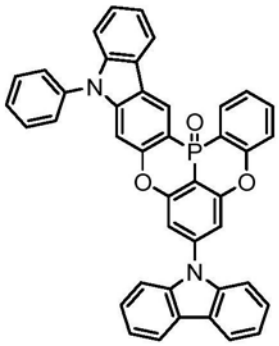


(1-3711)

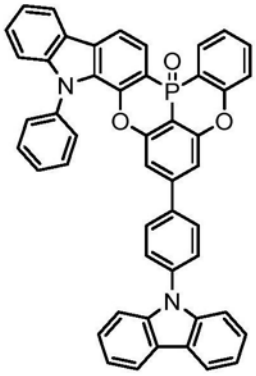


(1-3712)

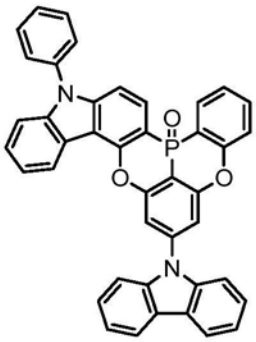
[0408] [化146]



(1-3713)

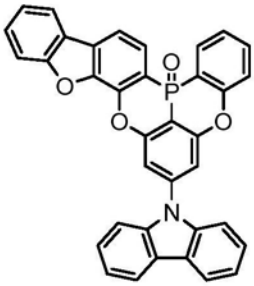


(1-3714)

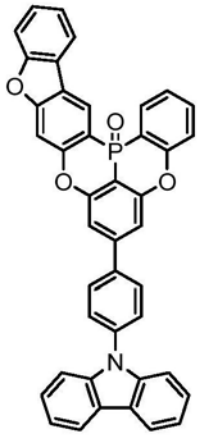


(1-3715)

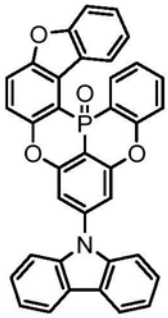
[0409]



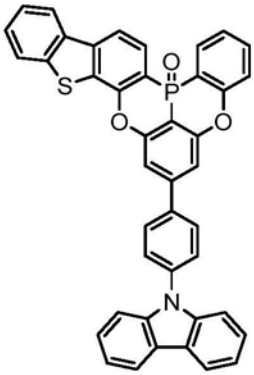
(1-3716)



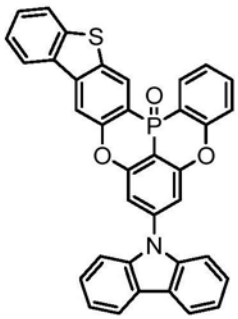
(1-3717)



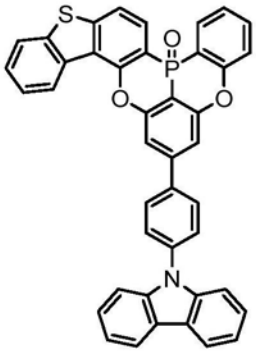
(1-3718)



(1-3719)

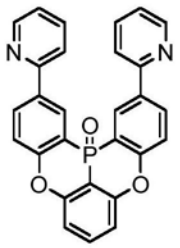


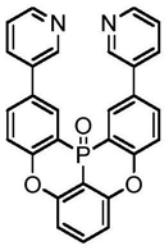
(1-3720)

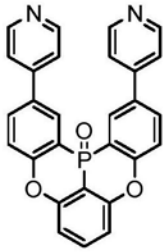


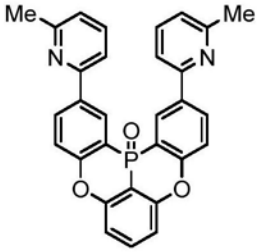
(1-3721)

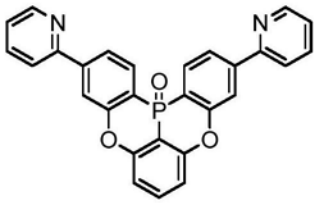
[0410] [化147]

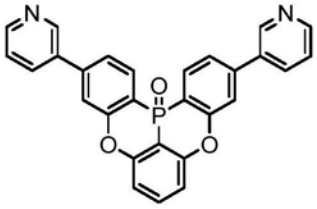

(1-3731)

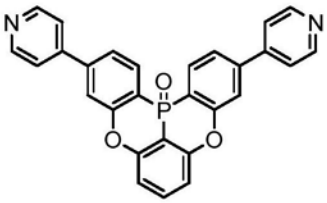

(1-3732)


(1-3733)

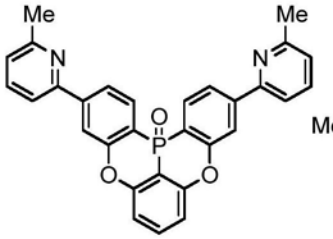

(1-3734)

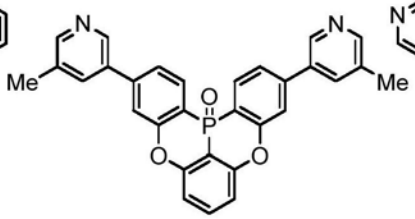

(1-3735)

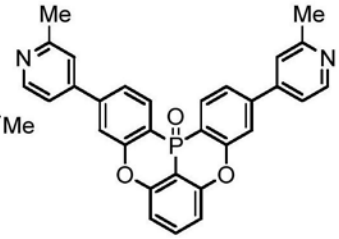

(1-3736)

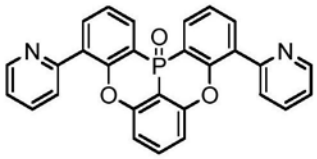

(1-3737)

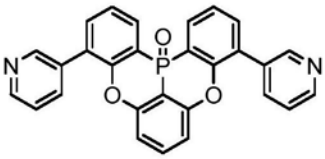
[0411]

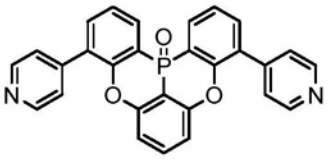

(1-3738)

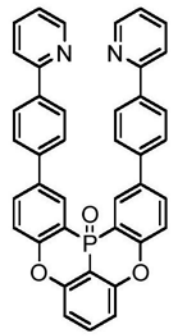

(1-3739)

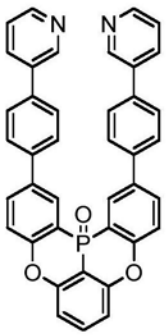

(1-3740)

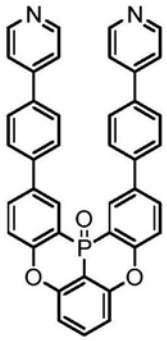

(1-3741)

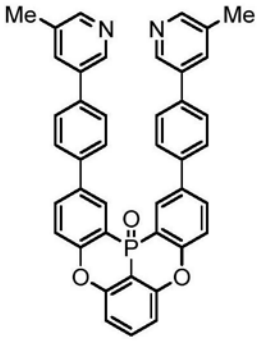

(1-3742)


(1-3743)

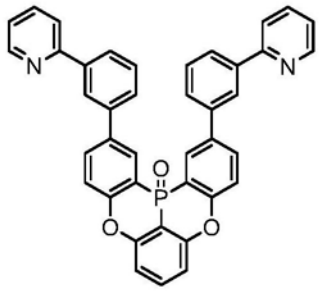

(1-3744)


(1-3745)

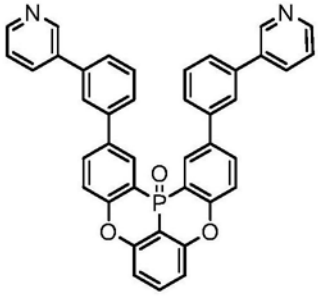

(1-3746)


(1-3747)

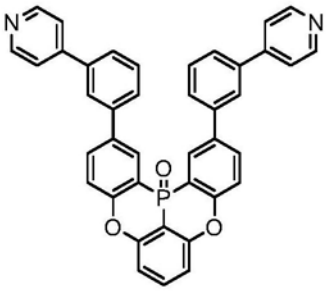
[0412] [化148]



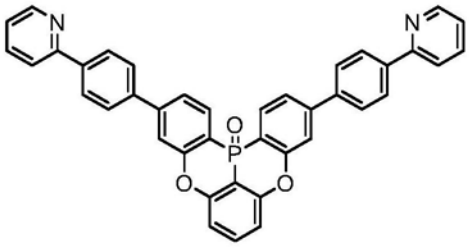
(1-3748)



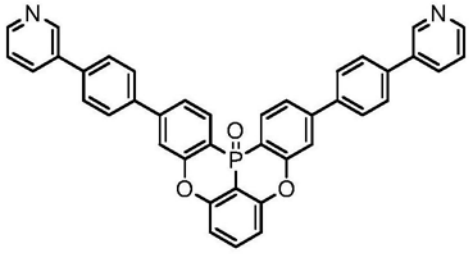
(1-3749)



(1-3750)

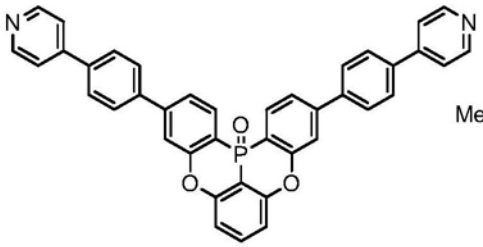


(1-3751)

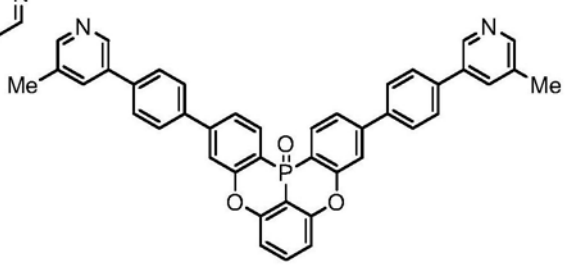


(1-3752)

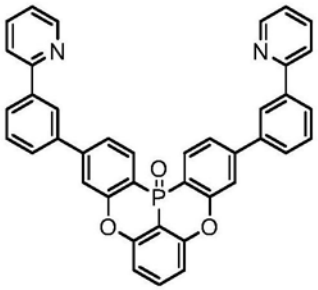
[0413]



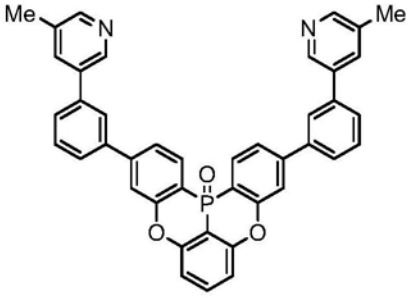
(1-3753)



(1-3754)

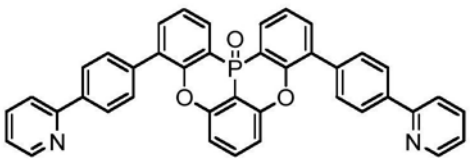


(1-3755)

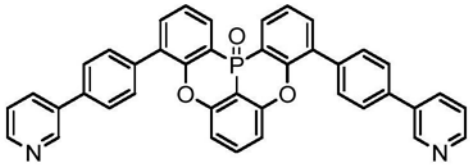


(1-3756)

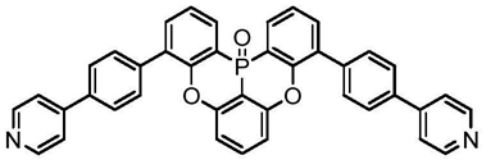
[0414] [化149]



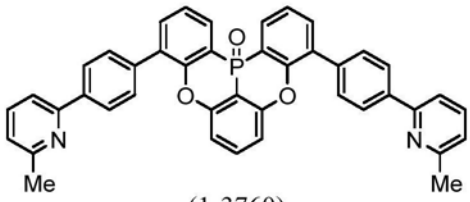
(1-3757)



(1-3758)

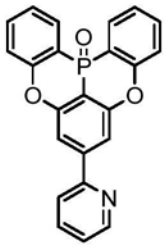


(1-3759)

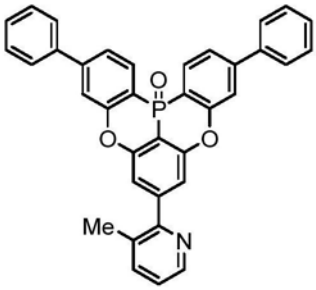


(1-3760)

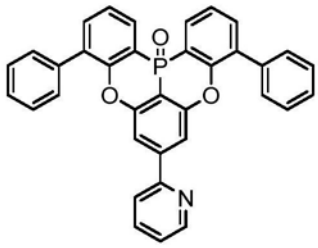
[0415]



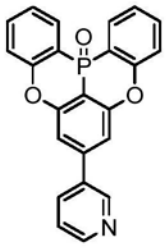
(1-3761)



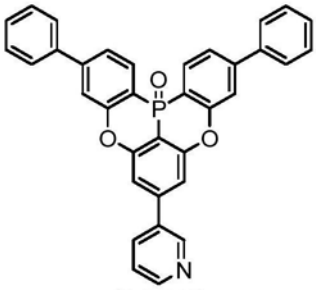
(1-3762)



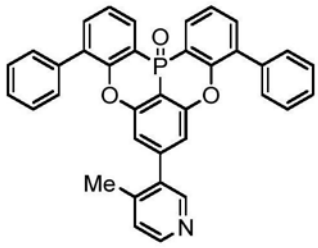
(1-3763)



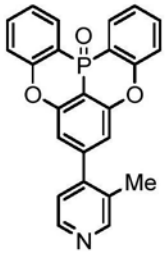
(1-3764)



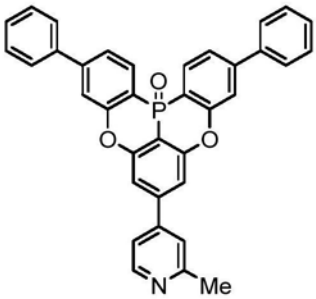
(1-3765)



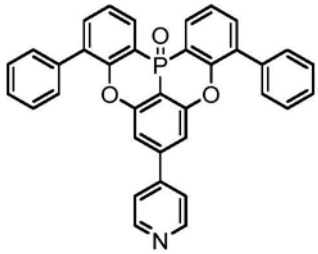
(1-3766)



(1-3767)



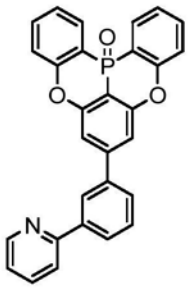
(1-3768)



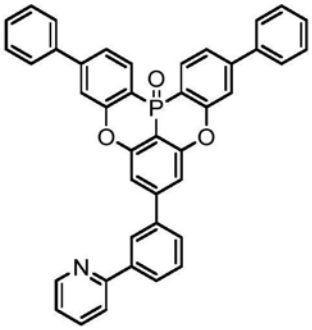
(1-3769)

[0416] [化150]

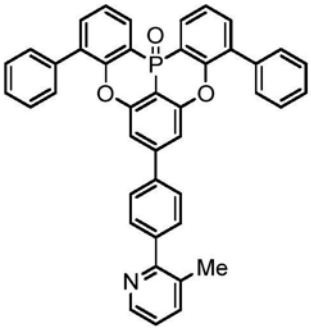
[0417]



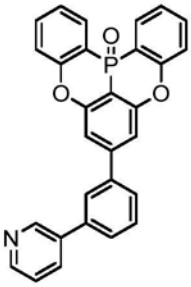
(1-3770)



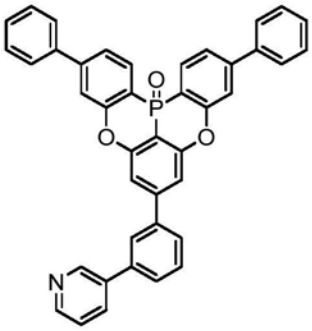
(1-3771)



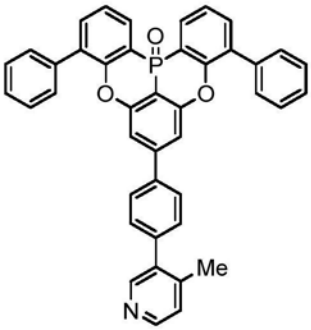
(1-3772)



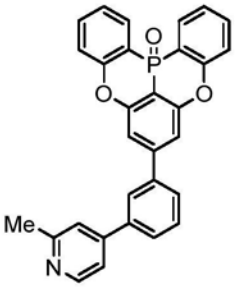
(1-3773)



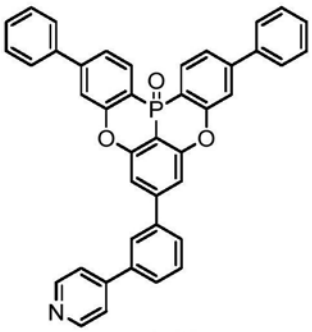
(1-3774)



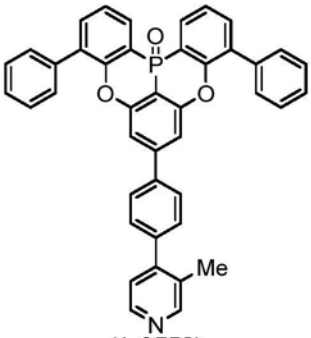
(1-3775)



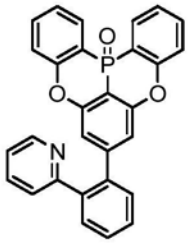
(1-3776)



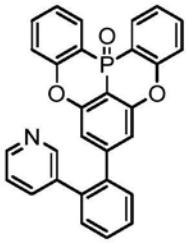
(1-3777)



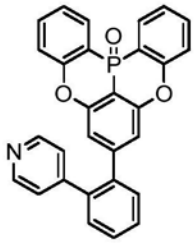
(1-3778)



(1-3779)

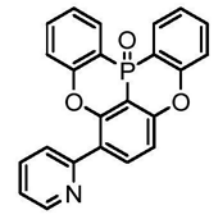


(1-3780)

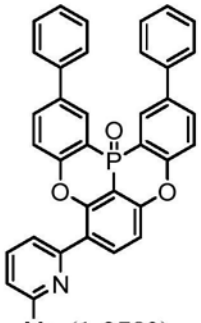


(1-3781)

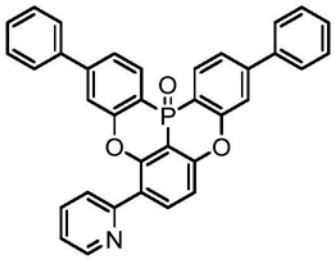
[0418] [化151]



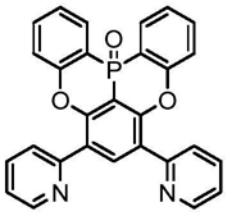
(1-3782)



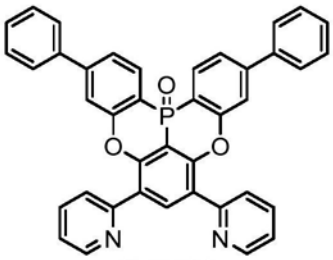
Me (1-3783)



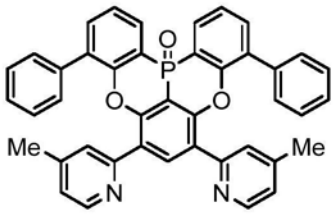
(1-3784)



(1-3785)

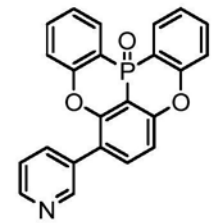


(1-3786)

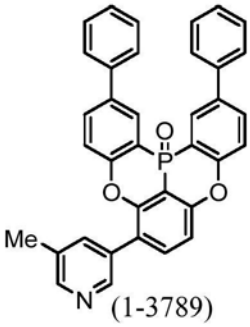


(1-3787)

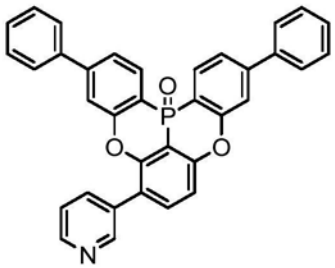
[0419]



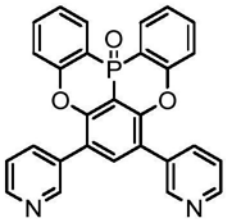
(1-3788)



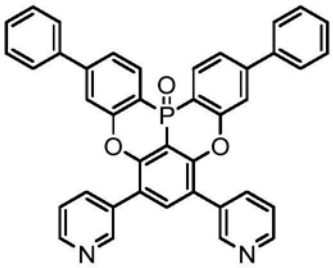
(1-3789)



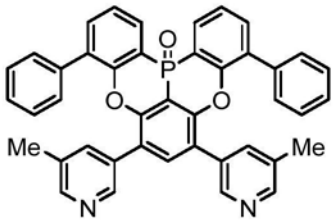
(1-3790)



(1-3791)

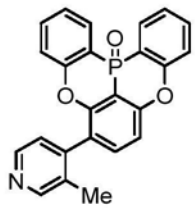


(1-3792)

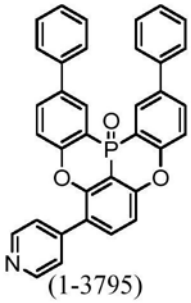


(1-3793)

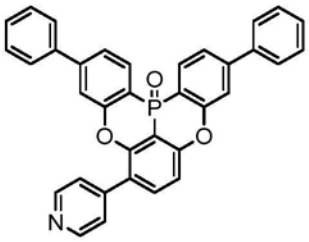
[0420] [化152]



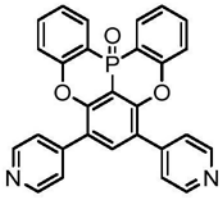
(1-3794)



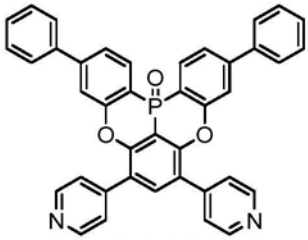
(1-3795)



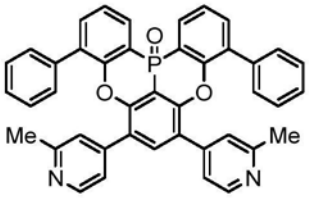
(1-3796)



(1-3797)

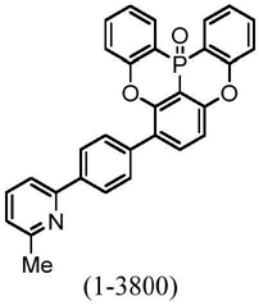


(1-3798)

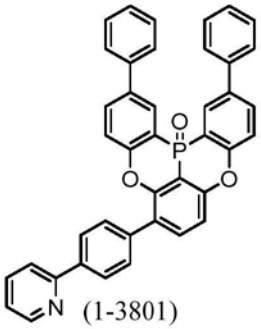


(1-3799)

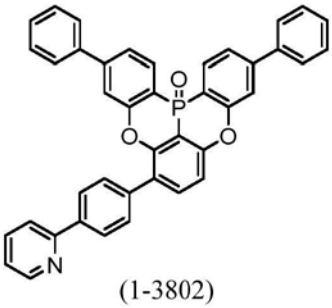
[0421]



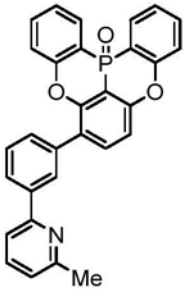
(1-3800)



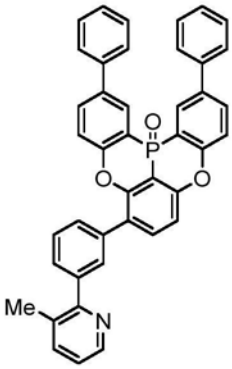
(1-3801)



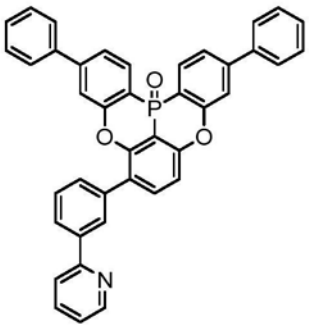
(1-3802)



(1-3803)

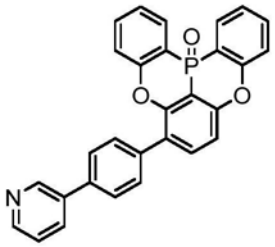


(1-3804)

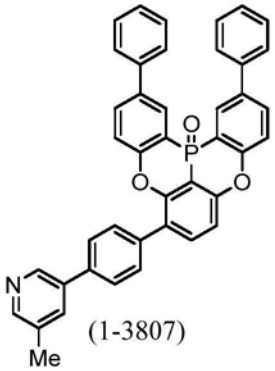


(1-3805)

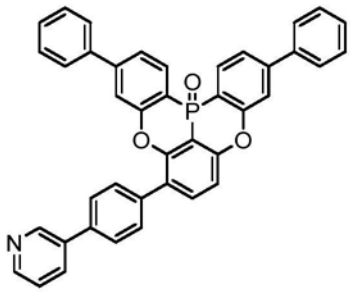
[0422] [化153]



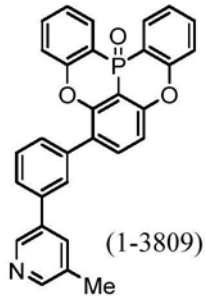
(1-3806)



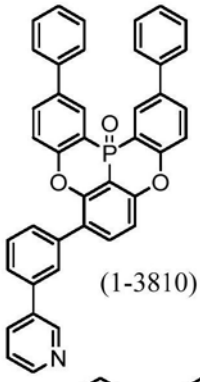
(1-3807)



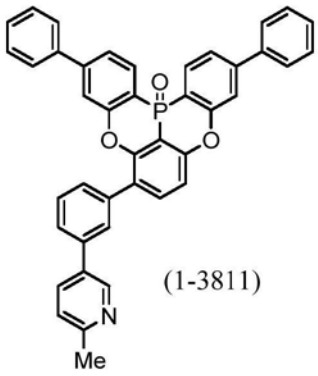
(1-3808)



(1-3809)

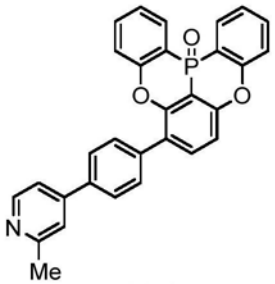


(1-3810)

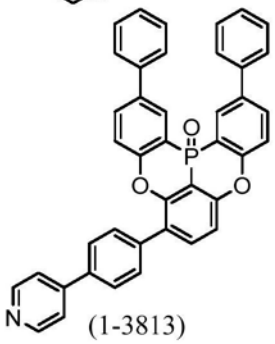


(1-3811)

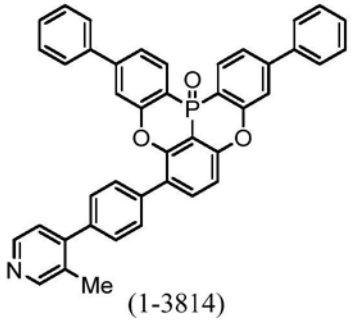
[0423]



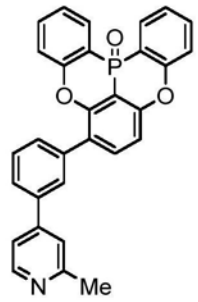
(1-3812)



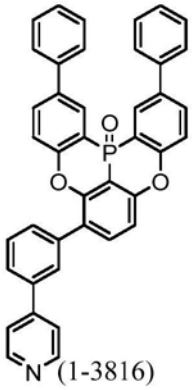
(1-3813)



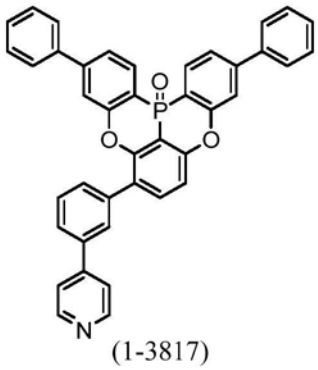
(1-3814)



(1-3815)

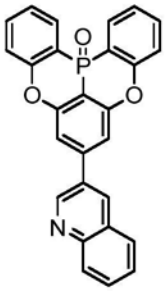


(1-3816)

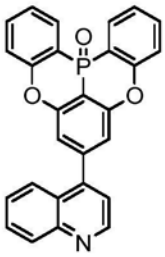


(1-3817)

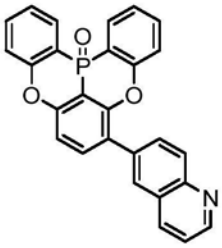
[0424] [化154]



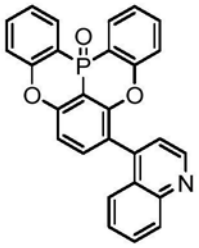
(1-3821)



(1-3822)

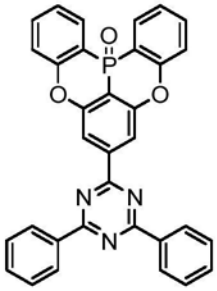


(1-3823)

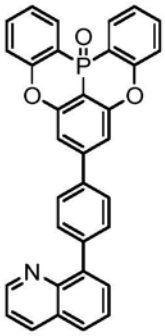


(1-3824)

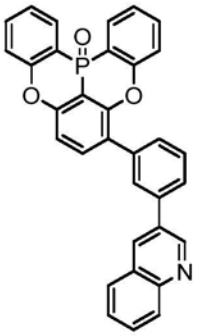
[0425]



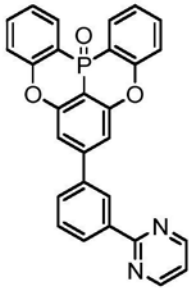
(1-3825)



(1-3826)

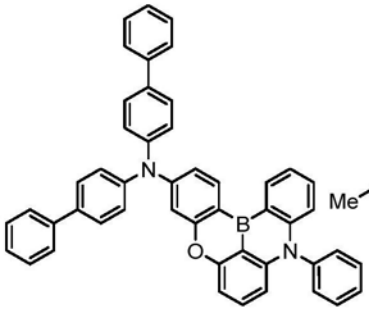


(1-3827)

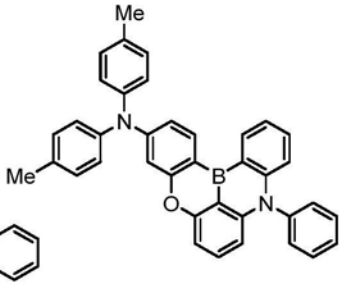


(1-3828)

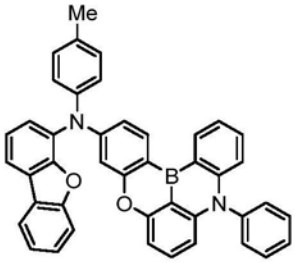
[0426] [化155]



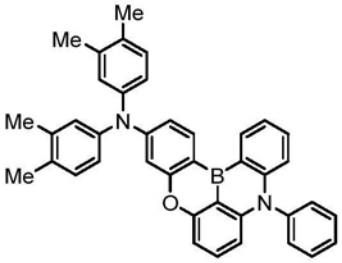
(1-3831)



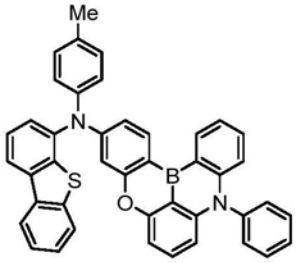
(1-3832)



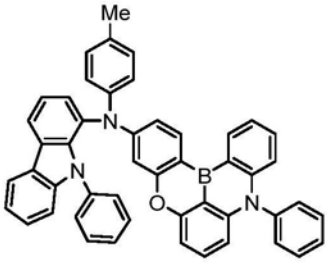
(1-3833)



(1-3834)

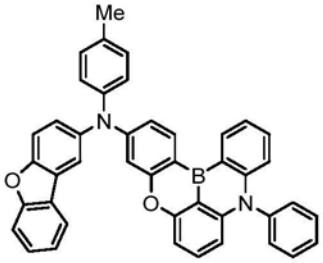


(1-3835)

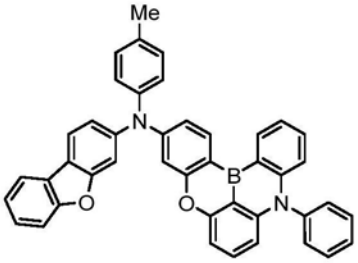


(1-3836)

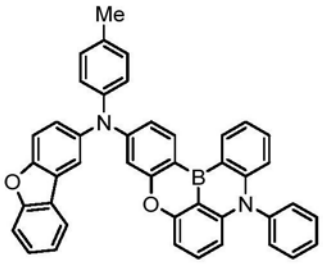
[0427]



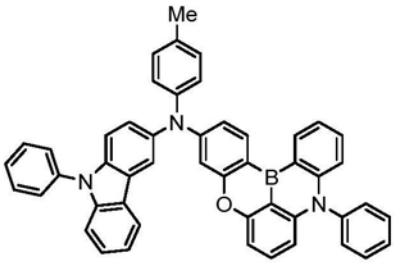
(1-3837)



(1-3838)

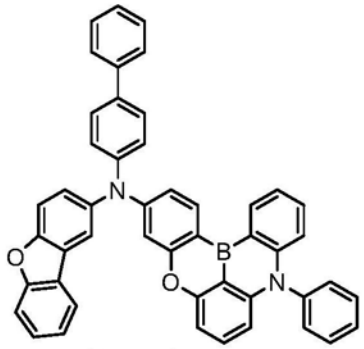


(1-3839)

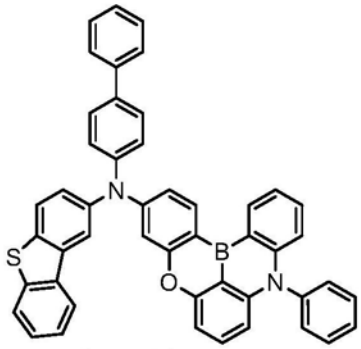


(1-3840)

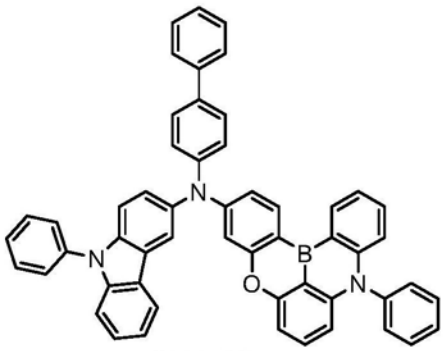
[0428] [化156]



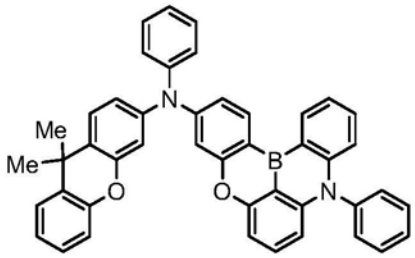
(1-3841)



(1-3842)

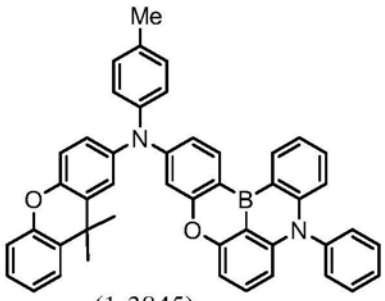


(1-3843)

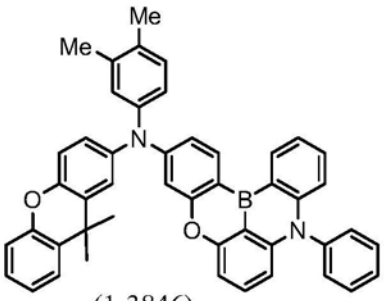


(1-3844)

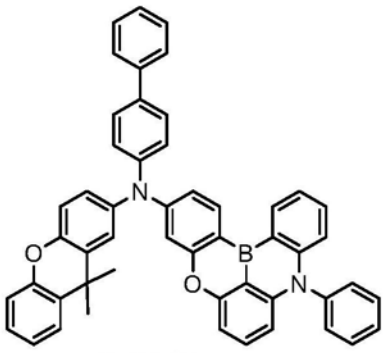
[0429]



(1-3845)

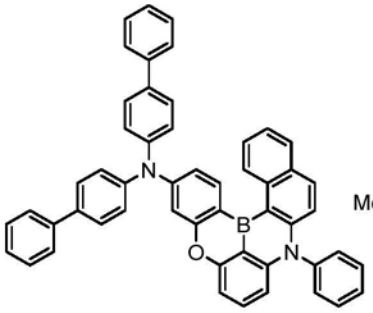


(1-3846)

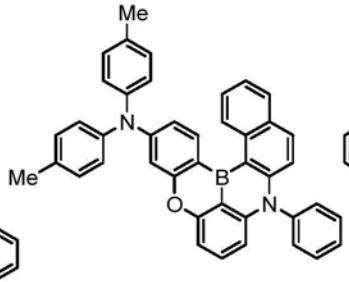


(1-3847)

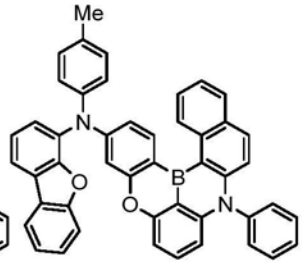
[0430] [化157]



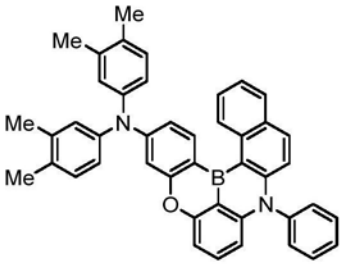
(1-3848)



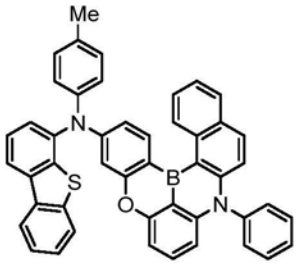
(1-3849)



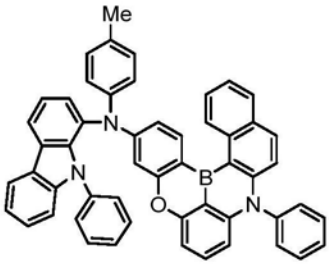
(1-3850)



(1-3851)

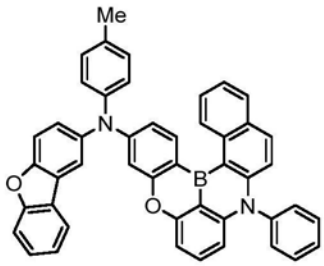


(1-3852)

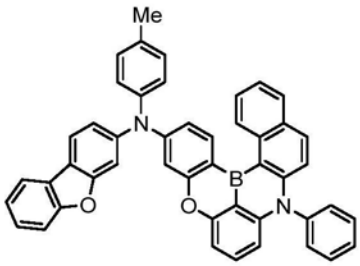


(1-3853)

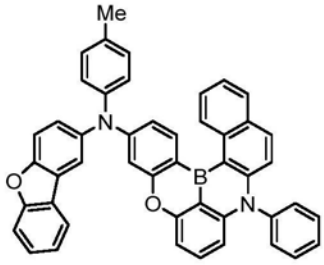
[0431]



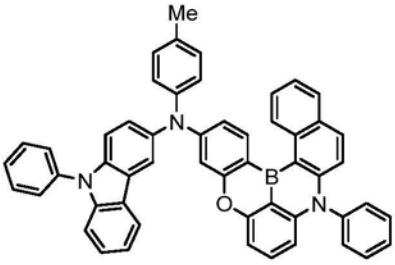
(1-3854)



(1-3855)

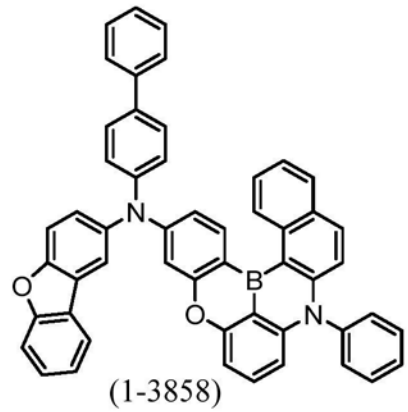


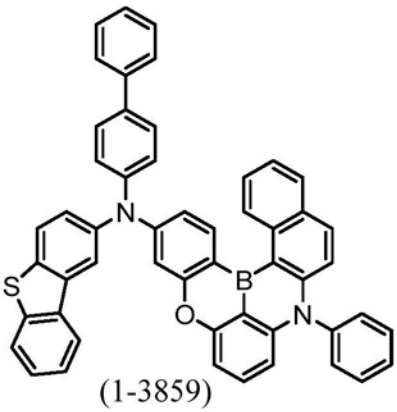
(1-3856)

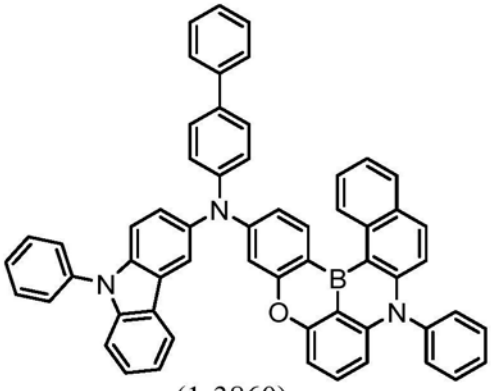


(1-3857)

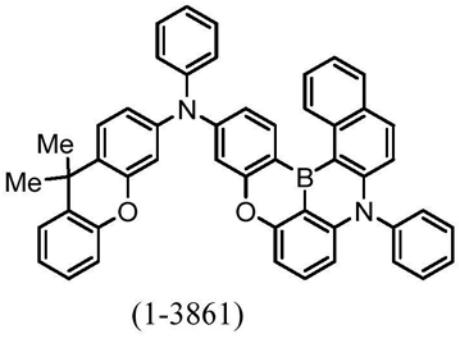
[0432] [化158]

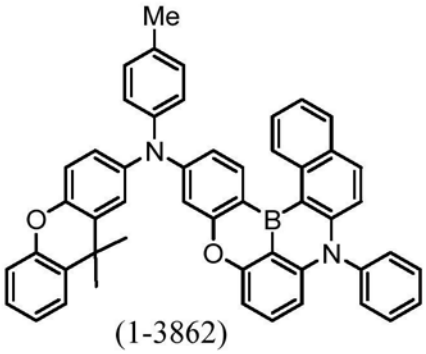

(1-3858)

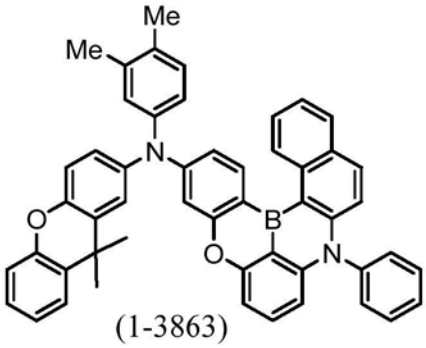

(1-3859)

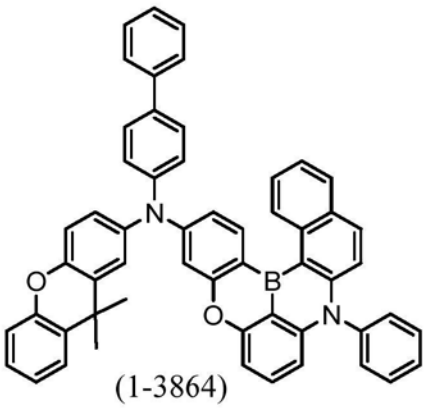

(1-3860)

[0433]

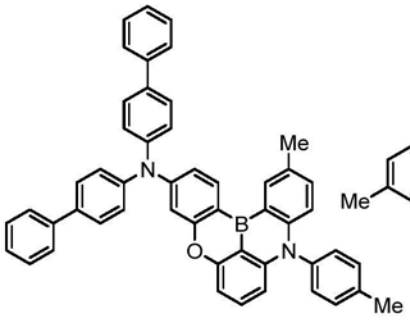

(1-3861)


(1-3862)

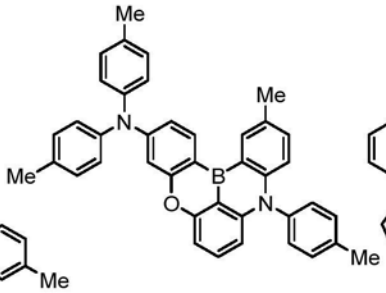

(1-3863)


(1-3864)

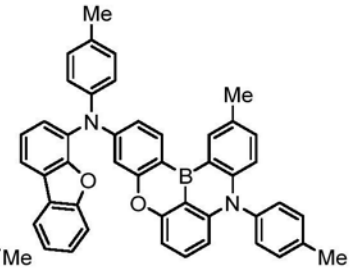
[0434] [化159]



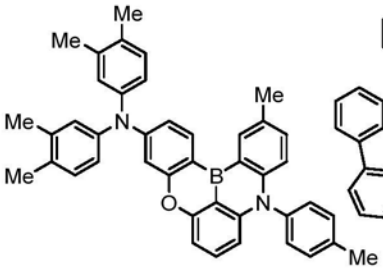
(1-3865)



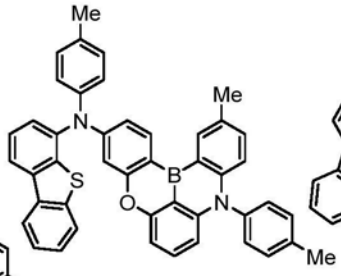
(1-3866)



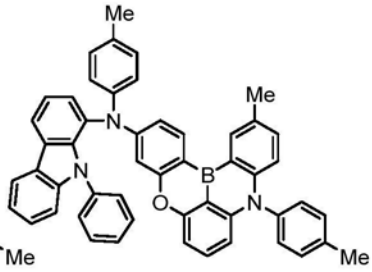
(1-3867)



(1-3868)

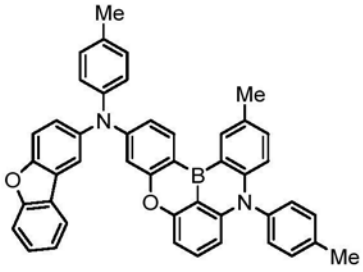


(1-3869)

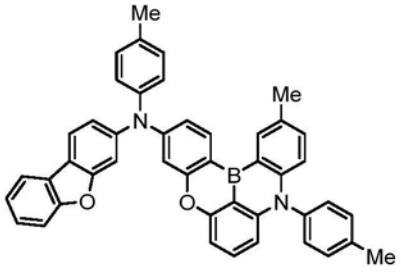


(1-3870)

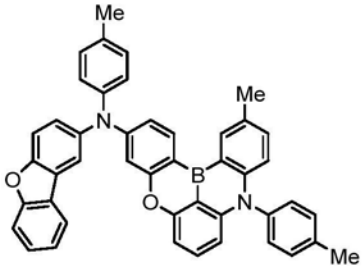
[0435]



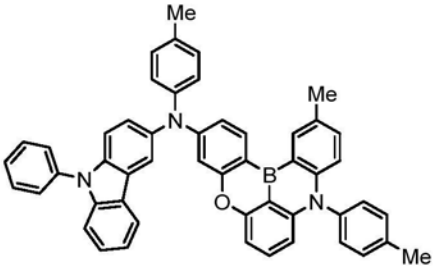
(1-3871)



(1-3872)

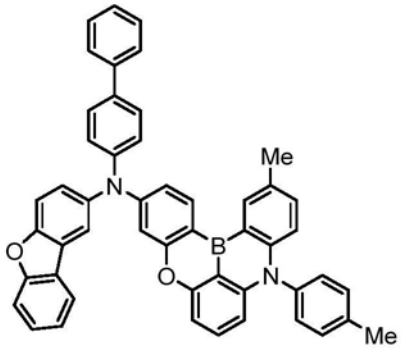


(1-3873)

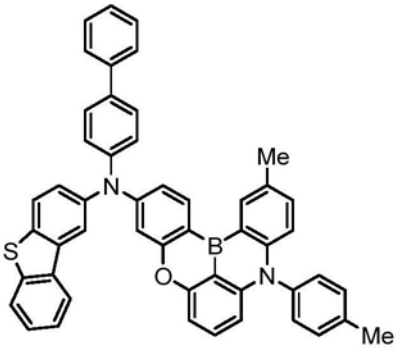


(1-3874)

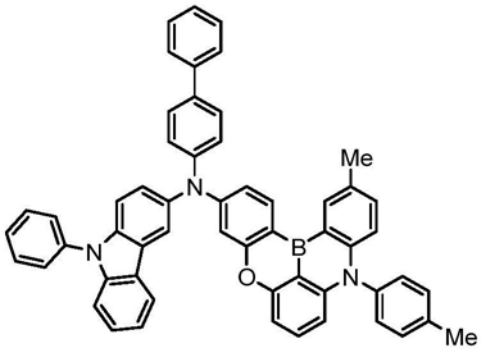
[0436] [化160]



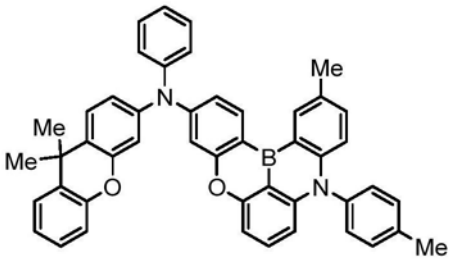
(1-3875)



(1-3876)

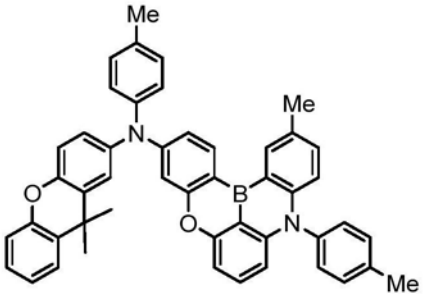


(1-3877)

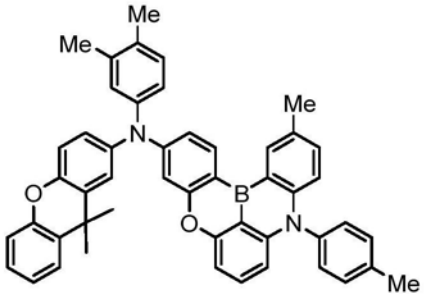


(1-3878)

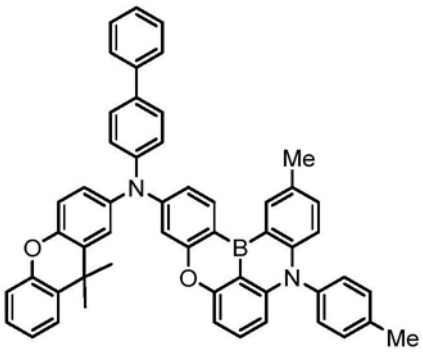
[0437]



(1-3879)

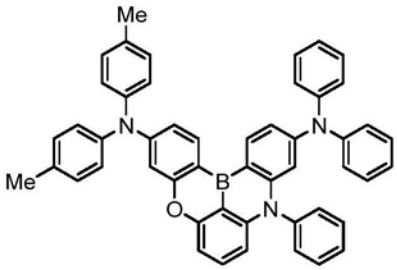


(1-3880)

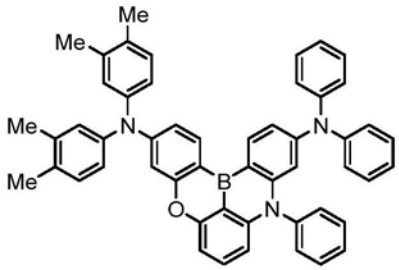


(1-3881)

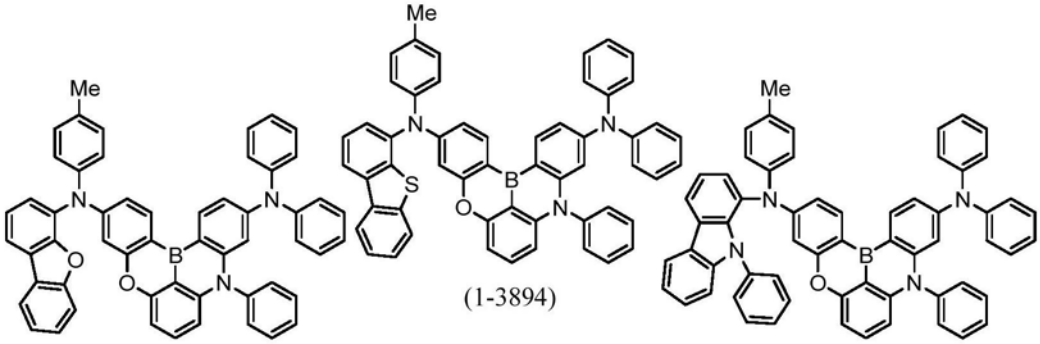
[0438] [化161]



(1-3891)

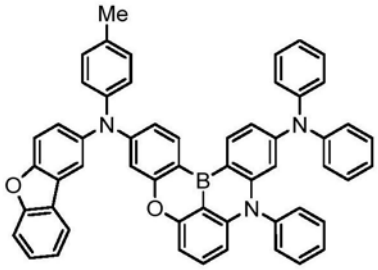


(1-3892)

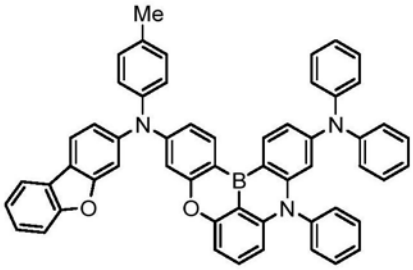


(1-3894)

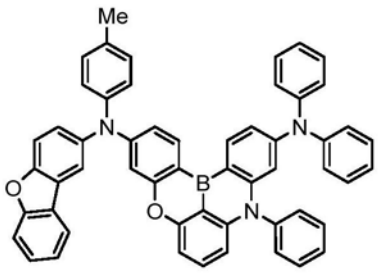
[0439] (1-3893) (1-3895)



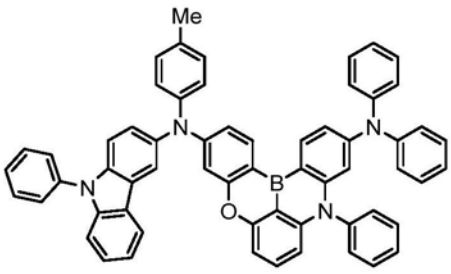
(1-3896)



(1-3897)



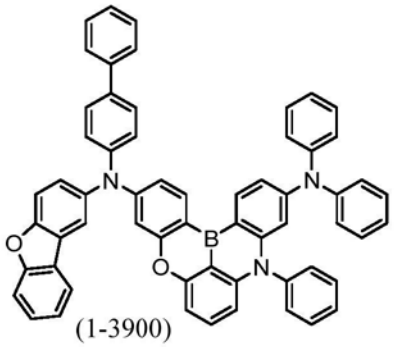
(1-3898)



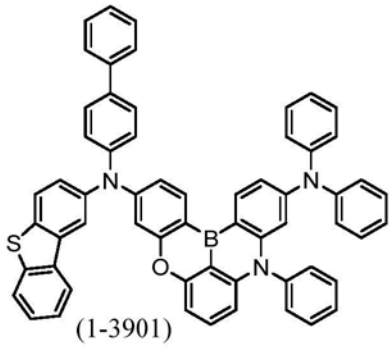
(1-3899)

[0440] [化162]

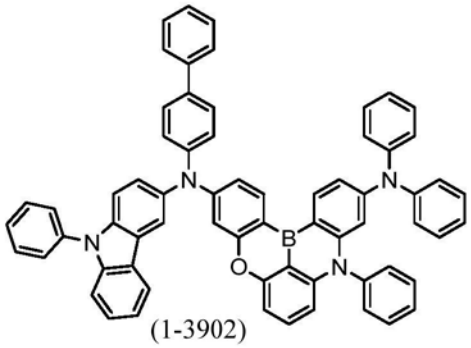
[0441]



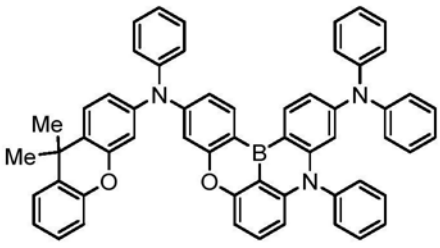
(1-3900)



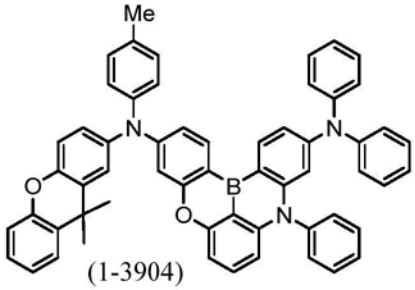
(1-3901)



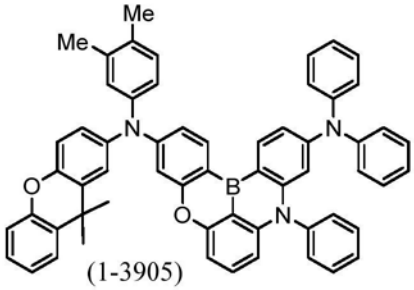
(1-3902)



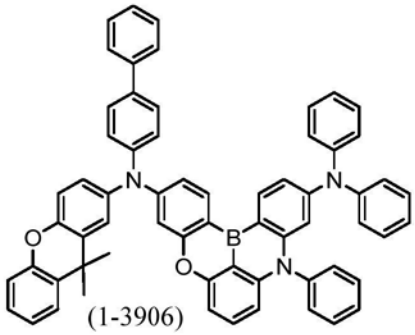
(1-3903)



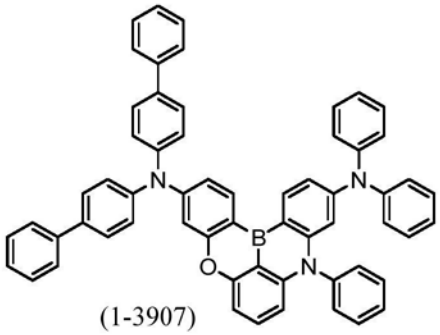
(1-3904)



(1-3905)

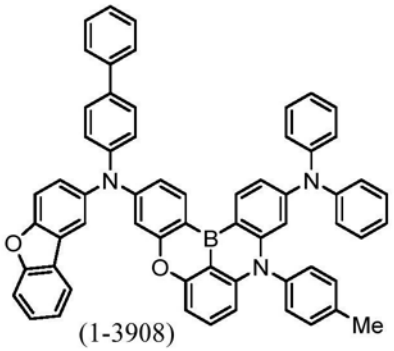


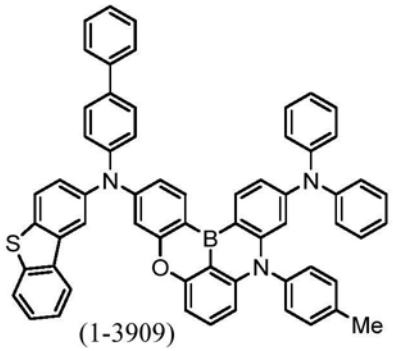
(1-3906)

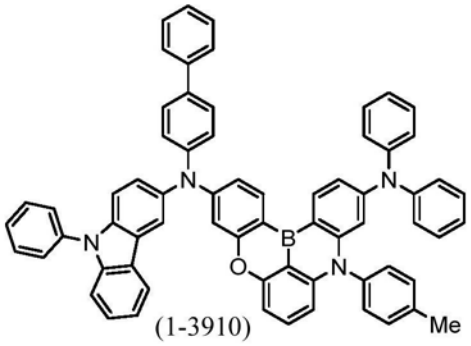


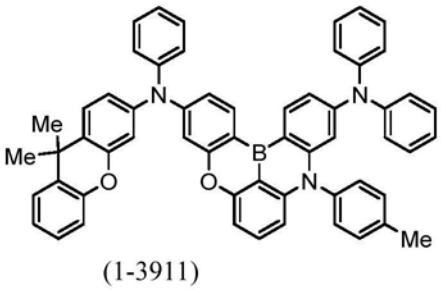
(1-3907)

[0442] [化163]

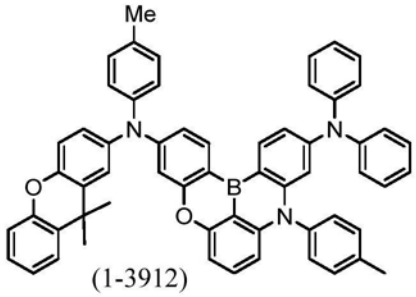

(1-3908)

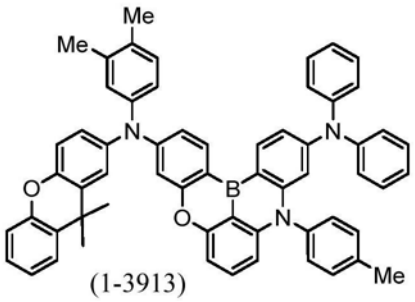

(1-3909)

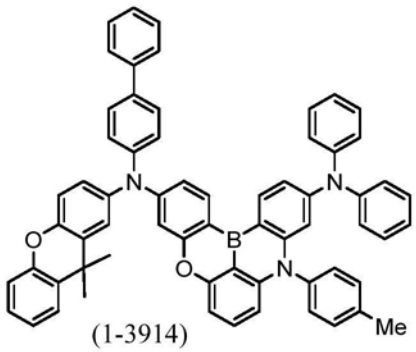

(1-3910)


(1-3911)

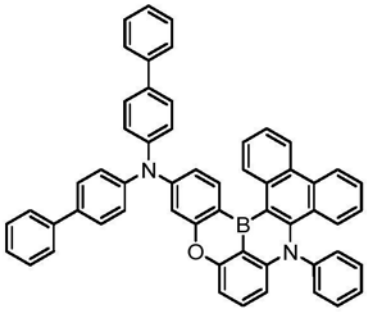
[0443]


(1-3912)

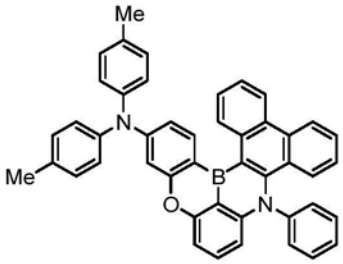

(1-3913)


(1-3914)

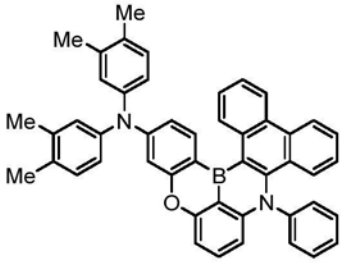
[0444] [化164]



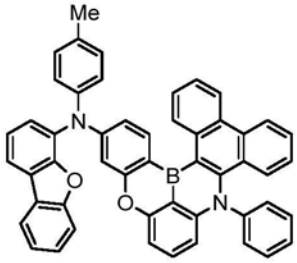
(1-3921)



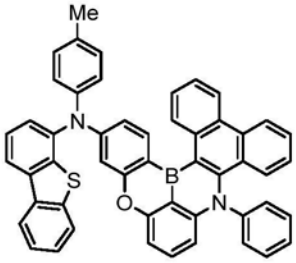
(1-3922)



(1-3923)

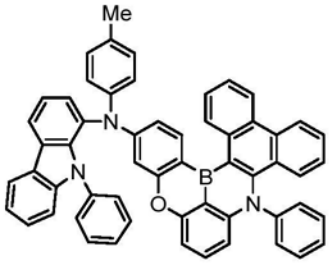


(1-3924)

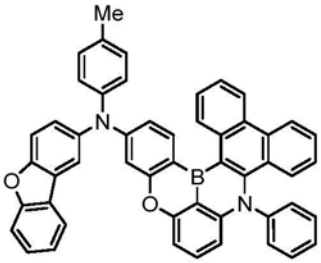


(1-3925)

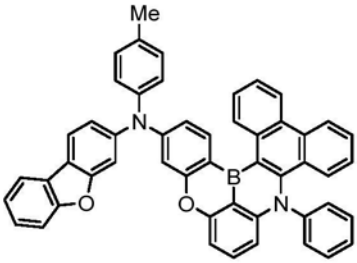
[0445]



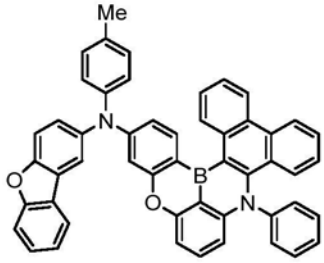
(1-3926)



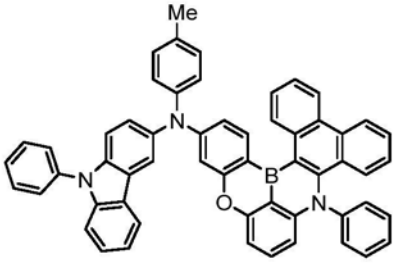
(1-3927)



(1-3928)

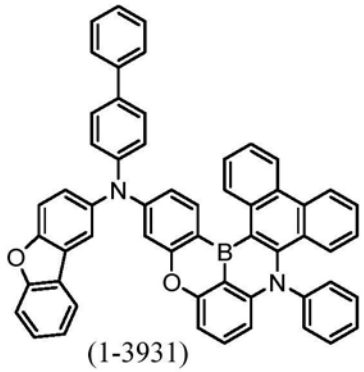


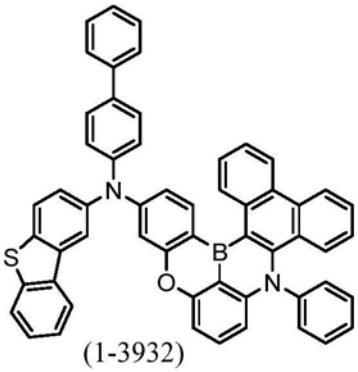
(1-3929)

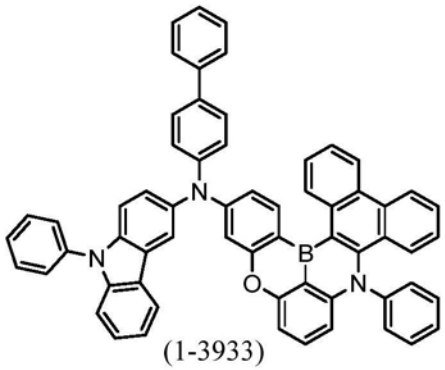


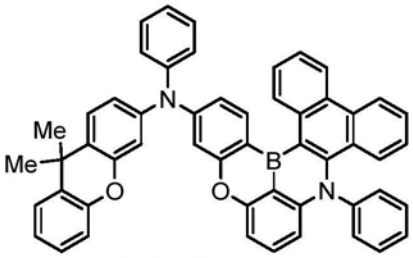
(1-3930)

[0446] [化165]

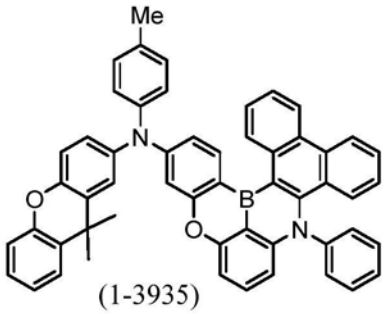

(1-3931)

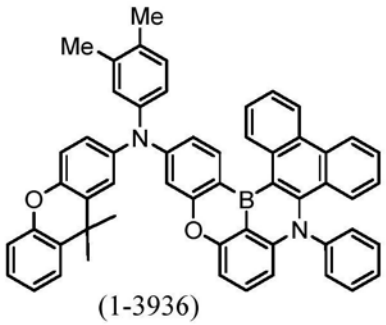

(1-3932)

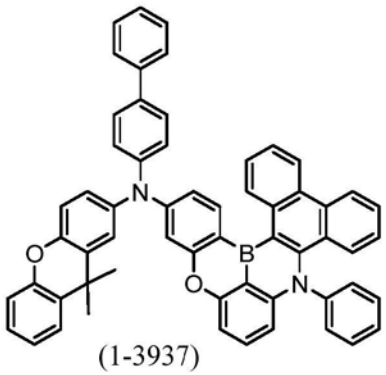

(1-3933)


(1-3934)

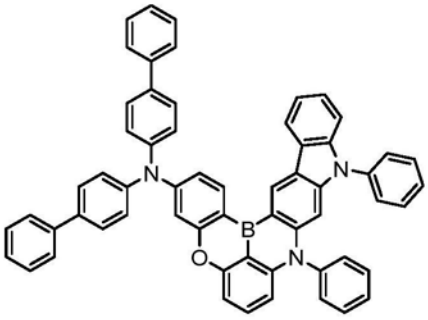
[0447]


(1-3935)

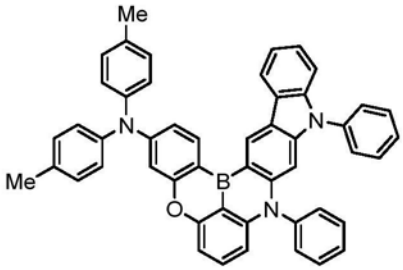

(1-3936)


(1-3937)

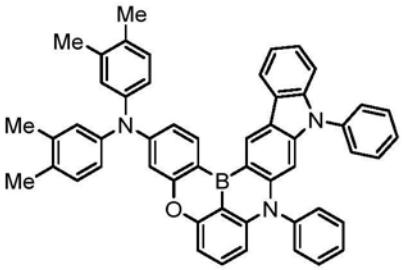
[0448] [化166]



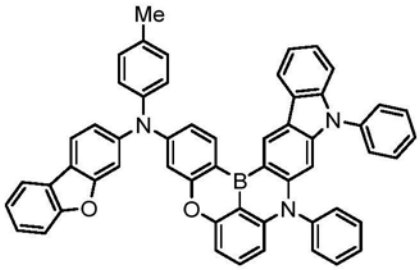
(1-3941)



(1-3942)

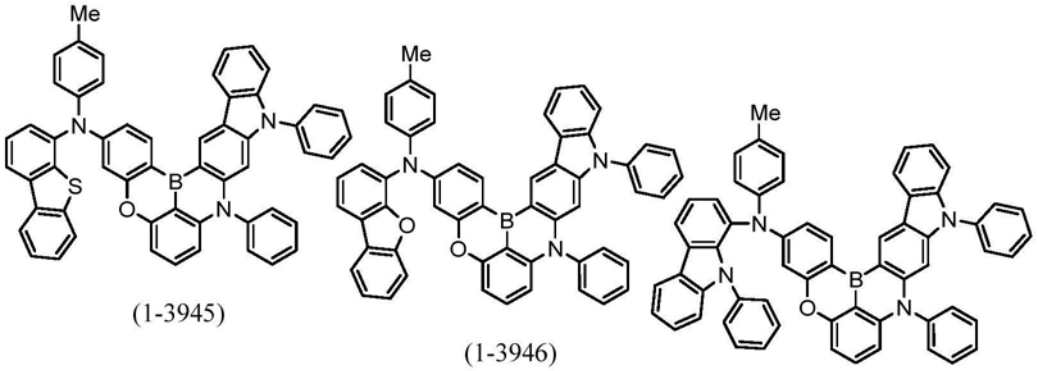


(1-3943)



(1-3944)

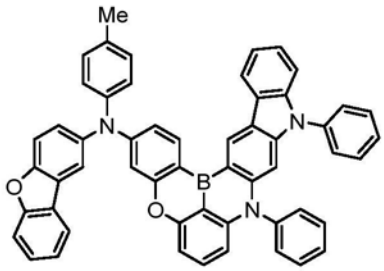
[0449]



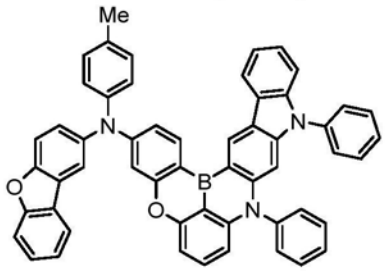
(1-3945)

(1-3946)

(1-3947)

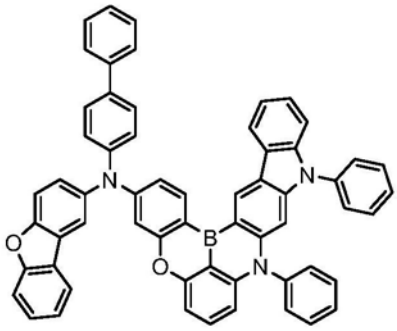


(1-3948)

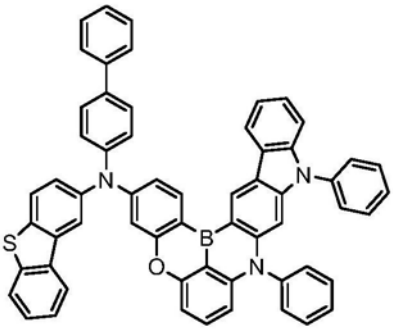


(1-3949)

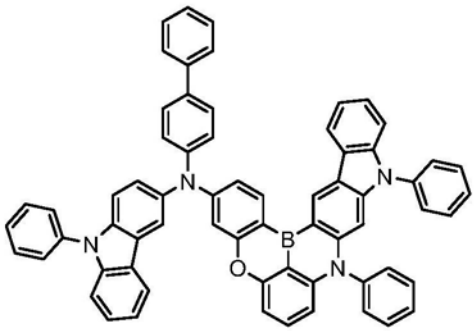
[0450] [化167]



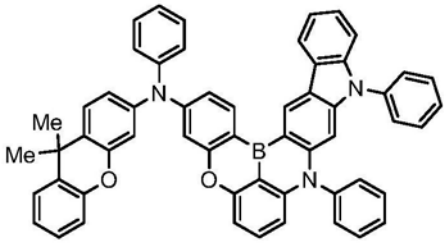
(1-3950)



(1-3951)

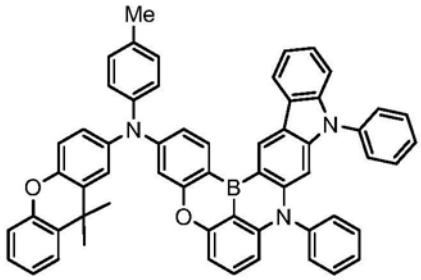


(1-3952)

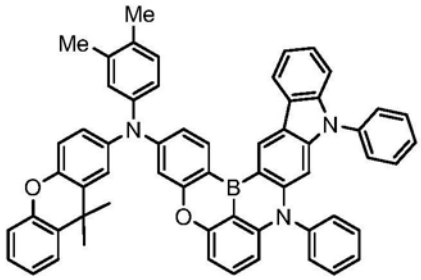


(1-3953)

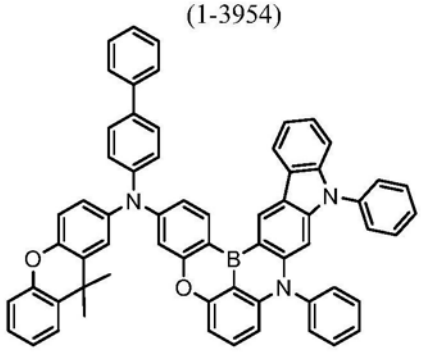
[0451]



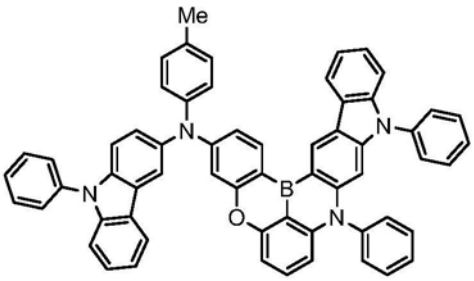
(1-3954)



(1-3955)

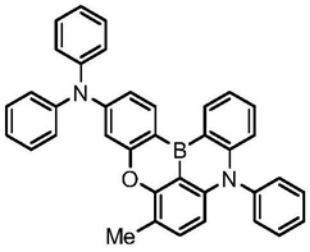


(1-3956)

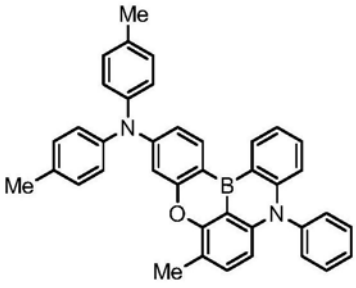


(1-3957)

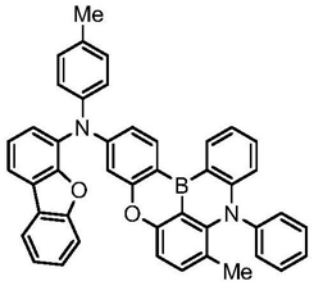
[0452] [化168]



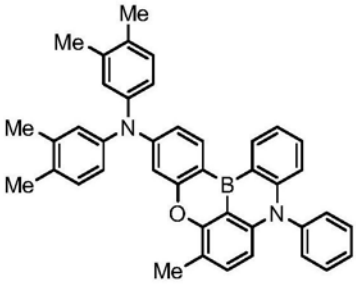
(1-3961)



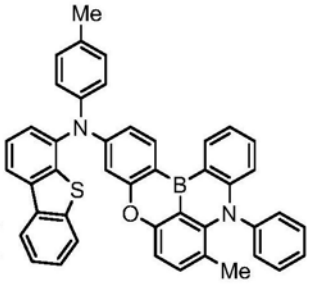
(1-3962)



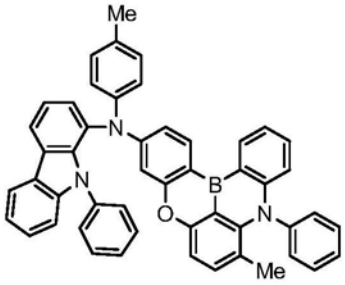
(1-3963)



(1-3964)

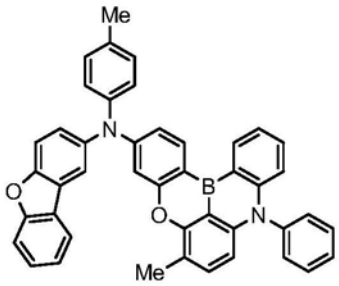


(1-3965)

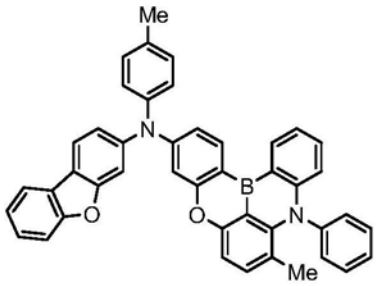


(1-3966)

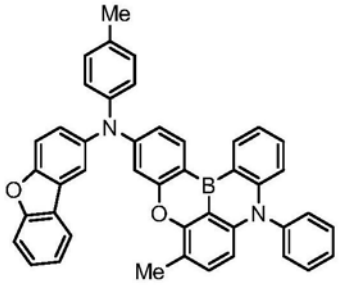
[0453]



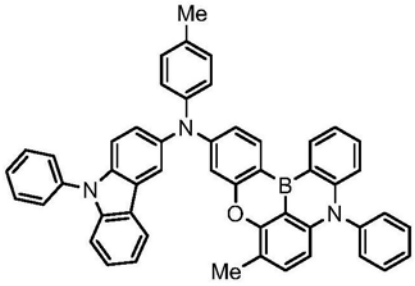
(1-3967)



(1-3968)



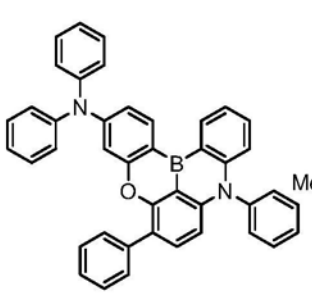
(1-3969)



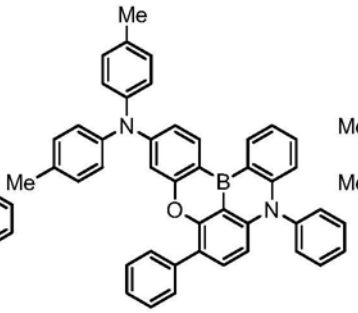
(1-3970)

[0454] [化169]

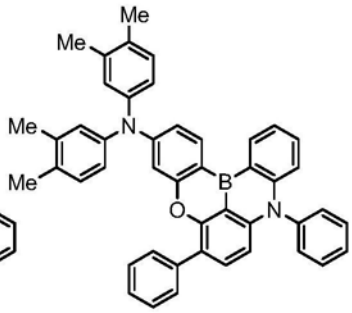
[0455]



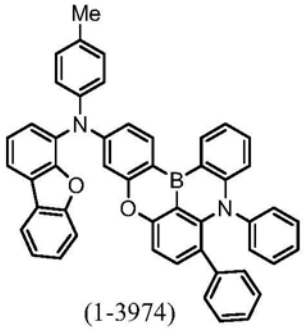
(1-3971)



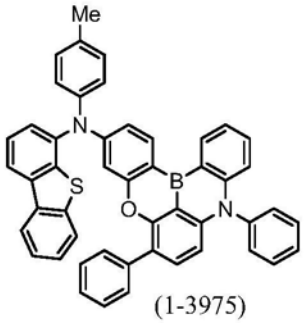
(1-3972)



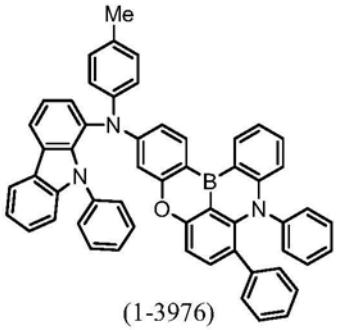
(1-3973)



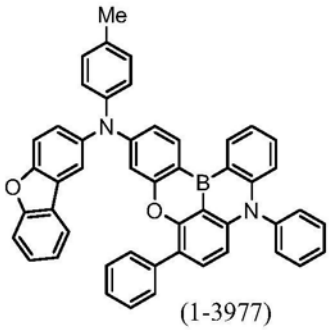
(1-3974)



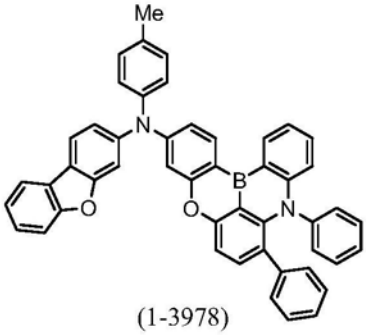
(1-3975)



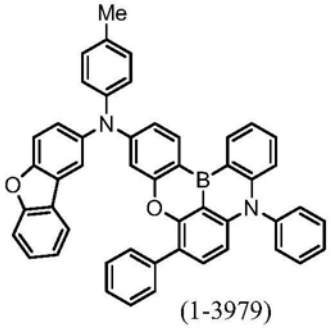
(1-3976)



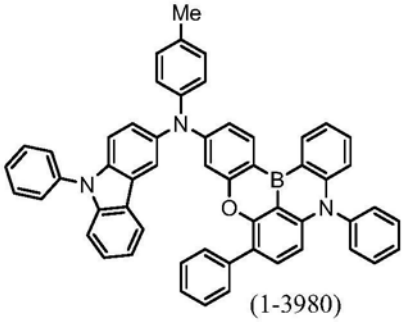
(1-3977)



(1-3978)

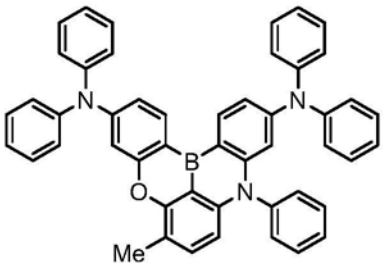


(1-3979)

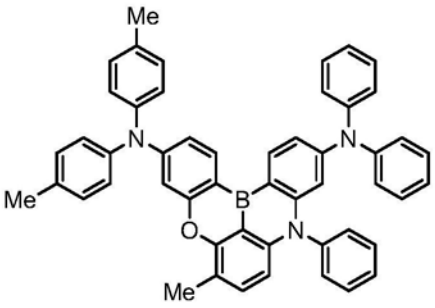


(1-3980)

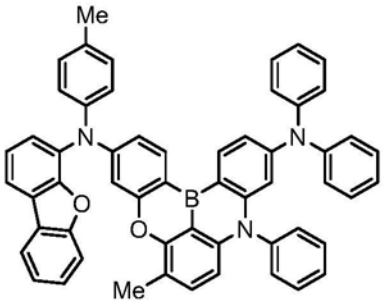
[0456] [化170]



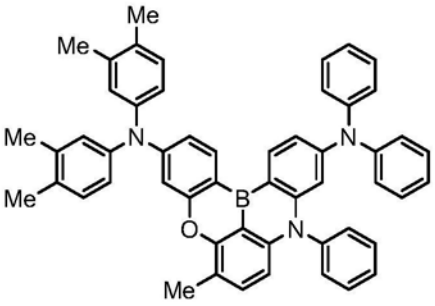
(1-3981)



(1-3982)

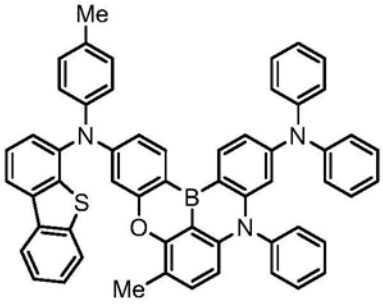


(1-3983)

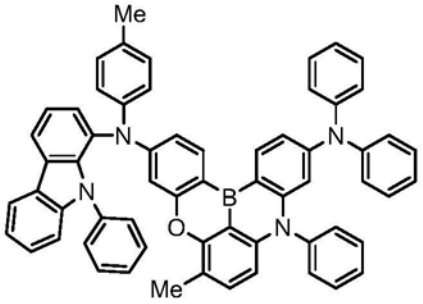


(1-3984)

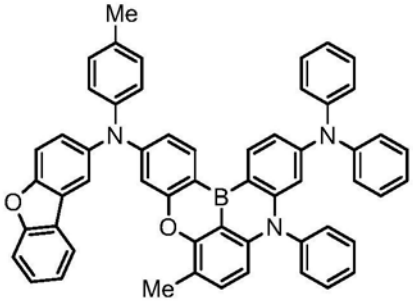
[0457]



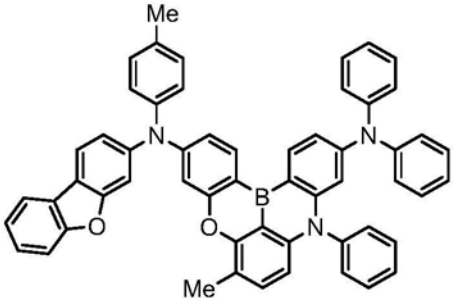
(1-3985)



(1-3986)

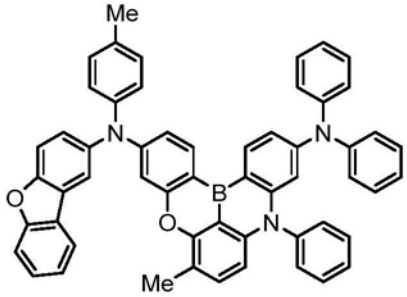


(1-3987)

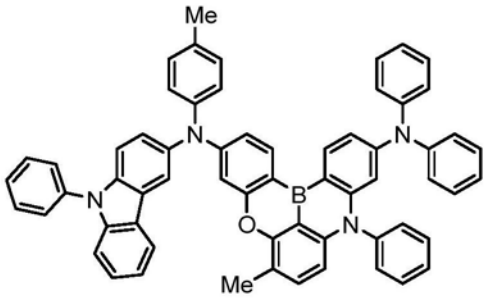


(1-3988)

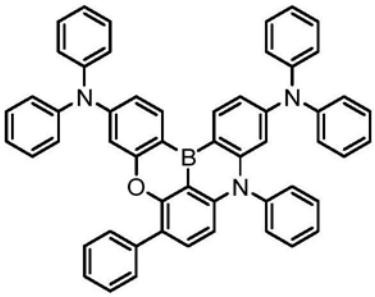
[0458] [化171]



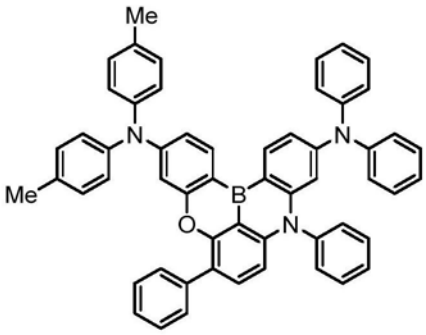
(1-3989)



(1-3990)

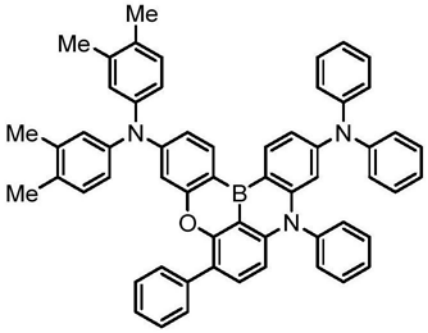


(1-3991)

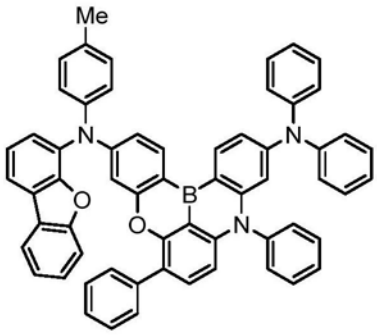


(1-3992)

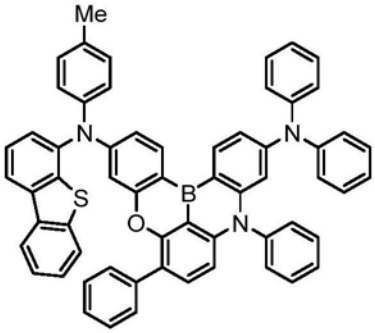
[0459]



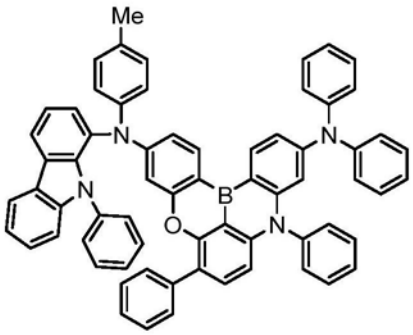
(1-3993)



(1-3994)

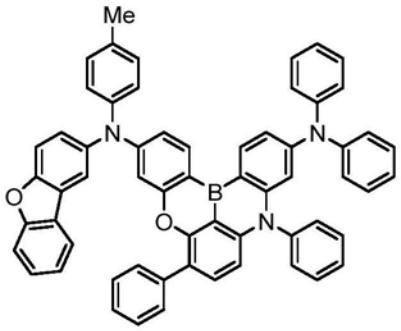


(1-3995)

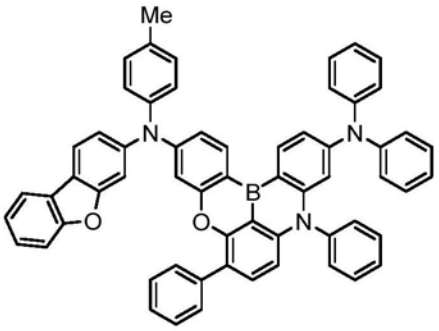


(1-3996)

[0460] [化172]

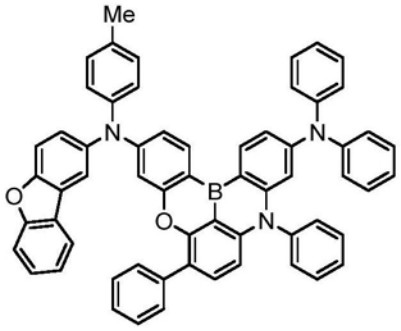


(1-3997)

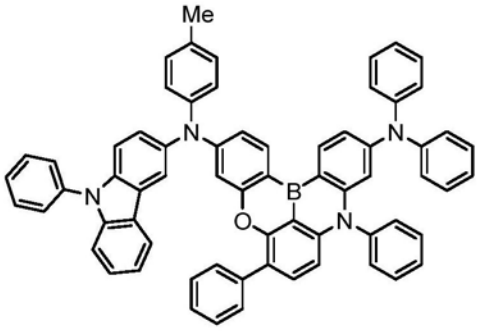


(1-3998)

[0461]



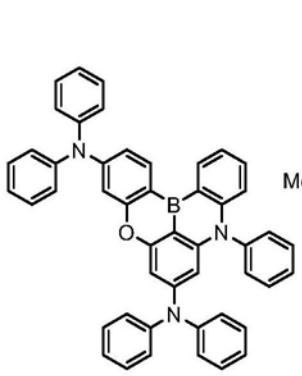
(1-3999)



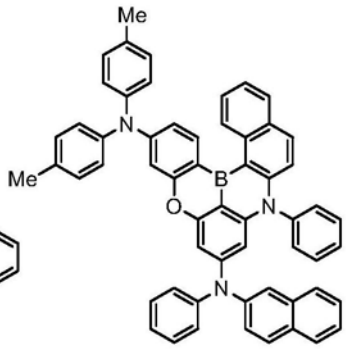
(1-4000)

[0462] [化173]

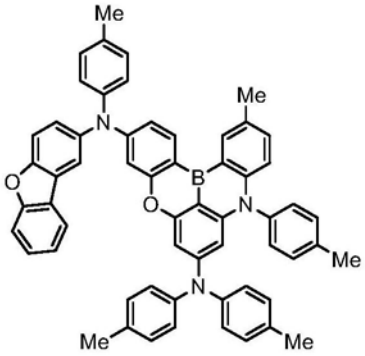
[0463]



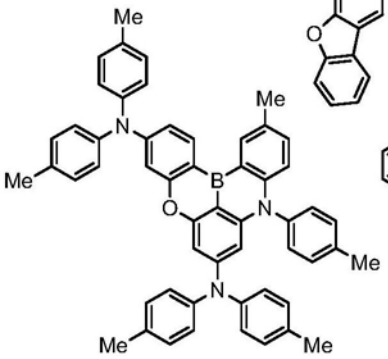
(1-4011)



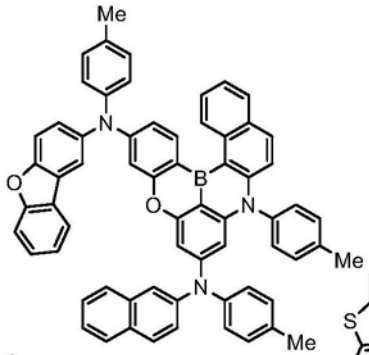
(1-4012)



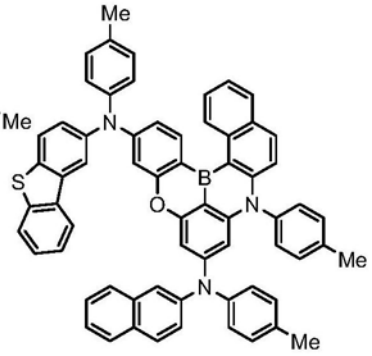
(1-4013)



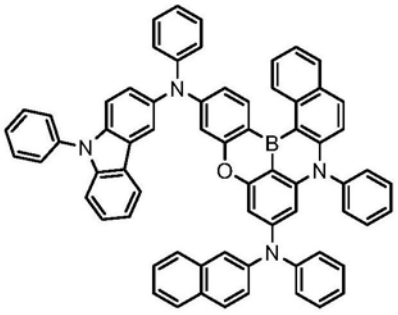
(1-4014)



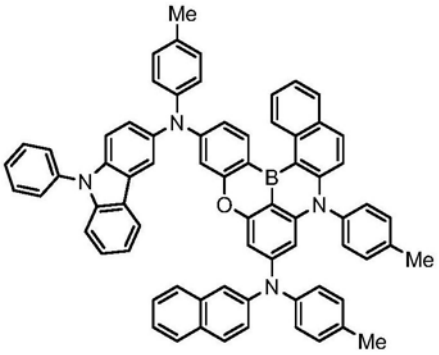
(1-4015)



