

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4646494号  
(P4646494)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C O 7 D 471/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 471/04	1 0 5 E
<b>C O 7 D 487/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 471/04	1 0 8 K
<b>C O 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 487/04	1 4 4
<b>H O 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 11/06	6 5 0
		H O 5 B 33/14	B

請求項の数 12 (全 77 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-4139 (P2003-4139)  
 (22) 出願日 平成15年1月10日 (2003.1.10)  
 (65) 公開番号 特開2004-2297 (P2004-2297A)  
 (43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)  
 審査請求日 平成17年7月22日 (2005.7.22)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-108805 (P2002-108805)  
 (32) 優先日 平成14年4月11日 (2002.4.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

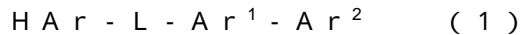
(73) 特許権者 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100081765  
 弁理士 東平 正道  
 (72) 発明者 山本 弘志  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 松浦 正英  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 池田 秀嗣  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 窪田 峰行  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

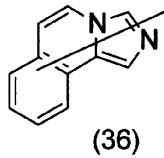
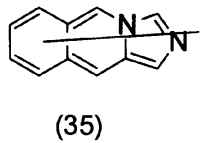
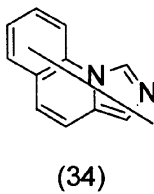
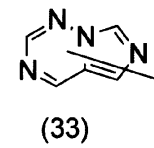
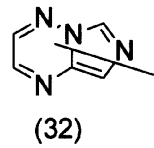
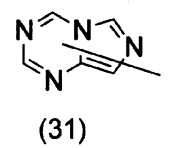
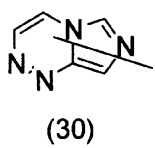
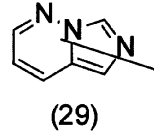
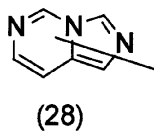
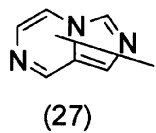
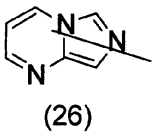
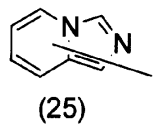
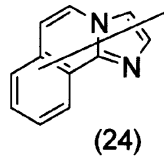
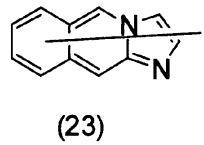
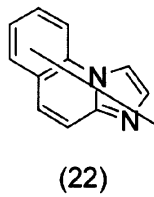
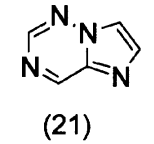
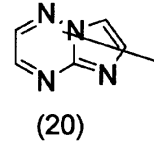
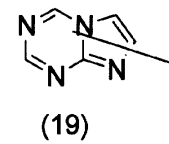
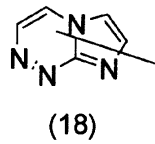
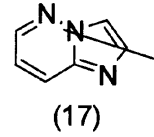
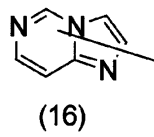
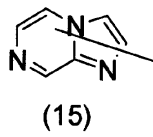
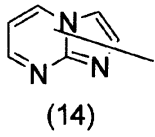
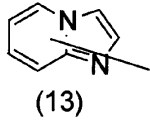
【請求項1】

一般式(1)



[式中、H A rは、下記一般式(13)~(36)]

## 【化1】



(式中、式(13)、(14)、(17)及び(20)において、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、

式(15)、(16)、(18)、(19)及び(21)~(36)において、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。)

及び

10

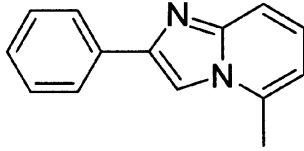
20

30

40

50

## 【化2】



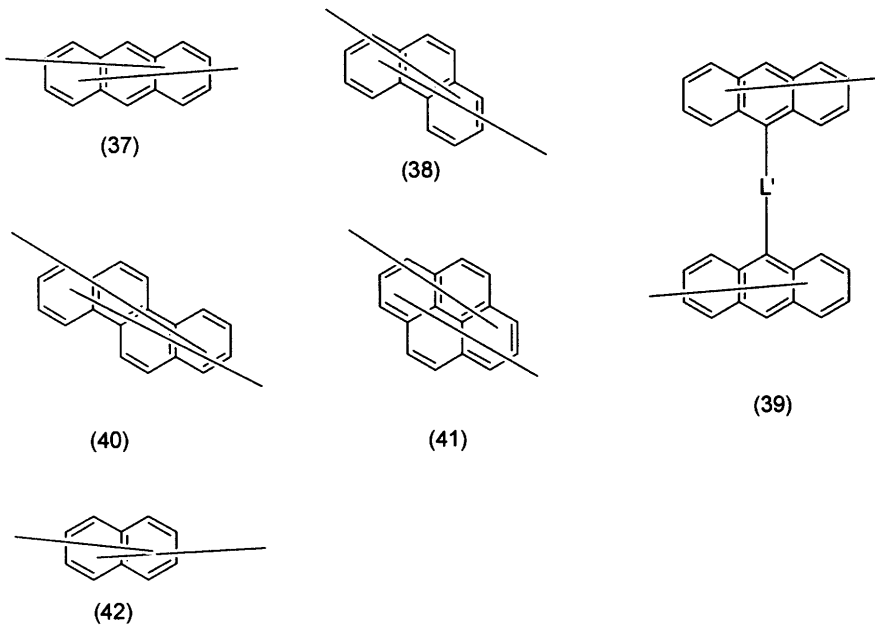
のいずれかで表される基であり、

Lは、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

10

Ar<sup>1</sup>は、下記一般式(37)～(42)で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であり、

## 【化3】



20

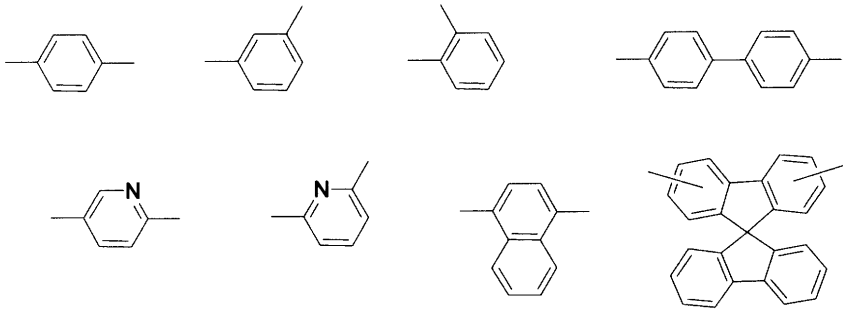
30

(式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数12～80のジアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数18～120のジアリールアミノアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

L'は、単結合、又は

40

## 【化4】



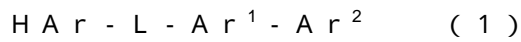
10

からなる群から選択される基である。)

$Ar^2$ は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。]で表される含窒素複素環誘導体。

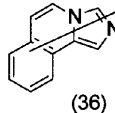
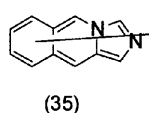
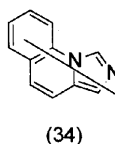
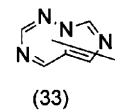
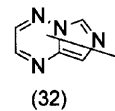
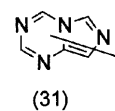
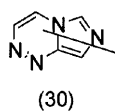
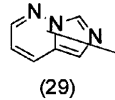
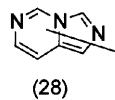
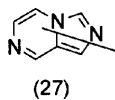
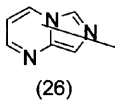
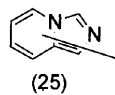
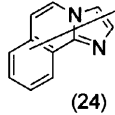
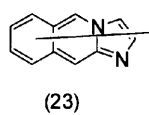
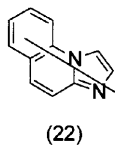
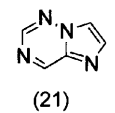
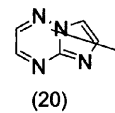
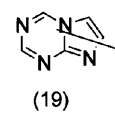
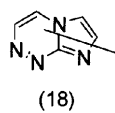
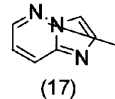
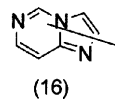
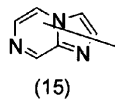
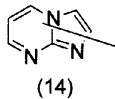
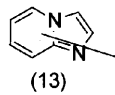
## 【請求項2】

一般式(1)



[式中、HArは、下記一般式(13)～(36)

## 【化5】



30

40

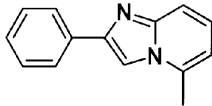
(式中、式(13)、(14)、(17)及び(20)において、それぞれの複素環中の

50

炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、

式 (15)、(16)、(18)、(19) 及び (21) ~ (36) において、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。) 及び

【化 6】

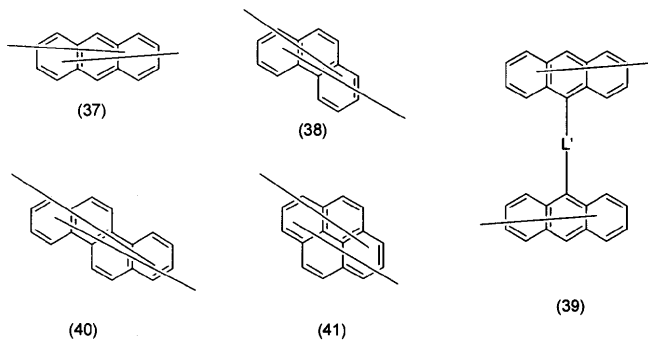


のいずれかで表される基であり、

L は、単結合であり、

Ar<sup>1</sup> は、下記一般式 (37) ~ (41) で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であり、

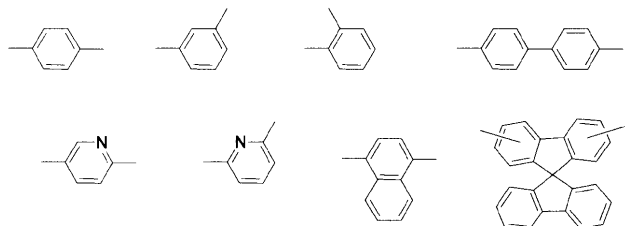
【化 7】



(式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。)