(1-4016)



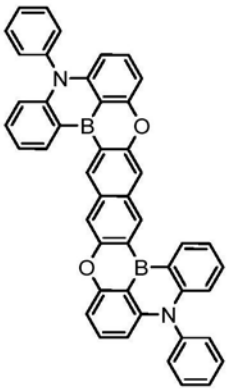
(1-4017)



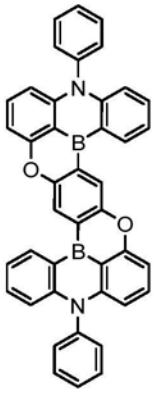
(1-4018)

[0464] [化174]

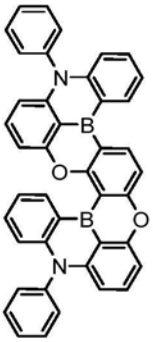
[0465]



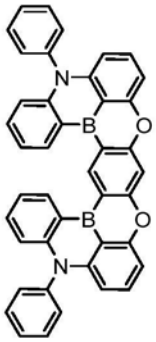
(1-4021)



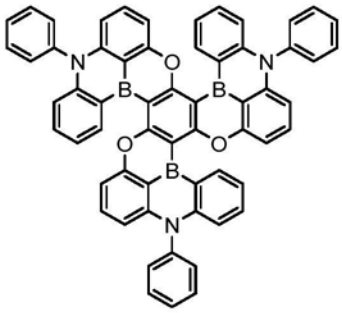
(1-4022)



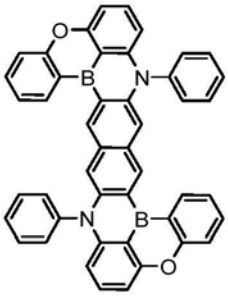
(1-4023)



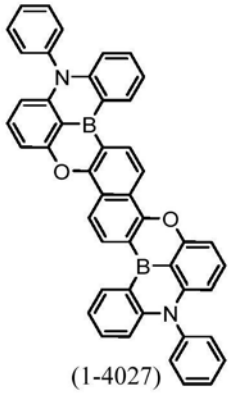
(1-4024)



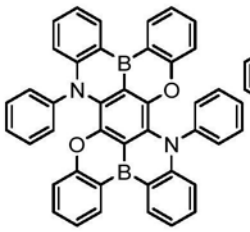
(1-4025)



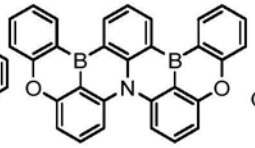
(1-4026)



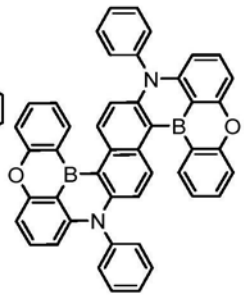
(1-4027)



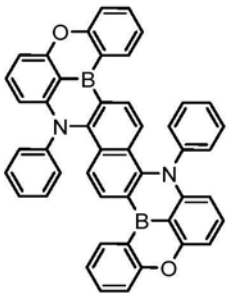
(1-4028)



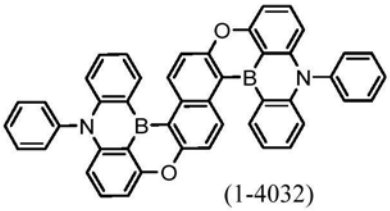
(1-4029)



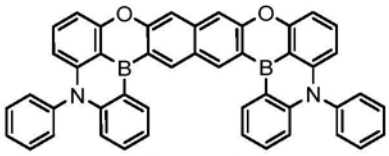
(1-4030)



(1-4031)

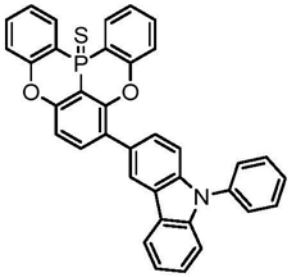


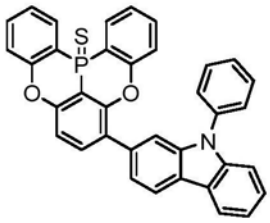
(1-4032)

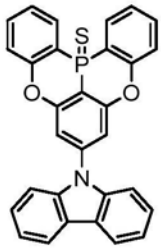


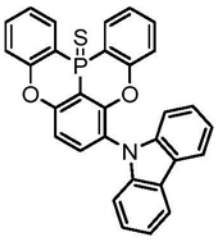
(1-4033)

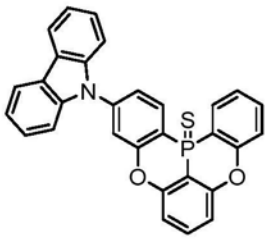
[0466] [化175]

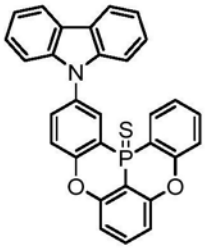

(1-4041)


(1-4042)

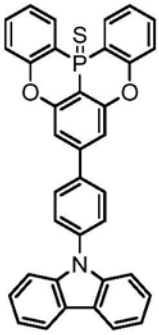

(1-4043)

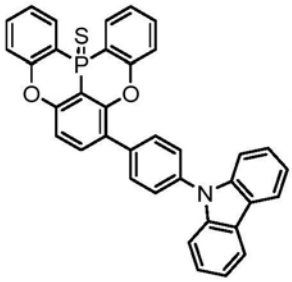

(1-4044)

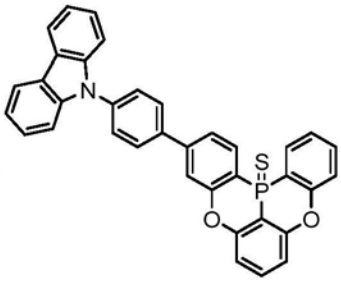

(1-4045)

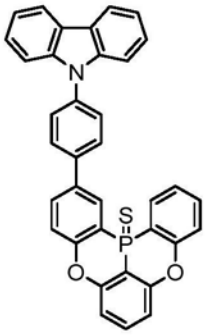

(1-4046)

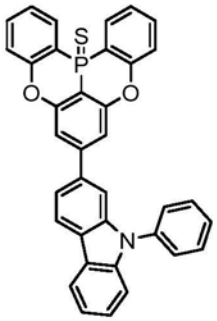
[0467]

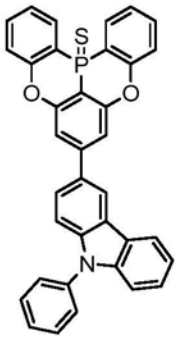

(1-4047)


(1-4048)

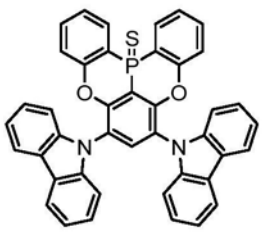

(1-4049)


(1-4050)

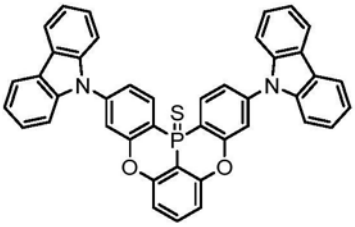

(1-4051)


(1-4052)

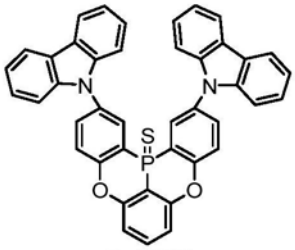
[0468] [化176]



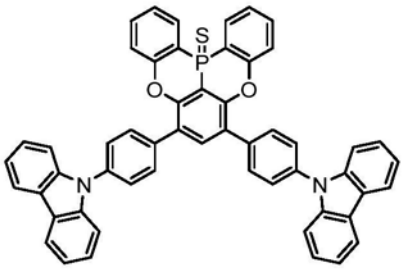
(1-4053)



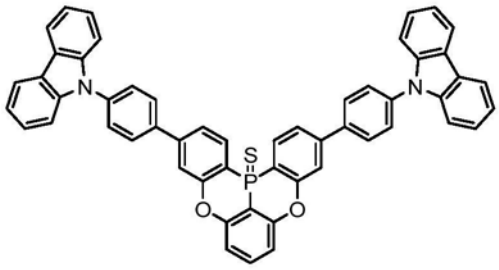
(1-4054)



(1-4055)

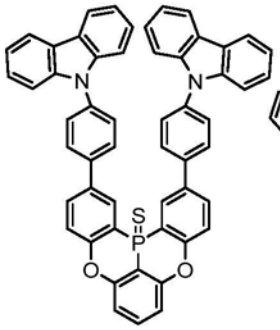


(1-4056)

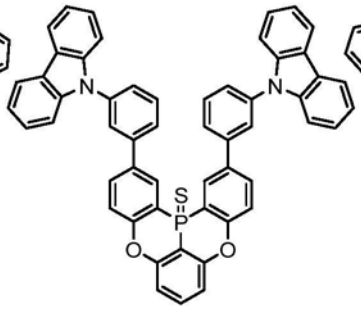


(1-4057)

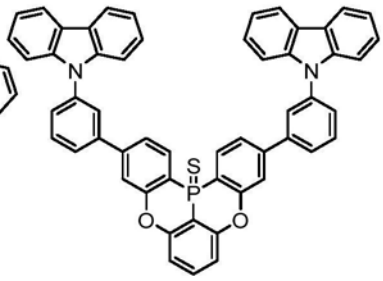
[0469]



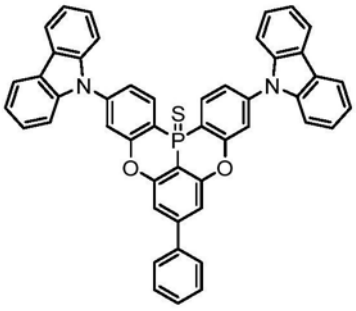
(1-4058)



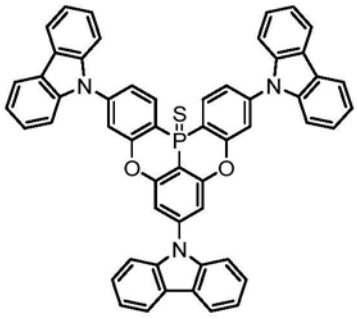
(1-4059)



(1-4060)

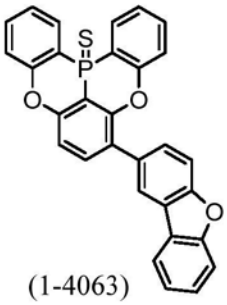


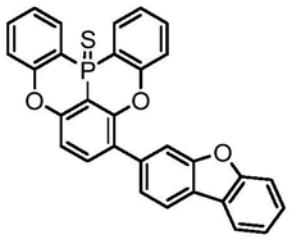
(1-4061)

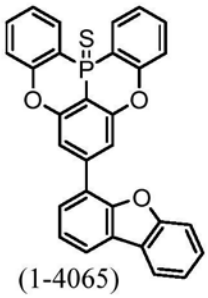


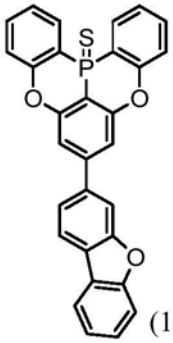
(1-4062)

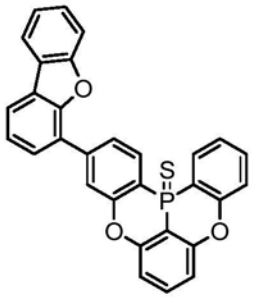
[0470] [化177]

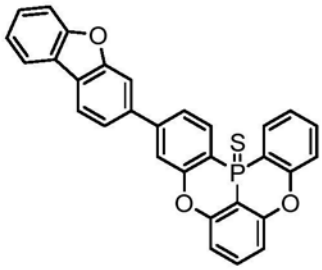

(1-4063)


(1-4064)

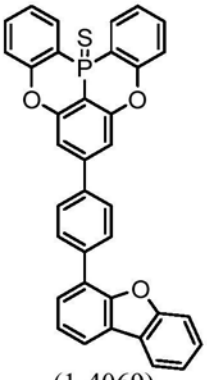

(1-4065)

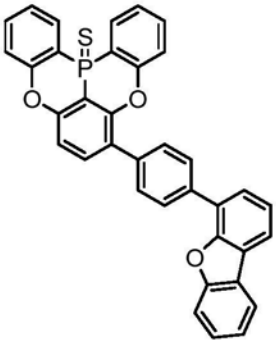

(1-4066)

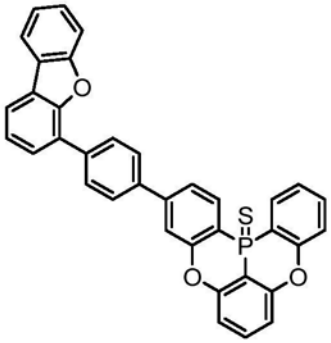

(1-4067)

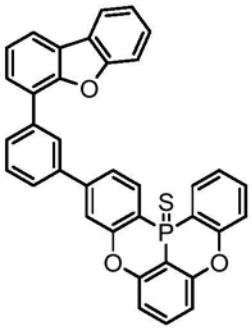

(1-4068)

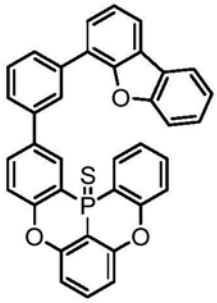
[0471]

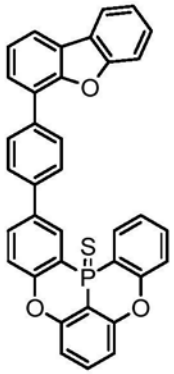

(1-4069)


(1-4070)

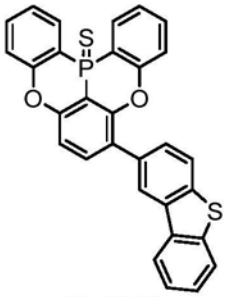

(1-4071)


(1-4072)

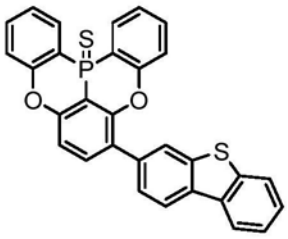

(1-4073)


(1-4074)

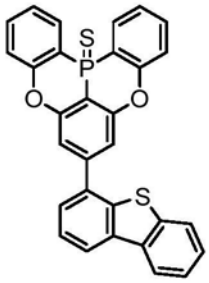
[0472] [化178]



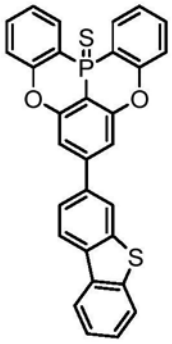
(1-4075)



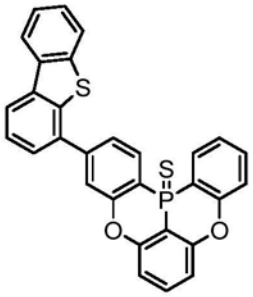
(1-4076)



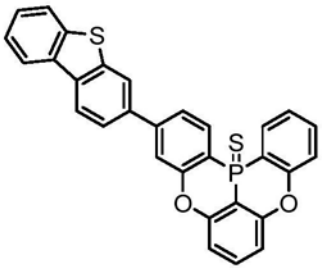
(1-4077)



(1-4078)

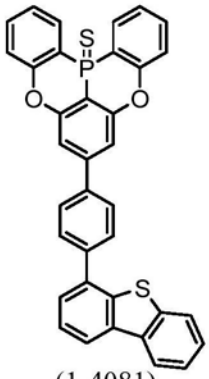


(1-4079)

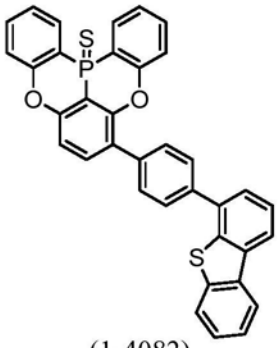


(1-4080)

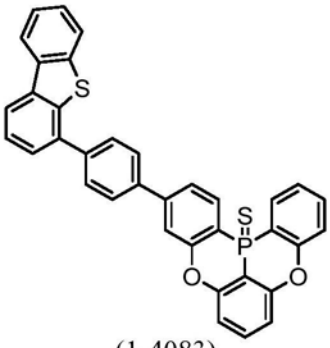
[0473]



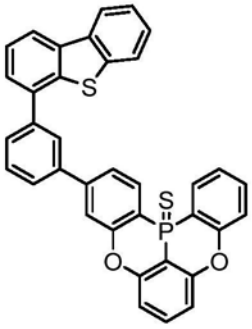
(1-4081)



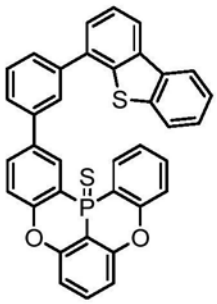
(1-4082)



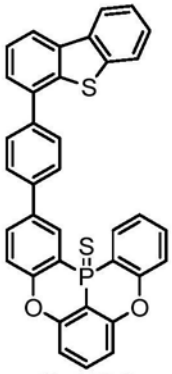
(1-4083)



(1-4084)

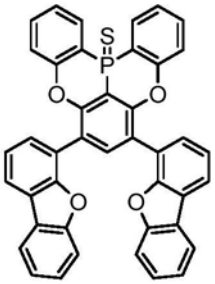


(1-4085)

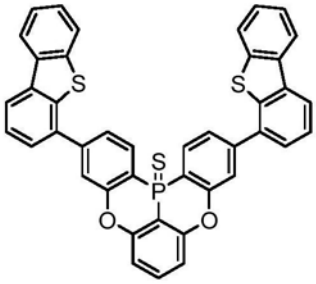


(1-4086)

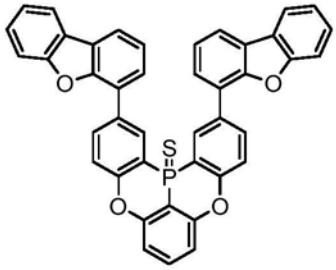
[0474] [化179]



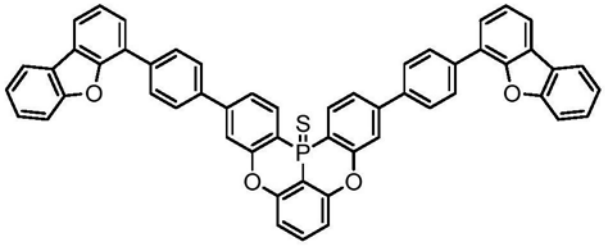
(1-4087)



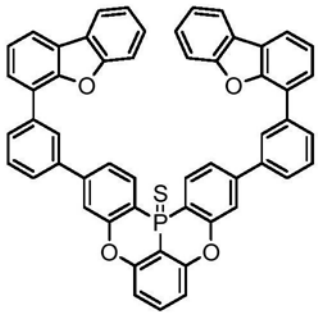
(1-4088)



(1-4089)

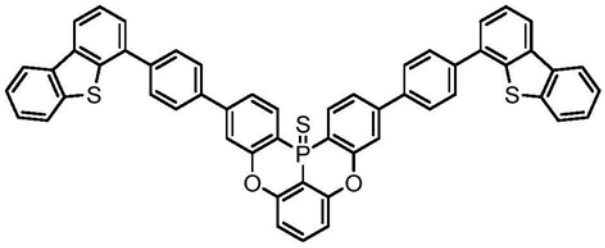


(1-4090)

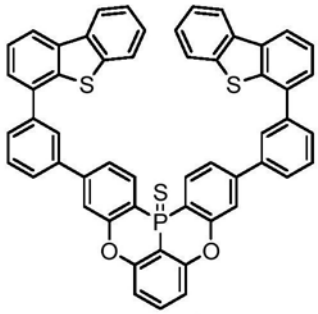


(1-4091)

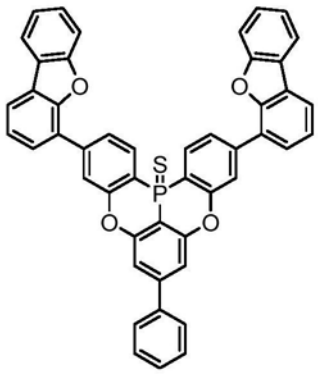
[0475]



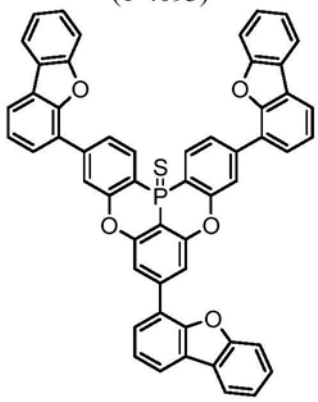
(1-4092)



(1-4093)

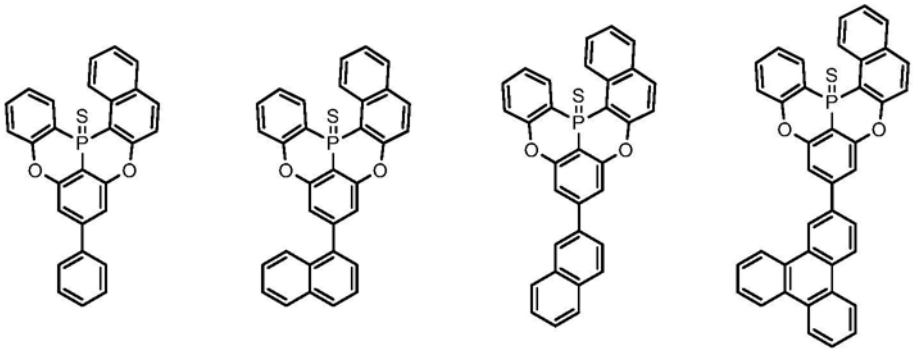


(1-4094)



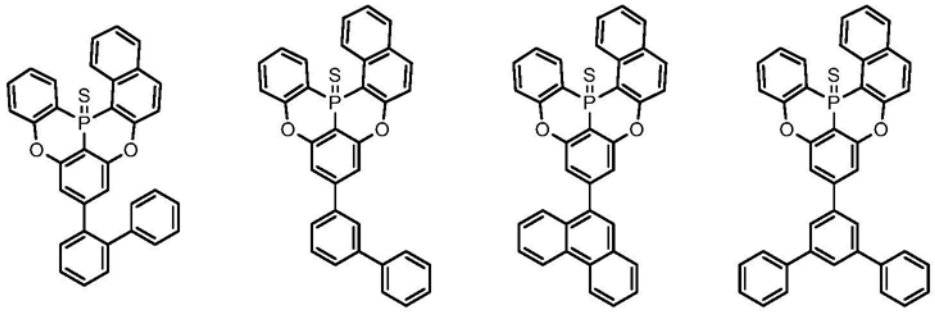
(1-4095)

[0476] [化180]

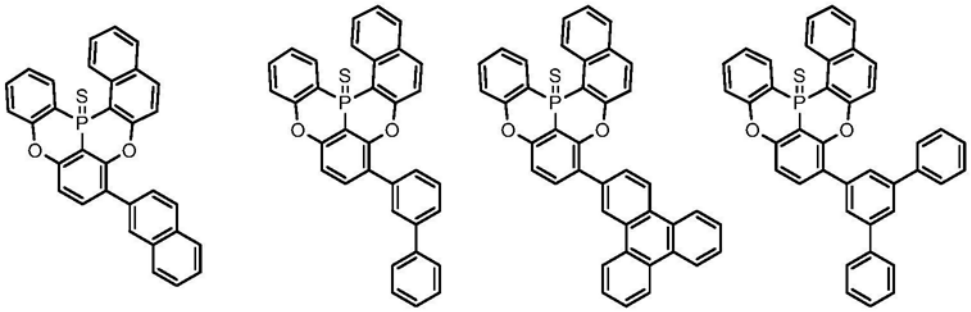


(1-4101) (1-4102) (1-4103) (1-4104)

[0477]

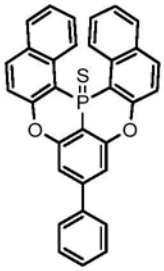


(1-4105) (1-4106) (1-4107) (1-4108)

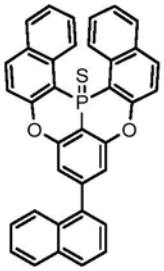


(1-4109) (1-4110) (1-4111) (1-4112)

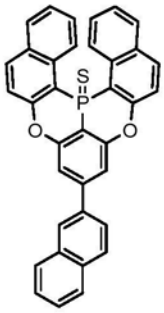
[0478] [化181]



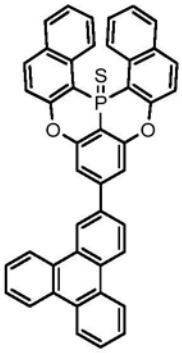
(1-4113)



(1-4114)

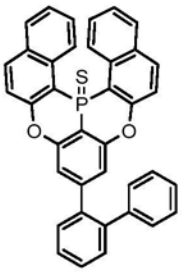


(1-4115)

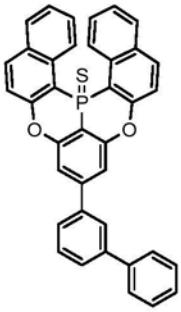


(1-4116)

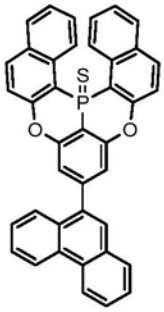
[0479]



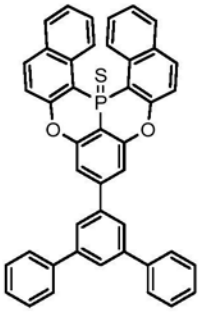
(1-4117)



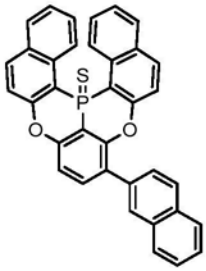
(1-4118)



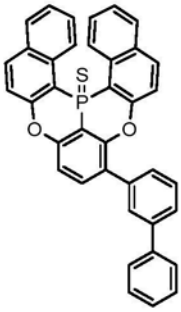
(1-4119)



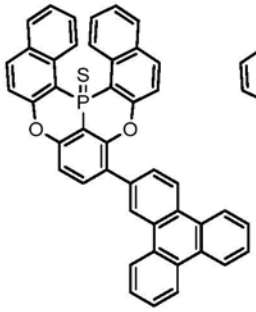
(1-4120)



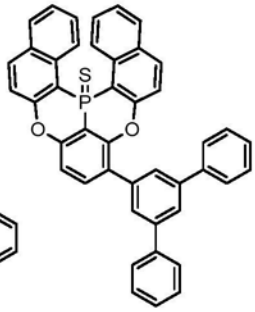
(1-4121)



(1-4122)

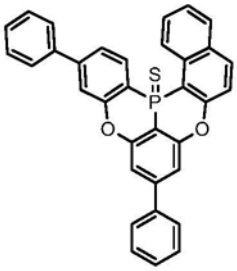


(1-4123)

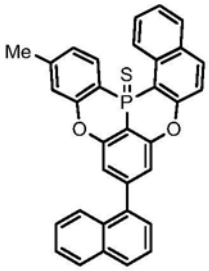


(1-4124)

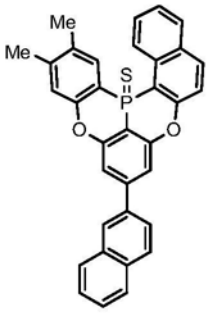
[0480] [化182]



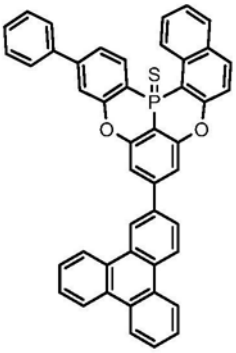
(1-4125)



(1-4126)

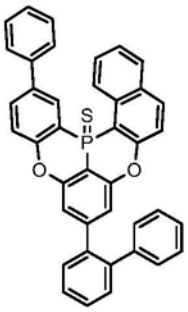


(1-4127)

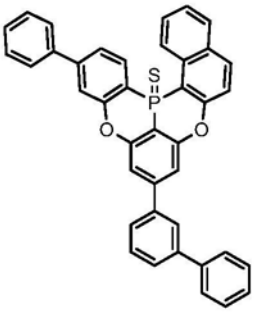


(1-4128)

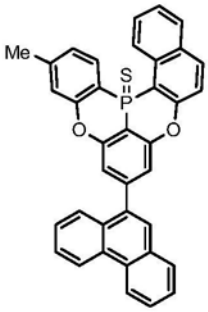
[0481]



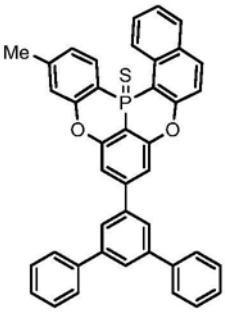
(1-4129)



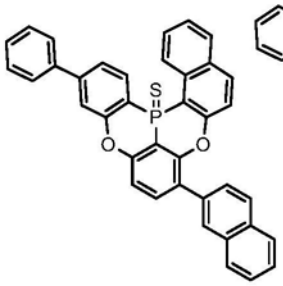
(1-4130)



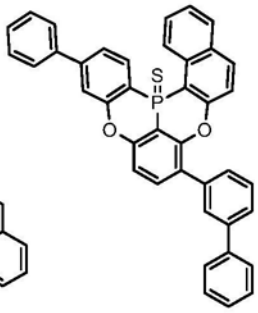
(1-4131)



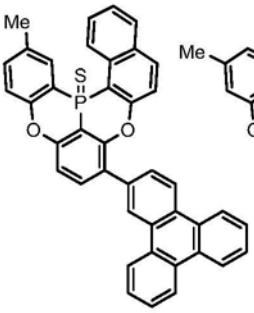
(1-4132)



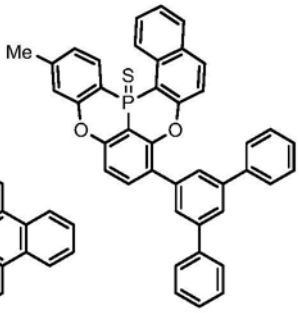
(1-4133)



(1-4134)

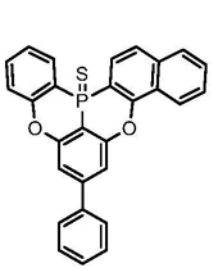


(1-4135)

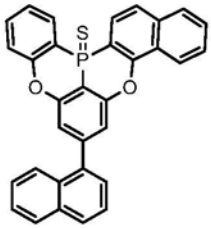


(1-4136)

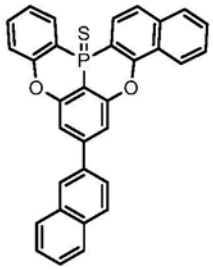
[0482] [化183]



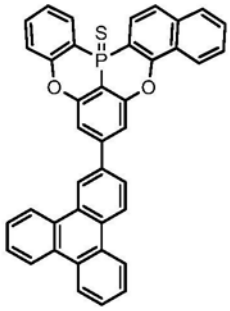
(1-4137)



(1-4138)

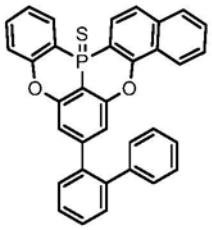


(1-4139)

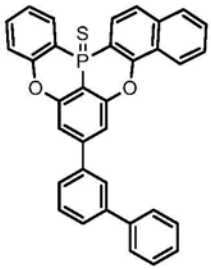


(1-4140)

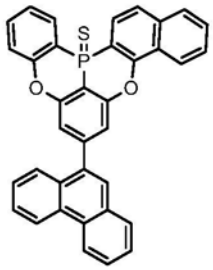
[0483]



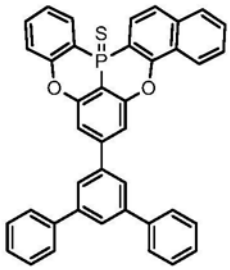
(1-4141)



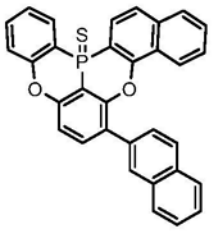
(1-4142)



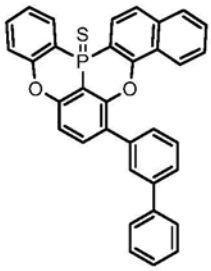
(1-4143)



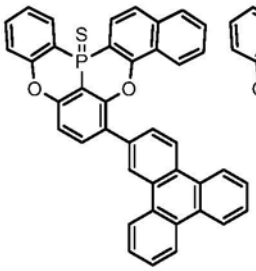
(1-4144)



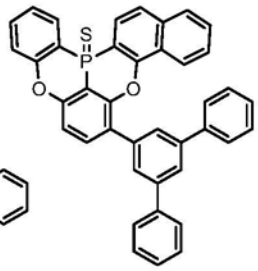
(1-4145)



(1-4146)

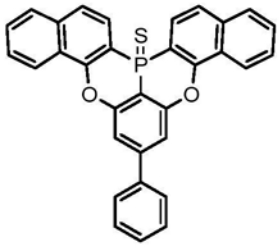


(1-4147)

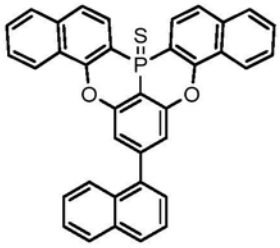


(1-4148)

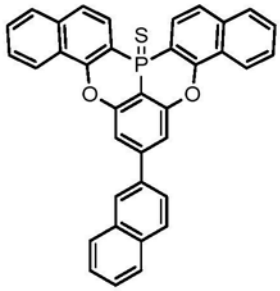
[0484] [化184]



(1-4149)

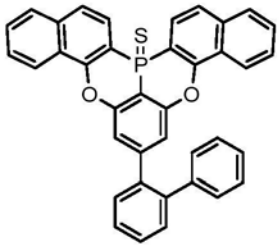


(1-4150)

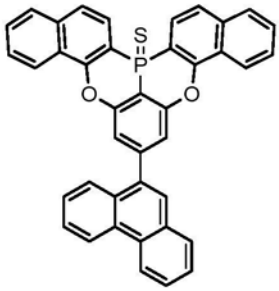


(1-4151)

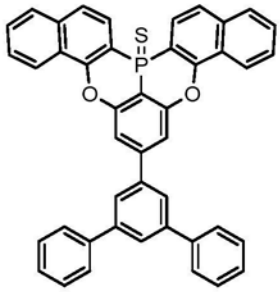
[0485]



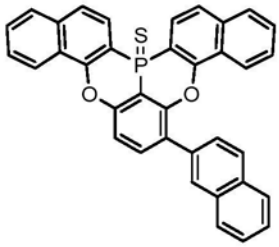
(1-4152)



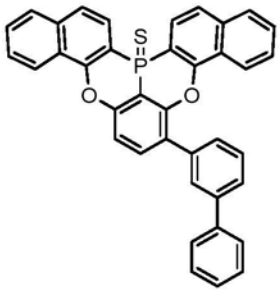
(1-4153)



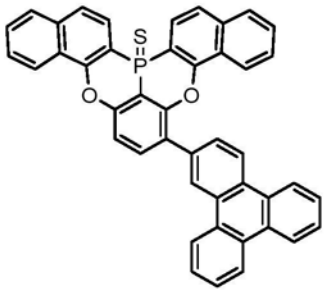
(1-4154)



(1-4155)

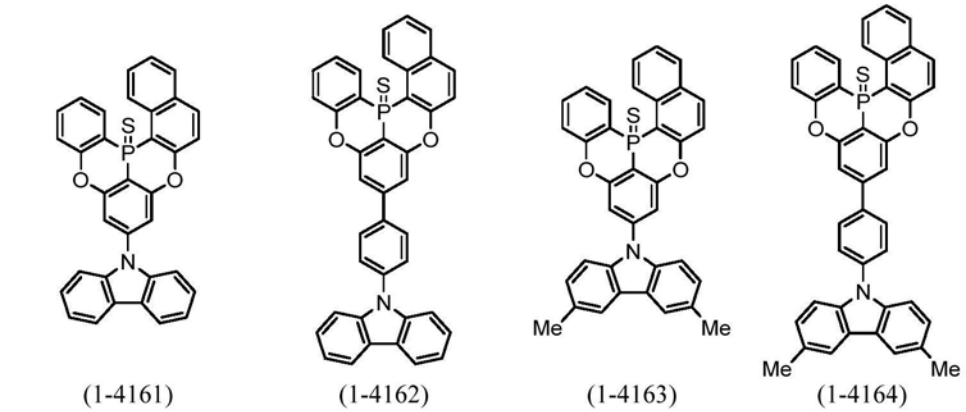


(1-4156)



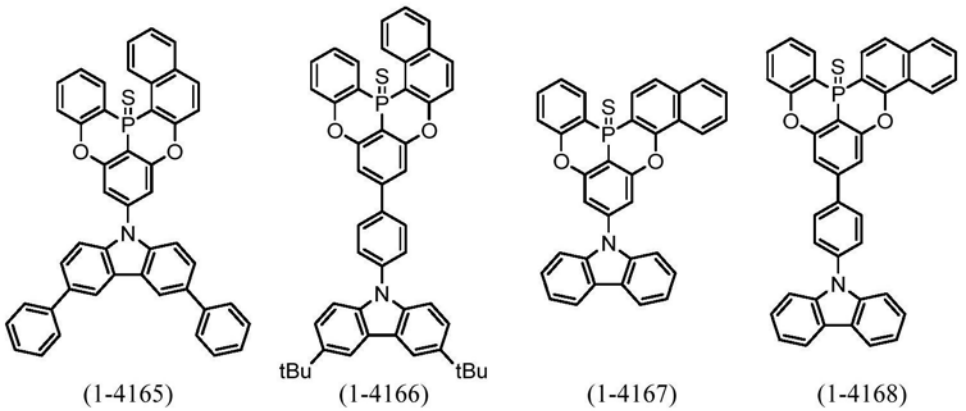
(1-4157)

[0486] [化185]

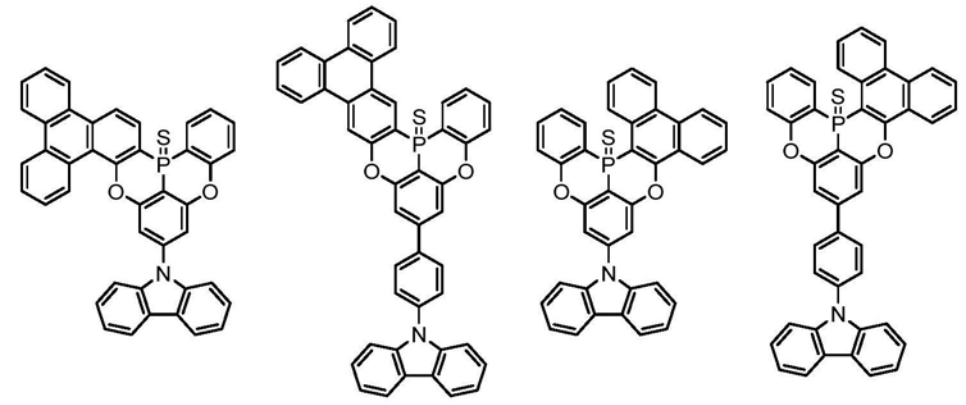


(1-4161) (1-4162) (1-4163) (1-4164)

[0487]

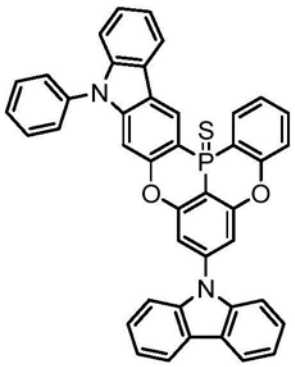


(1-4165) (1-4166) (1-4167) (1-4168)

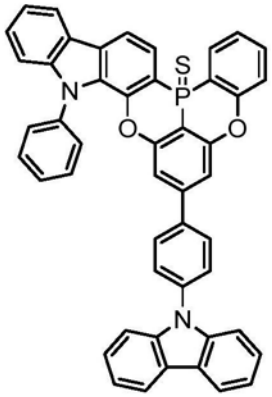


(1-4169) (1-4170) (1-4171) (1-4172)

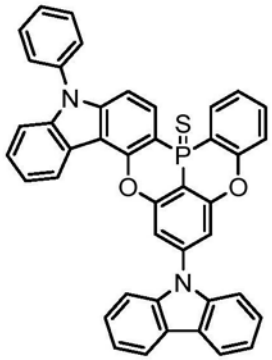
[0488] [化186]



(1-4173)

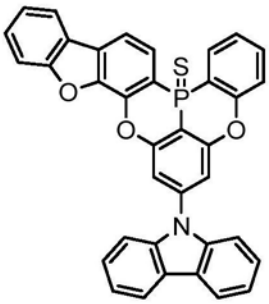


(1-4174)

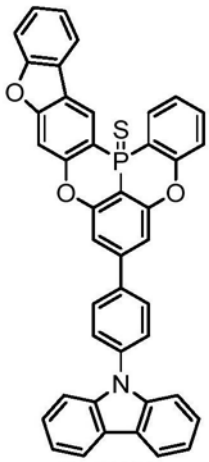


(1-4175)

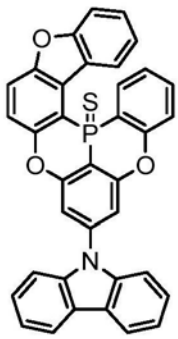
[0489]



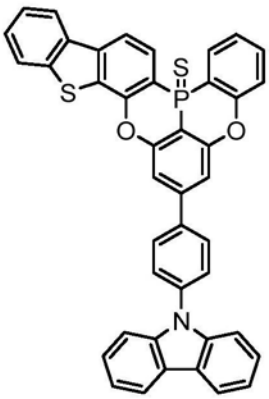
(1-4176)



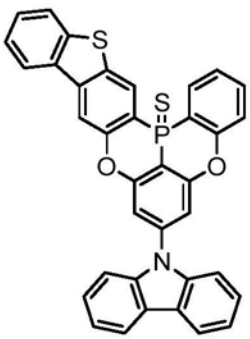
(1-4177)



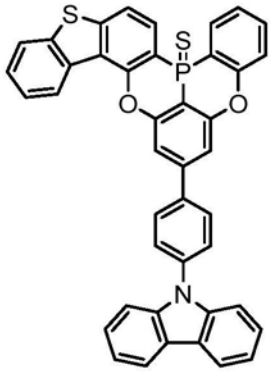
(1-4178)



(1-4179)



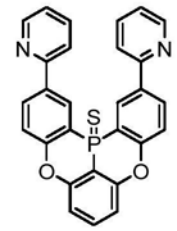
(1-4180)

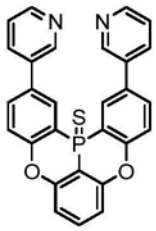


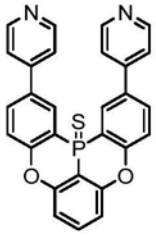
(1-4181)

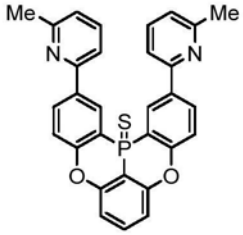
[0490] [化187]

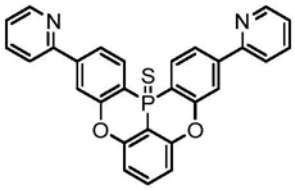
[0491]

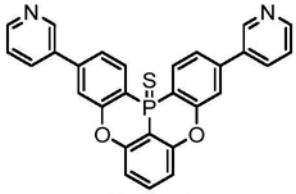

(1-4191)

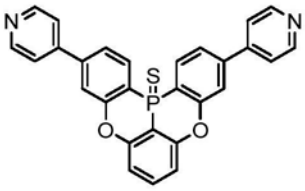

(1-4192)

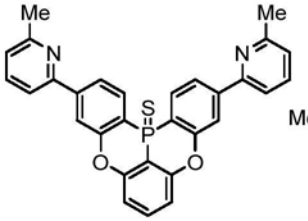

(1-4193)

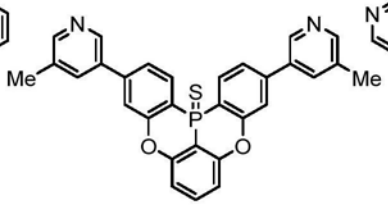

(1-4194)

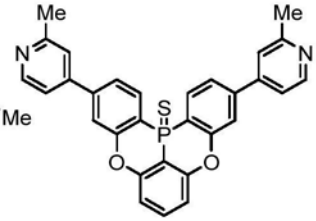

(1-4195)

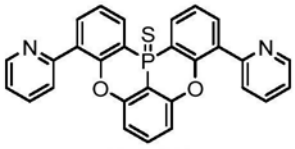

(1-4196)

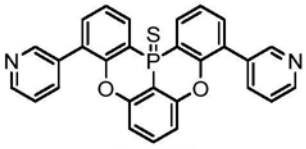

(1-4197)

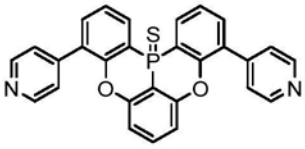

(1-4198)

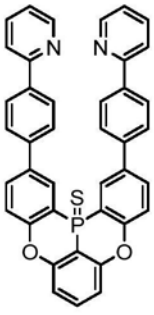

(1-4199)

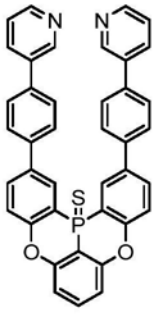

(1-4200)

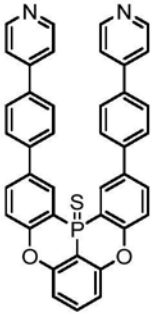

(1-4201)

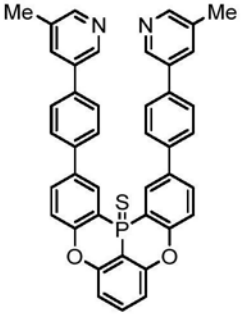

(1-4202)


(1-4203)

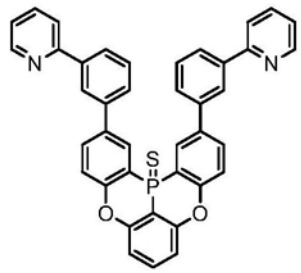

(1-4204)


(1-4205)

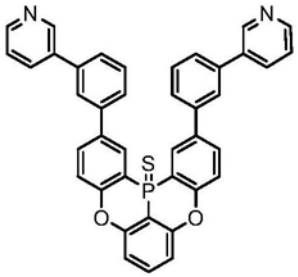

(1-4206)


(1-4207)

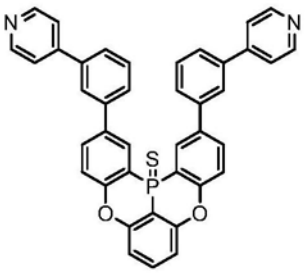
[0492] [化188]



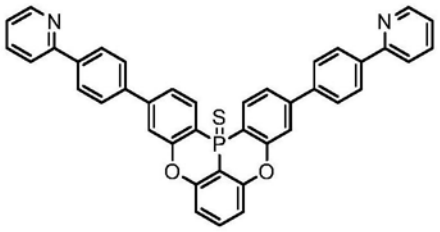
(1-4208)



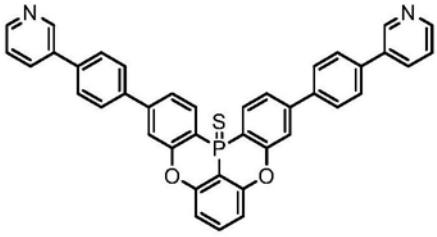
(1-4209)



(1-4210)

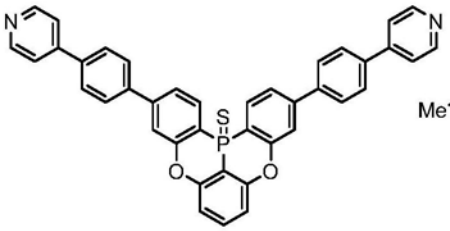


(1-4211)

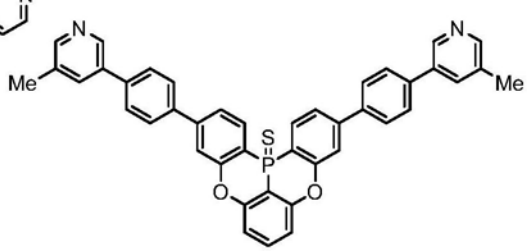


(1-4212)

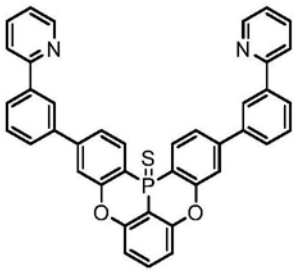
[0493]



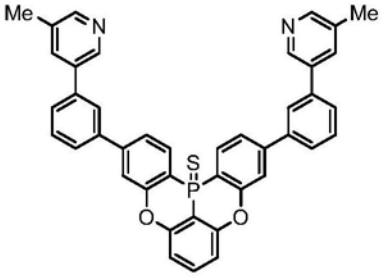
(1-4213)



(1-4214)

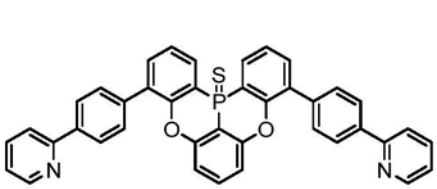


(1-4215)

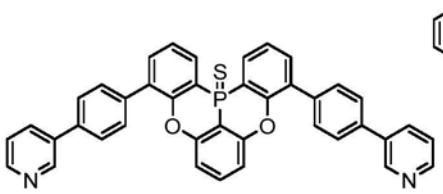


(1-4216)

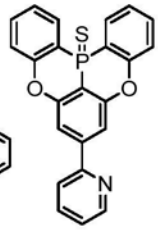
[0494] [化189]



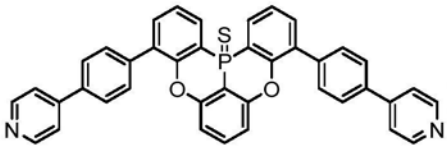
(1-4217)



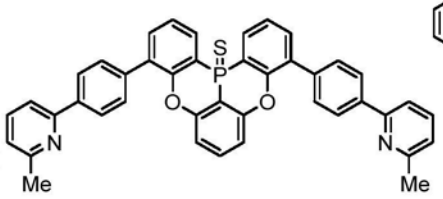
(1-4218)



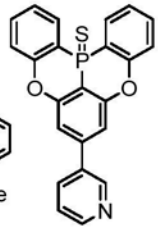
(1-4219)



(1-4220)

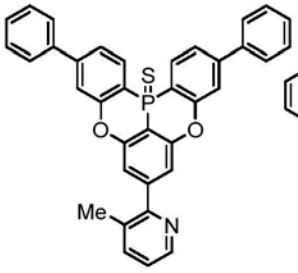


(1-4221)

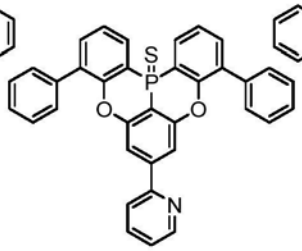


(1-4222)

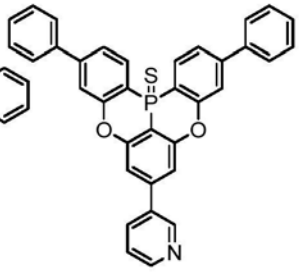
[0495]



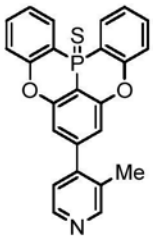
(1-4223)



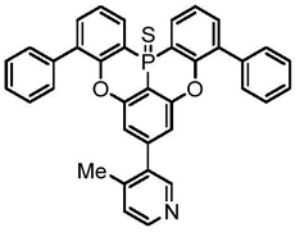
(1-4224)



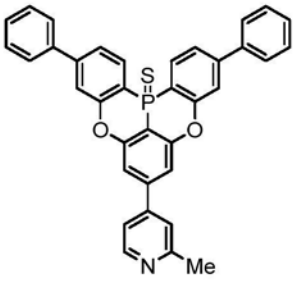
(1-4225)



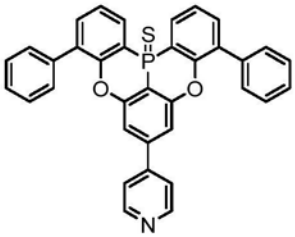
(1-4226)



(1-4227)

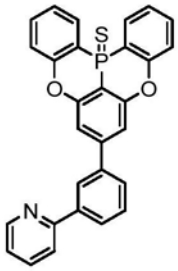


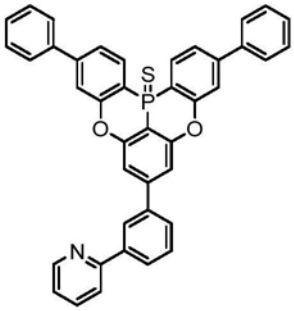
(1-4228)

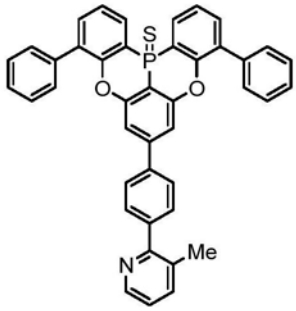


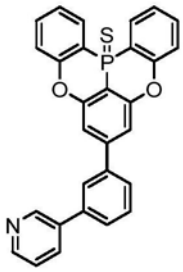
(1-4229)

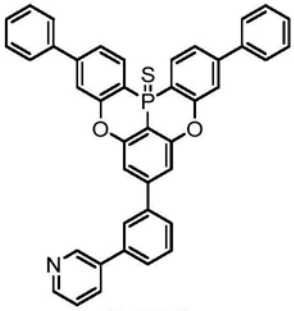
[0496] [化190]

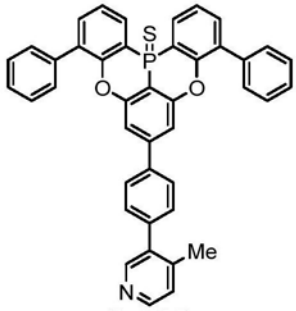

(1-4230)


(1-4231)

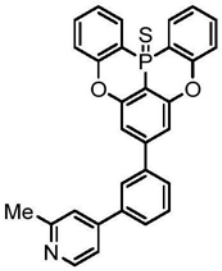

(1-4232)

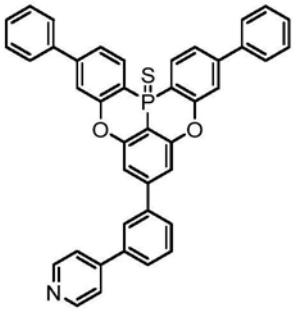

(1-4233)

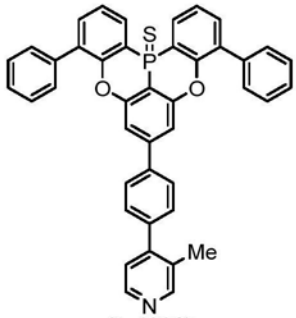

(1-4234)

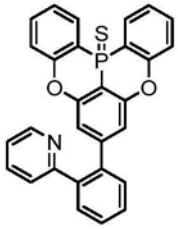

(1-4235)

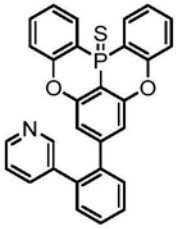
[0497]

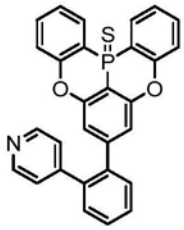

(1-4236)


(1-4237)

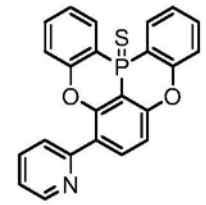

(1-4238)


(1-4239)

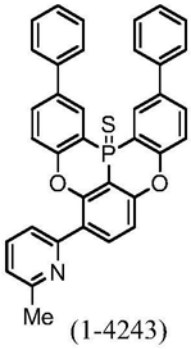

(1-4240)


(1-4241)

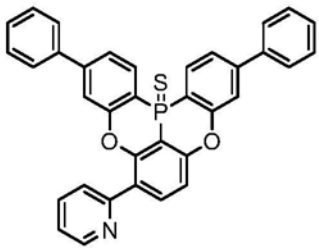
[0498] [化191]



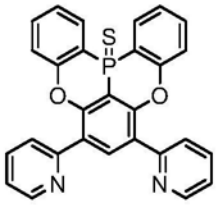
(1-4242)



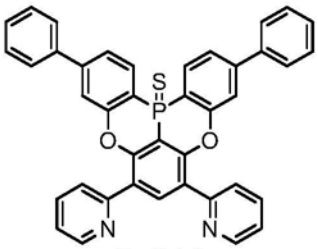
(1-4243)



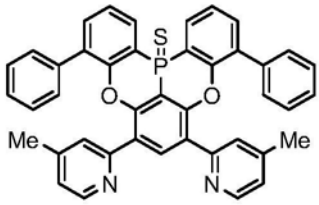
(1-4244)



(1-4245)

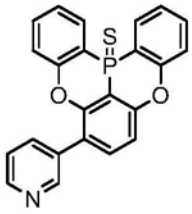


(1-4246)

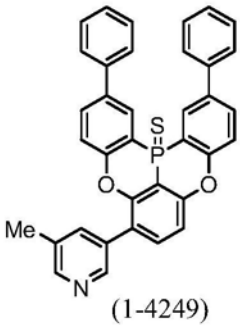


(1-4247)

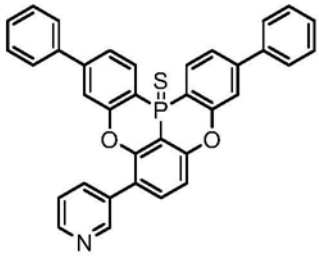
[0499]



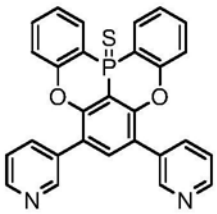
(1-4248)



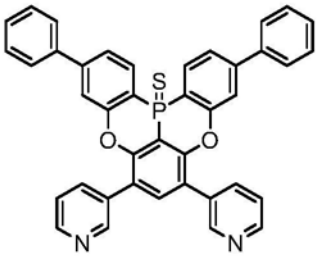
(1-4249)



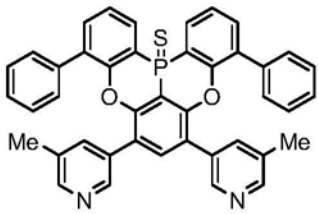
(1-4250)



(1-4251)

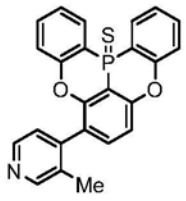


(1-4252)

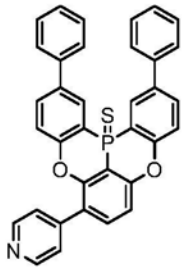


(1-4253)

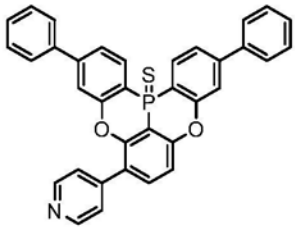
[0500] [化192]



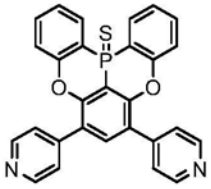
(1-4254)



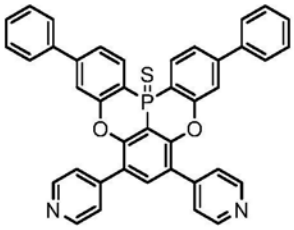
(1-4255)



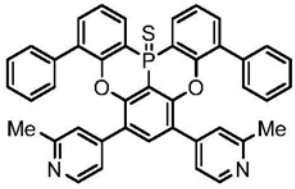
(1-4256)



(1-4257)

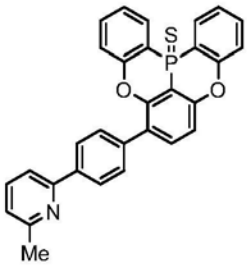


(1-4258)

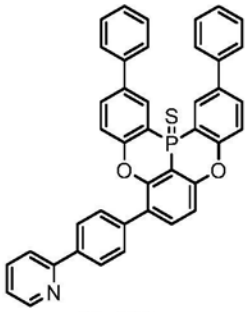


(1-4259)

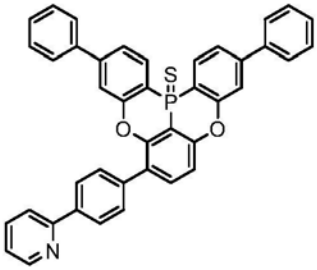
[0501]



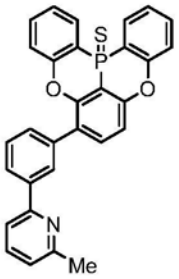
(1-4260)



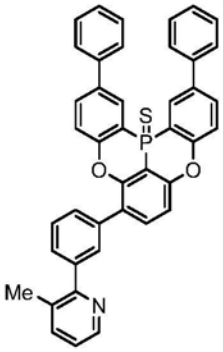
(1-4261)



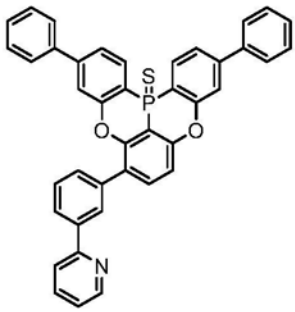
(1-4262)



(1-4263)

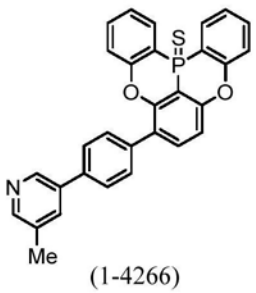


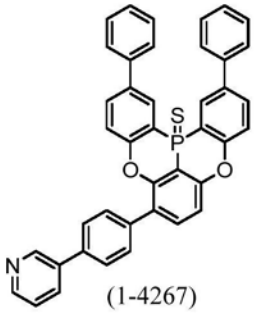
(1-4264)

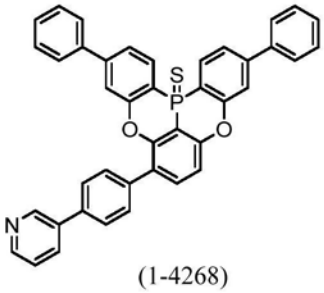


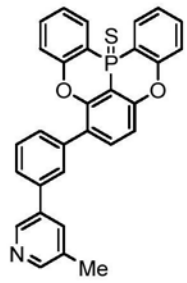
(1-4265)

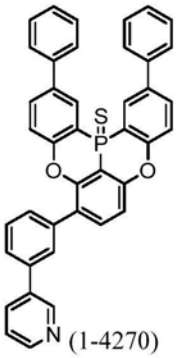
[0502] [化193]

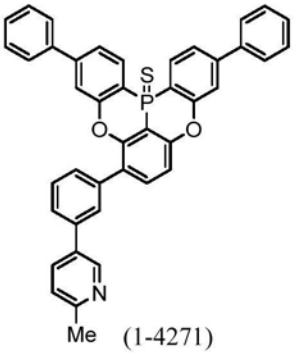

(1-4266)


(1-4267)

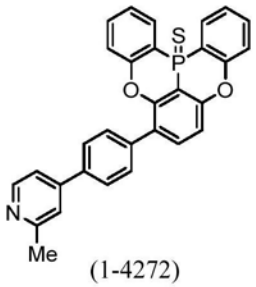

(1-4268)

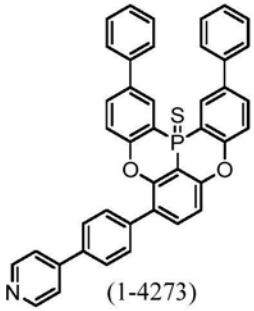

(1-4269)

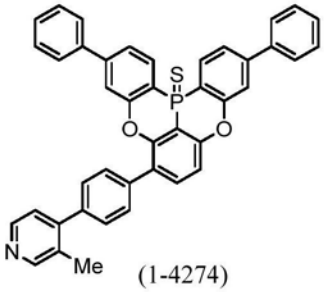

(1-4270)

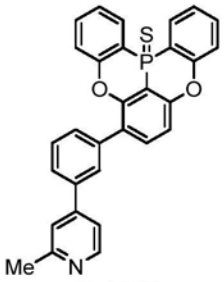

(1-4271)

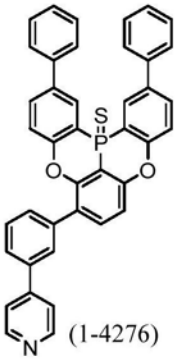
[0503]

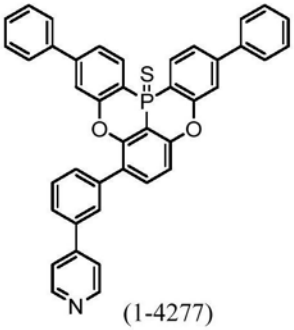

(1-4272)


(1-4273)

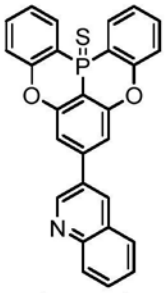

(1-4274)

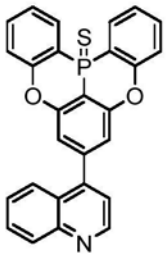

(1-4275)

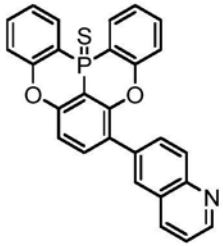

(1-4276)

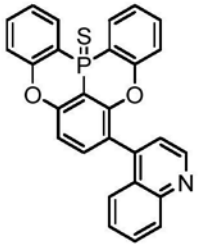

(1-4277)

[0504] [化194]

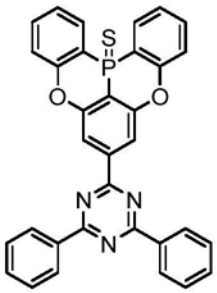

(1-4281)

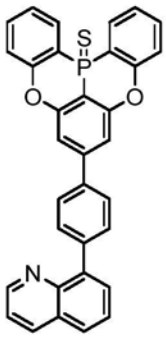

(1-4282)

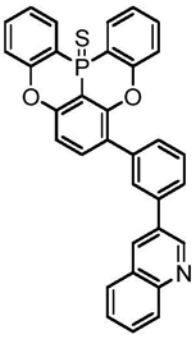

(1-4283)

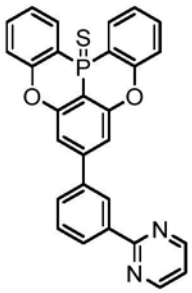

(1-4284)

[0505]

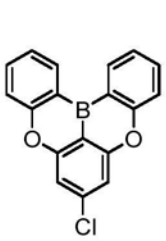

(1-4285)

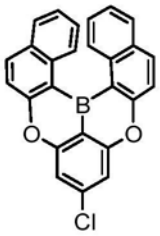

(1-4286)

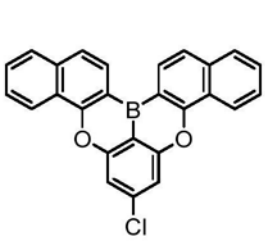

(1-4287)

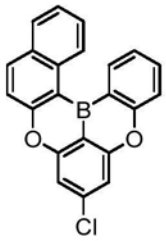

(1-4288)

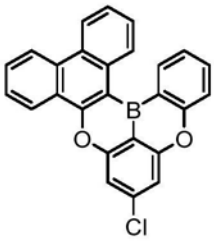
[0506] [化195]

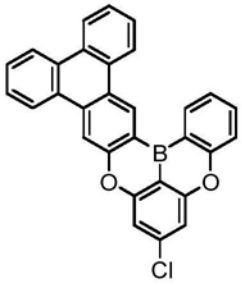

(1-4301)

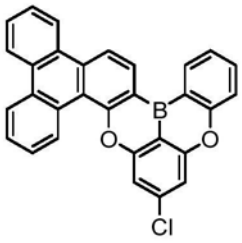

(1-4302)


(1-4303)

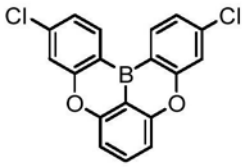

(1-4304)

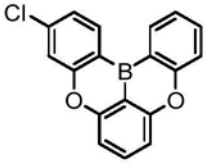

(1-4305)

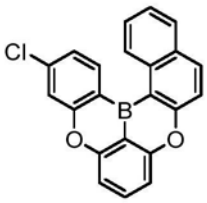

(1-4306)

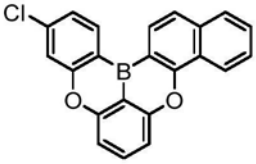

(1-4307)

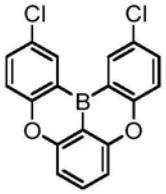
[0507]

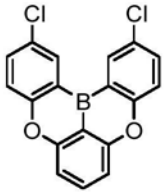

(1-4308)

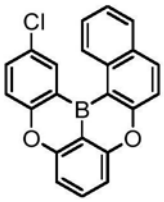

(1-4309)

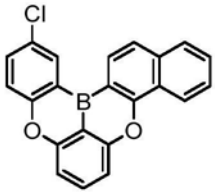

(1-4310)


(1-4311)

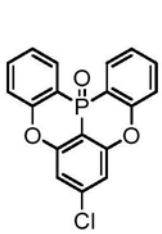

(1-4312)

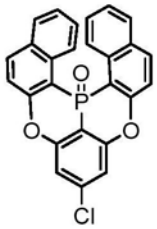

(1-4313)

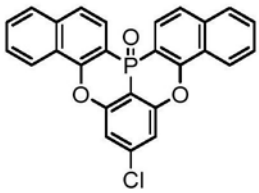

(1-4314)

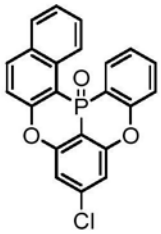

(1-4315)

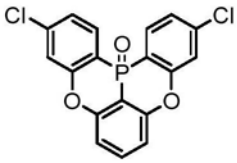
[0508] [化196]

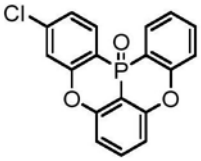

(1-4321)

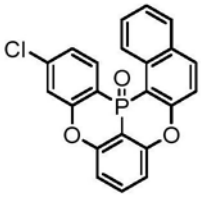

(1-4322)

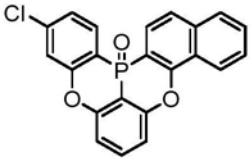

(1-4323)


(1-4324)

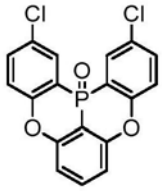

(1-4325)

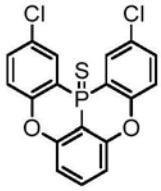

(1-4326)

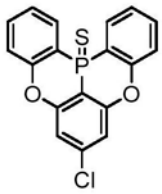

(1-4327)

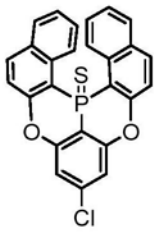

(1-4328)

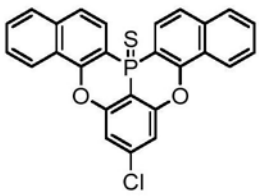
[0509]

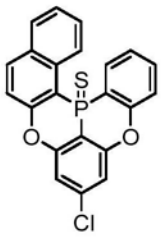

(1-4329)

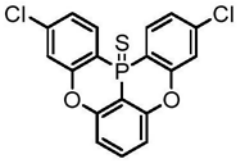

(1-4341)

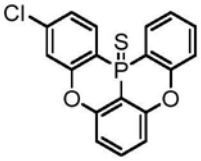

(1-4342)

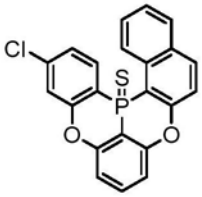

(1-4343)

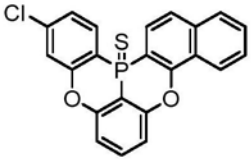

(1-4344)


(1-4345)


(1-4346)


(1-4347)


(1-4348)


(1-4349)

[0510] 另外,本发明的多环芳香族化合物及其多聚体通过在A环、B环及C环(a环、b环及c环)的至少一个中的相对于Y^1的对位上导入苯氧基、咔唑基或二苯基氨基,而可期待T1能量的提升(大概提升0.01eV～0.1eV)。尤其,当Y^1为B(硼)、X^1及X^2为O或N-R(R如所述说明般)时,通过在相对于B(硼)的对位上导入苯氧基,作为A环、B环及C环(a环、b环及c环)的苯环上的HOMO在相对于硼的间位上进一步局部存在化,LUMO在相对于硼的邻位及对位上局部存在化,因此可特别期待T1能量的提升。

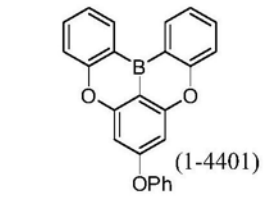
[0511] 作为此种具体例,例如可列举由下述式(1-4401)～式(1-4422)所表示的化合物、及由下述式(1-4501)～式(1-4522)所表示的化合物。

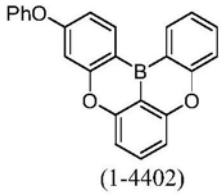
[0512] 再者,式中的R为烷基,可为直链及支链的任一种,例如可列举碳数为1～24的直链

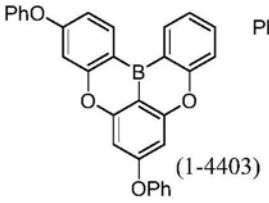
烷基或碳数为3～24的支链烷基。优选为碳数为1～18的烷基(碳数为3～18的支链烷基),更优选为碳数为1～12的烷基(碳数为3～12的支链烷基),进而更优选为碳数为1～6的烷基(碳数为3～6的支链烷基),特别优选为碳数为1～4的烷基(碳数为3～4的支链烷基)。另外,作为R,此外可列举苯基。

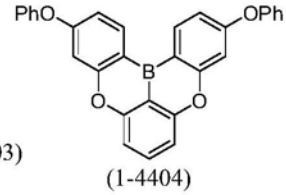
[0513] 另外,“PhO-”为苯氧基,所述苯基例如可如式(1-4421-1)般由直链或支链的烷基取代,例如可由碳数为1～24的直链烷基或碳数为3～24的支链烷基、碳数为1～18的烷基(碳数为3～18的支链烷基)、碳数为1～12的烷基(碳数为3～12的支链烷基)、碳数为1～6的烷基(碳数为3～6的支链烷基)、碳数为1～4的烷基(碳数为3～4的支链烷基)取代。

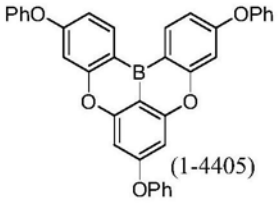
[0514] [化197]

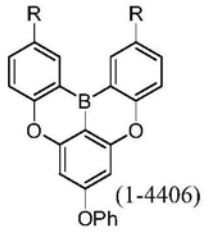

(1-4401)

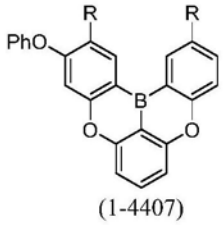

(1-4402)

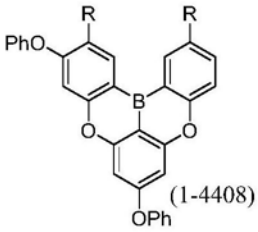

(1-4403)

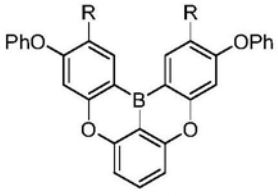

(1-4404)

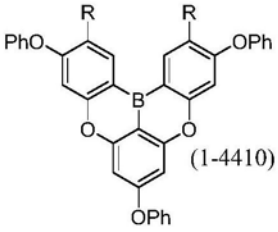

(1-4405)

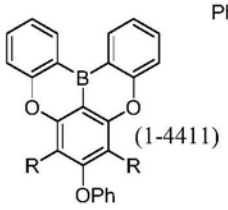

(1-4406)

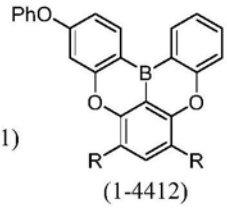

(1-4407)


(1-4408)

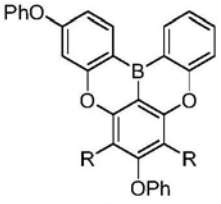

(1-4409)

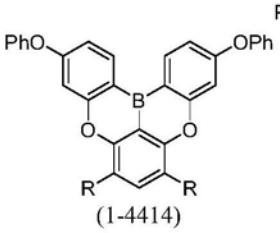

(1-4410)

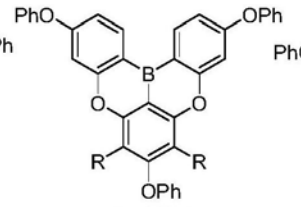

(1-4411)

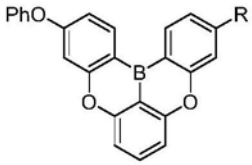

(1-4412)

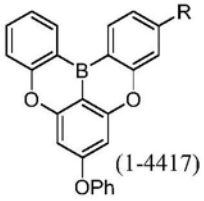
[0515]

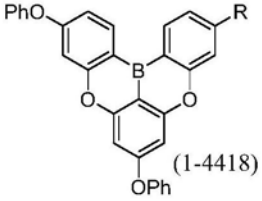

(1-4413)

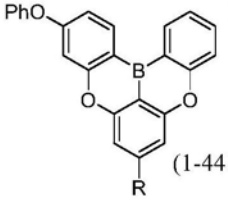

(1-4414)

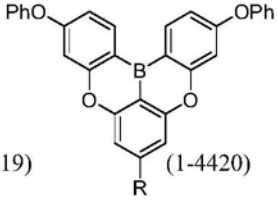

(1-4415)

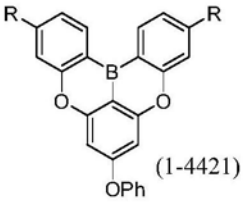

(1-4416)

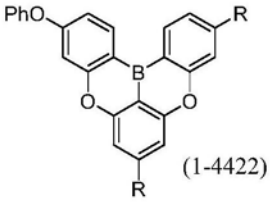

(1-4417)

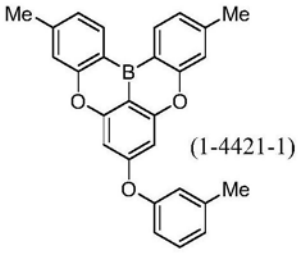

(1-4418)


(1-4419)


(1-4420)

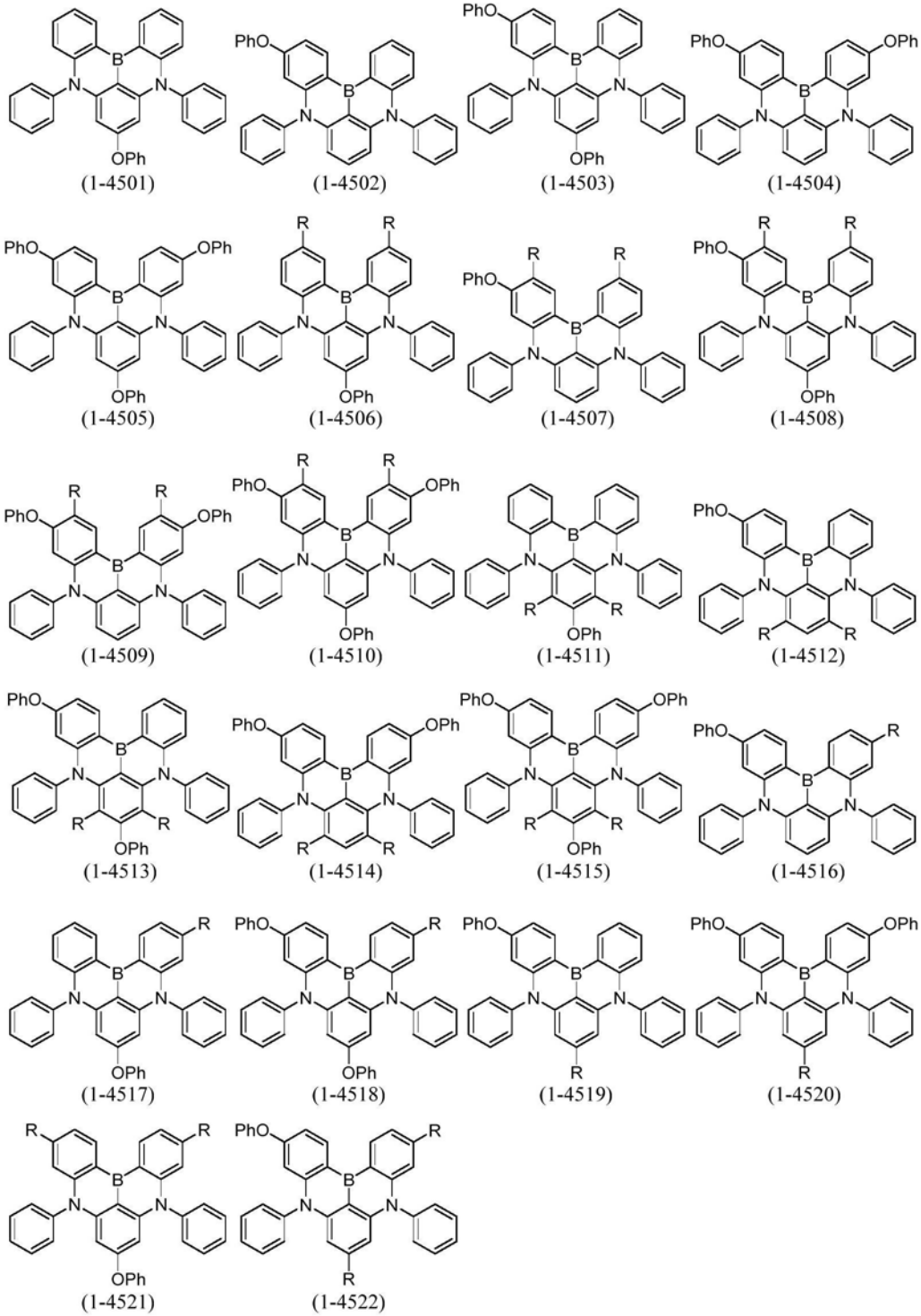

(1-4421)


(1-4422)


(1-4421-1)

[0516] [化198]

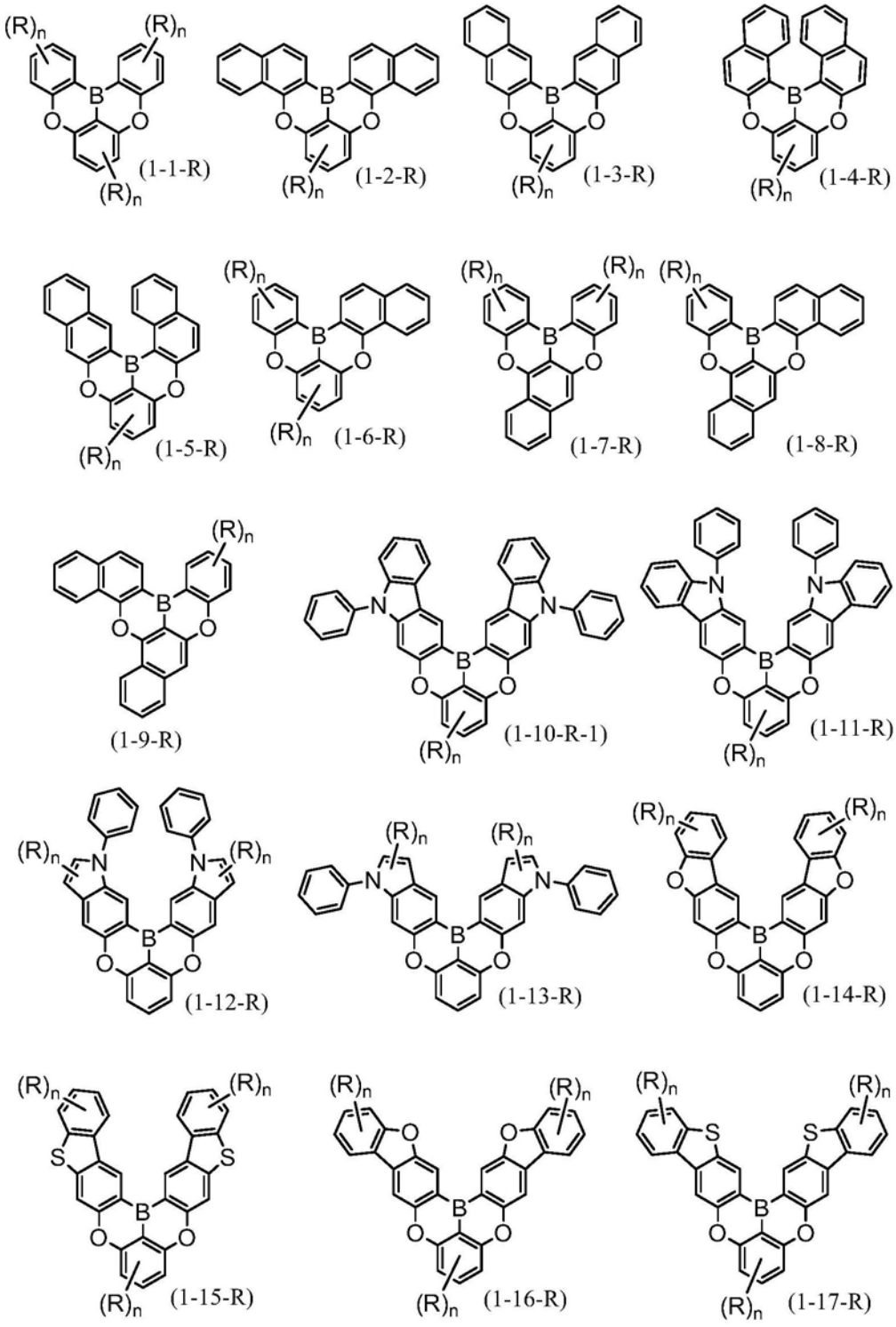
[0517]



[0518] 另外，作为本发明的多环芳香族化合物及其多聚体的具体例，可列举在由所述式(1-1)～(1-825)、式(1-1001)～式(1-1281)、式(1-1301)～式(1-1311)、式(1-1351)～式(1-1361)、式(1-1401)～式(1-1460)、式(1-2001)～式(1-2299)、式(1-2301)～式(1-2616)、式(1-2621)～式(1-2705)、式(1-3581)～式(1-3828)、式(1-3831)～式(1-4033)、式(1-4041)～式(1-4288)、式(1-4301)～式(1-4349)、式(1-4401)～式(1-4422)、及式(1-4501)～式(1-4522)所表示的化合物中，化合物中的1个或多个芳香环中的至少一个氢由1个或多个烷基或芳基取代的化合物，更优选为可列举由1个～2个碳数为1～12的烷基或碳数为6～10的芳基取代的化合物。

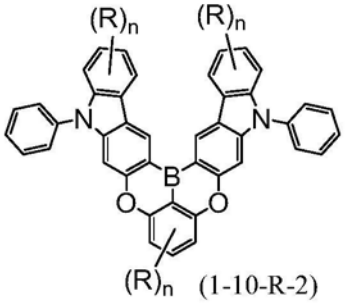
[0519] 具体而言，可列举由以下的式(1-1-R)～式(1-4401-R)所表示的化合物。下述式中的R分别独立地为碳数为1～12的烷基或碳数为6～10的芳基，优选为碳数为1～4的烷基或苯基，n分别独立地为0～2，优选为1。

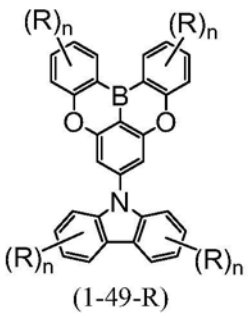
[0520] [化199]

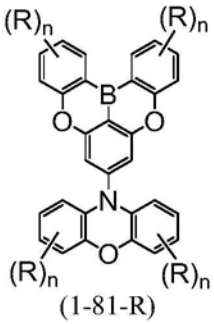


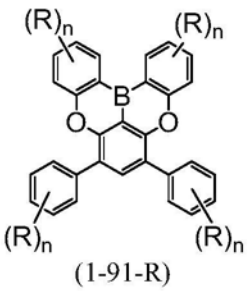
[0521]

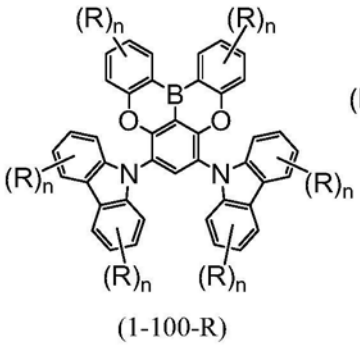
[0522] [化200]

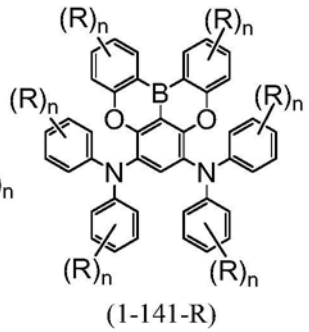

(1-10-R-2)


(1-49-R)

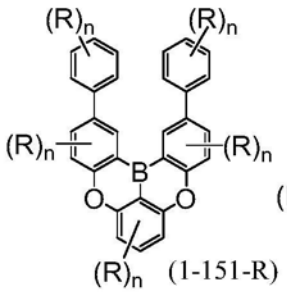

(1-81-R)

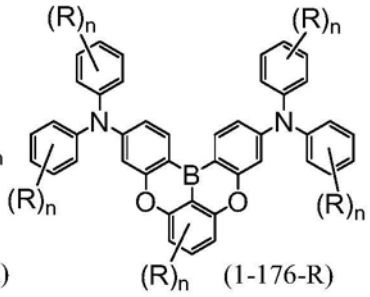

(1-91-R)

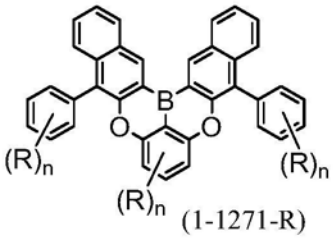

(1-100-R)

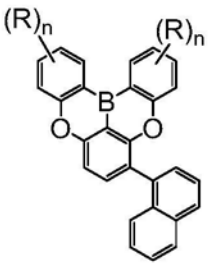

(1-141-R)

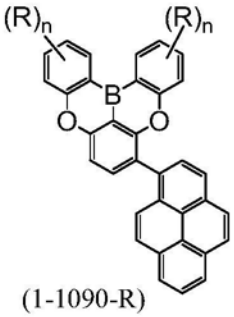
[0523]

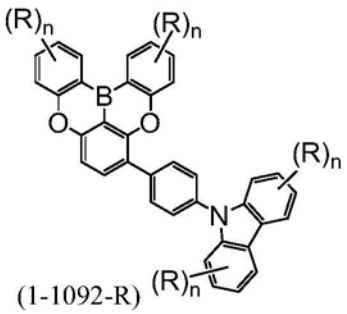

(1-151-R)


(1-176-R)

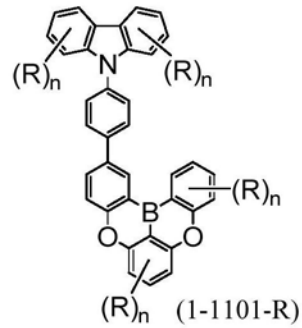

(1-1271-R)

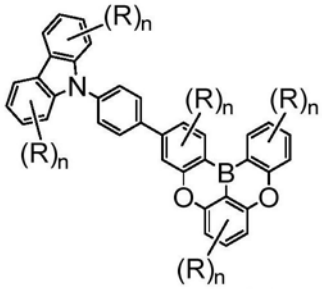

(1-1084-R)

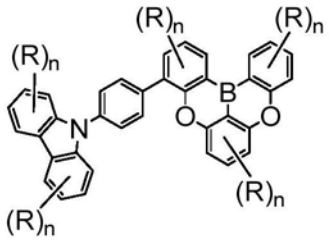

(1-1090-R)

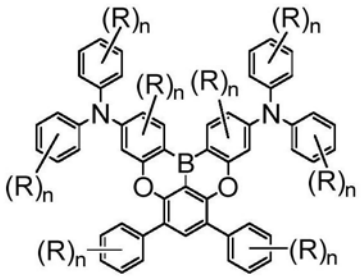

(1-1092-R)

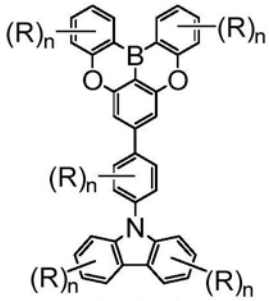
[0524] [化201]

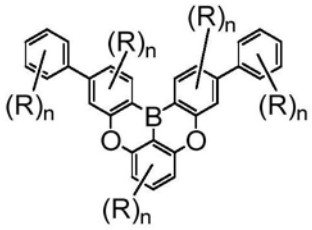

(1-1101-R)


(1-1102-R)

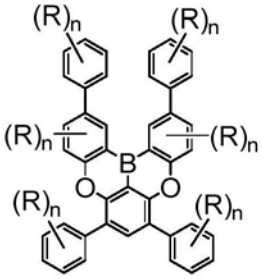

(1-1103-R)

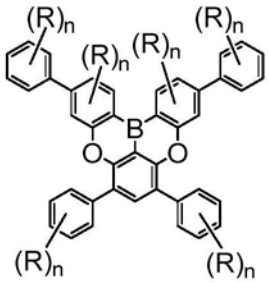

(1-178-R)

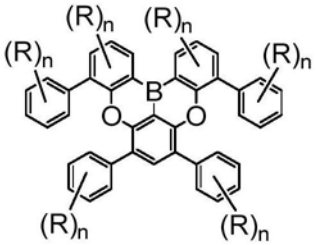

(1-50-R)

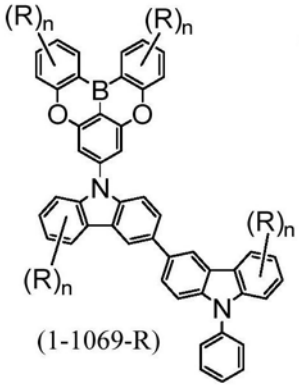

(1-152-R)

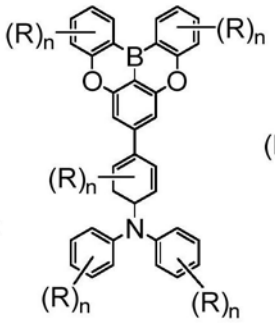
[0525]

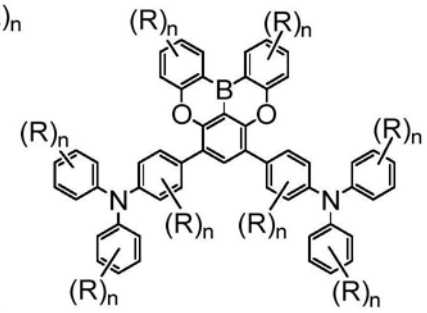

(1-1048-R)


(1-1049-R)

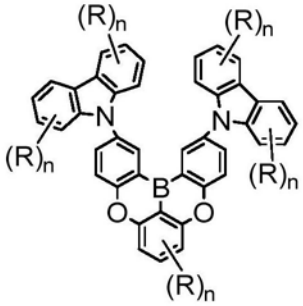

(1-1050-R)