L' は、単結合、又は

【化 8】



からなる群から選択される基である。) )

Ar<sup>2</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基である。] で表される含窒素複素環誘導体。

【請求項 3】

HA<sub>r</sub> が、

10

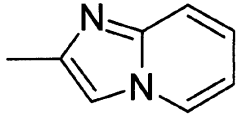
20

30

40

50

【化 9】



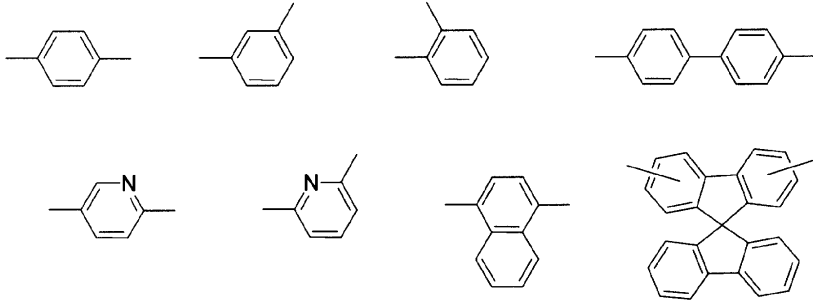
からなる基である請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 4】

L が、

【化 10】

10



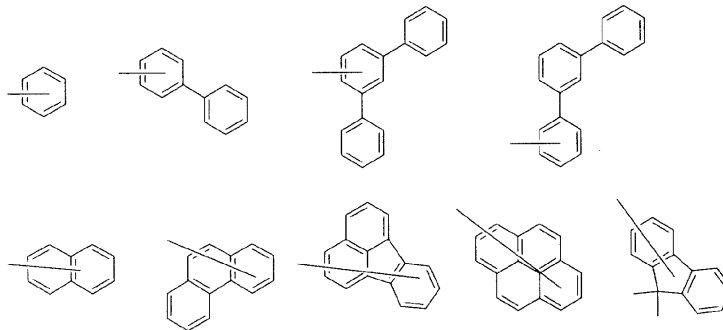
からなる群から選択される基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

20

【請求項 5】

Ar<sup>2</sup>が、

【化 11】



30

からなる群から選択される基である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の一般式 (1) で表される含窒素複素環誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 7】

一対の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも 1 層の有機化合物層を有する有機 EL 素子であって、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも 1 層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 8】

含窒素複素環誘導体が、主として発光帯域に含有される請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

含窒素複素環誘導体が、発光層に含有される請求項 7 又は 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

含窒素複素環誘導体が、電子注入材料及び / 又は電子輸送材料として用いられる請求項

50

7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 1】

前記電子注入材料及び/又は電子輸送材料を含有する層が、還元性ドーパントを含有する請求項 1 0 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 2】

還元性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一種類の物質である請求項 1 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含窒素複素環誘導体、それを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とすることがある）に関する。さらに詳しくは、有機EL素子の構成成分として有用な含窒素複素環誘導体、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

従来、有機EL素子に電子注入/輸送層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。この場合、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの、発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機化合物層との剥離が発生したり、有機化合物層と電極が結晶化し、白濁化して発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。

ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物等の含窒素複素環化合物を有機EL素子の構成成分として用いた例として、特許文献1に記載された2,3,5,6-テトラフェニルピラジン、2,3,4-トリフェニルキノリン、2,3-ジフェニルキノキサリンがある。しかしながら、これらの化合物は融点が低いために、有機EL素子のアモルファス薄膜層として使用しても、直ぐに結晶化が起こり、殆ど発光しなくなるなど、好ましくない事態を招来するという欠点があった。また、通電により、前記した剥離が発生し、寿命が短くなるという欠点があった。

30

【特許文献1】

米国特許第5,077,142号明細書

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有機EL素子の構成成分として有用な新規な含窒素複素環誘導体を提供し、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が達成できる有機EL素子を提供することを目的とする。

40

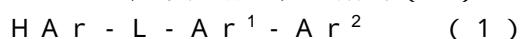
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する含窒素複素環誘導体が新規な化合物であって、この化合物を有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層（特に、電子注入層）に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が達成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】

すなわち、本発明は、一般式(1)



50

(式中、H A r は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 4 0 の含窒素複素環であり、L は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 6 0 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 6 0 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

A r<sup>1</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 6 0 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、A r<sup>2</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 6 0 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 6 0 のヘテロアリール基である) で表される含窒素複素環誘導体を提供する。

【0006】

また、本発明は、上記本発明の含窒素複素環誘導体からなる有機 E L 素子用材料を提供する。

10

さらに、本発明は、一对の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも 1 層の有機化合物層を有する有機 E L 素子であって、上記本発明の含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも 1 層に含有する有機 E L 素子を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の含窒素複素環誘導体(以下、本発明化合物ということがある)は、前記一般式(1)で表される。

一般式(1)において、H A r は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 4 0 の含窒素複素環基である。炭素数 3 ~ 4 0 の含窒素複素環基としては、特に制限はなく、少なくとも 1 個の窒素原子を環の構成元素として含有する環式基であればよく、単環式基であってもよいし、複数の環が縮合した多環式基であってもよい。例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、アクリジン、イミダゾ[1, 2 - a]ピリジン、イミダゾ[1, 2 - a]ピリミジン等が挙げられる。含窒素複素環基の置換基としては、後述する A r<sup>1</sup> における R<sup>1</sup> ~ R<sup>102</sup> に相当する基が挙げられる。

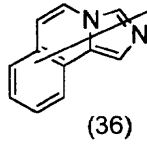
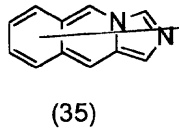
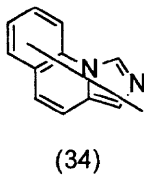
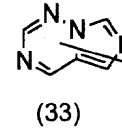
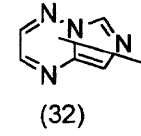
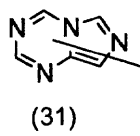
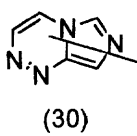
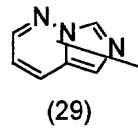
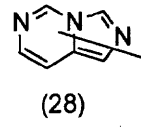
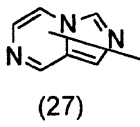
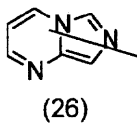
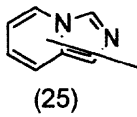
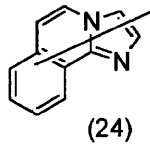
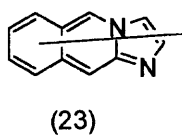
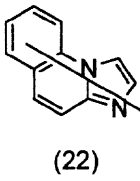
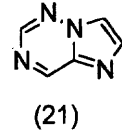
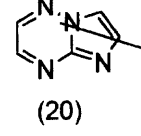
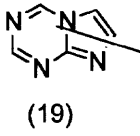
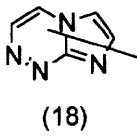
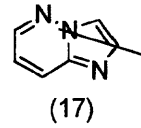
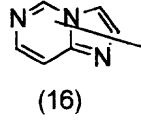
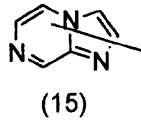
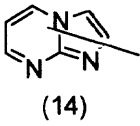
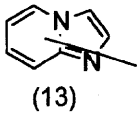
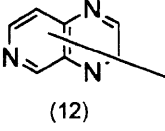
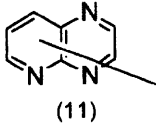
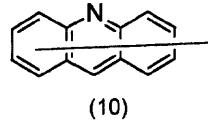
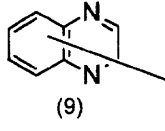
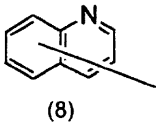
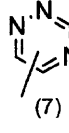
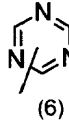
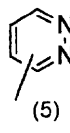
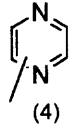
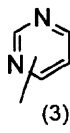
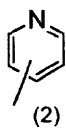
20

【0008】

H A r は、一般式(2) ~ (36)

【化8】





10

20

30

40

からなる群から選択されることが好ましい。一般式(2)~(36)において、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

上記一般式(8)~(36)において、HArとLとの結合位置を示す実線が、それぞれの多員環を構成する全ての環を貫いて描かれているが、これは、HArとLとの結合位置が、HArの多員環のいずれの位置であってもよいことを意味する。

【0010】

炭素数6~60のアリール基としては、炭素数6~40のアリール基が好ましく、炭素数6~20のアリール基がさらに好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリル基、*t*-ブチルフェニル基、(2-フェニルプロピル)フェニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレンからなる1価の基、パーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロアントリル基、パーフルオロビフェニル基、9-フェニルアントラセンからなる1価の基、9-(1'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、9-(2'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、6-フェニルクリセンからなる1価の基、9-[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]アントラセンからなる1価の基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、9-(10-フェニル)アントリル基、9-[10-(1'-ナフチル)]アントリル基、9-[10-(2'-ナフチル)]アントリル基等が好ましい。

炭素数3~60のヘテロアリール基としては、炭素数3~40のヘテロアリール基が好ましく、炭素数3~20のヘテロアリール基がさらに好ましく、具体的には、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基等が挙げられ、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基が好ましい。

炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

炭素数1~20のアルコキシ基としては、炭素数1~6のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

【0011】

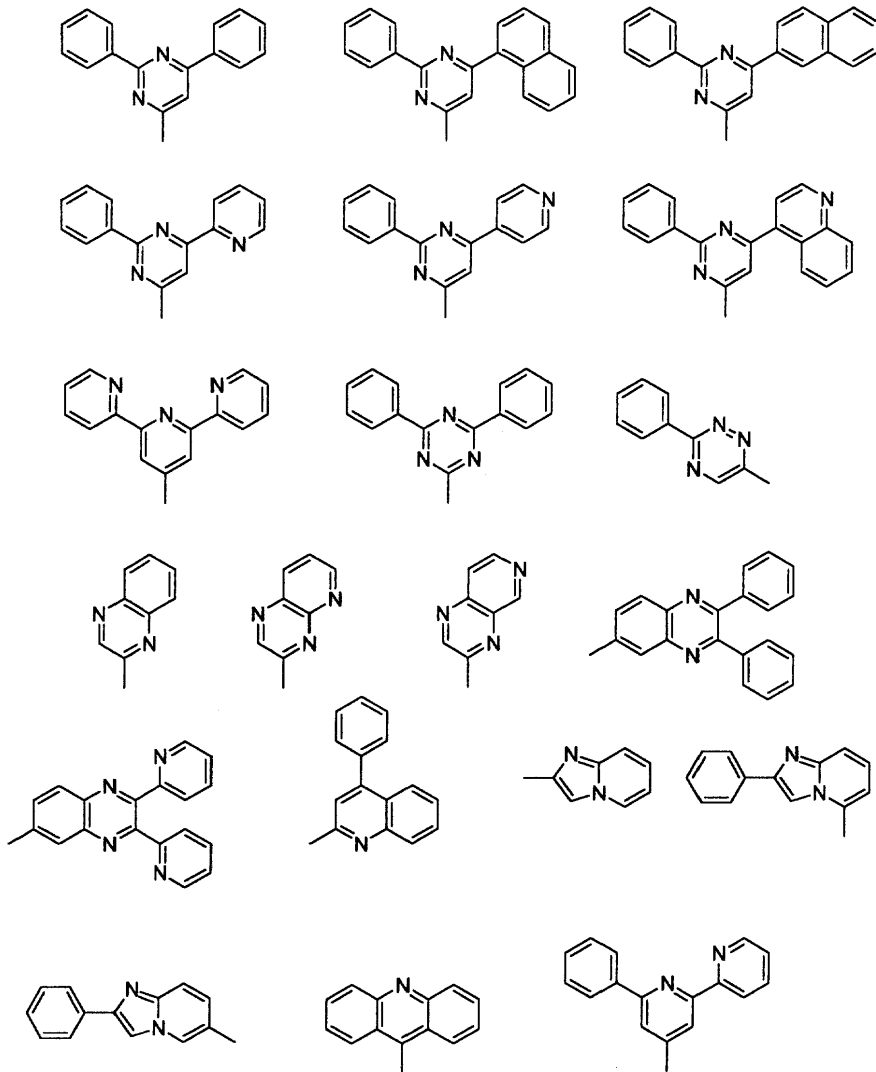
また、HArは、

【化9】

10

20

30



10

20

30

からなる群から選択されることがより好ましい。

【0012】

一般式(1)において、Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。

炭素数6~60のアリーレン基としては、炭素数6~40のアリーレン基が好ましく、炭素数6~20のアリーレン基がさらに好ましく、具体的には、前記結合基について説明したアリール基から水素原子1個を除去して形成される2価の基が挙げられる。

炭素数3~60のヘテロアリーレン基は、炭素数3~40のヘテロアリーレン基が好ましく、炭素数3~20のヘテロアリーレン基がさらに好ましく、具体的には、前記結合基について説明したヘテロアリール基から水素原子1個を除去して形成される2価の基が挙げられる。

40

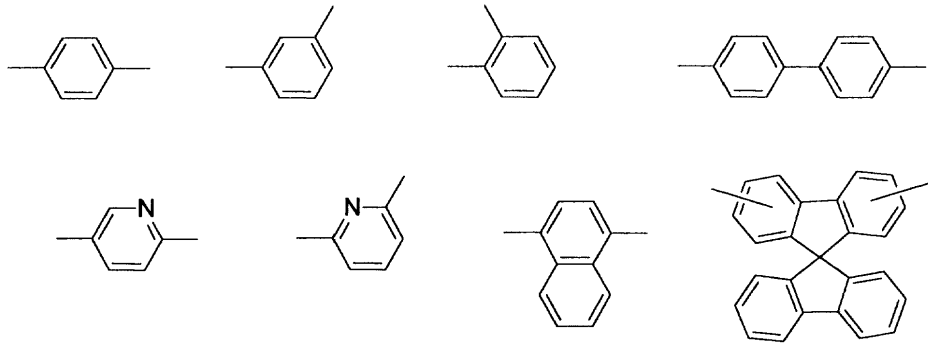
上記炭素数6~60のアリーレン基又は炭素数6~60のヘテロアリーレン基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3~40のヘテロアリール基等が挙げられる。

【0013】

また、Lは、

【化10】

50



10

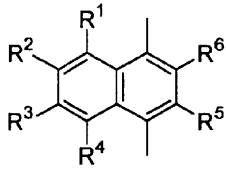
からなる群から選択されると好ましい。

【0014】

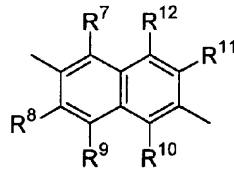
一般式(1)において、 $Ar^1$ は、置換基を有していてもよい炭素数6~60の2価の芳香族炭化水素基である。炭素数6~60の2価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6~40のものが好ましく、炭素数6~20のものがさらに好ましく、具体的には、前記HArのアリール基の具体例からさらに水素原子を除き2価の基としたものが挙げられる。特に好ましい $Ar^1$ としては、下記一般式(43)~(54)のいずれかで表されるものである。

【化11】

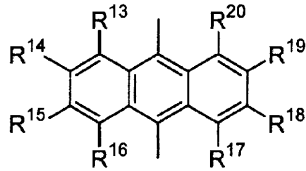
20



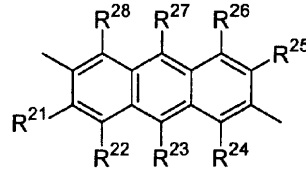
(43)



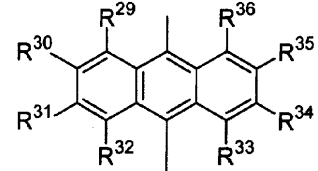
(44)



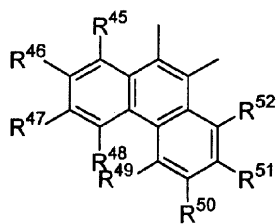
(45)



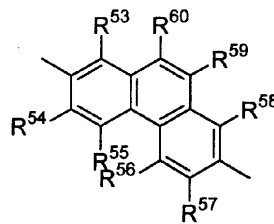
(46)



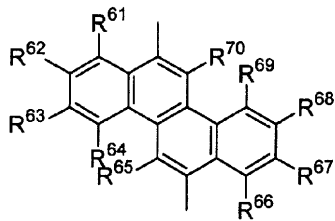
(47)



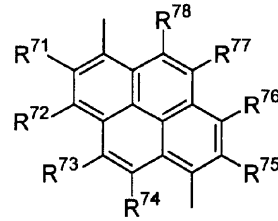
(48)



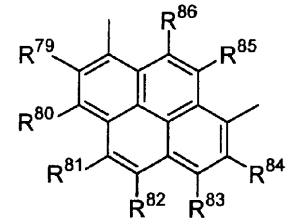
(49)



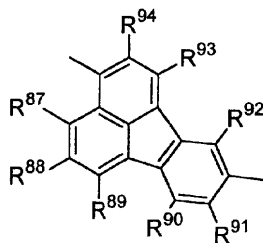
(50)



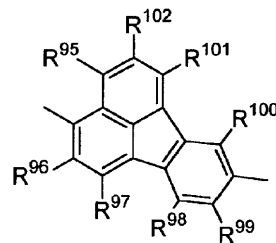
(51)



(52)



(53)



(54)

式中、 $R^1 \sim R^{102}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数12～80のジアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数18～120のジアリールアミノアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0015】

10

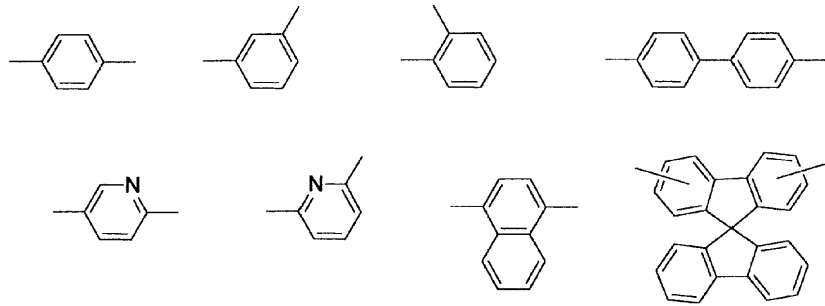
20

30

40

50

L' は、単結合、又は  
【化 1 2】



10

からなる群から選択される基である。

【0016】

一般式(1)において、Ar<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基である。

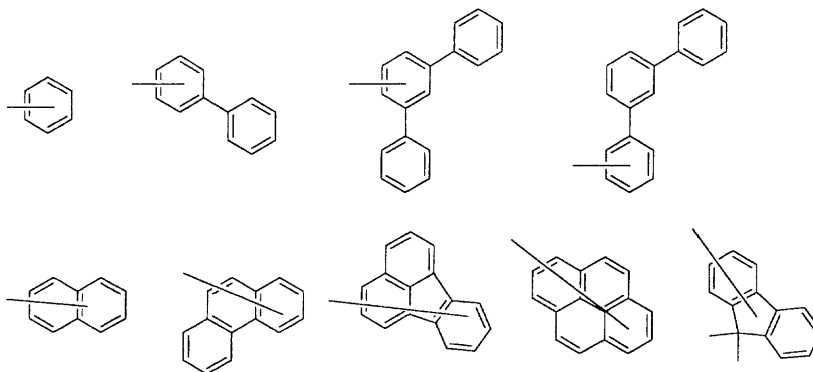
炭素数6~60のアリール基及び炭素数3~60のヘテロアリール基としては、上記結合基について説明したものと同様であり、これらの基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3~40のヘテロアリール基等が挙げられ、好ましい置換基は、炭素数1~6のアルキル基である。上記炭素数6~60のアリーレン基又は炭素数3~60のヘテロアリーレン基は、無置換であることが好ましい。