(1-1069-R)

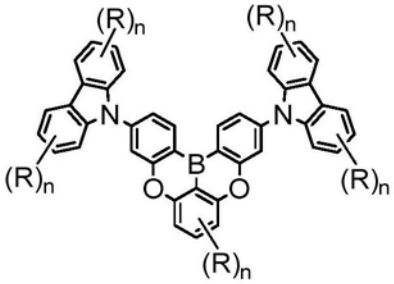

(1-79-R)


(1-142-R)

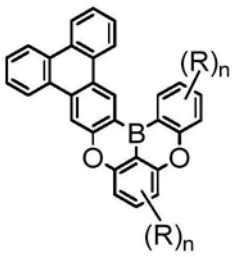
[0526] [化202]



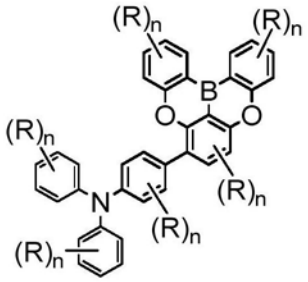
(1-158-R)



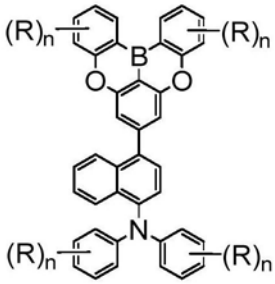
(1-159-R)



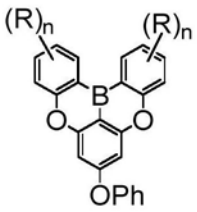
(1-1006-R)



(1-1104-R)

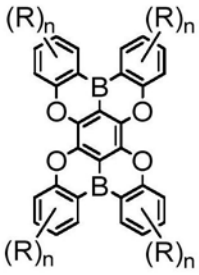


(1-2305-R)

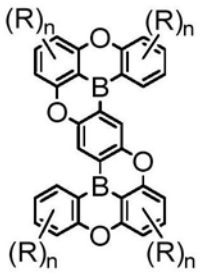


(1-4401-R)

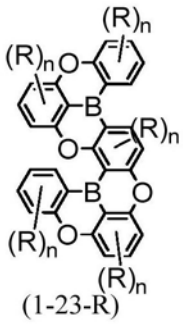
[0527]



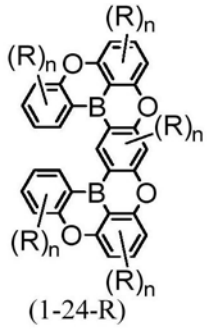
(1-21-R)



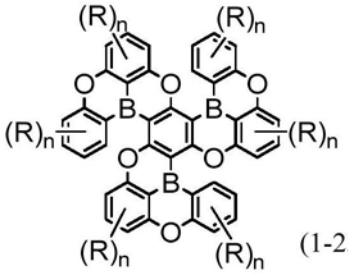
(1-22-R)



(1-23-R)

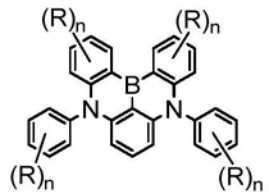


(1-24-R)

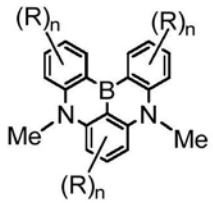


(1-25-R)

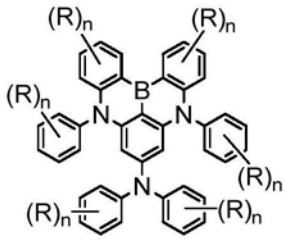
[0528] [化203]



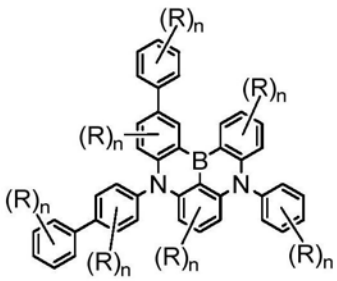
(1-401-R)



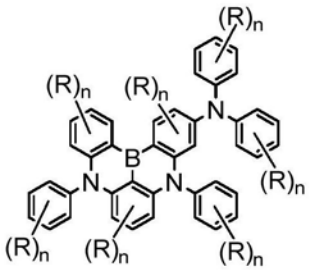
(1-411-R)



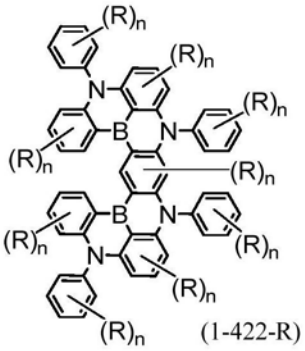
(1-447-R)



(1-1152-R)

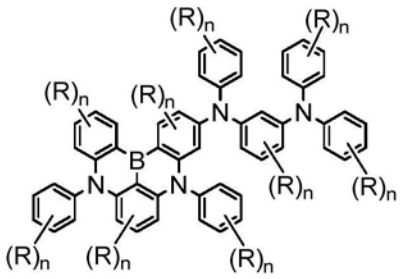


(1-2623-R)

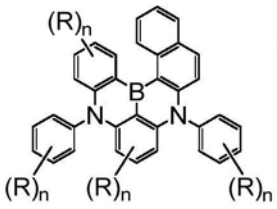


(1-422-R)

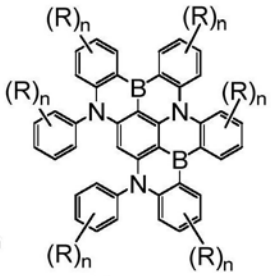
[0529]



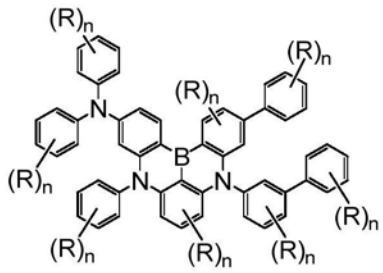
(1-1159-R)



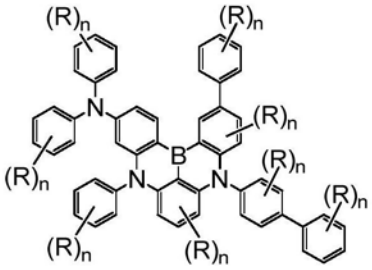
(1-2657-R)



(1-2665-R)



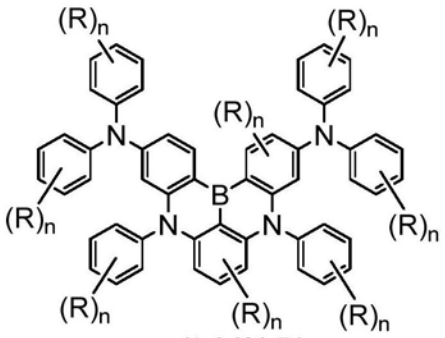
(1-2676-R)

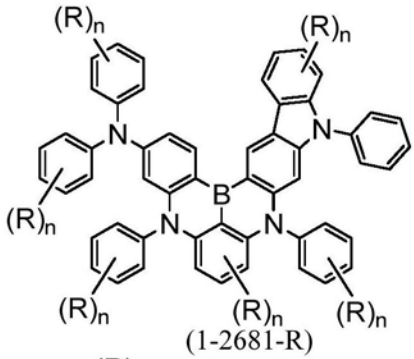


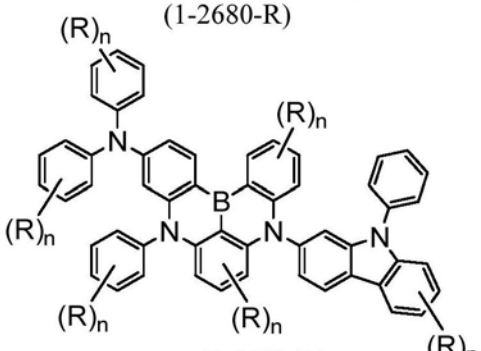
(1-2679-R)

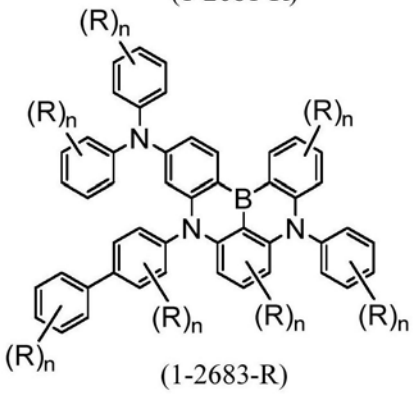
[0530] [化204]

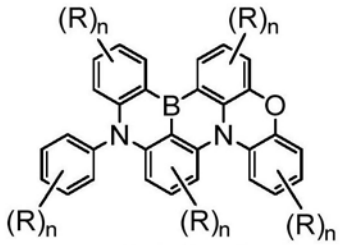
[0531]

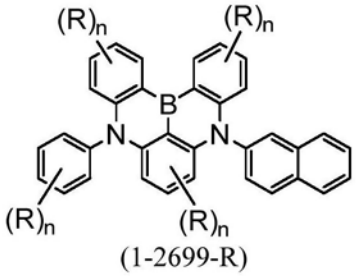

(1-2680-R)


(1-2681-R)

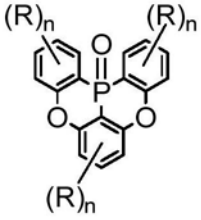

(1-2682-R)


(1-2683-R)

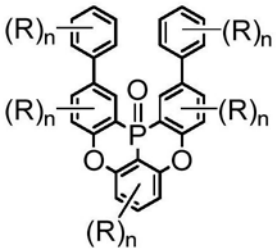

(1-2691-R)


(1-2699-R)

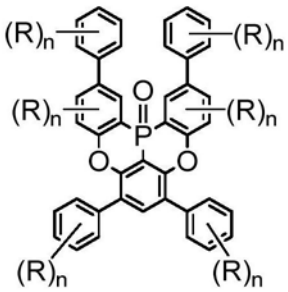
[0532] [化205]



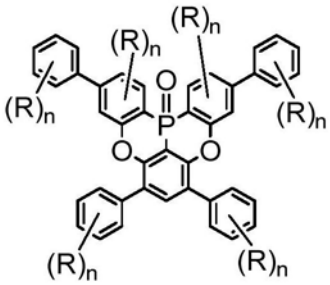
(1-601-R)



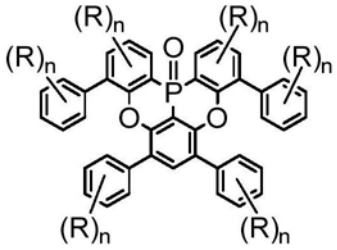
(1-1187-R)



(1-1190-R)

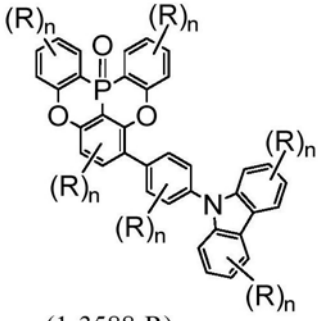


(1-1191-R)

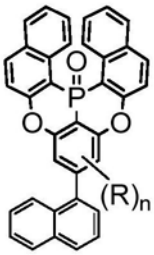


(1-1192-R)

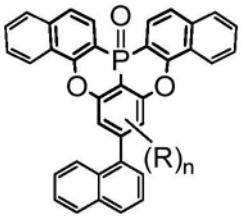
[0533]



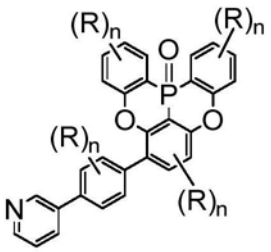
(1-3588-R)



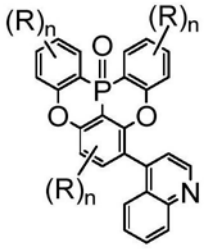
(1-3654-R)



(1-3690-R)

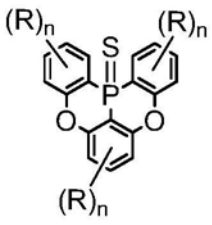


(1-3806-R)

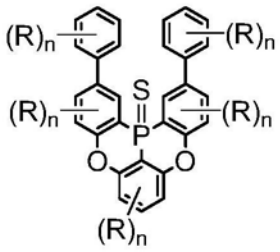


(1-3824-R)

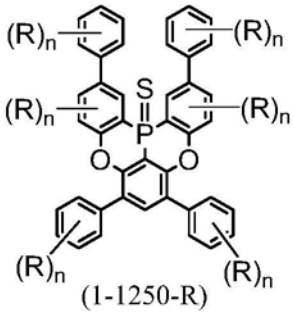
[0534] [化206]



(1-701-R)

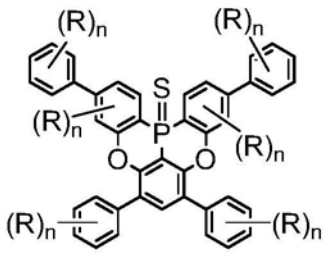


(1-1247-R)

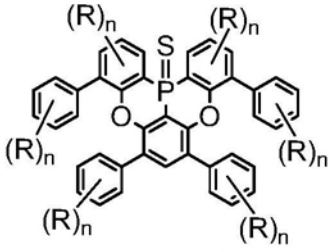


(1-1250-R)

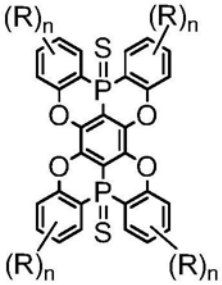
[0535]



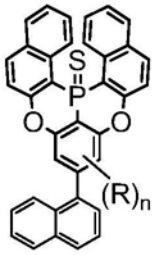
(1-1251-R)



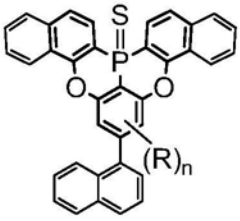
(1-1252-R)



(1-721-R)

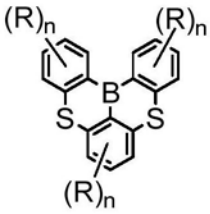


(1-4114-R)

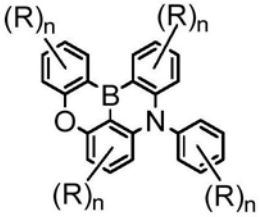


(1-4150-R)

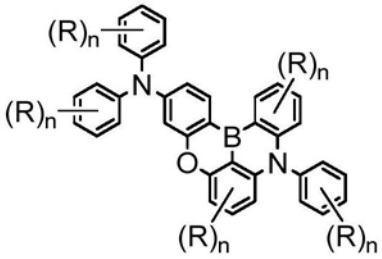
[0536] [化207]



(1-201-R)

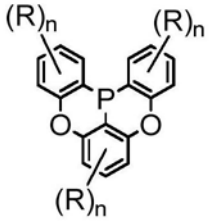


(1-1201-R)

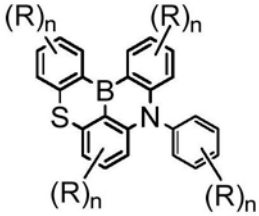


(1-1210-R)

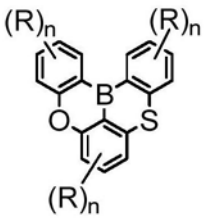
[0537]



(1-501-R)



(1-1301-R)



(1-1351-R)

[0538] 另外,作为本发明的多环芳香族化合物及其多聚体的具体例,可列举化合物中的1个或多个苯基或1个亚苯基中的至少一个氢由1个或多个碳数为1～4的烷基,优选为碳数为

1～3的烷基(优选为1个或多个甲基)取代的化合物,更优选为可列举1个苯基的邻位上的氢(2个部位之中,2个部位均,优选为任何一部位)或1个亚苯基的邻位上的氢(最多4个部位之中,4个部位均,优选为任何一部位)由甲基取代的化合物。

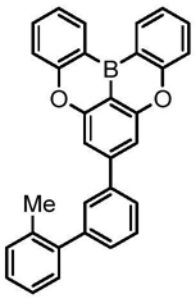
[0539] 作为此种化合物,可列举在由所述式(1-1)～式(1-825)所表示的化合物、由式(1-1001)～式(1-1281)所表示的化合物、由式(1-1301)～式(1-1311)所表示的化合物、由式(1-1351)～式(1-1361)所表示的化合物、由式(1-1401)～式(1-1460)所表示的化合物、由式(1-2001)～式(1-2299)所表示的化合物、由式(1-2301)～式(1-2619)所表示的化合物、由式(1-2621)～式(1-2705)所表示的化合物、由式(1-3581)～式(1-3828)所表示的化合物、由式(1-3831)～式(1-4033)所表示的化合物、由式(1-4041)～式(1-4288)所表示的化合物、及由式(1-4301)～式(1-4349)所表示的化合物中的含有苯基或亚苯基的化合物中,其1个或多个苯基或1个亚苯基中的至少一个氢由碳数为1～4的烷基,优选为1个或多个碳数为1～3的烷基(优选为1个或多个甲基)取代的化合物,更优选为可列举1个苯基的邻位上的氢(2个部位之中,2个部位均,优选为任何一部位)或1个亚苯基的邻位上的氢(最多4个部位之中,4个部位均,优选为任何一部位)由甲基取代的化合物。

[0540] 尤其,可列举由式(1-1)、式(1-41)、式(1-42)、式(1-45)、式(1-50)、式(1-79)、式(1-83)、式(1-84)、式(1-91)、式(1-94)、式(1-95)、式(1-97)、式(1-151)、式(1-152)、式(1-1021)～式(1-1036)、式(1-1037)、式(1-1038)、式(1-1039)、式(1-1048)、式(1-1049)、式(1-1050)、式(1-1077)、式(1-1078)、式(1-1079)、式(1-1187)、式(1-1190)、式(1-1191)及式(1-1192)所表示的化合物中的1个或多个苯基或1个亚苯基中的至少一个氢由1个或多个碳数为1～4的烷基,优选为碳数为1～3的烷基(优选为1个或多个甲基)取代的化合物,更优选为可列举1个苯基的邻位上的氢(2个部位之中,2个部位均,优选为任何一部位)或1个亚苯基的邻位上的氢(最多4个部位之中,4个部位均,优选为任何一部位)由甲基取代的化合物。

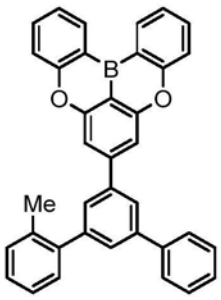
[0541] 通过利用甲基等取代化合物中的末端的苯基或对亚苯基的邻位上的至少一个氢,邻接的芳香环彼此容易正交且共轭变弱,结果可提高三重态激发能量(E_T)。

[0542] 具体而言,可列举:由以下的式(1-1-1)所表示的化合物、及由式(1-41-1)～式(1-1192-9)所表示的化合物。

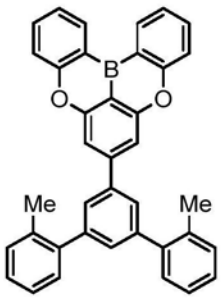
[0543] [化208]



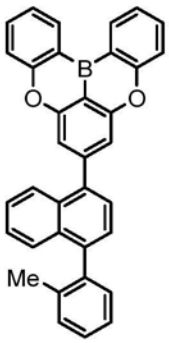
(1-41-1)



(1-42-1)

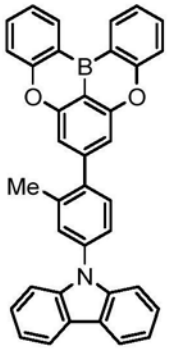


(1-42-2)

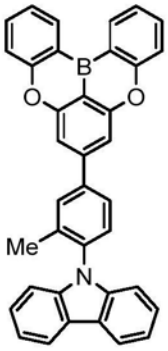


(1-45-1)

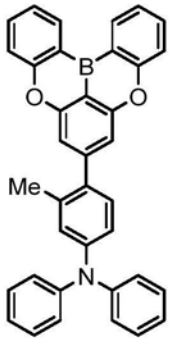
[0544]



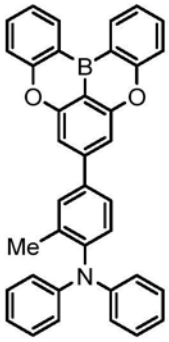
(1-50-1)



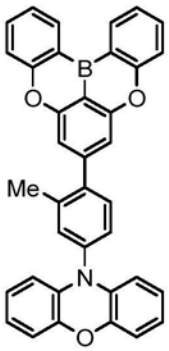
(1-50-2)



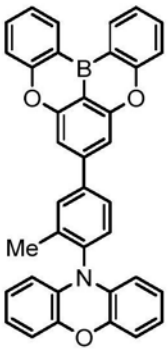
(1-79-1)



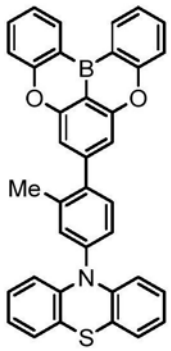
(1-79-2)



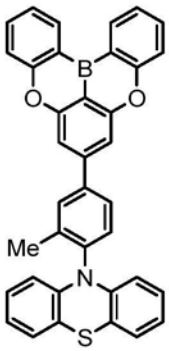
(1-83-1)



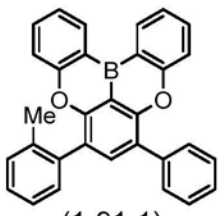
(1-83-2)



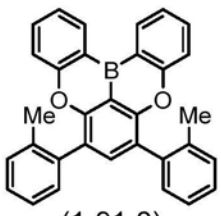
(1-84-1)



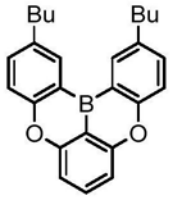
(1-84-2)



(1-91-1)

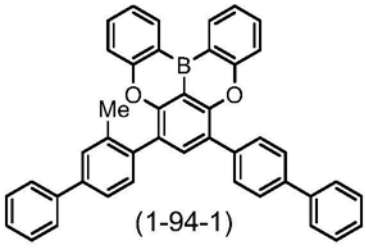


(1-91-2)

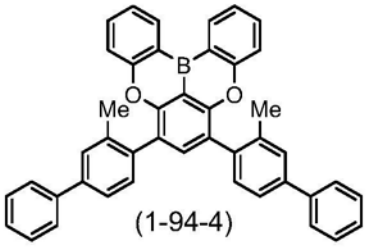


(1-1-1)

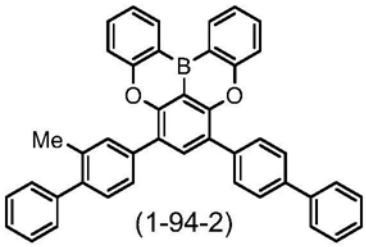
[0545] [化209]



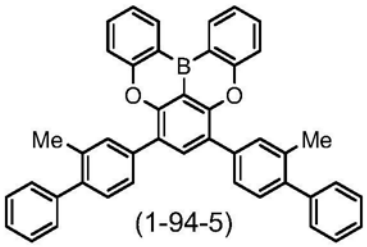
(1-94-1)



(1-94-4)

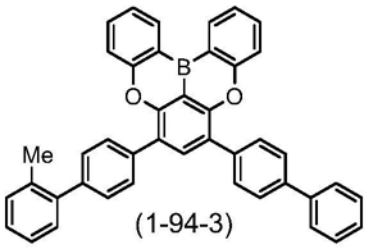


(1-94-2)

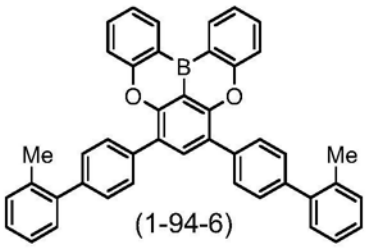


(1-94-5)

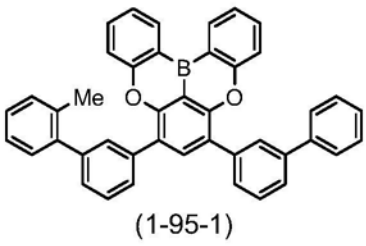
[0546]



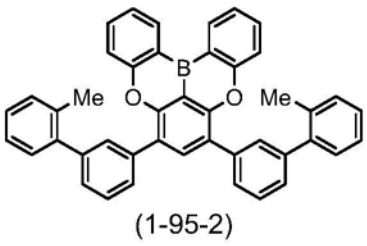
(1-94-3)



(1-94-6)

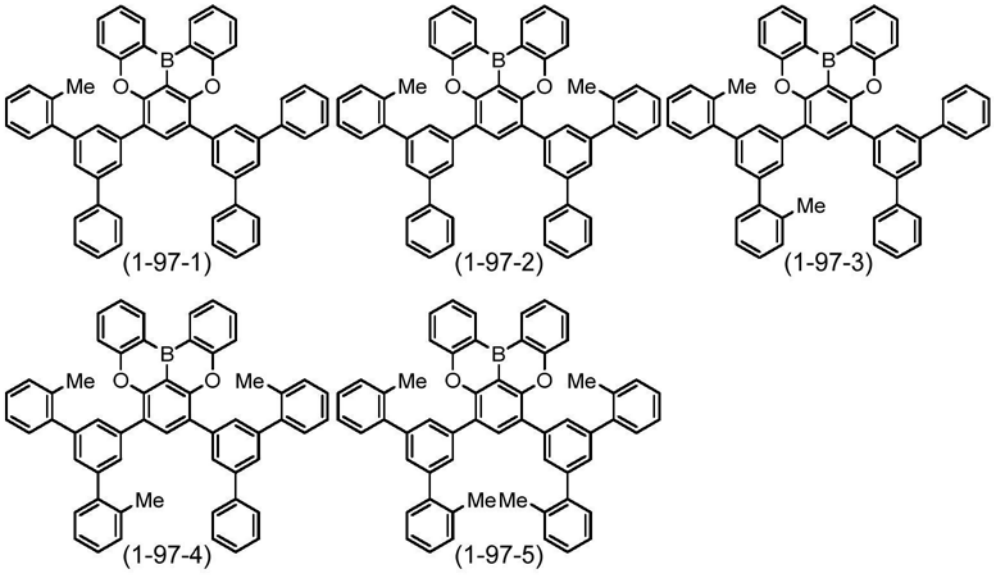


(1-95-1)

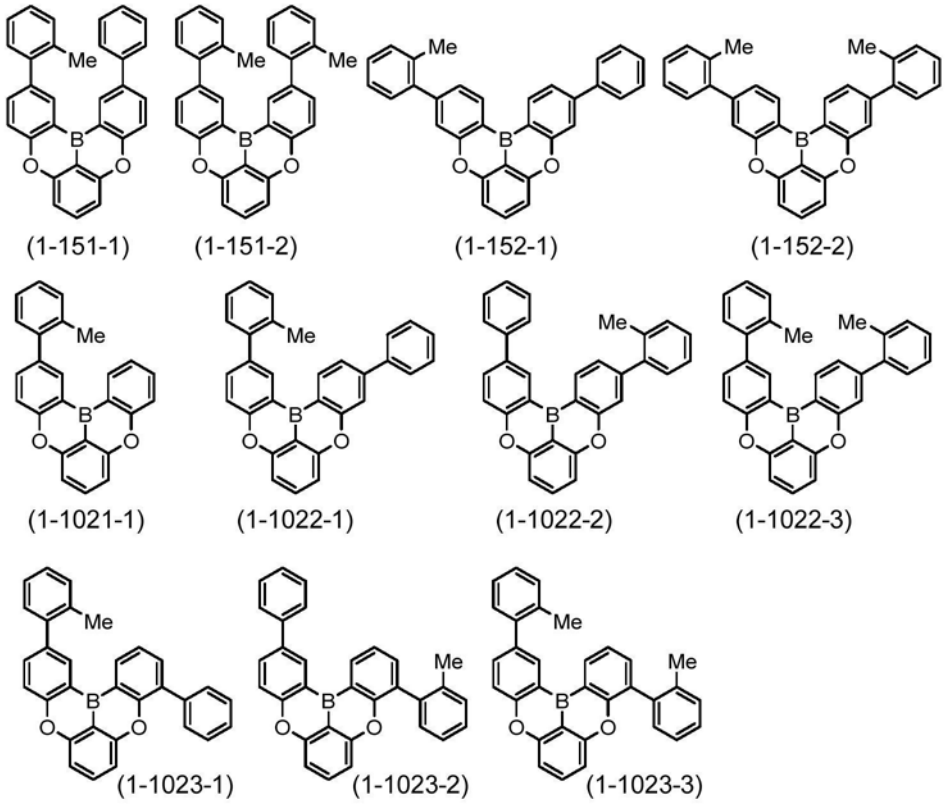


(1-95-2)

[0547] [化210]

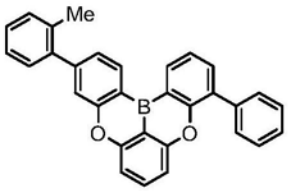


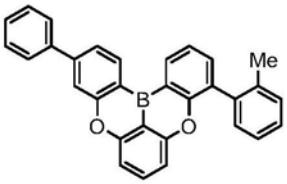
[0548]

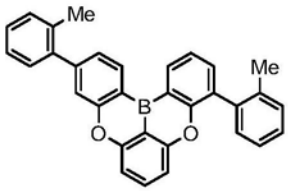


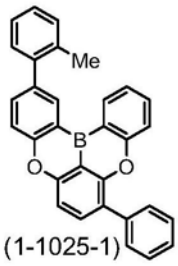
[0549] [化211]

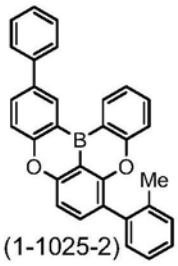
[0550]

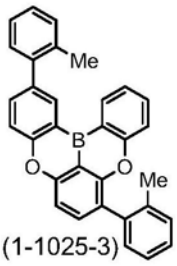

(1-1024-1)

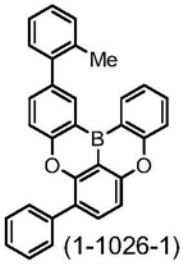

(1-1024-2)

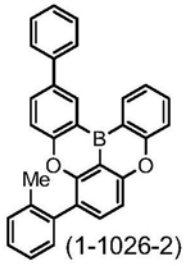

(1-1024-3)

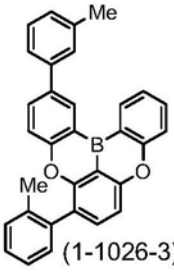

(1-1025-1)

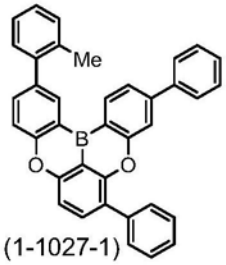

(1-1025-2)

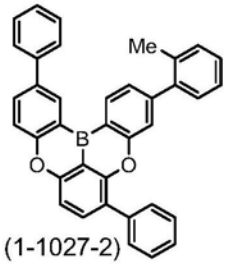

(1-1025-3)

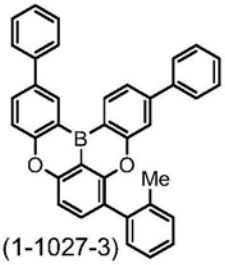

(1-1026-1)

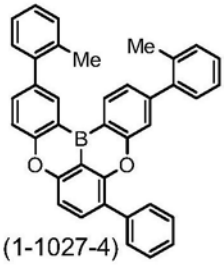

(1-1026-2)

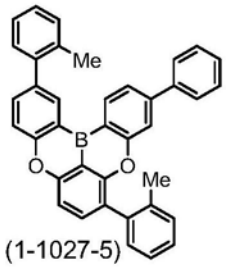

(1-1026-3)

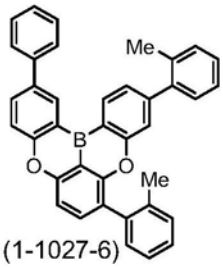

(1-1027-1)

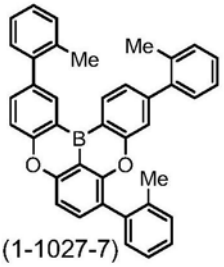

(1-1027-2)


(1-1027-3)

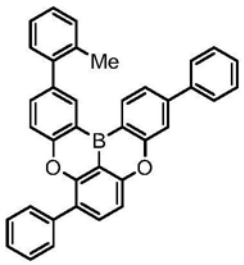

(1-1027-4)


(1-1027-5)

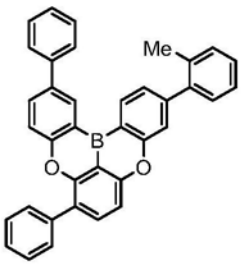

(1-1027-6)


(1-1027-7)

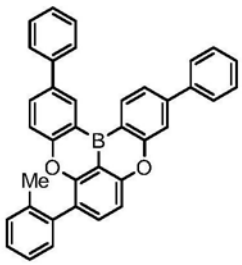
[0551] [化212]



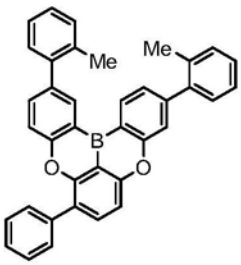
(1-1028-1)



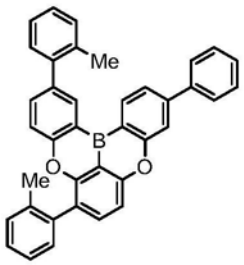
(1-1028-2)



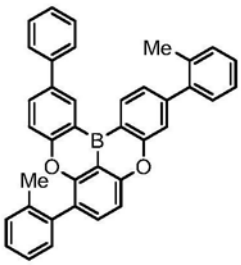
(1-1028-3)



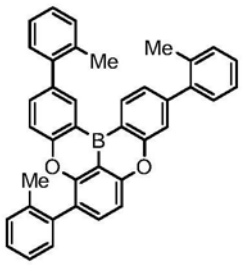
(1-1028-4)



(1-1028-5)

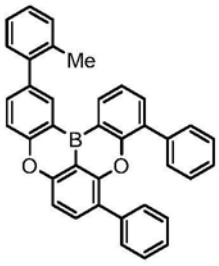


(1-1028-6)

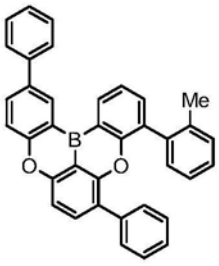


(1-1028-7)

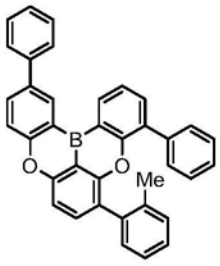
[0552]



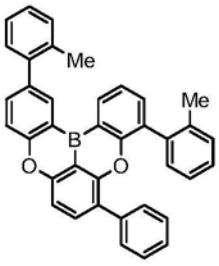
(1-1029-1)



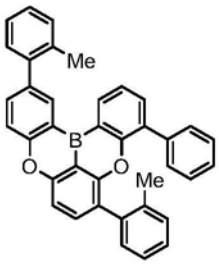
(1-1029-2)



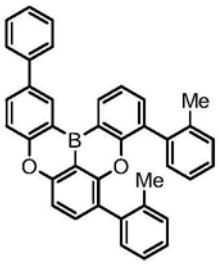
(1-1029-3)



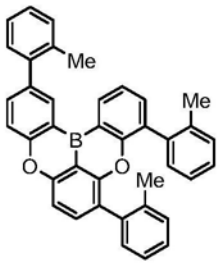
(1-1029-4)



(1-1029-5)

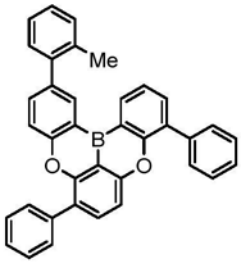


(1-1029-6)

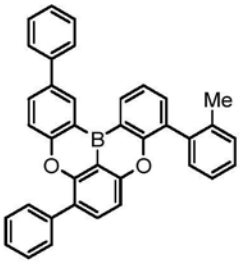


(1-1029-7)

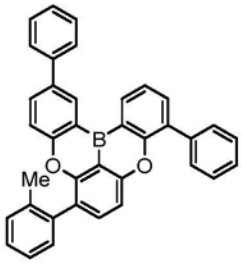
[0553] [化213]



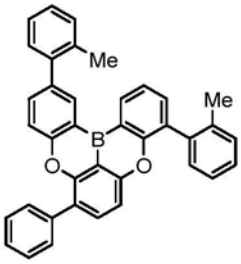
(1-1030-1)



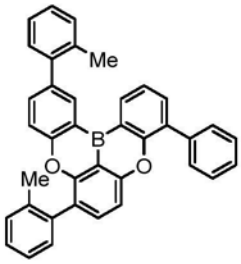
(1-1030-2)



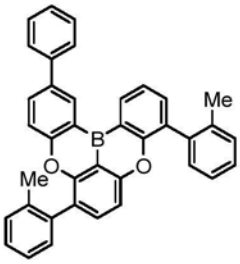
(1-1030-3)



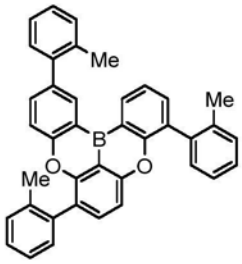
(1-1030-4)



(1-1030-5)

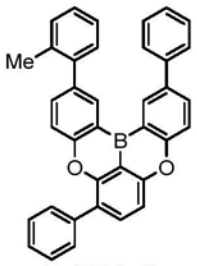


(1-1030-6)

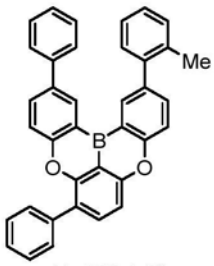


(1-1030-7)

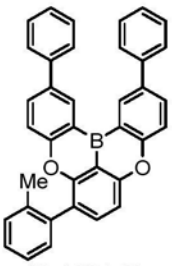
[0554]



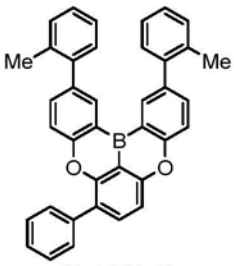
(1-1031-1)



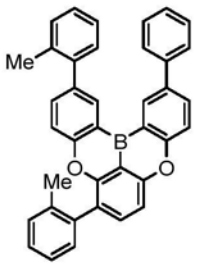
(1-1031-2)



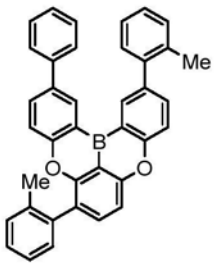
(1-1031-3)



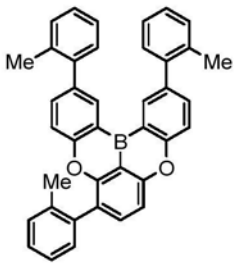
(1-1031-4)



(1-1031-5)



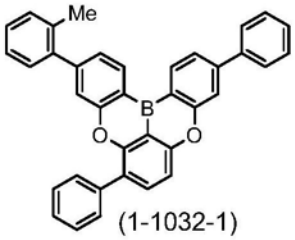
(1-1031-6)

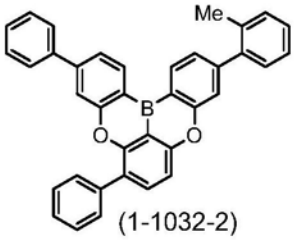


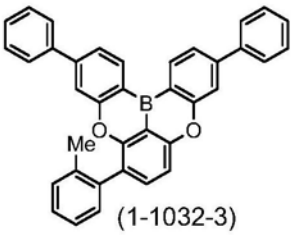
(1-1031-7)

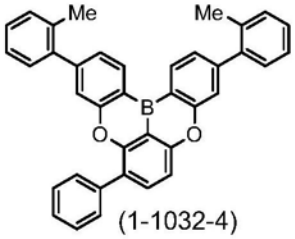
[0555] [化214]

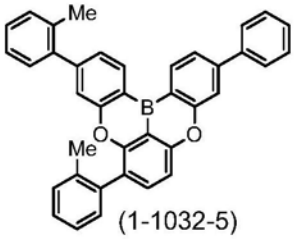
[0556]

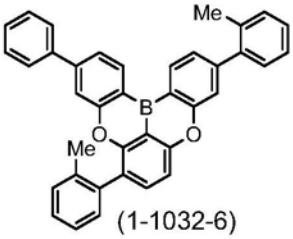

(1-1032-1)

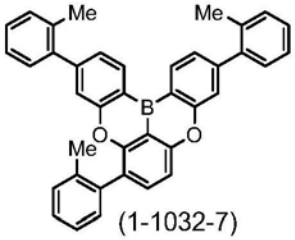

(1-1032-2)

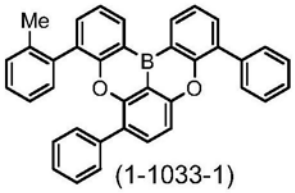

(1-1032-3)

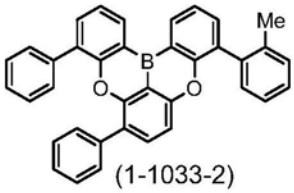

(1-1032-4)

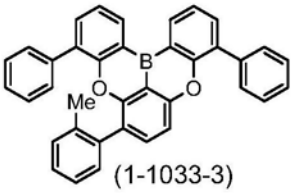

(1-1032-5)

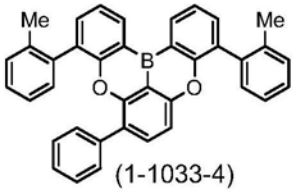

(1-1032-6)

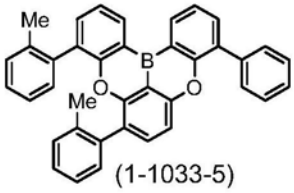

(1-1032-7)

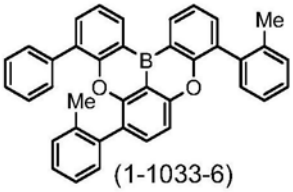

(1-1033-1)

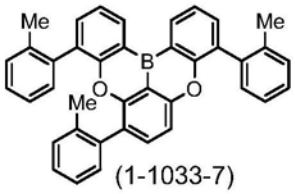

(1-1033-2)


(1-1033-3)

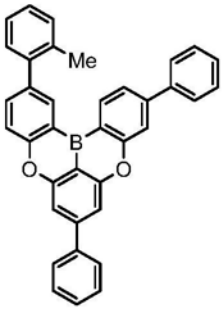

(1-1033-4)

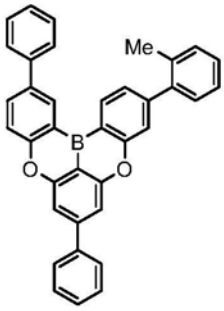

(1-1033-5)

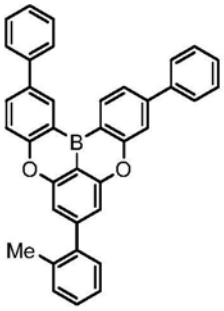

(1-1033-6)

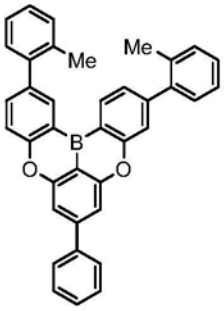

(1-1033-7)

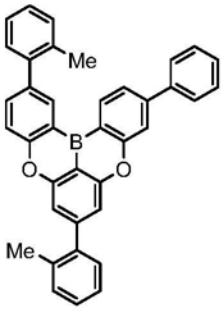
[0557] [化215]

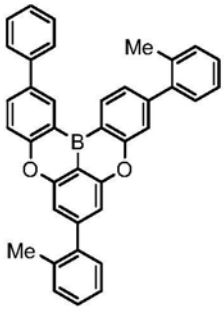

(1-1034-1)

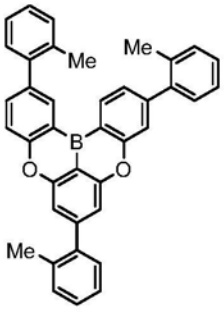

(1-1034-2)


(1-1034-3)

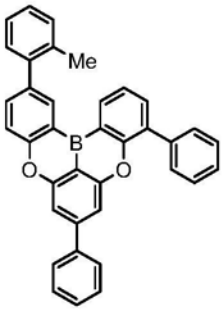

(1-1034-4)

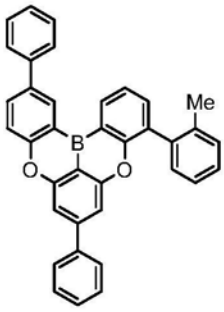

(1-1034-5)

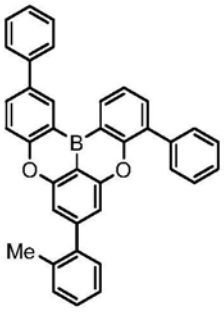

(1-1034-6)

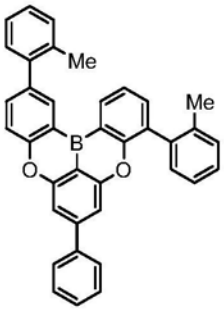

(1-1034-7)

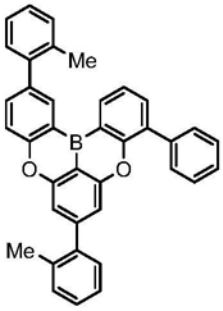
[0558]

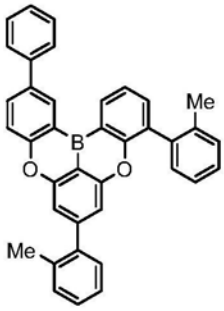

(1-1035-1)

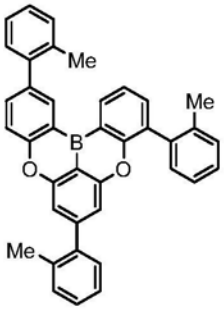

(1-1035-2)


(1-1035-3)

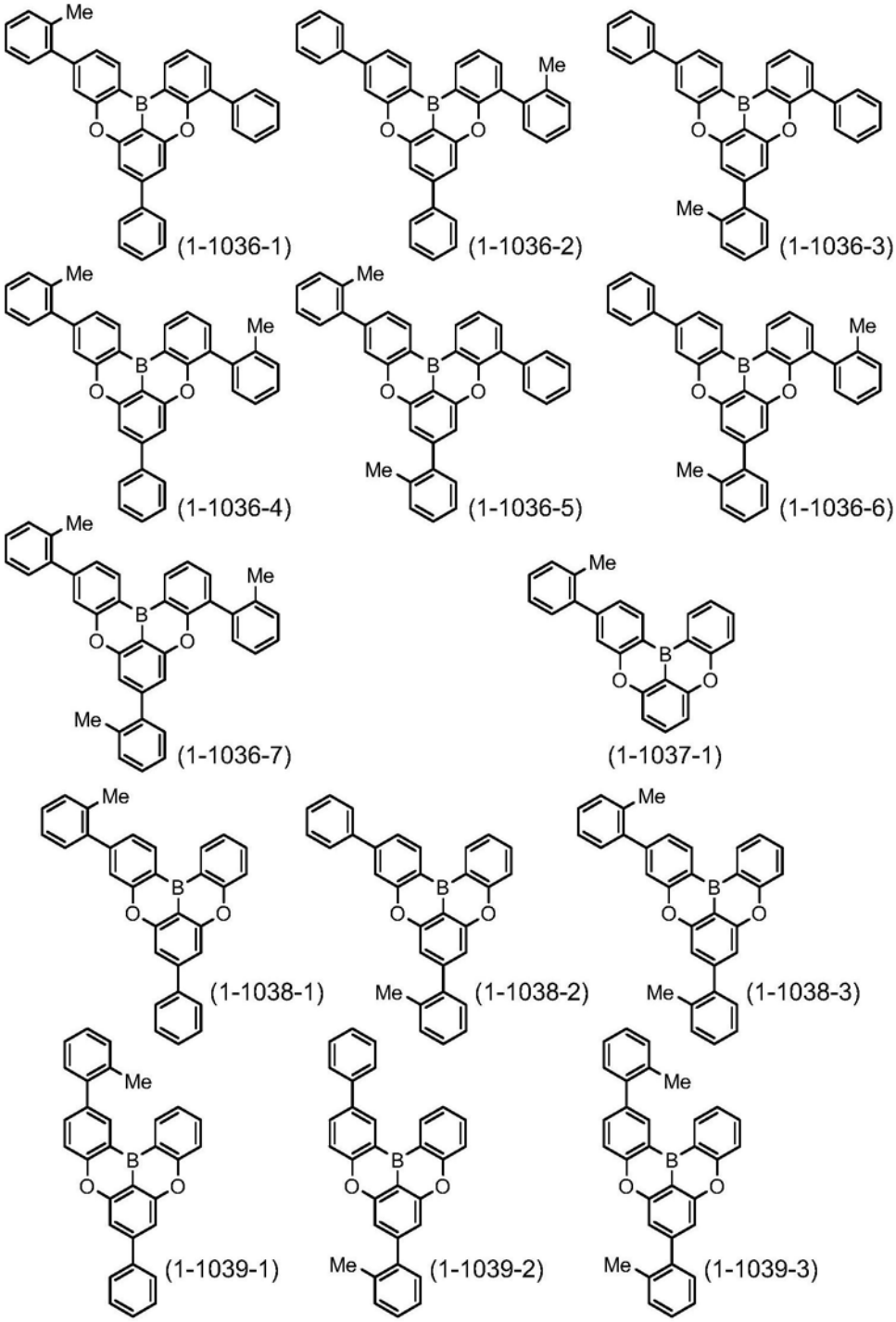

(1-1035-4)


(1-1035-5)

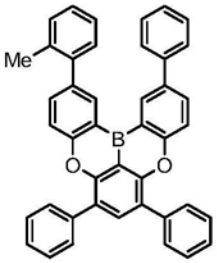

(1-1035-6)

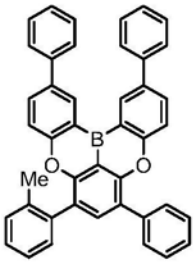

(1-1035-7)

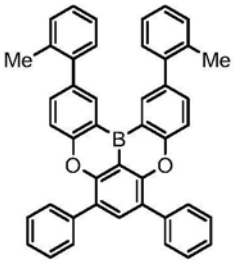
[0559] [化216]

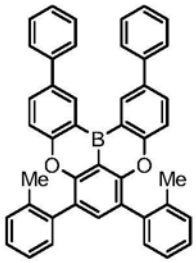
[0560] 

[0561] [化217]

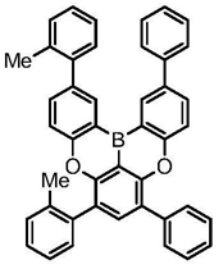

(1-1048-1)

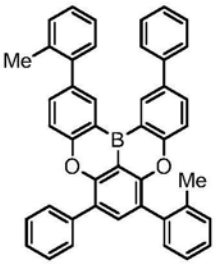

(1-1048-2)

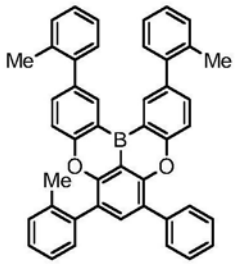

(1-1048-3)

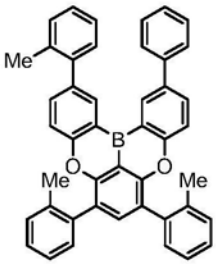

(1-1048-4)

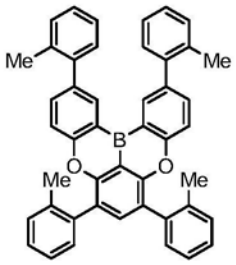
[0562]


(1-1048-5)

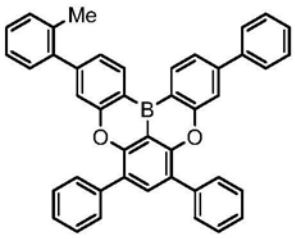

(1-1048-6)


(1-1048-7)

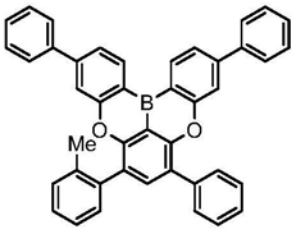

(1-1048-8)


(1-1048-9)

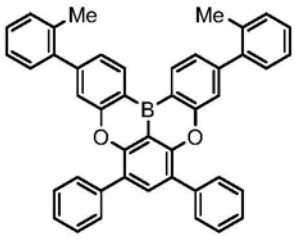
[0563] [化218]



(1-1049-1)

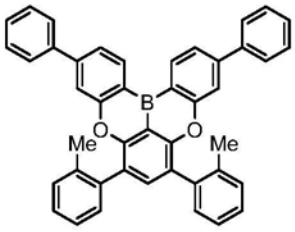


(1-1049-2)

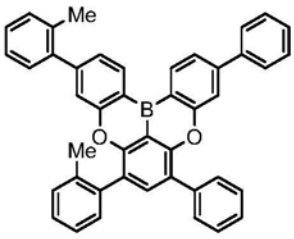


(1-1049-3)

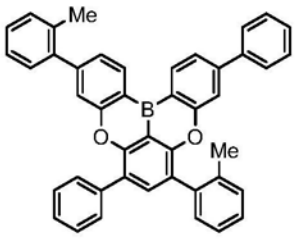
[0564]



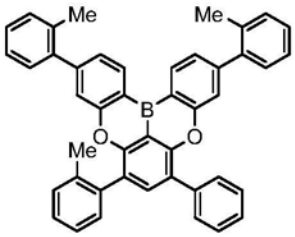
(1-1049-4)



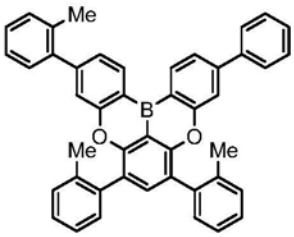
(1-1049-5)



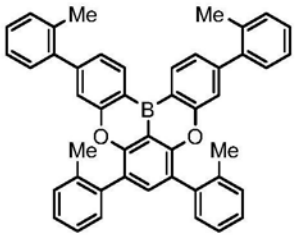
(1-1049-6)



(1-1049-7)

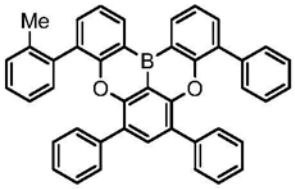


(1-1049-8)

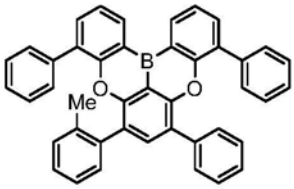


(1-1049-9)

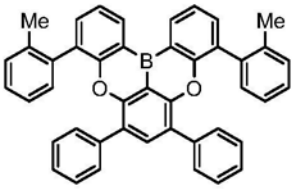
[0565] [化219]



(1-1050-1)

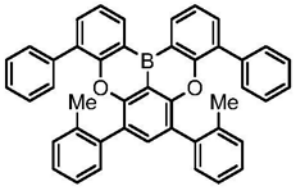


(1-1050-2)

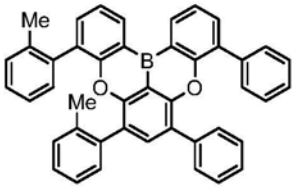


(1-1050-3)

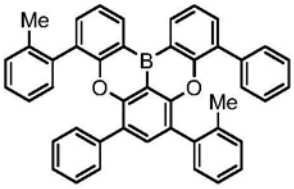
[0566]



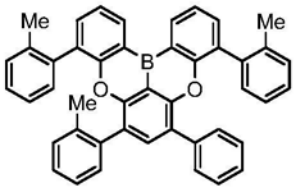
(1-1050-4)



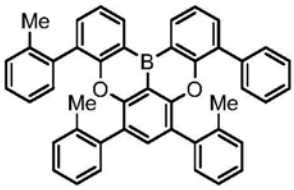
(1-1050-5)



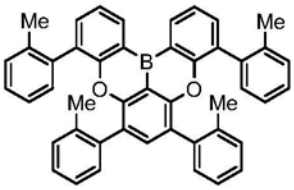
(1-1050-6)



(1-1050-7)

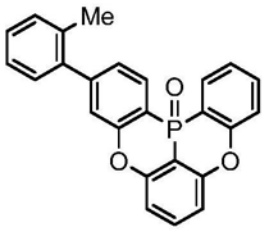


(1-1050-8)

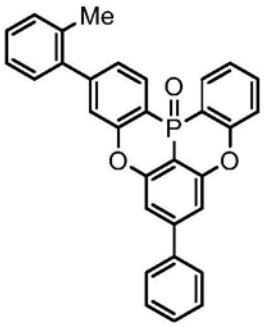


(1-1050-9)

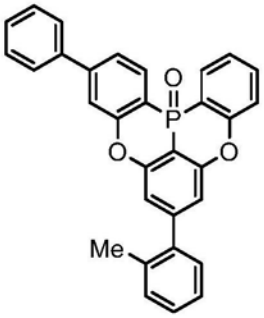
[0567] [化220]



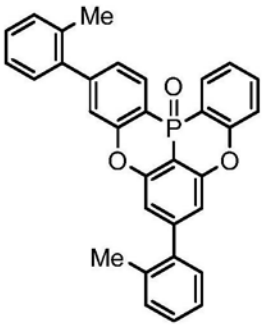
(1-1177-1)



(1-1178-1)

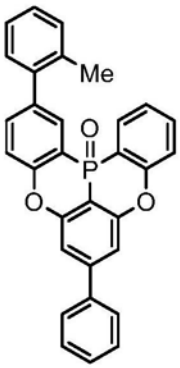


(1-1178-2)

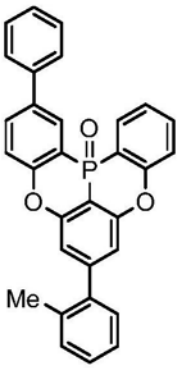


(1-1178-3)

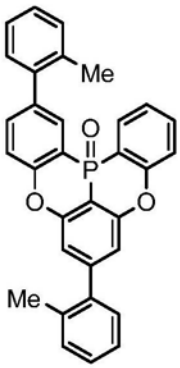
[0568]



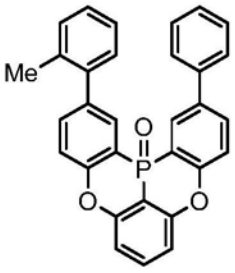
(1-1179-1)



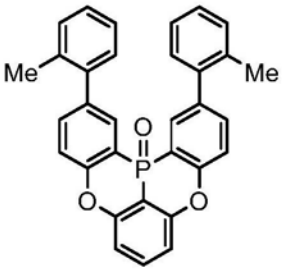
(1-1179-2)



(1-1179-3)

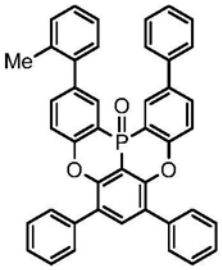


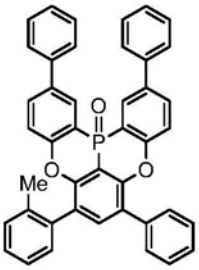
(1-1187-1)

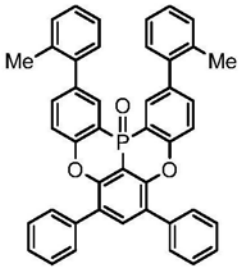


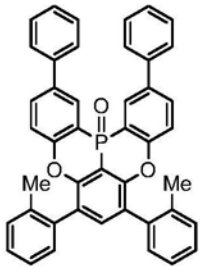
(1-1187-2)

[0569] [化221]

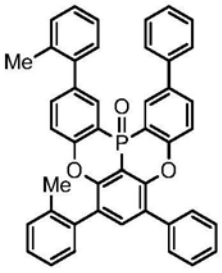

(1-1190-1)

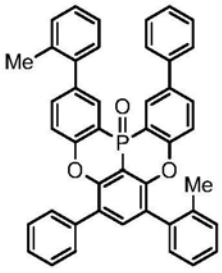

(1-1190-2)

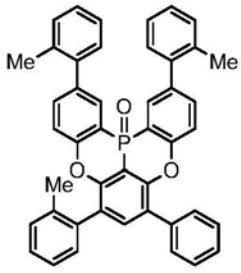

(1-1190-3)

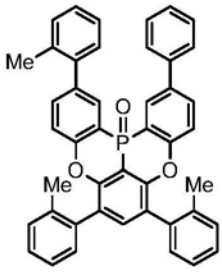

(1-1190-4)

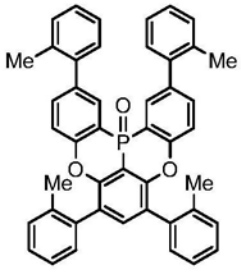
[0570]


(1-1190-5)

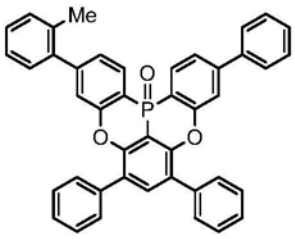

(1-1190-6)


(1-1190-7)

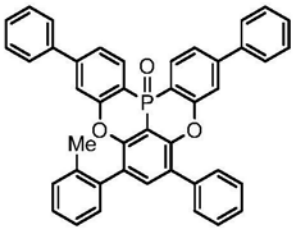

(1-1190-8)


(1-1190-9)

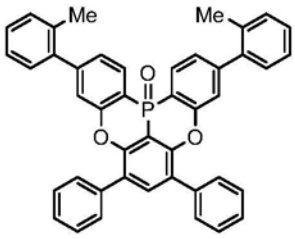
[0571] [化222]



(1-1191-1)

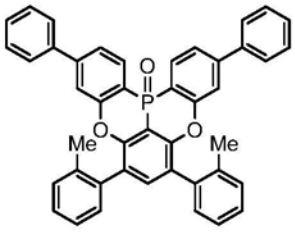


(1-1191-2)

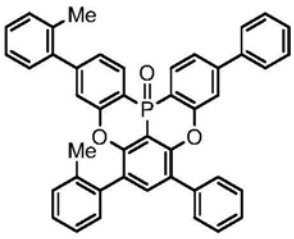


(1-1191-3)

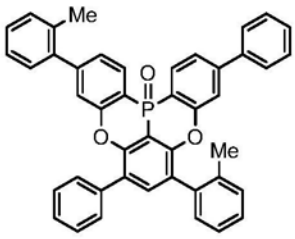
[0572]



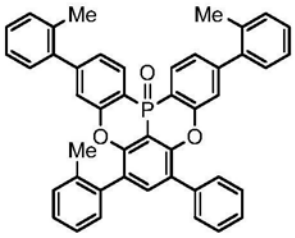
(1-1191-4)



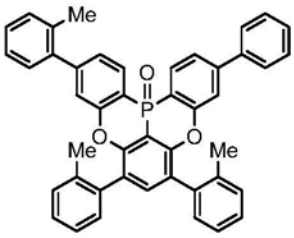
(1-1191-5)



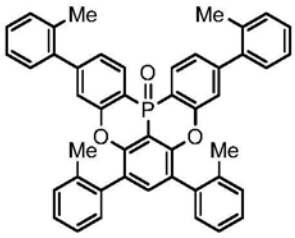
(1-1191-6)



(1-1191-7)

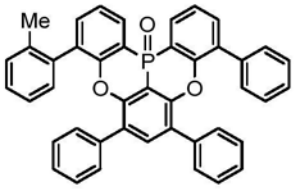


(1-1191-8)

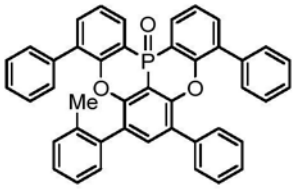


(1-1191-9)

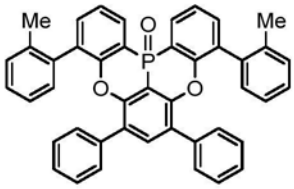
[0573] [化223]



(1-1192-1)

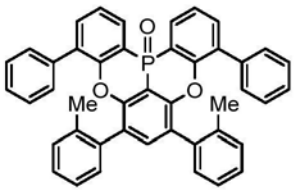


(1-1192-2)

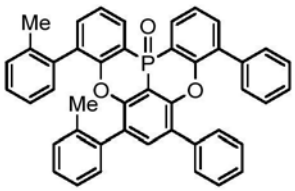


(1-1192-3)

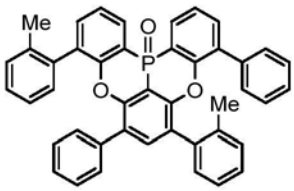
[0574]



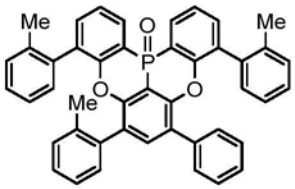
(1-1192-4)



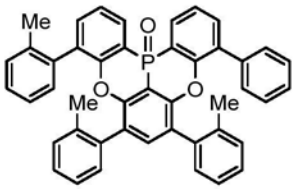
(1-1192-5)



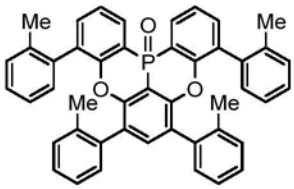
(1-1192-6)



(1-1192-7)



(1-1192-8)



(1-1192-9)

[0575] 2.多环芳香族化合物及其多聚体的制造方法

[0576] 由通式(1)或通式(2)所表示的多环芳香族化合物及其多聚体基本上首先利用键结基(含有X^1或X^2的基)使A环(a环)与B环(b环)及C环(c环)键结,由此制造中间物(第1反应),其后,利用键结基(含有Y^1的基)使A环(a环)、B环(b环)及C环(c环)键结,由此可制造最终产物(第2反应)。在第1反应中,例如若为醚化反应,则可利用亲核取代反应、乌尔曼反应(Ullmann Reaction)等一般的反应,若为氨基化反应,则可利用布赫瓦尔德-哈特维希反应(Buchwald-Hartwig Reaction)等一般的反应。另外,在第2反应中,可利用串联式杂夫里德耳-夸夫特反应(Tandem Hetero-Friedel-Crafts Reaction)(连续的芳香族亲电子取代反应,以下相同)。

[0577] 如下述流程(1)或流程(2)所示,第2反应为导入键结A环(a环)、B环(b环)及C环(c环)的Y^1的反应,作为例子,以下表示Y^1为硼原子、X^1及X^2为氧原子的情况。首先,利用正丁基锂、仲丁基锂或叔丁基锂等对X^1与X^2之间的氢原子进行邻位金属化。继而,添加三氯化硼或三溴化硼等,进行锂-硼的金属交换后,添加N,N-二异丙基乙胺等布忍斯特碱,由此进行串联式硼杂夫里德耳-夸夫特反应(Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction),而可获得目标物。在第2反应中,为了促进反应,也可添加三氯化铝等路易斯酸。

[0578] [化224]

[0579] 流程(1)

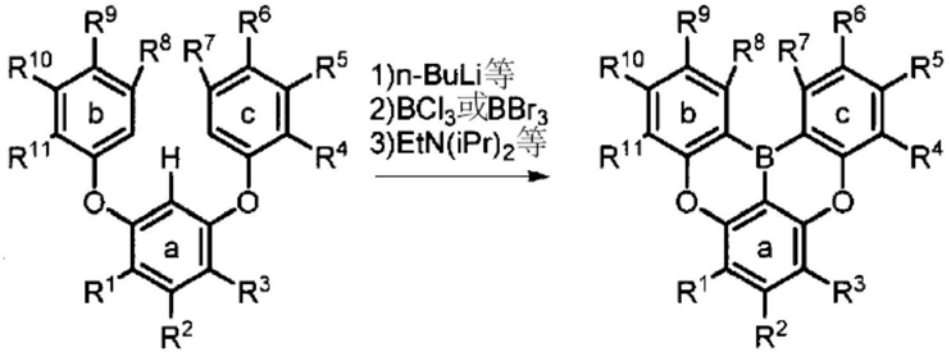
[0580]



(中间物) 通式 (1) 系化合物

[0581] 流程(2)

[0582]



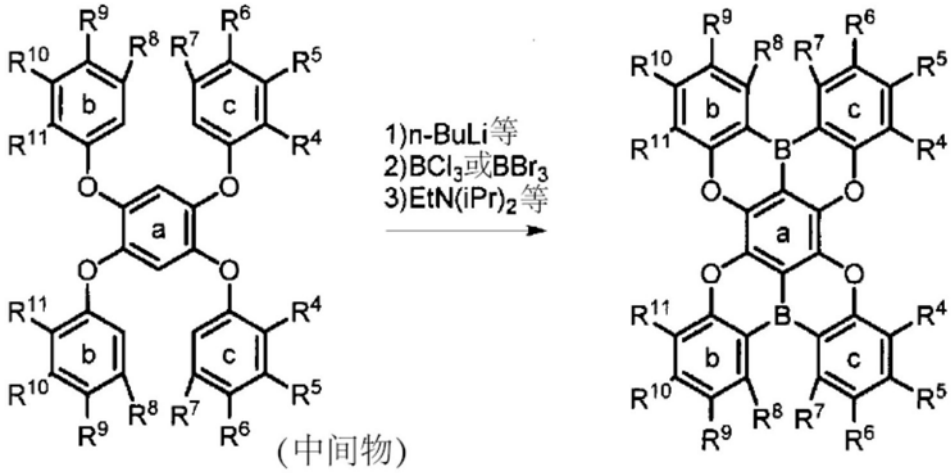
(中间物) 通式 (2) 系化合物

[0583] 再者,所述流程(1)或流程(2)主要表示由通式(1)或通式(2)所表示的多环芳香族化合物的制造方法,关于其多聚体,可通过使用具有多个A环(a环)、B环(b环)及C环(c环)的中间物来制造。详细情况在下述流程(3)～流程(5)中进行说明。在此情况下,将所使用的丁基锂等试剂的量设为2倍量、3倍量,由此可获得目标物。

[0584] [化225]

[0585] 流程(3)

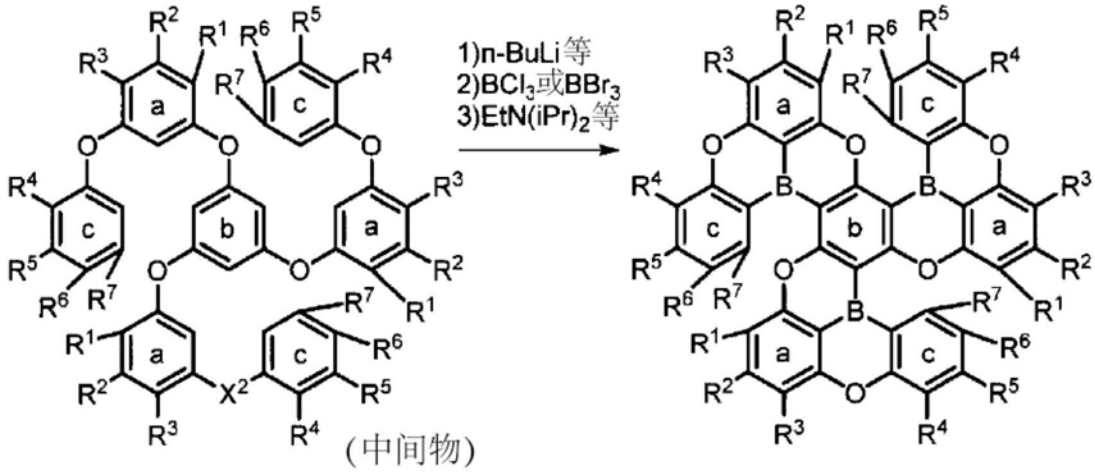
[0586]



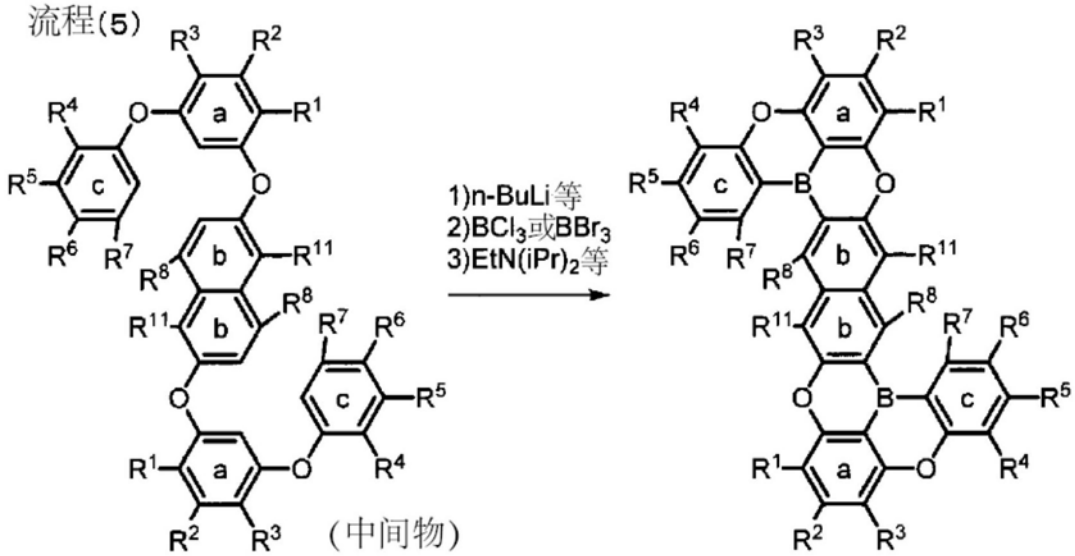
(中间物)

[0587] 流程(4)

[0588]



[0589]

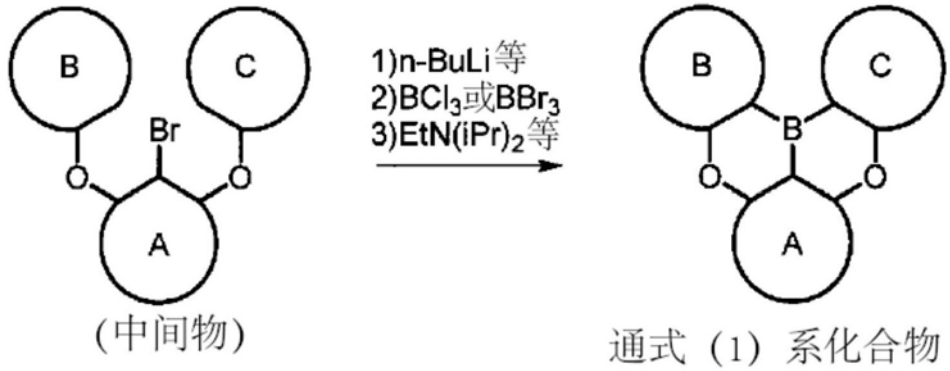


[0590] 在所述流程中,通过邻位金属化而朝所期望的位置上导入锂,但可如下述流程(6)及流程(7)般在欲导入锂的位置上导入溴原子等,并还通过卤素-金属交换而朝所期望的位置上导入锂。

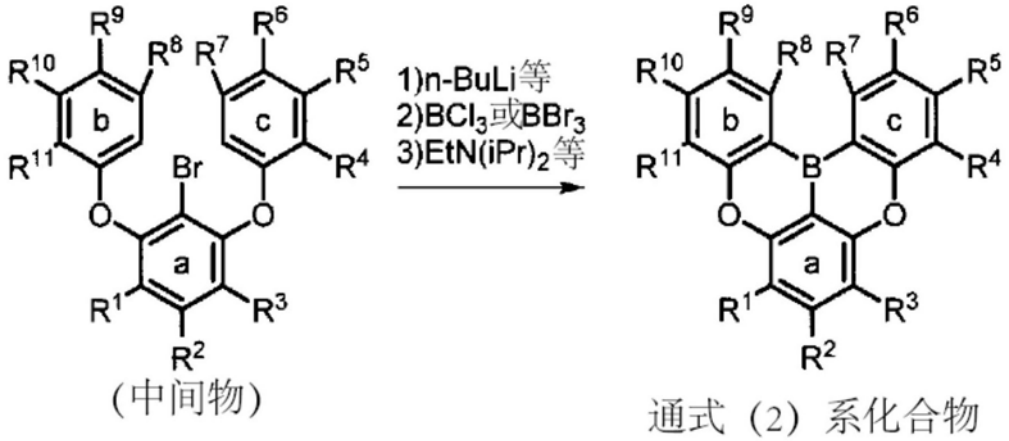
[0591] [化226]

[0592] 流程(6)

[0593]



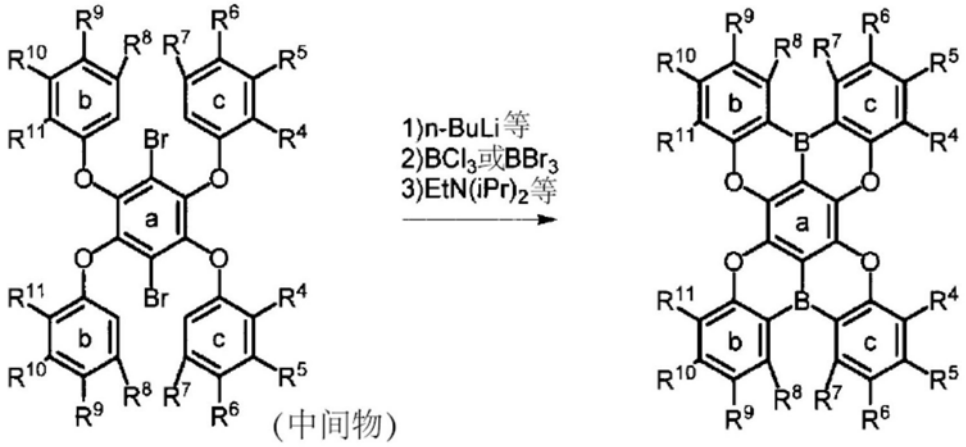
[0594] 流程(7)

[0595] 

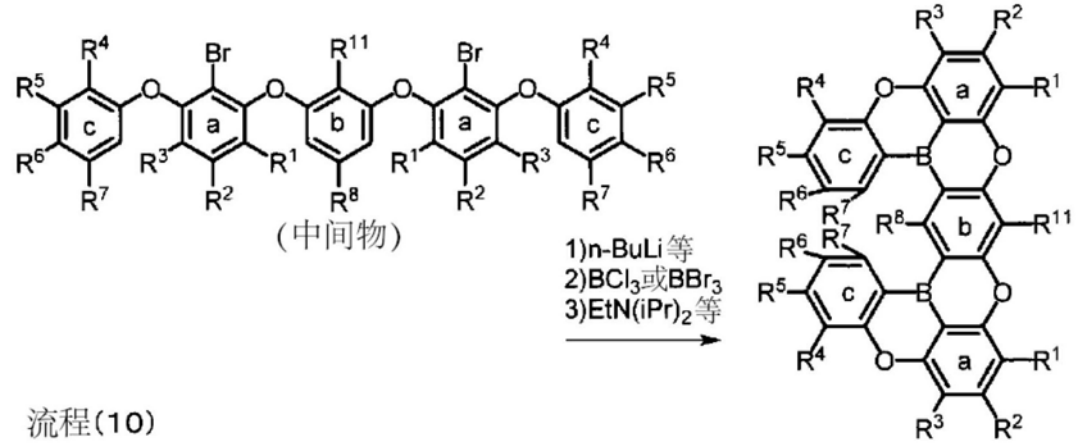
[0596] 另外，关于流程(3)中所说明的多聚体的制造方法，也可如所述流程(6)及流程(7)般在欲导入锂的位置上导入溴原子或氯原子等卤素，并还通过卤素-金属交换而朝所期望的位置上导入锂(下述流程(8)、流程(9)及流程(10))。

[0597] [化227]

[0598] 流程(8)

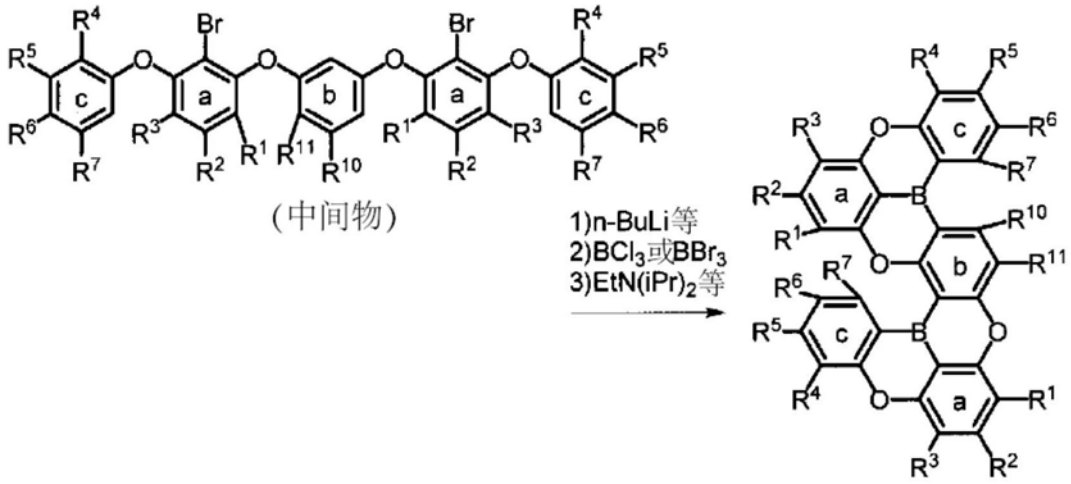
[0599] 

[0600] 流程(9)



流程(10)

[0601]



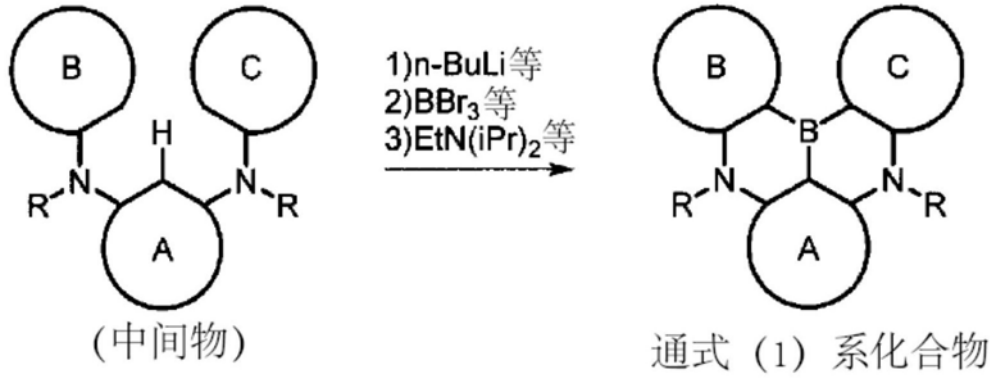
[0602] 根据所述方法,即便是如因取代基的影响而无法进行邻位金属化的例子,也可合成目标物而有用。

[0603] 通过适宜选择所述合成法,还适宜选择所使用的原料,而可合成在所期望的位置上具有取代基,Y^1为硼原子、X^1及X^2为氧原子的多环芳香族化合物及其多聚体。

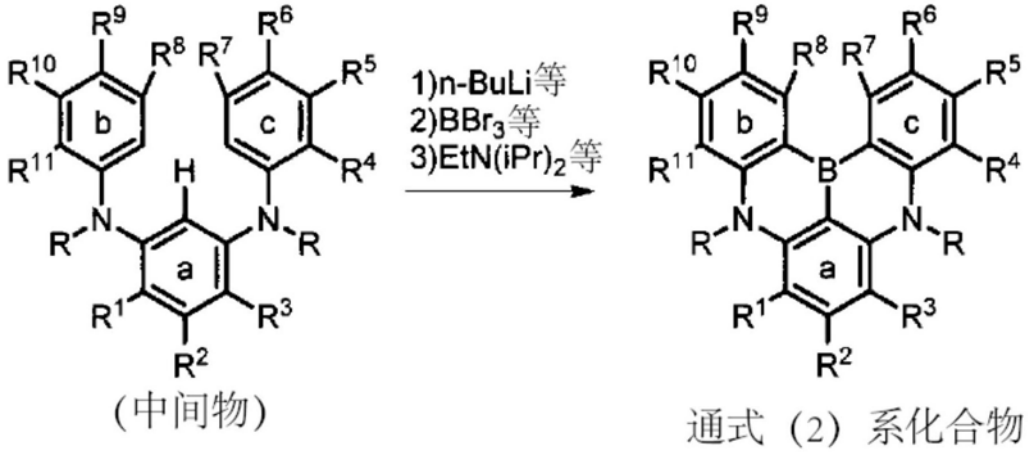
[0604] 其次,将Y^1为硼原子、X^1及X^2为氮原子的情况作为例子而示于下述流程(11)及流程(12)中。与X^1及X^2为氧原子的情况同样地,首先,利用正丁基锂等对X^1与X^2之间的氢原子进行邻位金属化。继而,添加三溴化硼等,进行锂-硼的金属交换后,添加N,N-二异丙基乙胺等布忍斯特碱,由此进行串联式硼杂夫里德耳-夸夫特反应,而可获得目标物。此处,为了促进反应,也可添加三氯化铝等路易斯酸。

[0605] [化228]

[0606] 流程(11)

[0607] 

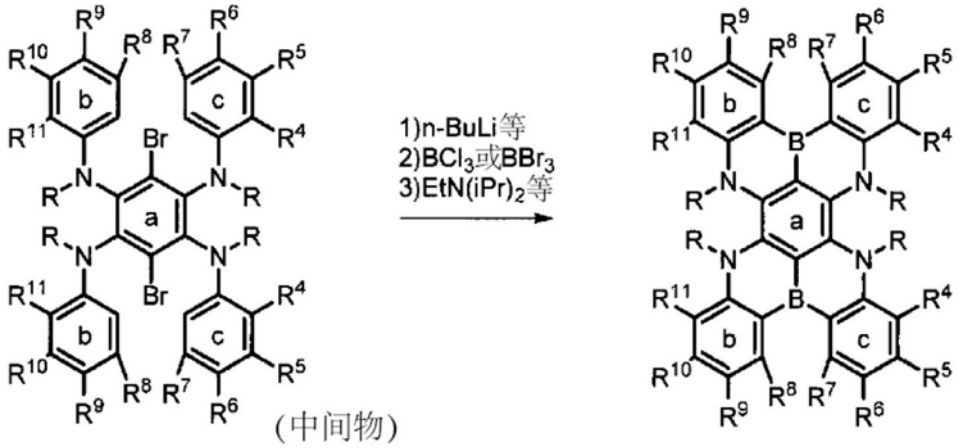
[0608] 流程(12)

[0609] 

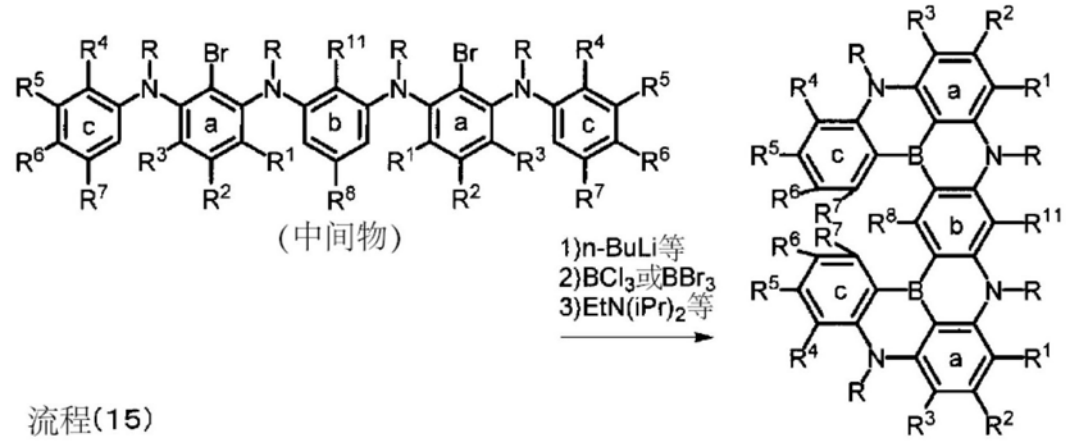
[0610] 另外，关于Y^1为硼原子、X^1及X^2为氮原子时的多聚体，也可如所述流程(6)及流程(7)般在欲导入锂的位置上导入溴原子或氯原子等卤素，并还通过卤素-金属交换而朝所期望的位置上导入锂(下述流程(13)、流程(14)及流程(15))。

[0611] [化229]

[0612] 流程(13)

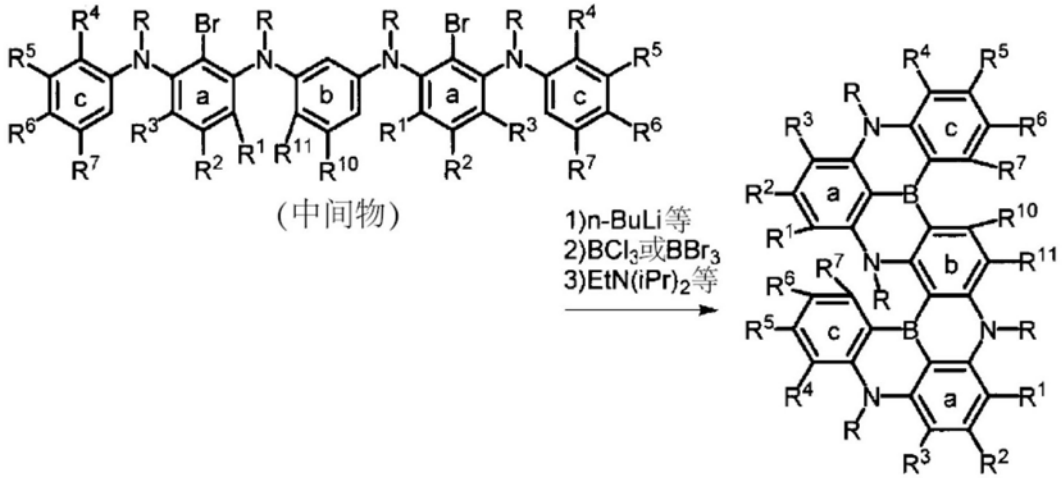
[0613] 

[0614] 流程(14)



流程(15)

[0615]

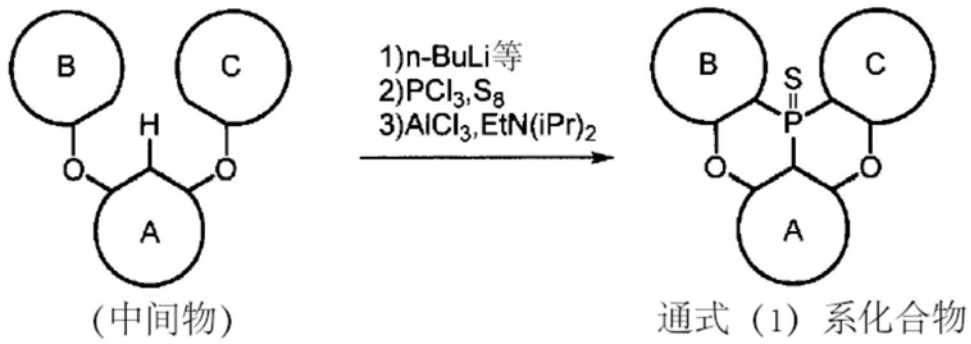


[0616] 继而，将Y^1为硫化磷、氧化磷或磷原子，X^1及X^2为氧原子的情况作为例子而示于下述流程(16)～流程(19)中。与以上所述同样地，首先利用正丁基锂等对X^1与X^2之间的氢原子进行邻位金属化。继而，依次添加三氯化磷、硫，最后添加三氯化铝等路易斯酸及N,N-二异丙基乙胺等布忍斯特碱，由此进行串联式磷杂夫里德耳-夸夫特反应(Tandem Phospha-Friedel-Crafts Reaction)，而可获得Y^1为硫化磷的化合物。另外，利用间氯过苯甲酸(m-CPBA)对所获得的硫化磷化合物进行处理，由此可获得Y^1为氧化磷的化合物，然后利用三乙基膦进行处理，由此可获得Y^1为磷原子的化合物。

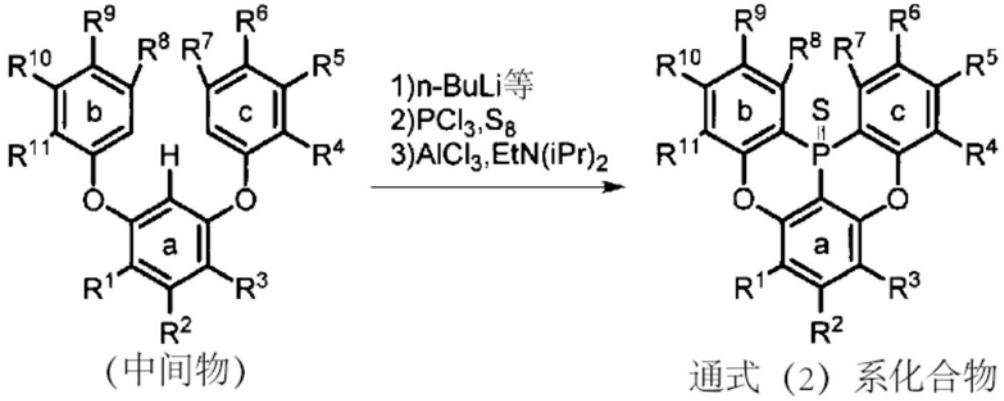
[0617] [化230]

[0618] 流程(16)

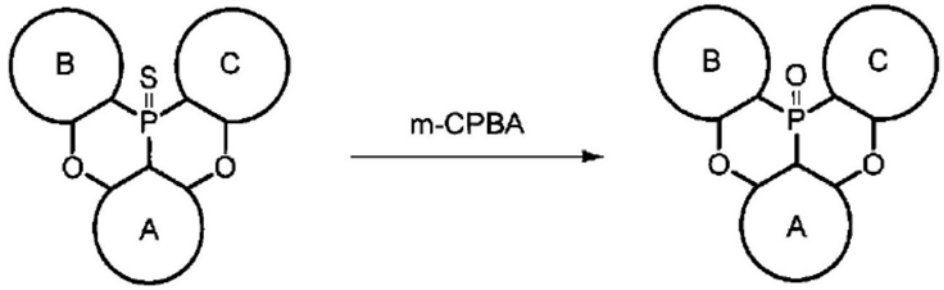
[0619]



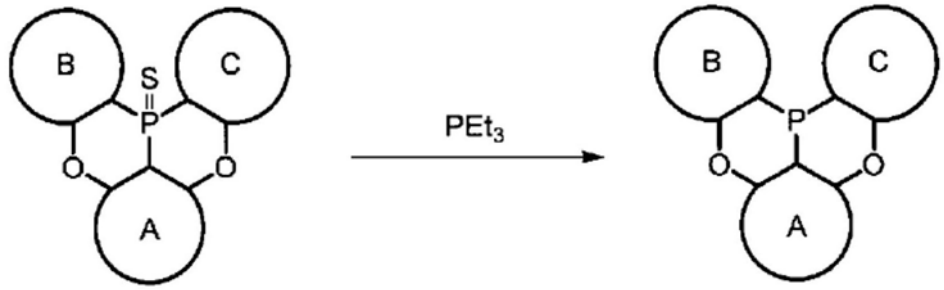
[0620] 流程(17)

[0621] 

[0622] 流程(18)

[0623] 

[0624] 流程(19)

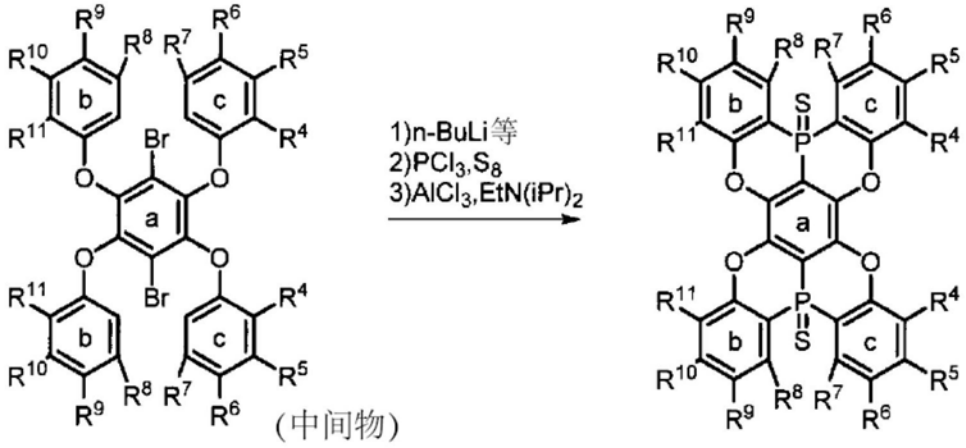
[0625] 

[0626] 另外，关于Y^1为硫化磷、X^1及X^2为氧原子时的多聚体，也可如所述流程(6)及流程(7)般在欲导入锂的位置上导入溴原子或氯原子等卤素，并还通过卤素-金属交换而朝所期望的位置上导入锂(下述流程(20)、流程(21)及流程(22))。另外，以所述方式形成的Y^1为硫化磷、X^1及X^2为氧原子时的多聚体也如所述流程(18)及流程(19)般，利用间氯过苯甲酸(m-CPBA)进行处理，由此可获得Y^1为氧化磷的化合物，然后利用三乙基膦进行处理，由此可获得Y^1为磷原子的化合物。

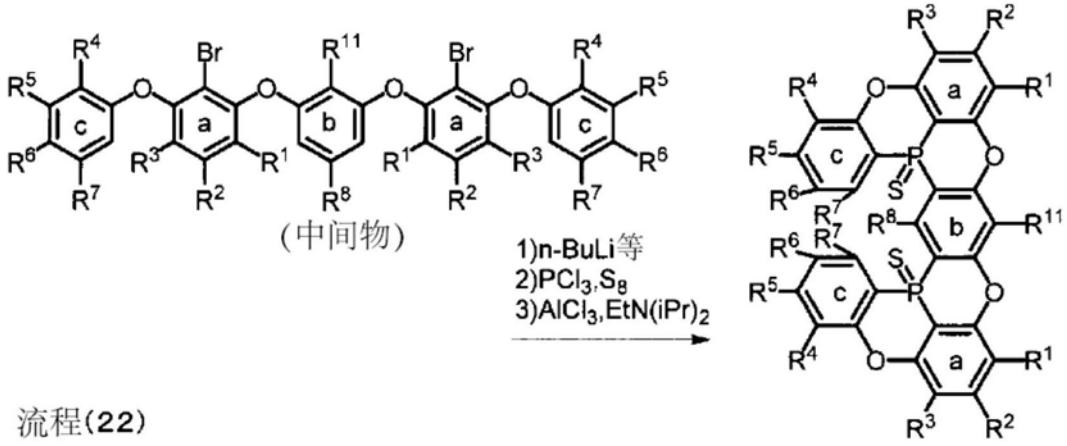
[0627] [化231]

[0628] 流程(20)

[0629]

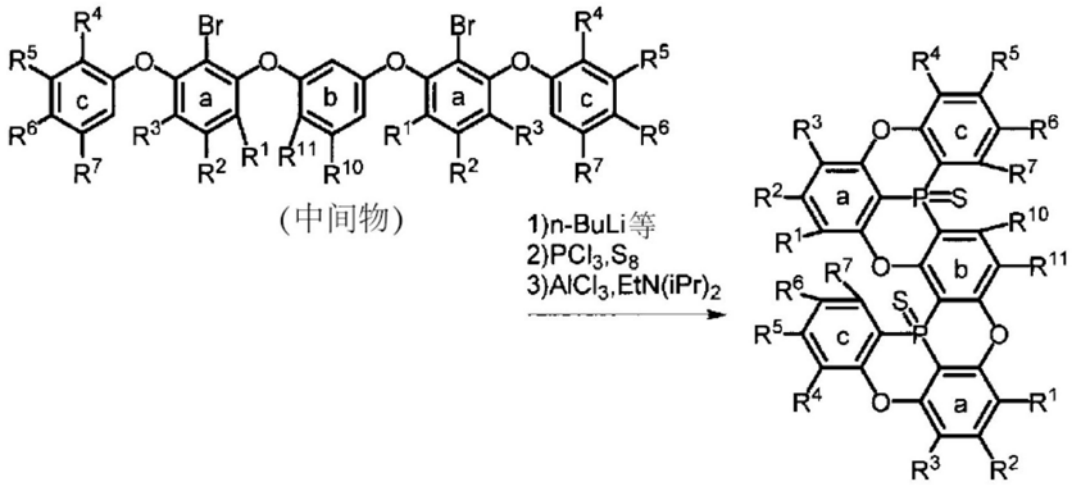


[0630] 流程(21)



流程(22)

[0631]



[0632] 此处,记载了Y^1为B、P、P=O或P=S,X^1及X^2为O或NR的例子,但通过适宜变更原料,也可合成Y^1为Al、Ga、As、Si-R或Ge-R,或X^1及X^2为S的化合物。

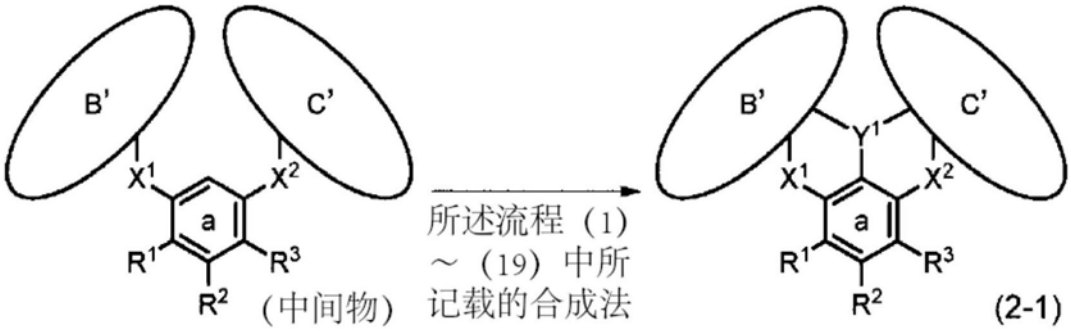
[0633] 以上的反应中所使用的溶剂的具体例为叔丁基苯或二甲苯等。

[0634] 另外,通式(2)中,a环、b环及c环的取代基R^1～R^{11}中的邻接的基彼此可键结并与a环、b环或c环一同形成芳基环或杂芳基环,所形成的环中的至少一个氢可由芳基或杂芳基取代。因此,由通式(2)所表示的多环芳香族化合物根据a环、b环及c环中的取代基的相互的键结形态,如下述流程(23)及流程(24)的式(2-1)及式(2-2)所示,构成化合物的环结构会

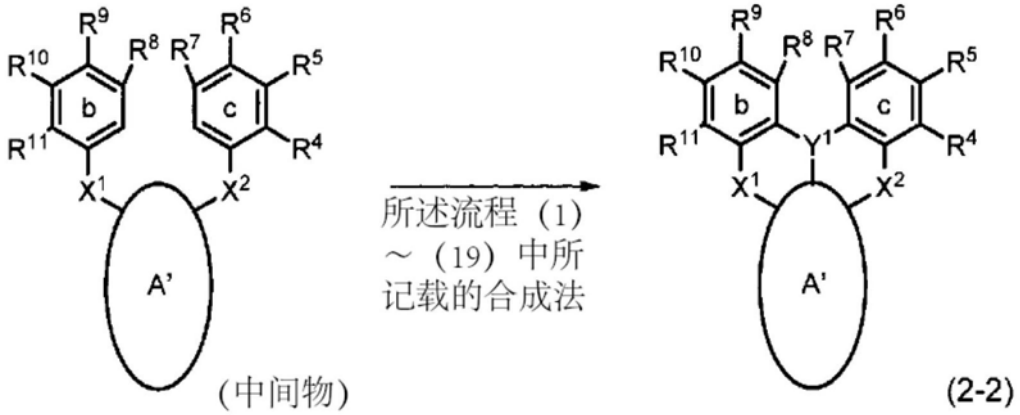
变化。这些化合物可通过将所述流程(1)～流程(19)中所示的合成法应用于下述流程(23)及流程(24)中所示的中间物来合成。

[0635] [化232]

[0636] 流程(23)

[0637] 

[0638] 流程(24)

[0639] 

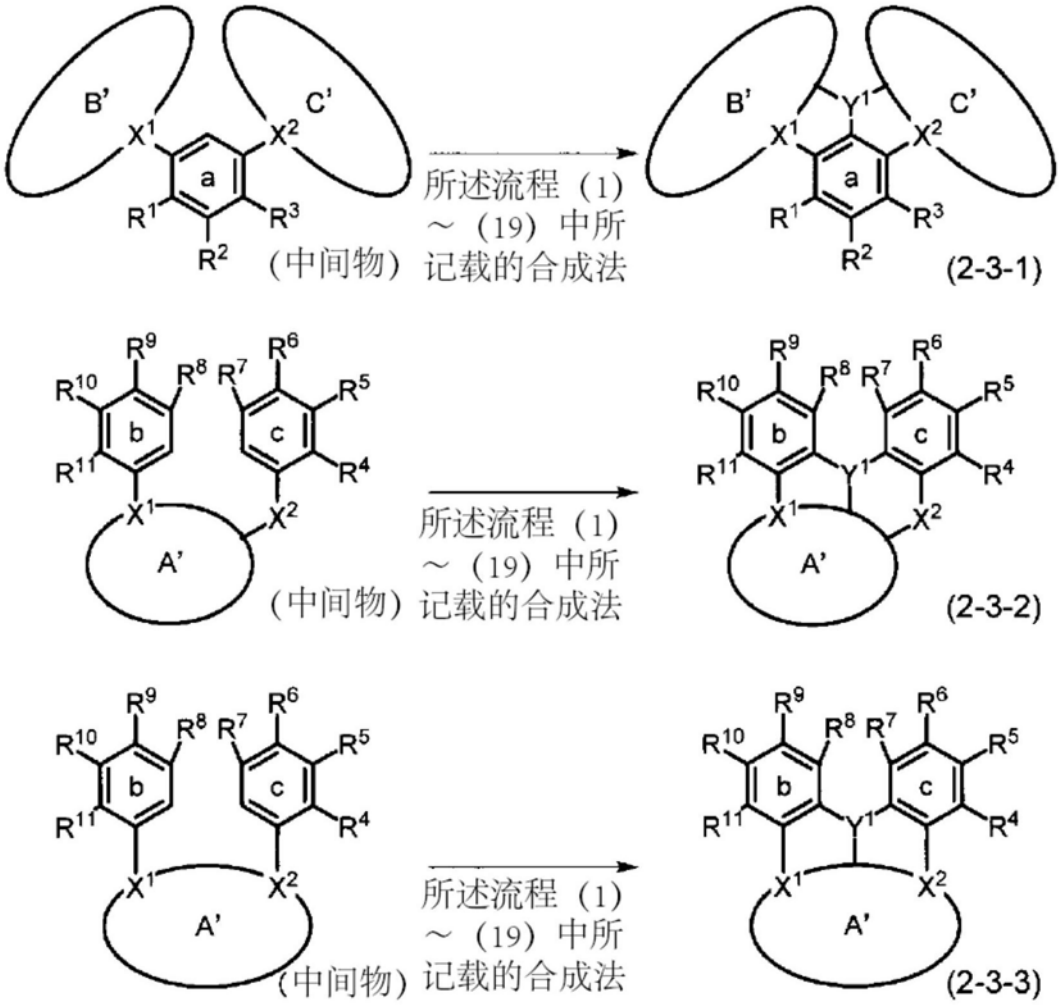
[0640] 所述式(2-1)及式(2-2)中的A′环、B′环及C′环表示取代基R^1～R^{11}中的邻接的基彼此键结并分别与a环、b环及c环一同形成的芳基环或杂芳基环(也可称为其他环结构在a环、b环或c环中缩合而成的稠环)。再者,虽然式中未表示,但还存在a环、b环及c环全部变化成A′环、B′环及C′环的化合物。

[0641] 另外,通式(2)中的"N-R的R通过-O-、-S-、-C(-R)$_2$-或单键而与所述a环、b环和/或c环键结"的规定可由如下的化合物来表现,所述化合物由下述流程(25)的式(2-3-1)表示、且具有X^1或X^2被导入至稠环B′及稠环C′中的环结构,或由式(2-3-2)或式(2-3-3)表示、且具有X^1或X^2被导入至稠环A′中的环结构。这些化合物可通过将所述流程(1)～流程(19)中所示的合成法应用于下述流程(25)中所示的中间物来合成。

[0642] [化233]

[0643] 流程(25)

[0644]

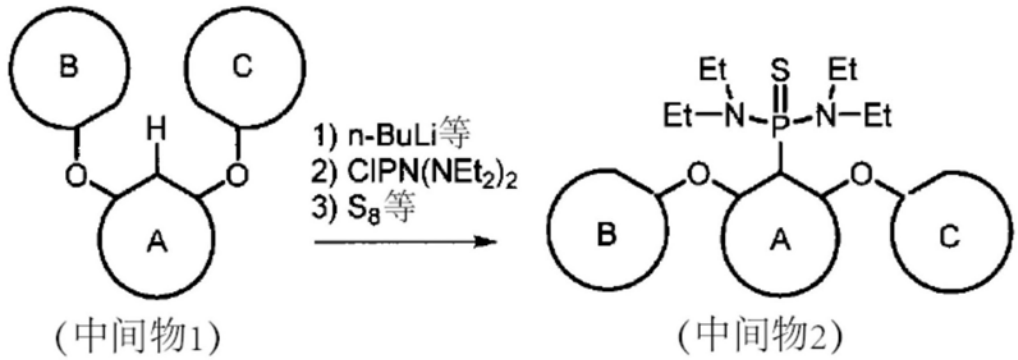


[0645] 另外，在所述流程(1)～流程(17)及流程(20)～流程(25)的合成法中，表示在添加三氯化硼或三溴化硼等之前，利用丁基锂等对X^1与X^2之间的氢原子(或卤素原子)进行邻位金属化，由此进行串联式杂夫里德耳-夸夫特反应的例子，但也可不进行利用丁基锂等的邻位金属化，而通过三氯化硼或三溴化硼等的添加来进行反应。

[0646] 另外，在Y^1为磷系的情况下，如下述流程(26)或流程(27)所示，利用正丁基锂、仲丁基锂或叔丁基锂等对X^1与X^2(下述式中为O)之间的氢原子进行邻位金属化，继而添加双(二乙氨基)氯膦，进行锂-磷的金属交换后，添加三氯化铝等路易斯酸，由此进行串联式磷杂夫里德耳-夸夫特反应，而可获得目标物。所述反应方法在国际公开第2010/104047号公报(例如27页)中也有记载。

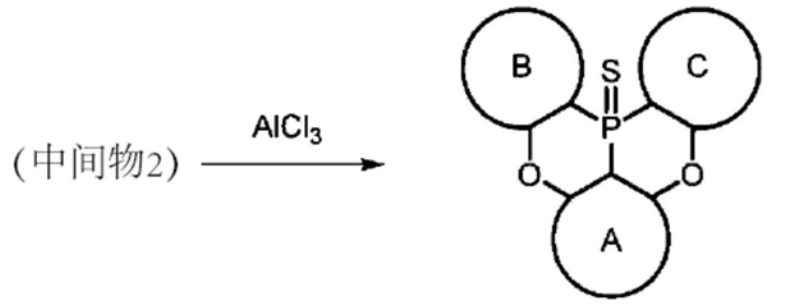
[0647] [化234]

[0648] 流程(26)



(中间物1) (中间物2)

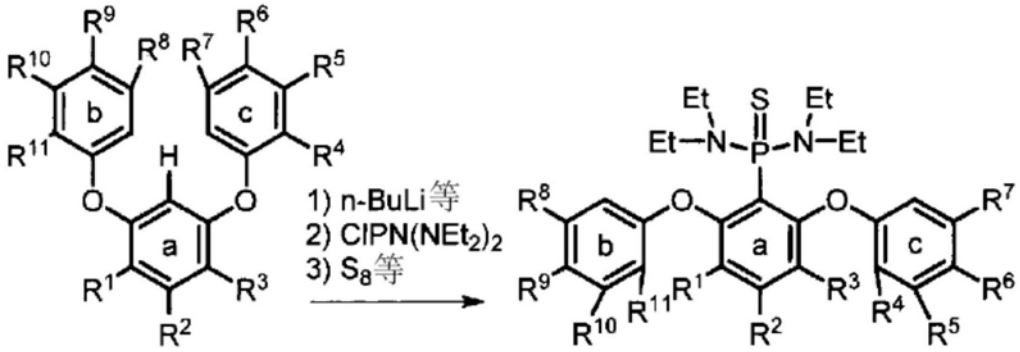
[0649]



通式 (1) 系化合物

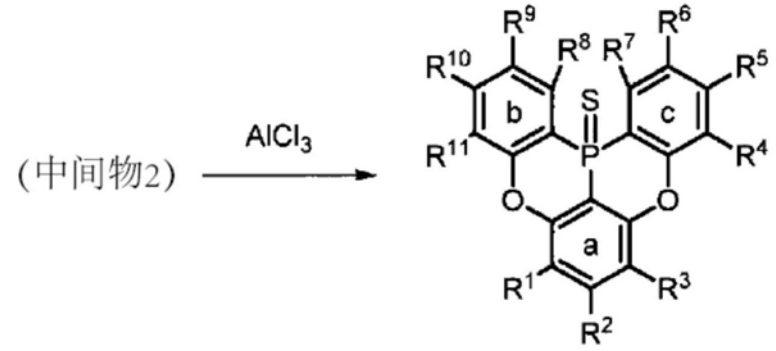
[0650] [化235]

[0651] 流程(27)



(中间物1) (中间物2)

[0652]



通式 (2) 系化合物

[0653] 再者,在所述流程(26)或流程(27)中,相对于中间物1的摩尔量,使用2倍、3倍的摩尔量的丁基锂等邻位金属化试剂,由此也可合成多聚体化合物。另外,在欲导入锂等金属的

位置上事先导入溴原子或氯原子等卤素，然后进行卤素-金属交换，由此可朝所期望的位置上导入金属。

[0654] 再者，作为所述流程(1)～流程(27)中所使用的邻位金属化试剂，可列举：甲基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂等烷基锂，二异丙基酰胺锂、四甲基哌啶化锂、六甲基二硅胺化锂、六甲基二硅胺化钾等有机碱性化合物。

[0655] 再者，作为所述流程(1)～流程(27)中所使用的金属-Y^1的金属交换试剂，可列举：Y^1的三氟化物、Y^1的三氯化物、Y^1的三溴化物、Y^1的三碘化物等Y^1的卤化物，$ClPN(NEt_2)_2$等Y^1的氨基化卤化物，Y^1的烷氧基化物，Y^1的芳氧基化物等。

[0656] 再者，作为所述流程(1)～流程(27)中所使用的布忍斯特碱，可列举：N,N-二异丙基乙胺、三乙胺、2,2,6,6-四甲基哌啶、1,2,2,6,6-五甲基哌啶、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2,6-二甲吡啶、四苯基硼酸钠、四苯基硼酸钾、三苯基硼烷、四苯基硅烷、Ar_4BNa、Ar_4BK、Ar_3B、Ar_4Si(再者，Ar为苯基等芳基)等。

[0657] 作为所述流程(1)～流程(27)中所使用的路易斯酸，可列举：$AlCl_3$、$AlBr_3$、AlF_3、$BF_3 \cdot OEt_2$、BCl_3、BBr_3、$GaCl_3$、$GaBr_3$、$InCl_3$、$InBr_3$、$In(OTf)_3$、$SnCl_4$、$SnBr_4$、AgOTf、$ScCl_3$、$Sc(OTf)_3$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、$Zn(OTf)_2$、$MgCl_2$、$MgBr_2$、$Mg(OTf)_2$、LiOTf、NaOTf、KOTf、Me_3SiOTf、$Cu(OTf)_2$、$CuCl_2$、YCl_3、$Y(OTf)_3$、$TiCl_4$、$TiBr_4$、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、$FeCl_3$、$FeBr_3$、$CoCl_3$、$CoBr_3$等。

[0658] 在所述流程(1)～流程(27)中，为了促进串联式杂夫里德耳-夸夫特反应，也可使用布忍斯特碱或路易斯酸。其中，当使用Y^1的三氟化物、Y^1的三氯化物、Y^1的三溴化物、Y^1的三碘化物等Y^1的卤化物时，随着芳香族亲电子取代反应的进行，而生成氟化氢、氯化氢、溴化氢、碘化氢等酸，因此使用捕捉酸的布忍斯特碱有效。另一方面，当使用Y^1的氨基化卤化物、Y^1的烷氧基化物时，随着芳香族亲电子取代反应的进行，而生成胺、醇，因此在多数情况下，无需使用布忍斯特碱，但因氨基或烷氧基的脱离能力低，故使用促进其脱离的路易斯酸有效。

[0659] 另外，在本发明的多环芳香族化合物或其多聚体中，还包含至少一部分的氢原子由重氢取代者或由氟或氯等卤素取代者，此种化合物等通过所期望的部位使用经重氢化、氟化或氯化的原料，而可与所述同样地合成。

[0660] 本发明的多环芳香族化合物及其多聚体可用作有机元件用材料。作为有机元件，例如可列举：有机电场发光元件、有机场效晶体管或有机薄膜太阳电池等。

[0661] 3.有机电场发光元件

[0662] 本发明的多环芳香族化合物及其多聚体例如可用作有机电场发光元件的材料。以下，根据图式对本实施形态的有机EL元件进行详细说明。图1是表示本实施形态的有机EL元件的概略剖面图。

[0663] ＜有机电场发光元件的结构＞

[0664] 图1所示的有机电场发光元件100包括：基板101、设置于基板101上的阳极102、设置于阳极102上的空穴注入层103、设置于空穴注入层103上的空穴传输层104、设置于空穴传输层104上的发光层105、设置于发光层105上的电子传输层106、设置于电子传输层106上的电子注入层107、以及设置于电子注入层107上的阴极108。

[0665] 再者，有机电场发光元件100也可使制作顺序相反而形成例如以下的构成，所述构成包括：基板101、设置于基板101上的阴极108、设置于阴极108上的电子注入层107、设置于

电子注入层107上的电子传输层106、设置于电子传输层106上的发光层105、设置于发光层105上的空穴传输层104、设置于空穴传输层104上的空穴注入层103、以及设置于空穴注入层103上的阳极102。

[0666] 所述各层并非全部是不可或缺的层，将最小构成单元设为包含阳极102与发光层105及阴极108的构成，空穴注入层103、空穴传输层104、电子传输层106、电子注入层107是可任意设置的层。另外，所述各层可分别包含单一层，也可包含多层。

[0667] 作为构成有机电场发光元件的层的形态，除所述“基板/阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极”的构成形态以外，也可为“基板/阳极/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极”、“基板/阳极/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极”、“基板/阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极”、“基板/阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/阴极”、“基板/阳极/发光层/电子传输层/阴极”、“基板/阳极/发光层/电子注入层/阴极”的构成形态。

[0668] ＜有机电场发光元件中的基板＞

[0669] 基板101是成为有机电场发光元件100的支撑体，通常使用石英、玻璃、金属、塑料等。基板101根据目的而形成为板状、膜状或片状，例如可使用玻璃板、金属板、金属箔、塑料膜、塑料片等。其中，优选为玻璃板及聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等的透明的合成树脂制的板。若为玻璃基板，则可使用钠钙玻璃或无碱玻璃等，另外，厚度也只要是足以保持机械强度的厚度即可，因此例如只要有0.2mm以上即可。厚度的上限值例如为2mm以下，优选为1mm以下。关于玻璃的材质，因来自玻璃的溶出离子越少越好，故优选为无碱玻璃，由于施加了SiO_2等的隔离涂层的钠钙玻璃也有市售，因此可使用所述钠钙玻璃。另外，为了提高阻气性，也可在基板101的至少一面上设置细密的氧化硅膜等阻气膜，尤其在将阻气性低的合成树脂制的板、膜或片用作基板101的情况下，优选为设置阻气膜。

[0670] ＜有机电场发光元件中的阳极＞

[0671] 阳极102发挥朝发光层105中注入空穴的作用。再者，当在阳极102与发光层105之间设置有空穴注入层103和/或空穴传输层104时，经由这些层朝发光层105中注入空穴。

[0672] 作为形成阳极102的材料，可列举无机化合物及有机化合物。作为无机化合物，例如可列举：金属(铝、金、银、镍、钯、铬等)、金属氧化物(铟的氧化物、锡的氧化物、铟-锡氧化物(Indium Tin Oxide，ITO)、铟-锌氧化物(Indium Zinc Oxide，IZO)等)、卤化金属(碘化铜等)、硫化铜、碳黑、ITO玻璃或奈塞玻璃等。作为有机化合物，例如可列举：聚(3-甲基噻吩)等聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物等。此外，可自用作有机电场发光元件的阳极的物质中适宜选择来使用。

[0673] 透明电极的电阻只要可对发光元件的发光供给足够的电流即可，因此并无限定，但就发光元件的消耗电力的观点而言，理想的是低电阻。例如，若为300Ω/□以下的ITO基板，则作为元件电极发挥功能，但现在还可供给10Ω/□左右的基板，因此特别理想的是使用例如100Ω/□～5Ω/□，优选为50Ω/□～5Ω/□的低电阻品。ITO的厚度可配合电阻值而任意地选择，但通常在50nm～300nm之间使用的情况多。

[0674] ＜有机电场发光元件中的空穴注入层、空穴传输层＞

[0675] 空穴注入层103是发挥将自阳极102移动而来的空穴高效地注入至发光层105内或空穴传输层104内的作用的层。空穴传输层104是发挥将自阳极102所注入的空穴、或自阳极102经由空穴注入层103所注入的空穴高效地传输至发光层105的作用的层。空穴注入层103及空穴传输层104分别将空穴注入·传输材料的一种或两种以上加以层叠、混合而形成，或者由空穴注入·传输材料与高分子粘结剂的混合物形成。另外，也可向空穴注入·传输材料中添加如氯化铁(III)般的无机盐来形成层。

[0676] 作为空穴注入·传输性物质，必须在已被供给电场的电极间高效地注入·传输来自正极的空穴，理想的是空穴注入效率高、且高效地传输所注入的空穴。因此，优选为电离电位小、且空穴迁移率大、进而稳定性优异、制造时及使用时不易产生成为陷阱的杂质的物质。

[0677] 作为形成空穴注入层103及空穴传输层104的材料，可使用由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体。另外，可自从前以来在光导电材料中作为空穴的电荷传输材料所惯用的化合物，用于p型半导体、有机电场发光元件的空穴注入层及空穴传输层的公知的材料中选择使用任意的材料。这些材料的具体例为咔唑衍生物(N-苯基咔唑、聚乙烯咔唑等)、双(N-芳基咔唑)或双(N-烷基咔唑)等双咔唑衍生物、三芳基胺衍生物(主链或侧链上具有芳香族三级氨基的聚合物、1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-4,4'-二氨基联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺、N^4,$N^{4'}$-二苯基-N^4,$N^{4'}$-双(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、N^4,N^4,$N^{4'}$,$N^{4'}$-四[1,1'-联苯]-4-基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、4,4',4"-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺等三苯基胺衍生物、星爆状胺衍生物等)、二苯乙烯衍生物、酞青衍生物(无金属、铜酞青等)、吡唑啉衍生物、腙系化合物、苯并呋喃衍生物或噻吩衍生物、噁二唑衍生物、喹噁啉衍生物(例如1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯-2,3,6,7,10,11-六碳腈等)、卟啉衍生物等杂环化合物、聚硅烷等。聚合物系中，优选为侧链上具有所述单体的聚碳酸酯或苯乙烯衍生物、聚乙烯咔唑及聚硅烷等，但只要是形成发光元件的制作所需的薄膜，可自阳极注入空穴，进而可传输空穴的化合物，则并无特别限定。

[0678] 另外，有机半导体的导电性因其掺杂而受到强烈影响这一点也为人所知。此种有机半导体基质物质包含供电子性良好的化合物、或吸电子接受性良好的化合物。为了掺杂电子供应物质，已知有四氰基醌二甲烷(TCNQ)或2,3,5,6-四氟四氰基-1,4-苯醌二甲烷(F4TCNQ)等强电子接受体(例如，参照文献《M.Pfeiffer,A.Beyer,T.Fritz,K.Leo,《应用物理学快报(Appl.Phys.Lett.)》,73(22),3202-3204(1998)》及文献《J.Blochwitz,M.Pheiffer,T.Fritz,K.Leo,《应用物理学快报(Appl.Phys.Lett.)》,73(6),729-731(1998)》)。这些通过供电子型基础物质(空穴传输物质)中的电子移动过程而生成所谓的空穴。基础物质的传导性根据空穴的数量及迁移率而产生相当大的变化。作为具有空穴传输特性的基质物质，已知有例如联苯胺衍生物(TPD等)或星爆状胺衍生物(TDATA等)、或者特定的金属酞青(特别是锌酞青(ZnPc)等)(日本专利特开2005-167175号公报)。

[0679] ＜有机电场发光元件中的发光层＞

[0680] 发光层105是通过在已被供给电场的电极间，使自阳极102所注入的空穴与自阴极

108所注入的电子再结合而发光的层。作为形成发光层105的材料，只要是由空穴与电子的再结合而得到激发来发光的化合物(发光性化合物)即可，优选为可形成稳定的薄膜形状、且在固体状态下显示强的发光(荧光)效率的化合物。在本发明中，作为发光层用的材料，可使用由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体。

[0681] 发光层可为单一层，也可包含多层，且分别由发光层用材料(主体材料、掺杂剂材料)形成。主体材料与掺杂剂材料分别可为一种，也可为多种的组合。掺杂剂材料可包含于整个主体材料内，也可包含于部分主体材料内。作为掺杂方法，可通过与主体材料的共蒸镀法来形成，也可事先与主体材料混合后同时蒸镀。

[0682] 主体材料的使用量根据主体材料的种类而不同，只要配合所述主体材料的特性来决定即可。主体材料的使用量的基准优选为整个发光层用材料的50wt％(重量百分比)～99.999wt％，更优选为80wt％～99.95wt％，进而更优选为90wt％～99.9wt％。由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体也可用作主体材料。

[0683] 掺杂剂材料的使用量根据掺杂剂材料的种类而不同，只要配合所述掺杂剂材料的特性来决定即可。掺杂剂的使用量的基准优选为整个发光层用材料的0.001wt％～50wt％，更优选为0.05wt％～20wt％，进而更优选为0.1wt％～10wt％。若为所述范围，则例如就可防止浓度淬灭现象的观点而言优选。由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体也可用作掺杂剂材料。

[0684] 作为可与由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体并用的主体材料，可列举自从前以来作为发光体而为人所知的蒽或芘等缩合环衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物或二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、环戊二烯衍生物、芴衍生物、苯并芴衍生物等。

[0685] 另外，作为可与由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体并用的掺杂剂材料，并无特别限定，可使用已知的化合物，且可对应于所期望的发光色而自各种材料中选择。具体而言，例如可列举：菲、蒽、芘、并四苯、并五苯、苉、萘并芘、二苯并芘、红荧烯及  等稠环衍生物，苯并噁唑衍生物，苯并噻唑衍生物，苯并咪唑衍生物，苯并三唑衍生物，噁唑衍生物，噁二唑衍生物，噻唑衍生物，咪唑衍生物，噻二唑衍生物，三唑衍生物，吡唑啉衍生物，二苯乙烯衍生物，噻吩衍生物，四苯基丁二烯衍生物，环戊二烯衍生物，双苯乙烯基蒽衍生物或二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物(日本专利特开平1-245087号公报)，双苯乙烯基亚芳基衍生物(日本专利特开平2-247278号公报)，二氮杂苯并二茚衍生物，呋喃衍生物，苯并呋喃衍生物，苯基异苯并呋喃、二均三甲苯基异苯并呋喃、二(2-甲基苯基)异苯并呋喃、二(2-三氟甲基苯基)异苯并呋喃、苯基异苯并呋喃等异苯并呋喃衍生物，二苯并呋喃衍生物，7-二烷基氨基香豆素衍生物、7-哌啶基香豆素衍生物、7-羟基香豆素衍生物、7-甲氧基香豆素衍生物、7-乙酰氧基香豆素衍生物、3-苯并噻唑基香豆素衍生物、3-苯并咪唑基香豆素衍生物、3-苯并噁唑基香豆素衍生物等香豆素衍生物，二氰基亚甲基吡喃衍生物，二氰基亚甲基噻喃衍生物，聚次甲基衍生物，花青衍生物，氧代苯并蒽衍生物，呫吨衍生物，罗丹明衍生物，荧光素衍生物，吡喃鎓衍生物，喹喏酮衍生物，吖啶衍生物，噁嗪衍生物，苯醚衍生物，喹吖啶酮衍生物，喹唑啉衍生物，吡咯并吡啶衍生物，呋喃并吡啶衍生物，1,2,5-噻二唑并芘衍生物，吡咯亚甲基衍生物，紫环酮衍生物，吡咯并吡咯衍生物，方酸内鎓盐衍生物，紫蒽酮衍生物，吩嗪衍生物，吖啶酮衍生物，脱氮黄素衍生物，芴衍生物及苯

并芴衍生物等。

[0686] 若对每种发色光进行例示，则作为蓝色掺杂剂材料～蓝绿色掺杂剂材料，可列举：萘、蒽、菲、芘、三亚苯、苉、芴、茚、䓛等芳香族烃化合物或其衍生物，呋喃、吡咯、噻吩、噻咯、9-硅芴、9,9'-螺二硅芴、苯并噻吩、苯并呋喃、吲哚、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑并吡啶、菲咯啉、吡嗪、萘啶、喹噁啉、吡咯并吡啶、噻吨等芳香族杂环化合物或其衍生物，二苯乙烯基苯衍生物，四苯基丁二烯衍生物，二苯乙烯衍生物，醛连氮衍生物，香豆素衍生物，咪唑、噻唑、噻二唑、呫唑、噁唑、噁二唑、三唑等唑衍生物及其金属络合物，及以N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺为代表的芳香族胺衍生物等。

[0687] 另外，作为绿色掺杂剂材料～黄色掺杂剂材料，可列举香豆素衍生物、邻苯二甲酰亚胺衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、紫环酮衍生物、吡咯并吡咯衍生物、环戊二烯衍生物、吖啶酮衍生物、喹吖啶酮衍生物及红荧烯等并四苯衍生物等，进而，还可列举如下的化合物作为适宜的例子：向作为所述蓝色掺杂剂材料～蓝绿色掺杂剂材料所例示的化合物中导入芳基、杂芳基、芳基乙烯基、氨基、氰基等可长波长化的取代基而成的化合物。

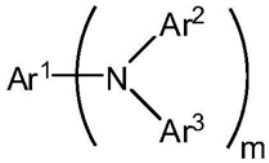
[0688] 进而，作为橙色掺杂剂材料～红色掺杂剂材料，可列举双(二异丙基苯基)苝四羧酸酰亚胺等萘二甲酰亚胺衍生物，紫环酮衍生物，将乙酰丙酮或苯甲酰丙酮与菲咯啉等作为配体的Eu络合物等稀土类络合物，4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃或其类似物，镁酞青、铝氯酞青等金属酞青衍生物，罗丹明化合物，脱氮黄素衍生物，香豆素衍生物，喹吖啶酮衍生物，吩噁嗪衍生物、噁嗪衍生物、喹唑啉衍生物、吡咯并吡啶衍生物、方酸内鎓盐衍生物、紫蒽酮衍生物、吩嗪衍生物、吩噁嗪酮衍生物及噻二唑并苝衍生物等，进而，还可列举如下的化合物作为适宜的例子：向作为所述蓝色掺杂剂材料～蓝绿色掺杂剂材料及绿色掺杂剂材料～黄色掺杂剂材料所例示的化合物中导入芳基、杂芳基、芳基乙烯基、氨基、氰基等可长波长化的取代基而成的化合物。

[0689] 此外，作为掺杂剂，可自化学工业2004年6月号第13页、及其中所列举的参考文献等中所记载的化合物等中适宜选择来使用。

[0690] 所述掺杂剂材料之中，特别优选为具有二苯乙烯结构的胺、芴衍生物、硼烷衍生物、芳香族胺衍生物、香豆素衍生物、吡喃衍生物或苝衍生物。

[0691] 具有二苯乙烯结构的胺例如由下述式表示。

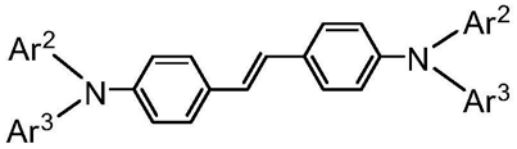
[0692] [化236]

[0693] 

[0694] 所述式中，Ar^1为源自碳数为6～30的芳基的m价的基，Ar^2及Ar^3分别独立地为碳数为6～30的芳基，Ar^1～Ar^3的至少一个具有二苯乙烯结构，Ar^1～Ar^3可被取代，且m为1～4的整数。

[0695] 具有二苯乙烯结构的胺更优选为由下述式所表示的二氨基二苯乙烯。

[0696] [化237]

[0697] 

[0698] 所述式中，Ar^2及Ar^3分别独立地为碳数为6～30的芳基，Ar^2及Ar^3可被取代。

[0699] 碳数为6～30的芳基的具体例可列举：苯、萘、苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、三亚苯、苉、䓛、并四苯、芘、二苯乙烯、二苯乙烯基苯、二苯乙烯基联苯、二苯乙烯基芴等。

[0700] 具有二苯乙烯结构的胺的具体例可列举：N,N,N',N'-四(4-联苯基)-4,4'-二氨基二苯乙烯、N,N,N',N'-四(1-萘基)-4,4'-二氨基二苯乙烯、N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4'-二氨基二苯乙烯、N,N'-二(2-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基二苯乙烯、N,N'-二(9-菲基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基二苯乙烯、4,4'-双[4"-双(二苯基氨基)苯乙烯基]-联苯、1,4-双[4'-双(二苯基氨基)苯乙烯基]-苯、2,7-双[4'-双(二苯基氨基)苯乙烯基]-9,9-二甲基芴、4,4'-双(9-乙基-3-咔唑乙烯基)-联苯、4,4'-双(9-苯基-3-咔唑乙烯基)-联苯等。

[0701] 另外，也可使用日本专利特开2003-347056号公报、及日本专利特开2001-307884号公报等中所记载的具有二苯乙烯结构的胺。

[0702] 作为芘衍生物，例如可列举：3,10-双(2,6-二甲基苯基)芘、3,10-双(2,4,6-三甲基苯基)芘、3,10-二苯基芘、3,4-二苯基芘、2,5,8,11-四-叔丁基芘、3,4,9,10-四苯基芘、3-(1'-芘基)-8,11-二(叔丁基)芘、3-(9'-蒽基)-8,11-二(叔丁基)芘、3,3'-双(8,11-二(叔丁基)芘基)等。

[0703] 另外，也可使用日本专利特开平11-97178号公报、日本专利特开2000-133457号公报、日本专利特开2000-26324号公报、日本专利特开2001-267079号公报、日本专利特开2001-267078号公报、日本专利特开2001-267076号公报、日本专利特开2000-34234号公报、日本专利特开2001-267075号公报、及日本专利特开2001-217077号公报等中所记载的芘衍生物。

[0704] 作为硼烷衍生物，例如可列举：1,8-二苯基-10-(二均三甲苯基硼基)蒽、9-苯基-10-(二均三甲苯基硼基)蒽、4-(9'-蒽基)二均三甲苯基硼基萘、4-(10'-苯基-9'-蒽基)二均三甲苯基硼基萘、9-(二均三甲苯基硼基)蒽、9-(4'-联苯基)-10-(二均三甲苯基硼基)蒽、9-(4'-(N-咔唑基)苯基)-10-(二均三甲苯基硼基)蒽等。

[0705] 另外，也可使用国际公开第2000/40586号手册等中所记载的硼烷衍生物。

[0706] 芳香族胺衍生物例如由下述式表示。

[0707] [化238]

[0708] 

[0709] 所述式中，Ar^4为源自碳数为6～30的芳基的n价的基，Ar^5及Ar^6分别独立地为碳数为6～30的芳基，Ar^4～Ar^6可被取代，且n为1～4的整数。

[0710] 尤其，更优选为如下的芳香族胺衍生物：Ar^4为源自蒽、䓛、芴、苯并芴或芘的二价的基，Ar^5及Ar^6分别独立地为碳数为6～30的芳基，Ar^4～Ar^6可被取代，且n为2。

[0711] 碳数为6～30的芳基的具体例可列举:苯、萘、苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、三亚苯、苉、䓛、并四苯、苝、并五苯等。

[0712] 作为芳香族胺衍生物,作为䓛系,例如可列举:N,N,N',N'-四苯基䓛-6,12-二胺、N,N,N',N'-四(对甲苯基)䓛-6,12-二胺、N,N,N',N'-四(间甲苯基)䓛-6,12-二胺、N,N,N',N'-四(4-异丙基苯基)䓛-6,12-二胺、N,N,N',N'-四(萘-2-基)䓛-6,12-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(对甲苯基)䓛-6,12-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)䓛-6,12-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)䓛6,12-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-异丙基苯基)䓛-6,12-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)䓛-6,12-二胺、N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-二(对甲苯基)䓛-6,12-二胺等。

[0713] 另外,作为苝系,例如可列举:N,N,N',N'-四苯基苝-1,6-二胺、N,N,N',N'-四(对甲苯基)苝-1,6-二胺、N,N,N',N'-四(间甲苯基)苝-1,6-二胺、N,N,N',N'-四(4-异丙基苯基)苝-1,6-二胺、N,N,N',N'-四(3,4-二甲基苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(对甲苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-异丙基苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)苝-1,6-二胺、N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-二(对甲苯基)苝-1,6-二胺、N,N,N',N'-四(3,4-二甲基苯基)-3,8-二苯基苝-1,6-二胺、N,N,N,N-四苯基苝-1,8-二胺、N,N'-双(联苯-4-基)-N,N'-二苯基苝-1,8-二胺、N^1,N^6-二苯基-N^1,N^6-双-(4-三甲基硅烷基-苯基)-1H,8H-苝-1,6-二胺等。

[0714] 另外,作为蒽系,例如可列举:N,N,N,N-四苯基蒽-9,10-二胺、N,N,N',N'-四(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、N,N,N',N'-四(间甲苯基)蒽-9,10-二胺、N,N,N',N'-四(4-异丙基苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-乙基苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-异丙基苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)蒽-9,10-二胺、N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-二(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、2,6-二-叔丁基-N,N,N',N'-四(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、2,6-二-叔丁基-N,N'-二苯基-N,N'-双(4-异丙基苯基)蒽-9,10-二胺、2,6-二-叔丁基-N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-二(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、2,6-二环己基-N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-二(对甲苯基)蒽-9,10-二胺、2,6-二环己基-N,N'-双(4-异丙基苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)蒽-9,10-二胺、9,10-双(4-二苯基氨基-苯基)蒽、9,10-双(4-二(1-萘基氨基)苯基)蒽、9,10-双(4-二(2-萘基氨基)苯基)蒽、10-二-对甲苯基氨基-9-(4-二-对甲苯基氨基-1-萘基)蒽、10-二苯基氨基-9-(4-二苯基氨基-1-萘基)蒽、10-二苯基氨基-9-(6-二苯基氨基-2-萘基)蒽等。

[0715] 另外,此外可列举:[4-(4-二苯基氨基-苯基)萘-1-基]-二苯基胺、[6-(4-二苯基氨基-苯基)萘-2-基]-二苯基胺、4,4'-双[4-二苯基氨基萘-1-基]联苯、4,4'-双[6-二苯基氨基萘-2-基]联苯、4,4"-双[4-二苯基氨基萘-1-基]-对联三苯、4,4"-双[6-二苯基氨基萘-2-基]-对联三苯等。

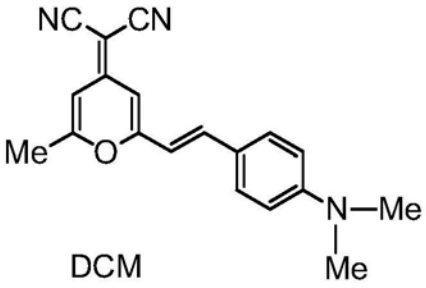
[0716] 另外,也可使用日本专利特开2006-156888号公报等中所记载的芳香族胺衍生物。

[0717] 作为香豆素衍生物，可列举：香豆素-6、香豆素-334等。

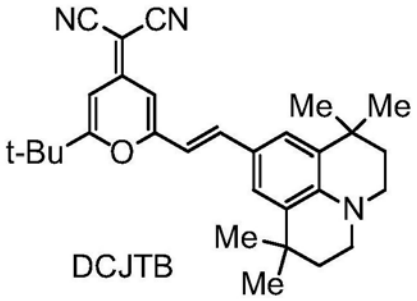
[0718] 另外，也可使用日本专利特开2004-43646号公报、日本专利特开2001-76876号公报、及日本专利特开平6-298758号公报等中所记载的香豆素衍生物。

[0719] 作为吡喃衍生物，可列举下述的DCM、DCJTB等。

[0720] [化239]

[0721] 

DCM



DCJTB

[0722] 另外，也可使用日本专利特开2005-126399号公报、日本专利特开2005-097283号公报、日本专利特开2002-234892号公报、日本专利特开2001-220577号公报、日本专利特开2001-081090号公报、及日本专利特开2001-052869号公报等中所记载的吡喃衍生物。

[0723] ＜有机电场发光元件中的电子注入层、电子传输层＞

[0724] 电子注入层107是发挥将自阴极108移动而来的电子高效地注入至发光层105内或电子传输层106内的作用的层。电子传输层106是发挥将自阴极108所注入的电子、或自阴极108经由电子注入层107所注入的电子高效地传输至发光层105的作用的层。电子传输层106及电子注入层107分别将电子传输·注入材料的一种或两种以上加以层叠、混合而形成，或者由电子传输·注入材料与高分子粘结剂的混合物形成。

[0725] 所谓电子注入·传输层，是指掌管自阴极注入电子，进而传输电子的层，理想的是电子注入效率高、且高效地传输所注入的电子。因此，优选为电子亲和力大、且电子迁移率大、进而稳定性优异，制造时及使用时不易产生成为陷阱的杂质的物质。但是，在考虑了空穴与电子的传输平衡的情况下，当主要发挥可高效地阻止来自阳极的空穴未再结合而流向阴极侧的作用时，即便电子传输能力并不那么高，也与电子传输能力高的材料同等地具有提升发光效率的效果。因此，本实施形态中的电子注入·传输层也可还包含可高效地阻止空穴的移动的层的功能。

[0726] 作为形成电子传输层106或电子注入层107的材料(电子传输材料)，可使用由所述通式(1)所表示的多环芳香族化合物或其多聚体。另外，可自从前以来在光导电材料中作为电子传递化合物所惯用的化合物、用于有机电场发光元件的电子注入层及电子传输层的公知的化合物中任意地选择来使用。

[0727] 作为用于电子传输层或电子注入层的材料，优选为含有选自如下化合物中的至少一种：含有包含选自碳、氢、氧、硫、硅及磷中的一种以上的原子的芳香环或杂芳香环的化合物，吡咯衍生物及其稠环衍生物，以及具有电子接受性氮的金属络合物。具体而言，可列举：萘、蒽等稠环系芳香环衍生物，以4,4'-双(二苯基乙烯基)联苯为代表的苯乙烯基系芳香环衍生物，紫环酮衍生物，香豆素衍生物，萘二甲酰亚胺衍生物，蒽醌或联苯醌等醌衍生物，氧化磷衍生物，咔唑衍生物及吲哚衍生物等。作为具有电子接受性氮的金属络合物，例如可列举：羟基苯基噁唑络合物等羟基唑络合物、甲亚胺络合物、环庚三烯酚酮金属络合物、黄酮

醇金属络合物及苯并喹啉金属络合物等。这些材料可单独使用，也可与不同的材料混合使用。

[0728] 另外，作为其他电子传递化合物的具体例，可列举：吡啶衍生物、萘衍生物、蒽衍生物、菲咯啉衍生物、紫环酮衍生物、香豆素衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、蒽醌衍生物、联苯醌衍生物、二苯基醌衍生物、芘衍生物、噁二唑衍生物(1,3-双[(4-叔丁基苯基)1,3,4-噁二唑基]亚苯基等)、噻吩衍生物、三唑衍生物(N-萘基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等)、噻二唑衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、羟基喹啉系金属络合物、喹噁啉衍生物、喹噁啉衍生物的聚合物、苯并唑类化合物、镓络合物、吡唑衍生物、全氟化亚苯基衍生物、三嗪衍生物、吡嗪衍生物、苯并喹啉衍生物(2,2'-双(苯并[h]喹啉-2-基)-9,9'-螺二芴等)、咪唑并吡啶衍生物、硼烷衍生物、苯并咪唑衍生物(三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯等)、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、喹啉衍生物、三联吡啶等寡聚吡啶衍生物、联吡啶衍生物、三联吡啶衍生物(1,3-双(4'-(2,2':6'2"-三联吡啶))苯等)、萘啶衍生物(双(1-萘基)-4-(1,8-萘啶-2-基)苯基氧化膦等)、醛连氮衍生物、咔唑衍生物、吲哚衍生物、氧化磷衍生物、双苯乙烯基衍生物等。

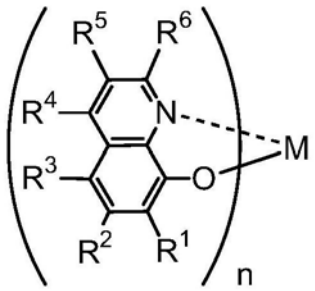
[0729] 另外，还可使用具有电子接受性氮的金属络合物，例如可列举：羟基喹啉系金属络合物或羟基苯基噁唑络合物等羟基唑络合物、甲亚胺络合物、环庚三烯酚酮金属络合物、黄酮醇金属络合物及苯并喹啉金属络合物等。

[0730] 所述材料可单独使用，也可与不同的材料混合使用。

[0731] 所述材料之中，优选为羟基喹啉系金属络合物、联吡啶衍生物、菲咯啉衍生物或硼烷衍生物。

[0732] 羟基喹啉系金属络合物是由下述通式(E-1)所表示的化合物。

[0733] [化240]

[0734] 

(E-1)

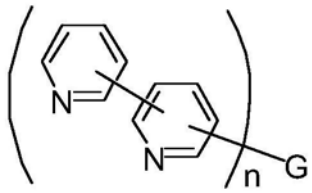
[0735] 式中，R^1～R^6为氢或取代基，M为Li、Al、Ga、Be或Zn，n为1～3的整数。

[0736] 作为羟基喹啉系金属络合物的具体例，可列举：8-羟基喹啉锂、三(8-羟基喹啉)铝、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(3,4-二甲基-8-羟基喹啉)铝、三(4,5-二甲基-8-羟基喹啉)铝、三(4,6-二甲基-8-羟基喹啉)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2-甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(3-甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2-苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(3-苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2,3-二甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2,6-二甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(3,4-二甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(3,5-二甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(3,5-二-叔丁基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2,6-二苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2,4,6-三苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)

(2,4,6-三甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2,4,5,6-四甲基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(1-萘酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(2-萘酚)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(2-苯基苯酚)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(3-苯基苯酚)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(3,5-二甲基苯酚)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(3,5-二-叔丁基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)铝、双(2-甲基-4-乙基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2-甲基-4-乙基-8-羟基喹啉)铝、双(2-甲基-4-甲氧基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2-甲基-4-甲氧基-8-羟基喹啉)铝、双(2-甲基-5-氰基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2-甲基-5-氰基-8-羟基喹啉)铝、双(2-甲基-5-三氟甲基-8-羟基喹啉)铝-μ-氧代-双(2-甲基-5-三氟甲基-8-羟基喹啉)铝、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍等。

[0737] 联吡啶衍生物是由下述通式(E-2)所表示的化合物。

[0738] [化241]

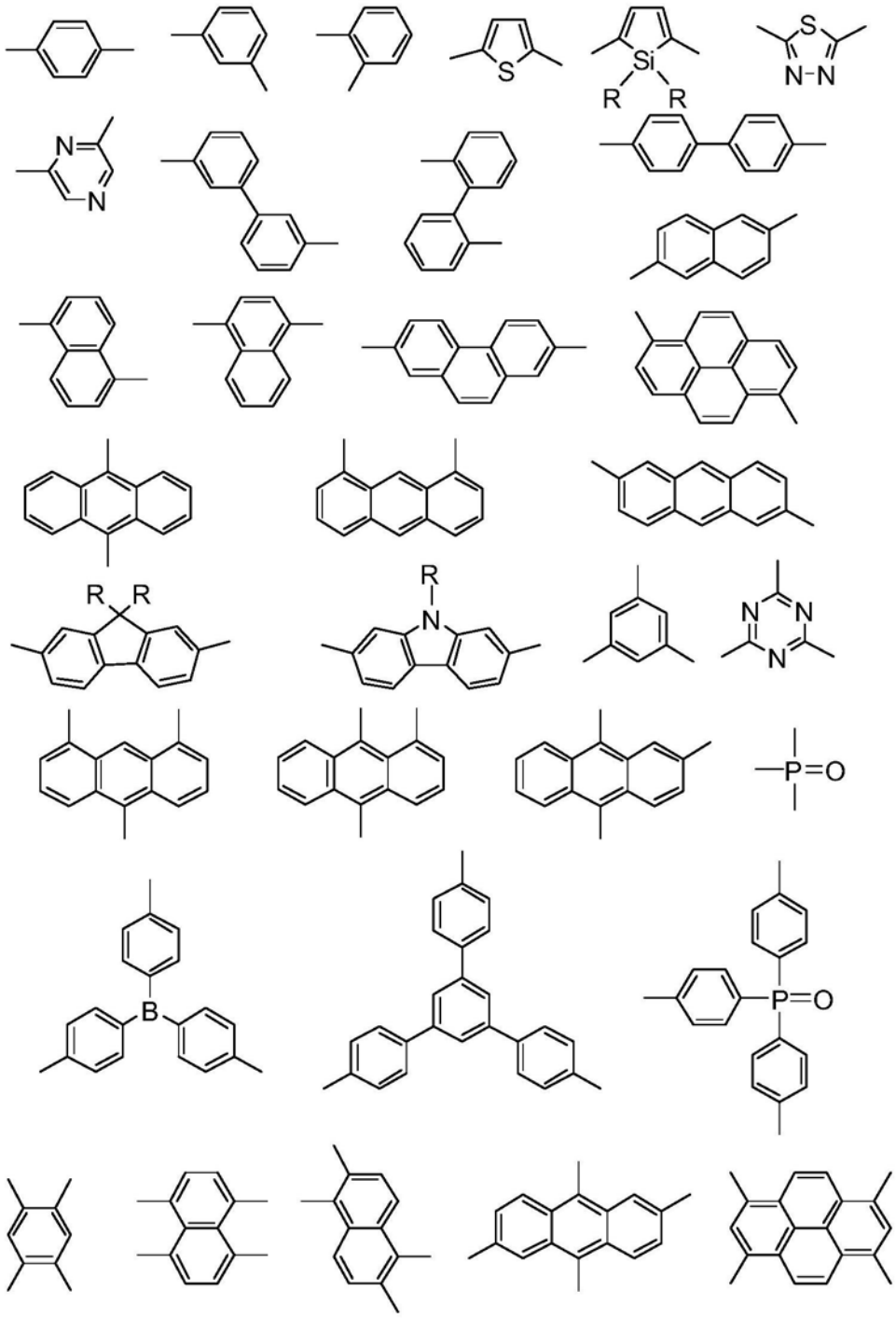
[0739] 

(E-2)

[0740] 式中,G表示单一的结合键或n价的连结基,n为2～8的整数。另外,未用于吡啶-吡啶或吡啶-G的键结的碳也可被取代。

[0741] 作为通式(E-2)的G,例如可列举以下的结构式。再者,下述结构式中的R分别独立地为氢、甲基、乙基、异丙基、环己基、苯基、1-萘基、2-萘基、联苯基或联三苯基。

[0742] [化242]

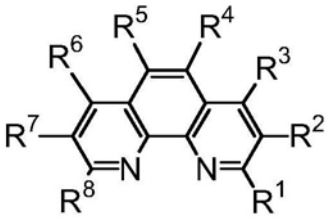
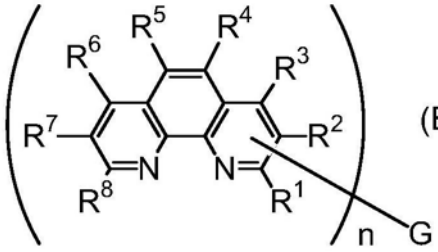
[0743] 

[0744] 作为吡啶衍生物的具体例,可列举:2,5-双(2,2'-吡啶-6-基)-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯、2,5-双(2,2'-吡啶-6-基)-1,1-二甲基-3,4-二均三甲苯基噻咯、2,5-双(2,2'-吡啶-5-基)-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯、2,5-双(2,2'-吡啶-5-基)-1,1-二甲基-3,4-二均三甲苯基噻咯、9,10-二(2,2'-吡啶-6-基)蒽、9,10-二(2,2'-吡啶-5-基)蒽、9,10-二(2,3'-吡啶-6-基)蒽、9,10-二(2,3'-吡啶-5-基)蒽、9,10-二(2,3'-吡啶-6-基)-2-苯基蒽、9,10-二(2,3'-吡啶-5-基)-2-苯基蒽、9,10-二(2,2'-吡啶-6-基)-2-苯基蒽、9,10-二(2,2'-吡啶-5-基)-2-苯基蒽、9,10-二(2,4'-吡啶-6-基)-2-苯基蒽、9,10-二(2,4'-吡啶-5-基)-2-苯基蒽、9,10-二(3,4'-吡啶-6-基)-2-苯基蒽、9,10-二(3,4'-吡啶-5-基)-2-苯基蒽、3,4-二苯基-2,5-二(2,2'-吡啶-6-基)噻吩、3,4-二苯基-2,5-二(2,3'-吡啶-5-基)

噻吩、6',6"-二(2-吡啶基)2,2':4',4":2",2"'-四联吡啶等。

[0745] 菲咯啉衍生物是由下述通式(E-3-1)或通式(E-3-2)所表示的化合物。

[0746] [化243]

[0747] 
(E-3-1)

(E-3-2)

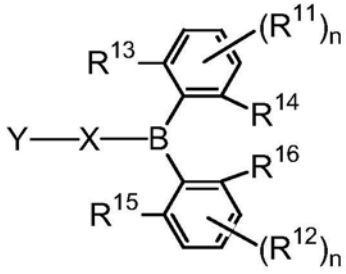
[0748] 式中,R^1～R^8为氢或取代基,邻接的基可相互键结而形成稠环,G表示单一的结合键或n价的连结基,n为2～8的整数。另外,作为通式(E-3-2)的G,例如可列举与联吡啶衍生物一栏中所说明的G相同的。

[0749] 作为菲咯啉衍生物的具体例,可列举:4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、9,10-二(1,10-菲咯啉-2-基)蒽、2,6-二(1,10-菲咯啉-5-基)吡啶、1,3,5-三(1,10-菲咯啉-5-基)苯、9,9'-二氟-双(1,10-菲咯啉-5-基)、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲咯啉(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)或1,3-双(2-苯基-1,10-菲咯啉-9-基)苯等。

[0750] 尤其,对将菲咯啉衍生物用于电子传输层、电子注入层的情况进行说明。为了获得长时间稳定的发光,期望一种热稳定性或薄膜形成性优异的材料,优选为菲咯啉衍生物之中,取代基本身具有三维立体结构、或者通过与菲咯啉骨架的立体排斥或与邻接取代基的立体排斥而具有三维立体结构,或者连结有多个菲咯啉骨架。进而,当连结多个菲咯啉骨架时,更优选为连结单元中含有共轭键、经取代或未经取代的芳香族烃、经取代或未经取代的芳香杂环的化合物。

[0751] 硼烷衍生物是由下述通式(E-4)所表示的化合物,详细情况在日本专利特开2007-27587号公报中有揭示。

[0752] [化244]

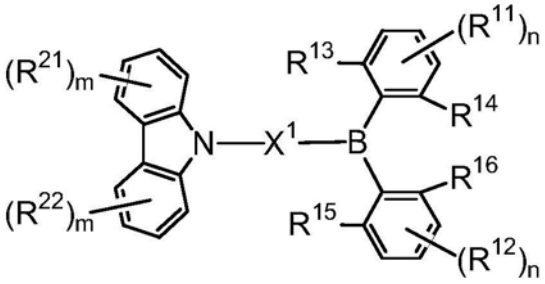
[0753] 
(E-4)

[0754] 式中,R^{11}及R^{12}分别独立地为氢、烷基、可被取代的芳基、经取代的硅烷基、可被取代的含有氮的杂环、或氰基的至少一者,R^{13}～R^{16}分别独立地为可被取代的烷基、或可被取代的芳基,X为可被取代的亚芳基,Y为可被取代的碳数为16以下的芳基、经取代的硼基、或可被取代的咔唑基,且n分别独立地为0～3的整数。

[0755] 由所述通式(E-4)所表示的化合物之中,优选为由下述通式(E-4-1)所表示的化合物,更优选为由下述通式(E-4-1-1)～通式(E-4-1-4)所表示的化合物。作为具体例,可列举:9-[4-(4-二均三甲苯基硼基萘-1-基)苯基]咔唑、9-[4-(4-二均三甲苯基硼基萘-1-基)

萘-1-基]咔唑等。

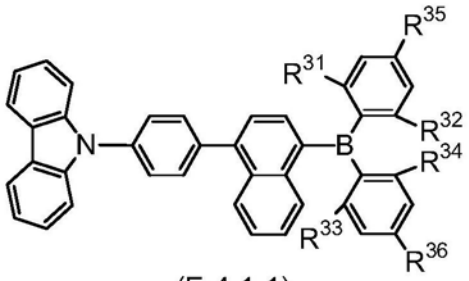
[0756] [化245]

[0757] 

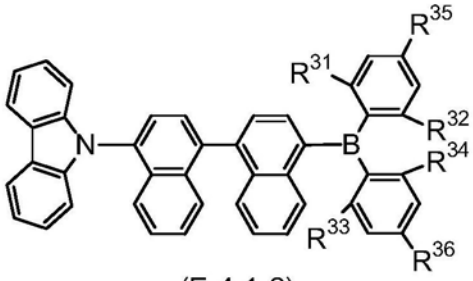
(E-4-1)

[0758] 式中，R^{11}及R^{12}分别独立地为氢、烷基、可被取代的芳基、经取代的硅烷基、可被取代的含有氮的杂环、或氰基的至少一者，R^{13}～R^{16}分别独立地为可被取代的烷基、或可被取代的芳基，R^{21}及R^{22}分别独立地为氢、烷基、可被取代的芳基、经取代的硅烷基、可被取代的含有氮的杂环、或氰基的至少一者，X^1为可被取代的碳数为20以下的亚芳基，n分别独立地为0～3的整数，且m分别独立地为0～4的整数。

[0759] [化246]

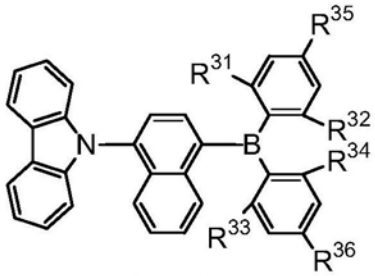


(E-4-1-1)

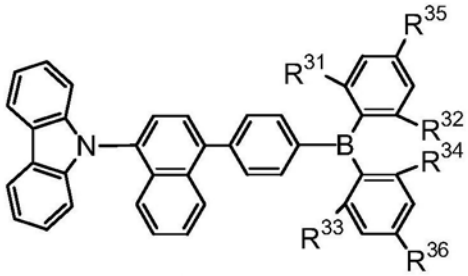


(E-4-1-2)

[0760]



(E-4-1-3)

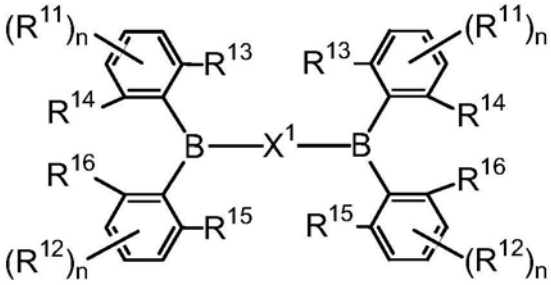


(E-4-1-4)

[0761] 各式中，R^{31}～R^{34}分别独立地为甲基、异丙基或苯基的任一者，而且，R^{35}及R^{36}分别独立地为氢、甲基、异丙基或苯基的任一者。

[0762] 由所述通式(E-4)所表示的化合物之中，优选为由下述通式(E-4-2)所表示的化合物，更优选为由下述通式(E-4-2-1)所表示的化合物。

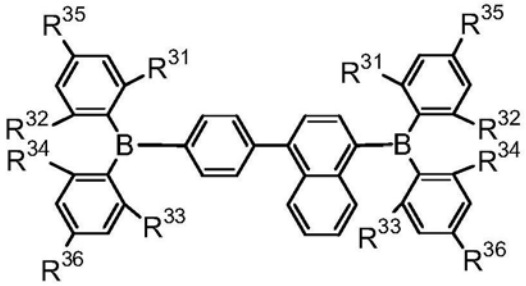
[0763] [化247]

[0764] 

(E-4-2)

[0765] 式中，R^{11}及R^{12}分别独立地为氢、烷基、可被取代的芳基、经取代的硅烷基、可被取代的含有氮的杂环、或氰基的至少一者，R^{13}～R^{16}分别独立地为可被取代的烷基、或可被取代的芳基，X^1为可被取代的碳数为20以下的亚芳基，且n分别独立地为0～3的整数。

[0766] [化248]

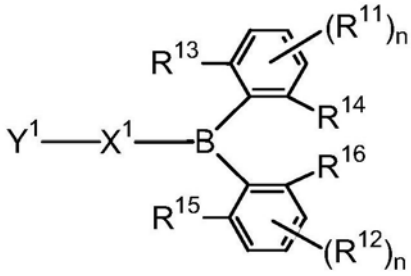
[0767] 

(E-4-2-1)

[0768] 式中，R^{31}～R^{34}分别独立地为甲基、异丙基或苯基的任一者，而且，R^{35}及R^{36}分别独立地为氢、甲基、异丙基或苯基的任一者。

[0769] 由所述通式(E-4)所表示的化合物之中，优选为由下述通式(E-4-3)所表示的化合物，更优选为由下述通式(E-4-3-1)或通式(E-4-3-2)所表示的化合物。

[0770] [化249]

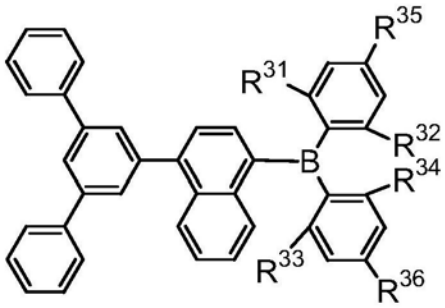
[0771] 

(E-4-3)

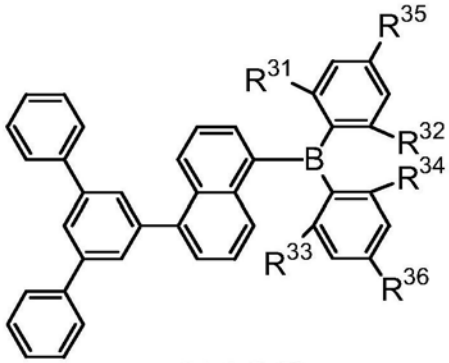
[0772] 式中，R^{11}及R^{12}分别独立地为氢、烷基、可被取代的芳基、经取代的硅烷基、可被取代的含有氮的杂环、或氰基的至少一者，R^{13}～R^{16}分别独立地为可被取代的烷基、或可被取代的芳基，X^1为可被取代的碳数为10以下的亚芳基，Y^1为可被取代的碳数为14以下的芳基，且n分别独立地为0～3的整数。

[0773] [化250]

[0774]



(E-4-3-1)



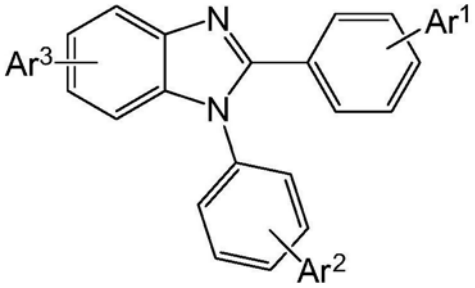
(E-4-3-2)

[0775] 各式中，R^{31}～R^{34}分别独立地为甲基、异丙基或苯基的任一者，而且，R^{35}及R^{36}分别独立地为氢、甲基、异丙基或苯基的任一者。

[0776] 苯并咪唑衍生物是由下述通式(E-5)所表示的化合物。

[0777] [化251]

[0778]



(E-5)

[0779] 式中，Ar^1～Ar^3分别独立地为氢或可被取代的碳数为6～30的芳基。尤其，优选为Ar^1为可被取代的蒽基的苯并咪唑衍生物。

[0780] 碳数为6～30的芳基的具体例为苯基、1-萘基、2-萘基、苊-1-基、苊-3-基、苊-4-基、苊-5-基、芴-1-基、芴-2-基、芴-3-基、芴-4-基、芴-9-基、非那烯-1-基、非那烯-2-基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、荧蒽-1-基、荧蒽-2-基、荧蒽-3-基、荧蒽-7-基、荧蒽-8-基、三亚苯-1-基、三亚苯-2-基、芘-1-基、芘-2-基、芘-4-基、䓛-1-基、䓛-2-基、䓛-3-基、䓛-4-基、䓛-5-基、䓛-6-基、并四苯-1-基、并四苯-2-基、并四苯-5-基、苉-1-基、苉-2-基、苉-3-基、并五苯-1-基、并五苯-2-基、并五苯-5-基、并五苯-6-基。

[0781] 苯并咪唑衍生物的具体例为1-苯基-2-(4-(10-苯基蒽-9-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、5-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)-1,2-二苯基-1H-苯并[d]咪唑、1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-2-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、1-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-2-苯基-1H-苯并[d]咪唑、5-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)-1,2-二苯基-1H-苯并[d]咪唑。

[0782] 在电子传输层或电子注入层中，进而可包含可将形成电子传输层或电子注入层的材料还原的物质。所述还原性物质只要是具有一定的还原性的物质，则可使用各种物质，例如可适宜地使用选自由碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、碱土金属的氧化物、碱土金属的卤化物、稀土金属的氧化物、稀土金属的卤化物、碱金属的有

机络合物、碱土金属的有机络合物及稀土金属的有机络合物所组成的群组中的至少一者。

[0783] 作为优选的还原性物质，可列举Na(功函数为2.36eV)、K(功函数为2.28eV)、Rb(功函数为2.16eV)或Cs(功函数为1.95eV)等碱金属，或者Ca(功函数为2.9eV)、Sr(功函数为2.0eV～2.5eV)或Ba(功函数为2.52eV)等碱土金属，特别优选为功函数为2.9eV以下的还原性物质。这些还原性物质之中，更优选的还原性物质是K、Rb或Cs的碱金属，进而更优选为Rb或Cs，最优选为Cs。这些碱金属的还原能力特别高，通过向形成电子传输层或电子注入层的材料中添加比较少量的这些碱金属，可谋求有机EL元件中的发光亮度的提升或长寿命化。另外，作为功函数为2.9eV以下的还原性物质，两种以上的所述碱金属的组合也优选，特别优选为包含Cs的组合，例如Cs与Na、Cs与K、Cs与Rb、或Cs与Na及K的组合。通过包含Cs，可有效率地发挥还原能力，通过添加至形成电子传输层或电子注入层的材料中，可谋求有机EL元件中的发光亮度的提升或长寿命化。

[0784] ＜有机电场发光元件中的阴极＞

[0785] 阴极108是发挥经由电子注入层107及电子传输层106而将电子注入至发光层105的作用者。

[0786] 作为形成阴极108的材料，若为可将电子高效地注入至有机层的物质，则并无特别限定，可使用与形成阳极102的材料相同的材料。其中，优选为锡、铟、钙、铝、银、铜、镍、铬、金、铂、铁、锌、锂、钠、钾、铯及镁等金属或这些的合金(镁-银合金、镁-铟合金、氟化锂/铝等的铝-锂合金等)等。为了提高电子注入效率来提升元件特性，有效的是锂、钠、钾、铯、钙、镁或包含这些低功函数金属的合金。但是，这些低功函数金属通常在大气中不稳定的情况多。为了改善所述点，已知有例如向有机层中掺杂微量的锂、铯或镁，并使用稳定性高的电极的方法。作为其他掺杂剂，还可使用如氟化锂、氟化铯、氧化锂及氧化铯般的无机盐。但是，并不限定于这些。

[0787] 进而，可列举如下的优选例：为了保护电极而将铂、金、银、铜、铁、锡、铝及铟等金属，或使用这些金属的合金，及二氧化硅、二氧化钛及氮化硅等无机物，聚乙烯醇，氯乙烯，烃系高分子化合物等进行层叠。这些电极的制作方法只要为电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅镀、离子镀及涂布等可取得导通的方法，则也无特别限制。

[0788] ＜可用于各层的粘结剂＞

[0789] 用于以上的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层及电子注入层的材料可单独地形成各层，也可分散于作为高分子粘结剂的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚(N-乙烯咔唑)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、乙酸乙烯酯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(Acrylonitrile Butadiene Styrene，ABS)树脂、聚氨基甲酸酯树脂等溶剂可溶性树脂，或者酚树脂、二甲苯树脂、石油树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅酮树脂等硬化性树脂等中来使用。

[0790] ＜有机电场发光元件的制作方法＞

[0791] 构成有机电场发光元件的各层可通过利用蒸镀法、电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅镀、分子层叠法、印刷法、旋涂法或浇铸法、涂布法等方法将应构成各层的材料制成薄膜来形成。以所述方式形成的各层的膜厚并无特别限定，可对应于材料的性质而适宜设定，但通常为2nm～5000nm的范围。膜厚通常可利用石英振荡式膜厚测定装置等来测定。当利用蒸镀

法进行薄膜化时，其蒸镀条件根据材料的种类、作为膜的目标的结晶结构及缔合结构等而不同。蒸镀条件通常优选为在舟皿加热温度+50℃～+400℃、真空度10^{-6}Pa～10^{-3}Pa、蒸镀速度0.01nm/sec～50nm/sec、基板温度-150℃～+300℃、膜厚2nm～5μm的范围内适宜设定。

[0792] 其次，作为制作有机电场发光元件的方法的一例，对包括阳极/空穴注入层/空穴传输层/包含主体材料与掺杂剂材料的发光层/电子传输层/电子注入层/阴极的有机电场发光元件的制作方法进行说明。在适当的基板上，利用蒸镀法等形成阳极材料的薄膜来制作阳极后，在所述阳极上形成空穴注入层及空穴传输层的薄膜。在其上对主体材料与掺杂剂材料进行共蒸镀而形成薄膜来作为发光层，在所述发光层上形成电子传输层、电子注入层，进而利用蒸镀法等形成包含阴极用物质的薄膜来作为阴极，由此获得作为目标的有机电场发光元件。再者，在所述有机电场发光元件的制作中，也可使制作顺序相反，而以阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层、阳极的顺序制作。

[0793] 当对以所述方式获得的有机电场发光元件施加直流电压时，只要将阳极作为+的极性来施加，将阴极作为-的极性来施加即可，若施加2V～40V左右的电压，则可自透明或半透明的电极侧(阳极或阴极、及双方)观测发光。另外，所述有机电场发光元件在施加有脉冲电流或交流电流的情况下也发光。再者，施加的交流的波形可任意。

[0794] ＜有机电场发光元件的应用例＞

[0795] 另外，本发明还可应用于具备有机电场发光元件的显示装置或具备有机电场发光元件的照明装置等。

[0796] 具备有机电场发光元件的显示装置或照明装置可通过将本实施形态的有机电场发光元件与公知的驱动装置连接等公知的方法来制造，且可适宜使用直流驱动、脉冲驱动、交流驱动等公知的驱动方法来进行驱动。

[0797] 作为显示装置，例如可列举：彩色平板显示器等面板显示器、挠性彩色有机电场发光(EL)显示器等挠性显示器等(例如，参照日本专利特开平10-335066号公报、日本专利特开2003-321546号公报、日本专利特开2004-281086号公报等)。另外，作为显示器的显示方式，例如可列举矩阵和/或分段方式等。再者，矩阵显示与分段显示可在相同的面板中共存。

[0798] 所谓矩阵，是指将用于显示的像素二维地配置成格子状或马赛克状等而成，其由像素的集合来显示文字或图像。像素的形状或尺寸是根据用途来决定。例如在个人计算机、监视器、电视机的图像及文字显示中，通常使用一边为300μm以下的四边形的像素，另外，在如显示面板般的大型显示器的情况下，使用一边为mm级的像素。在单色显示的情况下，只要排列相同颜色的像素即可，在彩色显示的情况下，使红、绿、蓝的像素并列来进行显示。在此情况下，典型的有三角型与条纹型。而且，作为所述矩阵的驱动方法，可为线序(line-sequential)驱动方法或有源矩阵的任一者。线序驱动有结构简单这一优点，但在考虑了动作特性的情况下，有时有源矩阵更优异，因此驱动方法还必须根据用途而区分使用。

[0799] 在分段方式(类型)中，以显示事先所决定的信息的方式形成图案，并使所决定的区域发光。例如可列举：数字时钟或温度计中的时刻或温度显示、声频机器或电磁炉等的动作状态显示及汽车的面板显示等。

[0800] 作为照明装置，例如可列举：室内照明等的照明装置、液晶显示装置的背光源等(例如，参照日本专利特开2003-257621号公报、日本专利特开2003-277741号公报、日本专利特开2004-119211号公报等)。背光源主要为了提升不进行自发光的显示装置的视觉辨认

性而使用，其用于液晶显示装置、时钟、声频装置、汽车面板、显示板及标识等。尤其，作为液晶显示装置之中，薄型化正成为课题的个人计算机用途的背光源，若考虑到现有方式的背光源因包含荧光灯或导光板而难以薄型化，则使用了本实施形态的发光元件的背光源具有薄型、轻量的特征。

[0801] 4.其他有机元件

[0802] 除所述有机电场发光元件以外，本发明的多环芳香族化合物及其多聚体可用于有机场效晶体管或有机薄膜太阳电池等的制作。

[0803] 有机场效晶体管是利用通过电压输入所产生的电场来控制电流的晶体管，除源电极与漏电极以外，设置有栅电极。若对栅电极施加电压，则产生电场，可任意地阻断在源电极与漏电极间流动的电子(或空穴)的流动来控制电流。与单一晶体管(双极晶体管)相比，场效晶体管容易小型化，而常用作构成集成电路等的元件。

[0804] 有机场效晶体管的结构通常只要使源电极及漏电极与使用本发明的多环芳香族化合物及其多聚体所形成的有机半导体活性层接触来设置，进而隔着与有机半导体活性层接触的绝缘层(介电体层)来设置栅电极即可。作为其元件结构，例如可列举以下的结构。

[0805] (1)基板/栅电极/绝缘体层/源电极·漏电极/有机半导体活性层

[0806] (2)基板/栅电极/绝缘体层/有机半导体活性层/源电极·漏电极

[0807] (3)基板/有机半导体活性层/源电极·漏电极/绝缘体层/栅电极

[0808] (4)基板/源电极·漏电极/有机半导体活性层/绝缘体层/栅电极

[0809] 如此构成的有机场效晶体管可用作有源矩阵驱动方式的液晶显示器、或有机电致发光显示器的像素驱动转换元件等。

[0810] 有机薄膜太阳电池具有在玻璃等透明基板上层叠有ITO等的阳极、空穴传输层、光电转换层、电子传输层、阴极的结构。光电转换层在阳极侧具有p型半导体层，在阴极侧具有n型半导体层。本发明的多环芳香族化合物及其多聚体对应于其物性，可用作空穴传输层、p型半导体层、n型半导体层、电子传输层的材料。在有机薄膜太阳电池中，本发明的多环芳香族化合物及其多聚体可作为空穴传输材料或电子传输材料而发挥功能。有机薄膜太阳电池除所述以外，也可适宜具备空穴阻挡层、电子阻挡层、电子注入层、空穴注入层、平滑化层等。在有机薄膜太阳电池中，可适宜选择用于有机薄膜太阳电池的已知的材料来组合使用。

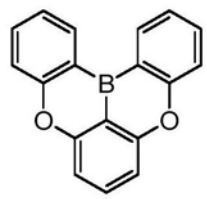
[0811] [实施例]

[0812] 以下，通过实施例来更具体地说明本发明，但本发明并不限定于这些实施例。首先，以下对多环芳香族化合物的合成例进行说明。

[0813] 合成例(1)

[0814] 5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[0815] [化252]

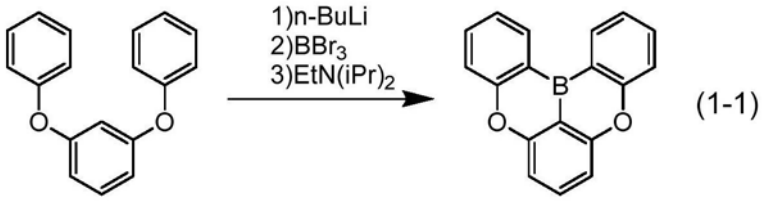
[0816] 

(1-1)

[0817] 首先，在氮气环境下，且在0℃下向加入有二苯氧基苯(0.26g)及邻二甲苯(3.0ml)

的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(0.75ml)。搅拌30分钟后,升温至70℃为止,进而搅拌4小时。在氮气气流下,且在100℃下进行加热搅拌,由此将己烷馏去后,冷却至-20℃为止并添加三溴化硼(0.114ml),然后搅拌1小时。升温至室温为止并搅拌1小时后,添加N,N-二异丙基乙胺(0.342ml)并在120℃下加热搅拌5小时。其后,追加N,N-二异丙基乙胺(0.171ml),使用硅酸镁短程管柱(Florisil short path column)进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗精制物。使用甲醇对粗精制物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1)所表示的化合物(0.121g)。

[0818] [化253]

[0819] 

(1-1)

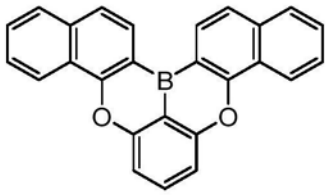
[0820] 通过核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,NMR)测定来确认所获得的化合物的结构。

[0821] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.69(dd,2H),7.79(t,1H),7.70(ddd,2H),7.54(dt,2H),7.38(ddd,2H),7.22(d,2H)。

[0822] 合成例(2)

[0823] 15b-硼杂-5,9-二氧杂菲并[1,2,3-ij]四芬的合成

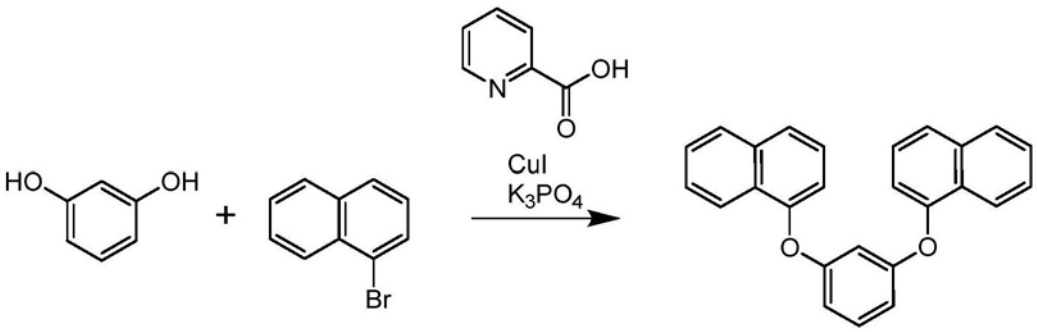
[0824] [化254]

[0825] 

(1-2)

[0826] 首先,在氮气环境下,且在室温下向加入有碘化铜(I)(19.7mg)、α-吡啶甲酸(26.2mg)、磷酸钾(0.429g)、间苯二酚(57.5mg)及二甲基亚砜(2.0ml)的烧瓶中添加1-溴萘(0.154ml)。在90℃下加热搅拌33.5小时后,在室温下添加1N氨水(3.0ml),利用甲苯对水层进行三次萃取后,将溶剂减压馏去。利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯)对所获得的固体进行精制,而获得作为白色固体的1,3-双(1-萘氧基)苯(0.155g)。

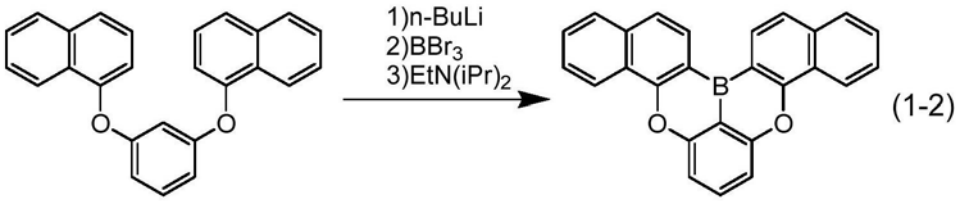
[0827] [化255]

[0828] 

[0829] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1,3-双(1-萘氧基)苯(4.45g)及邻二甲苯(36ml)的烧瓶中滴加1.6M的正丁基锂己烷溶液(9.0ml)。升温至70℃为止并搅拌4小时后,

进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至0℃为止后添加三溴化硼(1.37ml)并搅拌2小时后，升温至室温为止并搅拌12小时。再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(6.16ml)后，升温至120℃为止并搅拌8小时。在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(3.08ml)后，使用硅酸镁短程管柱进行过滤，并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用甲醇与乙腈进行清洗，由此获得作为白色固体的由式(1-2)所表示的化合物(0.405g)。

[0830] [化256]

[0831] 

(1-2)

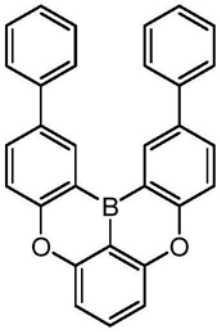
[0832] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0833] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.82-8.85(m,2H)，8.71(d,2H)，7.94-7.97(m,2H)，7.89(t,1H)，7.78(d,2H)，7.66-7.71(m,4H)，7.48(d,2H)。

[0834] 合成例(3)

[0835] 2,12-二苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

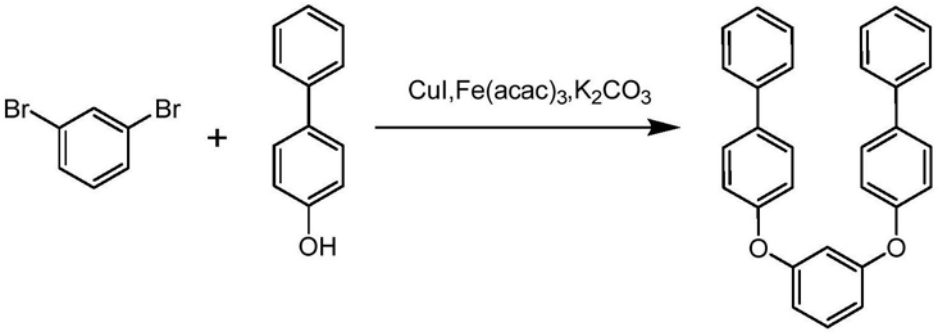
[0836] [化257]

[0837] 

(1-151)

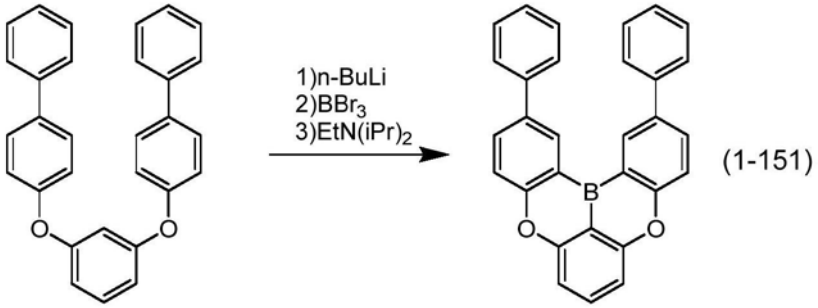
[0838] 在氮气环境下，向1,3-二溴苯(25g)、[1,1'-联苯]-4-醇(39.7g)及碳酸钾(58.6g)的N-甲基吡咯烷酮(N-Methylpyrrolidone,NMP)(120ml)溶液中添加碘化铜(I)(1.0g)及乙酰丙酮铁(III)(3.7g)，升温至150℃为止后搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，通过利用铺满硅藻土的桐山漏斗的抽吸过滤来去除通过添加乙酸乙酯及氨水所析出的盐。对滤液进行分液，将有机层的溶剂减压馏去后，溶解于乙酸乙酯中，并添加庚烷，由此进行再沉淀。进而在硅胶短程管柱(展开液：经加热的氯苯)中通过，利用乙酸乙酯/庚烷使将溶剂减压馏去所获得的固体进行再沉淀，而获得1,3-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)苯(33.0g)。

[0839] [化258]

[0840] 

[0841] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有1,3-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)苯(30.0g)及邻二甲苯(500ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(29.2ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌1小时，进而升温至100℃为止后将己烷馏去。在室温下搅拌一夜后，冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(8.4ml)，然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(25.0ml)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，通过抽吸过滤来提取所析出的结晶，并利用乙酸钠水溶液进行清洗。进而，依次利用庚烷、乙酸乙酯及甲醇进行清洗，由此获得由式(1-151)所表示的化合物(16.6g)。

[0842] [化259]

[0843] 

(1-151)

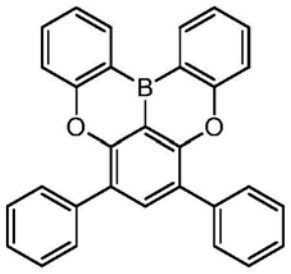
[0844] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0845] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.96(m,2H)，7.97(dd,2H)，7.83(t,1H)，7.74(m,4H)，7.64(d,2H)，7.51(t,4H)，7.40(t,2H)，7.28(d,2H)。

[0846] 合成例(4)

[0847] 6,8-二苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

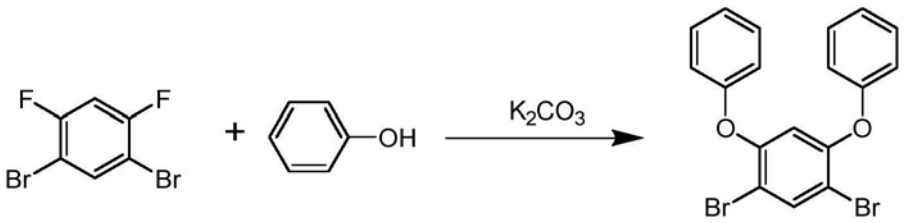
[0848] [化260]

[0849] 

(1-91)

[0850] 在160℃下，对加入有1,5-二溴-2,4-二氟苯(30.0g)、苯酚(31.2g)、碳酸钾(45.7g)及NMP(150ml)的烧瓶进行加热搅拌。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及甲苯进行分液。将溶剂减压馏去后，利用硅胶短程管柱(展开液：庚烷/甲苯＝1(容积比))进行精制，由此获得((4,6-二溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(44.0g)。

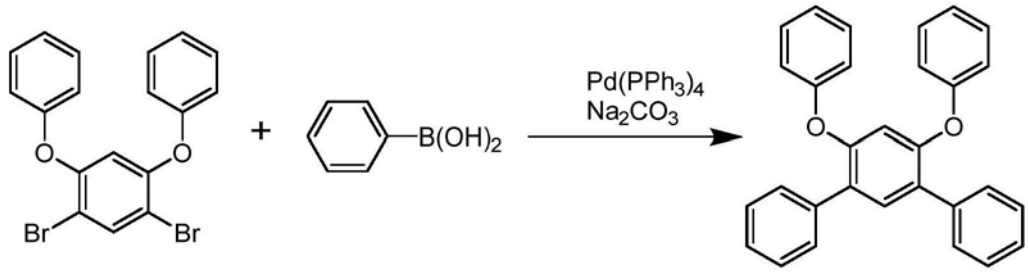
[0851] [化261]

[0852] 

[0853] 在氮气环境下，向((4,6-二溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(44.0g)、苯基硼酸

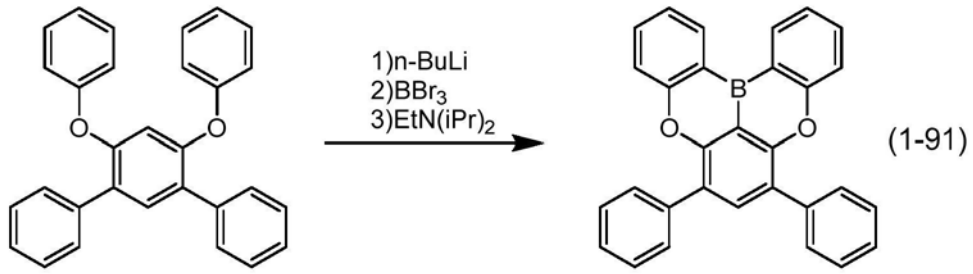
(34.8g)、碳酸钠(60.6g)、甲苯(500ml)、异丙醇(100ml)及水(100ml)的悬浮溶液中添加Pd(PPh3)4(5.5g),并在回流温度下搅拌8小时。将反应液冷却至室温为止,添加水及甲苯进行分液,并将有机层的溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于经加热的氯苯中,并在硅胶短程管柱(展开液:甲苯)中通过。将适量的溶剂馏去后,添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得4',6'-二苯氧基-1,1':3',1"-联三苯(41.0g)。

[0854] [化262]

[0855] 

[0856] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有4',6'-二苯氧基-1,1':3',1"-联三苯(30.0g)及邻二甲苯(300ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(29.0ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时,进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(8.4ml),然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(25.0ml),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,并利用甲苯对有机物进行萃取。向所获得的甲苯溶液中添加水来进行分液,并将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于氯苯中后,将适量的溶剂减压馏去,并添加庚烷,由此进行再沉淀。进而,将庚烷替换成乙酸乙酯并同样地进行再沉淀,由此获得由式(1-91)所表示的化合物(4.2g)。

[0857] [化263]

[0858] 

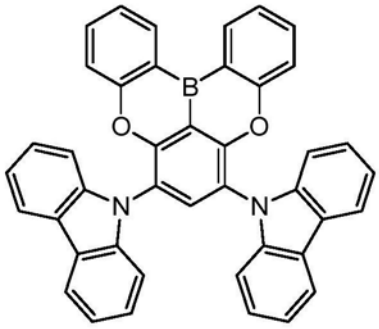
[0859] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0860] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.74(d,2H),8.00(s,1H),7.81(d,4H),7.69(t,2H),7.54(t,4H),7.49(m,2H),7.37-7.46(m,4H)。

[0861] 合成例(5)