20

【0017】

また、Ar<sup>2</sup>は、

【化 1 3】



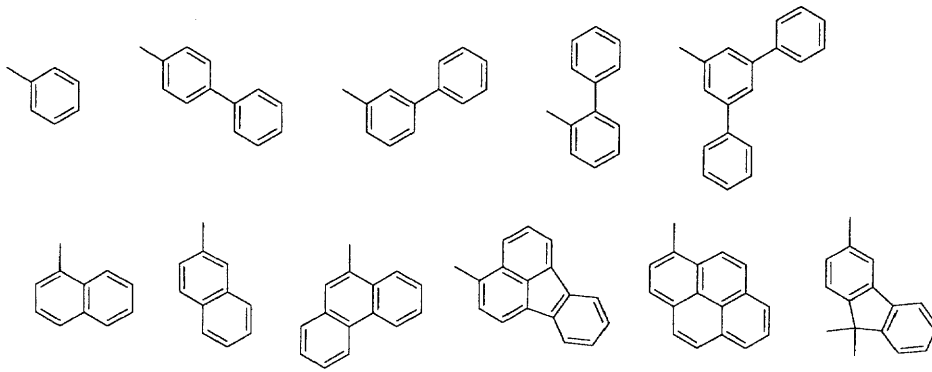
30

からなる群から選択される基であると好ましく、

【0018】

【化 1 4】

40



10

からなる群から選択される基であるとさらに好ましい。

【0019】

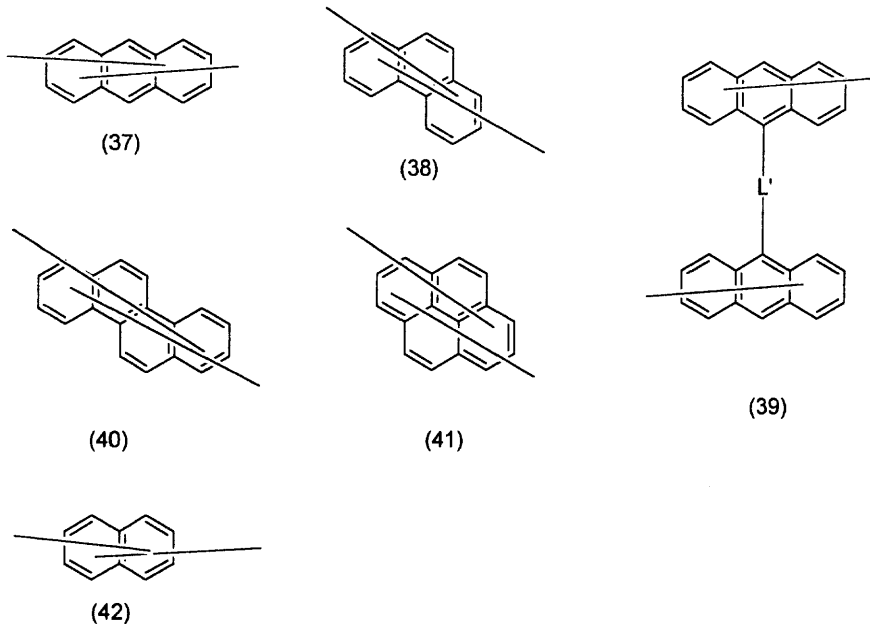
前記一般式(1)において、 $L$ が、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 $Ar^1$ が、置換基を有していてもよい炭素数10~60の2価の縮合芳香族炭化水素基である含窒素複素環誘導体、又は $L$ が、単結合であり、 $Ar^1$ が、置換基を有していてもよい炭素数11~60の2価の縮合芳香族炭化水素基である含窒素複素環誘導体が好ましい。

20

【0020】

前記1の場合、 $Ar^1$ が、下記一般式(37)~(42)で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であることが好ましい。

【化15】



30

40

【0021】

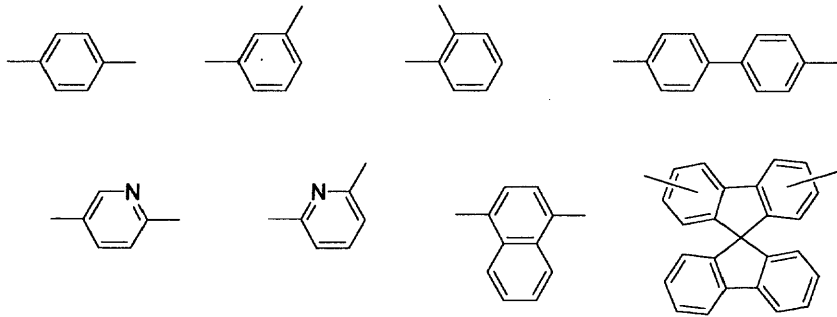
式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3~40のヘテロアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

【0022】

$L'$ は、単結合、又は

【化16】

50



10

からなる群から選択される基である。

【0023】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

20

炭素数6～40のアリールオキシ基としては、炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、具体的には、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

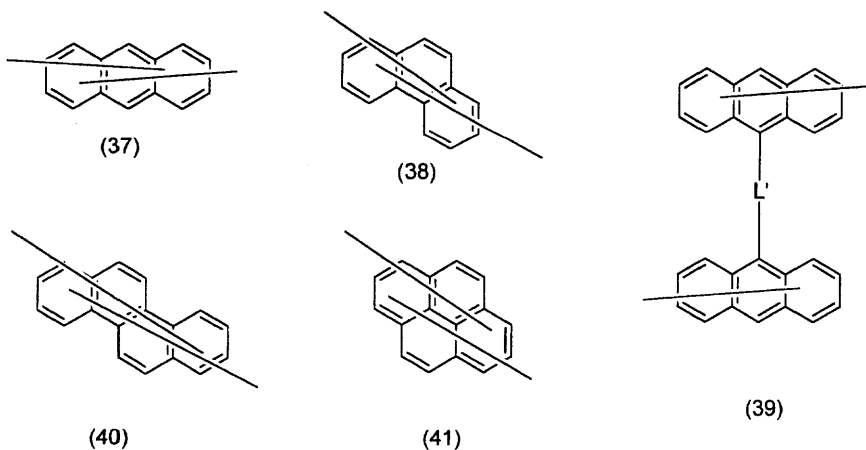
炭素数6～40のアリール基及び炭素数3～40のヘテロアリール基としては、上記結合基について説明したものと同様である。

また、これらの基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基等が挙げられる。

【0024】

前記2の場合、 $Ar^1$ が、下記一般式(37)～(41)で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であることが好ましい。

【化17】



40

【0025】

式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～4

50



0のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。L'は、前記と同じである。

これらの基の好ましい炭素数、具体例、及び置換基は、1の場合と同様である。

【0026】

本発明の一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体は、公知の方法によって製造することができる。

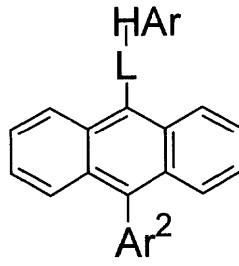
例えば、HAr-L-Ar<sup>1</sup>-X又はHAr-L-Xと、(HO)<sub>2</sub>B-Ar<sup>2</sup>又は(HO)<sub>2</sub>B-Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>2</sup>とを鈴木反応により製造すればよい。

本発明の一般式(1)で示される新規な含窒素複素環誘導体の具体例を下記に示すが、本発明はこれらの例示化合物に限定されるものではない。

10

【0027】

【表1】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
1-1		-	
1-2		-	
1-3		-	
1-4		-	
1-5		-	
1-6		-	
1-7		-	
1-8		-	
1-9		-	
1-10		-	
1-11		-	

10

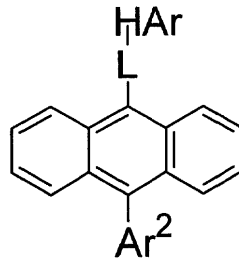
20

30

40

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
1-12		-	
1-13		-	
1-14		-	
1-15		-	
1-16		-	
1-17		-	
1-18		-	
1-19		-	
1-20		-	
1-21		-	

10

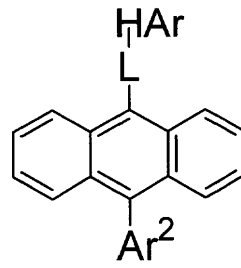
20

30

40

【 0 0 2 9 】

【 表 3 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
2-1			
2-2			
2-3			
2-4			
2-5			
2-6			
2-7			
2-8			
2-9			
2-10			
2-11			

10

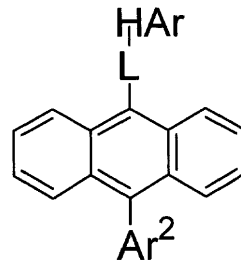
20

30

40

【 0 0 3 0 】

【 表 4 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
2-12			
2-13			
2-14			
2-15			
2-16			
2-17			
2-18			
2-19			
2-20			
2-21			

10

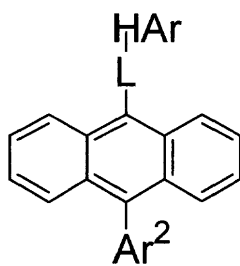
20

30

40

【 0 0 3 1 】

【 表 5 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
3-1		-	
3-2		-	
3-3		-	
3-4		-	
3-5		-	
3-6		-	
3-7		-	
3-8		-	
3-9		-	
3-10		-	
3-11		-	

10

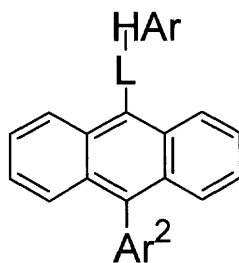
20

30

40

【 0 0 3 2 】

【 表 6 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
3-12		-	
3-13		-	
3-14		-	
3-15		-	
3-16		-	
3-17		-	
3-18		-	
3-19		-	
3-20		-	
3-21		-	

10

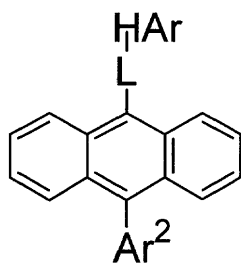
20

30

40

【 0 0 3 3 】

【 表 7 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
4-1			
4-2			
4-3			
4-4			
4-5			
4-6			
4-7			
4-8			
4-9			
4-10			
4-11			

10

20

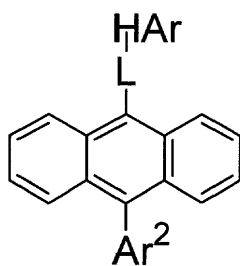
30

40

【 0 0 3 4 】

【 表 8 】





化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
4-12			
4-13			
4-14			
4-15			
4-16			
4-17			
4-18			
4-19			
4-20			
4-21			

10

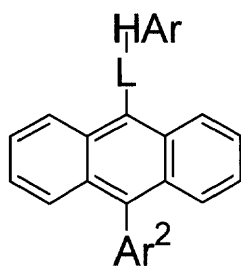
20

30

40

【 0 0 3 5 】

【 表 9 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
5-1		-	
5-2		-	
5-3		-	
5-4		-	
5-5		-	
5-6		-	
5-7		-	
5-8		-	
5-9		-	
5-10		-	
5-11		-	

10

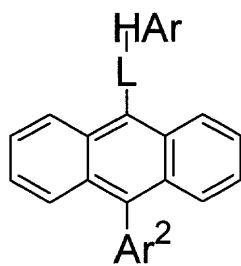
20

30

40

【 0 0 3 6 】

【 表 1 0 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
5-12		-	
5-13		-	
5-14		-	
5-15		-	
5-16		-	
5-17		-	
5-18		-	
5-19		-	
5-20		-	
5-21		-	

10

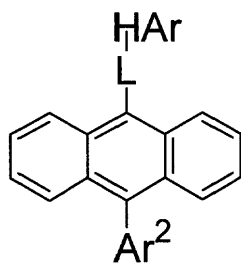
20

30

40

【 0 0 3 7 】

【 表 1 1 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
6-1			
6-2			
6-3			
6-4			
6-5			
6-6			
6-7			
6-8			
6-9			
6-10			
6-11			

10

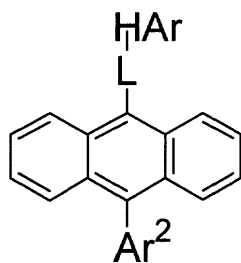
20

30

40

【 0 0 3 8 】

【 表 1 2 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
6-12			
6-13			
6-14			
6-15			
6-16			
6-17			
6-18			
6-19			
6-20			
6-21			

10

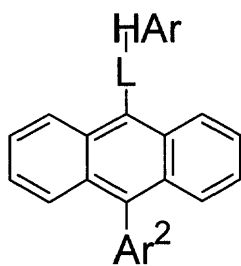
20

30

40

【 0 0 3 9 】

【 表 1 3 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
7-1		-	
7-2		-	
7-3		-	
7-4		-	
7-5		-	
7-6		-	
7-7		-	
7-8		-	
7-9		-	
7-10		-	
7-11		-	

10

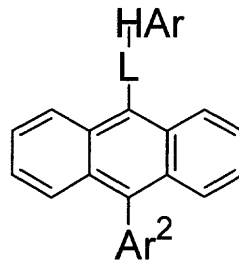
20

30

40

【 0 0 4 0 】

【 表 1 4 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
7-12		-	
7-13		-	
7-14		-	
7-15		-	
7-16		-	
7-17		-	
7-18		-	
7-19		-	
7-20		-	
7-21		-	

10

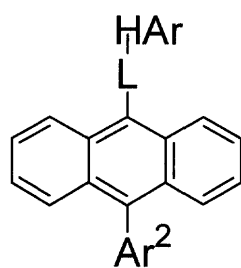
20

30

40

【 0 0 4 1 】

【 表 1 5 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
8-1			
8-2			
8-3			
8-4			
8-5			
8-6			
8-7			
8-8			
8-9			
8-10			
8-11			

10

20

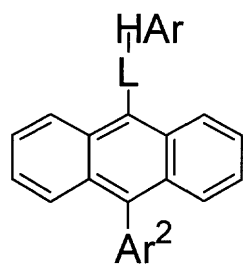
30

40

【 0 0 4 2 】

【 表 1 6 】





化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
8-12			
8-13			
8-14			
8-15			
8-16			
8-17			
8-18			
8-19			
8-20			
8-21			

10

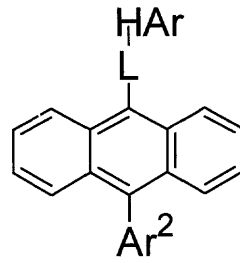
20

30

40

【 0 0 4 3 】

【 表 1 7 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
9-1		-	
9-2		-	
9-3		-	
9-4		-	
9-5		-	
9-6		-	
9-7		-	
9-8		-	
9-9		-	
9-10		-	
9-11		-	

10

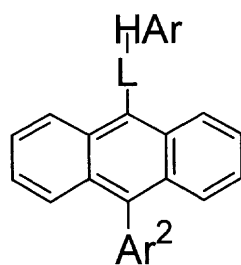
20

30

40

【 0 0 4 4 】

【 表 1 8 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
9-12		-	
9-13		-	
9-14		-	
9-15		-	
9-16		-	
9-17		-	
9-18		-	
9-19		-	
9-20		-	
9-21		-	

10

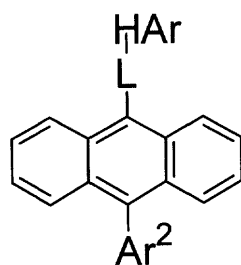
20

30

40

【 0 0 4 5 】

【 表 1 9 】



化合物	HAr	L	Ar <sup>2</sup>
10-1			
10-2			
10-3			
10-4			
10-5			
10-6			
10-7			
10-8			
10-9			
10-10			
10-11			

10

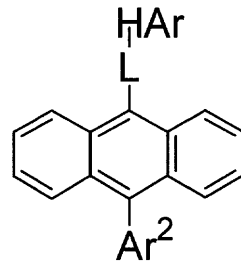
20

30

40

【0046】

【表20】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
10-12			
10-13			
10-14			
10-15			
10-16			
10-17			
10-18			
10-19			
10-20			
10-21			

10

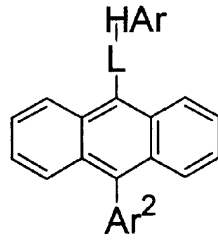
20

30

40

【 0 0 4 7 】

【 表 2 1 】



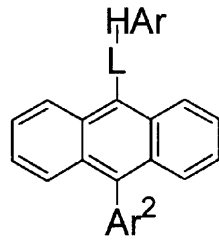
化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
11-1		-	
11-2		-	
11-3		-	

10

【 0 0 4 8 】

【 表 2 2 】

20



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
11-4		-	
11-5		-	
11-6		-	
11-7		-	
11-8		-	
11-9		-	
11-10		-	
11-11		-	
11-12		-	

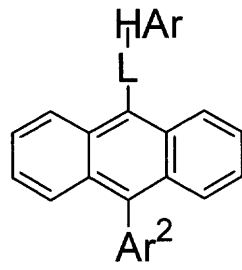
10

20

30

【 0 0 4 9 】

【 表 2 3 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
12-1			
12-2			
12-3			
12-4			

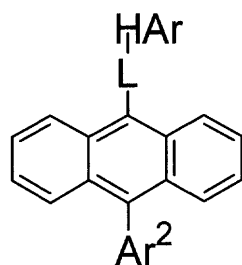
10

20

【 0 0 5 0 】

【 表 2 4 】





化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
12-5			
12-6			
12-7			
12-8			
12-9			
12-10			
12-11			
12-12			
12-13			
12-14			

10

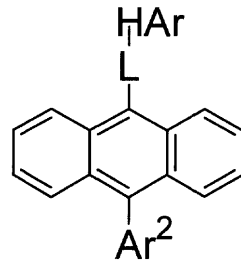
20

30

40

【 0 0 5 1 】

【 表 2 5 】



化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
13-1		-	
13-2		-	
13-3		-	
13-4		-	
13-5		-	
13-6		-	
13-7		-	
13-8		-	
13-9			
13-10			
13-11			

10

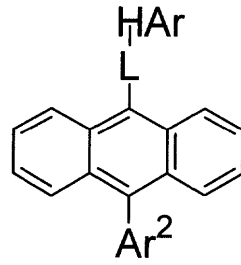
20

30

40

【 0 0 5 2 】

【 表 2 6 】



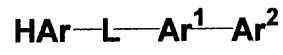
化合物	H A r	L	A r <sup>2</sup>
13-12			
13-13			
13-14			
13-15			
13-16		-	


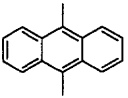
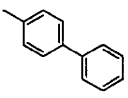


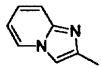

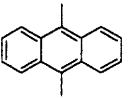
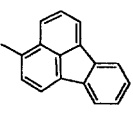
10

20

【 0 0 5 3 】

【 表 2 7 】



	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
14-1					
2					10
3					
4					
5					20
6					
7					
8					30
9					
10					40
11					

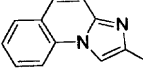

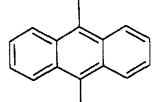
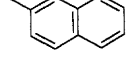
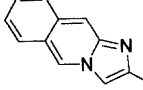

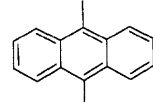
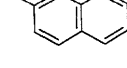
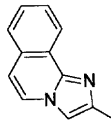

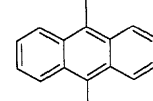
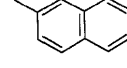
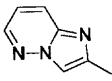

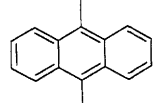
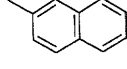
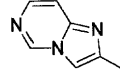

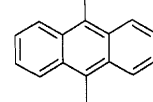
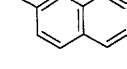
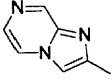

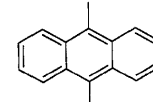
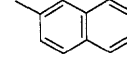
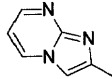

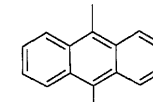
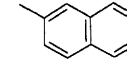
【 0 0 5 4 】

【 表 2 8 】

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
15-1					
2					10
3					
4					
5					20
6					
7					30
8					
9					
10					40

【 0 0 5 5 】

【 表 2 9 】

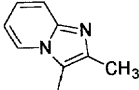

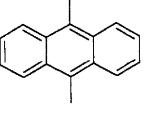
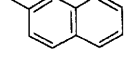
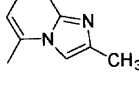