[0862] 6,8-二(9H-咔唑-9-基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

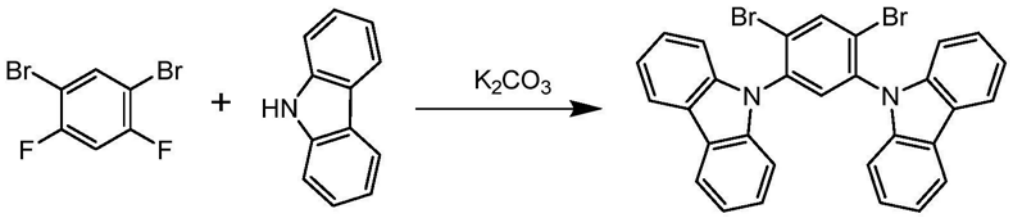
[0863] [化264]

[0864] 

(1-100)

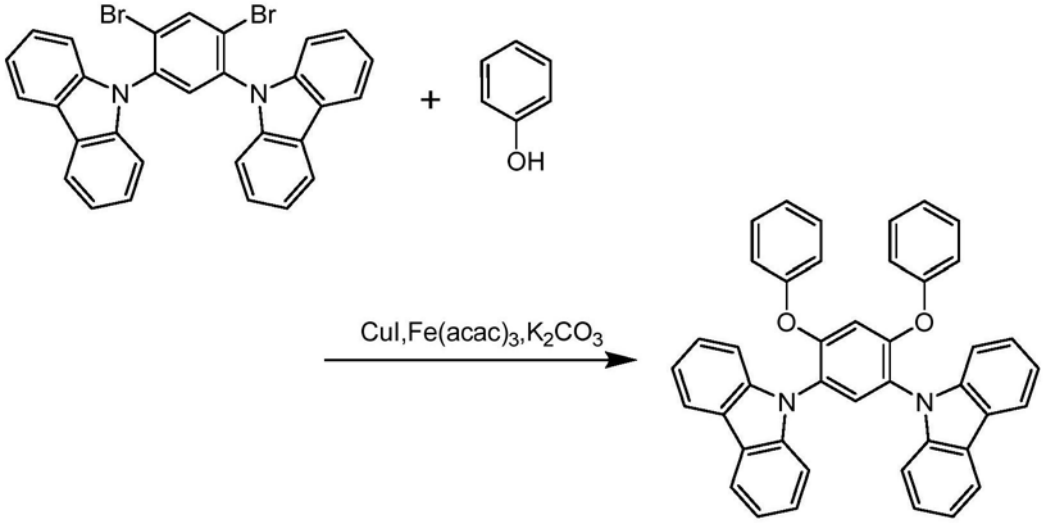
[0865] 在氮气环境下，将1,5-二溴-2,4-二氟苯(600.0g)、咔唑(81.1g)、碳酸钾(91.0g)及NMP(300ml)的溶液加热至155℃并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，添加水来使无机盐溶解，并通过抽吸过滤来提取有机物。利用乙酸乙酯进行清洗后，溶解于经加热的邻二氯苯中，然后在硅胶短程管柱(展开液：邻二氯苯)中通过。将溶剂减压馏去后，进而利用乙酸乙酯进行清洗，而获得9,9'-(4,6-二溴-1,3-亚苯基)双(9H-咔唑)(108.0g)。

[0866] [化265]

[0867] 

[0868] 在氮气环境下，向9,9'-(4,6-二溴-1,3-亚苯基)双(9H-咔唑)(50.0g)、苯酚(10.0g)及碳酸钾(49.0g)的NMP(200ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.84g)及乙酰丙酮铁(III)(3.1g)，升温至150℃为止并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸乙酯及氨水来进行分液，并将有机层的溶剂减压馏去。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1(容积比))来进行精制后，利用庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗，而获得9,9'-(4,6-二苯氧基-1,3-亚苯基)双(9H-咔唑)(16.8g)。

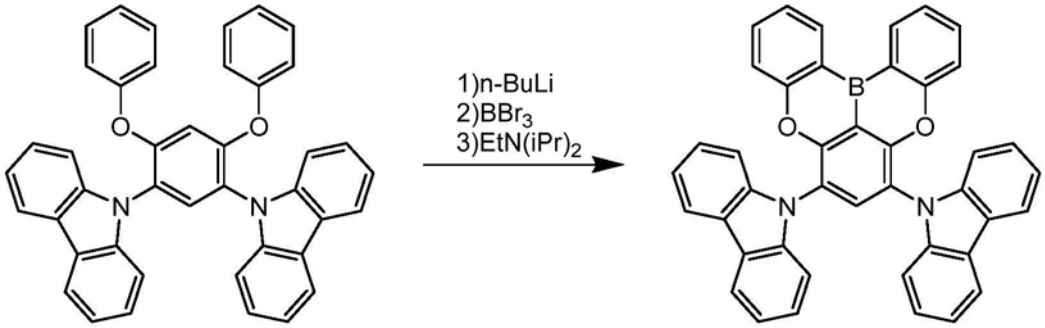
[0869] [化266]

[0870] 

[0871] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有9,9'-(4,6-二苯氧基-1,3-亚苯基)双(9H-咔唑)(16.5g)及邻二甲苯(150ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(11.2ml)。滴加结

束后，升温至70℃为止并搅拌4小时，进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(3.2ml)，然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(25.0ml)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸钠水溶液及乙酸乙酯来进行分液。通过抽吸过滤来提取通过将溶剂减压馏去所析出的固体，并利用庚烷进行清洗。自所获得的固体的氯苯溶液中减压馏去适量的溶剂，进而添加乙酸乙酯进行再沉淀，由此获得由式(1-100)所表示的化合物(9.5g)。

[0872] [化267]

[0873] 

(1-100)

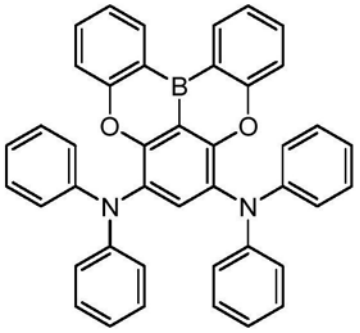
[0874] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0875] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.77(d,2H)，8.25(s,1H)，8.21(d,4H)，7.61(t,2H)，7.42(m,6H)，7.33(m,8H)，7.10(d,2H)。

[0876] 合成例(6)

[0877] N^6,N^6,N^8,N^8-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-6,8-二胺的合成

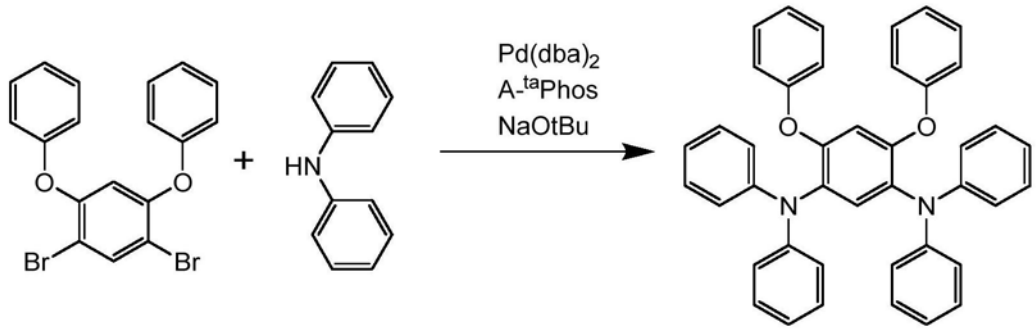
[0878] [化268]

[0879] 

(1-141)

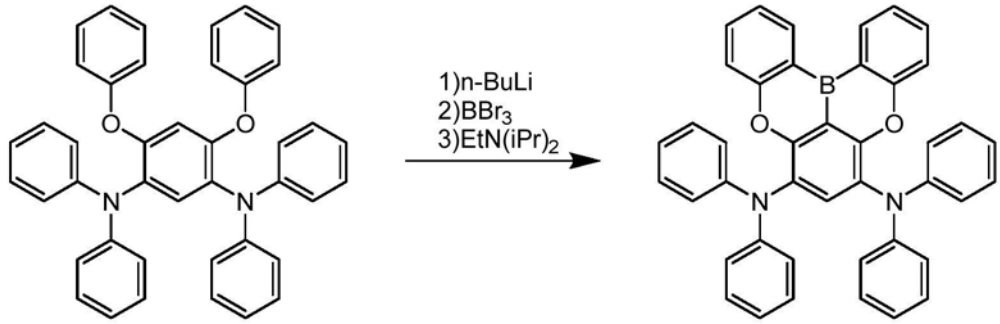
[0880] 将加入有((4,6-二溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(45.0g)、二苯基胺(45.0g)、Pd(dba)$_2$(1.2g)、(4-(N,N-二甲氨基)苯基)二-叔丁基膦(A-^{ta}Phos)(1.1g)、NaOtBu(25.7g)及甲苯(250ml)的烧瓶加热至100℃，并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，添加水及乙酸乙酯来进行分液后，将溶剂减压馏去。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1(容积比))来进行精制，溶解于乙酸乙酯中后添加庚烷，由此进行再沉淀，而获得4,6-二苯氧基-N^1,N^1,N^3,N^3-四苯基苯-1,3-二胺(17.6g)。

[0881] [化269]

[0882] 

[0883] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有4,6-二苯氧基-N^1,N^1,N^3,N^3-四苯基苯-1,3-二胺(17.5g)及邻二甲苯(130ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(11.8ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时,进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(3.4ml),然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(10.0ml),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,添加乙酸钠水溶液及乙酸乙酯来进行分液。通过将溶剂减压馏去而析出后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷/甲苯=3/2(容积比))来进行精制。进而溶解于氯苯中后,将适量的溶剂减压馏去,由此进行再沉淀,而获得由式(1-141)所表示的化合物(5.5g)。

[0884] [化270]

[0885] 

(1-141)

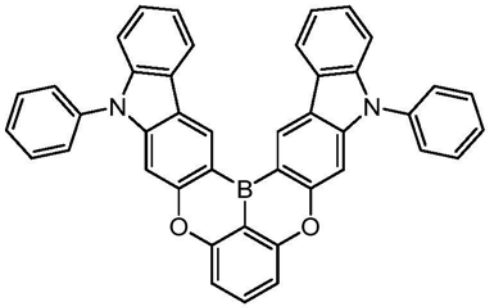
[0886] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0887] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.60(d,2H),7.80(s,1H),7.55(t,2H),7.30(t,2H),7.22(m,8H),7.12(m,8H),7.02(d,2H),6.94(t,4H)。

[0888] 合成例(7)

[0889] 5,13-二苯基-5,13-二氢-7,11-二氧杂-18b-硼杂非那烯并[2,1-b:8,9-b']二吲哚的合成

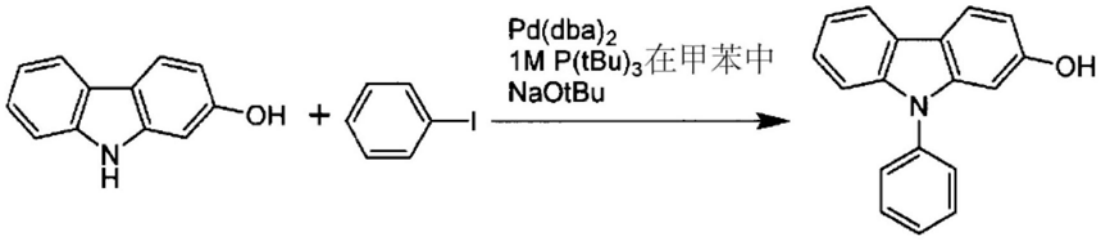
[0890] [化271]

[0891] 

(1-10)

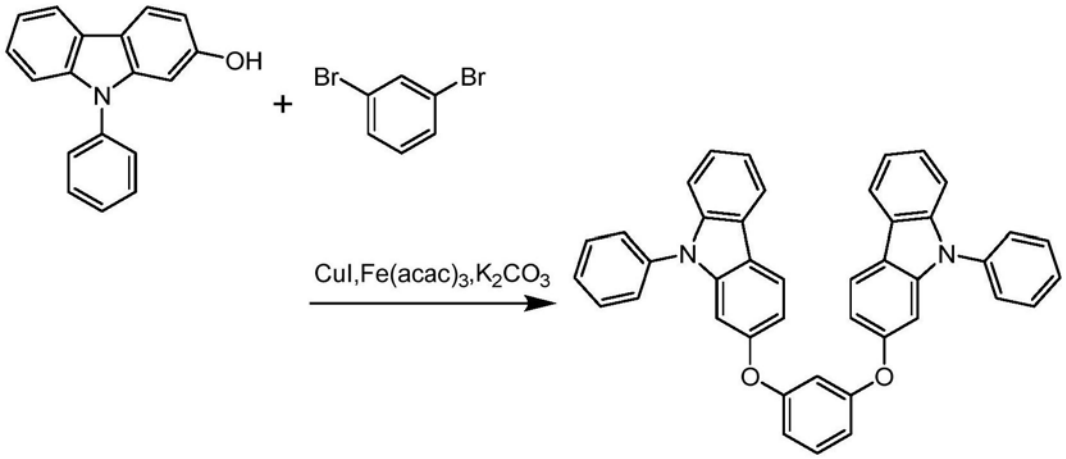
[0892] 在氮气环境下，将加入有9H-咔唑-2-醇(25.0g)、碘苯(30.6g)、$Pd(dba)_2$(2.4g)、1M三叔丁基膦甲苯溶液(8.2ml)、NaOtBu(33.0g)及1,2,4-三甲基苯(250ml)的烧瓶加热至120℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，添加水及乙酸乙酯后，添加稀盐酸进行中和。将溶剂减压馏去后，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1(容积比))来进行精制，进而利用庚烷进行清洗，由此获得9-苯基-9H-咔唑-2-醇(30.8g)。

[0893] [化272]

[0894] 

[0895] 在氮气环境下，向9-苯基-9H-咔唑-2-醇(30.7g)、1,3-二溴苯(12.7g)及碳酸钾(30.0g)的NMP(150ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.51g)及乙酰丙酮铁(III)(1.9g)，升温至150℃为止并搅拌8小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸乙酯及氨水来进行分液，并将有机层的溶剂减压馏去。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来进行精制，而获得1,3-双((9-苯基-9H-咔唑-2-基)氧基)苯(22.0g)。

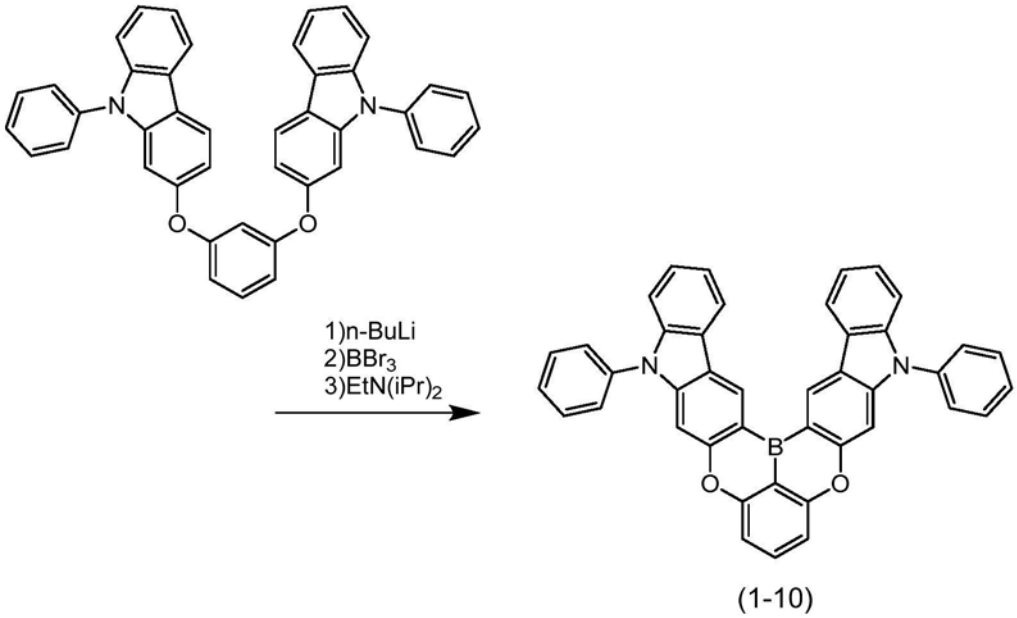
[0896] [化273]

[0897] 

[0898] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有1,3-双((9-苯基-9H-咔唑-2-基)氧基)苯(22.0g)及叔丁基苯(120ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(15.0ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌4小时，进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(11g)，然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(9.6g)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌2小时。将

反应液冷却至室温为止，通过抽吸过滤来提取通过添加乙酸钠水溶液所产生的析出物。依次利用庚烷、乙酸乙酯、甲醇进行清洗，进而利用经回流的氯苯进行清洗，由此获得由式(1-10)所表示的化合物(6.8g)。

[0899] [化274]

[0900] 

(1-10)

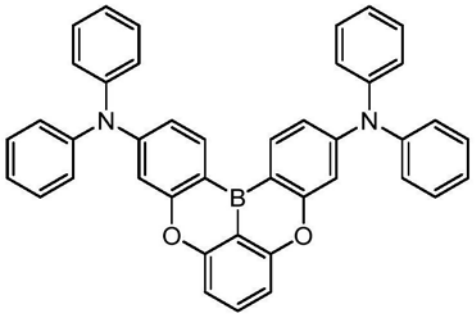
[0901] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0902] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝9.61(s,2H)，8.42(m,2H)，7.64-7.77(m,9H)，7.52-7.58(m,2H)，7.42-7.51(m,8H)，7.13(d,2H)。

[0903] 合成例(8)

[0904] N^3,N^3,N^{11},N^{11}-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3,11-二胺的合成

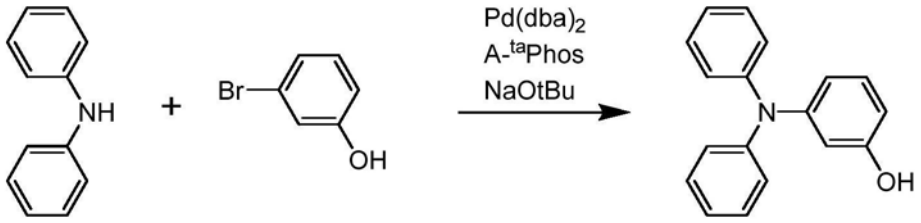
[0905] [化275]

[0906] 

(1-176)

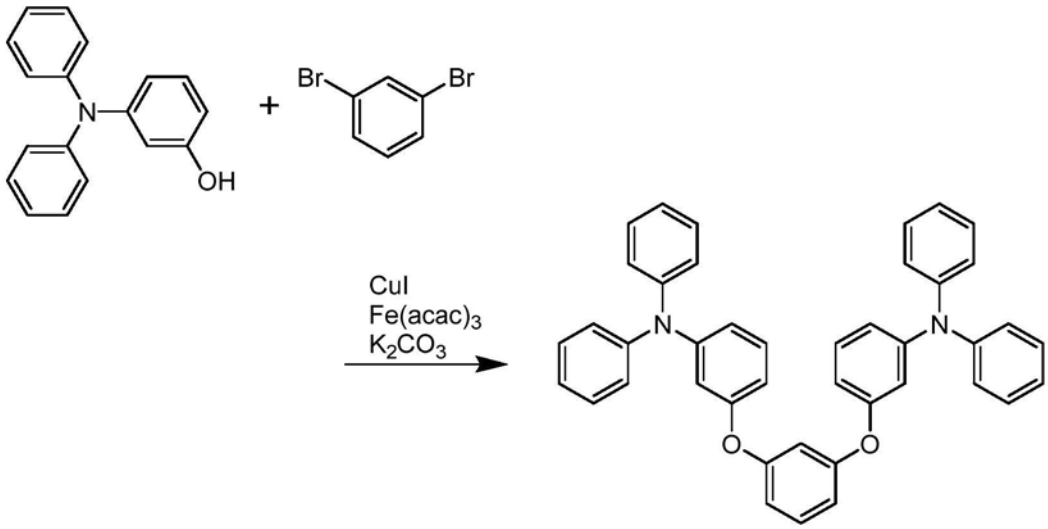
[0907] 将加入有二苯基胺(41.0g)、3-溴酚(40.0g)、$Pd(dba)_2$(0.7g)、A-^{ta}Phos(0.6g)、NaOtBu(56.0g)及甲苯(400ml)的烧瓶加热至80℃，并搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液，并将溶剂减压馏去。利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1(容积比))来进行精制，并利用庚烷对所获得的固体进行清洗，由此获得3-(二苯基氨基)苯酚(69.5g)。

[0908] [化276]

[0909] 

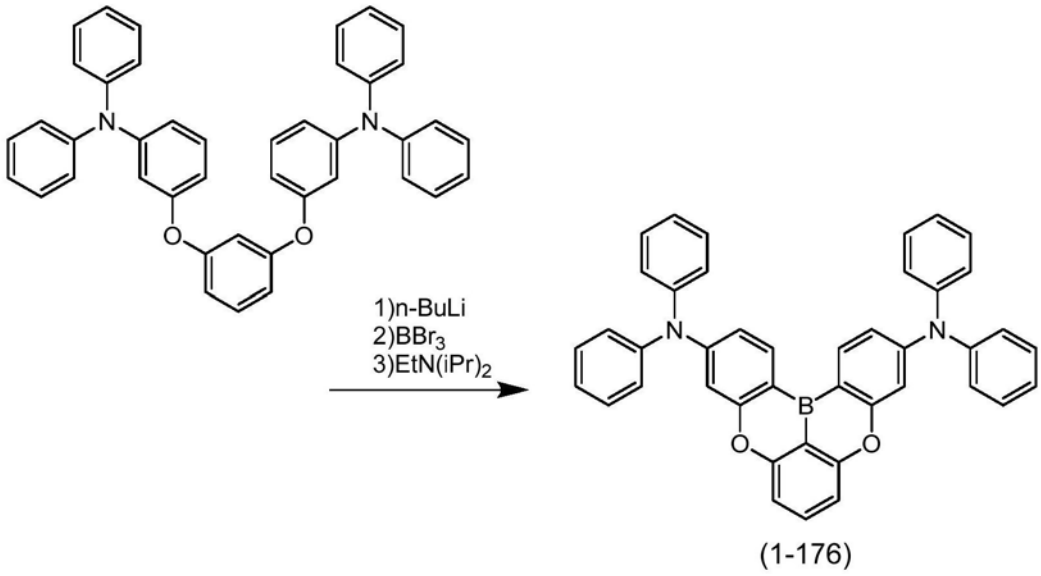
[0910] 在氮气环境下,向3-(二苯基氨基)苯酚(34.1g)、1,3-二溴苯(14.0g)及碳酸钾(33.0g)的NMP(150ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.56g)及乙酰丙酮铁(III)(2.1g),升温至150℃为止并搅拌10小时。将反应液冷却至室温为止,添加乙酸乙酯及氨水来进行分液,并将有机层的溶剂减压馏去。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=4/6(容积比))来进行精制,而获得3,3'-(1,3-亚苯基双(氧基))双(N,N-二苯基苯胺)(27.0g)。

[0911] [化277]

[0912] 

[0913] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有3,3'-(1,3-亚苯基双(氧基))双(N,N-二苯基苯胺)(27.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(18.3ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时,进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(13.6g),然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(11.7g),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,通过抽吸过滤来提取通过添加乙酸钠水溶液所产生的析出物。使所获得的固体溶解于邻二氯苯中后,进行浓缩,由此进行再沉淀,而获得由式(1-176)所表示的化合物(6.2g)。

[0914] [化278]

[0915] 

(1-176)

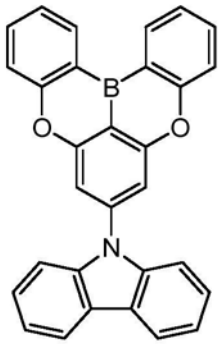
[0916] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0917] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.35(d,2H),7.61(t,1H),7.34(t,8H),7.23(d,8H),7.15(t,4H),7.02(m,4H),6.98(m,2H)。

[0918] 合成例(9)

[0919] 9-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)-9H-咔唑的合成

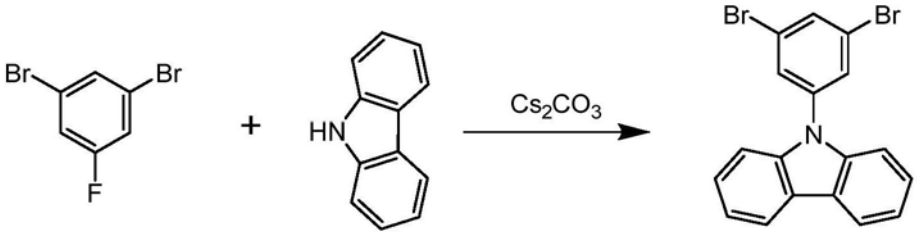
[0920] [化279]

[0921] 

(1-49)

[0922] 在氮气环境下,将加入有1,3-二溴-5-氟苯(50.0g)、咔唑(39.5g)、碳酸铯(96.2g)及二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide,DMSO)(500ml)的烧瓶加热至150℃并搅拌10小时。将反应液冷却至室温为止,通过抽吸过滤来提取添加水后析出的沉淀物。利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/10(容积比))来对所获得的固体精制后,自甲苯/庚烷混合溶剂进行再结晶,由此获得9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑(49.0g)。

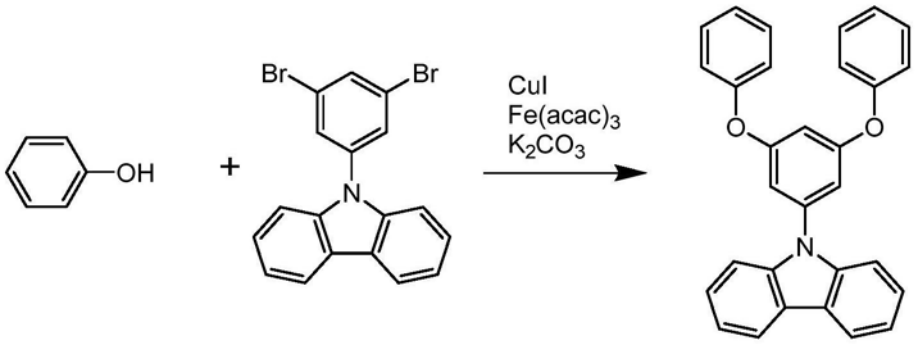
[0923] [化280]

[0924] 

[0925] 在氮气环境下,向苯酚(21.1g)、9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑(30.0g)及碳酸钾(41.3g)的NMP(240ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.71g)及乙酰丙酮铁(III)(2.6g),升温至

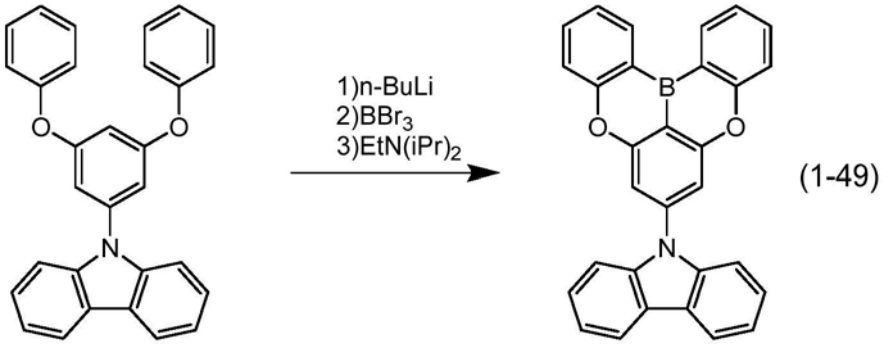
150℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止后，添加甲苯，并使用铺满硅藻土的桐山漏斗进行抽吸过滤。向滤液中添加饱和氯化钠来进行分液后，将有机层减压馏去，并利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝2/1(容积比))来进行精制，由此获得9-(3,5-二苯氧基苯基)-9H-咔唑(27.3g)。

[0926] [化281]

[0927] 

[0928] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有9-(3,5-二苯氧基苯基)-9H-咔唑(10.0g)及二甲苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(16.1ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌4小时，进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(2.7ml)，然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(8.1ml)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌8小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸钠水溶液及甲苯来进行分液后，将溶剂减压馏去。自甲苯使所获得的固体进行再结晶，由此获得由式(1-49)所表示的化合物(1.7g)。

[0929] [化282]

[0930] 

(1-49)

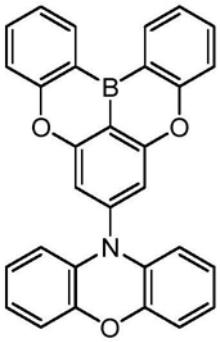
[0931] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0932] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.75(d,2H)，8.18(d,2H)，7.75(t,2H)，7.71(d,2H)，7.58(d,2H)，7.50(s,2H)，7.42-7.49(m,4H)，7.35(t,2H)。

[0933] 合成例(10)

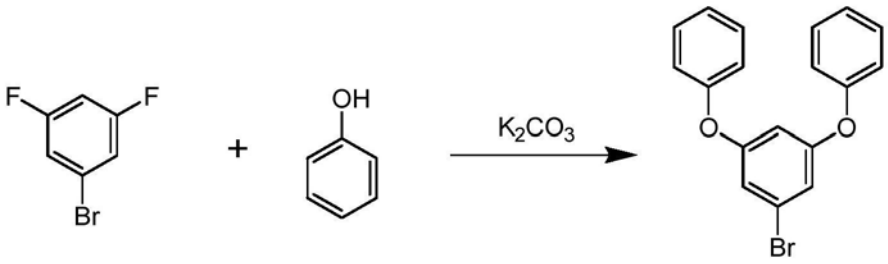
[0934] 10-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)-10H-吩噁嗪的合成

[0935] [化283]

[0936]  (1-81)

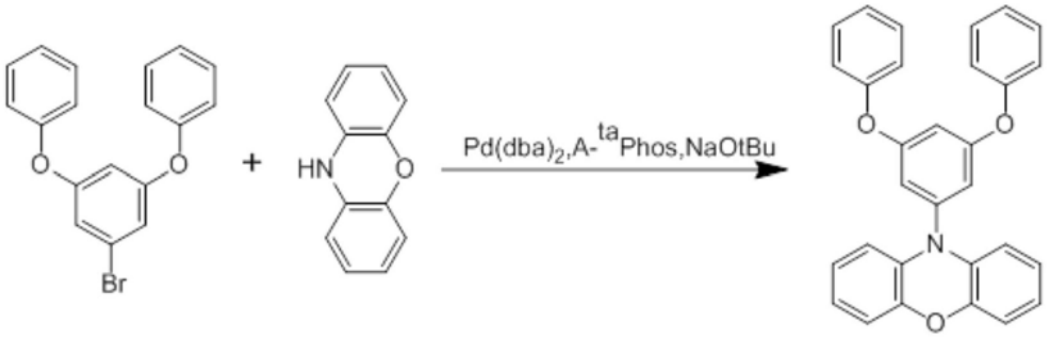
[0937] 在氮气环境下，将1-溴-3,5-二氟苯(23.0g)、苯酚(33.6g)、碳酸钾(49.4g)及NMP(150ml)的溶液加热至170℃并搅拌10小时。将反应液冷却至室温为止，添加甲苯及饱和氯化钠水溶液来进行分液，并将溶剂减压馏去。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：庚烷)来进行精制，而获得((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(35.9g)。

[0938] [化284]

[0939] 

[0940] 在氮气环境下，将加入有((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(14.0g)、吩噁嗪(8.3g)、$Pd(dba)_2$(0.71g)、A-^{ta}Phos(0.98g)、NaOtBu(5.9g)及邻二甲苯(100ml)的烧瓶加热至120℃并搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液，并将溶剂减压馏去。利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/5(容积比))来对所获得的固体进行精制，由此获得10-(3,5-二苯氧基苯基)-10H-吩噁嗪(18.0g)。

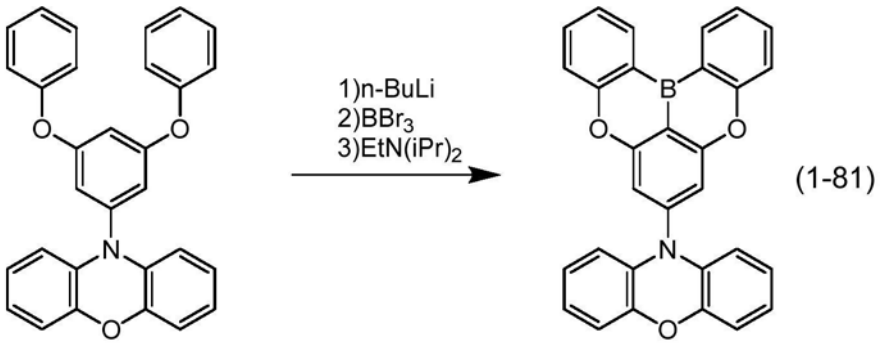
[0941] [化285]

[0942] 

[0943] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有10-(3,5-二苯氧基苯基)-10H-吩噁嗪(10.0g)及二甲苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(15.5ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌4小时，进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(2.6ml)，然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(7.8ml)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌8小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸钠水溶液及甲苯来进行分液后，将溶剂减压馏去。利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/10(容积比))来对所获得的固体进行精制，进而自甲苯进行再

结晶，由此获得由式(1-81)所表示的化合物(1.8g)。

[0944] [化286]

[0945] 

(1-81)

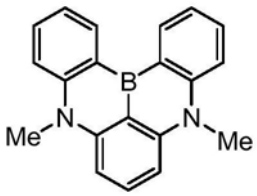
[0946] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0947] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.73(d,2H)，7.75(t,2H)，7.56(d,2H)，7.44(t,2H)，7.25(s,2H)，6.57-6.80(m,6H)，6.13(br,2H)。

[0948] 合成例(11)

[0949] 5,9-二甲基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

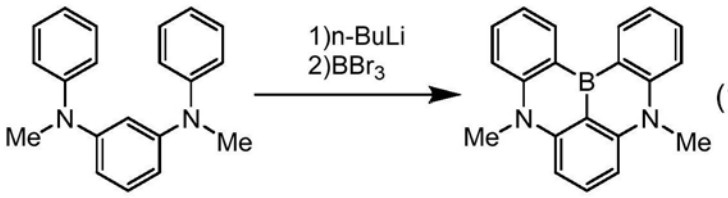
[0950] [化287]

[0951] 

(1-411)

[0952] 在氮气环境下，且在0℃下向N^1,N^3-二甲基-N^1,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(2.9g)的叔丁基苯(20ml)溶液中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(25.0ml)。升温至100℃为止并将己烷馏去，进而加热搅拌21小时。冷却至-40℃为止并添加四氢呋喃(Tetrahydrofuran，THF)(10ml)后，添加三溴化硼(1.9ml)，历时1小时升温至室温为止后，冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙胺(5.2ml)，然后使用硅酸镁短程管柱进行过滤。将溶剂减压馏去后，利用乙腈进行清洗，由此获得作为黄绿色固体的由式(1-411)所表示的化合物(0.96g)。

[0953] [化288]

[0954] 

(1-411)

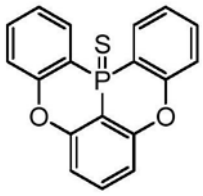
[0955] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0956] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.73(dd,2H)，7.75(t,1H)，7.67(m,2H)，7.57(dd,2H)，7.29(m,2H)，7.00(d,2H)，3.91(s,6H)。

[0957] 合成例(12)

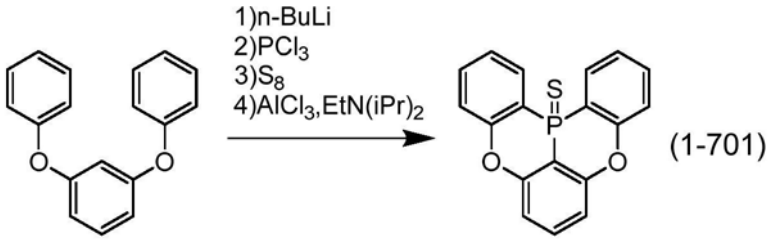
[0958] 5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[0959] [化289]

[0960]  (1-701)

[0961] 在氮气环境下，且在0℃下向间二苯氧基苯(5.25g)的苯(60mL)溶液中添加1.6M的正丁基锂的己烷溶液(15.0mL)。在70℃下进行升温，搅拌4小时后，添加冷却至0℃为止的三氯化磷(4.12g)。加热至80℃为止并搅拌1小时后，添加硫(1.15g)，进而在80℃下搅拌1小时。再次冷却至0℃为止并添加三氯化铝(18.7g)及N,N-二异丙基乙胺(6.20g)后，升温至80℃为止并搅拌20小时。冷却至室温为止后，将反应液添加至1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(31.4g)的二氯甲烷(300ml)溶液中。继而使用铺满硅藻土的桐山漏斗进行抽吸过滤，利用硅胶短程管柱(展开液：二氯甲烷)来对将溶剂减压馏去所获得的黄褐色的油状物质进行精制。将溶剂减压馏去并使用乙腈对粗产物进行清洗，由此获得白色固体的由式(1-701)所表示的化合物(3.56g)。

[0962] [化290]

[0963] 

[0964] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0965] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.14(m,2H)，7.55(m,2H)，7.53(t,1H)，7.35-7.37(m,4H)，7.12(dd,2H)。

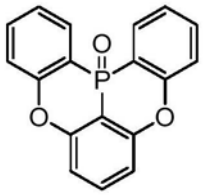
[0966] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm)；7.13(dd,2H,J＝4.4Hz,8.0Hz)，7.34-7.40(m,4H)，7.53(t,1H,J＝8.0Hz)，7.55(ddd,2H,J＝0.8Hz,1.6Hz,7.6Hz)，8.15(ddd,2H,J＝1.6Hz,7.6Hz,13.2Hz)

[0967] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm)；102.5(d,1C,J＝82.8Hz)，112.8(d,2C,J＝4.8Hz)，119.7(d,2C,J＝92.4Hz)，119.8(d,2C,J＝5.8Hz)，125.1(d,2C,J＝10.6Hz)，129.0(d,2C,J＝6.7Hz)，132.9(2C)，133.2，155.7(2C)，156.1(2C)

[0968] 合成例(13)

[0969] 5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

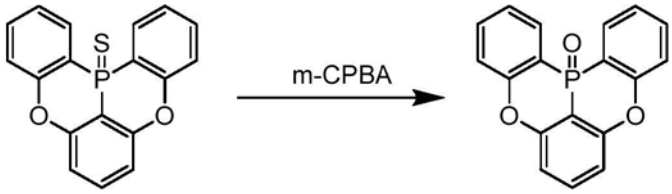
[0970] [化291]

[0971]  (1-601)

[0972] 在0℃下，向5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(1.79g)的二氯甲烷(100mL)溶液中添加间氯过苯甲酸(m-CPBA)(1.61g)后，在室温下搅拌22小时。添加饱和亚硫酸钠水溶液(10.0ml)并在室温下进行搅拌后，滤取不溶物，并进行分液。将溶剂减压馏

去，利用硅胶短程管柱(展开液：二氯甲烷/乙酸乙酯＝1(容积比))来进行精制后，使用己烷对所获得的粗产物进行清洗，由此获得由式(1-601)所表示的化合物(1.07g)。

[0973] [化292]

[0974] 

(1-701) (1-601)

[0975] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0976] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.22(m,2H)，7.64(dd,2H)，7.62(t,1H)，7.39-7.43(m,4H)，7.17(dd,2H)。

[0977] 另外，在0℃下，向13b-硫代磷杂-5,9-二氧杂萘并[3,2,1-de]蒽(1.79g，5.55mmol)及二氯甲烷(100mL)中添加间氯过苯甲酸(1.24g，77wt％，5.55mmol)并在室温下进行搅拌。22小时后，在0℃下添加间氯过苯甲酸(0.373g，77wt％，1.66mmol)并在室温下进行搅拌。1小时后，添加亚硫酸钠饱和溶液(10.0ml)并在室温下进行搅拌。通过过滤来去除不溶物，将二氯甲烷层分开后，利用二氯甲烷对水层进行萃取。使所获得的有机层合并来进行浓缩后，将二氯甲烷及乙酸乙酯用作展开溶剂，利用硅胶短程管柱来进行精制，并在减压下将滤液的溶剂馏去。使用己烷对所获得的粗产物进行清洗，由此获得作为白色固体的由式(1-601)所表示的化合物(1.07g，产率为63％)。

[0978] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

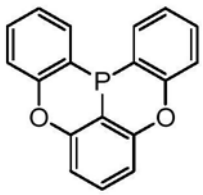
[0979] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm)；7.16(dd,2H,J＝4.0Hz,8.4Hz)，7.37-7.44(m,4H)，7.61(t,1H,J＝8.4Hz)，7.62(dd,2H,J＝1.6Hz,7.6Hz)，8.21(ddd,2H,J＝1.6Hz,7.6Hz,12.0Hz)

[0980] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm)；103.7(d,1C,J＝98.2Hz)，112.2(d,2C,J＝4.8Hz)，117.6(d,2C,J＝116.3Hz)，119.9(d,2C,J＝5.8Hz)，124.5(d,2C,J＝11.5Hz)，129.4(d,2C,J＝4.8Hz)，133.6(2C)，134.1，156.6(2C)，157.4(2C)

[0981] 合成例(14)

[0982] 5,9-二氧杂-13b-磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

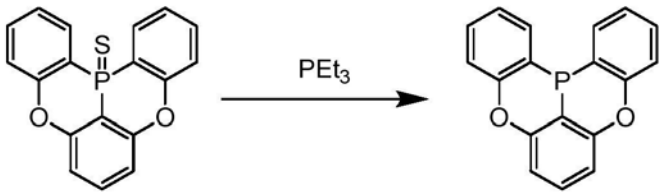
[0983] [化293]

[0984] 

(1-501)

[0985] 在氮气环境下，向加入有5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(0.32g)及经除气的邻二甲苯(3.0mL)的烧瓶中添加三乙基膦(0.168g)后，在120℃下搅拌21小时。将溶剂及副产的三乙基硫化膦减压馏去，而获得由式(1-501)所表示的化合物(0.08g)。

[0986] [化294]

[0987] 

(1-701) (1-501)

[0988] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[0989] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=7.77(m,2H),7.33(m,2H),7.25(m,1H),7.18-7.22(m,4H),6.93(dd,2H)。

[0990] 另外,在氮气环境下,向5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(0.322g,1.00mmol)及经除气的邻二甲苯(6.0mL)中添加三乙基膦(0.130g,1.10mmol),并在120℃下进行搅拌。14小时后,在减压下将溶剂及副产的三乙基硫化膦馏去,由此获得作为白色固体的由式(1-501)所表示的化合物(0.283g,产率为97%)。

[0991] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

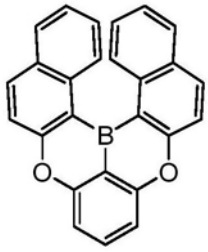
[0992] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm):6.94(dd,2H,J=2.0Hz,8.4Hz),7.18-7.22(m,4H),7.25(dt,1H,J=1.2Hz,8.4Hz),7.33(ddd,2H,J=0.8Hz,1.6Hz,7.6Hz),7.77(ddd,2H,J=1.6Hz,6.4Hz,7.6Hz)

[0993] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm):107.2(d,1C,J=4.8Hz),112.5(2C),118.7(2C),121.5(d,2C,J=28.0Hz),124.6(d,2C,J=3.8Hz),129.7(d,2C,J=4.8Hz),129.8,129.9(2C),153.7(d,2C,J=8.7Hz),154.5(d,2C,J=6.8Hz)

[0994] 合成例(15)

[0995] 7,11-二氧杂-17c-硼杂菲并[2,3,4-no]四芬的合成

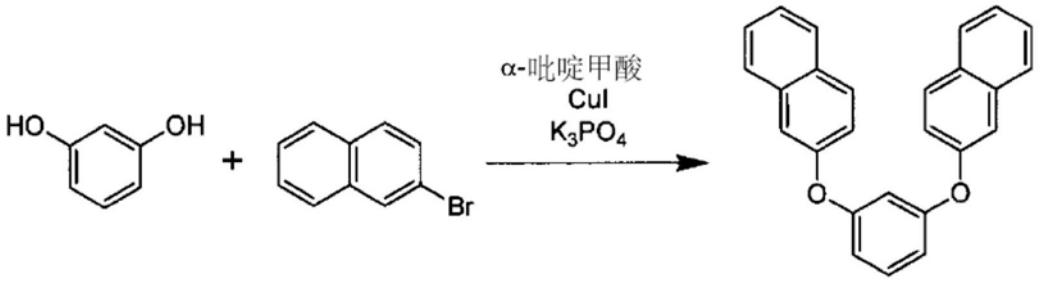
[0996] [化295]

[0997] 

(1-4)

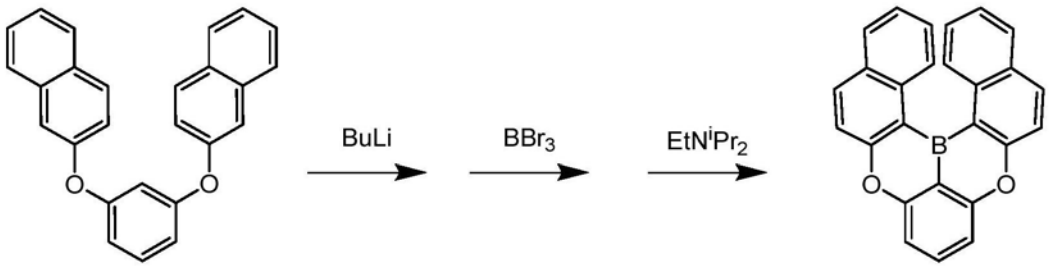
[0998] 首先,在氮气环境下,向加入有碘化铜(4.9g)、α-吡啶甲酸(6.3g)、磷酸钾(101.9g)、间苯二酚(12.8g)及二甲基亚砜(DMSO)(400ml)的烧瓶中添加2-溴萘(50.6g),并在130℃下加热搅拌17小时。反应停止后,将反应液冷却至0℃为止,添加1N氨水(160ml),并添加甲苯来进行分液。利用甲醇对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗,由此获得作为白色固体的1,3-双(2-萘氧基)苯(34.5g)。

[0999] [化296]

[1000] 

[1001] 在氮气环境下，将加入有1,3-双(2-萘氧基)苯(1.8g)及叔丁基苯(15ml)的烧瓶冷却至0℃为止，并滴加1.6M的正丁基锂己烷溶液(4.7ml)。滴加结束后，在90℃下加热搅拌0.5小时，由此将己烷馏去，在所述温度下进而加热搅拌3.5小时。其后，将反应液冷却至-40℃为止，添加三溴化硼(0.95ml)后搅拌2小时。进而在室温下搅拌13小时后，冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(1.74ml)。进而在100℃下加热搅拌24小时后，使用硅酸镁短程管柱进行过滤，并将溶剂减压馏去。使用乙腈对所获得的固体进行清洗，由此获得由式(1-4)所表示的化合物(0.6g)。

[1002] [化297]

[1003] 

(1-4)

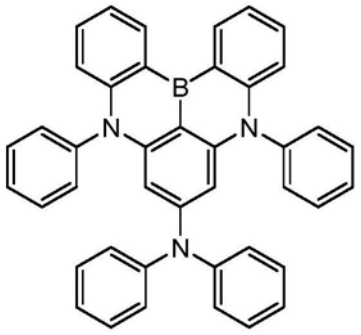
[1004] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1005] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.16(d,2H)，7.91(d,2H)，7.80(t,1H)，7.76(d,2H)，7.74(d,2H)，7.42(dd,2H)，7.39(d,2H)，7.09(dd,2H)。

[1006] 合成例(16)

[1007] N,N,5,9-四苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-胺的合成

[1008] [化298]

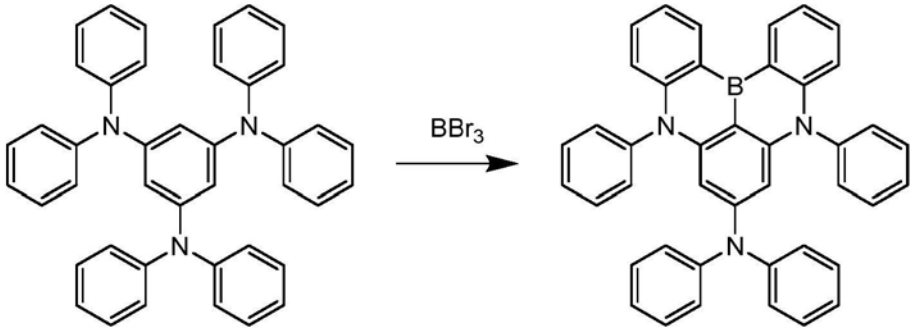
[1009] 

(1-447)

[1010] 在氮气环境下，并在室温下向加入有N^1,N^1,N^3,N^3,N^5,N^5-六苯基-1,3,5-苯三胺(11.6g,20mmol)及邻二氯苯(120ml)的烧瓶中添加三溴化硼(3.78ml,40mmol)后，在170℃下加热搅拌48小时。其后，在60℃下且在减压下将反应溶液馏去。使用硅酸镁短程管柱进行

过滤，并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用己烷对粗产物进行清洗，由此获得作为黄色固体的由式(1-447)所表示的化合物(11.0g)。

[1011] [化299]

[1012] 

(1-447)

[1013] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1014] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.89(dd,2H)，7.47(t,4H)，7.39(m,4H)，7.24(m,6H)，7.10(m,4H)，6.94(m,6H)，6.72(d,2H)，5.22(m,2H)。

[1015] 另外，在氮气环境下，且在室温下向N^1,N^1,N^3,N^3,N^5,N^5-六苯基苯-1,3,5-三胺(11.6g，20mmol)及邻二氯苯(ODCB，120mL)中添加三溴化硼(3.78mL，40mmol)后，在170℃下加热搅拌48小时。其后，在60℃下且在减压下将反应溶液馏去。使用硅酸镁短程管柱进行过滤，并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用己烷对粗产物进行清洗，由此获得作为黄色固体的由式(1-447)所表示的化合物(11.0g，产率为94％)。

[1016] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

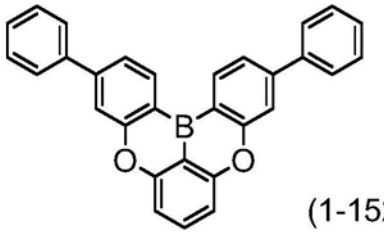
[1017] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ5.62(brs,2H)，6.71(d,2H)，6.90-6.93(m,6H)，7.05-7.09(m,4H)，7.20-7.27(m,6H)，7.33-7.38(m,4H)，7.44-7.48(m,4H)，8.90(dd,2H)

[1018] ^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ98.4(2C)，116.8(2C)，119.7(2C)，123.5(2C)，125.6(4C)，128.1(2C)，128.8(4C)，130.2(4C)，130.4(2C)，130.7(4C)，134.8(2C)，142.1(2C)，146.6(2C)，147.7(2C)，147.8(2C)，151.1

[1019] 合成例(17)

[1020] 3,11-二苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

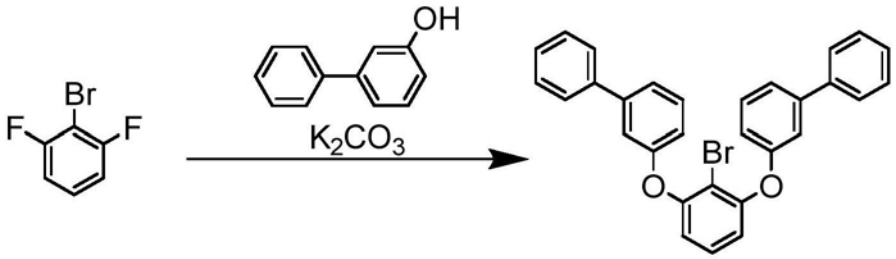
[1021] [化300]

[1022] 

(1-152)

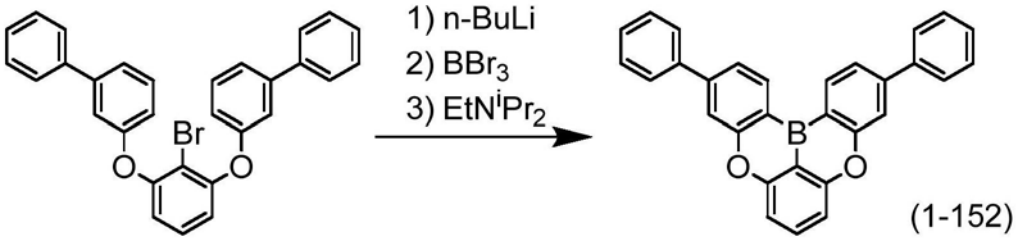
[1023] 在氮气环境下，且在170℃下将加入有2-溴-1,3-二氟苯(12.0g)、[1,1'-联苯]-3-醇(23.0g)、碳酸钾(34.0g)及NMP(130ml)的烧瓶加热搅拌10小时。反应停止后，将反应液冷却至室温为止，并添加水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后，利用硅胶管柱色谱法(展开液：庚烷/甲苯＝7/3(容积比))来进行精制，由此获得3,3"-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二-1,1'-联苯(26.8g)。

[1024] [化301]

[1025] 

[1026] 在氮气环境下,将加入有3,3”-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二-1,1’-联苯(14.0g)及二甲苯(100ml)的烧瓶冷却至-40℃为止,并滴加2.6M的正丁基锂己烷溶液(11.5ml)。滴加结束后,升温至室温为止,然后再次冷却至-40℃为止并添加三溴化硼(3.3ml)。升温至室温为止并搅拌13小时后,冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(9.7ml),然后在130℃下加热搅拌5小时。将反应液冷却至室温为止,添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液并进行搅拌,通过抽吸过滤来提取所析出的固体。依次利用水、甲醇及庚烷对所获得的固体进行清洗,进而自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-152)所表示的化合物(8.9g)。

[1027] [化302]

[1028] 

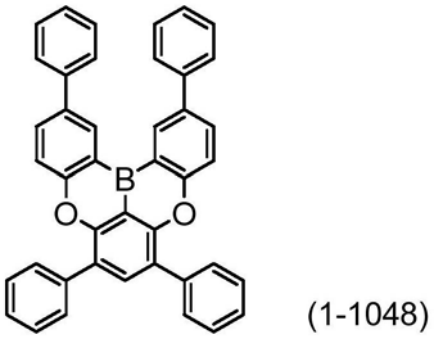
[1029] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1030] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.75(d,2H),7.75-7.84(m,7H),7.65(d,2H),7.53(t,4H),7.44(t,2H),7.25(d,2H)。

[1031] 合成例(18)

[1032] 2,6,8,12-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

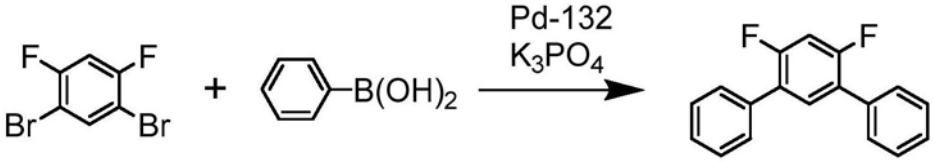
[1033] [化303]

[1034] 

[1035] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有1,5-溴-2,4-二氟苯(90.0g)、苯基硼酸(88.6g)、磷酸三钾(154.0g)、Pd-132(庄信万丰(Johnson Matthey))(1.6g)、甲苯(900ml)、异丙醇(300ml)及水(150ml)的烧瓶加热搅拌1小时。反应停止后,将反应液冷却至室温为止,并添加水来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:庚烷/甲苯=1

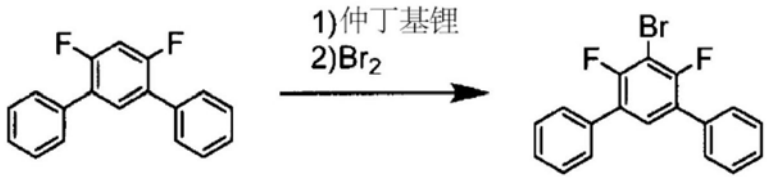
(容积比))来进行精制,由此获得4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(86.0g)。

[1036] [化304]

[1037] 

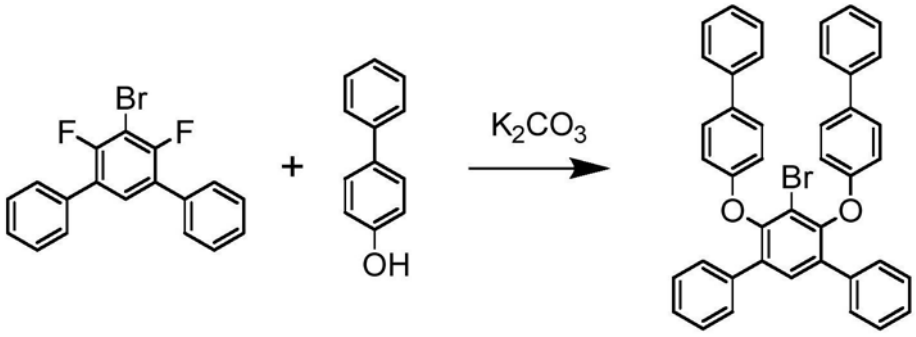
[1038] 在氮气环境下,将加入有4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(35.0g)及THF(200ml)的烧瓶冷却至-78℃为止,并滴加1M的仲丁基锂环己烷溶液(138ml)。搅拌30分钟后,滴加溴(23.0g)。滴加结束后,添加亚硫酸钠水溶液,在室温下进行搅拌,并添加水及甲苯来进行分液。向将溶剂减压馏去所获得的油状的粗精制物中添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得5'-溴-4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(41.7g)。

[1039] [化305]

[1040] 

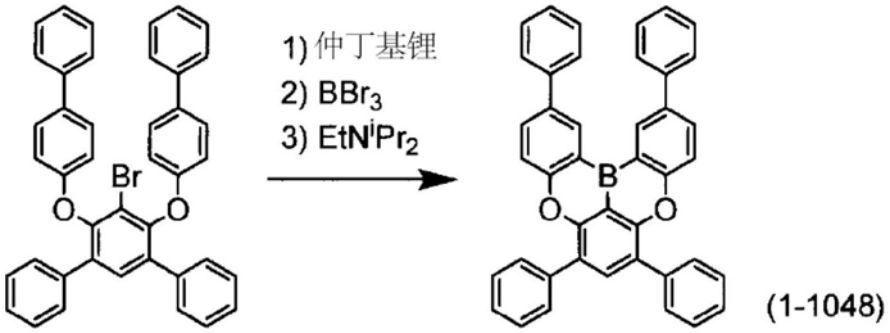
[1041] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有5'-溴-4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(23.0g)、[1,1'-联苯]-4-醇(25.0g)、碳酸钾(37.0g)及NMP(120ml)的烧瓶加热搅拌2小时。反应停止后,将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷/甲苯=7/3(容积比))来进行精制。进而溶解于乙酸乙酯中后,添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得4',6'-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(38.2g)。

[1042] [化306]

[1043] 

[1044] 在氮气环境下,将加入有4',6'-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(19.0g)及二甲苯(200ml)的烧瓶冷却至-40℃为止,并滴加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(31.0ml)。滴加结束后,升温至约60℃为止并进行减压蒸馏,再次冷却至-40℃为止并添加三溴化硼(3.3ml)。升温至室温为止并搅拌0.5小时后,冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(9.7ml),在130℃下进行升温并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液并进行搅拌,通过抽吸过滤来提取所析出的固体。依次利用水、甲醇及庚烷对所获得的固体进行清洗,进而利用加热至回流温度为止的甲苯、加热至回流温度为止的氯苯进行清洗,而获得由式(1-1048)所表示的化合物(9.2g)。

[1045] [化307]

[1046] 

(1-1048)

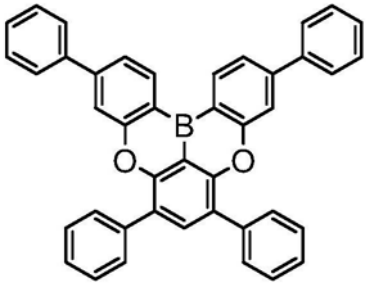
[1047] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1048] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝9.00(m,2H),8.03(s,1H),7.96(dd,2H),7.84(d,4H),7.75(d,4H),7.50-7.60(m,10H),7.46(t,2H),7.40(t,2H)。

[1049] 合成例(19)

[1050] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

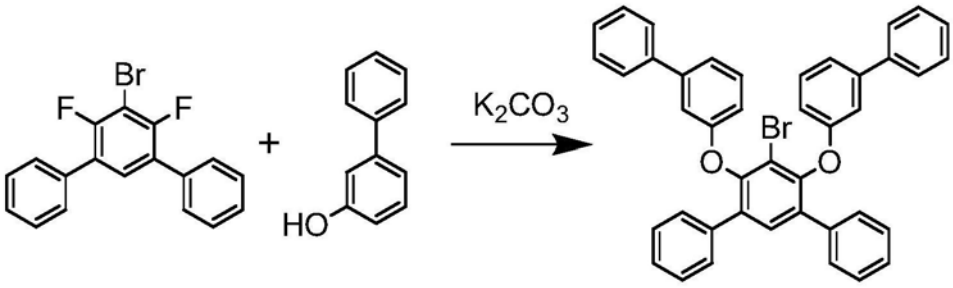
[1051] [化308]

[1052] 

(1-1049)

[1053] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有5'-溴-4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(23.0g)、[1,1'-联苯]-3-醇(25.0g)、碳酸钾(37.0g)及NMP(120ml)的烧瓶加热搅拌2小时。反应停止后,将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷/甲苯＝7/3(容积比))来进行精制,进而利用庚烷进行清洗,由此获得4',6'-双([1,1'-联苯]-3-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(40.0g)。

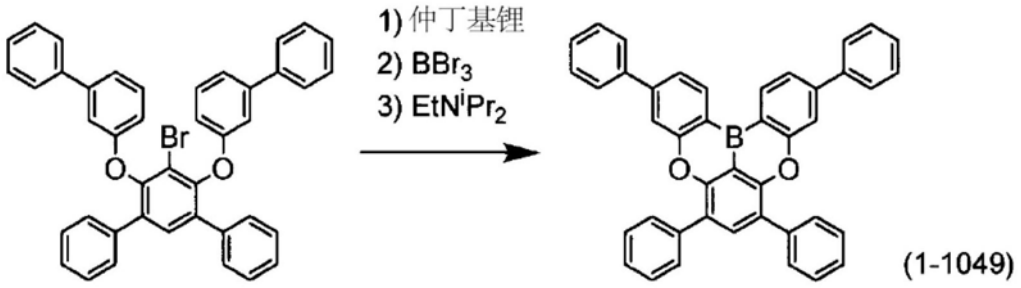
[1054] [化309]

[1055] 

[1056] 在氮气环境下,将加入有4',6'-双([1,1'-联苯]-3-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(20.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶冷却至-40℃为止,并滴加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(33.0ml)。滴加结束后,升温至约60℃为止并进行减压蒸馏,再次冷却至-40℃为止并添加三溴化硼(3.5ml)。升温至室温为止并搅拌0.5小时后,冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(10.8ml),升温至120℃为止后加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液并进行搅拌,通过抽吸过滤来提取所析出的固体。依次

利用水、甲醇及庚烷对所获得的固体进行清洗，进而利用加热至回流温度为止的乙酸乙酯、加热至回流温度为止的氯苯进行清洗，而获得由式(1-1049)所表示的化合物(10.0g)。

[1057] [化310]

[1058] 

(1-1049)

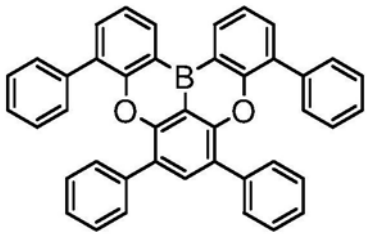
[1059] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1060] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.76(d,2H)，7.98(s,1H)，7.82(d,4H)，7.71(d,4H)，7.64(m,4H)，7.55(t,4H)，7.50(t,4H)，7.40-7.47(m,4H)。

[1061] 合成例(20)

[1062] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

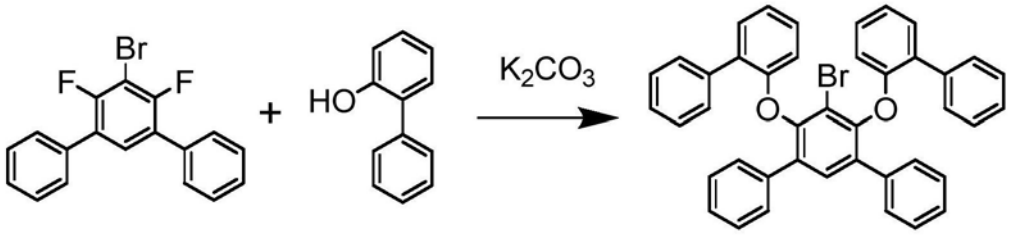
[1063] [化311]

[1064] 

(1-1050)

[1065] 在氮气环境下，且在200℃下将加入有5'-溴-4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(23.0g)、[1,1'-联苯]-2-醇(25.0g)、碳酸钾(37.0g)及NMP(120ml)的烧瓶加热搅拌4小时。反应停止后，将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后，利用硅胶管柱色谱法(展开液：庚烷/甲苯＝7/3(容积比))来进行精制，而获得4',6'-双([1,1'-联苯]-2-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(38.2g)。

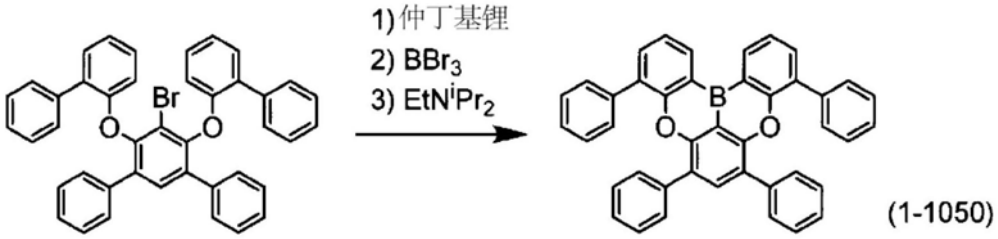
[1066] [化312]

[1067] 

[1068] 在氮气环境下，将加入有4',6'-双([1,1'-联苯]-2-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(20.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶冷却至-40℃为止，并滴加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(33.0ml)。滴加结束后，升温至约60℃为止并将沸点低于二甲苯的成分减压馏去，再次冷却至-40℃为止并添加三溴化硼(3.5ml)。升温至室温为止并搅拌0.5小时后，冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(10.8ml)，升温至130℃为止并加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液并进行搅拌，通过抽吸过滤来提取所析出的固体。依次利用水、甲醇及庚烷对所获得的固体进行清洗，进而自甲苯进行再结

晶，由此获得由式(1-1050)所表示的化合物(14.1g)。

[1069] [化313]

[1070] 

(1-1050)

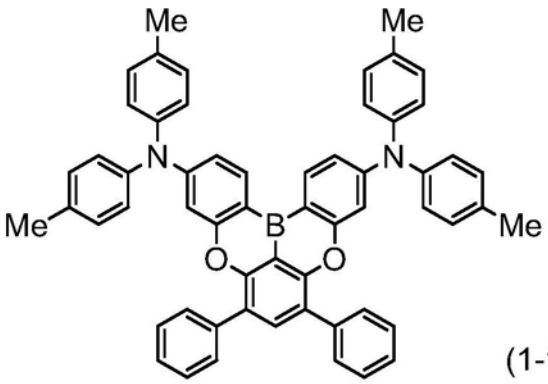
[1071] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1072] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.78(d,2H)，7.81(s,1H)，7.68(d,2H)，7.48(t,2H)，7.38(d,4H)，7.35(d,4H)，7.27(m,2H)，7.19(m,6H)，7.10(t,4H)。

[1073] 合成例(21)

[1074] 6,8-二苯基-N^3,N^3,N^{11},N^{11}-四-对甲苯基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3,11-二胺的合成

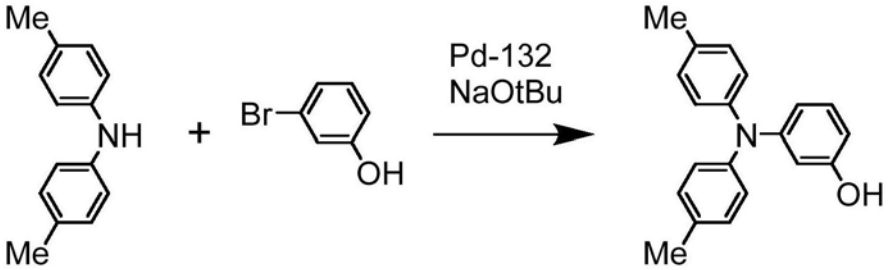
[1075] [化314]

[1076] 

(1-1145)

[1077] 将加入有二-对甲苯基胺(36.0g)、3-溴酚(30.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.6g)、NaOtBu(42.0g)及甲苯(300ml)的烧瓶加热至90℃，并搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。进而利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/1(容积比))来进行精制，利用庚烷对所获得的固体进行清洗，由此获得3-(二-对甲苯基氨基)苯酚(60.0g)。

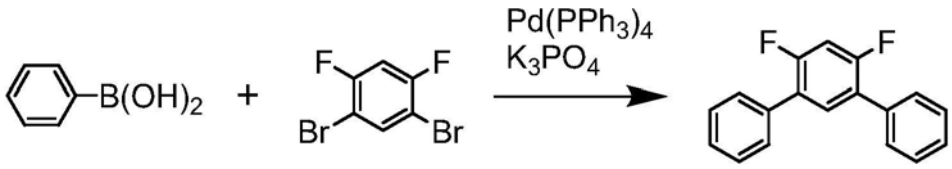
[1078] [化315]

[1079] 

[1080] 在氮气环境下，且在回流温度下将加入有1,5-二溴-2,4-二氟苯(30.0g)、苯基硼酸(29.6g)、$Pd(PPh_3)_4$(2.6g)、磷酸三钾(51.0g)、甲苯(400ml)、异丙醇(100ml)及水(50ml)的烧瓶加热搅拌5小时。将反应液冷却至室温为止，并添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：庚烷)来进行精制，而获得4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯

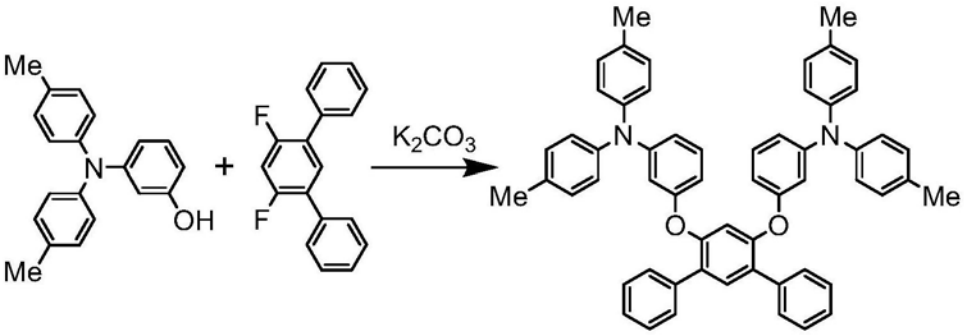
(25.0g)。

[1081] [化316]

[1082] 

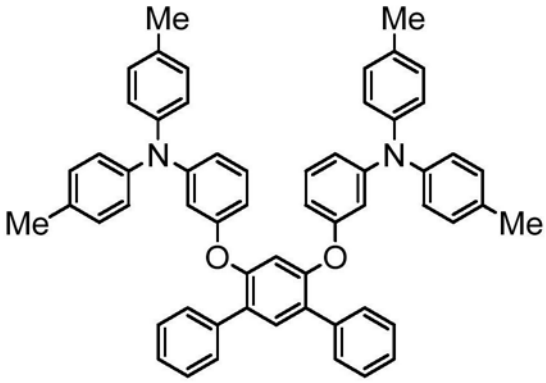
[1083] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有3-(二-对甲苯基氨基)苯酚(28.7g)、4',6'-二氟-1,1':3',1"-联三苯(12.0g)、碳酸钾(19.0g)及NMP(120ml)的烧瓶加热搅拌5小时。将反应液冷却至室温为止,并添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=4/6(容积比))来进行精制,而获得3,3'-([1,1':3',1"-联三苯]-4',6'-二基双(氧基))双(N,N-二-对甲苯基苯胺)(33.0g)。

[1084] [化317]

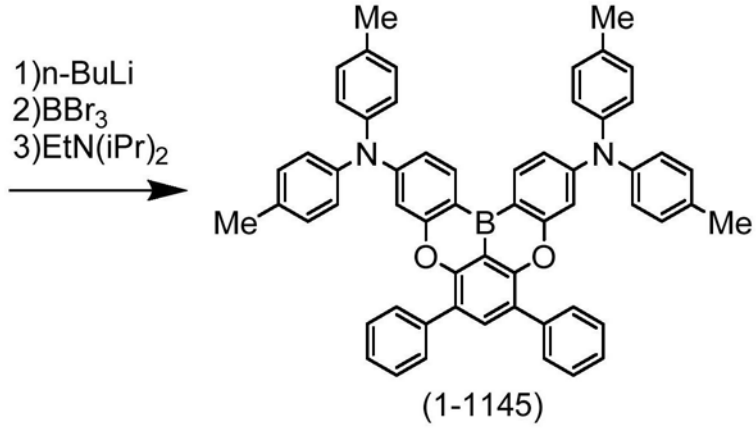
[1085] 

[1086] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有3,3'-([1,1':3',1"-联三苯]-4',6'-二基双(氧基))双(N,N-二-对甲苯基苯胺)(27.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(18.3ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时,进而升温至100℃为止后将己烷馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(13.6g),然后在室温下进行升温并搅拌1小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(11.7g),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止,并添加乙酸钠水溶液及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=3/7(容积比))来进行精制,进而利用活性碳管柱色谱法(展开液:甲苯)来进行精制。使将溶剂减压馏去所获得的固体溶解于氯苯中,并添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得由式(1-1145)所表示的化合物(2.5g)。

[1087] [化318]



[1088]



(1-1145)

[1089] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

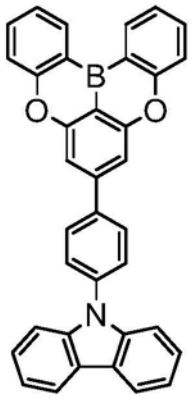
[1090] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.34(d,2H),7.79(s,1H),7.71(d,4H),7.43(t,4H),7.34(t,2H),7.05-7.15(m,16H),6.90(m,4H),2.34(s,12H)。

[1091] 合成例(22)

[1092] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)苯基)-9H-咔唑的合成

[1093] [化319]

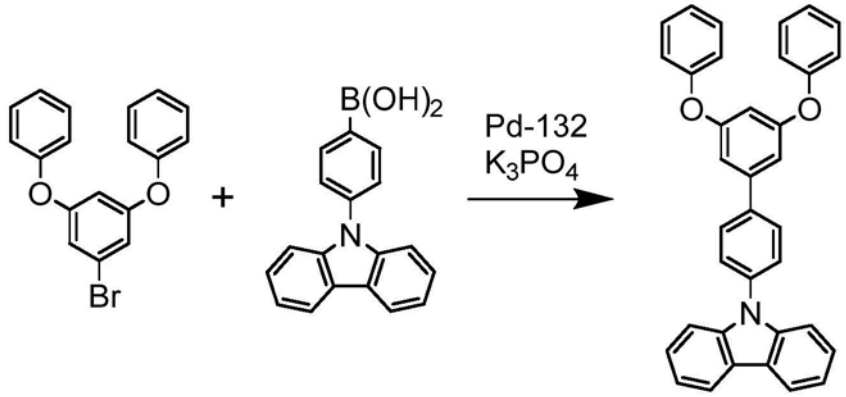
[1094]



(1-50)

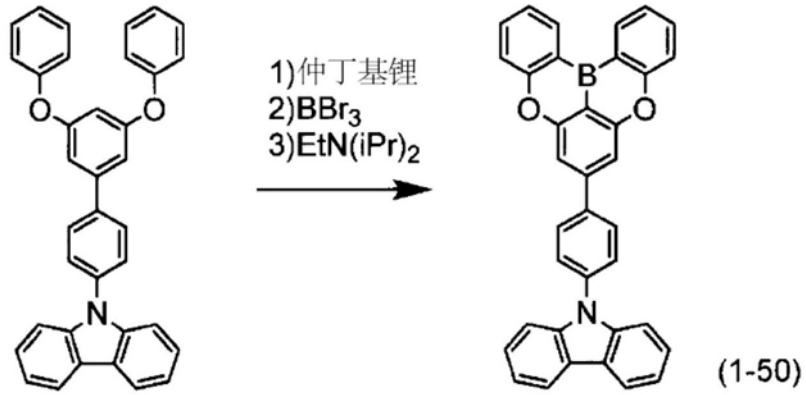
[1095] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(27.0g)、(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸(25.0g)、磷酸三钾(34.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.3g)、甲苯(400ml)、异丙醇(100ml)及水(50ml)的烧瓶加热搅拌1小时。反应停止后,将反应液冷却至室温为止,并添加水来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯)来进行精制,由此获得9-(3',5'-二苯氧基-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(38.0g)。

[1096] [化320]

[1097] 

[1098] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有9-(3',5'-二苯氧基-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(19.0g)及二甲苯(130ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(39.6ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.3ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(13.1ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,通过抽吸过滤来提取依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷所产生的固体。依次利用水、甲苯对所获得的固体进行清洗后,利用经回流的乙酸乙酯进行清洗。进而自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-50)所表示的化合物(15.6g)。

[1099] [化321]

[1100] 

(1-50)

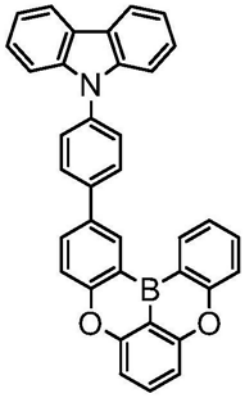
[1101] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1102] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.73(d,2H),8.17(d,2H),8.01(d,2H),7.74(m,4H),7.60(d,2H),7.58(s,2H),7.53(d,2H),7.40-7.48(m,4H),7.32(t,2H)。

[1103] 合成例(23)

[1104] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-2-基)苯基)-9H-咔唑的合成

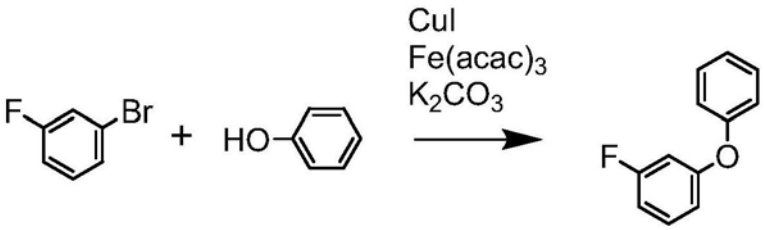
[1105] [化322]

[1106] 

(1-1101)

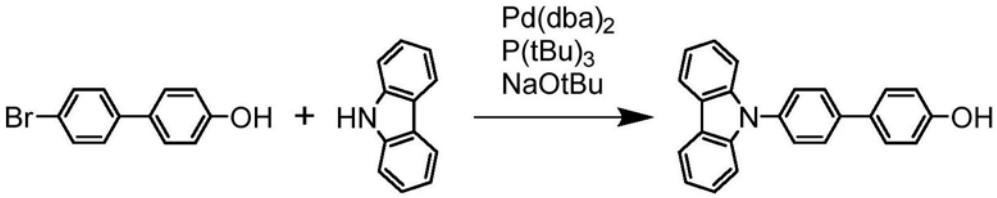
[1107] 在氮气环境下向1-溴-3-氟苯(50.0g)、苯酚(30.0g)及碳酸钾(79.0g)的NMP(300ml)溶液中添加碘化铜(I)(1.6g)及乙酰丙酮铁(III)(6.1g),升温至150℃为止并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,通过使用铺满硅藻土的桐山漏斗的抽吸过滤来去除通过添加乙酸乙酯及氨水所析出的盐。对滤液进行分液,将有机层的溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯/庚烷=2/8(容积比))来进行精制,而获得1-氟-3-苯氧基苯(41.0g)。

[1108] [化323]

[1109] 

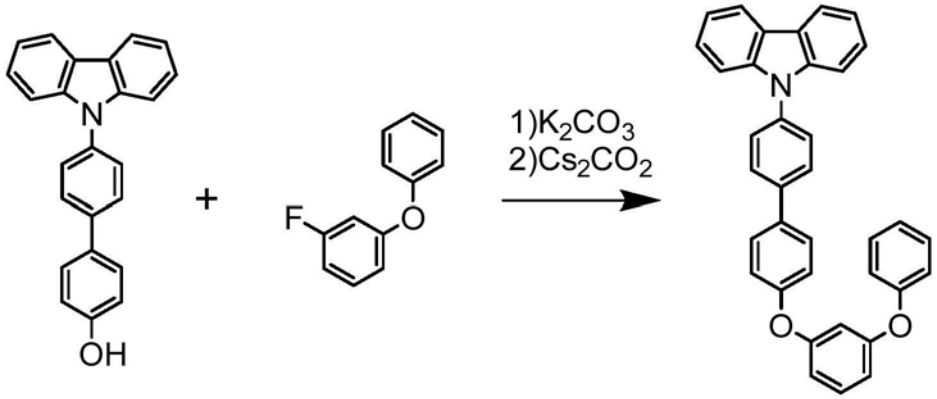
[1110] 在150℃下,将加入有4'-溴-[1,1'-联苯]-4-醇(25.0g)、咔唑(18.5g)、$Pd(dba)_2$、1M的三叔丁基膦甲苯溶液(4.0ml)、NaOtBu(24.0g)及1,2,4-三甲基苯(300ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,通过抽吸过滤来提取添加稀盐酸所析出的固体。对所获得的固体进行水洗,并利用硅胶短程管柱(氯苯/乙酸乙酯/乙醇=5/4/1(容积比))来进行精制。利用氯苯对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗。进而,溶解于氯苯中,并添加乙酸乙酯及乙醇,由此进行再沉淀,而获得4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-4-醇(29.3g)。

[1111] [化324]

[1112] 

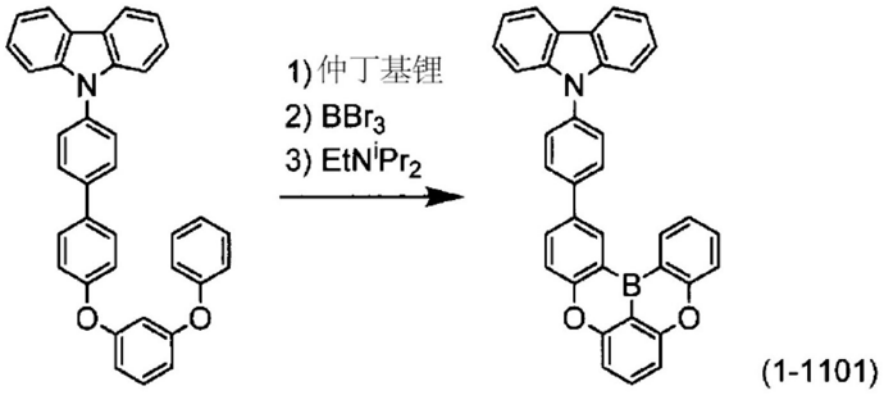
[1113] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有1-氟-3-苯氧基苯(16.3g)、4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-4-醇(29.0g)、碳酸钾(29.0g)及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌4小时。在所述时间点反应的进行迟缓,因此追加碳酸铯(31.0g),进而加热搅拌8小时。反应停止后,将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷/甲苯=8/2(容积比))来进行精制,而获得9-(4'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(37.1g)。

[1114] [化325]

[1115] 

[1116] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有9-(4'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(18.0g)及二甲苯(130ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(37.5ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.0ml),在室温下进行升温并搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(13.4ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯,并通过抽吸过滤来提取所产生的固体。利用经回流的乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗,继而,利用硅胶短程管柱(展开液:经加热的氯苯)来进行精制。进而自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-1101)所表示的化合物(6.9g)。

[1117] [化326]

[1118] 

(1-1101)

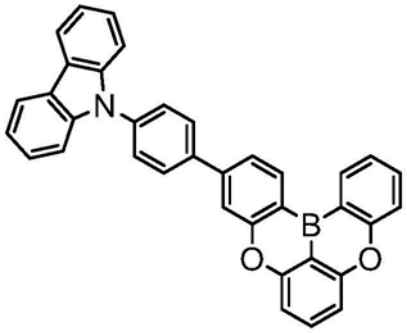
[1119] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1120] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.98(m,1H),8.80(d,1H),8.18(d,2H),8.04(dd,1H),7.96(d,2H),7.84(t,1H),7.72-7.78(m,3H),7.70(d,1H),7.60(d,1H),7.54(d,2H),7.43-7.48(m,3H),7.26-7.34(m,4H)。

[1121] 合成例(24)

[1122] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-基)苯基)-9H-咔唑的合成

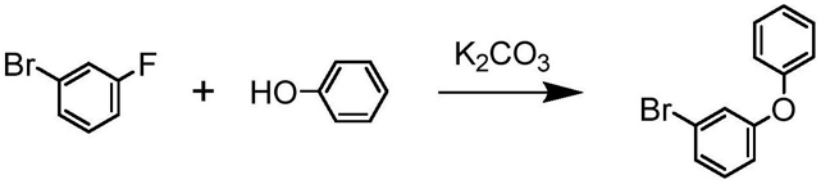
[1123] [化327]

[1124] 

(1-1102)

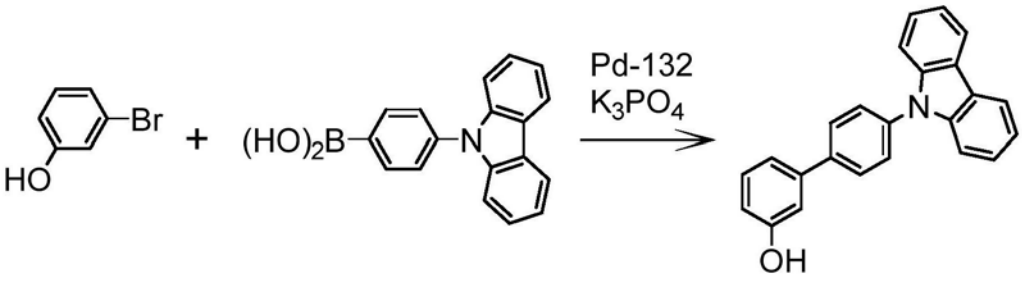
[1125] 在氮气环境下，且在200℃下将加入有1-溴-3-氟苯(50.0g)、苯酚(30.0g)、碳酸钾(80.0g)及NMP(300ml)的烧瓶加热搅拌12小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。将有机层的溶剂减压馏去后，利用硅胶短程管柱(展开液：甲苯/庚烷＝2/8(容积比))来进行精制，而获得1-溴-3-苯氧基苯(58.2g)。

[1126] [化328]

[1127] 

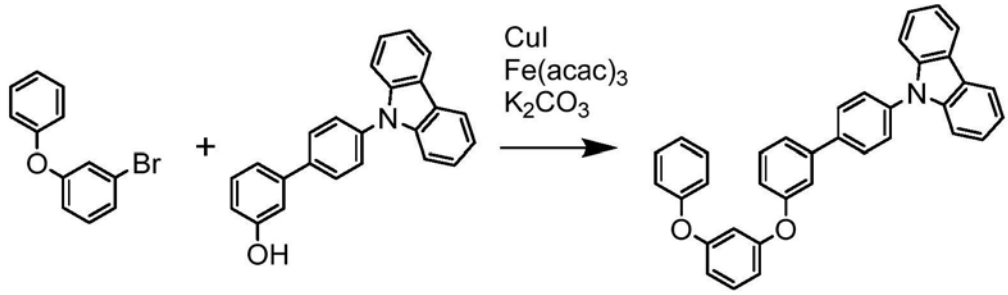
[1128] 在回流温度下，将加入有3-溴酚(10.0g)、(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸(18.5g)、Pd-132(庄信万丰)(0.2g)、磷酸三钾(25.0g)、甲苯(200ml)、异丙醇(50ml)及水(25ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶短程管柱(展开液：经加热的氯苯)来进行精制，利用经回流的庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗，而获得4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-3-醇(18.5g)。

[1129] [化329]

[1130] 

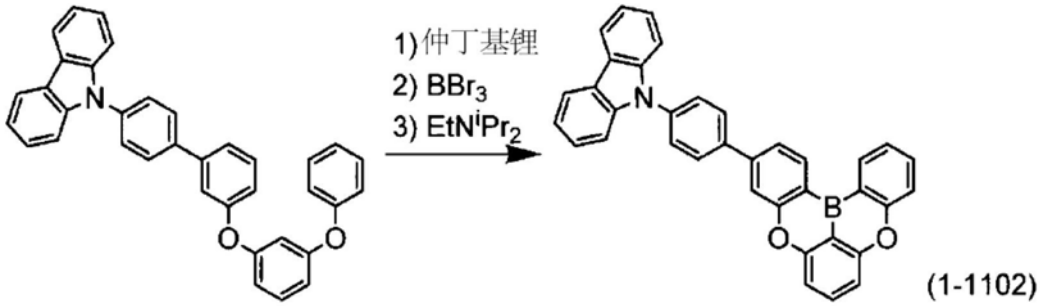
[1131] 在氮气环境下，向1-溴-3-苯氧基苯(12.5g)、4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-3-醇(18.5g)及碳酸钾(14.0g)的NMP(100ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.3g)及乙酰丙酮铁(III)(1.1g)，升温至160℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，通过使用铺满硅藻土的桐山漏斗的抽吸过滤来去除通过添加乙酸乙酯及氨水所析出的固体。对滤液进行分液，将有机层的溶剂减压馏去后，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝3/7(容积比))来进行精制，而获得9-(3'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(21.0g)。

[1132] [化330]

[1133] 

[1134] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有9-(3'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(21.0g)及二甲苯(130ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(43.8ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.7ml)，在室温下进行升温并搅拌0.5小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(14.6ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至130℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷，通过抽吸过滤来提取所产生的固体。利用经回流的乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗，继而，自氯苯进行再结晶，由此获得由式(1-1102)所表示的化合物(13.6g)。

[1135] [化331]

[1136] 

(1-1102)

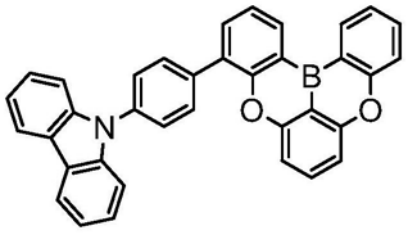
[1137] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1138] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.81(d,1H)，8.75(d,1H)，8.18(d,2H)，8.00(d,2H)，7.89(m,1H)，7.83(t,1H)，7.71-7.77(m,4H)，7.58(d,1H)，7.53(d,2H)，7.41-7.48(m,3H)，7.26-7.34(m,4H)。

[1139] 合成例(25)

[1140] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-4-基)苯基)-9H-咔唑的合成

[1141] [化332]

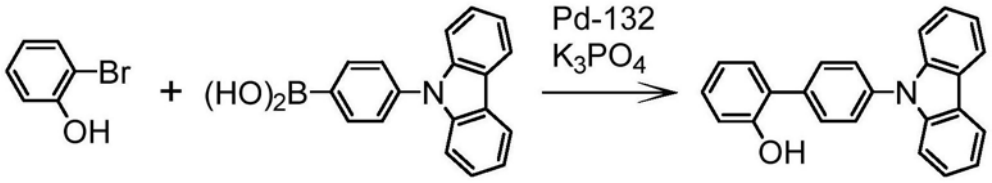
[1142] 

(1-1103)

[1143] 在回流温度下，将加入有2-溴酚(10.0g)、(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸(18.2g)、Pd-132(庄信万丰)(0.2g)、磷酸三钾(25.0g)、甲苯(200ml)、异丙醇(50ml)及水(25ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶

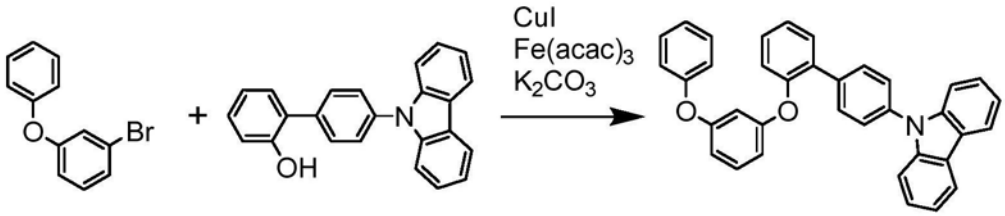
短程管柱(展开液:经加热的甲苯)来进行精制后,利用经回流的庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗,而获得4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-2-醇(18.7g)。

[1144] [化333]

[1145] 

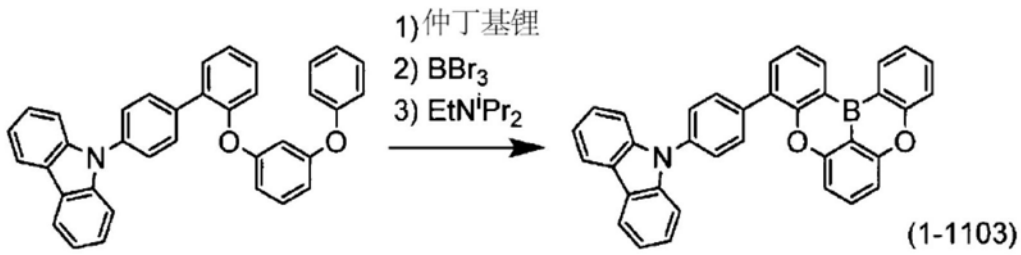
[1146] 在氮气环境下,向1-溴-3-苯氧基苯(12.6g)、4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-2-醇(18.7g)及碳酸钾(14.0g)的NMP(100ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.5g)及乙酰丙酮铁(III)(1.8g),升温至150℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,通过使用铺满硅藻土的桐山漏斗的抽吸过滤来去除通过添加乙酸乙酯及氨水所析出的固体。对滤液进行分液,将有机层的溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=3/7(容积比))来进行精制,而获得9-(2'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(20.0g)。

[1147] [化334]

[1148] 

[1149] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有9-(2'-(3-苯氧基苯氧基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(20.0g)及二甲苯(130ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(41.7ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.5ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(13.9ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至130℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷,通过抽吸过滤来提取所产生的固体。利用经回流的乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗后,溶解于氯苯中,并添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得由式(1-1103)所表示的化合物(8.5g)。

[1150] [化335]

[1151] 

[1152] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

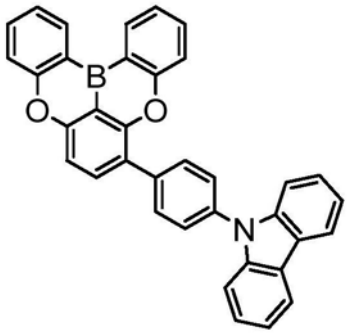
[1153] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.77(t,2H),8.19(d,2H),7.96(d,2H),7.86(d,1H),7.80(t,1H),7.72-7.77(m,3H),7.59(d,3H),7.54(t,1H),7.47(t,2H),7.44(t,1H),7.33

(t,2H),7.26(m,1H),7.19(d,1H)。

[1154] 合成例(26)

[1155] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-8-基)苯基)-9H-咔唑的合成

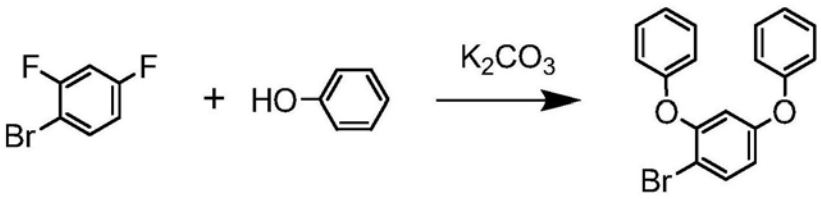
[1156] [化336]