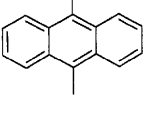
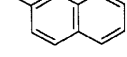
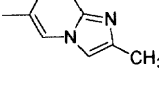

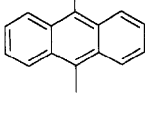
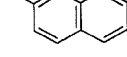
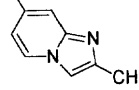

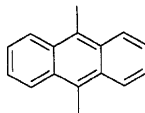
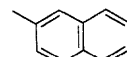
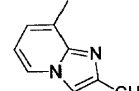

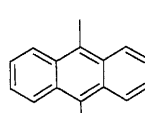
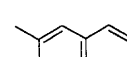
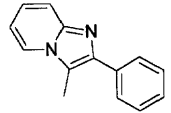

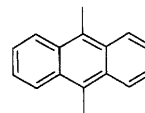
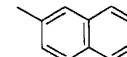
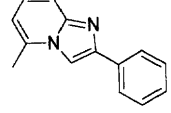

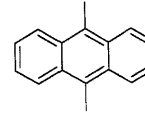
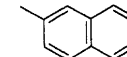
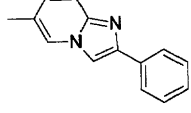

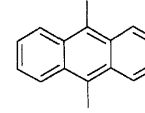
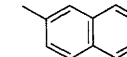
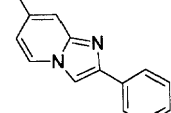

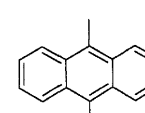
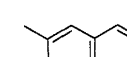
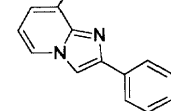

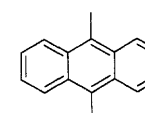
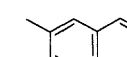
	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
16-1					
2					10
3					
4					20
5					
6					30
7					

【 0 0 5 6 】  
【 表 3 0 】

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
17-1					
2					
3					10
4					
5					
6					20
7					
8					
9					30
10					
11					
12					40

【 0 0 5 7 】

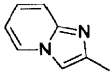

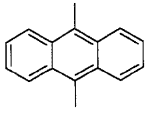
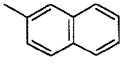
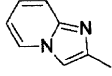

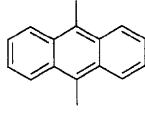
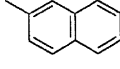
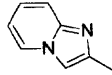

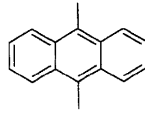
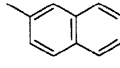
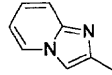

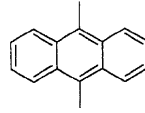
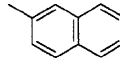
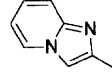
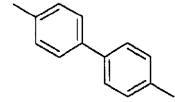
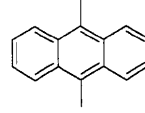
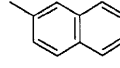
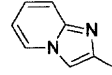
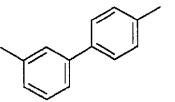
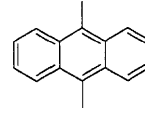
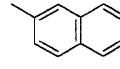
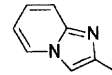
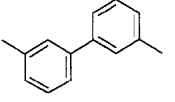
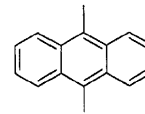
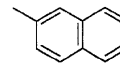
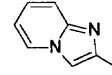
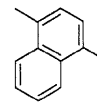
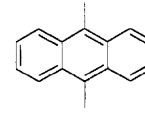
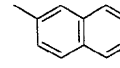
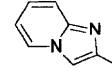
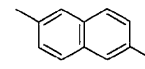
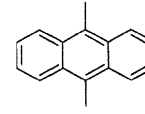
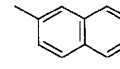
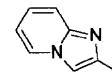
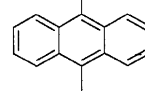
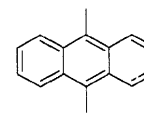
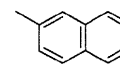
【 表 3 1 】

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
18-1					
2					10
3					
4					
5					20
6					
7					30
8					
9					
10					40

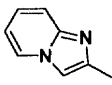

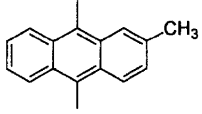
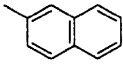
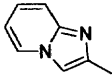

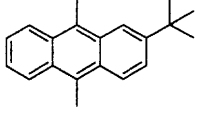
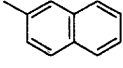
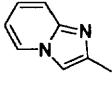

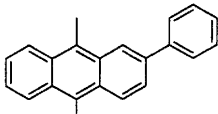
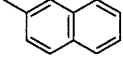
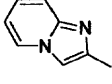

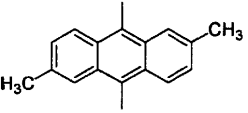
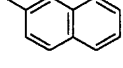
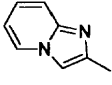

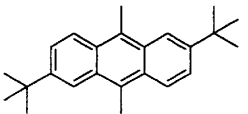
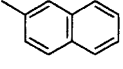
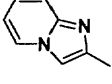

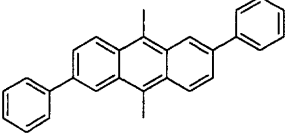
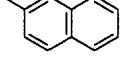
【 0 0 5 8 】

【 表 3 2 】



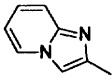

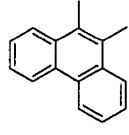

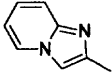

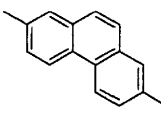

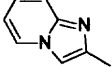

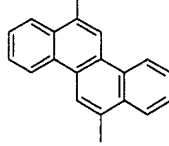

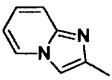

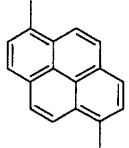

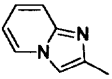

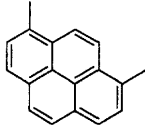

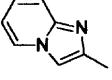

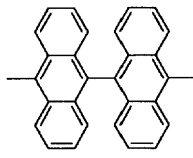

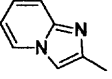

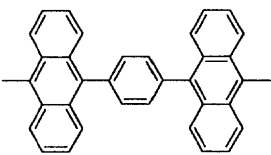

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
19-1					
2					10
3					
4					20
5					
6					30
7					
8					40
9					
10					

【表 3 3】

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
20-1					
2					10
3					
4					20
5					
6					30


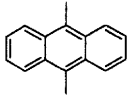


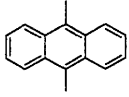
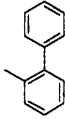

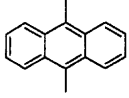
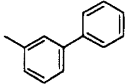

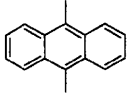
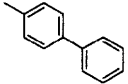

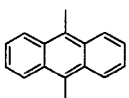
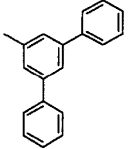
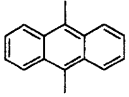

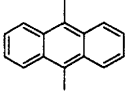

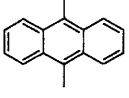
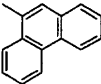

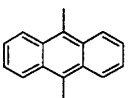
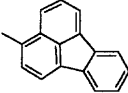

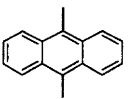
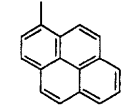

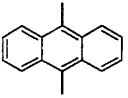
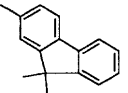
【 0 0 6 0 】

【表 3 4】

	HAr	L	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
21-1					
2					10
3					
4					20
5					
6					30
7					

【 0 0 6 1 】

【 表 3 5 】

	<b>HAr—Ar<sup>1</sup>—Ar<sup>2</sup></b>			
	HAr	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
22-1				
2				10
3				
4				
5				20
6				
7				
8				30
9				
10				
11				40

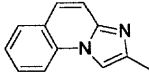
【 0 0 6 2 】

【 表 3 6 】

	HAr	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
23-1				
2				10
3				
4				
5				20
6				
7				30
8				
9				
10				40

【 0 0 6 3 】

【 表 3 7 】

	HA <sub>r</sub>	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
24-1				
2				10
3				
4				20
5				
6				30
7				

【 0 0 6 4 】

【 表 3 8 】

	HAr	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
25-1				
2				
3				10
4				
5				
6				20
7				
8				
9				30
10				
11				
12				40

【 0 0 6 5 】

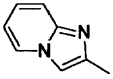
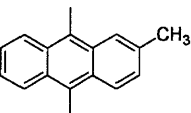
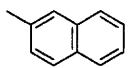
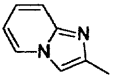
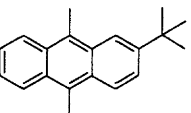
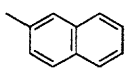
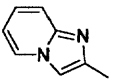
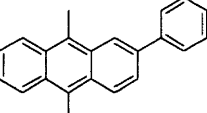
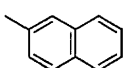
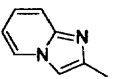
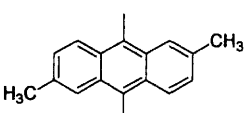
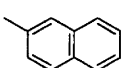
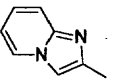
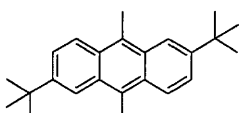
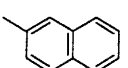
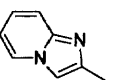
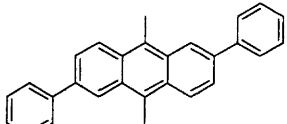
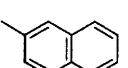
【 表 3 9 】

	HAr	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
26-1				
2				
3				10
4				
5				20
6				
7				30
8				
9				
10				40

【 0 0 6 6 】

【 表 4 0 】



	HAr	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	
27-1				
2				10
3				
4				20
5				
6				30

【 0 0 6 7 】

【 表 4 1 】



## 【 0 0 6 8 】

以上の具体例のうち、特に、(1-1)、(1-3)、(1-4)、(1-10)、(1-11)、(2-3)、(2-4)、(3-3)、(3-4)、(3-10)、(3-11)、(4-3)、(4-4)、(5-11)、(5-4)、(5-18)、(8-4)、(9-11)、(10-18)、(13-11)、(13-14)、(13-15)、(13-16)、(14-1)、(14-2)、(14-6)、(14-7)、(14-9)、(15-1)、(15-3)、(15-4)、(15-5)、(16-3)、(19-1)、(19-5)、(26-8)が好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