[1157] 

(1-1092)

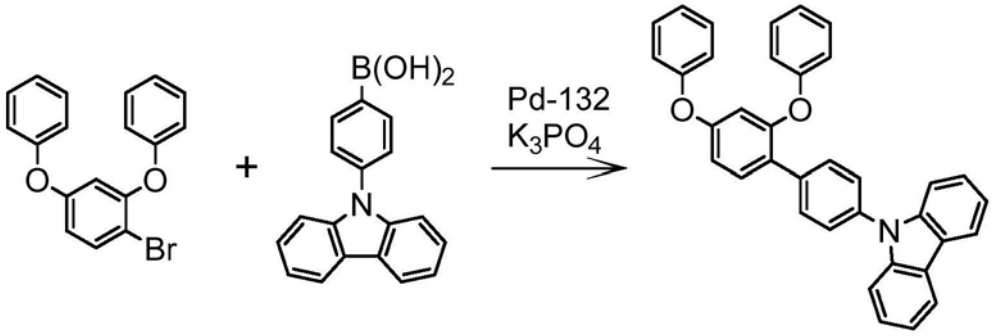
[1158] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有1-溴-2,4-二氟苯(46.6g)、苯酚(50.0g)、碳酸钾(133.0g)及NMP(300ml)的烧瓶加热搅拌8小时。将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。将有机层的溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=2/8(容积比))来进行精制,而获得((4-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(58.2g)。

[1159] [化337]

[1160] 

[1161] 在回流温度下,将加入有((4-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(15.0g)、(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸(13.9g)、Pd-132(庄信万丰)(0.2g)、磷酸三钾(19.0g)、甲苯(200ml)、异丙醇(50ml)及水(25ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷混合溶剂)来进行精制,而获得9-(2',4'-二苯氧基-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(20.0g)。此时,参考《有机化学实验入门(1)-物质处理法与分离精制法-》化学同人股份有限公司出版、第94页中所记载的方法,缓慢地增加展开液中的甲苯的比率来使目标物溶出。

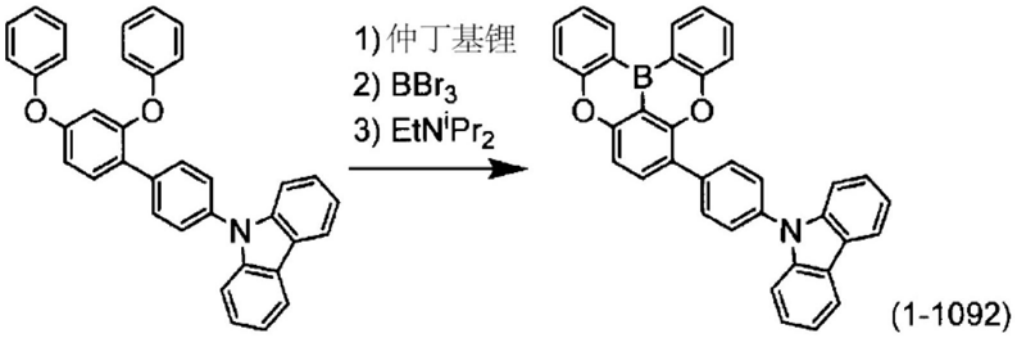
[1162] [化338]

[1163] 

[1164] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有9-(2',4'-二苯氧基-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咔唑(20.0g)及二甲苯(130ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(41.7ml)。滴加结

束后，升温至70℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.5ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(13.9ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至130℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷，通过抽吸过滤来提取所产生的固体。利用经回流的乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗，继而，自氯苯进行再结晶，由此获得由式(1-1092)所表示的化合物(12.9g)。

[1165] [化339]

[1166] 

(1-1092)

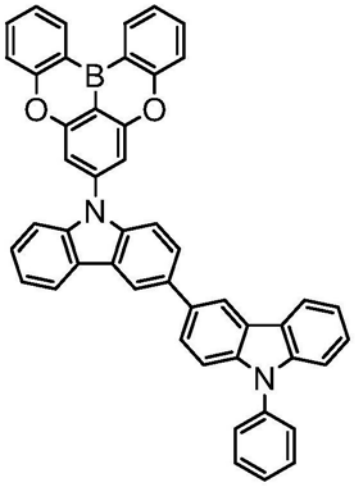
[1167] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1168] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.75(d,2H)，8.19(d,2H)，8.02(m,3H)，7.70-7.78(m,4H)，7.54-7.62(m,4H)，7.38-7.50(m,5H)，7.32(t,2H)。

[1169] 合成例(27)

[1170] 9-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)-9'-苯基-9H,9'H-3,3'-联咔唑的合成

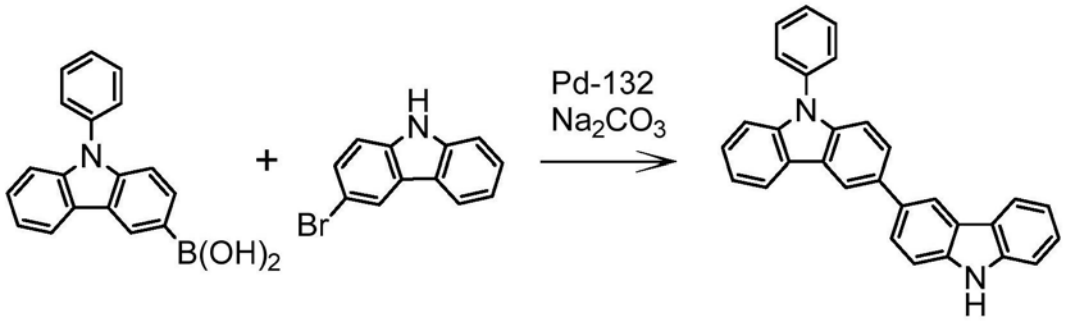
[1171] [化340]

[1172] 

(1-1069)

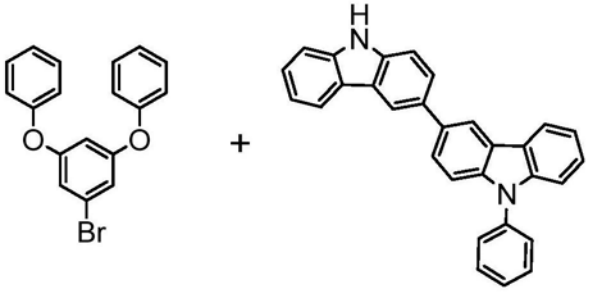
[1173] 在回流温度下，将加入有(9-苯基-9H-咔唑-3-基)硼酸(50.0g)、3-溴-9H-咔唑(39.0g)、Pd-132(庄信万丰)(1.2g)、碳酸钠(46.1g)、甲苯(400ml)、乙醇(100ml)及水(100ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用氨基修饰硅胶(NH DM1020：富士西利西亚(Fuji silysia)制造)管柱色谱法(展开液：甲苯)来进行精制，而获得9-苯基-9H,9'H-3,3'-联咔唑(52.0g)。

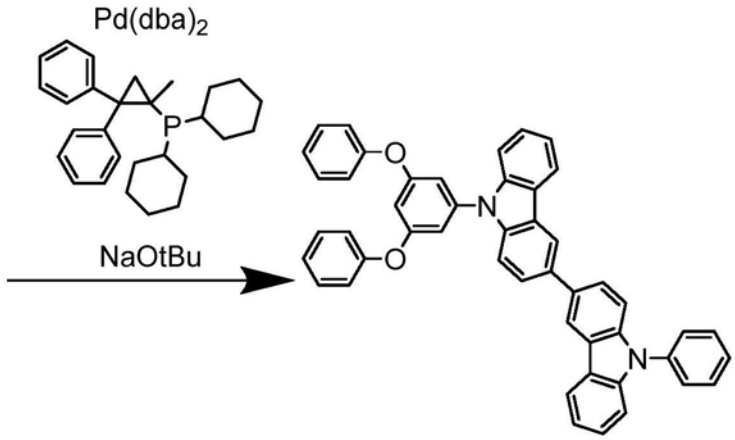
[1174] [化341]

[1175] 

[1176] 将加入有((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(29.2g)、9-苯基-9H,9'H-3,3'-联咔唑(35.0g)、Pd(dba)$_2$(0.5g)、二环己基(1-甲基-2,2-二苯基环丙基)膦(Cy-cBRIDP)(0.9g)、NaOtBu(24.7g)及二甲苯(300ml)的烧瓶加热至150℃,并搅拌17小时。将反应液冷却至室温为止,添加水来进行分液后,将溶剂减压馏去。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,而获得9-(3,5-二苯氧基苯基)-9'-苯基-9H,9'H-3,3'-联咔唑(46.5g)。

[1177] [化342]

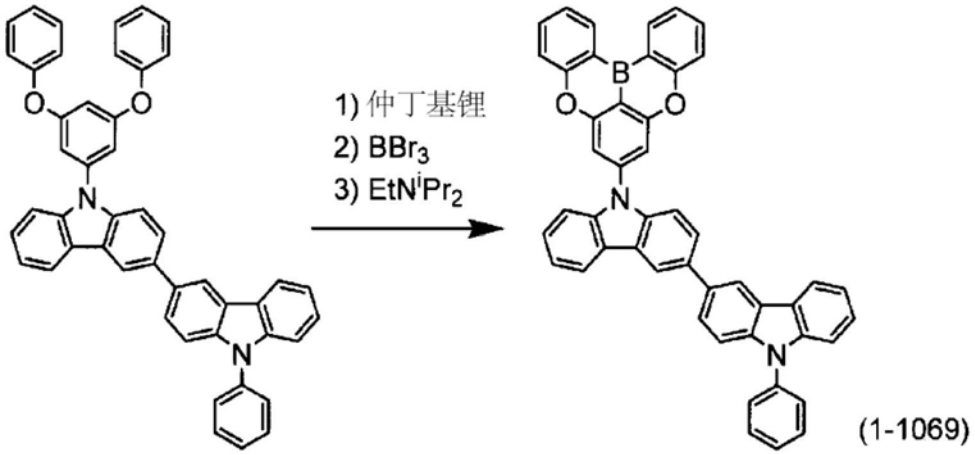


[1178] 

[1179] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有9-(3,5-二苯氧基苯基)-9'-苯基-9H,9'H-3,3'-联咔唑(20.0g)及二甲苯(100ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(28.5ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(3.4ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(10.4ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至130℃为止并加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、甲苯来进行分液。利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/1(容积比))来进行精制后,使将溶剂减压馏去所获得的固体溶解于甲苯中,并添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得

由式(1-1069)所表示的化合物(1.0g)。

[1180] [化343]

[1181] 

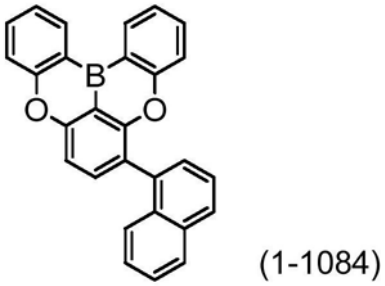
[1182] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1183] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.76(dd,2H),8.48(s,2H),8.26(t,2H),7.73-7.86(m,6H),7.58-7.67(m,6H),7.41-7.57(m,9H),7.38(t,1H),7.33(m,1H)。

[1184] 合成例(28)

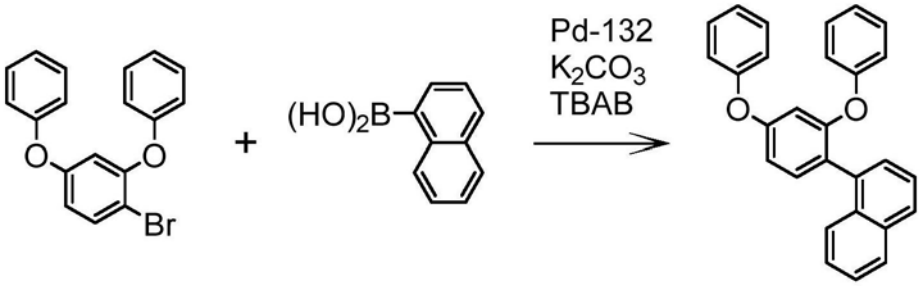
[1185] 8-(萘-1-基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1186] [化344]

[1187] 

[1188] 在回流温度下,将加入有((4-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(25.0g)、1-萘硼酸(13.9g)、Pd-132(庄信万丰)(0.1g)、碳酸钾(20.2g)、溴化四丁基铵(TBAB)(0.7g)、索米克斯(Solmix)A-11(200ml)及水(50ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷混合溶剂)来进行精制。此时,缓慢地增加展开液中的甲苯的比率来使目标物溶出。进而,自Solmix A-11/甲苯混合溶剂进行再结晶,而获得1-(2,4-二苯氧基苯基)萘(22.9g)。

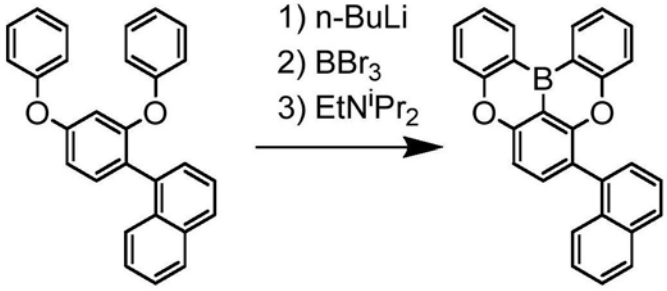
[1189] [化345]

[1190] 

[1191] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1-(2,4-二苯氧基苯基)萘(13.0g)及二甲苯

(100ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(22.6ml)。滴加结束后,升温至80℃为止并搅拌4小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(3.8ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(11.7ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、甲苯来进行分液。继而,自甲苯/庚烷进行再结晶,由此获得由式(1-1084)所表示的化合物(4.0g)。

[1192] [化346]

[1193] 

(1-1084)

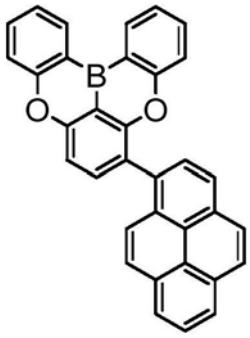
[1194] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1195] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.87(m,2H),7.98(d,2H),7.85(d,1H),7.75(t,1H),7.67(d,1H),7.62(m,3H),7.51(m,2H),7.30-7.43(m,4H),7.02(d,1H)。

[1196] 合成例(29)

[1197] 8-(芘-1-基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

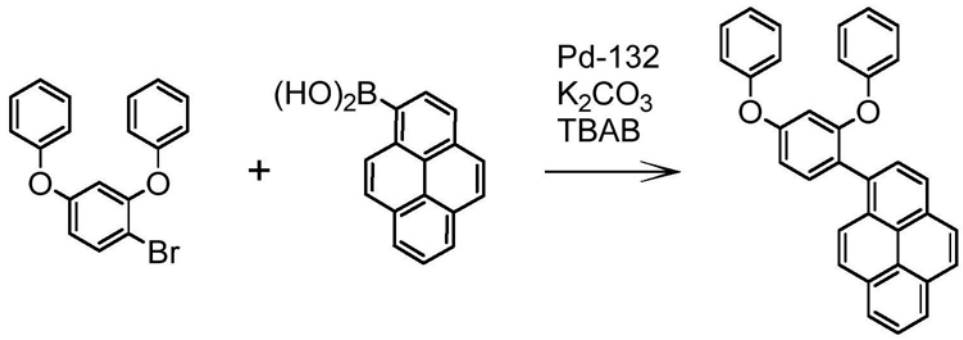
[1198] [化347]

[1199] 

(1-1090)

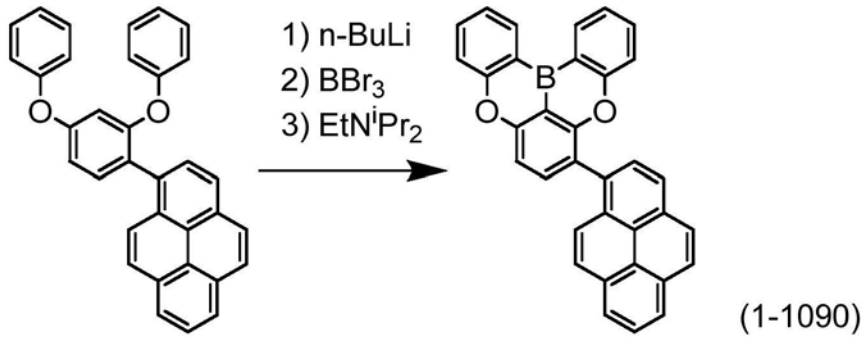
[1200] 在回流温度下,将加入有((4-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(12.0g)、1-芘硼酸(9.5g)、Pd-132(庄信万丰)(0.03g)、碳酸钾(9.7g)、TBAB(3.4g)、Solmix A-11(60ml)及水(24ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯)来进行精制,进而,自Solmix A-11/乙酸乙酯混合溶剂进行再结晶,而获得1-(2,4-二苯氧基苯基)芘(13.3g)。

[1201] [化348]

[1202] 

[1203] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1-(2,4-二苯氧基苯基)芘(12.5g)及二甲苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(18.2ml)。滴加结束后,升温至80℃为止并搅拌4小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(3.1ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(9.4ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷,通过抽吸过滤来提取所析出的固体。依次利用水、Solmix A11进行清洗后,自二甲苯进行再结晶。进而,自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-1090)所表示的化合物(3.3g)。

[1204] [化349]

[1205] 

(1-1090)

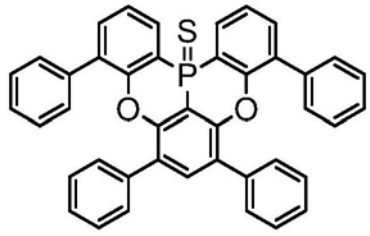
[1206] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1207] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.76(d,1H),8.71(d,1H),8.32(d,1H),8.23(d,1H),8.18(m,4H),7.95-8.05(m,4H),7.79(t,1H),7.64(d,1H),7.45(m,3H),7.35(t,1H),6.97(d,1H)。

[1208] 合成例(30)

[1209] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1210] [化350]

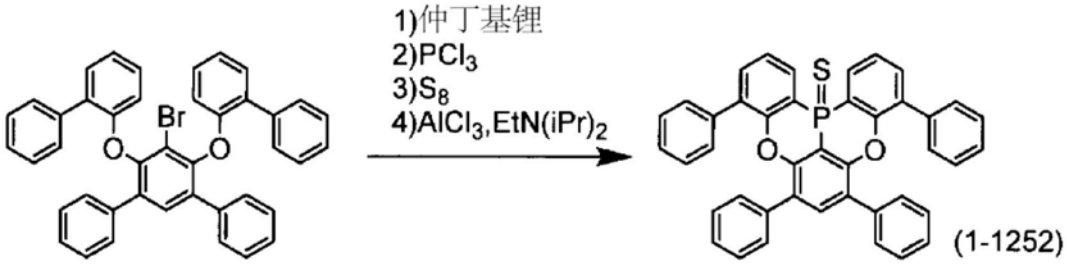
[1211] 

(1-1252)

[1212] 在氮气环境下,将加入有4',6'-双([1,1'-联苯]-2-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(17.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶冷却至-40℃为止,并滴加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(27.1ml)。滴加结束后,升温至约80℃为止并将沸点低于二甲苯的成分减压蒸馏后,冷

却至-10℃为止并添加三氯化磷(3.5ml)。升温至80℃为止并搅拌1小时后,添加硫(12.2g),进而加热搅拌1小时。继而,暂时冷却至-10℃为止并添加氯化铝(24.6g)及N,N-二异丙基乙胺(11.0ml)后,升温至120℃为止并加热搅拌12小时。将反应液冷却至室温为止,然后将反应液添加至1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷的甲苯溶液中并进行搅拌。添加水、甲苯及乙酸乙酯来进行分液后,将溶剂减压馏去。继而,使所获得的粗制物溶解于甲苯中,滤取通过添加庚烷所析出的固体,并利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷混合溶剂)来对滤液进行精制。此时,缓慢地增加展开液中的甲苯的比率来使目标物溶出。进而,利用乙酸乙酯进行清洗,而获得由式(1-1252)所表示的化合物(4.7g)。

[1213] [化351]

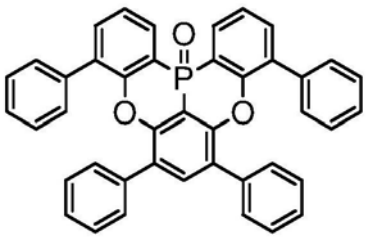
[1214] 

(1-1252)

[1215] 合成例(31)

[1216] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

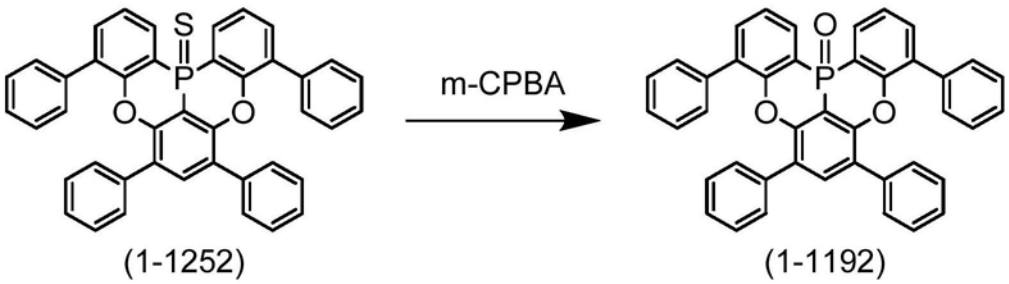
[1217] [化352]

[1218] 

(1-1192)

[1219] 在0℃下,向由所述式(1-1252)所表示的化合物(4.7g)的二氯甲烷(150mL)溶液中添加m-CPBA(1.9g)后,升温至室温为止并搅拌5小时。添加饱和亚硫酸钠水溶液并在室温下进行搅拌后,滤取不溶物,进而进行分液。将溶剂减压馏去,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯混合溶剂)来进行精制。此时,缓慢地增加展开液中的乙酸乙酯的比率来使目标物溶出。将溶剂减压馏去,使所获得的固体溶解于甲苯中,并添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得由式(1-1192)所表示的化合物(1.1g)。

[1220] [化353]

[1221] 

(1-1252) (1-1192)

[1222] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

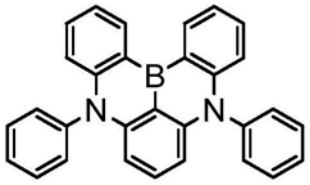
[1223] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.29(m,2H),7.56(d,2H),7.53(s,1H),7.47(t,2H),

7.16-7.23(m,12H),7.07-7.10(m,8H)。

[1224] 合成例(32)

[1225] 5,9-二苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

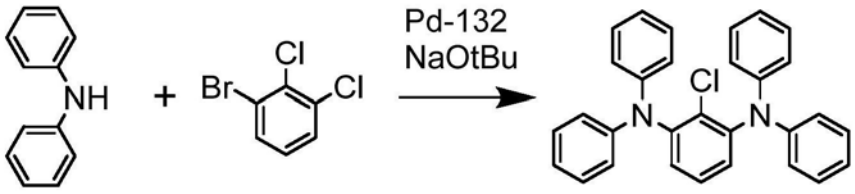
[1226] [化354]

[1227] 

(1-401)

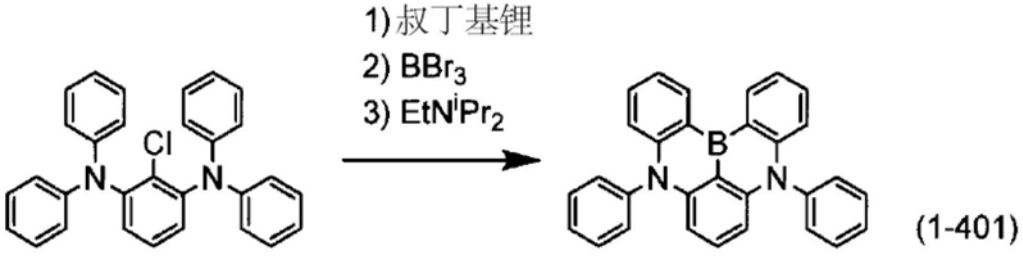
[1228] 在氮气环境下,且在80℃下将加入有二苯基胺(66.0g)、1-溴-2,3-二氯苯(40.0g)、Pd-132(庄信万丰)(1.3g)、NaOtBu(43.0g)及二甲苯(400ml)的烧瓶加热搅拌2小时后,升温至120℃为止,进而加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯,通过抽吸过滤来提取所析出的固体。继而,利用硅胶短程管柱(展开液:经加热的甲苯)来进行精制。利用庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗,由此获得2-氯-N^1,N^1,N^3,N^3-四苯基苯-1,3-二胺(65.0g)。

[1229] [化355]

[1230] 

[1231] 在氮气环境下,且在-30℃下向加入有2-氯-N^1,N^1,N^3,N^3-四苯基苯-1,3-二胺(20.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(27.6ml)。滴加结束后,升温至60℃为止并搅拌2小时后,将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(5.1ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(15.6ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷来进行分液。继而,利用硅胶短程管柱(添加液:甲苯)来进行精制后,使将溶剂减压馏去所获得的固体溶解于甲苯中,并添加庚烷进行再沉淀,而获得由式(1-401)所表示的化合物(6.0g)。

[1232] [化356]

[1233] 

(1-401)

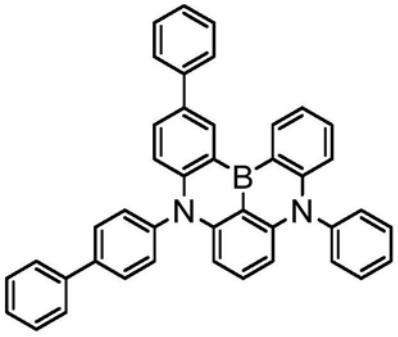
[1234] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1235] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.94(d,2H),7.70(t,4H),7.60(t,2H),7.42(t,2H),7.38(d,4H),7.26(m,3H),6.76(d,2H),6.14(d,2H)。

[1236] 合成例(33)

[1237] 9-([1,1'-联苯]-4-基)-5,12-二苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

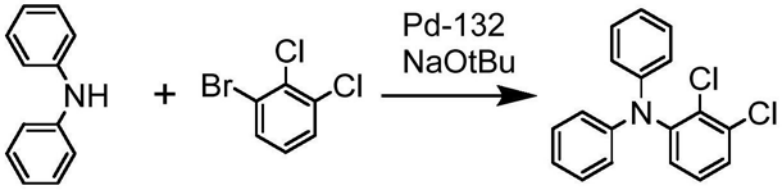
[1238] [化357]

[1239] 

(1-1152)

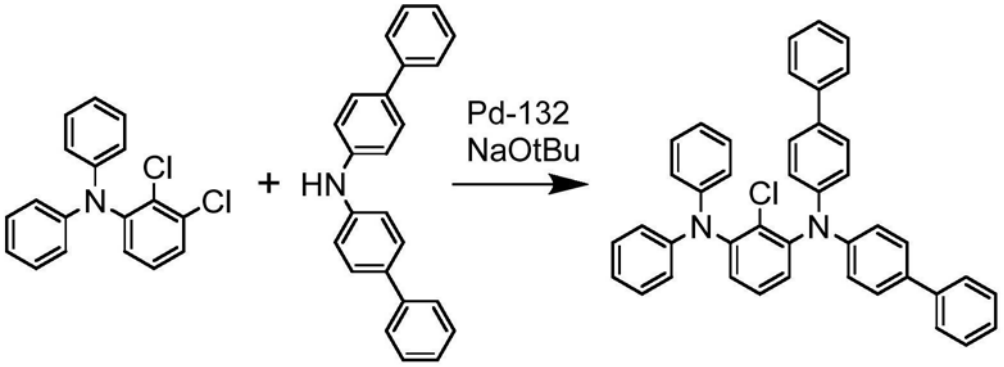
[1240] 在氮气环境下,且在80℃下将加入有二苯基胺(37.5g)、1-溴-2,3-二氯苯(50.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.8g)、NaOtBu(32.0g)及二甲苯(500ml)的烧瓶加热搅拌4小时后,升温至120℃为止,进而加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/20(容积比))来进行精制,而获得2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(63.0g)。

[1241] [化358]

[1242] 

[1243] 在氮气环境下,且在120℃下将加入有2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(16.2g)、二([1,1'-联苯]-4-基)胺(15.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.3g)、NaOtBu(6.7g)及二甲苯(150ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶短程管柱(展开液:经加热的甲苯)来进行精制,进而利用庚烷/乙酸乙酯=1(容积比)混合溶剂进行清洗,由此获得N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(22.0g)。

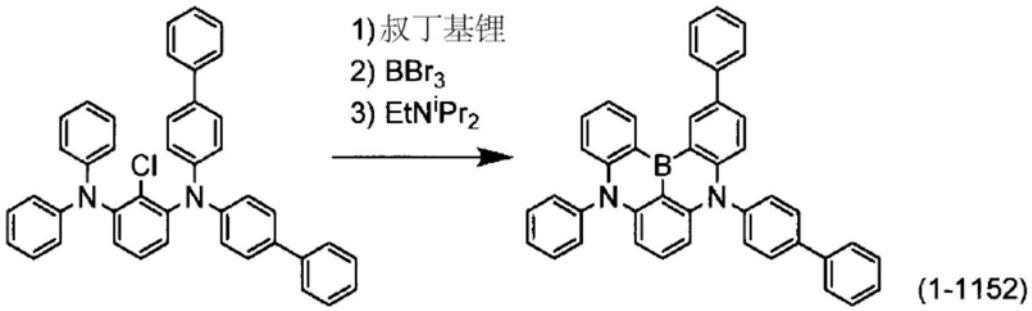
[1244] [化359]

[1245] 

[1246] 在氮气环境下,且在-30℃下向加入有N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(22.0g)及叔丁基苯(130ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(37.5ml)。滴加结束后,升温至60℃为止并搅拌1小时后,将沸点低于叔丁基苯的成分减压

馏去。冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(6.2ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(12.8ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶短程管柱(展开液：经加热的氯苯)来进行精制。利用经回流的庚烷及经回流的乙酸乙酯进行清洗后，进而自氯苯进行再沉淀，由此获得由式(1-1152)所表示的化合物(5.1g)。

[1247] [化360]

[1248] 

(1-1152)

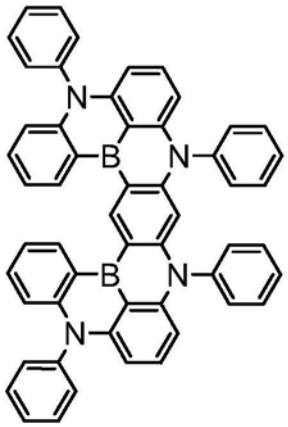
[1249] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1250] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝9.17(s,1H)，8.99(d,1H)，7.95(d,2H)，7.68-7.78(m,7H)，7.60(t,1H)，7.40-7.56(m,10H)，7.36(t,1H)，7.30(m,2H)，6.95(d,1H)，6.79(d,1H)，6.27(d,1H)，6.18(d,1H)。

[1251] 合成例(34)

[1252] 5,9,11,15-四苯基-5,9,11,15-四氢-5,9,11,15-四氮杂-19b,20b-二硼杂萘并[3,2,1-de:1',2',3'-jk]并五苯的合成

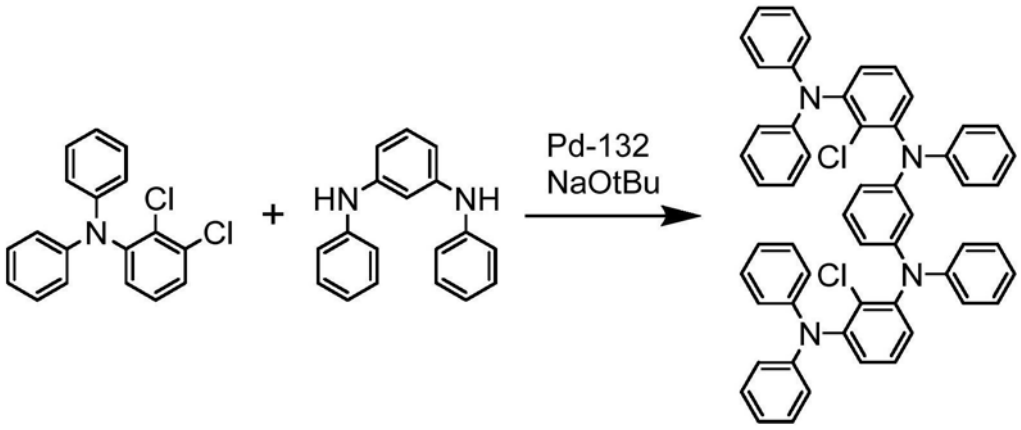
[1253] [化361]

[1254] 

(1-422)

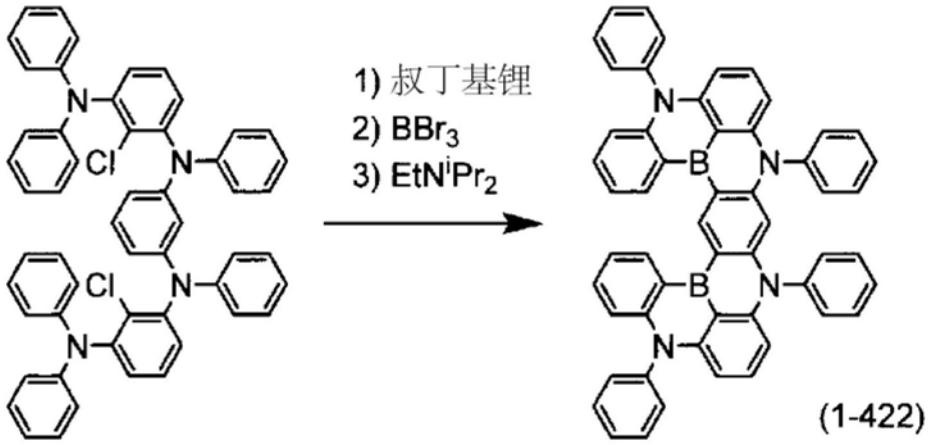
[1255] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(36.0g)、N^1,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(12.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.3g)、NaOtBu(11.0g)及二甲苯(150ml)的烧瓶加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷混合溶剂)来进行精制。此时，缓慢地增加展开液中的甲苯的比率来使目标物溶出。进而，利用活性碳管柱色谱法(展开液：甲苯)来进行精制，由此获得N^1,$N^{1'}$-(1,3-亚苯基)双(2-氯-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺)(22.0g)。

[1256] [化362]

[1257] 

[1258] 在氮气环境下，且在-30℃下向加入有N^1,$N^{1'}$-(1,3-亚苯基)双(2-氯-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺)(22.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(42.0ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌5小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(7.6ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(18.9ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液，并滤取所析出的固体。对滤液进行分液，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1(容积比))来对有机层进行精制。使将溶剂减压馏去所获得的固体溶解于氯苯中，并添加乙酸乙酯，由此进行再沉淀，而获得由式(1-422)所表示的化合物(0.6g)。

[1259] [化363]

[1260] 

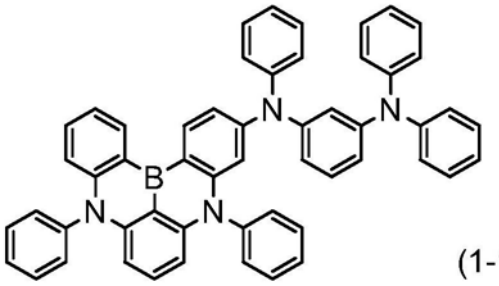
[1261] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1262] ^{1}H-NMR(400MHz,DMSO-d6)：δ＝10.38(s,1H)，9.08(d,2H)，7.81(t,4H)，7.70(t,2H)，7.38-7.60(m,14H)，7.30(t,2H)，7.18(d,4H)，6.74(d,2H)，6.07(d,2H)，6.02(d,2H)，5.78(s,1H)。

[1263] 合成例(35)

[1264] N^1-(5,9-二苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺的合成

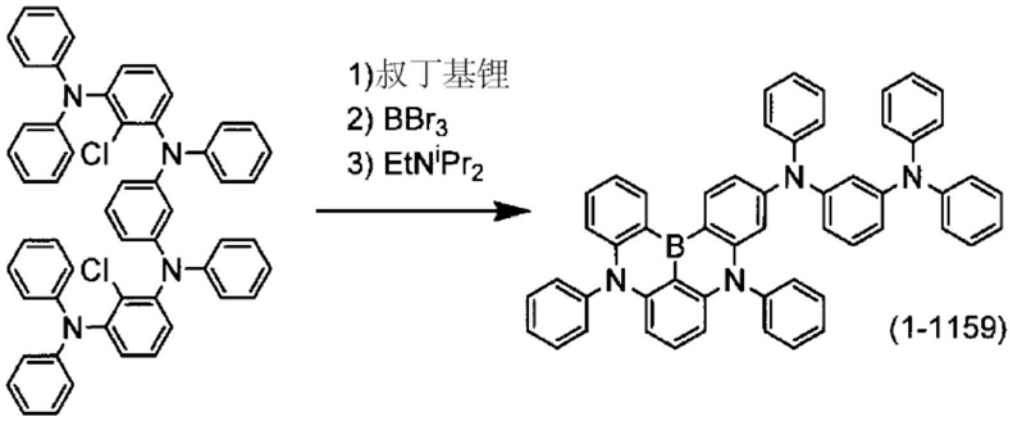
[1265] [化364]

[1266] 

(1-1159)

[1267] 在由式(1-422)所表示的化合物(0.6g)的硅胶管柱色谱精制中，分离取出含有所述衍生物的馏分。进而，利用经回流的庚烷进行清洗后，自氯苯/乙酸乙酯进行再沉淀，由此获得由式(1-1159)所表示的化合物(1.1g)。

[1268] [化365]

[1269] 

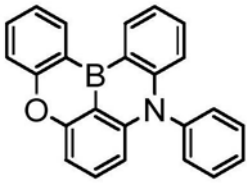
[1270] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1271] ^{1}H-NMR(400MHz,DMSO-d6)：δ＝8.78(d,1H)，8.66(d,1H)，7.69(t,2H)，7.59(t,1H)，7.59(t,2H)，7.49(m,2H)，7.40(d,2H)，7.22-7.32(m,10H)，7.18(t,1H)，6.97-7.07(m,9H)，6.89(d,1H)，6.60-6.70(m,4H)，6.11(s,1H)，5.96(m,2H)。

[1272] 合成例(36)

[1273] 9-苯基-9H-5-氧杂-9-氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

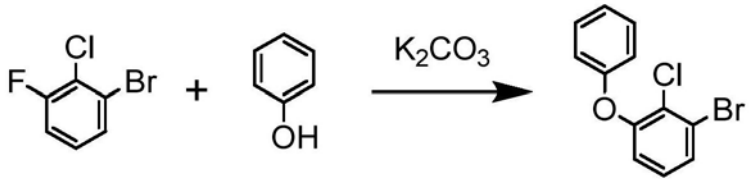
[1274] [化366]

[1275] 

(1-1201)

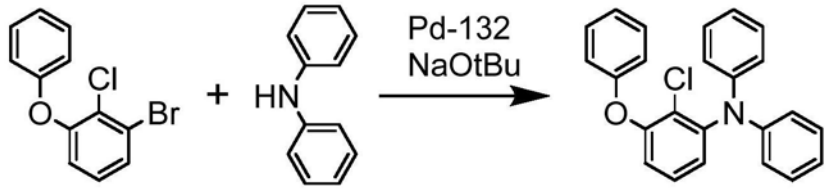
[1276] 在氮气环境下，且在180℃下将加入有1-溴-2-氯-3-氟苯(25.0g)、苯酚(12.3g)、碳酸钾(33.0g)及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶短程管柱(展开液：甲苯/庚烷＝1/1(容积比))来进行精制，而获得1-溴-2-氯-3-苯氧基苯(32.0g)。

[1277] [化367]

[1278] 

[1279] 在氮气环境下,且在80℃下将加入有二苯基胺(21.0g)、1-溴-2-氯-3-苯氧基苯(32.0g)、Pd-132(庄信万丰)(0.4g)、NaOtBu(16.0g)及二甲苯(200ml)的烧瓶加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=2/8(容积比))来进行精制,进而自庚烷进行再沉淀,而获得2-氯-3-苯氧基-N,N-二苯基苯胺(35.0g)。

[1280] [化368]

[1281] 

[1282] 在氮气环境下,且在-30℃下向加入有2-氯-3-苯氧基-N,N-二苯基苯胺(16.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(26.5ml)。滴加结束后,升温至15℃为止并搅拌2小时,再次冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(4.9ml)。继而,一面进行减压一面升温至60℃为止,然后将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。其后,冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(15.0ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷混合溶剂)来进行精制。此时,缓慢地增加展开液中的甲苯的比率来使目标物溶出。进而,利用活性碳管柱色谱法(展开液:甲苯)来进行精制,而获得由式(1-1201)所表示的化合物(0.8g)。

[1283] [化369]

[1284] 

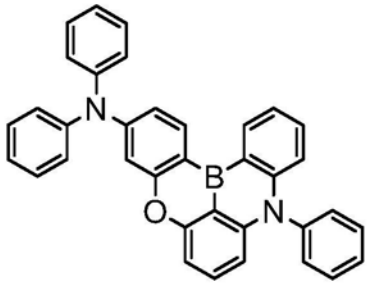
[1285] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1286] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.92(d,1H),8.78(d,1H),7.70(t,2H),7.66(t,1H),7.61(t,1H),7.53(m,2H),7.47(t,1H),7.37(m,3H),7.27(t,1H),7.11(d,1H),6.80(d,1H),6.31(d,1H)。

[1287] 合成例(37)

[1288] N,N,9-三苯基-9H-5-氧杂-9-氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

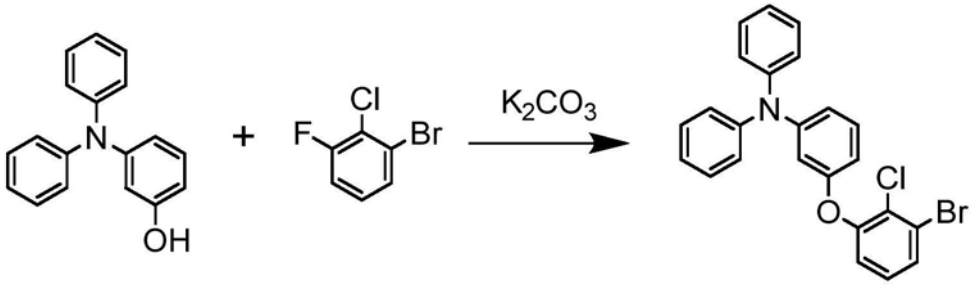
[1289] [化370]

[1290] 

(1-1210)

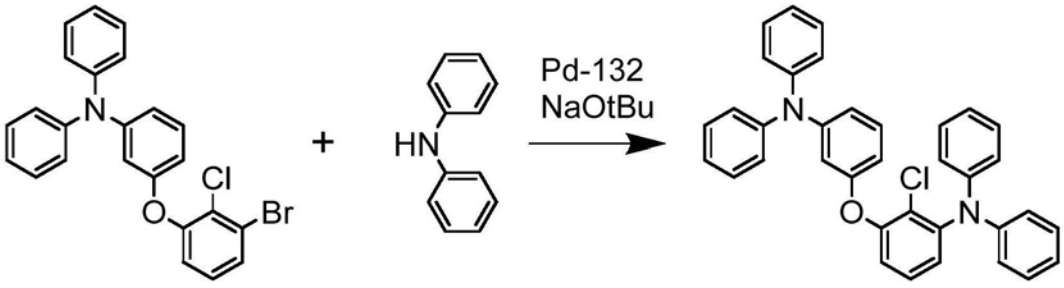
[1291] 在氮气环境下，且在180℃下将加入有1-溴-2-氯-3-氟苯(20.0g)、3-(二苯基氨基)苯酚(27.4g)、碳酸钾(26.4g)及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝2/1(容积比))来进行精制，而获得3-(3-溴-2-氯苯氧基)-N,N'-二苯基苯胺(31.6g)。

[1292] [化371]

[1293] 

[1294] 在氮气环境下，且在回流温度下将加入有二苯基胺(13.0g)、3-(3-溴-2-氯苯氧基)-N,N'-二苯基苯胺(31.6g)、Pd-132(庄信万丰)(0.5g)、NaOtBu(10.1g)及1,2,4-三甲基苯(150ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，通过抽吸过滤来去除不溶性的盐。继而，利用活性碳短程管柱(展开液：甲苯)来进行精制，进而利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/6(容积比))来进行精制，而获得2-氯-3-(3-二苯基氨基)苯氧基-N,N-二苯基苯胺(26.3g)。

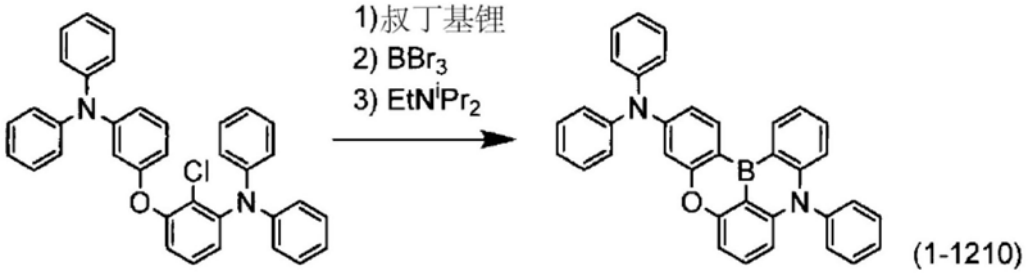
[1295] [化372]

[1296] 

[1297] 在氮气环境下，且在-30℃下向加入有2-氯-3-(3-二苯基氨基)苯氧基-N,N-二苯基苯胺(26.3g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(31.4ml)。滴加结束后，升温至室温为止并搅拌一夜，再次冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(5.4ml)。继而，一面进行减压一面升温至60℃为止，然后将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。其后，冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(17.0ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌5.5小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯)来进行精制，

进而自甲苯进行再结晶，而获得由式(1-1210)所表示的化合物(0.6g)。

[1298] [化373]

[1299] 

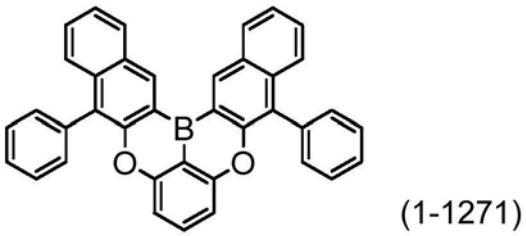
[1300] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1301] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.81(d,1H)，8.57(d,1H)，7.70(t,2H)，7.61(t,1H)，7.44(m,2H)，7.37(t,6H)，7.12-7.30(m,7H)，7.03(m,2H)，6.92(d,1H)，6.76(d,1H)，6.26(d,1H)。

[1302] 合成例(38)

[1303] 5,11-二苯基-6,10-二氧杂-16b-硼杂蒽[3,2,1-de]并四苯的合成

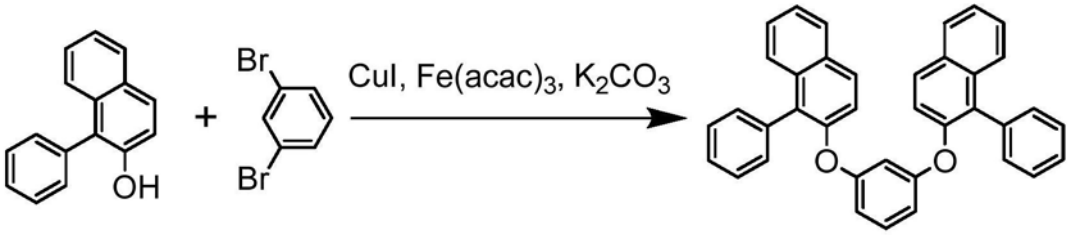
[1304] [化374]

[1305] 

(1-1271)

[1306] 在氮气环境下，向利用《应用化学国际版(Angew.Chem.Int.Ed.)》2013,52,10598-10601中记载的方法所合成的1-苯基萘-2-醇(20.0g)、1,3-二溴苯(9.7g)及碳酸钾(23.0g)的NMP(100ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.8g)及乙酰丙酮铁(III)(3.0g)，升温至150℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，通过利用铺满硅藻土的桐山漏斗的抽吸过滤来去除通过添加氨水所析出的盐。向滤液中添加乙酸乙酯来进行分液后，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝3/7)来进行精制，由此获得1,3-双((1-苯基萘-2-基)氧基)苯(12.0g)。

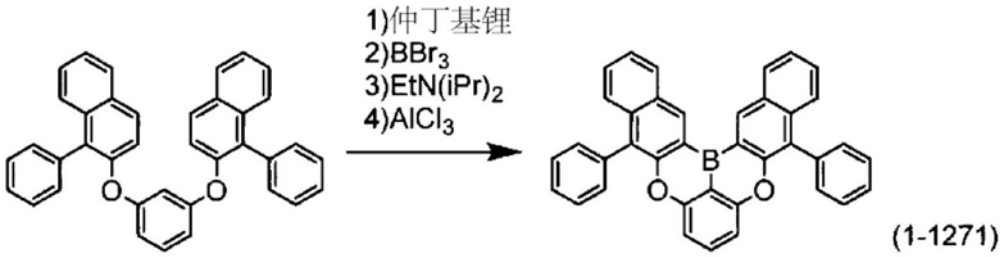
[1307] [化375]

[1308] 

[1309] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有1,3-双((1-苯基萘-2-基)氧基)苯(12.0g)及邻二甲苯(100ml)的烧瓶中添加2.6M的正丁基锂己烷溶液(24.5ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌2小时后，将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.9ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(8.1ml)，在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌3小时。进而

为了促进反应而添加氯化铝(6.2g)，并在130℃下加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，对添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液所产生的悬浮液直接进行分液。继而，通过抽吸过滤来提取通过向有机层中添加庚烷所产生的固体。依次利用经回流的乙酸乙酯、甲苯、氯苯对所获得的固体进行清洗，而获得由式(1-1271)所表示的化合物(5.3g)。

[1310] [化376]

[1311] 

(1-1271)

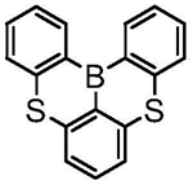
[1312] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1313] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝9.56(s,2H)，8.28(d,2H)，7.74(m,2H)，7.50-7.66(m,15H)，6.90(d,2H)。

[1314] 合成例(39)

[1315] 5,9-二硫杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

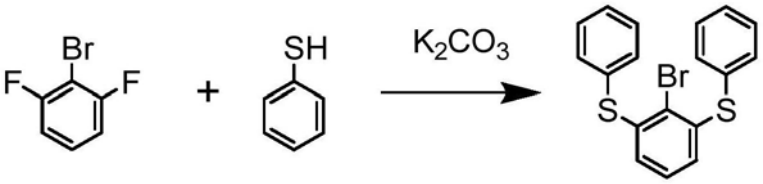
[1316] [化377]

[1317] 

(1-201)

[1318] 在氮气环境下，将2-溴-1,3-二氟苯(23.6g)、苯硫醇(27.2g)、碳酸钾(67.0g)及NMP(150ml)的溶液加热至180℃并搅拌12小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/9(容积比))来进行精制。使所获得的粗精制品溶解于甲苯中，并添加庚烷来进行再沉淀，由此获得(2-溴-1,3-亚苯基)双(苯基硫烷)(9.5g)。

[1319] [化378]

[1320] 

[1321] 在氮气环境下，将加入有(2-溴-1,3-亚苯基)双(苯基硫烷)(9.5g)及二甲苯(100ml)的烧瓶冷却至-40℃为止，并滴加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(26.7ml)。滴加结束后，升温至约60℃为止并将沸点低于二甲苯的成分减压馏去，再次冷却至-40℃为止并添加三溴化硼(2.9ml)。升温至室温为止并搅拌0.5小时后，冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(8.9ml)，升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液及乙酸乙酯来进行分液。通过向将溶剂减压馏去所获得的油状物质中添加庚烷来进行再沉淀，利用经回流的乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗，由此获得由式(1-201)所表示的化合物(4.6g)。

[1322] [化379]

[1323] 

(1-201)

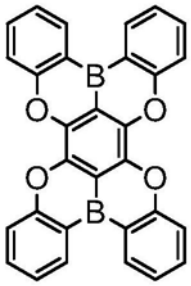
[1324] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1325] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝8.30(d,2H),7.72(d,2H),7.54-7.62(m,4H),7.50(t,1H),7.43(t,2H)。

[1326] 合成例(40)

[1327] 9,10,19,20-四氧杂-4b,14b-二硼杂二萘并[1,2,3-fg:1',2',3'-qr]并五苯的合成

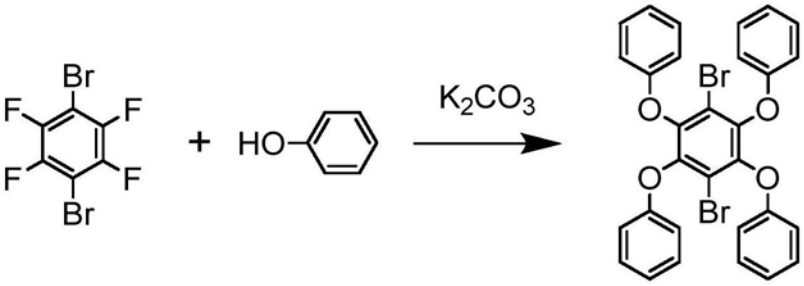
[1328] [化380]

[1329] 

(1-21)

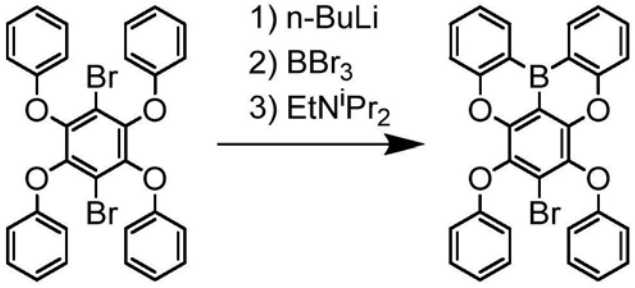
[1330] 在氮气环境下,且在140℃下将加入有1,4-二溴-2,3,5,6-四氟苯(6.24g)、苯酚(9.53g)、碳酸钾(14.0g)及NMP(20ml)的烧瓶加热搅拌18小时。将反应液冷却至室温为止,并添加饱和食盐水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯)来进行精制。将溶剂减压馏去,使用甲醇对粗精制物进行清洗,由此获得1,4-二溴-2,3,5,6-四苯氧基苯(9.64g)。

[1331] [化381]

[1332] 

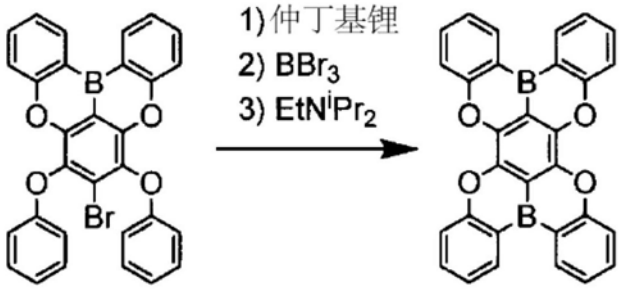
[1333] 在氮气环境下,且在0℃下向1,4-二溴-2,3,5,6-四苯氧基苯(0.604g)的叔丁基苯(3.0ml)溶液中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(0.610ml)。搅拌1小时后,升温至室温为止,并添加叔丁基苯(4.0ml)。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(0.105ml),然后搅拌30分钟。升温至0℃为止并搅拌30分钟后,升温至60℃为止并搅拌10小时。其后,冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(0.350ml),在回流温度下加热搅拌17小时。将反应液冷却至室温为止后,使用硅酸镁短程管柱进行过滤。将溶剂减压馏去后,利用己烷进行清洗,由此获得作为淡橙色固体的7-溴-6,8-二苯氧基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽(0.106g)。

[1334] [化382]

[1335] 

[1336] 在氮气环境下,且在-50℃下向7-溴-6,8-二苯氧基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽(0.103g)的叔丁基苯(2.5ml)溶液中添加1.1M的仲丁基锂己烷溶液(1.98ml)。搅拌30分钟后,升温至0℃为止并搅拌2小时。再次冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(0.220ml),升温至室温为止后搅拌30分钟。其后,添加N,N-二异丙基乙胺(65.9μl),在回流温度下加热搅拌11小时。将反应液冷却至室温为止,利用铺满硅藻土的玻璃过滤器来进行抽吸过滤,将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用己烷与氯仿进行清洗,由此获得作为橙色固体的由式(1-21)所表示的化合物(4.10mg)。

[1337] [化383]

[1338] 

(1-21)

[1339] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

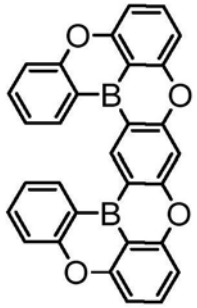
[1340] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm);8.80(dd,J=1.6,7.8Hz,4H),7.83(ddd,J=1.6,6.0,8.4Hz,4H),7.81(dd,J=2.0,8.4Hz,4H),7.46(ddd,J=2.0,6.0,7.8Hz,4H)。

[1341] LRMS(EI+)m/z 462(M^+)

[1342] 合成例(41)及合成例(42)

[1343] 19b,20b-二硼杂-5,9,11,15-四氧杂二萘并[3,2,1-de:1',2',3'-jk]并五苯的合成

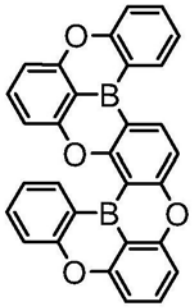
[1344] [化384]

[1345] 

(1-24)

[1346] 4b,13b-二硼杂-5,9,16,20-四氧杂二萘并[3,2,1-de:3',2',1'-pq]戊芬的合成

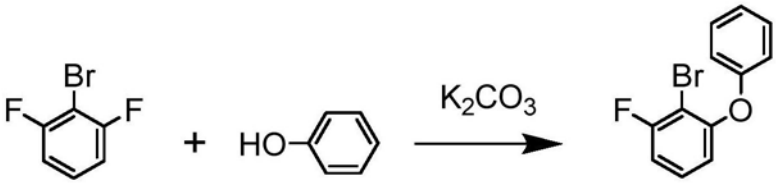
[1347] [化385]

[1348] 

(1-23)

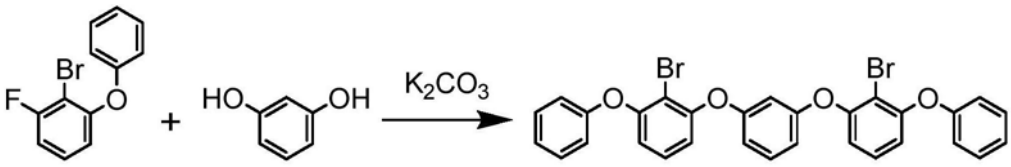
[1349] 在氮气环境下，且在室温下向苯酚(12.3g，0.130mol)、碳酸钾(18.0g，0.130mol)及N-甲基吡咯烷酮(NMP，250mL)中添加1-溴-2,6-二氟苯(25.2g，0.130mol)，并在120℃下加热搅拌160小时。其后，将NMP减压馏去后，添加甲苯。使用硅胶短程管柱进行过滤，并将溶剂减压馏去，由此获得作为淡红色的液体的2-溴-1-氟-3-苯氧基苯(26.4g，产率为76％)。

[1350] [化386]

[1351] 

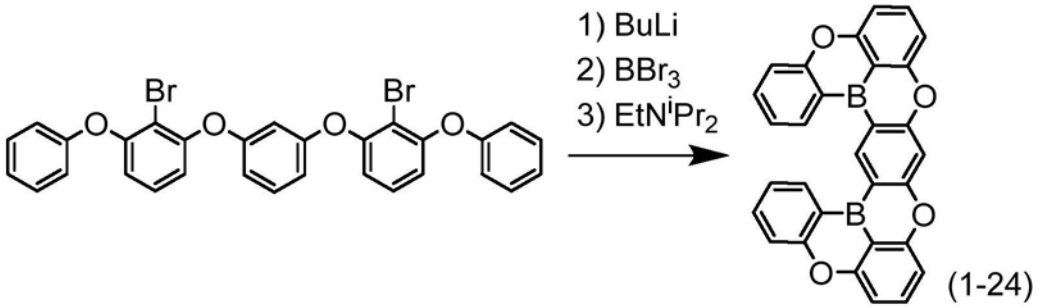
[1352] 在氮气环境下，且在室温下向间苯二酚(14.4g，14.4mmol)、碳酸钾(3.97g，28.7mmol)及NMP(57.4mL)中添加2-溴-1-氟-3-苯氧基苯(7.67g，28.7mmol)，在150℃下加热搅拌160小时后，在160℃下加热搅拌22小时。其后，将NMP减压馏去后，添加甲苯。使用硅酸镁短程管柱进行过滤，将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用甲苯进行再结晶，由此获得作为白色固体的1,3-双(2-溴-3-苯氧基苯氧基)苯(5.35g，产率为62％)。

[1353] [化387]

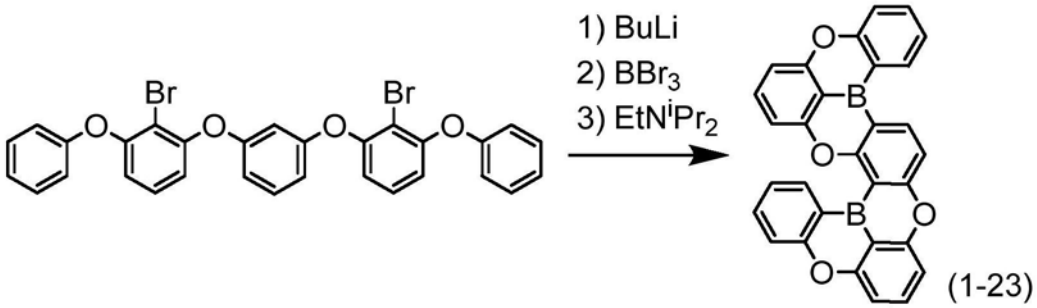
[1354] 

[1355] 在氮气环境下，且在-42℃下向1,3-双(2-溴-3-苯氧基苯氧基)苯(0.302g，0.50mmol)及叔丁基苯(5.0mL)中添加丁基锂的己烷溶液(0.688mL，1.64M，1.1mmol)后，在室温下搅拌22小时。在-42℃下添加三溴化硼(0.142mL，1.5mmol)，并在50℃下搅拌3小时。在70℃下搅拌17小时后，在减压下，且在0℃下将反应溶液的10％馏去。在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.348mL，2.0mmol)，在150℃下加热搅拌20小时后，使用硅酸镁短程管柱进行过滤，将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用二氯甲烷及乙腈进行清洗，由此获得白色固体。继而，使用乙酸乙酯进行再结晶，由此获得作为白色固体的由式(1-24)所表示的化合物(19.2mg，产率为8.3％)。进而，将滤液的溶剂减压馏去，由此以1:5的混合物的形态获得作为淡黄色的固体的由式(1-24)所表示的化合物与由式(1-23)所表示的化合物(30.8mg，产率为13％)。根据这些结果，而算出由式(1-24)所表示的化合物的产率为11％(24.3mg)，由式(1-23)所表示的化合物的产率为11％(25.7mg)。

[1356] [化388]



[1357]



[1358] 通过NMR测定来确认由式(1-24)所表示的化合物的结构。

[1359] ^1H NMR($CDCl_3$中的δppm):10.13(s,1H),8.92(dd,J=1.6,8.0Hz,2H),7.82(t,J=8.0Hz,2H),7.78(ddd,J=1.6,6.8,8.0Hz,2H),7.62(d,J=7.6Hz,4H),7.51-7.54(m,4H),6.98(s,1H)。

[1360] LRMS(EI+)m/z 462(M^+)

[1361] 通过NMR测定来确认由式(1-23)所表示的化合物的结构。

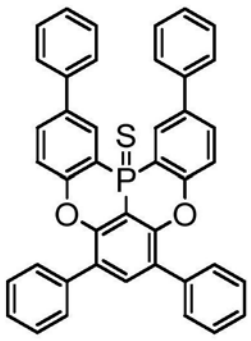
[1362] ^1H NMR(DMSO-D6中的δppm):8.92(d,J=8.8Hz,1H),8.77(dd,J=1.6,7.6Hz,1H),8.57(d,J=8.4Hz,1H),7.93(t,J=8.0Hz,1H),7.81(ddd,J=1.6,7.2,8.4Hz,1H),7.67(t,J=8.0Hz,1H),7.58-7.63(m,2H),7.47-7.50(m,3H),7.35(dd,J=1.6,8.4Hz,1H),7.31(t,J=8.0Hz,1H),7.28(d,J=8.4Hz,1H),7.19(t,J=8.0Hz,2H)。

[1363] LRMS(EI+)m/z 462(M^+)

[1364] 合成例(43)

[1365] 2,6,8,12-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1366] [化389]

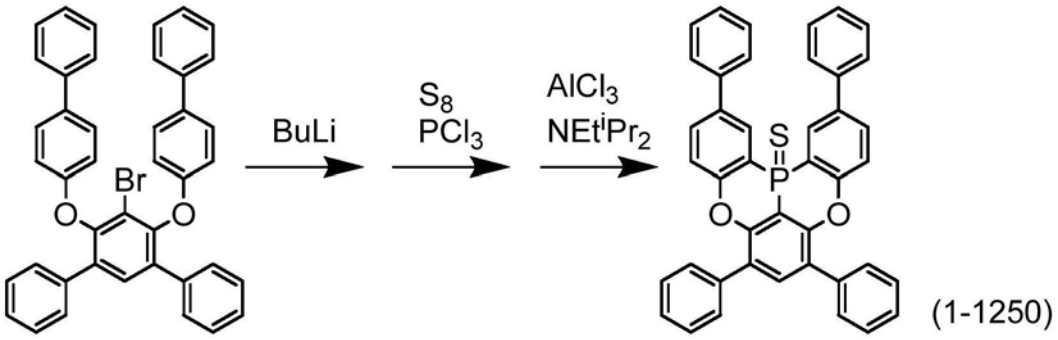
[1367] 

(1-1250)

[1368] 首先,在氮气环境下,且在0℃下向4',6'-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)-5'-溴-1,1':3',1"-联三苯(terphenyl)(12.9g,20.0mmol)及苯(36mL)中添加丁基锂的己烷溶液(12.2mL,1.64M,20.0mmol),并在室温下搅拌1小时。在0℃下添加三氯化磷(1.90mL,

22.0mmol)后在80℃下搅拌1小时。在减压下将溶剂馏去,添加硫(0.770g,24.0mmol)及邻二氯苯(60mL),并在80℃下搅拌1小时。在-70℃下添加三氯化铝(18.6g,0.140mol)并在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(8.20mL,48.0mmol),然后在100℃下搅拌16小时。冷却至室温为止后,将反应液添加至1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(31.4g,0.280mol)的二氯甲烷(300ml)溶液中。继而,使用铺满硅藻土的玻璃过滤器进行抽吸过滤,并在减压下将滤液的溶剂馏去。溶解于甲苯中,使用铺满硅胶的玻璃过滤器进行抽吸过滤后,将滤液的溶剂减压馏去。溶解于二氯甲烷中并添加水后,将二氯甲烷层分开并利用二氯甲烷对水层进行萃取。将溶剂减压馏去,使用己烷、甲醇、乙腈、乙酸乙酯对粗产物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1250)所表示的化合物(0.723g)。

[1369] [化390]

[1370] 

(1-1250)

[1371] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

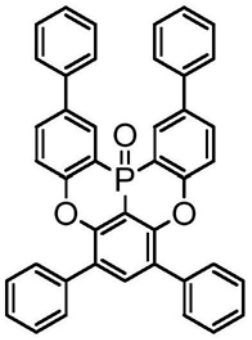
[1372] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm):7.33(dd,J_{HP}=6.2Hz,J=8.7Hz,2H),7.38-7.55(m,12H),7.68(d,J=7.2Hz,4H),7.63(d,J=7.3Hz,4H),7.71(s,1H),7.74(dd,J_{HP}=2.2Hz,J=8.7Hz,2H),8.41(dd,J_{HP}=13.4Hz,J=2.2Hz,2H)。

[1373] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm):103.2(d,J_{CP}=81.9Hz),119.9(d,J_{CP}=81.4Hz,2C),120.3(2C),126.9(2C),127.0(4C),127.3(d,J_{CP}=7.3Hz,2C),127.8(2C),128.0(2C),128.4(4C),129.1(4C),129.6(4C),131.7(2C),135.9,136.0(2C),138.6(d,J_{CP}=10.1Hz,2C),139.3(2C),151.8(2C),155.2(2C)。

[1374] 合成例(44)

[1375] 2,6,8,12-四苯基-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1376] [化391]

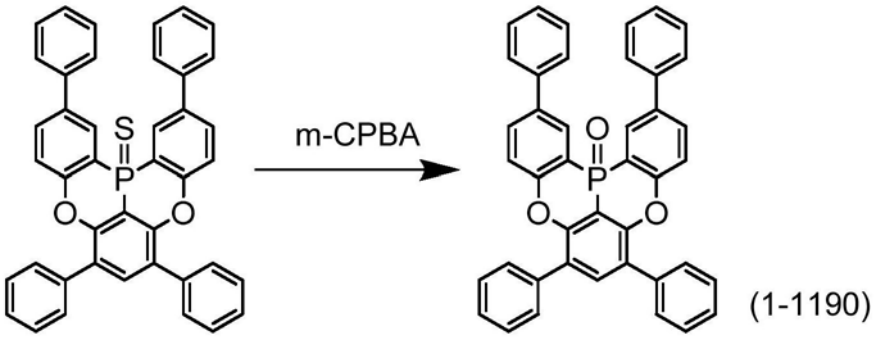
[1377] 

(1-1190)

[1378] 在0℃下,向由所述式(1-1250)所表示的化合物(0.633g,1.01mmol)及二氯甲烷(100mL)中添加间氯过苯甲酸(0.247g,77wt%,1.10mmol),并在室温下进行搅拌。6小时后,在0℃下添加间氯过苯甲酸(44.9mg,77wt%,0.200mmol)并在室温下进行搅拌。14小时后,

添加亚硫酸钠饱和溶液(10.0ml)并在室温下进行搅拌。通过过滤来去除不溶物,将二氯甲烷层分开后,利用二氯甲烷对水层进行萃取。使所获得的有机层合并来进行浓缩后,将二氯甲烷及乙酸乙酯用作展开溶剂,利用硅胶短程管柱来进行精制,并在减压下将滤液的溶剂馏去。使用甲醇对所获得的粗产物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1190)所表示的化合物(0.580g)。

[1379] [化392]

[1380] 

(1-1190)

[1381] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

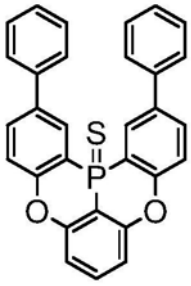
[1382] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm):7.37-7.56(m,14H),7.62(d,J=7.3Hz,4H),7.69(d,J=7.9Hz,4H),7.79(s,1H),7.80(dd,J=2.3,8.7Hz,2H),8.44(dd,J=2.3Hz,2H)。

[1383] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm):104.0(d,J_{CP}=97.3Hz),117.6(d,J_{CP}=116.6Hz,2C),120.4(2C),126.3(2C),127.0(4C),127.4(d,J_{CP}=4.8Hz,2C),127.7(2C),127.9(2C),128.4(4C),129.0(4C),129.6(4C),132.4(2C),136.0,136.7(2C),138.0(d,J_{CP}=10.6Hz,2C),139.3(2C),152.1(2C),156.7(2C)。

[1384] 合成例(45)

[1385] 2,12-二苯基-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1386] [化393]

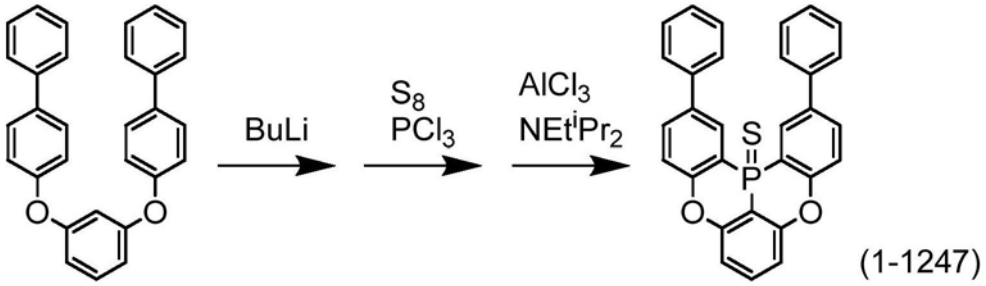
[1387] 

(1-1247)

[1388] 首先,在氮气环境下,且在0℃下向1,3-双([1,1'-联苯]-4-基氧基)苯(6.22g,15.0mmol)及苯(120mL)中添加丁基锂的己烷溶液(11.0mL,1.64M,18.0mmol),并在70℃下搅拌18小时。在0℃下添加三氯化磷(1.76mL,22.5mmol)后在80℃下搅拌2小时。在减压下将溶剂馏去后,添加硫(0.866g,27.0mmol)及邻二氯苯(60mL),并在80℃下搅拌1小时。在-95℃下添加三氯化铝(14.0g,105mmol)并在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(6.18mL,36.0mmol),然后在80℃下搅拌16小时。冷却至室温为止后,将反应混合液添加至1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(23.6g,210mmol)的二氯甲烷(300ml)溶液中。继而,使用铺满硅藻土的玻璃过滤器进行抽吸过滤,并利用硅胶短程管柱(展开液:二氯甲烷)来进行精制。将溶剂减压馏去并使用甲醇及甲苯对粗产物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1247)所表

示的化合物(1.31g)。

[1389] [化394]

[1390] 

(1-1247)

[1391] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

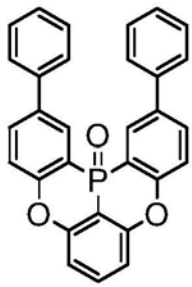
[1392] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm);7.17(dd,J_{HP}=4.1Hz,J=8.2Hz,2H),7.41(tt,J=1.4,7.3Hz,2H),7.46(dd,J_{HP}=2.3Hz,J=8.7Hz,2H),7.49(dd,J=7.3,8.0Hz,4H),7.57(t,J=8.2Hz 1H),7.63(d,J=8.0Hz,4H),7.78(dd,J=2.3,8.7Hz,2H),8.39(dd J=2.3Hz,J_{HP}=13.5Hz,2H)。

[1393] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm);102.4(d,J_{CP}=82.4Hz),112.9(d,J_{CP}=4.8Hz,2C),120.1(d,J_{CP}=92Hz,2C),120.3(d,J_{CP}=6.7Hz 2C),127.0(4C),127.5(d,J_{CP}=5.8Hz,2C),127.9(2C),129.1(4C),131.7(J_{CP}=1.9Hz,2C),133.3,138.5(J_{CP}=11.5Hz,2C),139.3(2C),155.1(J_{CP}=2.9Hz,2C),156.2(2C)。

[1394] 合成例(46)

[1395] 2,12-二苯基-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

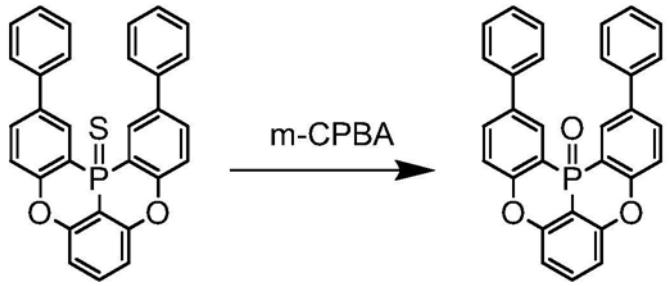
[1396] [化395]

[1397] 

(1-1187)

[1398] 在0℃下,向由式(1-1247)所表示的化合物(2.45g,5.17mmol)及二氯甲烷(500mL)中添加间氯过苯甲酸(1.16g,77wt%,5.16mmol),并在室温下进行搅拌。5小时后,在0℃下添加间氯过苯甲酸(0.350g,77wt%,1.56mmol)并在室温下进行搅拌。16小时后,添加亚硫酸钠饱和溶液(20.0ml)并在室温下进行搅拌。将二氯甲烷层分开后,利用二氯甲烷对水层进行萃取。使所获得的有机层合并来进行浓缩后,将二氯甲烷及二氯甲烷/乙酸乙酯=1(容积比)用作展开溶剂并利用硅胶短程管柱来进行精制。在减压下将所获得的滤液馏去,而获得作为白色固体的由式(1-1187)所表示的化合物(2.32g)。

[1399] [化396]

[1400] 

(1-1187)

[1401] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

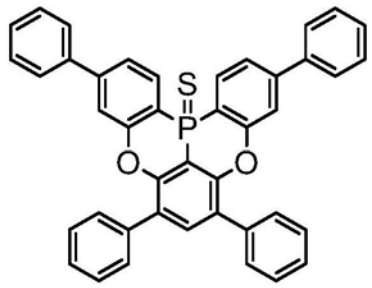
[1402] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm)；7.20(dd,J_{HP}＝4.1Hz,J＝8.5Hz,2H),7.41(tt,J＝1.4,7.4Hz,2H),7.48(d,J＝7.4Hz,2H),7.52(d,J＝8.7Hz,4H),7.62(dd,J＝1.4,7.5Hz,4H),7.64(t,J＝8.5Hz,1H),7.83(dd,J＝2.2,8.7Hz,2H),8.41(dd,J_{HP}＝12.4Hz,J＝2.2Hz,2H)。

[1403] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm)；103.6(d,J_{CP}＝97.8Hz),112.4(d,J_{CP}＝4.8Hz,2C),118.0(d,J_{CP}＝116.0Hz,2C),120.5(d,J_{CP}＝6.7Hz,2C),127.1(4C),127.5(d,J_{CP}＝5.8Hz,2C),128.0(2C),129.2(4C),132.6(2C),134.3,138.0(d,J_{CP}＝10.5Hz,2C),139.5(2C),156.8(2C),156.8(d,J_{CP}＝6.9Hz,2C)。

[1404] 合成例(47)

[1405] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

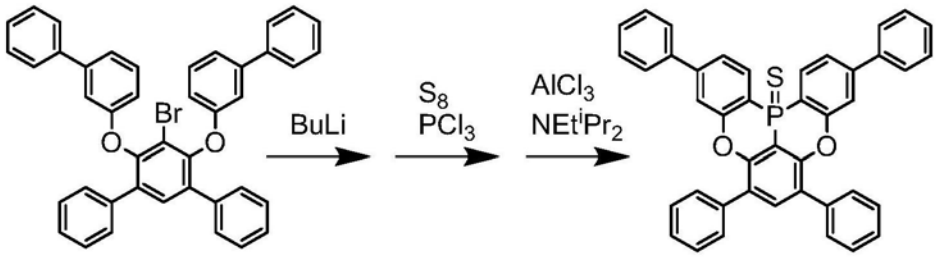
[1406] [化397]

[1407] 

(1-1251)

[1408] 首先,在氮气环境下,且在0℃下向4',6'-双([1,1'-联苯-3-基氧基])-5'-溴-1,1';3',1"-联三苯(12.9g,20.0mmol)及苯(70mL)中添加丁基锂的己烷溶液(12.2mL,1.64M,20.0mmol),并搅拌2小时。在0℃下添加三氯化磷(1.92mL,22.0mmol)并在80℃下搅拌1小时。在减压下将溶剂馏去,添加硫(0.769g,24.0mmol)及邻二氯苯(60mL),并在80℃下搅拌1小时。在-95℃下添加三氯化铝(18.7g,140mmol)并在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(8.20mL,48.0mmol),然后在100℃下搅拌16小时。冷却至室温为止后,将反应液添加至1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(31.4g,280mmol)的二氯甲烷(300ml)溶液中。继而,使用铺满硅藻土的玻璃过滤器进行抽吸过滤,在减压下对滤液进行浓缩后,使用甲苯进行稀释,然后通过过滤来去除不溶物。将滤液的溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:二氯甲烷)来进行精制。将溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯)来进行精制。将溶剂减压馏去并使用乙腈及己烷对粗产物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1251)所表示的化合物(1.22g)。

[1409] [化398]

[1410] 

(1-1251)

[1411] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

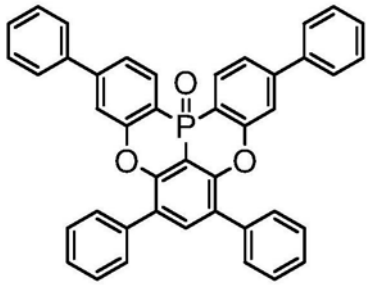
[1412] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm)；7.40-7.50(m,10H)，7.52(dd,J＝7.2Hz,7.6Hz,4H)，7.59(d,J＝7.2Hz,4H)，7.63(ddd,J_{HP}＝1.8Hz,J＝1.8Hz,8.0Hz,2H)，7.67-7.70(m,5H)，8.26(dd,J_{HP}＝12.8Hz,J＝8.0Hz,2H)。

[1413] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm)；103.5(d,J_{CP}＝80.5Hz)，117.9(d,J_{CP}＝93.9Hz,2C)，118.2(d,J_{CP}＝5.8Hz,2C)，124.2(d,J_{CP}＝11.5Hz,2C)，126.9(d,J_{CP}＝5.8Hz,2C)，127.3(4C)，127.7(2C)，128.4(4C)，128.6(2C)，129.0(4C)，129.3(d,J_{CP}＝5.8Hz,2C)，129.6(4C)，135.9,136.1(2C)，139.0(2C)，146.3(2C)，151.7(2C)，156.1(2C)。

[1414] 合成例(48)

[1415] 3,6,8,11-四苯基-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

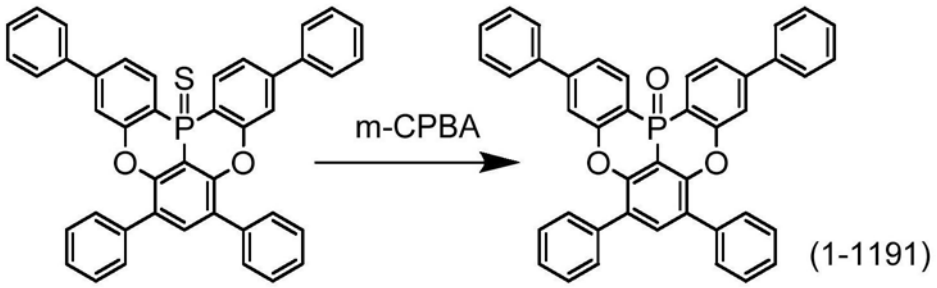
[1416] [化399]

[1417] 

(1-1191)

[1418] 在0℃下，向由所述式(1-1251)所表示的化合物(1.12g，1.79mmol)及二氯甲烷(150mL)中添加间氯过苯甲酸(0.404g，77wt％，1.79mmol)，并在室温下进行搅拌。5小时后，在0℃下添加间氯过苯甲酸(0.674g，77wt％，0.391mmol)并在室温下进行搅拌。16小时后，添加亚硫酸钠饱和溶液(10ml)及水(40ml)并在室温下进行搅拌。通过过滤来去除不溶物，将二氯甲烷层分开后，利用二氯甲烷对水层进行萃取。使所获得的有机层合并来进行浓缩后，将二氯甲烷及二氯甲烷/乙酸乙酯＝1(容积比)用作展开溶剂，利用硅胶短程管柱来进行精制，并在减压下将滤液的溶剂馏去。使用甲醇对所获得的粗产物进行清洗，由此获得作为白色固体的由式(1-1191)所表示的化合物(1.04g)。

[1419] [化400]

[1420] 

(1-1191)

[1421] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

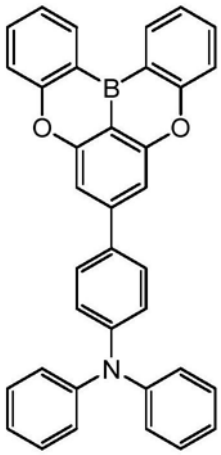
[1422] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm):7.40-7.50(m,10H),7.53(t,J=7.1Hz,4H),7.61(d,J=6.9Hz,4H),7.64(dt,J_{HP}=1.9Hz,J=1.9Hz,8.0Hz,2H),7.69(d,J=7.1Hz,4H),7.77(s,1H),8.32(dd,J_{HP}=11.7Hz,J=8.0Hz,2H)。

[1423] ^{13}C NMR($CDCl_3$中的δppm):104.3(d,J_{CP}=96.8Hz),115.9(d,J_{CP}=117.9Hz,2C),118.2(d,J_{CP}=5.8Hz,2C),123.5(d,J_{CP}=10.5Hz,2C),126.3(d,J_{CP}=4.8Hz,2C),127.3(4C),127.7(2C),128.5(4C),128.6(2C),129.0(4C),129.6(4C),129.7(d,J_{CP}=8.6Hz,2C),136.1,136.7(2C),139.0(2C),146.9(2C),152.2(2C),157.7(2C)。

[1424] 合成例(49)

[1425] 4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)-N,N-二苯基苯胺的合成

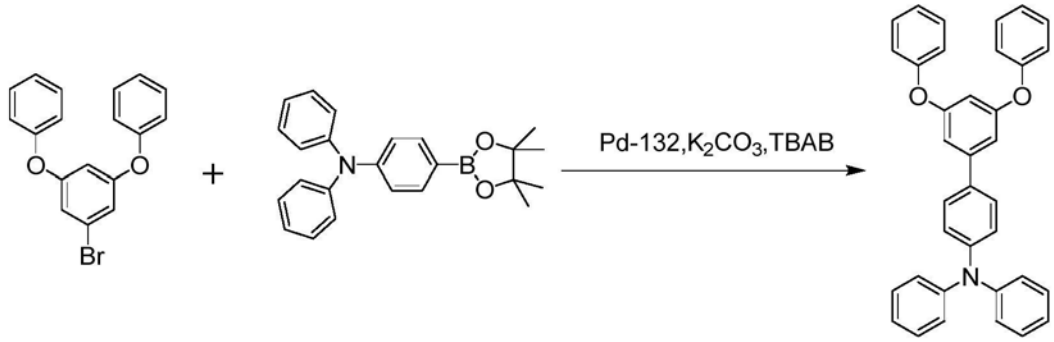
[1426] [化401]

[1427] 

(1-79)

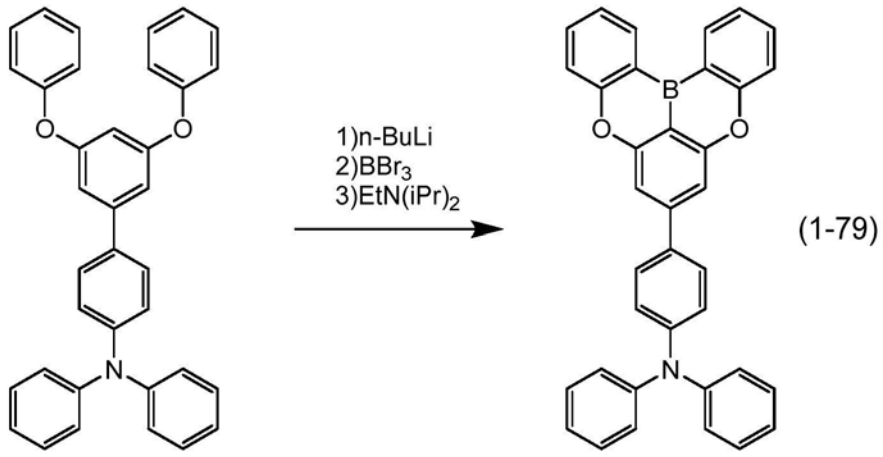
[1428] 在氮气环境下,将加入有((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(5.0g)、N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯胺(5.7g)、Pd-132(0.31g)、碳酸钾(4.1g)、溴化四丁基铵(TBAB)(0.24g)、甲苯(40ml)及水(5ml)的烧瓶加热至回流温度并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液,并将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中,并利用硅胶短程管柱来进行精制。进而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/2(容积比))来进行精制,由此获得3,5-二苯氧基-N,N-二苯基-[1,1'-联苯]-4-胺(7.2g)。

[1429] [化402]

[1430] 

[1431] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有3,5-二苯氧基-N,N-二苯基-[1,1'-联苯]-4-胺(7.2g)及二甲苯(72ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(9.8ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-30℃为止并添加三溴化硼(1.6ml),升温至室温为止后搅拌30分钟。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(5.0ml),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,添加水及甲苯来进行分液后,将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中,并利用硅胶短程管柱来进行精制。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,进而利用庚烷来进行再沉淀,由此获得由式(1-79)所表示的化合物(1.5g)。

[1432] [化403]

[1433] 

(1-79)

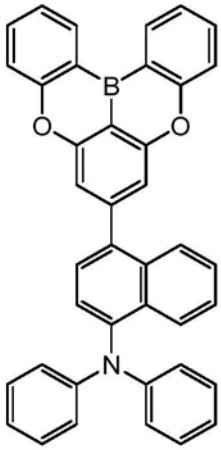
[1434] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1435] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.70(dd,2H),7.72(t,2H),7.66(d,2H),7.56(d,2H),7.46(s,2H),7.40(t,2H),7.30(t,4H),7.19(m,6H),7.08(t,2H)。

[1436] 合成例(50)

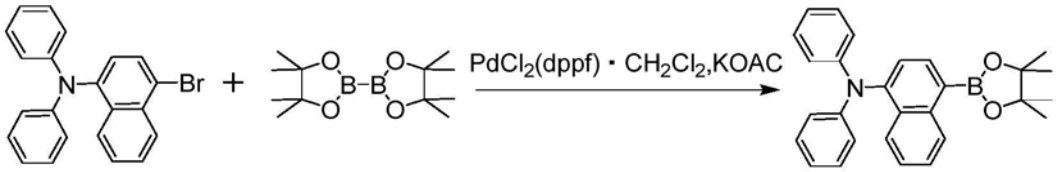
[1437] 4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-基)-N,N-二苯基萘-1-胺的合成

[1438] [化404]

[1439]  (1-2305)

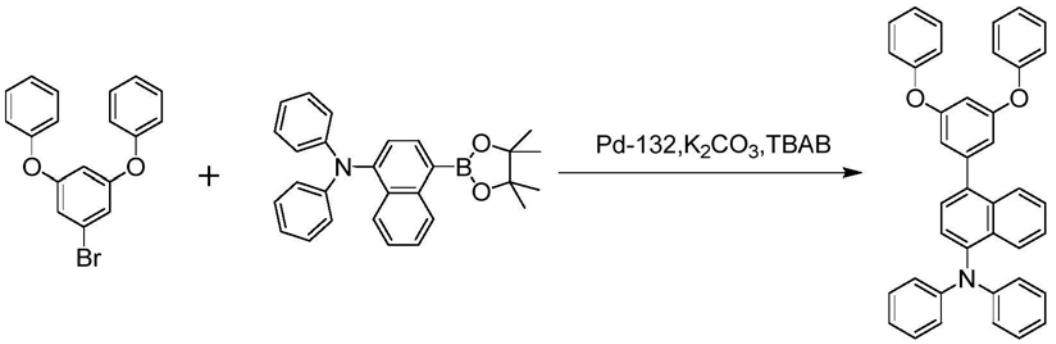
[1440] 在氮气环境下，将加入有4-溴-N,N-二苯基萘-1-胺(30.0g)、双(频哪醇合)二硼(24.4g)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯钯(II)($PdCl_2$(dppf)·CH_2Cl_2)(2.0g)、乙酸钾(23.6g)及环戊基甲醚(300ml)的烧瓶加热至回流温度并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液，并将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中，并利用活性碳短程管柱来进行精制。进而，利用庚烷来进行再沉淀，由此获得N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)萘-1-胺(33.0g)。

[1441] [化405]

[1442] 

[1443] 在氮气环境下，将加入有((5-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))二苯(5.0g)、N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)萘-1-胺(7.4g)、Pd-132(0.31g)、碳酸钾(4.1g)、溴化四丁基铵(TBAB)(0.24g)、甲苯(40ml)及水(5ml)的烧瓶加热至回流温度并搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液，并将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中，并利用硅胶短程管柱来进行精制。进而，利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷＝1/2(容积比))来进行精制，由此获得4-(3,5-二苯氧基)-N,N-二苯基萘-1-胺(7.7g)。

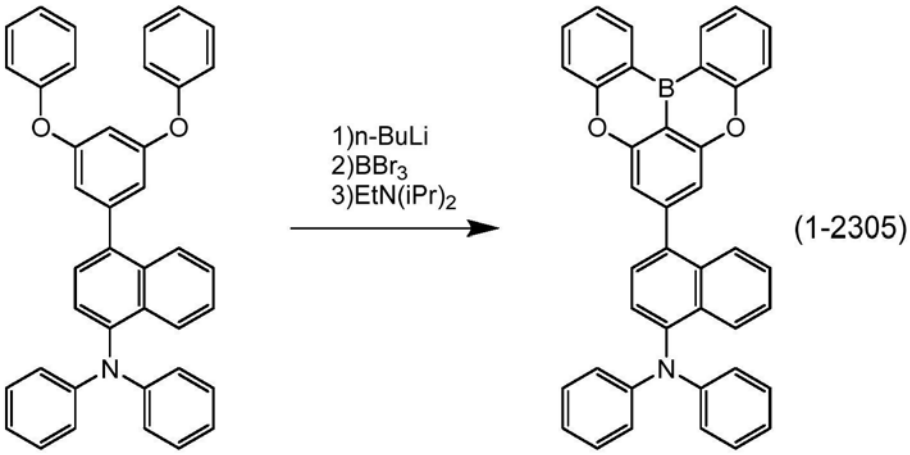
[1444] [化406]

[1445] 

[1446] 在氮气环境下，且在0℃下向加入有4-(3,5-二苯氧基)-N,N-二苯基萘-1-胺(7.0g)及二甲苯(105ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(8.7ml)。滴加结束后，升温至70℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-30℃为止并添

加三溴化硼(1.4ml),升温至室温为止后搅拌30分钟。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(5.3ml),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,添加水及甲苯来进行分液后,将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中,并利用硅胶短程管柱来进行精制。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,进而,依次利用甲醇溶液、庚烷来进行再沉淀,由此获得由式(1-2305)所表示的化合物(0.9g)。

[1447] [化407]

[1448] 

(1-2305)

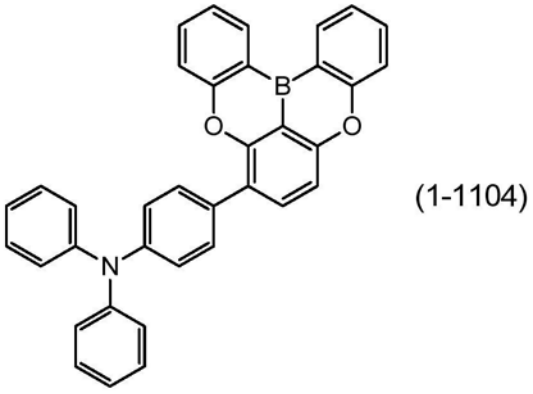
[1449] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1450] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.73(dd,2H),8.08(m,2H),7.73(t,2H),7.57(d,2H),7.54(d,1H),7.37-6.46(m,7H),7.24(m,4H),7.11(d,4H),6.97(t,2H)。

[1451] 合成例(51)