本発明の上記一般式(1)で示される新規含窒素複素環誘導体は、有機EL素子用材料として使用することが好ましい。

本発明化合物を、有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層に使用することにより、従来より高輝度、高効率の発光が得られ、且つ有機化合物層と電極との付着性が改善され長期安定化が図れるため、有機EL素子を長寿命化することができる。

本発明化合物は、有機EL素子の発光帯域、発光層及び/又は電子輸送層に用いることが好ましい。特に、本発明化合物は、電子注入材料及び/又は電子輸送材料として用いられることが好ましい。また、電子注入材料及び/又は電子輸送材料を含有する層が、還元性ドーパントを含有すると好ましい。

ここで、発光帯域とは、有機EL素子に電界を印加したときに発光を生じる発光材料を含有する部分全体を表す。現在、有機EL素子は一般に、異なる機能や役割を有する材料からなる各薄膜を積層した構造を有しており、発光材料は発光層と呼ばれる有機薄膜層のみに含有される場合が多い。この場合には、発光層が発光帯域に相当する。また、発光層、電子輸送層、電子注入材料については後述する。

#### 【0070】

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、一对の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも1層の有機化合物層を有する有機EL素子であって、上記本発明の一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも1層に含有することを特徴とする。

本発明の有機EL素子は、有機化合物層の少なくとも1層が、上記本発明化合物を含有するものであって、その素子構成としては、

陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極型

陽極/発光層/電子注入層/陰極型

陽極/正孔注入層/発光層/陰極型

陽極/発光層/陰極型

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0071】

本発明の有機EL素子においては、本発明化合物を発光層及び/又は電子注入層を構成する材料として用いることが好ましい。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点を有している。また、一对の電極間に、上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各構成成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

ここでは、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極型を例として、本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

#### 【0072】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。陽極側より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は、数百Ω以下であることが好ましい。さらに、陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

#### 【0073】

陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム-インジウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は、数百Ω以下が好ましく、膜厚は、通常10

10

20

30

40

50

~ 500 nm、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

#### 【0074】

本発明の有機EL素子における発光層を構成する発光材料としては、上記本発明化合物を用いることが好ましい。本発明化合物を発光材料として用いる場合、本発明化合物単独でもよいし、公知の発光材料と共に用いてもよい。本発明化合物が発光層以外に用いられている場合は、発光層の発光材料について、特に制限されることはなく、従来公知の発光材料の中から任意のものを選択して用いることができる。このような発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物などの薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げることができる。具体的には、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、4,4'-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニルなどを用いることができる。この発光層は、これらの発光材料の1種又は2種以上からなる1層で構成されてもよいし、あるいは該発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

10

#### 【0075】

本発明の有機EL素子における正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界印加で多くの正孔が発光層に注入される。そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され、発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子が得られる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界が印加された2個の電極間に配置されて、陽極から正孔が注入されたときに、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入・輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

20

30

#### 【0076】

前記正孔伝達化合物としては、例えば、銅フタロシアニンや、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニル(TPDA)、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノピフェニルなどが挙げられる。また、Si、SiC、CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料1種又は2種以上からなる1層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

40

#### 【0077】

本発明の有機EL素子における電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の有機EL素子においては、上記本発明化合物を電子注入材料として用いることが好ましい。本発明化合物が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の電子注入材料化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。本発明の有機EL素子の好ましい実施形態として、電子を輸送する領域又は陰極と有機化合物層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。本発明では、本発明化合

50

物に還元性ドーパントを含有する有機EL素子が好ましい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば様々なものを用いることができ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一種の物質であることが好ましい。

#### 【0078】

また、好ましい還元性ドーパントとしては仕事関数が2.9 eV以下のものが好ましく、より具体的には、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ土類金属が挙げられる。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ金属であり、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化を達成することができる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることにより、還元能力を効率的に発揮させることができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が達成される。また、アルカリ金属の他にアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される1種又は2種以上の金属化合物を使用しても同様の効果が得られるし、アルカリ金属有機錯体、アルカリ土類金属有機錯体を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0079】

本発明の有機EL素子においては、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体、無機化合物で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。電子注入層を設けることにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される1種又は2種以上の金属化合物を使用することが好ましい。電子注入層がこれらの金属化合物で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、具体的には、例えば、 $Li_2O$ 、 $LiO$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$ 及び $NaO$ が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$ 及び $CaSe$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $LiF$ 、 $NaF$ 、 $KF$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$ 及び $NaCl$ 等が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$ 及び $BeF_2$ などのフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0080】

また、電子注入層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnからなる群から選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の1種単独又は2種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物は、微結晶性又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの無機化合物で構成されていれば、より均質な薄膜が形成できるため、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0081】

本発明の有機EL素子における電子注入層は、本発明化合物又は他の電子注入材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上からなる1層で構成されてもよいし、あるいは別種の化合物からなる2層以上の電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型-Si、n型-SiCによる電子注入材料を、電子注入層を構成するための電子注入材料として用いることができる。具体的には、例えば、国際特許公開第WO90/05998号公報に開示されている無機半導体などが挙げられる。

10

【0082】

次に、本発明の有機EL素子の作製方法について説明する。好適な例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極型の有機EL素子の作製法について説明する。まず、適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成し、陽極とする。次に、この上にEL素子構成要素である正孔注入層、発光層、電子注入層を、順次、各構成材料からなる薄膜を形成することにより積層して作製する。ここで用いる薄膜形成方法としては、前記のようなスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般に、ポート加熱温度50~400、真空度 $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選択することが望ましい。これらの層の形成後、その上に、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により、陰極用物質からなる、膜厚1μm以下、好ましくは50~200nmの範囲の薄膜を形成し、陰極とすることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入(輸送)層、陽極の順に作製することもできる。

20

30

【0083】

また、一对の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混在させた形で挟持させた、陽極/発光層/陰極型の有機EL素子の作製方法としては、例えば、適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料と、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル及びポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成して発光層(又は発光帯域)とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成するものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着した後、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成してもよい。

このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として3~50V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流電流の波形は任意でよい。

40

【0084】

本発明の有機EL素子は、本発明の含窒素複素環誘導体を有機化合物層、特に電子注入層に用いることにより、本発明化合物を含む有機化合物層と電極(特に、陰極)との間の付着性が改善される。

上記のように作製された本発明の有機EL素子によれば、高輝度且つ高発光効率が達成できる。

50

## 【0085】

## 【実施例】

以下、合成例、実施例を記載して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例1：化合物(1-1)の合成

## (1) 3-アントラセン-9-イル-1-フェニル-プロペノンの合成

アントラセン-9-アルデヒド25g(0.12mol)をエタノール800mLに溶解し、アセトフェノン15g(0.12mol)、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液23g(0.12mol)を加え、室温で4時間撹拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-アントラセン-9-イル-1-フェニル-プロ

10

## (2) 4-アントラセン-9-イル-2,6-ジフェニル-ピリミジンの合成

(1)で得た3-アントラセン-9-イル-1-フェニル-プロペノン20g(65mmol)をエタノール200mLに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩10g(65mmol)、水酸化ナトリウム5.4g(0.13mol)を加え、25時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-アントラ

## (3) 4-(10-プロモ-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジンの合成

(2)で得た4-アントラセン-9-イル-2,6-ジフェニル-ピリミジン19g(47mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド200mLに溶解し、N-プロモスクシンイミド9.2g(52mmol)を加え、室温で8時間撹拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(10-プロモ-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン14.9g(収率66%)を得た。

20

## 【0086】

## (4) 2,4-ジフェニル-6-(10-フェニル-アントラセン-9-イル)-ピリミジン(化合物1-1)の合成

(3)で得た4-(10-プロモ-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン2.0g(4.1mmol)、フェニルボロン酸0.60g(4.9mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.10gを1,2-ジメトキシエタン20mLに溶解し、2.0M炭酸ナトリウム水溶液8mLを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.8g(収率91%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物1-1)であり、分子量484.19に対し、m/e=484であった。

30

## 【0087】

合成例2：4-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン(化合物1-3)の合成

フェニルボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例1と同様の操作を行うことにより、目的物(化合物1-3)を得た。

40

化合物(1-3)(収率86%)。マスペクトル(MS)分析は、分子量534.21に対し、m/e=534であった。

## 【0088】

合成例3：4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン(化合物1-4)の合成

フェニルボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例1と同様の操作を行うことにより、目的物(化合物1-4)を得た。

化合物(1-4)(収率99%)。マスペクトル(MS)分析は、分子量534.21に対し、m/e=534であった。

## 【0089】

50

合成例 4：化合物(1-10)の合成

(1) 3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノンの合成

アントラセン-9-アルデヒド10g(48mmol)をエタノール300mLに溶解し、1-アセチルナフタレン8.3g(49mmol)、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液9.4g(49mmol)を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノン16.6g(収率95%)を得た。

(2) 4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジンの合成

(1)で得た3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノン10g(28mmol)をエタノール100mLに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩4.4g(28mmol)、水酸化ナトリウム2.3g(57mmol)を加え、25時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン8.5g(収率67%)を得た。

【0090】

(3) 4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジンの合成

(2)で得た4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン8.5g(19mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド100mLに溶解し、N-ブromosクシンイミド3.6g(20mmol)を加え、室温で8時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン7.2g(収率73%)を得た。

(4) 4-ナフタレン-1-イル-6-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-ピリミジン(化合物1-10)の合成

(3)で得た4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン2.2g(4.1mmol)、1-ナフタレンボロン酸0.85g(5.1mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.11gを1,2-ジメトキシエタン20mLに溶解し、2.0M炭酸ナトリウム水溶液8mLを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.33g(収率97%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物1-10)であり、分子量584.23に対し、m/e=584であった。

【0091】

合成例 5：4-ナフタレン-1-イル-6-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-ピリミジン(化合物1-11)の合成