[1452] 4-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-6-基)-N,N-二苯基苯胺的合成

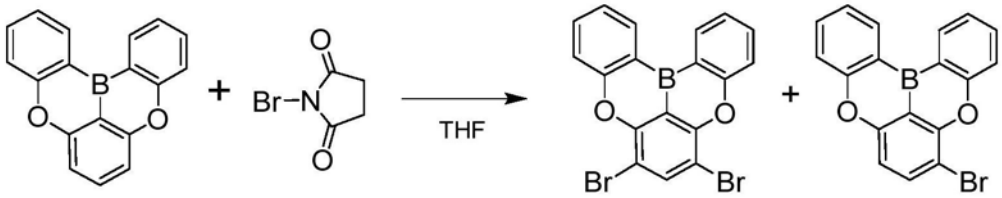
[1453] [化408]

[1454] 

(1-1104)

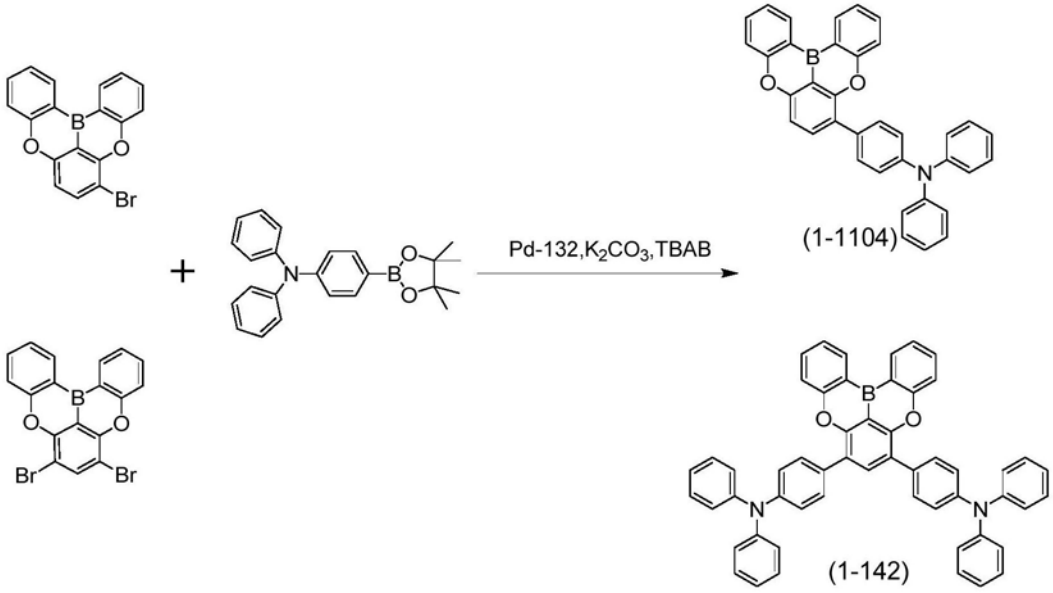
[1455] 在氮气环境下,且在室温下将加入有5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽(9.0g)、N-溴琥珀酰亚胺(6.5g)及THF(180ml)的烧瓶搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水来使盐分溶解,并通过抽吸过滤来提取目标物。进而,利用甲醇进行清洗,由此获得5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的溴体及二溴体的混合物(10.9g)。

[1456] [化409]

[1457] 

[1458] 在氮气环境下,将加入有5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽(2.0g)的溴体及二溴体的混合物、N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯胺(2.1g)、Pd-132(0.12g)、碳酸钾(1.6g)、溴化四丁基铵(TBAB)(0.09g)、甲苯(24ml)及水(4ml)的烧瓶加热至回流温度并搅拌5小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液,并将溶剂减压馏去。使所获得的固体溶解于甲苯中,并利用硅胶短程管柱来进行精制。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,进而自甲苯进行再结晶,由此获得由式(1-1104)所表示的化合物(0.9g)。

[1459] [化410]

[1460] 

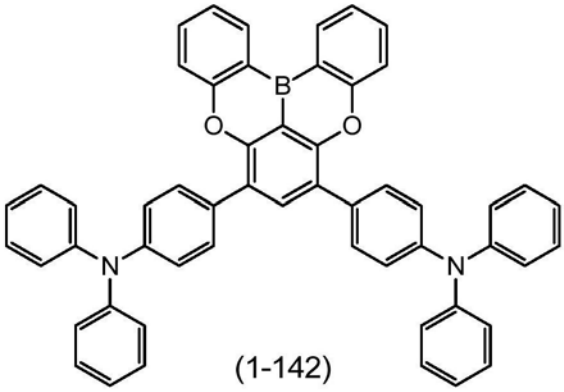
[1461] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1462] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.72(m,2H),7.91(d,1H),7.65-7.75(m,4H),7.57(d,1H),7.50(d,1H),7.39(m,2H),7.30(m,5H),7.22(m,6H),7.25(t,2H)。

[1463] 合成例(52)

[1464] 4,4'-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-6,8-二基)双(N,N-二苯基苯胺)的合成

[1465] [化411]

[1466] 

(1-142)

[1467] 在所述合成例(51)中,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,并分离取出相当于所述化合物的带(band),进而自甲苯进行再结晶,由此获得由式(1-142)所表示的化合物(0.2g)。

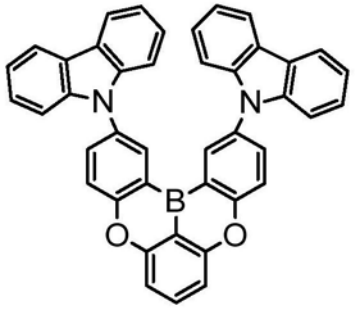
[1468] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1469] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.73(d,2H),8.01(s,1H),7.70(m,6H),7.52(d,2H),7.40(t,2H),7.19-7.35(m,20H),7.06(t,4H)。

[1470] 合成例(53)

[1471] 2,12-二(9H-咔唑基-9-基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

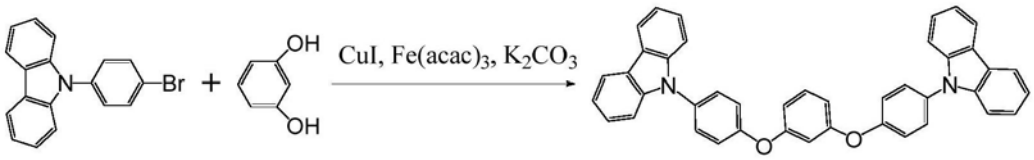
[1472] [化412]

[1473] 

(1-158)

[1474] 在氮气环境下,且在130℃下将加入有9-(4-溴苯基)-9H-咔唑(109.7g)、间苯二酚(15.0g)、碘化铜(2.6g)、Fe(acac)$_3$(57.7g)、碳酸钾(75.3g)、及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌56小时。将反应液冷却至室温为止,添加乙酸乙酯后,利用铺满硅藻土的桐山漏斗进行过滤,而将固体成分去除。向滤液中添加水来进行分液后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/10(容积比))来进行精制。进而,自甲苯/庚烷混合溶剂进行再结晶,由此获得1,3-双(4-(9H-咔唑-9-基)苯氧基)苯(15.0g)。

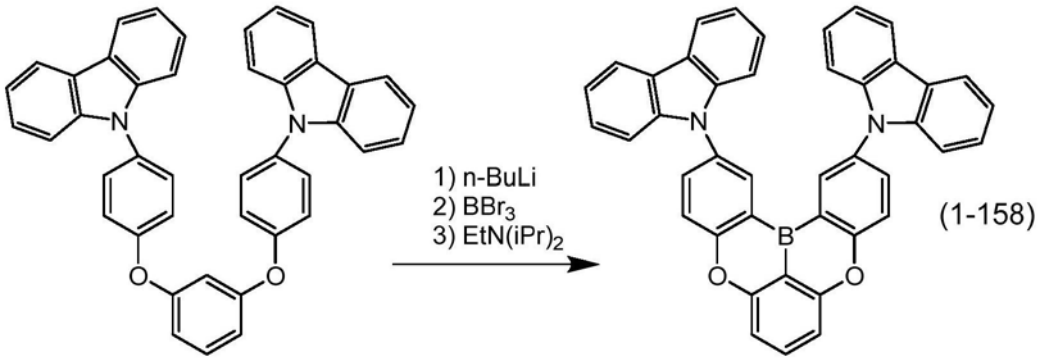
[1475] [化413]

[1476] 

[1477] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1,3-双(4-(9H-咔唑-9-基)苯氧基)苯(13.5g)及二甲苯(105ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂已烷溶液(16.0ml)。滴加结束后,升温至80℃为止并搅拌4小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-60℃为止并添加三溴化硼(2.6ml),升温至室温为止后搅拌30分钟。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙

基乙胺(7.9ml),在室温下搅拌至发热结束后,在120℃下加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,添加乙酸钾水溶液及庚烷来进行抽吸过滤。依次利用水、Solmix对所获得的固体进行清洗,然后自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-158)所表示的化合物(5.6g)。

[1478] [化414]

[1479] 

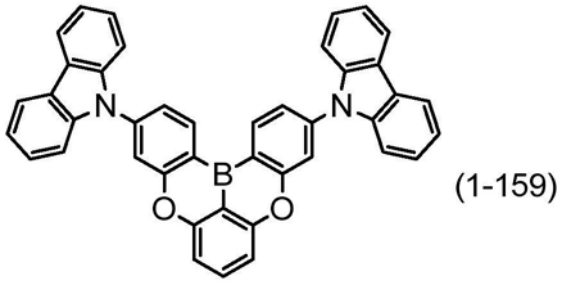
[1480] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1481] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.68(m,2H),8.06(m,4H),7.92(t,1H),7.89(dd,2H),7.80(d,2H),7.38(m,6H),7.20(m,8H)。

[1482] 合成例(54)

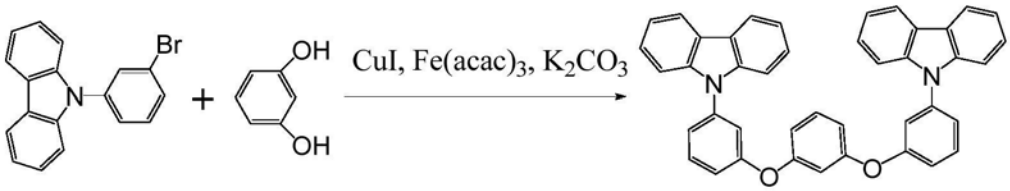
[1483] 3,11-二(9H-咔唑基-9-基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1484] [化415]

[1485] 

[1486] 在氮气环境下,且在130℃下将加入有9-(3-溴苯基)-9H-咔唑(131.7g)、间苯二酚(15.0g)、碘化铜(2.6g)、$Fe(acac)_3$(115.4g)、碳酸钾(75.3g)、及NMP(350ml)的烧瓶加热搅拌30小时。将反应液冷却至室温为止,添加水及乙酸乙酯后,利用铺满硅藻土的桐山漏斗进行过滤,而将固体成分去除。向滤液中添加水来进行分液后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/10(容积比))来进行精制,由此获得1,3-双(3-(9H-咔唑-9-基)苯氧基)苯(11.6g)。

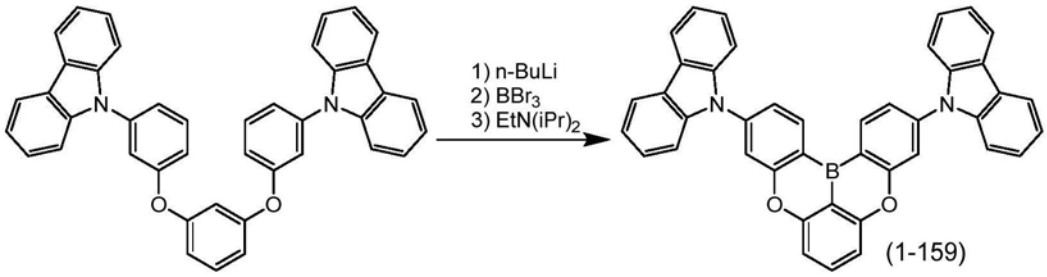
[1487] [化416]

[1488] 

[1489] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1,3-双(3-(9H-咔唑-9-基)苯氧基)苯(11.6g)及二甲苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(13.5ml)。滴加结束后,升温至80℃为止并搅拌4小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-60℃为止并添加三溴

化硼(2.2ml)，升温至室温为止后搅拌30分钟。其后，再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(6.8ml)，在室温下搅拌至发热结束后，在120℃下加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止，添加乙酸钾水溶液及庚烷来进行抽吸过滤。依次利用水、Solmix对所获得的固体进行清洗，然后自氯苯进行再结晶，由此获得由式(1-159)所表示的化合物(3.0g)。

[1490] [化417]

[1491] 

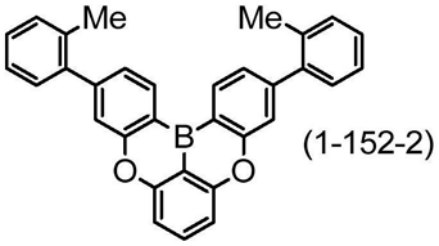
[1492] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1493] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.96(d,2H)，8.19(d,4H)，7.87(m,3H)，7.70(m,6H)，7.49(t,4H)，7.36(t,4H)，7.33(d,2H)。

[1494] 合成例(55)

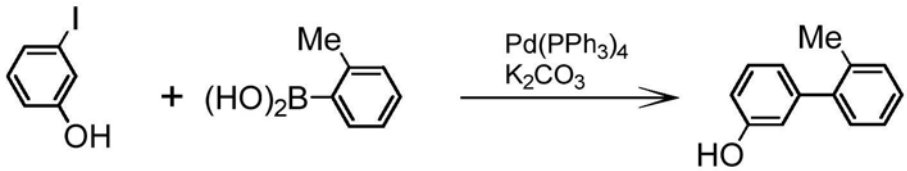
[1495] 3,11-二-邻甲苯基-(5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1496] [化418]

[1497] 

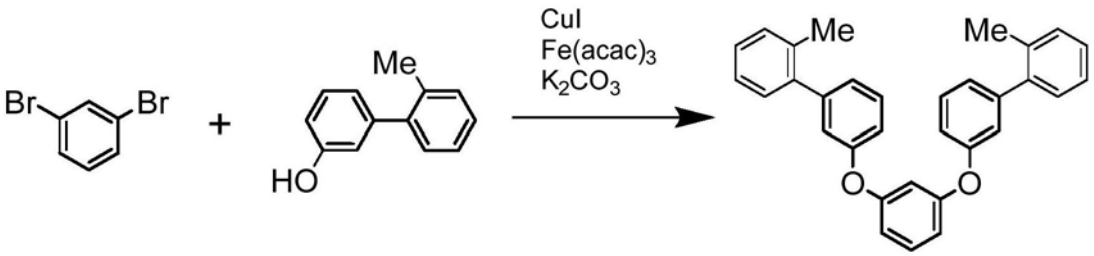
[1498] 在回流温度下，将加入有3-碘苯酚(25.0g)、邻甲苯基硼酸(18.5g)、$Pd(PPh_3)_4$(3.9g)、碳酸钾(47.1g)、甲苯(150ml)、叔丁醇(30ml)及水(10ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加甲苯来进行抽吸过滤，而将无机盐去除。向滤液中添加稀盐酸来进行分液后，利用活性碳短程管柱(展开液：甲苯)来进行精制。进而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/乙酸乙酯＝1/1(容积比))来进行精制，而获得2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-醇(14.8g)。

[1499] [化419]

[1500] 

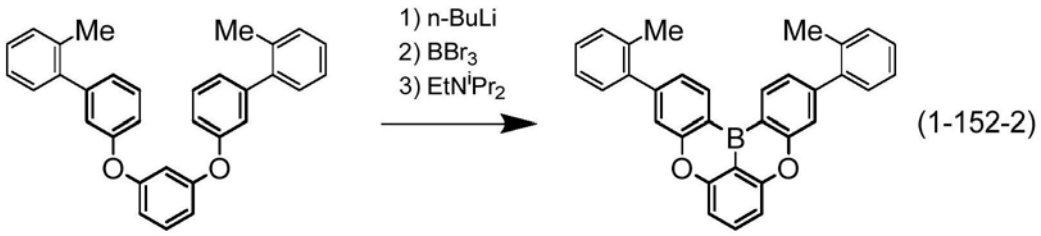
[1501] 在氮气环境下，向1,3-二溴苯(10.0g)、2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-醇(18.0g)及碳酸钾(23.4g)的NMP(30ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.4g)及乙酰丙酮铁(III)(1.5g)，升温至200℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/5(容积比))来进行精制，而获得1,3-双(2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基)氧基)苯(8.4g)。

[1502] [化420]

[1503] 

[1504] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1,3-双(2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基)氧基)苯(8.4g)及二甲苯(50ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(13.1ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(2.2ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(6.6ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至130℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、庚烷,并通过抽吸过滤来提取所产生的固体。利用庚烷对所获得的固体进行清洗,进而自甲苯进行再结晶,由此获得由式(1-152-2)所表示的化合物(1.0g)。

[1505] [化421]

[1506] 

(1-152-2)

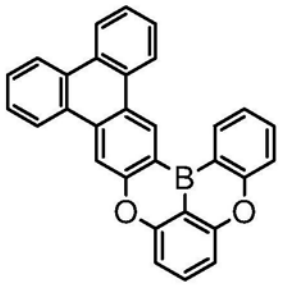
[1507] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1508] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.75(d,2H),7.81(t,1H),7.54(m,2H),7.28-7.40(m,8H),7.25(m,4H),2.39(s,6H)。

[1509] 合成例(56)

[1510] 5,9-二氧杂-19b-硼杂二苯并[a,c]萘并[1,2,3-hi]并四苯的合成

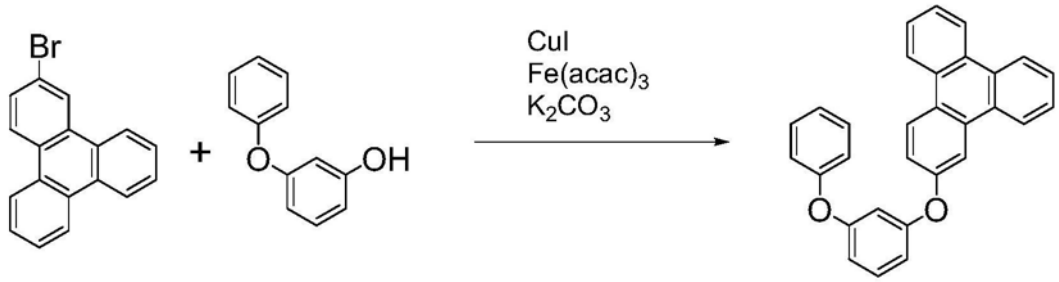
[1511] [化422]

[1512] 

(1-1006)

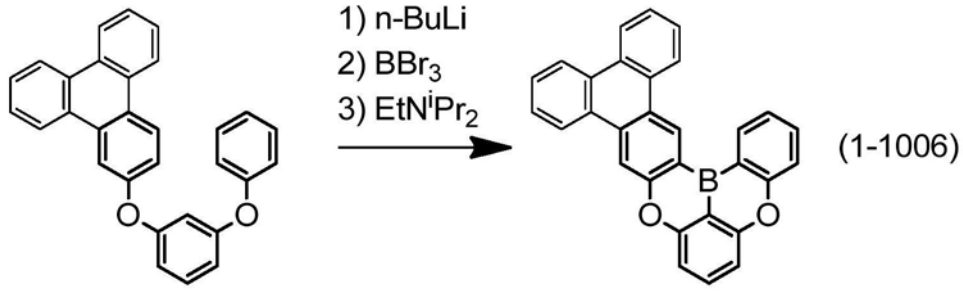
[1513] 在氮气环境下,向2-溴三亚苯(25.0g)、3-苯氧基苯酚(19.7g)及碳酸钾(45.0g)的NMP(150ml)溶液中添加碘化铜(I)(0.8g)及乙酰丙酮铁(III)(5.8g),并在180℃下加热搅拌6小时。将NMP减压馏去后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/5(容积比))来进行精制,而获得2-(3-苯氧基苯氧基)三亚苯(23.3g)。

[1514] [化423]

[1515] 

[1516] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有2-(3-苯氧基苯氧基)三亚苯(23.3g)及二甲苯(200ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(38.8ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌3小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(11.6ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(19.3ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至130℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止,添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液,并通过抽吸过滤来提取所产生的固体。自所获得的固体的邻二氯苯溶液进行再结晶,由此获得由式(1-1006)所表示的化合物(4.8g)。

[1517] [化424]

[1518] 

(1-1006)

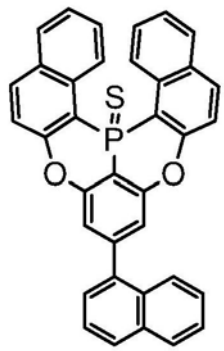
[1519] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1520] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=10.00(s,1H),8.97(d,1H),8.86(d,1H),8.75(d,1H),8.72(s,1H),8.67(m,2H),7.86(t,1H),7.67-7.83(m,5H),7.63(d,1H),7.56(t,1H),7.31(d,1H),7.28(d,1H)。

[1521] 合成例(57)

[1522] 9-(萘-1-基)-7,11-二氧杂-17c-硫代磷杂菲并[2,3,4-no]四芬的合成

[1523] [化425]

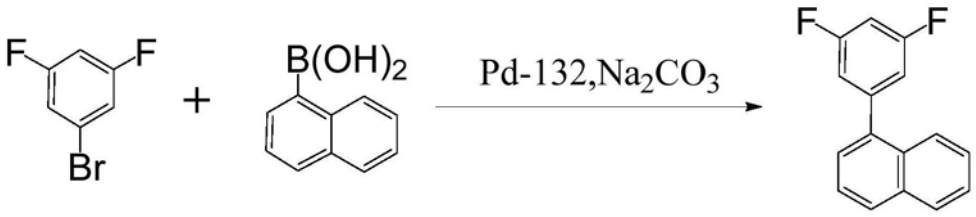
[1524] 

(1-4114)

[1525] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有1-溴-3,5-二氟苯(25.0g)、1-萘硼酸(24.0g)、Pd-132(1.8g)、碳酸钾(41.2g)、甲苯(200ml)、乙醇(50ml)及水(50ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。进而,利用硅胶管柱色

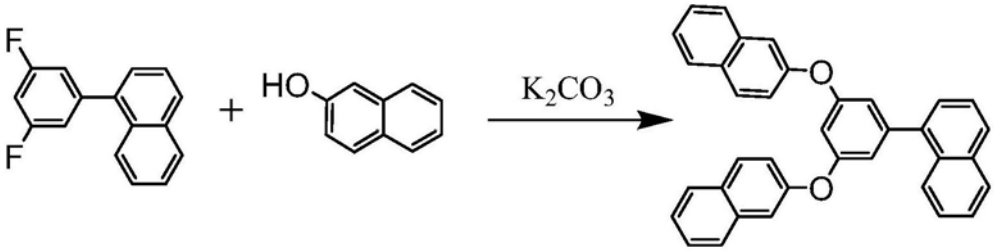
谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,而获得1-(3,5-二氟苯基)萘(32.0g)。

[1526] [化426]

[1527] 

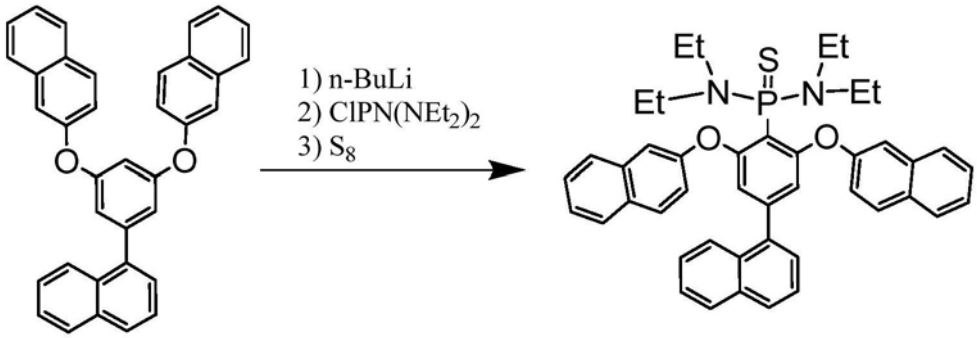
[1528] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有1-(3,5-二氟苯基)萘(13.0g)、2-萘酚(25.0g)、碳酸钠(39.9g)及NMP(100ml)的烧瓶加热搅拌14小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水、甲苯、乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/1(容积比))来进行精制,进而利用庚烷/甲苯混合溶剂来进行再沉淀,由此获得2,2'-((5-(萘-1-基)-1,3-亚苯基)双(氧基))二萘(20.0g)。

[1529] [化427]

[1530] 

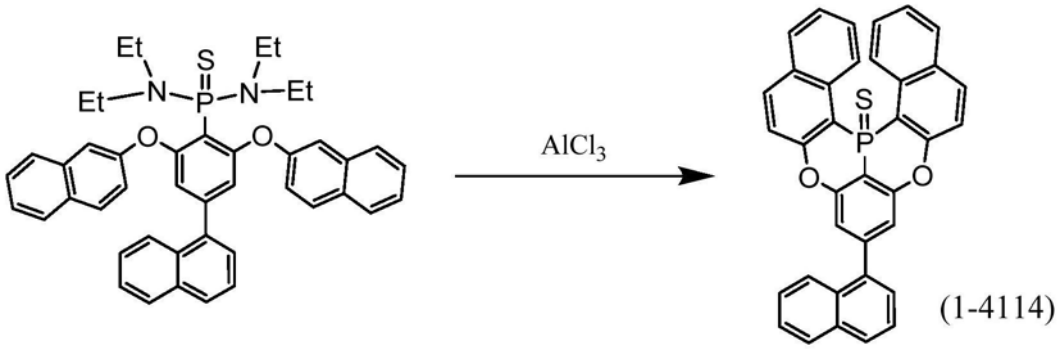
[1531] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有2,2'-((5-(萘-1-基)-1,3-亚苯基)双(氧基))二萘(7.7g)及甲苯(120ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(9.9ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时。暂时冷却至-50℃为止并添加双(二乙基氨基)氯膦(5.0ml),升温至100℃为止并搅拌0.5小时。其后,再次冷却至-20℃为止并添加硫(1.0g),在室温下搅拌一夜。向反应液中添加水,并利用甲苯/乙酸乙酯混合溶液进行萃取。将溶剂减压馏去后,利用经加热的庚烷进行清洗,由此获得(4-(萘-1-基)-2,6-双(萘-2-基氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(6.8g)。

[1532] [化428]

[1533] 

[1534] 在氮气环境下,且在155℃下将加入有(4-(萘-1-基)-2,6-双(萘-2-基氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(5.8g)、氯化铝(3.3g)及邻二氯苯(120ml)的烧瓶加热搅拌10小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯)来进行精制,由此获得由式(1-4114)所表示的化合物(1.0g)。

[1535] [化429]

[1536] 

(1-4114)

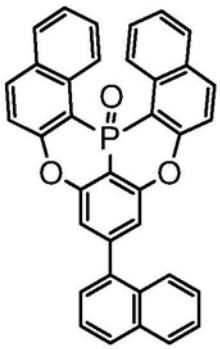
[1537] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1538] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=9.10(br,1H),7.80-8.20(m,20H)。

[1539] 合成例(58)

[1540] 9-(萘-1-基)-7,11-二氧杂-17c-氧代磷杂菲并[2,3,4-no]四芬的合成

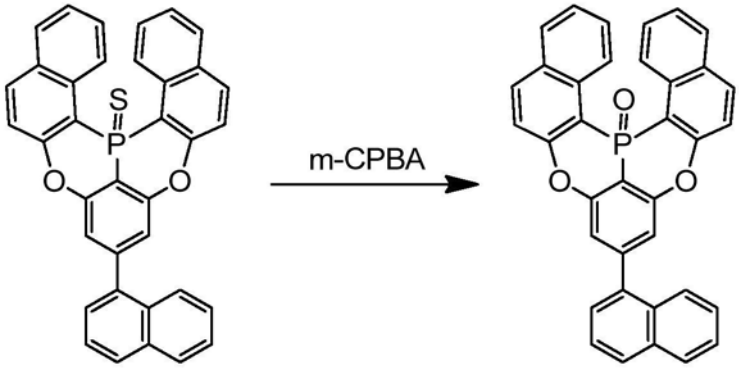
[1541] [化430]

[1542] 

(1-3654)

[1543] 在0℃下,向合成例(57)中所获得的9-(萘-1-基)-7,11-二氧杂-17c-硫代磷杂菲并[2,3,4-no]四芬(1.0g)的二氯甲烷(80mL)溶液中添加间氯过苯甲酸(m-CPBA)(0.8g)后,在室温下搅拌1小时。添加饱和亚硫酸钠水溶液并在室温下进行搅拌后,利用甲苯/乙酸乙酯混合溶液来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯=4/1(容积比))来进行精制,并将含有目标物的馏分的溶剂减压馏去,由此进行再沉淀,而获得由式(1-3654)所表示的化合物(0.5g)。

[1544] [化431]

[1545] 

(1-4114) (1-3654)

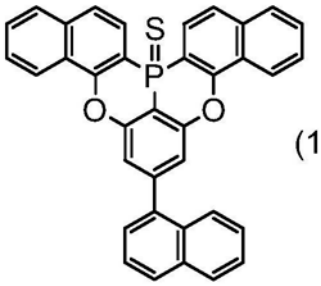
[1546] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1547] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.19(br,1H),8.14(br,1H),7.92-8.00(m,4H),7.89(br,1H),7.78(br,1H),7.30-7.76(m,12H),7.05(br,1H)。

[1548] 合成例(59)

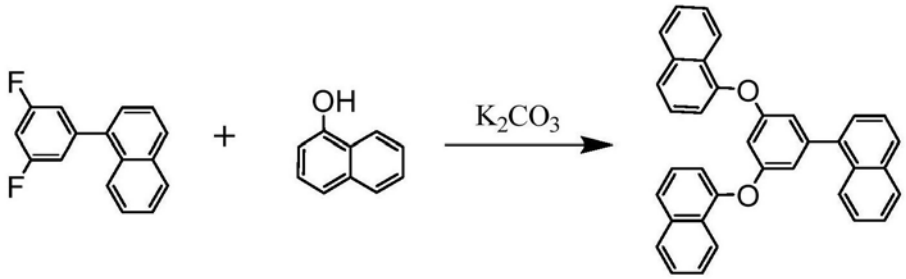
[1549] 7-(萘-1-基)-5,9-二氧杂-15b-硫代磷杂菲并[1,2,3-ij]四芬的合成

[1550] [化432]

[1551]  (1-4150)

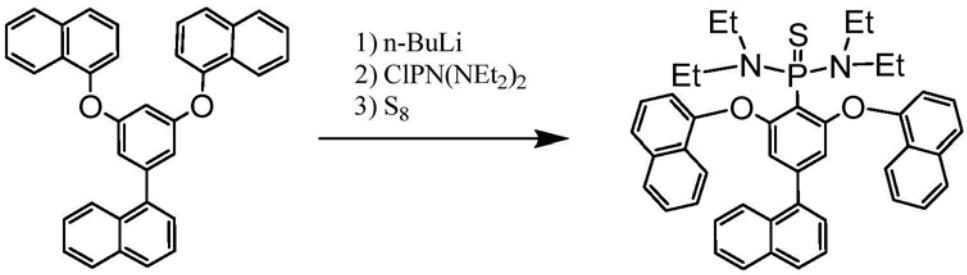
[1552] 在氮气环境下,且在200℃下将加入有1-(3,5-二氟苯基)萘(13.9g)、1-萘酚(25.0g)、碳酸钾(39.9g)及NMP(100ml)的烧瓶加热搅拌24小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/4(容积比))来进行精制,进而自庚烷/甲苯混合溶液进行再结晶,由此获得1,1'-((5-(萘-1-基)-1,3-亚苯基)双(氧基))二萘(15.0g)。

[1553] [化433]

[1554] 

[1555] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有1,1'-((5-(萘-1-基)-1,3-亚苯基)双(氧基))二萘(7.7g)及甲苯(120ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(9.9ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌4小时。暂时冷却至-50℃为止并添加双(二乙基氨基)氯膦(5.0ml),升温至室温为止并搅拌2小时。其后,再次冷却至-20℃为止并添加硫(1.0g),在室温下搅拌一夜。向反应液中添加水,并利用甲苯进行萃取。继而,利用硅胶短程管柱(甲苯)来进行精制,由此获得(4-(萘-1-基)-2,6-双(萘-1-基氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(5.4g)。

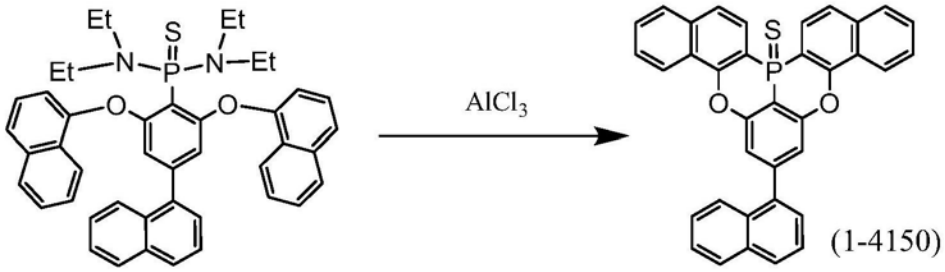
[1556] [化434]

[1557] 

[1558] 在氮气环境下,且在130℃下将加入有(4-(萘-1-基)-2,6-双(萘-1-基氧基)-1-

(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(5.4g)、氯化铝(3.4g)及邻二氯苯(120ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=3/1(容积比))来进行精制,由此获得由式(1-4150)所表示的化合物(1.0g)。

[1559] [化435]

[1560] 

(1-4150)

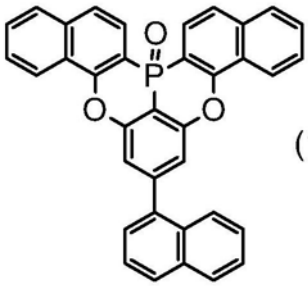
[1561] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1562] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.60(d,2H),8.25(m,2H),8.03(br,1H),7.85-7.99(m,6H),7.66(m,4H),7.50-7.62(m,6H)。

[1563] 合成例(60)

[1564] 7-(萘-1-基)-5,9-二氧杂-15b-氧代磷杂菲并[1,2,3-ij]四芬的合成

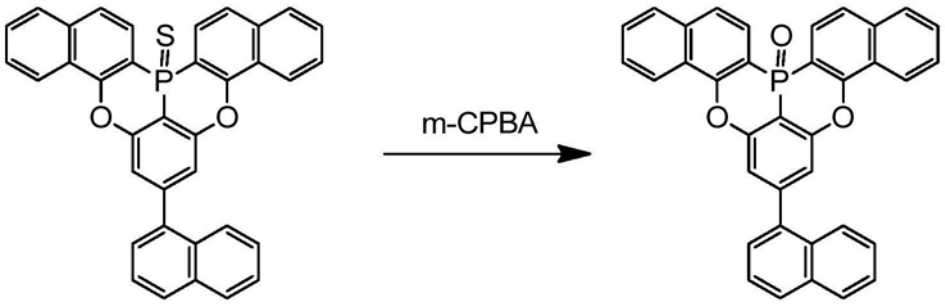
[1565] [化436]

[1566] 

(1-3690)

[1567] 在0℃下,向合成例(59)中所获得的7-(萘-1-基)-5,9-二氧杂-15b-硫代磷杂菲并[1,2,3-ij]四芬(1.0g)的二氯甲烷(80mL)溶液中添加间氯过苯甲酸(m-CPBA)(1.0g)后,在室温下搅拌1小时。添加饱和亚硫酸钠水溶液并在室温下进行搅拌后,利用甲苯/乙酸乙酯混合溶液来进行分液。将溶剂减压馏去后,自氯苯进行再结晶,由此获得由式(1-3690)所表示的化合物(0.5g)。

[1568] [化437]

[1569] 

(1-4150) (1-3690)

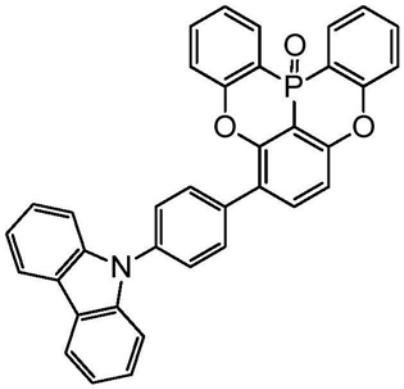
[1570] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1571] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.64(d,2H),8.28(t,2H),7.85-8.05(m,7H),7.68(m,4H),7.48-7.62(m,6H)。

[1572] 合成例(61)

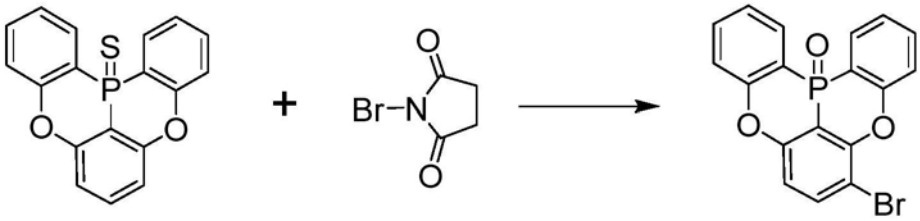
[1573] 9-(4-(5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽-8-基)苯基)-9H-咔唑的合成

[1574] [化438]

[1575]  (1-3588)

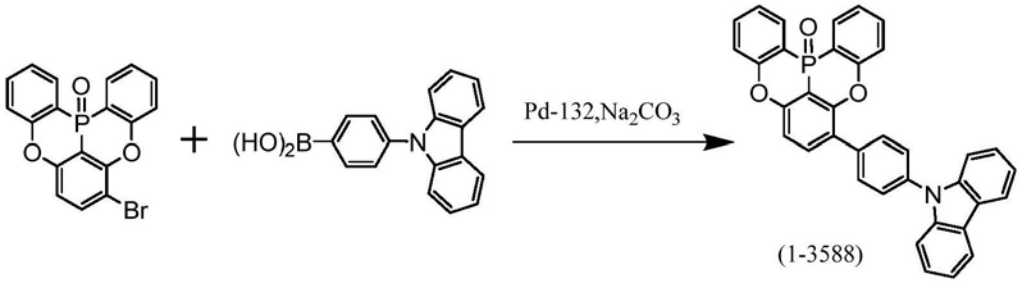
[1576] 在氮气环境下,且在室温下将加入有5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(3.5g)、N-溴琥珀酰亚胺(7.7g)及DMF(60ml)的烧瓶搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水来使盐分溶解,并通过抽吸过滤来提取目标物。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯=3/1(容积比))来进行精制,由此获得8-溴-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(2.9g)。

[1577] [化439]

[1578] 

[1579] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有8-溴-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(1.6g)、(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸(1.3g)、Pd-132(0.03g)、碳酸钠(1.1g)、甲苯(40ml)、乙醇(10ml)及水(10ml)的烧瓶加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯=2/1(容积比))来进行精制。将含有目标物的馏分的溶剂减压馏去,由此进行再沉淀,而获得由式(1-3588)所表示的化合物(1.2g)。

[1580] [化440]

[1581] 

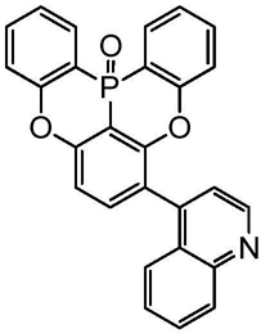
[1582] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1583] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.21-8.30(m,2H),8.18(d,2H),7.87(d,2H),7.80(d,1H),7.73(d,2H),7.67(t,1H),7.63(d,1H),7.56(d,2H),7.29-7.50(m,9H)。

[1584] 合成例(62)

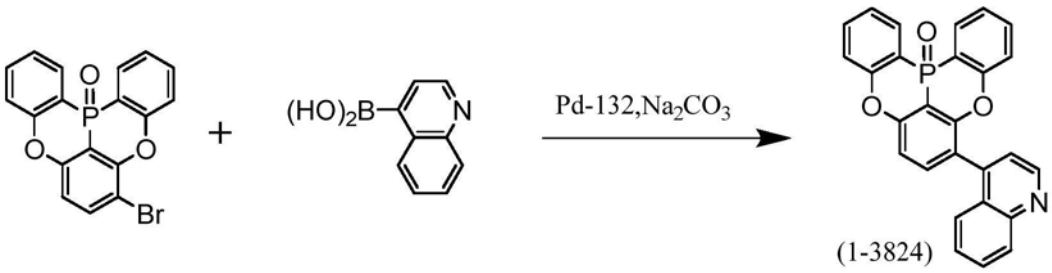
[1585] 4-(5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽-8-基)喹啉的合成

[1586] [化441]

[1587]  (1-3824)

[1588] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有8-溴-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(1.5g)、4-喹啉硼酸(0.8g)、Pd-132(0.03g)、碳酸钠(1.0g)、甲苯(40ml)、乙醇(10ml)及水(10ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用活性氧化铝管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯混合溶剂)来进行精制。此时,参考《有机化学实验入门(1)-物质处理法与分离精制法-》化学同人股份有限公司出版、第94页中所记载的方法,缓慢地增加展开液中的乙酸乙酯的比率来使目标物溶出。将含有目标物的馏分的溶剂减压馏去,由此进行再沉淀,而获得由式(1-3824)所表示的化合物(0.8g)。

[1589] [化442]

[1590] 

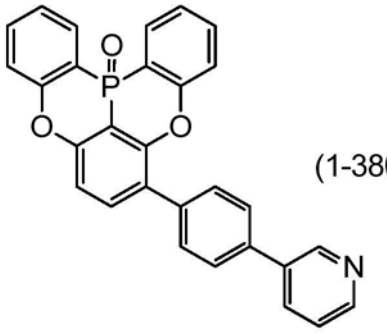
[1591] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1592] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=9.00-9.10(m,1H),8.19-8.32(m,4H),7.26-7.95(m,10H),6.68-6.98(m,1H)。

[1593] 合成例(63)

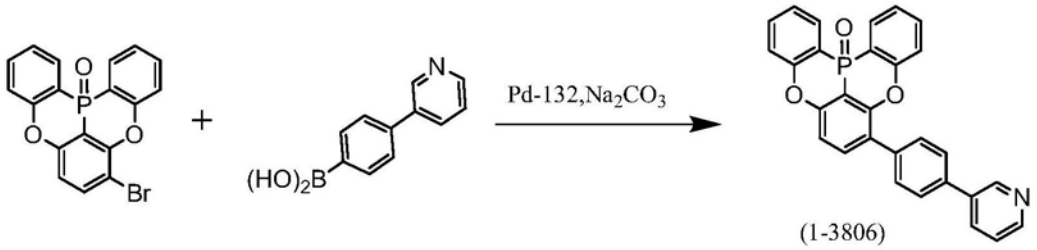
[1594] 3-(4-(5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽-8-基)苯基)吡啶的合成

[1595] [化443]

[1596]  (1-3806)

[1597] 在氮气环境下，且在回流温度下将加入有8-溴-5,9-二氧杂-13b-氧代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽(1.7g)、(4-(吡啶-3-基)苯基)硼酸(1.0g)、Pd-132(0.03g)、碳酸钠(1.2g)、甲苯(40ml)、乙醇(10ml)及水(10ml)的烧瓶加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用活性氧化铝管柱色谱法(展开液：甲苯/乙酸乙酯混合溶剂)来进行精制。此时，缓慢地增加展开液中的乙酸乙酯的比率来使目标物溶出。将含有目标物的馏分的溶剂减压馏去，由此进行再沉淀，而获得由式(1-3806)所表示的化合物(1.4g)。

[1598] [化444]

[1599] 

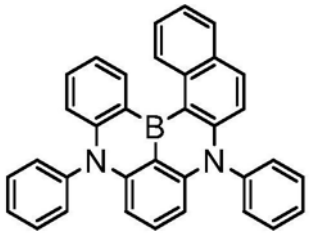
[1600] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1601] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.96(m,1H)，8.64(m,1H)，8.18-8.29(m,2H)，7.98(m,1H)，7.71-7.78(m,5H)，7.66(t,1H)，7.58(t,1H)，7.37-7.49(m,4H)，7.26-7.37(m,2H)。

[1602] 合成例(64)及合成例(65)

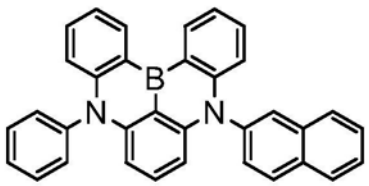
[1603] 3,7-二苯基-3,7-二氢-3,7-二氮杂-11b-硼杂萘并[3,2,1-no]四芬的合成

[1604] [化445]

[1605]  (1-2657)

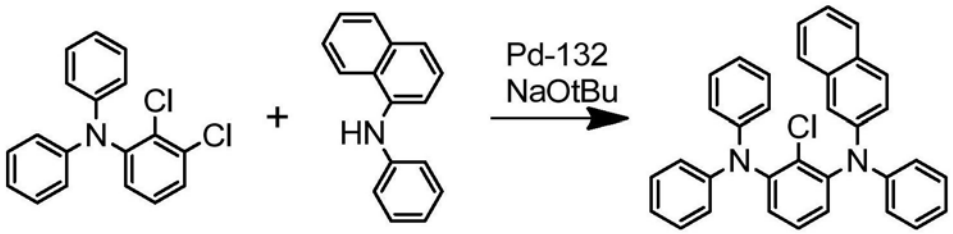
[1606] 9-(萘-2-基)-5-苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1607] [化446]

[1608]  (1-2699)

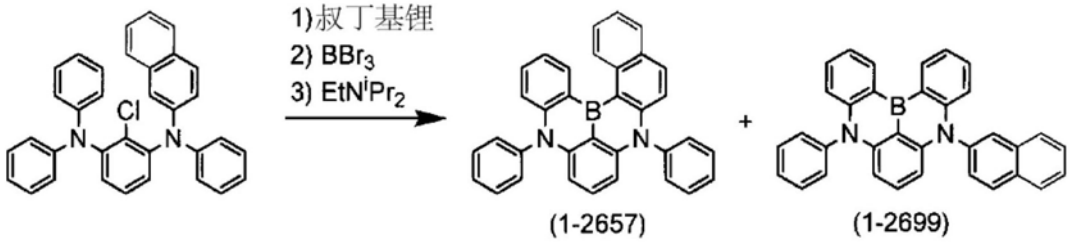
[1609] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(15.0g)、N-苯基萘-1-胺(10.0g)、Pd-132(0.3g)、NaOtBu(6.9g)及二甲苯(100ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶短程管柱(展开液：甲苯/庚烷＝1/1(容积比))来进行精制，进而利用庚烷溶剂进行再沉淀，由此获得2-氯-N^1-(萘-2-基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(18.0g)。

[1610] [化447]

[1611] 

[1612] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有2-氯-N^1-(萘-2-基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(18.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(45.3ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌2小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(6.8ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(12.5ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝3/7)来进行精制。进而利用经加热的庚烷进行清洗后，进而自甲苯/乙酸乙酯混合溶液进行再沉淀，由此获得由式(1-2657)所表示的化合物(3.2g)。另外，利用活性碳管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝1/1)来对所述再沉淀的滤液进行精制后，利用庚烷/乙酸乙酯混合溶剂进行再沉淀，由此获得由式(1-2699)所表示的化合物(0.1g)。

[1613] [化448]

[1614] 

[1615] 通过NMR测定来确认所获得的化合物(1-2657)的结构。

[1616] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.94(m,1H),8.50(d,1H),7.80(m,1H),7.77(d,1H),7.70(m,4H),7.61(m,2H),7.46(m,2H),7.35-7.44(m,5H),7.25(m,1H),7.03(t,1H),6.95(d,1H),6.77(d,1H),6.23(d,1H),6.18(d,1H)。

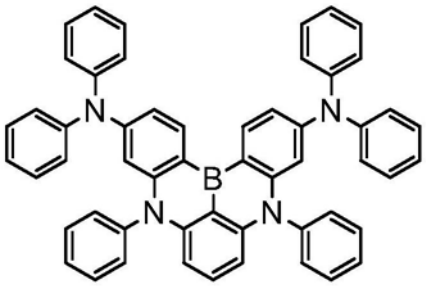
[1617] 通过NMR测定来确认所获得的化合物(1-2699)的结构。

[1618] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.97(m,2H),8.18(d,1H),8.03(d,1H),7.92(m,2H),7.70(t,2H),7.56-66(m,3H),7.36-48(m,5H),7.20-7.32(m,3H),6.78(t,2H),6.15(m,2H)。

[1619] 合成例(66)

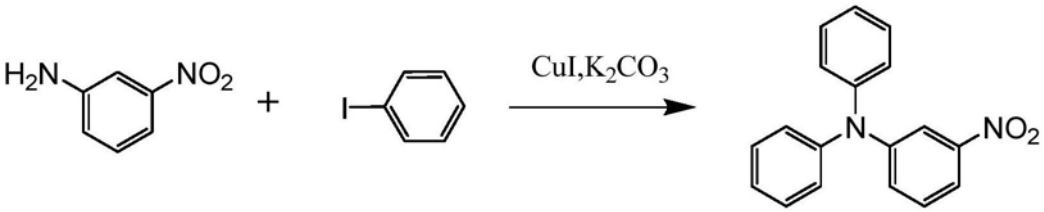
[1620] N^3,N^3,N^{11},N^{11},5,9-六苯基-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3,11-二胺的合成

[1621] [化449]

[1622]  (1-2680)

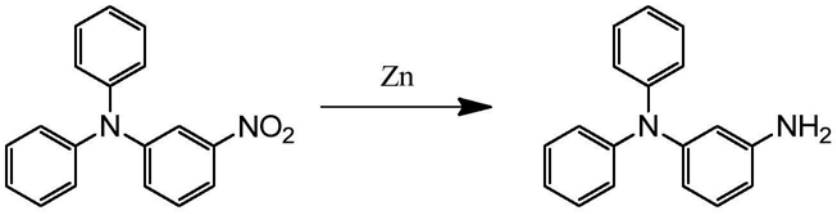
[1623] 在氮气环境下,且在回流温度下将加入有3-硝基苯胺(25.0g)、碘苯(81.0g)、碘化铜(3.5g)、碳酸钾(100.0g)及邻二氯苯(250ml)的烧瓶加热搅拌14小时。将反应液冷却至室温为止后,添加氨水来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=3/7(容积比))来进行精制,由此获得3-硝基-N,N-二苯基苯胺(44.0g)。

[1624] [化450]

[1625] 

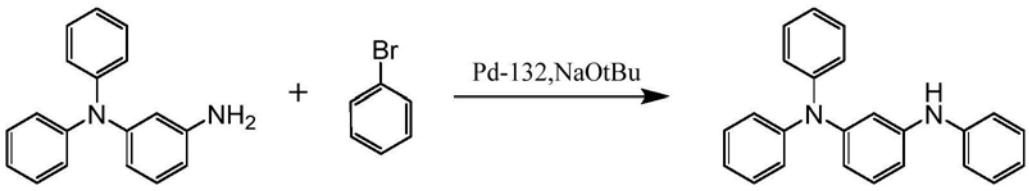
[1626] 在氮气环境下,添加利用冰浴进行了冷却的乙酸并进行搅拌。以反应温度不会显著上升的程度,向所述溶液中分步添加3-硝基-N,N-二苯基苯胺(44.0g)。添加结束后,在室温下搅拌30分钟,并确认原料的消失。反应结束后,通过倾析来提取上清液后利用碳酸钠进行中和,并利用乙酸乙酯进行萃取。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=9/1(容积比))来进行精制。自加入有目标物的馏分中将溶剂减压馏去,并添加庚烷,由此进行再沉淀,而获得N^1,N^1-二苯基苯-1,3-二胺(36.0g)。

[1627] [化451]

[1628] 

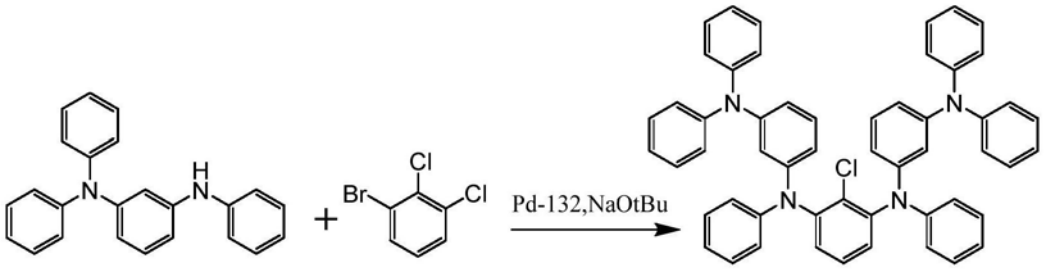
[1629] 在氮气环境下,且在120℃下将加入有N^1,N^1-二苯基苯-1,3-二胺(60.0g)、Pd-132(1.3g)、NaOtBu(33.5g)及二甲苯(300ml)的烧瓶加热搅拌。向所述溶液中缓慢地滴加溴苯(36.2g)的二甲苯(50ml)溶液,滴加结束后,加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=5/5(容积比))来进行精制,由此获得N^1,N^1,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(73.0g)。

[1630] [化452]

[1631] 

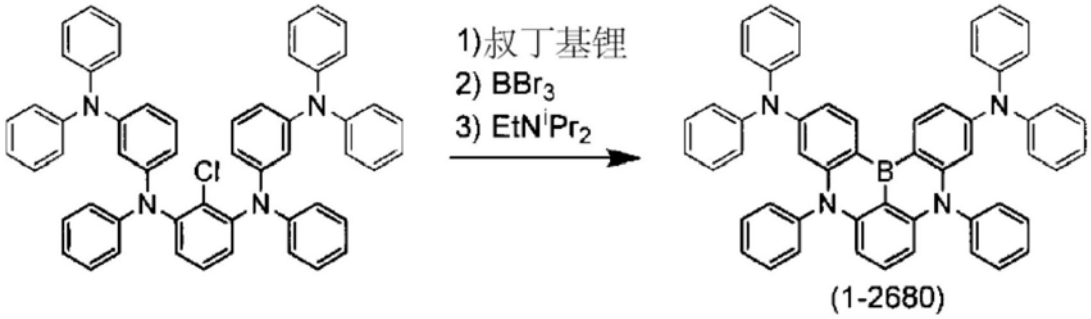
[1632] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有N^1,N^1,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(20.0g)、1-溴-2,3-二氯苯(6.4g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(6.8g)及二甲苯(70ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来进行精制，由此获得N^1,$N^{1'}$-(2-氯-1,3-亚苯基)双(N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺)(15.0g)。

[1633] [化453]

[1634] 

[1635] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有N^1,$N^{1'}$-(2-氯-1,3-亚苯基)双(N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺)(12.0g)及叔丁基苯(100ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(18.1ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌2小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(2.9ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(5.4ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯，滤取不溶性的固体后进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝5/5)来进行精制。进而利用经加热的庚烷、乙酸乙酯进行清洗后，利用甲苯/乙酸乙酯混合溶剂进行再沉淀，由此获得由式(1-2680)所表示的化合物(2.0g)。

[1636] [化454]

[1637] 

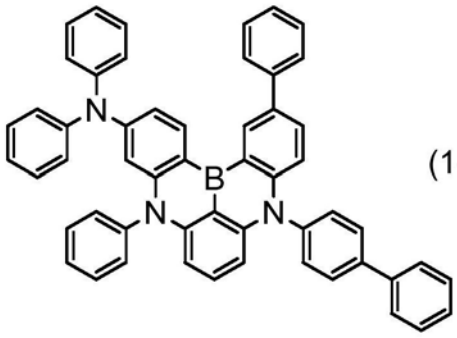
[1638] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1639] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.65(d,2H)，7.44(t,4H)，7.33(t,2H)，7.20(m,12H)，7.13(t,1H)，7.08(m,8H)，7.00(t,4H)，6.89(dd,2H)，6.16(m,2H)，6.03(d,2H)。

[1640] 合成例(67)

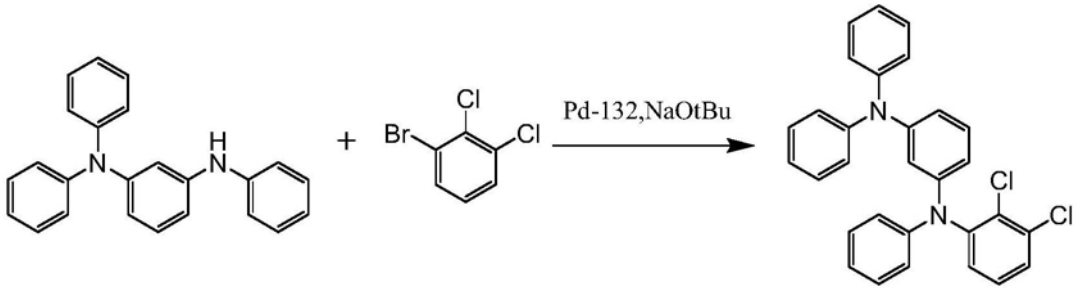
[1641] 9-([1,1'-联苯]-4-基)-N,N,5,12-四苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

[1642] [化455]

[1643]  (1-2679)

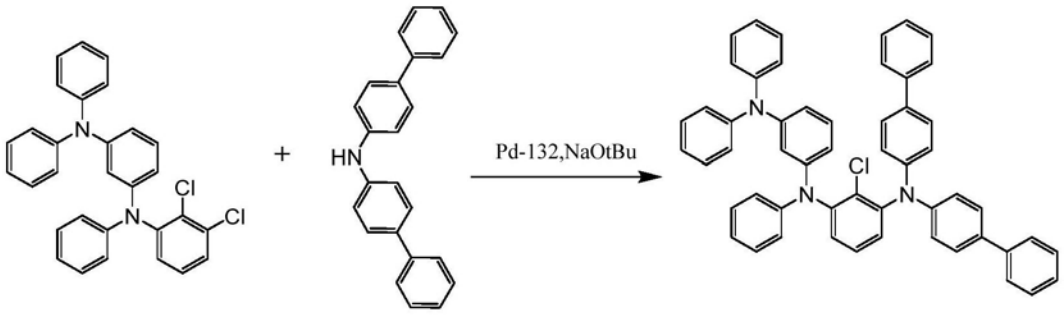
[1644] 在氮气环境下，且在90℃下将加入有N^1,N^1,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(51.7g)、1-溴-2,3-二氯苯(35.0g)、Pd-132(0.6g)、NaOtBu(22.4g)及二甲苯(350ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝5/5(容积比))来进行精制，由此获得N^1-(2,3-二氯苯基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(61.8g)。

[1645] [化456]

[1646] 

[1647] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有N^1-(2,3-二氯苯基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(15.0g)、二([1,1'-联苯]-4-基)胺(10.0g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)及二甲苯(70ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶短程管柱(展开液：甲苯)来进行精制。利用乙酸乙酯/庚烷混合溶剂对所获得的油状物进行再沉淀，由此获得N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^3-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3-苯基苯-1,3-二胺(18.5g)。

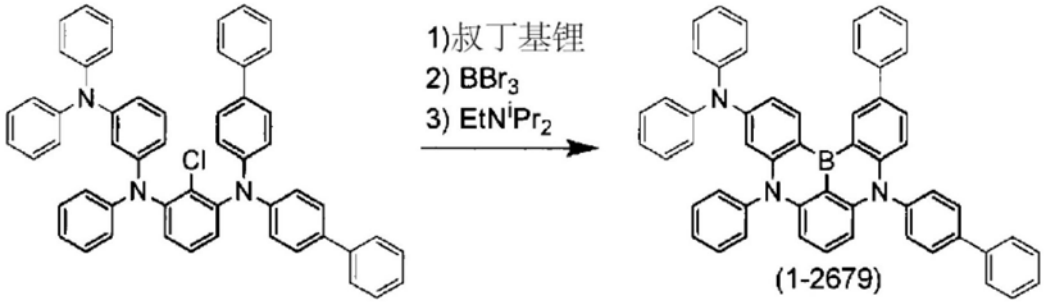
[1648] [化457]

[1649] 

[1650] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^3-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3-苯基苯-1,3-二胺(18.0g)及叔丁基苯(130ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(27.6ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.5ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺

(8.2ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而，溶解于经加热的氯苯中，并利用硅胶短程管柱(展开液：经加热的甲苯)来进行精制。进而自氯苯进行再结晶，由此获得由式(1-2679)所表示的化合物(3.0g)。

[1651] [化458]

[1652] 

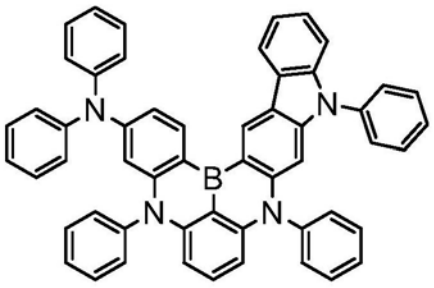
[1653] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1654] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝9.09(m,1H)，8.79(d,1H)，7.93(d,2H)，7.75(d,2H)，7.72(d,2H)，7.67(m,1H)，7.52(t,2H)，7.40-7.50(m,7H)，7.27-7.38(m,2H)，7.19-7.26(m,7H)，7.11(m,4H)，7.03(t,2H)，6.96(dd,1H)，6.90(d,1H)，6.21(m,2H)，6.12(d,1H)。

[1655] 合成例(68)及合成例(69)

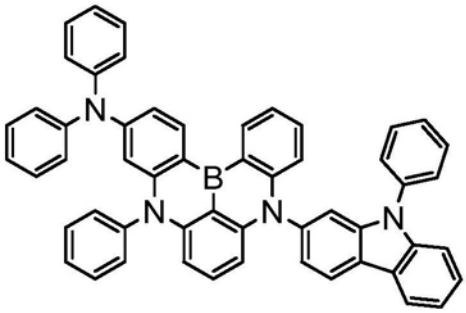
[1656] N,N,5,9,11-五苯基-9,11-二氢-5H-5,9,11-三氮杂-16b-硼杂茚并[2,1-b]萘并[1,2,3-fg]蒽-3-胺的合成

[1657] [化459]

[1658] 

[1659] N,N,5-三苯基-9-(9-苯基-9H-咔唑-2-基)-5,9-二氢-5H-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

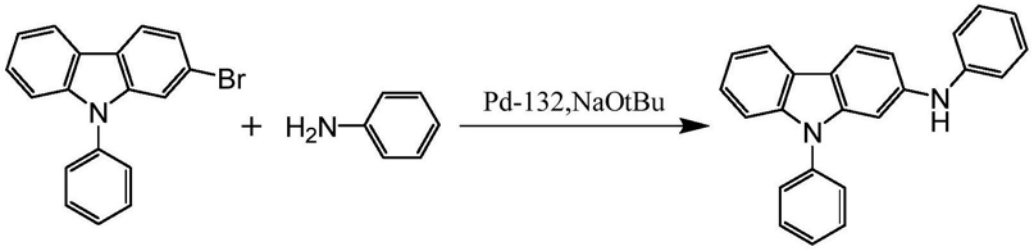
[1660] [化460]

[1661] 

[1662] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有2-溴-9-苯基-9H-咔唑(10.0g)、苯胺(3.5g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)及二甲苯(100ml)的烧瓶加热搅拌4小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液，进而利用稀盐酸对有机层进行清洗，而将

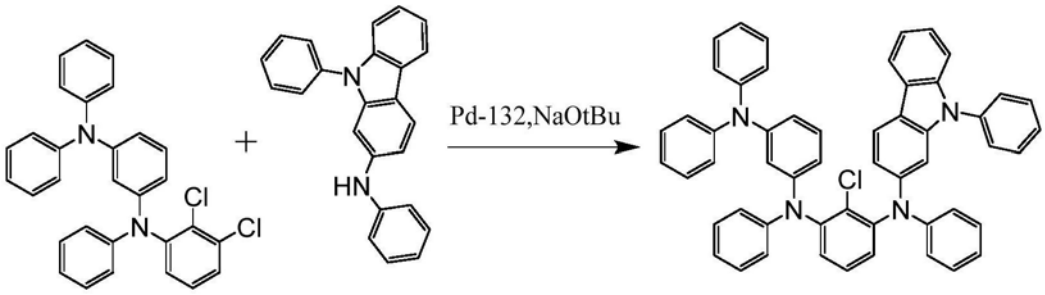
未反应的苯胺去除。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来进行精制，由此获得N,9-二苯基-9H-咔唑-2-胺(10.4g)。

[1663] [化461]

[1664] 

[1665] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有N^1-(2,3-二氯苯基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(14.0g)、N,9-二苯基-9H-咔唑-2-胺(10.4g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.1g)及二甲苯(90ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来进行精制，由此获得2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^1,N^3-二苯基-N^3-(9-苯基-9H-咔唑-2-基)苯-1,3-二胺(18.5g)。

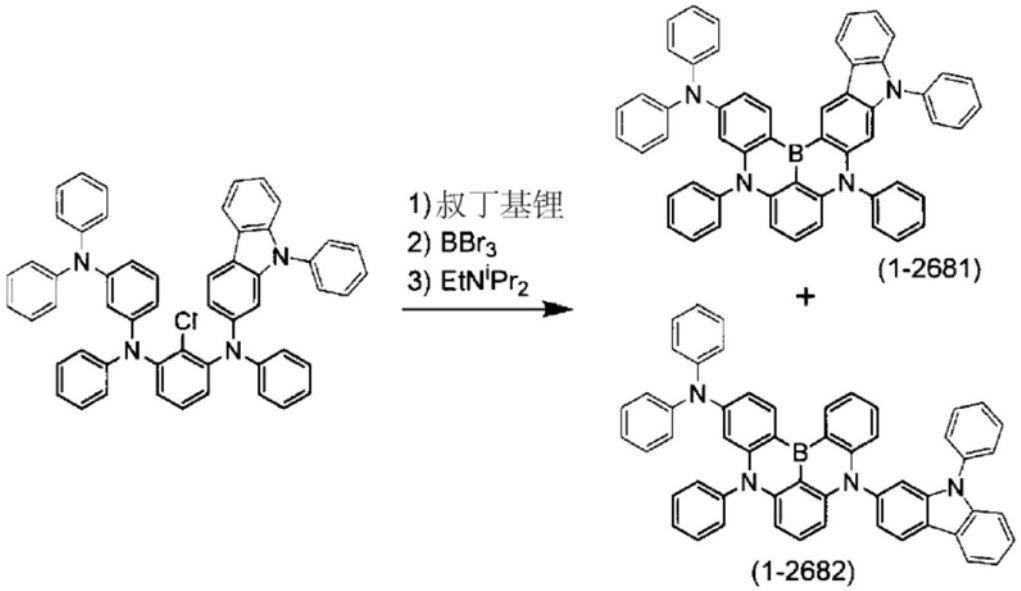
[1666] [化462]

[1667] 

[1668] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^1,N^3-二苯基-N^3-(9-苯基-9H-咔唑-2-基)苯-1,3-二胺(18.0g)及叔丁基苯(100ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(27.2ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.4ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(8.1ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止，通过抽吸过滤来提取通过添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液及乙酸乙酯所析出的沉淀物。继而，溶解于经加热的氯苯中，并利用硅胶短程管柱(展开液：经加热的甲苯)来进行精制。利用经加热的庚烷进行清洗后，利用氯苯/乙酸乙酯混合溶剂来进行再沉淀，由此获得由式(1-2681)所表示的化合物(3.0g)。

[1669] 将反应液冷却至室温为止，依次利用活性碳管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝5/5(容积比))、硅胶管柱色谱法(甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来对如下的滤液进行精制，所述滤液为提取通过添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液及乙酸乙酯所析出的沉淀物时的滤液。进而，依次利用庚烷/乙酸乙酯混合溶剂、庚烷/甲苯混合溶剂进行再沉淀，由此获得由式(1-2682)所表示的化合物(0.6g)。

[1670] [化463]

[1671] 

[1672] 通过NMR测定来确认所获得的化合物(1-2681)的结构。

[1673] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝9.57(s,1H),8.93(d,1H),8.26(d,1H),7.61(t,2H),7.10-7.50(m,25H),7.04(m,3H),6.59(s,1H),6.25(m,1H),6.10(t,2H)。

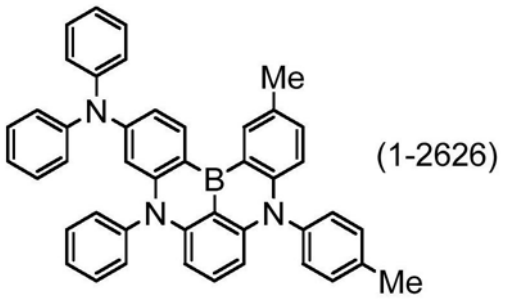
[1674] 通过NMR测定来确认所获得的化合物(1-2682)的结构。

[1675] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝8.86(d,1H),8.73(d,1H),8.43(d,1H),8.24(d,1H),7.31-7.56(m,13H),7.29(dd,1H),7.12-24(m,8H),7.10(m,4H),7.02(t,2H),6.94(dd,1H),6.79(d,1H),6.16(m,2H),6.07(d,1H)。

[1676] 合成例(70)

[1677] 12-甲基-N,N,5-三苯基-9-(对甲苯基)-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

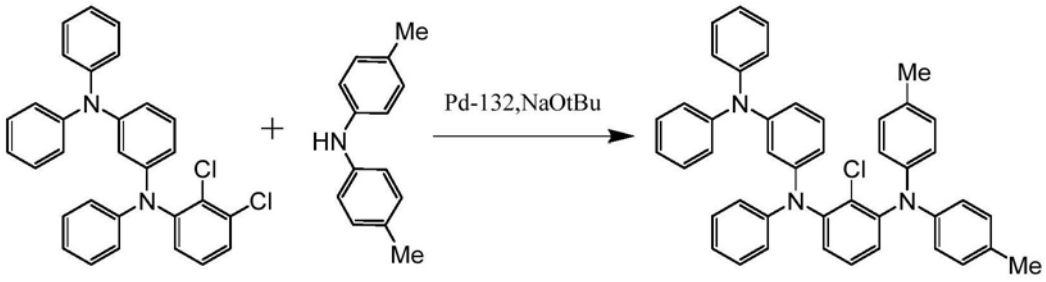
[1678] [化464]

[1679] 

(1-2626)

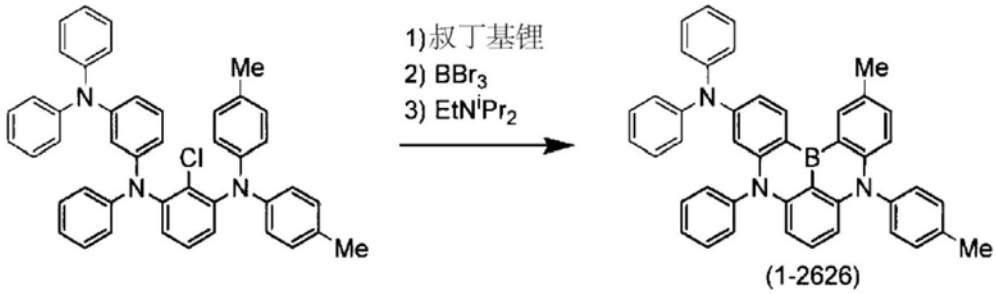
[1680] 在氮气环境下,且在120℃下将加入有N^1-(2,3-二氯苯基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(15.0g)、二-对甲苯基胺(6.1g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)及二甲苯(70ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷＝4/6(容积比))来进行精制。将含有目标物的馏分减压馏去,由此进行再沉淀,而获得2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^1-苯基-N^3,N^3-二-对甲苯基苯-1,3-二胺(15.0g)。

[1681] [化465]

[1682] 

[1683] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^1-苯基-N^3,N^3-二-对甲苯基苯-1,3-二胺(15.0g)及叔丁基苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(29.2ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌2小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.4ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(8.1ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝4/6)来进行精制。进而，利用经加热的庚烷进行清洗后，利用甲苯/乙酸乙酯混合溶剂来进行再沉淀，由此获得由式(1-2626)所表示的化合物(2.0g)。

[1684] [化466]

[1685] 

(1-2626)

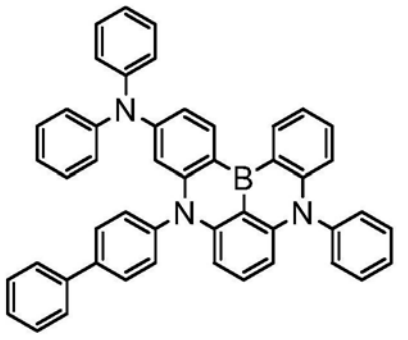
[1686] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1687] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.74(d,1H)，8.64(m,1H)，7.42-7.50(m,4H)，7.35(t,1H)，7.15-7.25(m,10H)，7.10(d,4H)，7.02(t,2H)，7.94(dd,1H)，6.68(d,1H)，6.20(m,1H)，6.11(d,1H)，6.04(d,1H)，2.52(s,3H)，2.48(s,3H)。

[1688] 合成例(71)

[1689] 5-([1,1'-联苯]-4-基)-N,N,9-三苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

[1690] [化467]

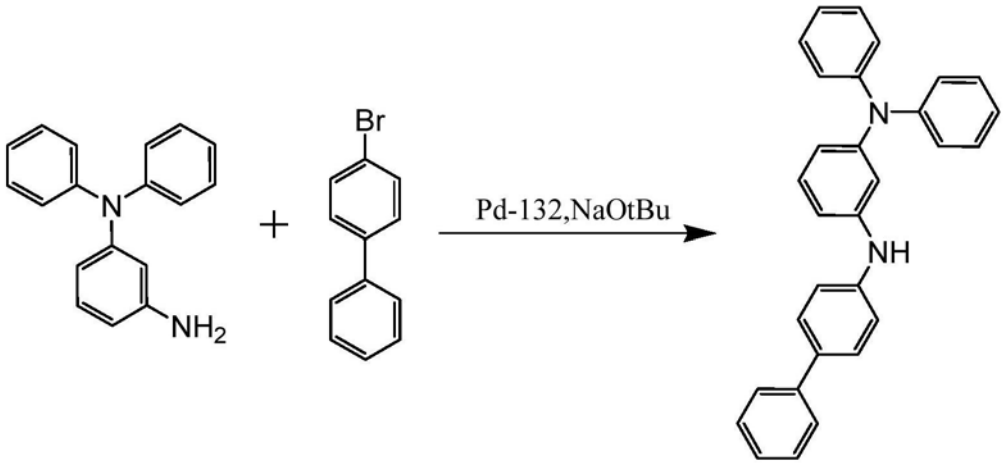
[1691] 

(1-2683)

[1692] 在氮气环境下，且在100℃下将加入有N^1,N^1-二苯基苯-1,3-二胺(12.0g)、4-溴-1,

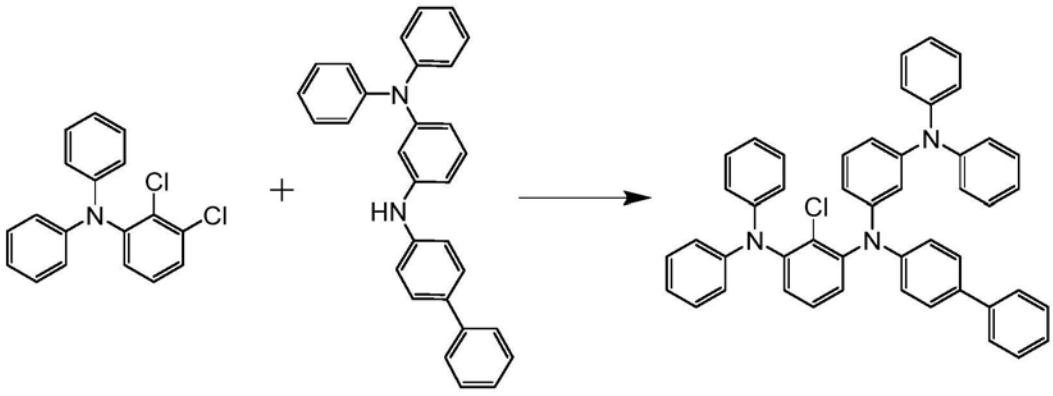
1'-联苯(30.2g)、Pd-132(0.3g)、NaOtBu(6.6g)及二甲苯(100ml)的烧瓶加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=4/6(容积比))来进行精制。利用庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗,而获得N^1,([1,1'-联苯]-4-基)-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(17.4g)。

[1693] [化468]

[1694] 

[1695] 在氮气环境下,且在120℃下将加入有2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(12.0g)、N^1,([1,1'-联苯]-4-基)-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(15.0g)、Pd-132(0.3g)、NaOtBu(5.5g)及二甲苯(100ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=4/6(容积比))来进行精制,由此获得N^1-([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(20.2g)。

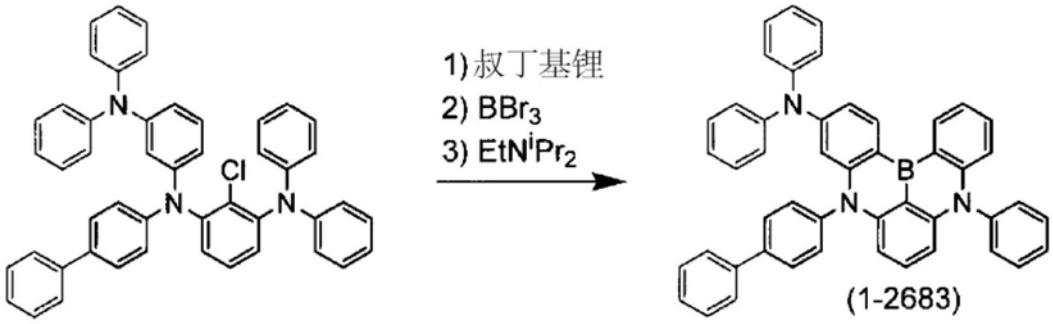
[1696] [化469]

[1697] 

[1698] 在氮气环境下,一面利用冰浴进行冷却,一面向加入有N^1-([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯-N^1-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3,N^3-二苯基苯-1,3-二胺(16.0g)及叔丁基苯(100ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(26.1ml)。滴加结束后,升温至60℃为止并搅拌2小时后,将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(4.0ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(8.1ml)。在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,通过抽吸过滤来提取通过依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯所析出的沉淀。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=4/6)来进行精制。

利用经加热的庚烷进行清洗后，利用氯苯/乙酸乙酯混合溶剂来进行再沉淀，由此获得由式(1-2683)所表示的化合物(2.7g)。

[1699] [化470]

[1700] 

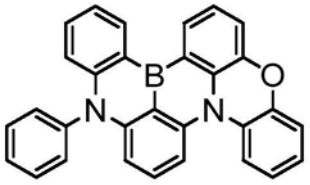
[1701] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1702] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.87(d,1H)，8.74(d,1H)，7.68(t,2H)，7.64(d,2H)，7.58(m,3H)，7.50(t,2H)，7.36-7.44(m,4H)，7.16-7.28(m,8H)，7.10(m,4H)，6.97(m,3H)，6.72(d,1H)，6.22(m,2H)，6.10(d,1H)。

[1703] 合成例(72)

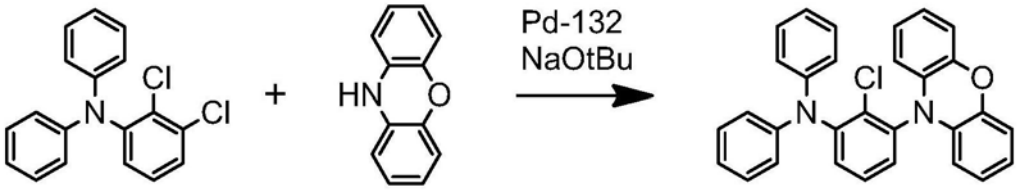
[1704] 16-苯基-16H-8-氧杂-12b,16-二氮杂-4b-硼杂二苯并[a,j]苉的合成

[1705] [化471]

[1706]  (1-2691)

[1707] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有2,3-二氯-N,N-二苯基苯胺(18.0g)、10H-吩噁嗪(15.0g)、Pd-132(0.4g)、NaOtBu(8.3g)及二甲苯(100ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯)来进行精制。自含有目标物的馏分中将溶剂减压馏去，并添加庚烷，由此进行再沉淀，而获得2-氯-3-(10H-吩噁嗪-10-基)-N,N-二苯基苯胺(23.0g)。

[1708] [化472]

[1709] 

[1710] 在氮气环境下，一面利用冰浴进行冷却，一面向加入有2-氯-3-(10H-吩噁嗪-10-基)-N,N-二苯基苯胺(20.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(54.0ml)。滴加结束后，升温至60℃为止并搅拌3小时后，将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(8.2ml)，升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后，再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(15.1ml)。在室温下搅拌至发热结束后，升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止，依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷

＝3/7)来进行精制，进而利用活性碳管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝5/5(容积比))来进行精制。利用氯苯/乙酸乙酯混合溶剂来进行再沉淀，由此获得由式(1-2691)所表示的化合物(2.8g)。

[1711] [化473]

[1712] 

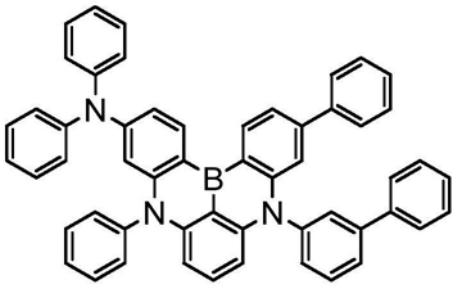
[1713] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1714] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.73(d,1H)，8.20(d,1H)，7.65-7.80(m,3H)，7.56-7.64(d,2H)，7.38-7.54(m,3H)，7.20-7.37(m,3H)，7.16(m,1H)，7.11(m,1H)，7.05(t,1H)，6.97(t,1H)，6.77(d,1H)，6.27(d,1H)。

[1715] 合成例(73)

[1716] 9-([1,1'-联苯]-3-基)-N,N,5,11-四苯基-5,9-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-3-胺的合成

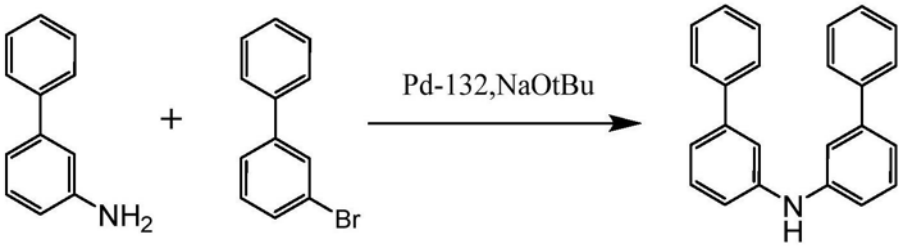
[1717] [化474]

[1718] 

(1-2676)

[1719] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有[1,1'-联苯]-3-胺(19.0g)、4-溴-1,1'-联苯(25.0g)、Pd-132(0.8g)、NaOtBu(15.5g)及二甲苯(200ml)的烧瓶加热搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/庚烷＝5/5(容积比))来进行精制。利用庚烷对将溶剂减压馏去所获得的固体进行清洗，而获得二([1,1'-联苯]-3-基)胺(30.0g)。

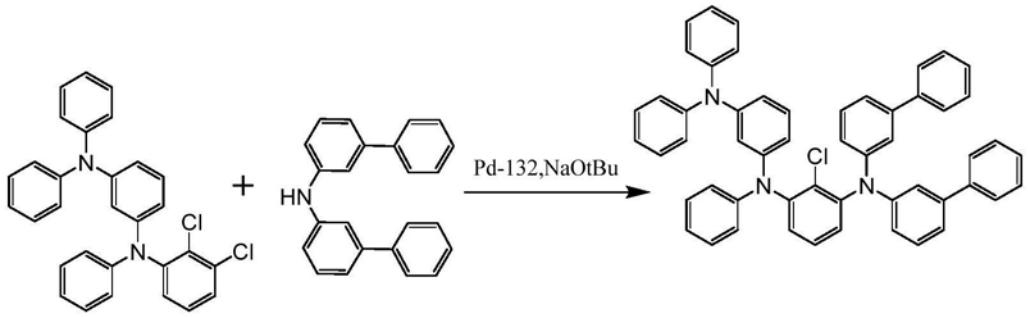
[1720] [化475]

[1721] 

[1722] 在氮气环境下，且在120℃下将加入有N^1-(2,3-二氯苯基)-N^1,N^3,N^3-三苯基苯-1,3-二胺(15.0g)、二([1,1'-联苯]-3-基)胺(10.0g)、Pd-132(0.2g)、NaOtBu(4.5g)及二甲苯

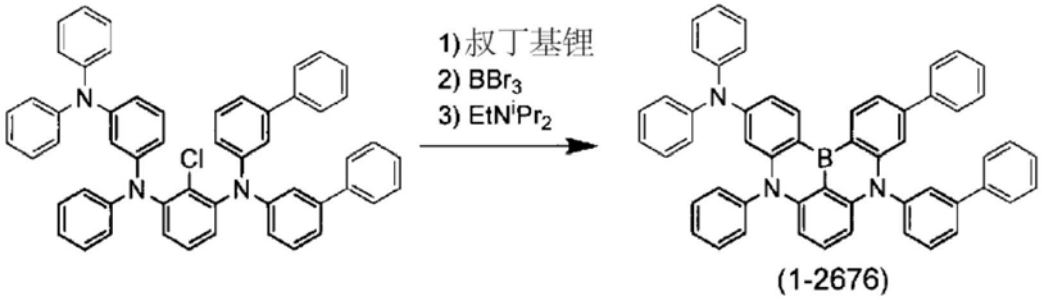
(70ml)的烧瓶加热搅拌1小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=5/5(容积比))来进行精制。将含有目标物的馏分减压馏去,由此进行再沉淀,而获得N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯-N^3-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3-苯基苯-1,3-二胺(20.3g)。

[1723] [化476]

[1724] 

[1725] 在氮气环境下,一面利用冰浴进行冷却,一面向加入有N^1,N^1-二([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯-N^3-(3-(二苯基氨基)苯基)-N^3-苯基苯-1,3-二胺(20.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.6M的叔丁基锂戊烷溶液(32.6ml)。滴加结束后,升温至60℃为止并搅拌2小时后,将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(5.0ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(9.0ml)。在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌1.5小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=5/5)来进行精制。进而,利用甲苯/庚烷混合溶剂、氯苯/乙酸乙酯混合溶剂来进行再沉淀,由此获得由式(1-2676)所表示的化合物(5.0g)。

[1726] [化477]

[1727] 

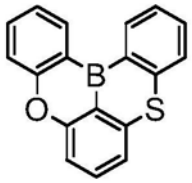
[1728] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1729] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.93(d,1H),8.77(d,1H),7.84(m,1H),7.77(t,1H),7.68(m,3H),7.33-7.50(m,12H),7.30(t,1H),7.22(m,7H),7.11(m,4H),7.03(m,3H),6.97(dd,1H),6.20(m,2H),6.11(d,1H)。

[1730] 合成例(74)

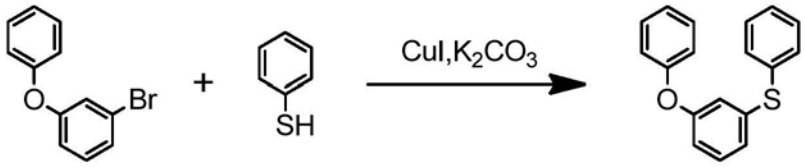
[1731] 5-氧杂-9-硫杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1732] [化478]

[1733]  (1-1351)

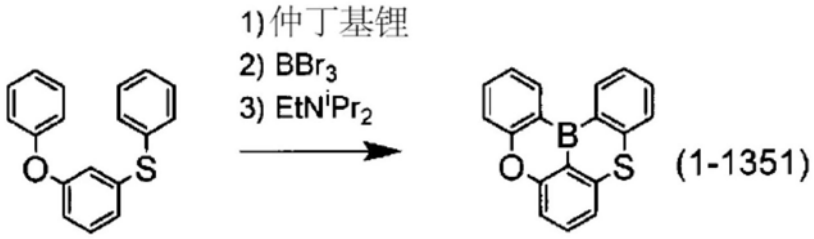
[1734] 在氮气环境下,将加入有1-溴-3-苯氧基苯(28.5g)、苯硫醇(11.7ml)、碘化铜(I)(2.2g)、碳酸钾(32.0g)及NMP(120ml)的烧瓶加热至170℃为止并搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加氨水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/9(容积比))来进行精制,由此获得(3-苯氧基苯基)(苯基)硫烷(23.0g)。

[1735] [化479]

[1736] 

[1737] 在氮气环境下,且在0℃下向加入有(3-苯氧基苯基)(苯基)硫烷(20.0g)及二甲苯(250ml)的烧瓶中添加1.0M的仲丁基锂环己烷溶液(75.0ml)。滴加结束后,升温至70℃为止并搅拌2小时后,将沸点低于二甲苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(8.2ml),然后在室温下进行升温并搅拌0.5小时。其后,再次冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(24.9ml),在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/9)来进行精制。向所获得的油状物质中添加庚烷来进行再沉淀后,利用乙酸乙酯/庚烷混合溶剂来进行再沉淀,由此获得由式(1-1351)所表示的化合物(4.4g)。

[1738] [化480]

[1739] 

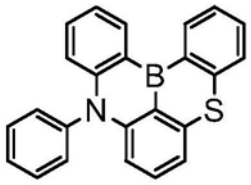
[1740] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1741] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=8.72(d,1H),8.58(d,1H),7.65-7.75(m,3H),7.53-7.61(m,2H),7.47(m,2H),7.38(t,1H),7.34(d,1H)。

[1742] 合成例(75)

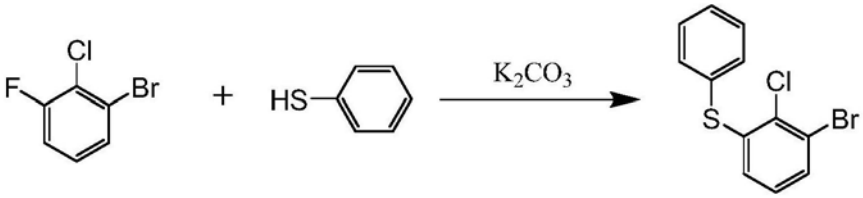
[1743] 9-苯基-9H-5-硫杂-9-氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1744] [化481]

[1745]  (1-1301)

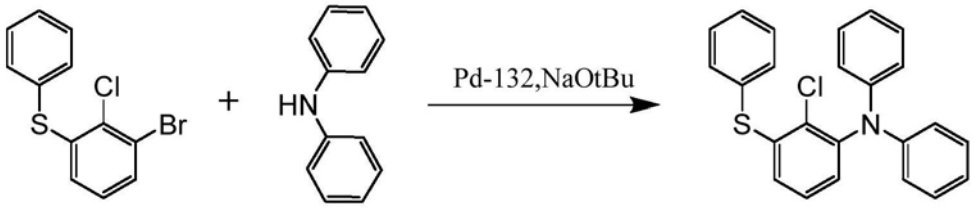
[1746] 在氮气环境下,将1-溴-2-氯-3-氟苯(27.4g)、苯硫醇(13.3ml)、碳酸钾(36.0g)及NMP(150ml)加热至120℃为止并搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加氨水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷)来进行精制,由此获得(3-溴-2-氯苯基)(苯基)硫烷(27.4g)。

[1747] [化482]

[1748] 

[1749] 在氮气环境下,且在90℃下将加入有(3-溴-2-氯苯基)(苯基)硫烷(27.4g)、二苯基胺(11.0g)、Pd-132(0.4g)、NaOtBu(8.8.0g)及二甲苯(120ml)的烧瓶加热搅拌1.5小时。将反应液冷却至室温为止后,添加水及乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=1/9(容积比))来进行精制,由此获得2-氯-N,N-二苯基-3-(苯硫基)苯胺(19.0g)。

[1750] [化483]

[1751] 

[1752] 在氮气环境下,一面利用冰浴进行冷却,一面向加入有2-氯-N,N-二苯基-3-(苯硫基)苯胺(19.0g)及叔丁基苯(150ml)的烧瓶中添加1.7M的叔丁基锂戊烷溶液(30.0ml)。滴加结束后,升温至25℃为止并搅拌1小时后,将沸点低于叔丁基苯的成分减压馏去。冷却至-50℃为止并添加三溴化硼(5.6ml),升温至室温为止后搅拌0.5小时。其后,再次利用冰浴进行冷却并添加N,N-二异丙基乙胺(19.8ml)。在室温下搅拌至发热结束后,升温至120℃为止并加热搅拌2小时。将反应液冷却至室温为止,依次添加利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液、乙酸乙酯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=3/7)来进行精制。进而,利用活性碳管柱色谱法(展开液:甲苯/庚烷=5/5(容积比))来进行精制,由此获得由式(1-1301)所表示的化合物(0.1g)。

[1753] [化484]

[1754] 

(1-1301)

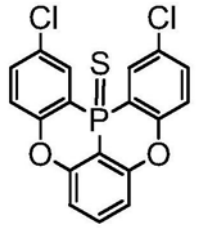
[1755] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1756] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝8.66(d,1H),8.59(d,1H),7.70(m,3H),7.62(t,1H),7.42-7.54(m,3H),7.37(m,3H),7.32(d,1H),7.27(m,1H),6.80(d,1H),6.51(d,1H)。

[1757] 合成例(76)

[1758] 2,12-二氯-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

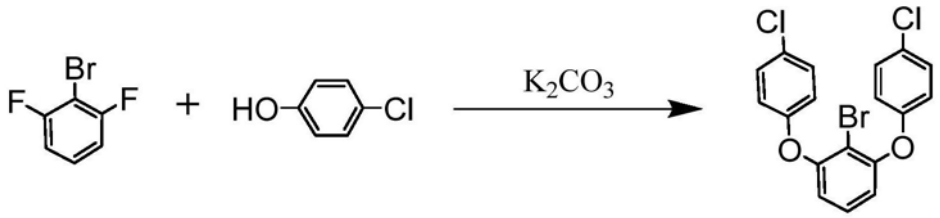
[1759] [化485]

[1760] 

(1-4341)

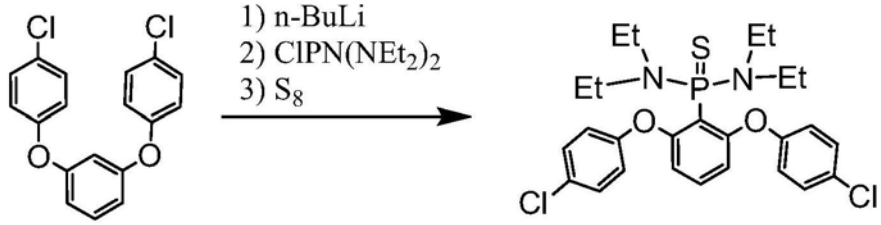
[1761] 在200℃下,将加入有2-溴-1,3-二氟苯(12.0g)、4-氯酚(25.0g)、碳酸钾(38.4g)及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止,将NMP减压馏去后,添加水及甲苯来进行分液。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:庚烷/甲苯＝4/1(容积比))来进行精制,进而自庚烷溶液进行再结晶,由此获得4,4'-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))双(氯苯)(21.0g)。

[1762] [化486]

[1763] 

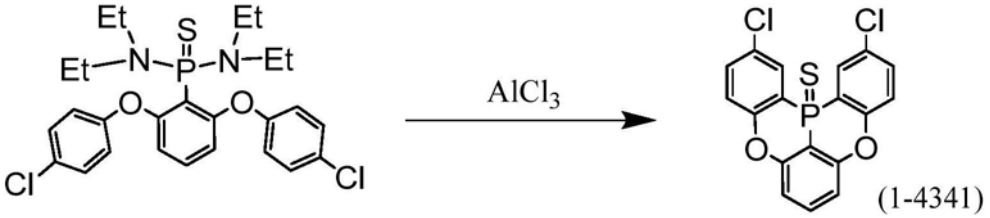
[1764] 在氮气环境下,且在-75℃下向加入有4,4'-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))双(氯苯)(5.0g)及甲苯(50ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(7.6ml)。滴加结束后,搅拌1小时后添加双(二乙基氨基)氯膦(5.1ml),升温至-20℃为止并搅拌1小时。其后,添加硫(0.9g),并在室温下搅拌一夜。向反应液中添加水,并利用甲苯进行萃取。继而,利用硅胶管柱色谱法(展开液:甲苯/乙酸乙酯＝4/1(容积比))来进行精制。进而自庚烷溶液进行再结晶,由此获得2,6-双(4-氯苯氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(4.6g)。

[1765] [化487]

[1766] 

[1767] 在氮气环境下，且在150℃下将加入有2,6-双(4-氯苯氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(3.6g)、氯化铝(3.9g)及邻二氯苯(120ml)的烧瓶加热搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/乙酸乙酯＝2/1(容积比))来进行精制，由此获得由式(1-4341)所表示的化合物(1.5g)。

[1768] [化488]

[1769] 

(1-4341)

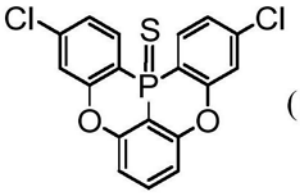
[1770] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1771] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.01(dd,2H)，7.56(t,1H)，7.52(dd,2H)，7.32(m,2H)，7.15(m,2H)。

[1772] 合成例(77)

[1773] 3,11-二氯-5,9-二氧杂-13b-硫代磷杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

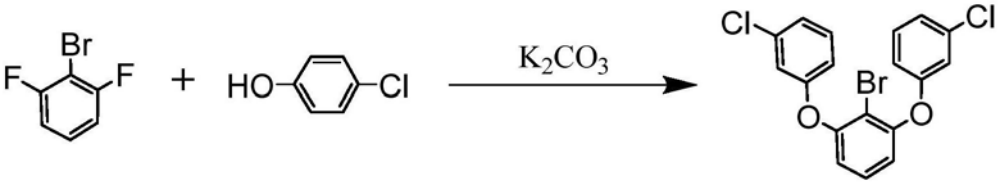
[1774] [化489]

[1775] 

(1-4346)

[1776] 在200℃下，将加入有2-溴-1,3-二氟苯(12.0g)、3-氯酚(25.0g)、碳酸钾(38.4g)及NMP(150ml)的烧瓶加热搅拌6小时。将反应液冷却至室温为止，将NMP减压馏去后，添加水及甲苯来进行分液。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：庚烷/甲苯＝4/1(容积比))来进行精制，进而自庚烷溶液进行再结晶，由此获得3,3'-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))双(氯苯)(22.0g)。

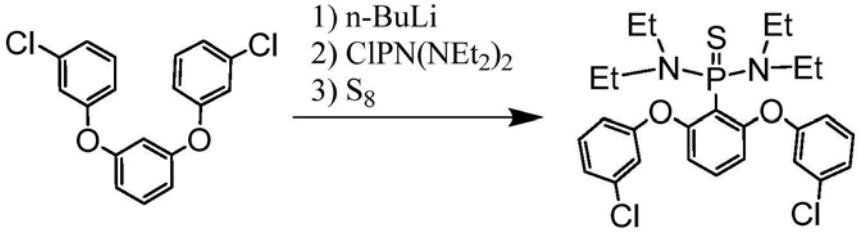
[1777] [化490]

[1778] 

[1779] 在氮气环境下，且在-75℃下向加入有3,3'-((2-溴-1,3-亚苯基)双(氧基))双(氯苯)(6.5g)及甲苯(70ml)的烧瓶中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(10.0ml)。滴加结束后，搅拌1小时后添加双(二乙基氨基)氯膦(5.0ml)，升温至-20℃为止并搅拌1小时。其后，添加硫

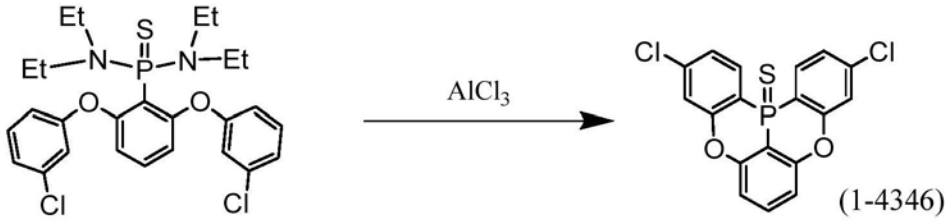
(1.0g)，在室温下搅拌一夜。向反应液中添加水，并利用甲苯进行萃取。继而，利用硅胶管柱色谱法(展开液：甲苯/乙酸乙酯＝4/1(容积比))来进行精制。进而自庚烷溶液进行再结晶，由此获得2,6-双(3-氯苯氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(6.8g)。

[1780] [化491]

[1781] 

[1782] 在氮气环境下，且在150℃下将加入有2,6-双(3-氯苯氧基)-1-(N,N,N',N'-四乙基二氨基硫代磷杂)苯(4.6g)、氯化铝(7.2g)及邻二氯苯(100ml)的烧瓶加热搅拌7小时。将反应液冷却至室温为止后，添加水来进行分液。继而，自氯苯溶液进行再结晶，由此获得由式(1-4346)所表示的化合物(2.2g)。

[1783] [化492]

[1784] 

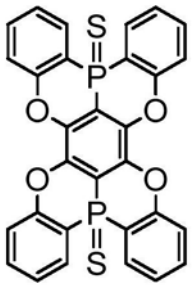
[1785] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1786] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ＝8.0(m,2H)，7.56(t,1H)，7.35-7.42(m,4H)，7.15(m,2H)。

[1787] 合成例(78)

[1788] 9,10,19,20-四氧杂-4b,14b-二硫代磷杂二萘并[1,2,3-fg:1',2',3'-qr]并五苯的合成

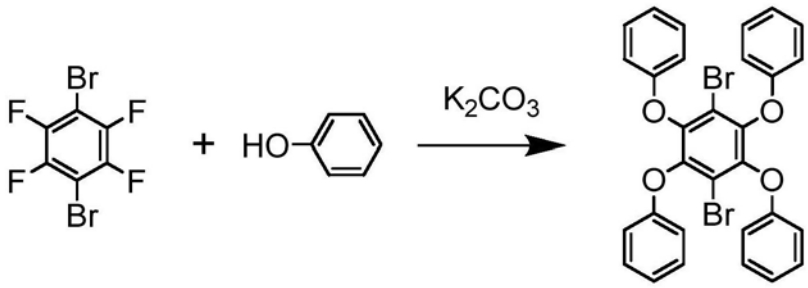
[1789] [化493]

[1790] 

(1-721)

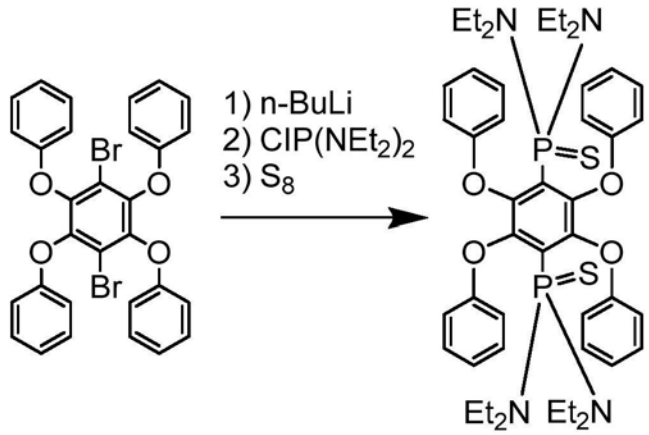
[1791] 在氮气环境下，且在140℃下将加入有1,4-二溴-2,3,5,6-四氟苯(6.24g)、苯酚(9.53g)、碳酸钾(14.0g)及NMP(20ml)的烧瓶加热搅拌18小时。将反应液冷却至室温为止，添加饱和食盐水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后，利用硅胶短程管柱(展开液：甲苯)来进行精制。将溶剂减压馏去，并使用甲醇对粗精制物进行清洗，由此获得1,4-二溴-2,3,5,6-四苯氧基苯(9.64g)。

[1792] [化494]

[1793] 

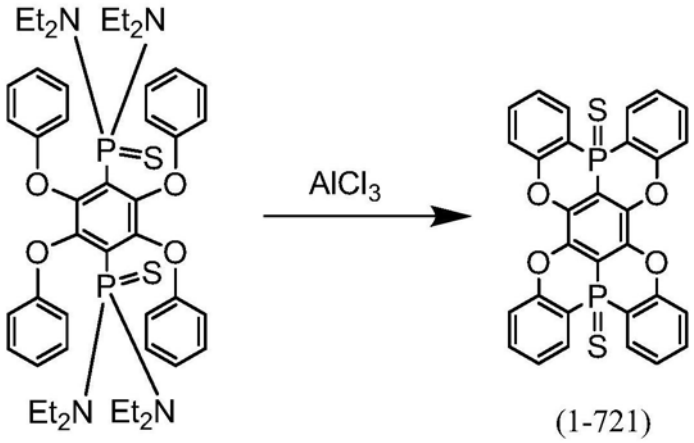
[1794] 在氮气环境下，且在0℃下向1,4-二溴-2,3,5,6-四苯氧基苯(0.604g)的二乙醚(4.0ml)溶液中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(1.52ml)。搅拌1小时后，升温至室温为止并搅拌1小时。将溶剂减压馏去后，冷却至0℃为止并添加四氢呋喃(5.0ml)及双(二乙基氨基)氯膦(0.590ml)，然后搅拌1小时。升温至室温为止并搅拌1小时后，添加硫(80.1mg)，并搅拌1小时。将溶剂减压馏去后，利用甲醇进行清洗，由此获得作为白色固体的1,4-双(N,N,N',N'-四乙基二氨基磷杂)-2,3,5,6-四苯氧基苯(0.685g)。

[1795] [化495]

[1796] 

[1797] 在氮气环境下，向1,4-双(N,N,N',N'-四乙基二氨基磷杂)-2,3,5,6-四苯氧基苯(0.172g)的邻二氯苯(2.4ml)溶液中添加氯化铝(0.160g)。在140℃下加热搅拌3小时后，升温至150℃为止并加热搅拌3小时。将反应液冷却至室温为止，然后注入至利用冰浴进行了冷却的磷酸缓冲液(3.0ml)中，继而添加氯仿与二氯甲烷来进行分液。将溶剂减压馏去后，使用二氯甲烷进行清洗，由此获得作为淡黄色固体的由式(1-721)所表示的化合物(42.6mg)。

[1798] [化496]

[1799] 

(1-721)

[1800] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

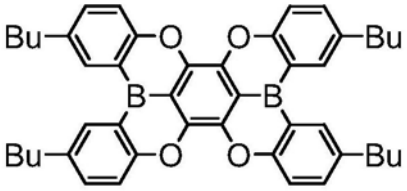
[1801] ^{1}H NMR(CDCl$_3$中的δppm):8.16(dd,J_{HP}=13.2Hz,J=7.4Hz,4H),7.61(dd,J=7.4,8.0Hz,4H),7.53(dd,J_{HP}=6.2Hz,J=8.0Hz,4H),7.42(t,J=7.4Hz,4H)。

[1802] LRMS(DART)m/z 567([M+H]$^+$)

[1803] 合成例(79)

[1804] 3,6,13,16-四丁基-9,10,19,20-四氧杂-4b,14b-二硼杂二萘并[1,2,3-fg:1',2',3'-qr]并五苯的合成

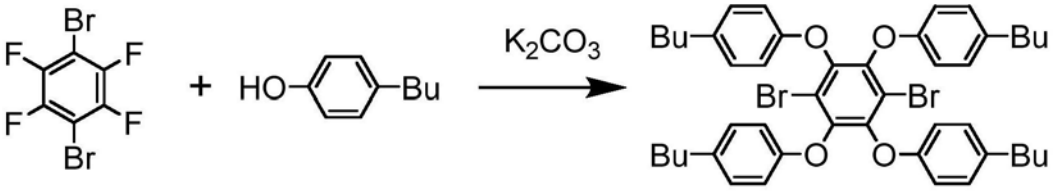
[1805] [化497]

[1806] 

(1-1149)

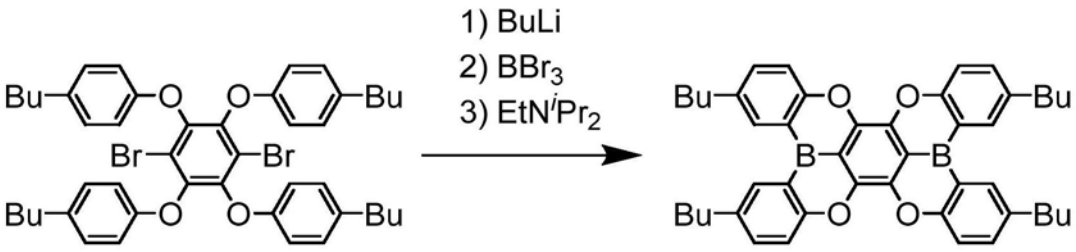
[1807] 在氮气环境下,且在140℃下将加入有1,4-二溴-2,3,5,6-四氟苯(3.08g)、4-丁基苯酚(7.70ml)、碳酸钾(6.91g)及NMP(20ml)的烧瓶加热搅拌33小时。将反应液冷却至室温为止,添加饱和食盐水及甲苯来进行分液。将溶剂减压馏去后,利用硅胶短程管柱(展开液:甲苯)来进行精制。将溶剂减压馏去,并使用甲醇对粗精制物进行清洗,由此获得1,4-二溴-2,3,5,6-四(4-丁基苯氧基)苯(4.13g)。

[1808] [化498]

[1809] 

[1810] 在氮气环境下,且在0℃下向1,4-二溴-2,3,5,6-四(4-丁基苯氧基)苯(0.414g)的甲苯(3.0ml)溶液中添加1.6M的正丁基锂己烷溶液(0.612ml)。升温至室温为止并搅拌1小时后,将溶剂减压馏去。冷却至0℃为止并添加邻二氯苯(4.0ml)及三溴化硼(0.118ml),升温至60℃为止后搅拌3小时。冷却至0℃为止并添加N,N-二异丙基乙胺(0.350ml)后,在140℃下加热搅拌16小时。将反应液冷却至室温为止,然后注入至利用冰浴进行了冷却的乙酸钠水溶液中,继而添加氯仿来进行分液。将溶剂减压馏去后,使用氯仿进行再结晶,由此获得作为橙色固体的由式(1-1149)所表示的化合物(67.9mg)。

[1811] [化499]

[1812] 

(1-1149)

[1813] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

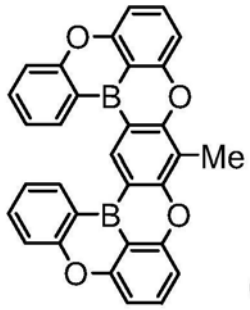
[1814] ^{1}H NMR($CDCl_3$中的δppm):8.37(d,J=2.0Hz,4H),7.54(d,J=8.4Hz,4H),7.48(dd,J=2.0Hz,8.4Hz,4H),2.78(t,J=7.6Hz,8H),1.77(m,8H),1.50(sex,J=7.3Hz,8H),1.03(t,J=7.3Hz,12H)。

[1815] LRMS(DART)m/z 686(M^+)

[1816] 合成例(80)

[1817] 10-甲基-5,9,11,15-四氧杂-19b,20b-二硼杂二萘并[3,2,1-de:1',2',3'-jk]并五苯的合成

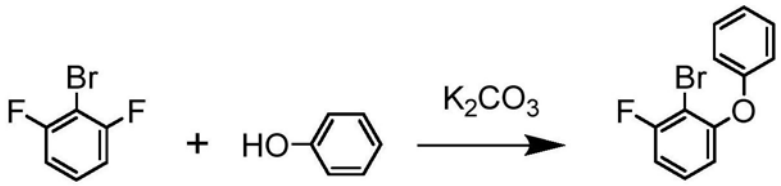
[1818] [化500]

[1819] 

(1-1150)

[1820] 在氮气环境下,且在室温下向苯酚(12.3g,0.130mol)、碳酸钾(18.0g,0.130mol)及N-甲基吡咯烷酮(NMP,250mL)中添加1-溴-2,6-二氟苯(25.2g,0.130mol),并在120℃下加热搅拌160小时。其后,将NMP减压馏去后,添加甲苯。使用硅胶短程管柱进行过滤,并将溶剂减压馏去,由此获得作为淡红色的液体的2-溴-1-氟-3-苯氧基苯(26.4g,产率为76%)。

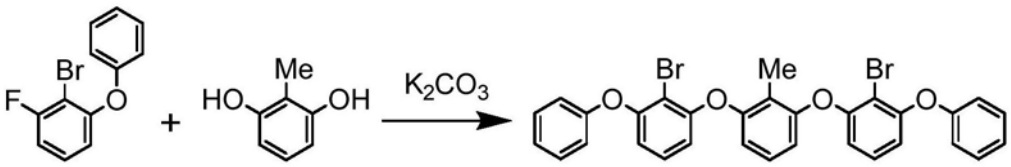
[1821] [化501]

[1822] 

[1823] 在氮气环境下,且在室温下向2-甲基间苯二酚(6.03g,49mmol)、碳酸钾(53.7g,0.39mol)及NMP(0.400L)中添加2-溴-1-氟-3-苯氧基苯(27.3g,97.1mmol),在150℃下加热搅拌30小时后,在160℃下加热搅拌18小时,然后在170℃下加热搅拌26小时。其后,将NMP减压馏去后,添加水及甲苯来进行分液。使用硅胶短程管柱对有机层进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用甲苯进行再结晶,由此获得作为白色固体的1,3-双(2-溴-3-苯氧基苯氧基)-2-甲基苯(1号结晶:10.44g,71%纯度,2号结晶:3.73g,68%纯度,合计产率为

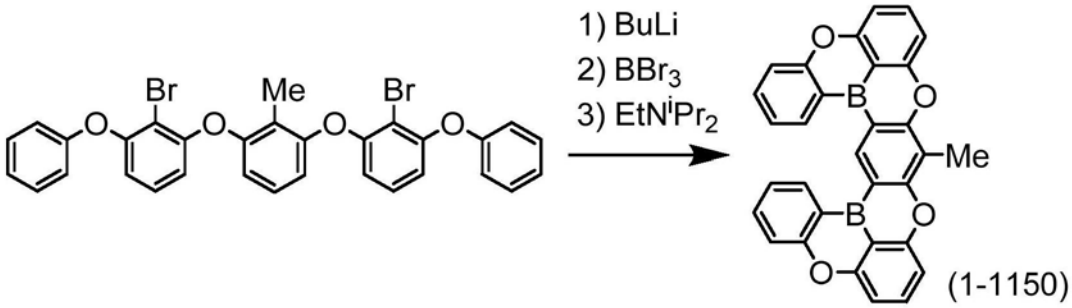
33%)。

[1824] [化502]

[1825] 

[1826] 在氮气环境下,且在0℃下向1,3-双(2-溴-3-苯氧基苯氧基)-2-甲基苯(0.228g,0.25mmol,纯度为68%)及邻二氯苯(4.0mL)中添加丁基锂的己烷溶液(0.335mL,1.64M,0.55mmol)后,在室温下搅拌21小时。其后,在0℃下进而添加丁基锂的己烷溶液(0.152mL,1.64M,0.25mmol)后,在室温下搅拌4小时。在0℃下添加三溴化硼(99.2μL,1.05mmol),在室温下搅拌5小时后,在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.174mL,1.0mmol)。在氮气气流下,且在100℃下加热搅拌1小时,由此将己烷馏去后,在170℃下加热搅拌24小时。将溶剂减压馏去,并使用甲苯及乙腈进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-1150)所表示的化合物(24.0mg,产率为20%)。

[1827] [化503]

[1828] 

[1829] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

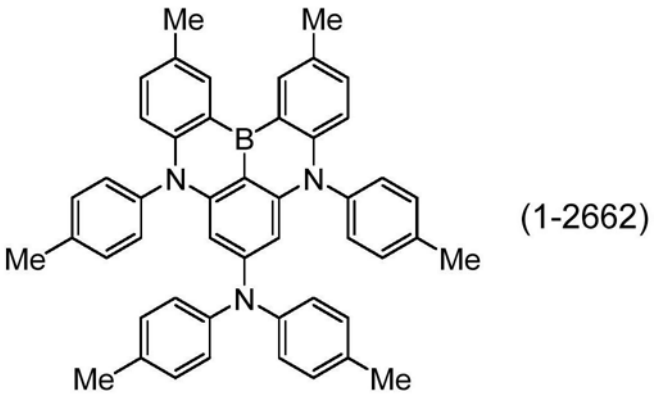
[1830] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm):10.03(s,1H),8.93(d,2H),7.82(t,2H),7.76(t,2H),7.61(d,2H),7.51(t,2H),7.33(d,2H),7.28(d,2H),2.84(s,3H)。

[1831] LRMS(DART)calcd for $C_{31}H_{18}B_2O_4$[$(M+H)^+$]:477.1,实测值(found):477.2

[1832] 合成例(81)

[1833] 2,12-二甲基-N,N,5,9-四-对甲苯基-5,13-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-胺的合成

[1834] [化504]

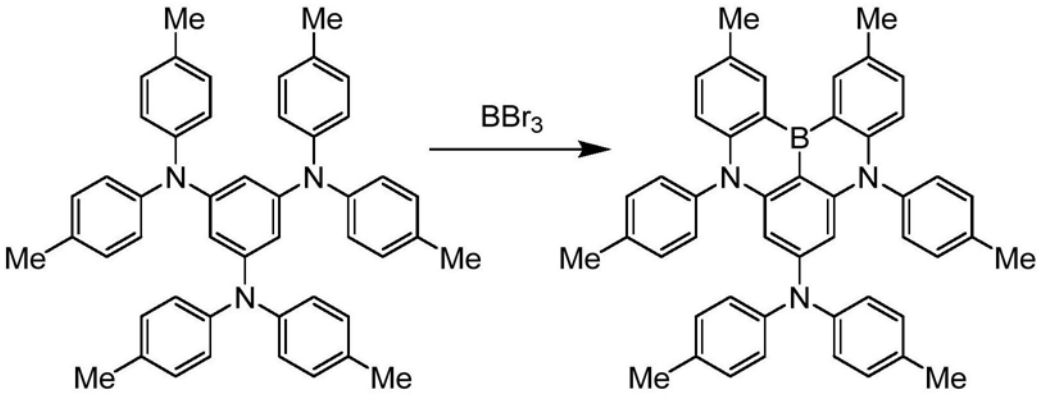
[1835] 

(1-2662)

[1836] 首先,在氮气环境下,且在室温下向N^1,N^1,N^3,N^3,N^5,N^5-六(4-甲基苯基)-1,3,5-苯

三胺(16.6g,25mmol)及邻二氯苯(150ml)中添加三溴化硼(4.73ml,50mmol)后,在170℃下加热搅拌20小时。其后,在60℃下且在减压下将反应溶液馏去。使用硅酸镁短程管柱进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用己烷对所述粗产物进行清洗,然后使用甲苯对所获得的固体进行清洗,由此获得作为黄色固体的由式(1-2662)所表示的化合物(8.08g)。

[1837] [化505]

[1838] 

[1839] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

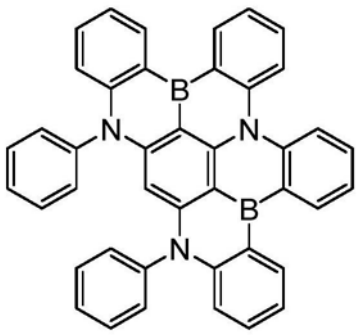
[1840] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=2.27(s,6H),2.39(s,6H),2.50(s,6H),5.48(brs,2H),6.68(d,2H),6.83(ddd,4H),6.89(ddd,4H),7.07(ddd,4H),7.17(dd,2H),7.25(ddd,4H),8.68(sd,2H)。

[1841] ^{13}C-NMR(101MHz,$CDCl_3$):δ=20.78(2C),21.06(2C),21.11(2C),96.5(2C),116.7(2C),126.0(4C),128.2(2C),129.3(4C),129.9(4C),131.1(4C),131.3(2C),133.0(2C),134.6(2C),137.6(2C),139.8(2C),143.9(2C),145.9(2C),148.0(2C),151.0。

[1842] 合成例(82)

[1843] 9,11-二苯基-4b,11,15b,19b-四氢-9H-9,11,19b-三氮杂-4b,15b-二硼杂苯并[3,4]菲并[2,1,10,9-fghi]并五苯的合成

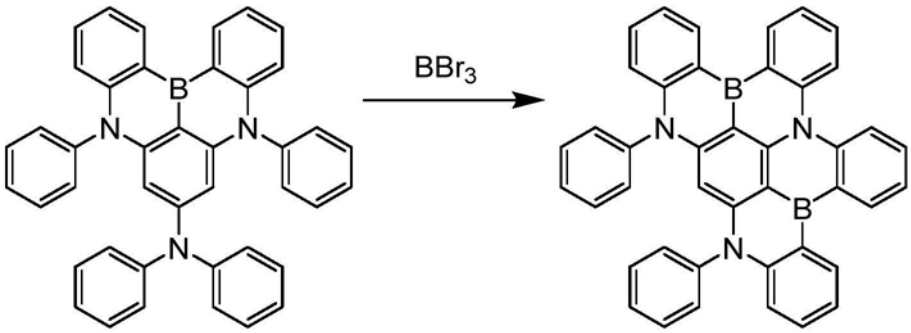
[1844] [化506]

[1845] 

(1-2665)

[1846] 首先,在高压釜内,并在氮气环境下,且在室温下向N,N,5,9-四苯基-5,13-二氢-5,9-二氮杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽-7-胺(0.294g,0.5mmol)及邻二氯苯(3.0ml)中添加三溴化硼(0.142ml,1.5mmol)后,在260℃下加热搅拌48小时。其后,添加N,N-二异丙基乙胺(0.775ml,4.5mmol),使用硅酸镁短程管柱进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用乙酸乙酯对粗产物进行清洗,由此获得作为黄色固体的由式(1-2665)所表示的化合物(0.118g)。

[1847] [化507]

[1848] 

(1-2665)

[1849] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

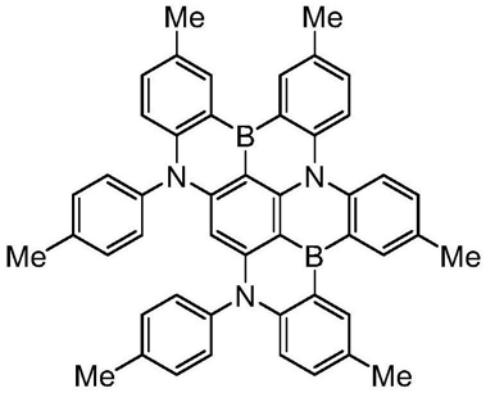
[1850] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ=5.24(s,1H),6.81(d,2H),7.12-7.18(m,6H),7.34(td,2H),7.41-7.49(m,8H),7.45(ddd,2H),8.31(dd,2H),8.81(dd,2H),8.91(dd,2H)。

[1851] HRMS(DART)m/z[M+H]$^+$Calcd for $C_{42}H_{28}B_2N_3$ 596.2483,观察值(observed)596.2499。

[1852] 合成例(83)

[1853] 3,6,14,17-四甲基-9,11-二-对甲苯基-4b,11,15b,19b-四氢-9H-9,11,19b-三氮杂-4b,15b-二硼杂苯并[3,4]菲并[2,1,10,9-fghi]并五苯的合成

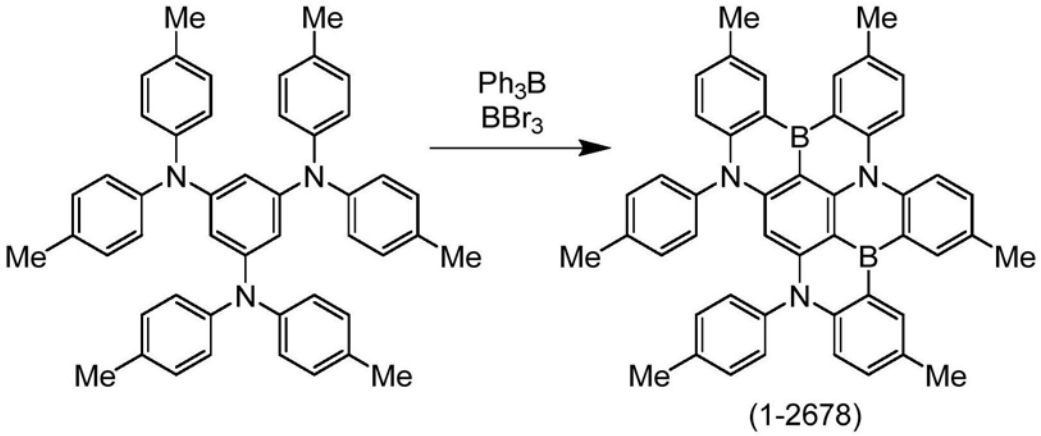
[1854] [化508]

[1855] 

(1-2678)

[1856] 首先,在高压釜内,并在氮气环境下,且在室温下向N^1,N^1,N^3,N^3,N^5,N^5-六(4-甲基苯基)-1,3,5-苯三胺(0.322g,0.5mmol)及邻二氯苯(3.0ml)中添加三苯基硼烷(0.730g,3.0mmol)、三溴化硼(0.284ml,3.0mmol)后,在260℃下加热搅拌20小时。其后,添加N,N-二异丙基乙胺(1.55ml,9.1mmol),使用硅酸镁短程管柱进行过滤,将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用已烷对所述粗产物进行清洗,并使用乙酸乙酯对所获得的固体进行清洗,由此获得作为黄色固体的由式(1-2678)所表示的化合物(0.188g)。

[1857] [化509]

[1858] 

(1-2678)

[1859] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

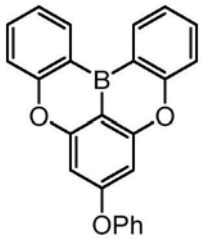
[1860] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ＝2.45(s,6H),2.65(s,6H),2.58(s,6H),5.24(brs,1H),6.74(d,2H),6.97(d,4H),7.15-7.27(m,6H),7.34(dd,2H),8.18(d,2H),8.58(d,2H),8.68(d,2H)。

[1861] HRMS(DART)m/z[M+H]$^+$Calcd for $C_{48}H_{40}B_2N_3$ 680.3424,观察值(observed)680.3404。

[1862] 合成例(84)

[1863] 7-苯氧基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

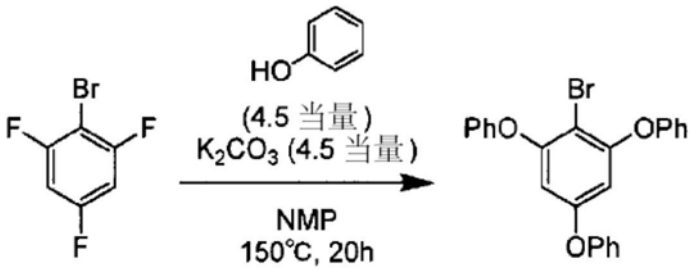
[1864] [化510]

[1865] 

(1-4401)

[1866] 在氮气环境下,且在室温下向苯酚(6.35g,67.5mmol)、碳酸钾(9.33g,67.5mmol)及N-甲基吡咯烷酮(NMP,80mL)中添加1-溴-2,4,6-三氟苯(1.77mL,15.0mol),并在150℃下加热搅拌20小时。添加水及甲苯来进行分液后,使用硅胶短程管柱对有机层进行过滤。将溶剂减压馏去并利用甲醇进行清洗,由此获得作为白色的固体的1-溴-2,4,6-三苯氧基苯(5.33g,产率为82%)。

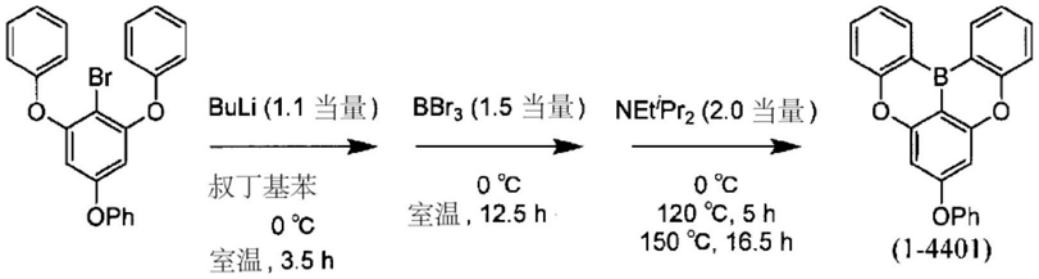
[1867] [化511]

[1868] 

[1869] 在氮气环境下,且在0℃下向1-溴-2,4,6-三苯氧基苯(0.217g,0.5mmol)及叔丁基苯(2.0mL)中添加丁基锂的己烷溶液(0.335mL,1.64M,0.55mmol)后,在室温下搅拌3.5小时。其后,在0℃下添加三溴化硼(71.1μL,0.75mmol),在室温下搅拌12.5小时后,在0℃下添

加N,N-二异丙基乙胺(0.174mL,1.0mmol)。在氮气气流下,且在100℃下加热搅拌1小时,由此将己烷馏去后,在120℃下加热搅拌5小时。在150℃下加热搅拌16.5小时后,将溶剂减压馏去。添加甲苯后,使用硅胶短程管柱进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用乙腈进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-4401)所表示的化合物(0.101g,产率为56%)。

[1870] [化512]

[1871] 

[1872] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

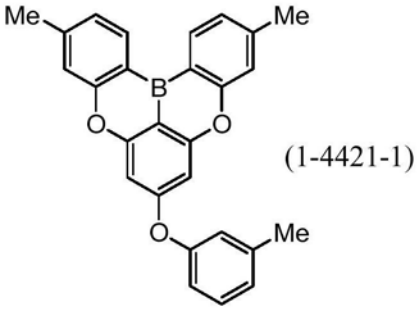
[1873] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm):δ=8.67(dd,2H),7.68(ddd,2H),7.50-7.66(m,4H),7.38(ddd,2H),7.25(td,1H),7.19(dd,2H),7.19(s,2H)。

[1874] LRMS(DART)calcd for $C_{24}H_{16}B_1O_3$[$(M+H)^+$]:363.1,实测值(found):363.1

[1875] 合成例(85):

[1876] 3,11-二甲基-7-(间甲苯氧基)-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1877] [化513]

[1878] 

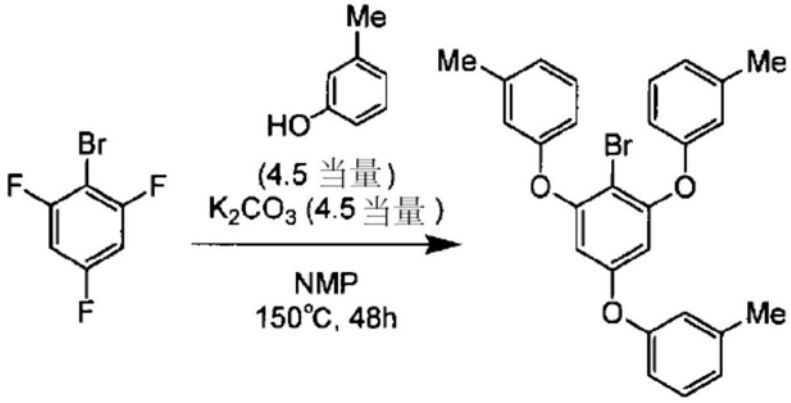
(1-4421-1)

[1879] 在氮气环境下,且在室温下向间甲酚(5.76g,32mmol)、碳酸钾(4.42g,32mmol)及N-甲基吡咯烷酮(NMP,30mL)中添加1-溴-2,4,6-三氟苯(1.50g,7.1mmol),并在150℃下加热搅拌48小时。添加水及甲苯来进行分液后,使用硅胶短程管柱对有机层进行过滤。将溶剂减压馏去,由此获得作为无色的液体的1-溴-2,4,6-三(间甲苯氧基)苯(3.29g,产率为97%)。

[1880] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

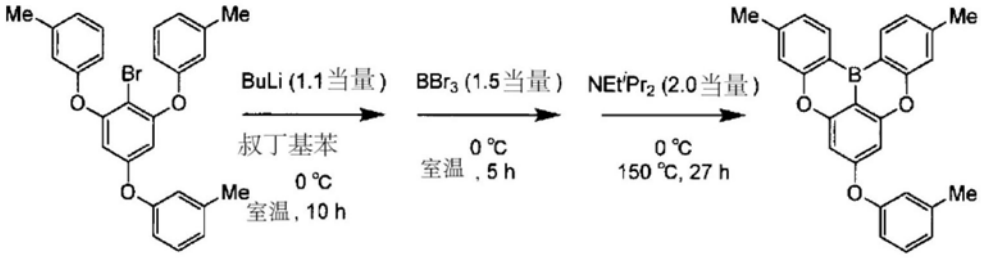
[1881] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm):δ=7.21(t,2H),7.15(t,1H),6.93(d,2H),6.80-6.88(m,5H),6.74(s,1H),6.73(d,1H),6.36(s,2H),2.33(s,6H),2.28(s,3H)。

[1882] [化514]

[1883] 

[1884] 在氮气环境下,且在0℃下向1-溴-2,4,6-三(间甲苯氧基)苯(0.146g,0.31mmol)及叔丁基苯(1.0mL)中添加丁基锂的己烷溶液(0.205mL,1.64M,0.34mmol)后,在室温下搅拌10小时。其后,在0℃下添加三溴化硼(44.1μL,0.47mmol),在室温下搅拌5小时后,在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.108mL,0.62mmol)。在150℃下加热搅拌27小时后,在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.108mL,0.62mmol)。添加甲苯后,使用硅酸镁短程管柱进行过滤,并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用乙腈对粗产物进行清洗,由此获得作为白色固体的由式(1-4421-1)所表示的化合物(57.0mg,产率为45%)。

[1885] [化515]

[1886] 

[1887] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

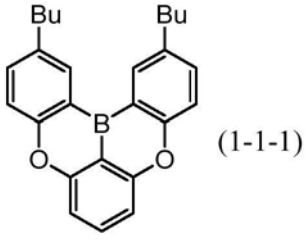
[1888] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm);δ=8.51(d,2H),7.26-7.33(m,3H),7.18(d,2H),6.97-7.06(m,3H),6.76(s,2H),2.50(s,6H),2.39(s,3H)。

[1889] LRMS(EI+)m/z 404(M^+)

[1890] 合成例(86):

[1891] 2,12-二丁基-5,9-二氧杂-13b-硼杂萘并[3,2,1-de]蒽的合成

[1892] [化516]

[1893] 

(1-1-1)

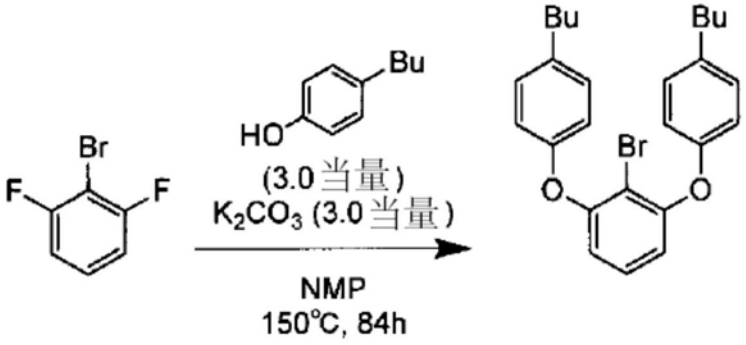
[1894] 在氮气环境下,且在室温下向对丁基苯酚(13.8mL,90mmol)、碳酸钾(12.4g,90mmol)及N-甲基吡咯烷酮(NMP,120mL)中添加1-溴-2,6-二氟苯(3.36mL,30mmol),并在150℃下加热搅拌84小时。添加水及甲苯来进行分液后,使用硅胶短程管柱对有机层进行过

滤。将溶剂减压馏去，由此获得作为褐色的液体的1-溴-2,6-双(对丁基苯氧基)苯(9.46g，产率为70％)。

[1895] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

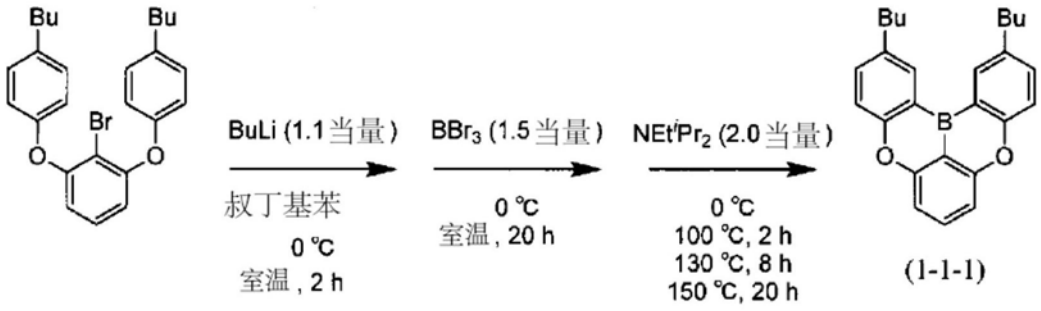
[1896] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm)；δ＝7.16(d,4H)，7.11(t,1H)，6.95(d,4H)，6.63(d,2H)，2.60(t,4H)，1.60(m,4H)，1.36(m,4H)，0.93(t,6H)。

[1897] [化517]

[1898] 

[1899] 在氮气环境下，且在0℃下向1-溴-2,6-双(对丁基苯氧基)苯(0.453g，1.0mmol)及叔丁基苯(4.0mL)中添加丁基锂的己烷溶液(0.671mL，1.64M，1.1mmol)后，在室温下搅拌2小时。其后，在0℃下添加三溴化硼(0.142mL，1.5mmol)，在室温下搅拌20小时后，在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.348mL，2.0mmol)。在氮气气流下，且在100℃下加热搅拌2小时，由此将己烷馏去后，在130℃下加热搅拌8小时。在150℃下加热搅拌20小时后，在0℃下添加N,N-二异丙基乙胺(0.348mL，2.0mmol)。添加甲苯后，使用硅酸镁短程管柱进行过滤，并将溶剂减压馏去而获得粗产物。使用乙腈对粗产物进行清洗，由此获得作为白色固体的由式(1-1-1)所表示的化合物(0.130mg，产率为34％)。

[1900] [化518]

[1901] 

[1902] 通过NMR测定来确认所获得的化合物的结构。

[1903] ^{1}H-NMR($CDCl_3$中的δppm)；δ＝8.46(s,2H)，7.76(t,1H)，7.54(d,2H)，7.47(d,2H)，7.19(d,2H)，2.82(t,4H)，1.75(m,4H)，1.46(m,4H)，1.00(t,6H)。

[1904] LRMS(EI+)m/z 382(M^+)

[1905] 通过适宜变更原料的化合物，并以依据所述合成例的方法，而可合成本发明的其他多环芳香族化合物。

[1906] 以下，为了更详细地说明本发明而表示各实施例，但本发明并不限定于这些实施例。

[1907] 制作实施例1及实施例2的有机EL元件，并分别测定以可获得100cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述

表1中。

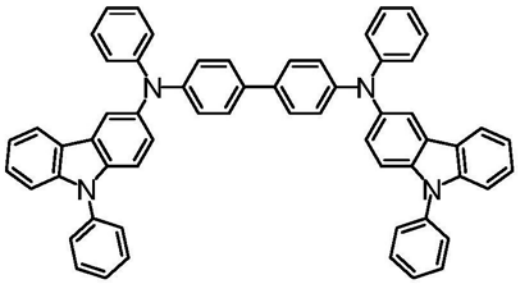
[1908] [表1]

[1909]

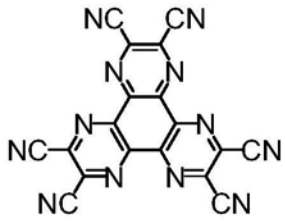
	空穴注入层1（65 nm）	空穴注入层2（5 nm）	空穴传输层（60 nm）	发光层（25 nm）		电子传输层2（20 nm）	电子传输层1（10 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例1	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物（1-176）	ET-2	ET-1	LiF/Al
实施例2	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物（1-100）	ET-2	ET-1	LiF/Al

[1910] 表1中，“HI”为N^4,$N^{4'}$-二苯基-N^4,$N^{4'}$-双(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-[1,1’-联苯]-4,4’-二胺，“HAT-CN”为1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯六碳腈，“HT”为N-([1,1’-联苯]-4-基)-N-(4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基)-[1,1’-联苯]-4-胺，“BH1”为9-苯基-10-(4-苯基萘-1-基)蒽，“ET-2”为9-(4’-(二均三甲苯基硼基)-[1,1’-联萘]-4-基)-9H-咔唑，“ET-1”为5,5’-(2-苯基蒽-9,10-二基)二-2,2’-联吡啶(以后的表中也相同)。以下表示化学结构。

[1911] [化519]

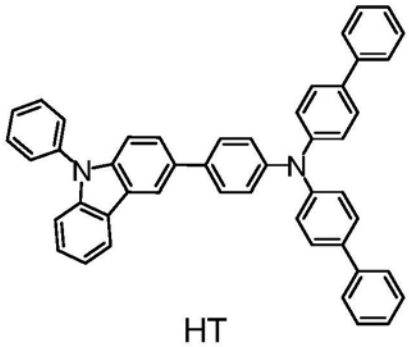


HI



HAT-CN

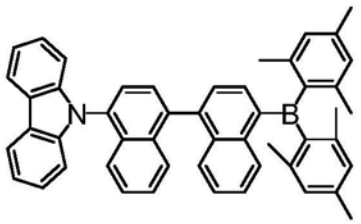
[1912]



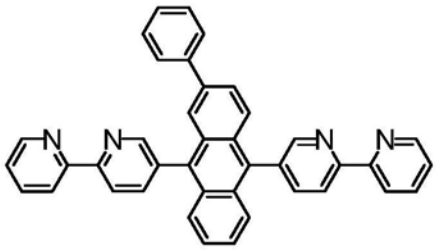
HT



BH1



ET-2



ET-1

[1913] ＜实施例1＞

[1914] ＜将化合物(1-176)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1915] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止所获得的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(Opto Science)(股份)制造)作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(昭和真空(股份)制造)的基板固定器上,然后安装加入有HI的钼制蒸镀用舟皿、加入有HAT-CN的钼制蒸镀用舟皿、加入有HT的钼制蒸镀用舟皿、加入有BH1的钼制蒸镀用舟皿、加入有本发明的化合物(1-176)的钼制蒸镀用舟皿、加入有ET-2的钼制蒸镀用舟皿、加入有ET-1的钼制蒸镀用舟皿、加入有LiF的钼制蒸镀用舟皿及加入有铝的钨制蒸镀用舟皿。

[1916] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至5×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HI的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为65nm的方式进行蒸镀来形成空穴注入层1,继而,对加入有HAT-CN的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀来形成空穴注入层2。进而,对加入有HT的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为60nm的方式进行蒸镀来形成空穴传输层。继而,对加入有BH1的蒸镀用舟皿与加入有化合物(1-176)的蒸镀用舟皿同时进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与化合物(1-176)的重量比大致成为80对20的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有ET-2的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层2,进而对加入有ET-1的蒸镀用舟皿进行加热并将电子传输层1形成为膜厚为10nm。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[1917] 其后,对加入有LiF的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有铝的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式以0.01nm/sec～2nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀,由此形成阴极,而获得有机EL元件。

[1918] 若将ITO电极作为阳极,将LiF/铝电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约437nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度100cd/m^2下的外部量子效率为3.39％。

[1919] ＜实施例2＞

[1920] ＜将化合物(1-100)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1921] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-176)替换成化合物(1-100),除此以外,以依据实施例1的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压,则可获得在约457nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度100cd/m^2下的外部量子效率为2.78％。

[1922] 进而,制作实施例3及实施例4的有机EL元件,并分别测定以可获得100cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表2中。

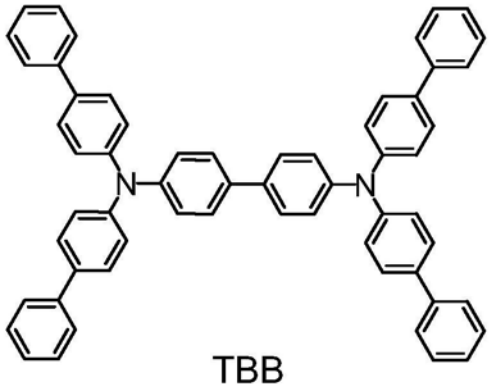
[1923] [表2]

[1924]

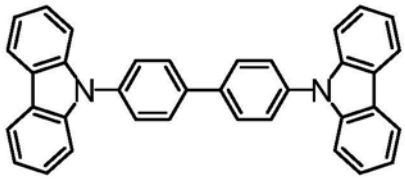
	空穴注入层（10 nm）	空穴传输层（30 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层（50 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
			主体	掺杂剂		
实施例 3	HAT-CN	TBB	CBP	化合物（1-141）	TPBi	LiF/Al
实施例 4	HAT-CN	TBB	CBP	化合物（1-81）	TPBi	LiF/Al

[1925] 表2中，“TBB”为$N^4,N^4,N^{4'},N^{4'}$-四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺，“CBP”为4,4'-二(9H-咔唑基-9-基)-1,1'-联苯，“TPBi”为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯。以下表示化学结构。

[1926] [化520]

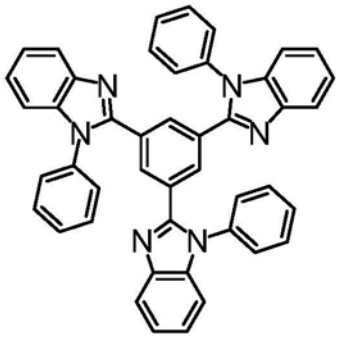


TBB



CBP

[1927]



TPBi

[1928] ＜实施例3＞

[1929] ＜将化合物(1-141)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1930] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止所获得的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份)制造)作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(昭和真空(股份)制造)的基板固定器上，然后安装加入有HAT-CN的钼制蒸镀用舟皿、加入有TBB的钼制蒸镀用舟皿、加入有CBP的钼制蒸镀用舟皿、加入有本发明的化合物(1-141)的钼制蒸镀用舟皿、加入有TPBi的钼制蒸镀用舟皿、加入有LiF的钼制蒸镀用舟皿及加入有铝的钨制蒸镀用舟皿。

[1931] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至5×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HAT-CN的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀来形成

空穴注入层，继而，对加入有TBB的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成空穴传输层。继而，对加入有CBP的蒸镀用舟皿与加入有化合物(1-141)的蒸镀用舟皿同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使CBP与化合物(1-141)的重量比大致成为80对20的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有TPBi的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为50nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[1932] 其后，对加入有LiF的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式以0.01nm/sec～2nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀，由此形成阴极，而获得有机EL元件。

[1933] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约534nm处具有峰顶的绿色发光。亮度100cd/m^2下的外部量子效率为6.29％。

[1934] ＜实施例4＞

[1935] ＜将化合物(1-81)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1936] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-141)替换成化合物(1-81)，除此以外，以依据实施例3的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度100cd/m^2下的外部量子效率为8.37％。

[1937] 进而，制作实施例5的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2或100cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表3中。

[1938] [表3]

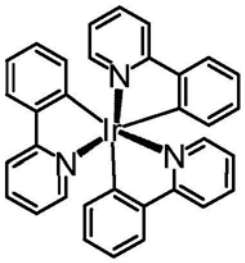
[1939]

	空穴注入层（10 nm）	空穴传输层（30 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层(50 nm)	阴极（1 nm/100 nm）
			主体	掺杂剂		
实施例 5	HAT-CN	TBB	化合物（1-91）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al

[1940] 表3中，“$Ir(PPy)_3$”为三(2-苯基吡啶)铱(III)。以下表示化学结构。

[1941] [化521]

[1942]



$Ir(PPy)_3$

[1943] ＜实施例5＞

[1944] ＜将化合物(1-91)用于发光层的主体材料的元件＞

[1945] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止所获得的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份)制造)作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于

市售的蒸镀装置(昭和真空(股份)制造)的基板固定器上,然后安装加入有HAT-CN的钼制蒸镀用舟皿、加入有TBB的钼制蒸镀用舟皿、加入有本发明的化合物(1-91)的钼制蒸镀用舟皿、加入有$Ir(PPy)_3$的钼制蒸镀用舟皿、加入有TPBi的钼制蒸镀用舟皿、加入有LiF的钼制蒸镀用舟皿及加入有铝的钨制蒸镀用舟皿。

[1946] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至5×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HAT-CN的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀来形成空穴注入层,继而,对加入有TBB的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成空穴传输层。继而,对加入有化合物(1-91)的蒸镀用舟皿与加入有$Ir(PPy)_3$的蒸镀用舟皿同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使化合物(1-91)与$Ir(PPy)_3$的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有TPBi的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为50nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[1947] 其后,对加入有LiF的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有铝的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式以0.01nm/sec～2nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀,由此形成阴极,而获得有机EL元件。

[1948] 若将ITO电极作为阳极,将LiF/铝电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为10.88%。另外,亮度100cd/m^2下的外部量子效率为14.76%。

[1949] 进而,制作实施例6～实施例14的有机EL元件,并测定以可获得1000cd/m^2或100cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表4中。

[1950] [表4]

[1951]

	空穴注入层（10 nm）	空穴传输层（30 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层（50 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
			主体	掺杂剂		
实施例 6	HAT-CN	TBB	化合物（1-152）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 7	HAT-CN	TBB	化合物（1-1048）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 8	HAT-CN	TBB	化合物（1-1049）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 9	HAT-CN	TBB	化合物（1-1050）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 10	HAT-CN	TBB	化合物（1-100）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 11	HAT-CN	TBB	化合物（1-49）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 12	HAT-CN	TBB	化合物（1-176）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 13	HAT-CN	TBB	化合物（1-1069）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例 14	HAT-CN	TBB	化合物（1-1201）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al

[1952] ＜实施例6＞

[1953] ＜将化合物(1-152)用于发光层的主体材料的元件＞

[1954] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-152)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为9.36％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为13.26％。

[1955] ＜实施例7＞

[1956] ＜将化合物(1-1048)用于发光层的主体材料的元件＞

[1957] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-1048)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为9.50％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为12.43％。

[1958] ＜实施例8＞

[1959] ＜将化合物(1-1049)用于发光层的主体材料的元件＞

[1960] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-1049)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.54％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为7.44％。

[1961] ＜实施例9＞

[1962] ＜将化合物(1-1050)用于发光层的主体材料的元件＞

[1963] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-1050)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为10.98％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为12.32％。

[1964] ＜实施例10＞

[1965] ＜将化合物(1-100)用于发光层的主体材料的元件＞

[1966] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-100)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.73％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为8.75％。

[1967] ＜实施例11＞

[1968] ＜将化合物(1-49)用于发光层的主体材料的元件＞

[1969] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-49)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为7.33％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为10.36％。

[1970] ＜实施例12＞

[1971] ＜将化合物(1-176)用于发光层的主体材料的元件＞

[1972] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-176)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为10.74％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为11.77％。

[1973] ＜实施例13＞

[1974] ＜将化合物(1-1069)用于发光层的主体材料的元件＞

[1975] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-1069)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.96％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为11.80％。

[1976] ＜实施例14＞

[1977] ＜将化合物(1-1201)用于发光层的主体材料的元件＞

[1978] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-91)替换成化合物(1-1201)，除此以外，以依据实施例5的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为10.14％。另外，亮度100cd/m^2下的外部量子效率为12.17％。

[1979] 进而，制作实施例15及实施例16的有机EL元件，并分别测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表5中。

[1980] [表5]

[1981]

	空穴注入层1（40 nm）	空穴注入层2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层2（20 nm）	电子传输层1（10 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例15	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物（1-1145）	ET-2	ET-1	LiF/Al
实施例16	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物（1-401）	ET-2	ET-1	LiF/Al

[1982] ＜实施例15＞

[1983] ＜将化合物(1-1145)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1984] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止所获得的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份)制造)作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(昭和真空(股份)制造)的基板固定器上，然后安装加入有HI的钼制蒸镀用舟皿、加入有HAT-CN的钼制蒸镀用舟皿、加入有HT的钼制蒸镀用舟皿、加入有BH1的钼制蒸镀用舟皿、加入有本发明的化合物(1-1145)的钼制蒸镀用舟皿、加入有ET-2的钼制蒸镀用舟皿、加入有ET-1的钼制蒸镀用舟皿、加入有LiF的钼制蒸镀用舟皿及加入有铝的钨制蒸镀用舟皿。

[1985] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至5×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HI的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀来形成空穴注入层1，继而，对加入有HAT-CN的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀来形成空穴注入层2。进而，对加入有HT的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀来形成空穴传输层。继而，对加入有BH1的蒸镀用舟皿与加入有化合物(1-1145)的蒸镀用舟皿同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与化合物(1-1145)的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有ET-2的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层2，进而对加入有ET-1的蒸镀用舟皿进行加热并将电子传输层1形成为膜厚为10nm。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[1986] 其后，对加入有LiF的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式以0.01nm/sec～2nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀，由此形成阴极，而获得有机EL元件。

[1987] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约449nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.75％。

[1988] ＜实施例16＞

[1989] ＜将化合物(1-401)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[1990] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-1145)替换成化合物(1-401)，除此以外，以依据实施例15的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约458nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.33％。

[1991] 进而，制作实施例17～实施例19的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表6中。

[1992] [表6]

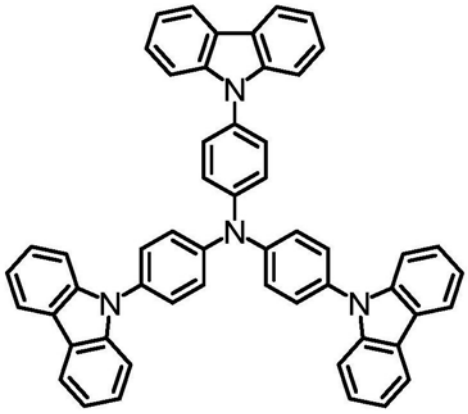
[1993]

	空穴注入层（10 nm）	空穴传输层1（20 nm）	空穴传输层2（10 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层（50 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂		
实施例17	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物（1-1101）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例18	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物（1-1102）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
实施例19	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物（1-1103）	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al

[1994] 表6中，“TcTa”为三(4-咔唑基-9-基苯基)胺。以下表示化学结构。

[1995] [化522]

[1996]



TcTa

[1997] ＜实施例17＞

[1998] ＜将化合物(1-1101)用于发光层的主体材料的元件＞

[1999] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上，然后安装加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有TBB的钽制蒸镀用坩埚、加入有TcTa的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-1101)的钽制蒸镀用坩埚、加入有$Ir(PPy)_3$的钽制蒸镀用坩埚、加入有TPBi的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2000] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有TBB的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀，进而对加入有TcTa的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有本发明的化合物(1-1101)的蒸镀用坩埚与加入有$Ir(PPy)_3$的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成

发光层。以使本发明的化合物(1-1101)与Ir(PPy)$_3$的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有TPBi的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为50nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2001] 其后，对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时，以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2002] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^{2}下的外部量子效率为10.09％。

[2003] ＜实施例18＞

[2004] ＜将化合物(1-1102)用于发光层的主体材料的元件＞

[2005] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-1101)替换成化合物(1-1102)，除此以外，以依据实施例17的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^{2}下的外部量子效率为7.99％。

[2006] ＜实施例19＞

[2007] ＜将化合物(1-1103)用于发光层的主体材料的元件＞

[2008] 将作为发光层的主体材料的化合物(1-1101)替换成化合物(1-1103)，除此以外，以依据实施例17的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^{2}下的外部量子效率为9.05％。

[2009] 进而，制作实施例20及实施例21的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^{2}的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表7中。

[2010] [表7]

[2011]

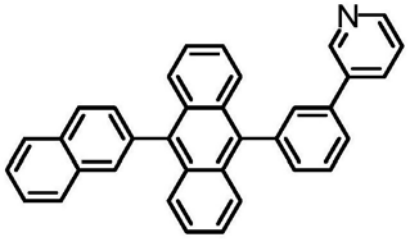
	空穴注入层（10 nm）	空穴传输层1（20 nm）	空穴传输层2（10 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层1	电子传输层2	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			

[2012]

实施例20	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy)$_3$	化合物（1-1192）50 nm	无	LiF/Al
实施例21	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	Ir(PPy)$_3$	化合物（1-1192）10 nm	ET-3 40 nm	LiF/Al

[2013] 表7中，“ET-3”为3-(3-10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)吡啶。以下表示化学结构。

[2014] [化523]

[2015] 

ET-3

[2016] ＜实施例20＞

[2017] ＜将化合物(1-1192)用于电子传输层的元件＞

[2018] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上,然后安装加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有TBB的钽制蒸镀用坩埚、加入有TcTa的钽制蒸镀用坩埚、加入有CBP的钽制蒸镀用坩埚、加入有$Ir(PPy)_3$的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-1192)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-3的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2019] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有TBB的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀,进而对加入有TcTa的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而,对加入有CBP的蒸镀用坩埚与加入有$Ir(PPy)_3$的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使CBP与$Ir(PPy)_3$的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有本发明的化合物(1-1192)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为50nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2020] 其后,对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时,以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2021] 若将ITO电极作为阳极,将LiF/铝电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为13.49％。

[2022] ＜实施例21＞

[2023] ＜将化合物(1-1192)用于电子传输层1、将ET-3用于电子传输层2的元件＞

[2024] 蒸镀10nm的化合物(1-1192)作为电子传输层1后,蒸镀40nm的ET-3作为电子传输层2,由此将电子传输层变成两层,除此以外,以依据实施例20的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压,则可获得在约512nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为11.54％。

[2025] 进而,制作实施例22的有机EL元件,并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表8中。

[2026] [表8]

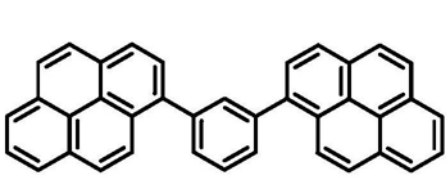
[2027]

	空穴注入层 1 (40 nm)	空穴注入层 2 (5 nm)	空穴传输层 (25 nm)	发光层 (20 nm)		电子传输层 1 (20 nm)	电子传输层 2 (10 nm)	阴极 (1 nm/100 nm)
				主体	掺杂剂			
实施例 22	HI	HAT-CN	HT	BH2	化合物 (1-447)	ET-4	ET-3	LiF/Al

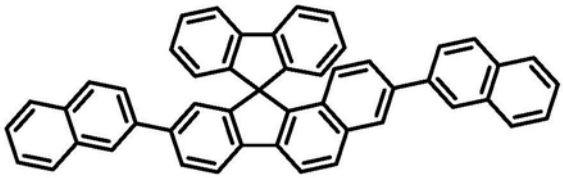
[2028] 表8中,“BH2”为1,3-二(芘-1-基)苯,“ET-4”为3,9-二(萘-2-基)螺[苯并[a]芴-11,9’-芴]。以下表示化学结构。

[2029] [化524]

[2030]



BH2



ET-4

[2031] <实施例22>

[2032] <将化合物(1-447)用于发光层的掺杂剂材料的元件>

[2033] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上,然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH2的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-447)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-4的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-3的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2034] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀,进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀,由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而,对加入有BH2的蒸镀用坩埚与加入有本发明的化合物(1-447)的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH2与本发明的化合物(1-447)的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有ET-4的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有ET-3的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2035] 其后,对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时,以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2036] 若将ITO电极作为阳极,将LiF/铝电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约

457nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^{2}下的外部量子效率为6.15％。

[2037] 进而，制作实施例23～实施例27的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^{2}的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表9中。

[2038] [表9]

[2039]

	空穴注入层1（40 nm）	空穴注入层2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层1（10 nm）	电子传输层2（20 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例23	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-50）	ET-1	LiF/Al
实施例24	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-49）	ET-1	LiF/Al
实施例25	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-50）	ET-3	LiF/Al
实施例26	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-49）	ET-3	LiF/Al
实施例27	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-50）（30 nm）	无	LiF/Al
实施例28	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-1050）	无	LiF/Al

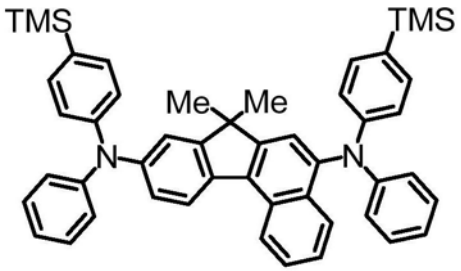
[2040]

						（30 nm）		
实施例29	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-1102）（30 nm）	无	LiF/Al
实施例30	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-1050）	ET-1	LiF/Al
实施例31	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物（1-1102）	ET-1	LiF/Al

[2041] 表9中，“BD1”为7,7-二甲基-N^5,N^9-二苯基-N^5,N^9-双(4-(三甲基硅烷基)苯基)-7H-苯并[c]芴-5,9-二胺。以下表示化学结构。

[2042] [化525]

[2043]



BD1

[2044] ＜实施例23＞

[2045] ＜将化合物(1-50)用于电子传输层1/将ET-1用于电子传输层2的元件＞

[2046] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上，然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH1的钽制蒸镀用坩埚、加入有BD1的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-50)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-1的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-3的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2047] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有BH1的蒸镀用坩埚与加入有BD1的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与BD1的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有本发明的化合物(1-50)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有ET-1的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀，由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2048] 其后，对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时，以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2049] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.08％。

[2050] ＜实施例24＞

[2051] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层1、将ET-1用于电子传输层2的元件＞

[2052] 除将电子传输层1替换成化合物(1-49)以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.86％。

[2053] ＜实施例25＞

[2054] ＜将化合物(1-50)用于电子传输层1、将ET-3用于电子传输层2的元件＞

[2055] 除将电子传输层2替换成ET-3以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.16％。

[2056] ＜实施例26＞

[2057] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层1、将ET-3用于电子传输层2的元件＞

[2058] 除将电子传输层1替换成化合物(1-49)、将电子传输层2替换成ET-3以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰

顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.94％。

[2059] ＜实施例27＞

[2060] ＜将化合物(1-50)用于电子传输层1的元件＞

[2061] 除去除电子传输层2，并将电子传输层1的膜厚变成30nm以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.63％。

[2062] ＜实施例28＞

[2063] ＜将化合物(1-1050)用于电子传输层1的元件＞

[2064] 除去除电子传输层2，并将电子传输层1的膜厚变成30nm以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为3.39％。

[2065] ＜实施例29＞

[2066] ＜将化合物(1-1102)用于电子传输层1的元件＞

[2067] 除去除电子传输层2，并将电子传输层1的膜厚变成30nm以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.54％。

[2068] ＜实施例30＞

[2069] ＜将化合物(1-1050)用于电子传输层1、将ET-1用于电子传输层2的元件＞

[2070] 除将电子传输层1替换成化合物(1-1050)以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为7.88％。

[2071] ＜实施例31＞

[2072] ＜将化合物(1-1102)用于电子传输层1、将ET-1用于电子传输层2的元件＞

[2073] 除将电子传输层1替换成化合物(1-1102)以外，以依据实施例23的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为8.54％。

[2074] 进而，制作实施例32～实施例34的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表10中。

[2075] [表10]

[2076]

	空穴注入层 1（40 nm）	空穴注入层 2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层 1（10 nm）	电子传输层 2（20 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例 32	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	化合物 1-49	ET-1	LiF/Al
实施例 33	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1152	化合物 1-49	ET-1	LiF/Al
实施例 34	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1159	化合物 1-49	ET-1	LiF/Al

[2077] ＜实施例32＞

[2078] ＜将化合物(1-422)用于发光层的掺杂剂材料、将化合物(1-49)用于电子传输层的元件＞

[2079] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上，然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH1的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-422)的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-49)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-1的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2080] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有BH1的蒸镀用坩埚与加入有本发明的化合物(1-422)的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与本发明的化合物(1-422)的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有本发明的化合物(1-49)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有ET-1的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀，由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2081] 其后，对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时，以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2082] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约479nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.096,0.189)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.74％。

[2083] ＜实施例33＞

[2084] ＜将化合物(1-1152)用于发光层的掺杂剂材料、将化合物(1-49)用于电子传输层的元件＞

[2085] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-422)替换成化合物(1-1152)，除此以外，以依据实施例32的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约465nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.127,0.099)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.47％。

[2086] ＜实施例34＞

[2087] ＜将化合物(1-1159)用于发光层的掺杂剂材料、将化合物(1-49)用于电子传输层的元件＞

[2088] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-422)替换成化合物(1-1159)，除此以外，以依据实施例32的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约465nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.140,0.057)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.92％。

[2089] 进而，制作实施例35～实施例53的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表11中。

[2090] [表11]

[2091]

	空穴注入层 1（40 nm）	空穴注入层 2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层 1（5 nm）	电子传输层 2（25 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例 35	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-79	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 36	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2305	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 37	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2680	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 38	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2679	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 39	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 40	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-447	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 41	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1145	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 42	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1104	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 43	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-142	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 44	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2681	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 45	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2682	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 46	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-422	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 47	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1210	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 48	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-1201	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 49	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2626	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 50	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2683	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 51	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2657	ET-5	ET-6	Liq/MgAg

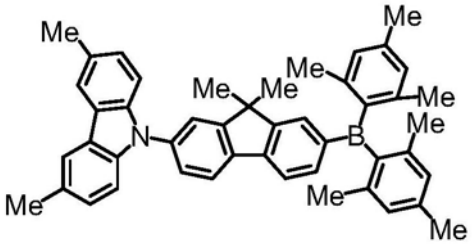
[2092]

实施例 52	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2699	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
实施例 53	HI	HAT-CN	HT	BH1	化合物 1-2676	ET-5	ET-6	Liq/MgAg
比较例 1	HI	HAT-CN	HT	BH1	比较化合物 1	ET-5	ET-6	Liq/MgAg

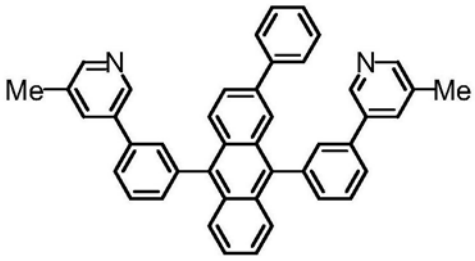
[2093] 表11中，“ET-5”为9-(7-(二均三甲苯基硼基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-3,6-二甲基-9H-咔唑，“ET-6”为5,5’-((2-苯基蒽-9,10-二基)双(3,1-亚苯基))双(3-甲基吡啶)。以下将化学结构与用于阴极的“Liq”一并表示。

[2094] [化526]

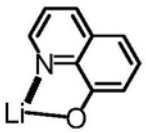
[2095]



ET-5



ET-6



Liq

[2096] ＜实施例35＞

[2097] ＜将化合物(1-79)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2098] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上，然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH1的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-79)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-5的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-6的钽制蒸镀用坩埚、加入有Liq的氮化铝制蒸镀用坩埚、加入有镁的氮化铝制坩埚及加入有银的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2099] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有BH1的蒸镀用坩埚与加入有本发明的化合物(1-79)的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与本发明的化合物(1-79)的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有ET-5的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有ET-6的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2100] 其后，对加入有Liq的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有镁的坩埚及加入有银的坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极，而获得有机电场发光元件。此时，以使镁与银的原子数比成为10对1的方式在0.1nm/sec～10nm/sec之间调节蒸镀速度。

[2101] 若将ITO电极作为阳极，将镁/银电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约

455nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.148,0.065)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为3.54％。

[2102] ＜实施例36＞

[2103] ＜将化合物(1-2305)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2104] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2305)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约459nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.142,0.113)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.50％。

[2105] ＜实施例37＞

[2106] ＜将化合物(1-2680)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2107] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2680)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约455nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.142,0.051)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.14％。

[2108] ＜实施例38＞

[2109] ＜将化合物(1-2679)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2110] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2679)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约463nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.129,0.084)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.42％。

[2111] ＜实施例39＞

[2112] ＜将化合物(1-422)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2113] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-422)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约464nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.127,0.094)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.66％。

[2114] ＜实施例40＞

[2115] ＜将化合物(1-447)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2116] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-447)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约449nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.148,0.041)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.49％。

[2117] ＜实施例41＞

[2118] ＜将化合物(1-1145)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2119] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-1145)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约451nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.146,0.059)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.50％。

[2120] ＜实施例42＞

[2121] ＜将化合物(1-1104)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2122] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-1104)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约462nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.145,0.144)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为2.75％。

[2123] ＜实施例43＞

[2124] ＜将化合物(1-142)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2125] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-142)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约470nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.140,0.196)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为3.85％。

[2126] ＜实施例44＞

[2127] ＜将化合物(1-2681)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2128] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2681)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约465nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.127,0.091)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.25％。

[2129] ＜实施例45＞

[2130] ＜将化合物(1-2682)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2131] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2682)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约457nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.139,0.059)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.83％。

[2132] ＜实施例46＞

[2133] ＜将化合物(1-422)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2134] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-422)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约478nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.096,0.184)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.53％。

[2135] ＜实施例47＞

[2136] ＜将化合物(1-1210)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2137] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-1210)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约439nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.155,0.029)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.38％。

[2138] ＜实施例48＞

[2139] ＜将化合物(1-1201)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2140] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-1201)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约439nm处

具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.153,0.042)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为3.67％。

[2141] ＜实施例49＞

[2142] ＜将化合物(1-2626)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2143] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2626)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约462nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.131,0.078)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.66％。

[2144] ＜实施例50＞

[2145] ＜将化合物(1-2683)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2146] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2683)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.140,0.057)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.64％。

[2147] ＜实施例51＞

[2148] ＜将化合物(1-2657)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2149] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2657)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约466nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.124,0.125)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.28％。

[2150] ＜实施例52＞

[2151] ＜将化合物(1-2699)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2152] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2699)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约459nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.133,0.091)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.18％。

[2153] ＜实施例53＞

[2154] ＜将化合物(1-2676)用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

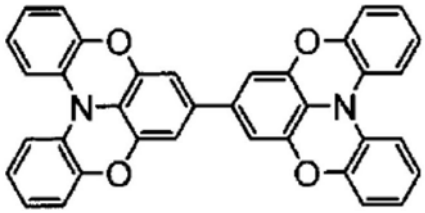
[2155] 将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成化合物(1-2676)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约459nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.124,0.111)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.82％。

[2156] ＜比较例1＞

[2157] ＜将比较化合物1用于发光层的掺杂剂材料的元件＞

[2158] 比较化合物1在国际公开第2012/118164号公报的63页中作为化合物1而得到揭示。将作为发光层的掺杂剂材料的化合物(1-79)替换成(比较化合物1)，除此以外，以依据实施例35的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约471nm处具有峰顶的蓝色发光。此时的CIE色度为(x,y)＝(0.145,0.170)，亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为3.67％。

[2159] [化527]

[2160] 

(比较化合物 1)

[2161] 进而,制作实施例54～实施例61的有机EL元件,并测定以可获得1000cd/m^{2}的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表12中。

[2162] [表12]

[2163]

	空穴注入层 1 (5 nm)	空穴注入层 2 (55 nm)	空穴传输层 (10 nm)	发光层 (30 nm)		电子传输层 1 (5 nm)	电子传输层 2 (35 nm)	阴极 (1 nm/100 nm)
				主体	掺杂剂			
实施例 54	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-3588	ET-1	LiF/Al
实施例 55	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-1192	ET-1	LiF/Al
实施例 56	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-3824	ET-1	LiF/Al
实施例 57	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-3806	ET-1	LiF/Al
实施例 58	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-601	ET-1	LiF/Al
实施例 59	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-601	ET-1	LiF/Al
实施例 60	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-49	ET-1	LiF/Al
实施例 61	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物 1-152	$Ir(PPy)_3$	化合物 1-49	ET-1	LiF/Al
比较例 2	HAT-CN	TBB	TcTa	CBP	$Ir(PPy)_3$	比较化合物 1	ET-1	LiF/Al

[2164] ＜实施例54＞

[2165] ＜将化合物(1-3588)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2166] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上,然后安装加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有TBB的钽制蒸镀用坩埚、加入有TcTa的钽制蒸镀用坩埚、加入有CBP的钽制蒸镀用坩埚、加入有$Ir(PPy)_3$的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-3588)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-1的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸

镀用坩埚。

[2167] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，首先，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有TBB的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为55nm的方式进行蒸镀，进而对加入有TcTa的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有CBP的蒸镀用坩埚与加入有$Ir(PPy)_3$的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使CBP与$Ir(PPy)_3$的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有本发明的化合物(1-3588)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有ET-1的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为35nm的方式进行蒸镀，由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2168] 其后，对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时，以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2169] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为7.94％。

[2170] ＜实施例55＞

[2171] ＜将化合物(1-1192)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2172] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-1192)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为11.08％。

[2173] ＜实施例56＞

[2174] ＜将化合物(1-3824)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2175] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-3824)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为14.75％。

[2176] ＜实施例57＞

[2177] ＜将化合物(1-3806)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2178] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-3806)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为14.06％。

[2179] ＜实施例58＞

[2180] ＜将化合物(1-601)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2181] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-601)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为11.50％。

[2182] ＜实施例59＞

[2183] ＜将化合物(1-152)用于发光层的主体、将化合物(1-601)用于电子传输层1的磷

光发光元件＞

[2184] 将作为发光层的主体的CBP替换成化合物(1-152)、将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-601)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为17.24％。

[2185] ＜实施例60＞

[2186] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层2的磷光发光元件＞

[2187] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-49)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为12.63％。

[2188] ＜实施例61＞

[2189] ＜将化合物(1-152)用于发光层的主体、将化合物(1-49)用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2190] 将作为发光层的主体的CBP替换成化合物(1-152)、将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成化合物(1-49)，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为12.55％。

[2191] ＜比较例2＞

[2192] ＜将比较化合物1用于电子传输层1的磷光发光元件＞

[2193] 将作为电子传输层1的化合物(1-3588)替换成比较化合物1，除此以外，以依据实施例54的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约510nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为7.50％。

[2194] 进而，制作实施例62～实施例64的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表13中。

[2195] [表13]

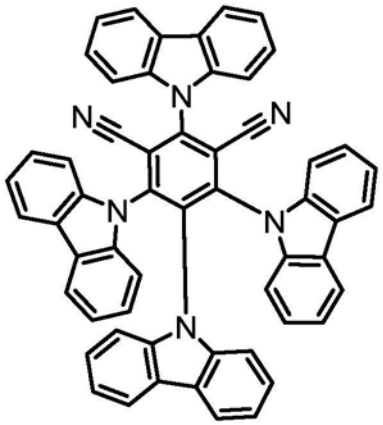
[2196]

	空穴注入层 1 (5 nm)	空穴注入层 2 (55 nm)	空穴传输层 (10 nm)	发光层 (20 nm)		电子传输层 1 (5 nm)	电子传输层 2 (25 nm)	阴极 (1 nm/100 nm)
				主体	掺杂剂			
实施例62	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物1-152	4CzIPN	T2T	ET-1	LiF/Al
实施例63	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物1-152	4CzIPN	化合物1-49	ET-1	LiF/Al
实施例64	HAT-CN	TBB	TcTa	化合物1-152	4CzIPN	ET-5	ET-1	LiF/Al

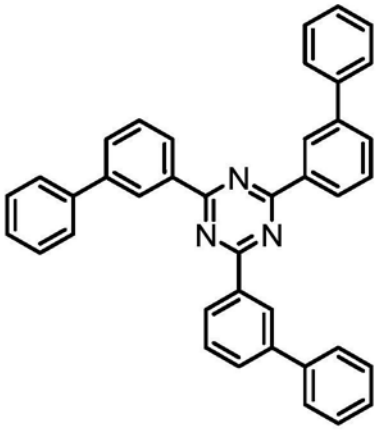
[2197] 表13中，“4CzIPN”为2,4,5,6-四(9H-咔唑-9-基)异邻苯二腈，“T2T”为2,4,6-三([1,1'-联苯]-3-基)-1,3,5-三嗪。以下表示化学结构。

[2198] [化528]

[2199]



4CzIPN



T2T

[2200] ＜实施例62＞

[2201] ＜将化合物(1-152)用于发光层的主体材料的热活化延迟荧光(Thermally-Activated Delayed Fluorescence,TADF)有机EL元件＞

[2202] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上,然后安装加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有TBB的钽制蒸镀用坩埚、加入有TcTa的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-152)的钽制蒸镀用坩埚、加入有4CzIPN的钽制蒸镀用坩埚、加入有T2T的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-1的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2203] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有TBB的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为55nm的方式进行蒸镀,进而对加入有TcTa的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而,对加入有本发明的化合物(1-152)的蒸镀用坩埚与加入有4CzIPN的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使化合物(1-152)与4CzIPN的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有T2T的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有ET-1的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀,由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2204] 其后,对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时,以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2205] 若将ITO电极作为阳极,将LiF/铝电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约508nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为15.02%。

[2206] ＜实施例63＞

[2207] ＜将化合物(1-152)用于发光层的主体材料、将化合物(1-49)用于电子传输层1的

TADF(热活化延迟荧光)有机EL元件>

[2208] 将作为电子传输层1的T2T替换成化合物(1-49),除此以外,以依据实施例62的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压,则可获得在约508nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为13.25%。

[2209] <实施例64>

[2210] <将化合物(1-152)用于发光层的主体材料的TADF(热活化延迟荧光)有机EL元件>

[2211] 将作为电子传输层1的T2T替换成ET-5,除此以外,以依据实施例62的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压,则可获得在约508nm处具有峰顶的绿色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为11.5%。

[2212] 进而,制作实施例65的有机EL元件,并测定以可获得100cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表14中。

[2213] [表14]

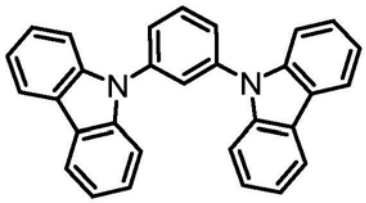
[2214]

	空穴注入层1（10 nm）	空穴注入层2（60 nm）	空穴传输层（10 nm）	发光层（30 nm）		电子传输层（50 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂		
实施例65	HAT-CN	TBB	TcTa	mCP	化合物1-81	TPBi	LiF/Al

[2215] 表14中,“mCP”为1,3-二(9H-咔唑-9-基)苯。以下表示化学结构。

[2216] [化529]

[2217]



mCP

[2218] <实施例65>

[2219] <将化合物(1-81)用于发光层的掺杂剂材料的TADF有机EL元件>

[2220] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止所获得的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(昭和真空(股份)制造)的基板固定器上,然后安装加入有HAT-CN的钼制蒸镀用舟皿、加入有TBB的钼制蒸镀用舟皿、加入有TcTa的钼制蒸镀用舟皿、加入有mCP的钼制蒸镀用舟皿、加入有本发明的化合物(1-81)的钼制蒸镀用舟皿、加入有TPBi的钼制蒸镀用舟皿、加入有LiF的钼制蒸镀用舟皿及加入有铝的钨制蒸镀用舟皿。

[2221] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至5×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HAT-CN的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有TBB的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为60nm的方式进行蒸镀,进而对加入有TcTa的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为10nm的方式进行蒸镀,由此形成包含三层的

空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有mCP的蒸镀用舟皿与加入有化合物(1-81)的蒸镀用舟皿同时进行加热、且以使膜厚成为30nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使mCP与化合物(1-81)的重量比大致成为80对20的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有TPBi的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为50nm的方式进行蒸镀来形成电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2222] 其后，对加入有LiF的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用舟皿进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式以0.01nm/sec～2nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀，由此形成阴极，而获得有机EL元件。

[2223] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约506nm处具有峰顶的绿色发光。亮度100cd/m^2下的外部量子效率为13.66％。

[2224] 进而，制作实施例66～实施例69的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表15中。

[2225] [表15]

[2226]

	空穴注入层1（40 nm）	空穴注入层2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层1（5 nm）	电子传输层2（25 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例66	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-3824	ET-1	LiF/Al
实施例67	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-3806	ET-1	LiF/Al
实施例68	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-601	ET-1	LiF/Al
实施例69	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-701	ET-1	LiF/Al

[2227] ＜实施例66＞

[2228] ＜将化合物(1-3824)用于电子传输层1的元件＞

[2229] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上，然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH1的钽制蒸镀用坩埚、加入有BD1的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-3824)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-1的钽制蒸镀用坩埚、加入有LiF的钽制蒸镀用坩埚及加入有铝的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2230] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止，

首先，对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而，对加入有BH1的蒸镀用坩埚与加入有BD1的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与BD1的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而，对加入有本发明的化合物(1-3824)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀，继而，对加入有ET-1的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀，由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2231] 其后，对加入有LiF的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而，对加入有铝的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极。此时，以使蒸镀速度成为0.1nm/sec～2nm/sec的方式进行蒸镀来形成阴极而获得有机电场发光元件。

[2232] 若将ITO电极作为阳极，将LiF/铝电极作为阴极，并施加直流电压，则可获得在约455nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.31％。

[2233] ＜实施例67＞

[2234] ＜将化合物(1-3806)用于电子传输层1的元件＞

[2235] 将作为电子传输层1的化合物(1-3824)替换成化合物(1-3806)，除此以外，以依据实施例66的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约455nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为4.84％。

[2236] ＜实施例68＞

[2237] ＜将化合物(1-601)用于电子传输层1的元件＞

[2238] 将作为电子传输层1的化合物(1-3824)替换成化合物(1-601)，除此以外，以依据实施例66的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约455nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.47％。

[2239] ＜实施例69＞

[2240] ＜将化合物(1-701)用于电子传输层1的元件＞

[2241] 将作为电子传输层1的化合物(1-3824)替换成化合物(1-701)，除此以外，以依据实施例66的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约455nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.55％。

[2242] 进而，制作实施例70～实施例80的有机EL元件，并测定以可获得1000cd/m^2的亮度的电流密度进行驱动时的外部量子效率。将所制作的有机EL元件中的各层的材料构成示于下述表16中。

[2243] [表16]

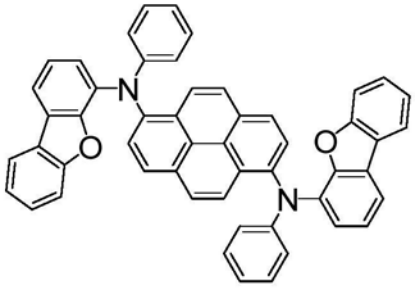
[2244]

	空穴注入层1（40 nm）	空穴注入层2（5 nm）	空穴传输层（25 nm）	发光层（20 nm）		电子传输层1（5 nm）	电子传输层2（25 nm）	阴极（1 nm/100 nm）
				主体	掺杂剂			
实施例70	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-3690	ET-6	Liq/MgAg
实施例71	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-1187	ET-6	Liq/MgAg
实施例72	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-1191	ET-6	Liq/MgAg
实施例73	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-1006	ET-6	Liq/MgAg
实施例74	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-152-2	ET-6	Liq/MgAg
实施例75	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-601	ET-6	Liq/MgAg
实施例76	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-3654	ET-6	Liq/MgAg
实施例77	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-49	ET-6	Liq/MgAg
实施例78	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD2	化合物1-49	ET-6	Liq/MgAg
实施例79	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD3	化合物1-49	ET-6	Liq/MgAg
实施例80	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	化合物1-3588	ET-7	Liq/MgAg
比较例3	HI	HAT-CN	HT	BH1	BD1	比较化合物2	ET-6	Liq/MgAg

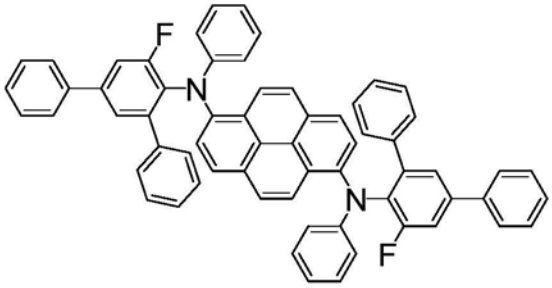
[2245] 表16中，“BD2”为N^1,N^6-双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N^1,N^6-二苯基苊-1,6-二胺，“BD3”为N^1,N^6-双(5'-氟-[1,1':3',1"-联三苯]-4'-基)-N^1,N^6-二苯基苊-1,6-二胺，“ET-7”为3-甲基-(5-(3-(10-萘-1-基)蒽-9-基)苯基)吡啶。以下表示化学结构。

[2246] [化530]

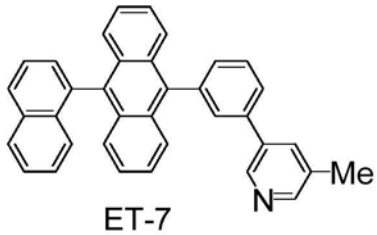
[2247]



BD2



BD3



ET-7

[2248] ＜实施例70＞

[2249] ＜将化合物(1-3690)用于电子传输层1的元件＞

[2250] 以将通过溅镀来制膜成180nm的厚度的ITO研磨至150nm为止的26mm×28mm×0.7mm的玻璃基板(光科学(股份))作为透明支撑基板。将所述透明支撑基板固定于市售的蒸镀装置(长州产业(股份))的基板固定器上,然后安装加入有HI的钽制蒸镀用坩埚、加入有HAT-CN的钽制蒸镀用坩埚、加入有HT的钽制蒸镀用坩埚、加入有BH1的钽制蒸镀用坩埚、加入有BD1的钽制蒸镀用坩埚、加入有本发明的化合物(1-3690)的钽制蒸镀用坩埚、加入有ET-6的钽制蒸镀用坩埚、加入有Liq的氮化铝制蒸镀用坩埚、加入有镁的氮化铝制坩埚及加入有银的氮化铝制蒸镀用坩埚。

[2251] 在透明支撑基板的ITO膜上依次形成下述各层。将真空槽减压至2.0×10^{-4}Pa为止,首先,对加入有HI的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为40nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有HAT-CN的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀,进而对加入有HT的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀,由此形成包含三层的空穴注入层及空穴传输层。继而,对加入有BH1的蒸镀用坩埚与加入有BD1的蒸镀用坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为20nm的方式进行蒸镀来形成发光层。以使BH1与BD1的重量比大致成为95对5的方式调节蒸镀速度。继而,对加入有本发明的化合物(1-3690)的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为5nm的方式进行蒸镀,继而,对加入有ET-6的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为25nm的方式进行蒸镀,由此形成包含两层的电子传输层。各层的蒸镀速度为0.01nm/sec～1nm/sec。

[2252] 其后,对加入有Liq的蒸镀用坩埚进行加热、且以使膜厚成为1nm的方式以0.01nm/sec～0.1nm/sec的蒸镀速度进行蒸镀。继而,对加入有镁的坩埚及加入有银的坩埚同时进行加热、且以使膜厚成为100nm的方式进行蒸镀来形成阴极,而获得有机电场发光元件。此时,以使镁与银的原子数比成为10对1的方式在0.1nm/sec～10nm/sec之间调节蒸镀速度。

[2253] 若将ITO电极作为阳极,将镁/银电极作为阴极,并施加直流电压,则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。

[2254] ＜实施例71＞

[2255] ＜将化合物(1-1187)用于电子传输层1的元件＞

[2256] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-1187)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。

[2257] ＜实施例72＞

[2258] ＜将化合物(1-1191)用于电子传输层1的元件＞

[2259] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-1191)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。

[2260] ＜实施例73＞

[2261] ＜将化合物(1-1006)用于电子传输层1的元件＞

[2262] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-1006)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.68％。

[2263] ＜实施例74＞

[2264] ＜将化合物(1-152-2)用于电子传输层1的元件＞

[2265] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-152-2)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为7.56％。

[2266] ＜实施例75＞

[2267] ＜将化合物(1-601)用于电子传输层1的元件＞

[2268] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-601)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.78％。

[2269] ＜实施例76＞

[2270] ＜将化合物(1-3654)用于电子传输层1的元件＞

[2271] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-3654)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。

[2272] ＜实施例77＞

[2273] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层1的元件＞

[2274] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-49)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.73％。

[2275] ＜实施例78＞

[2276] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层1的元件＞

[2277] 将作为发光层的掺杂剂材料的BD1替换成BD2，除此以外，以依据实施例77的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约454nm处具有峰顶的蓝色发光。

亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.10％。

[2278] ＜实施例79＞

[2279] ＜将化合物(1-49)用于电子传输层1的元件＞

[2280] 将作为发光层的掺杂剂材料的BD1替换成BD3，除此以外，以依据实施例77的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为6.28％。

[2281] ＜实施例80＞

[2282] ＜将化合物(1-3588)用于电子传输层1的元件＞

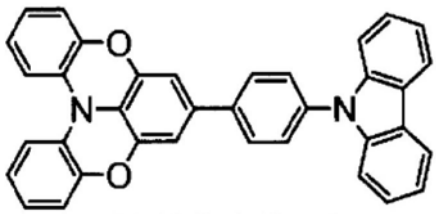
[2283] 将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成化合物(1-3588)、将作为电子传输层2的ET-6替换成ET-7，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.33％。

[2284] ＜比较例3＞

[2285] ＜将比较化合物2用于电子传输层1的元件＞

[2286] 比较化合物2在国际公开第2011/107186号公报的99页中作为化合物(H10)而得到揭示。将作为电子传输层1的化合物(1-3690)替换成(比较化合物2)，除此以外，以依据实施例70的方法获得有机EL元件。若对两电极施加直流电压，则可获得在约456nm处具有峰顶的蓝色发光。亮度1000cd/m^2下的外部量子效率为5.10％。

[2287] [化531]

[2288] 

(比较化合物 2)

[2289] [产业上的可利用性]

[2290] 在本发明中，通过提供新颖的多环芳香族化合物，而可增加有机EL元件用材料的选择项。另外，通过将新颖的多环芳香族化合物用作有机电场发光元件用材料，而可提供优异的有机EL元件、具备其的显示装置及具备其的照明装置等。

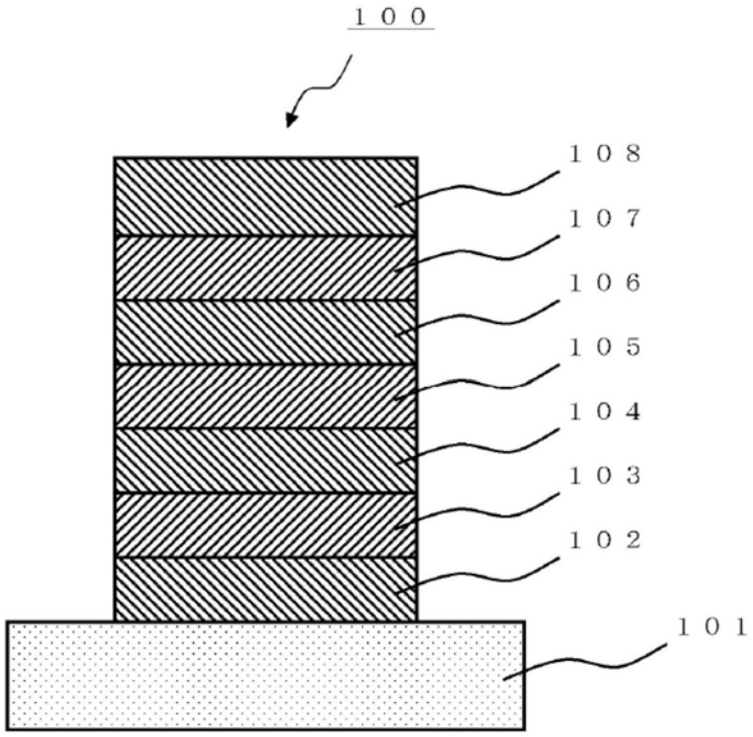


图1