1-ナフタレンボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例4と同様の操作を行うことにより、目的物(化合物1-11)を得た。

化合物(1-11)(収率97%)。マスペクトル(MS)分析は、分子量584.23に対し、m/e=584であった。

【0092】

合成例 6：化合物(2-4)の合成

(1) 3-(4-ブromo-フェニル)-1-フェニル-プロペノンの合成

4-ブromoベンズアルデヒド15g(81mmol)をエタノール300mLに溶解し、アセトフェノン10g(83mmol)、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液15g(81mmol)を加え、室温で7時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-(4-ブromo-フェニル)-1-フェニル-プロペノン19.4g(収率83%)を得た。



(2) 4 - (4 - ブロモ - フェニル) - 2 , 6 - ジフェニル - ピリミジンの合成  
 (1) で得た 3 - (4 - ブロモ - フェニル) - 1 - フェニル - プロペノン 19 g (67 mmol) をエタノール 150 mL に溶解し、ベンズアミジン塩酸塩 10.6 g (69 mmol)、水酸化ナトリウム 5.5 g (138 mmol) を加え、12 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4 - (4 - ブロモ - フェニル) - 2 , 6 - ジフェニル - ピリミジン 15.9 g (収率 61%) を得た。

【0093】

(3) 4 - [4 - (10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - 2 , 6 - ジフェニル - ピリミジン (化合物 2 - 4) の合成

10

(2) で得た 4 - (4 - ブロモ - フェニル) - 2 , 6 - ジフェニル - ピリミジン 1.8 g (4.6 mmol)、10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - ボロン酸 1.6 g (4.6 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 mL に溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 7 mL を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.1 g (収率 74%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 2 - 4) であり、分子量 610.24 に対し、 $m/e = 610$  であった。

【0094】

20

合成例 7 : 化合物 (3 - 3) の合成

(1) 3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノンの合成  
 アントラセン - 9 - アルデヒド 10 g (48 mmol) をエタノール 300 mL に溶解し、2 - アセチルピリジン 5.9 g (49 mmol)、28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 9.4 g (49 mmol) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノン 14.2 g (収率 95%) を得た。

(2) 4 - アントラセン - 9 - イル - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジンの合成

(1) で得た 3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノン 10 g (32 mmol) をエタノール 100 mL に溶解し、ベンズアミジン塩酸塩 5.1 g (33 mmol)、水酸化ナトリウム 2.6 g (65 mmol) を加え、25 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4 - アントラセン - 9 - イル - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジン 12.4 g (収率 94%) を得た。

30

(3) 4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジンの合成

(2) で得た 4 - アントラセン - 9 - イル - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジン 12 g (30 mmol) を N, N - ジメチルホルムアミド 100 mL に溶解し、N - プロモスクシンイミド 5.9 g (33 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジン 10.8 g (収率 73%) を得た。

40

【0095】

(4) 4 - (10 - ナフタレン - 1 - イル - アントラセン - 9 - イル) - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジン (化合物 3 - 3) の合成

(2) で得た 4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジン 2.2 g (4.5 mmol)、1 - ナフタレンボロン酸 0.88 g (5.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 mL に溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 mL

50

を加え、8時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.5 g (収率99%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物3-3)であり、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

【0096】

合成例8: 4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン(化合物3-4)の合成

1-ナフタレンボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例7と同様の操作を行うことにより、目的物(化合物3-4)を得た。

化合物(3-4)(収率92%)。マススペクトル(MS)分析は、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

【0097】

合成例9: 4'-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-[2,2';6',2"]ターピリジン(化合物5-4)の合成

4'-クロロ-[2,2';6',2"]ターピリジン1.8 g (6.7 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸2.0 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.14 gを1,2-ジメトキシエタン20 mLに溶解し、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液9 mLを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.33 g (収率84%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物5-4)であり、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

【0098】

合成例10: 化合物(6-18)の合成

(1) 6-(4-ブromo-フェニル)-3-フェニル-[1,2,4]トリアジンの合成  
2,4'-ジブromoアセトフェノン5.0 g (18 mmol)、ベンゾイルヒドラジン4.9 g (36 mmol)を酢酸20 mLに溶解し、酢酸ナトリウム1.5 gを加え、10時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.6 g (収率29%)の6-(4-ブromo-フェニル)-3-フェニル-[1,2,4]トリアジンを得た。

(2) 6-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-3-フェニル-[1,2,4]トリアジン(化合物6-18)の合成

(1)で得た6-(4-ブromo-フェニル)-3-フェニル-[1,2,4]トリアジン1.6 g (5.1 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸1.8 g (5.2 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.10 gを1,2-ジメトキシエタン20 mLに溶解し、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液10 mLを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.17 g (収率43%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物6-18)であり、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

【0099】

合成例11: 化合物(8-4)の合成

(1) 2-(4-ブromo-フェニル)-キノキサリンの合成

2,4'-ジブromoアセトフェノン10 g (36 mmol)、1,2-フェニレンジアミン4.0 g (37 mmol)をエタノール20 mL中で、3.5時間加熱還流した。反応終了後、生成した結晶をろ別し、エタノールで洗浄し、2-(4-ブromo-フェニル)-キノキサリンを4.2 g (収率41%)を得た。

(2) 2 - (4 - アントラセン - 9 - イル - フェニル) - キノキサリンの合成

(1) で得た 2 - (4 - ブロモ - フェニル) - キノキサリン 2.0 g (7.0 mmol)、9 - アントラセンボロン酸 1.7 g (7.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.16 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 mL に溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 12 mL を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2 - (4 - アントラセン - 9 - イル - フェニル) - キノキサリン 2.37 g (収率 88%) を得た。

【0100】

(3) 2 - [4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - キノキサリンの合成 10

(2) で得た 2 - (4 - アントラセン - 9 - イル - フェニル) - キノキサリン 2.37 g (6.2 mmol) を N, N - ジメチルホルムアミド 20 mL に溶解し、N - プロモスクシンイミド 1.2 g (6.7 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、2 - [4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - キノキサリン 2.24 g (収率 78%) を得た。

(4) 2 - [4 - (10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - キノキサリン (化合物 8 - 4) の合成

(3) で得た 2 - [4 - (10 - ブロモ - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - キノキサリン 2.2 g (4.8 mmol)、2 - ナフタレンボロン酸 0.98 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 mL に溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 mL を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.4 g (収率 99%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 8 - 4) であり、分子量 508.19 に対し、 $m/e = 508$  であった。 20

【0101】

合成例 12 : 化合物 (10 - 18) の合成

(1) 2 - (4 - ブロモ - フェニル) - 4 - フェニル - キノリンの合成 30

4 - ブロモアセトフェノン 5.0 g (25 mmol)、2 - アミノベンゾフェノン 5.0 g (25 mmol) をエタノール 50 mL に溶解し、水酸化ナトリウム 3.1 g を加え、7 時間加熱還流した。反応終了後、ろ別し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2 - (4 - ブロモ - フェニル) - 4 - フェニル - キノリン 5.56 g (収率 61%) を得た。

(2) 2 - [4 - (10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - 4 - フェニル - キノリン (化合物 10 - 18) の合成

(1) で得た 2 - (4 - ブロモ - フェニル) - 4 - フェニル - キノリン 2.0 g (5.6 mmol)、10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - ボロン酸 2.0 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.10 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 mL に溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 mL を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.07 g (収率 64%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 10 - 18) であり、分子量 583.23 に対し、 $m/e = 583$  であった。 40

【0102】

合成例 13 : 化合物 (14 - 7) の合成

(1) 2 - (4 - ブロモ - フェニル) - イミダゾ [1, 2 - a] ピリジンの合成

2, 4' - ジブロモアセトフェノン 15 g (54 mmol)、2 - アミノピリジン 5.2 50

g (55 mmol) をエタノール100 mLに溶解し、炭酸水素ナトリウム7.0 gを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、生成した結晶をろ別し、水、エタノールで洗浄し、2-(4-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン12.5 g (収率85%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-7)の合成

(1)で得た2-(4-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン1.5 g (5.5 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸2.0 g (5.78 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.13 gを1,2-ジメトキシエタン30 mLに溶解し、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液8.6 mLを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.2 g (収率45%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-7)であり、分子量496.19に対し、 $m/e = 496$ であった。

10

【0103】

合成例14: 9-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-アクリジン(化合物13-4)の合成

9-クロロ-アクリジン1.3 g (6.1 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸2.0 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.10 gを1,2-ジメトキシエタン20 mLに溶解し、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液8 mLを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.16 g (収率74%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物13-4)であり、分子量481.18に対し、 $m/e = 481$ であった。

20

【0104】

合成例15: 9-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-アクリジン(化合物13-11)の合成

9-(4-プロモ-フェニル)-アクリジン1.6 g (4.8 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸1.6 g (4.6 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.11 gを1,2-ジメトキシエタン20 mLに溶解し、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液7 mLを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.98 g (収率74%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物13-11)であり、分子量557.21に対し、 $m/e = 557$ であった。

30

【0105】

合成例16: 2-[4-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-1)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は同様の操作により、3.4 g (収率78%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-1)であり、分子量446.18に対し、 $m/e = 446$ であった。

40

【0106】

合成例17: 2-[4-(10-ビフェニル-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-2)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-ビフェニル-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外

50

は同様の操作により、3.4 g (収率81%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-2)であり、分子量522.21に対し、 $m/e = 522$ であった。

【0107】

合成例18: 2-[4-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-6)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2.6 g (収率72%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-6)であり、分子量496.19に対し、 $m/e = 496$ であった。

10

【0108】

合成例19: (化合物14-5)の合成

(1) 2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

4'-ヨードアセトフェノン20 g (81 mmol)を酢酸200 mLに溶かし、氷冷下で、臭素12.8 g (81 mmol)を加え、15 で3時間撹拌した。臭素の色が消失した後、水を加え、析出した固体をろ過し、粗2-ブロモ-4'-ヨードアセトフェノン27 gを得た。

得られた粗2-ブロモ-4'-ヨードアセトフェノン27 g (83 mmol)、2-アミノピリジン8.0 g (85 mmol)をエタノール200 mLに溶かし、炭酸水素ナトリウム10 gを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2-(4-ヨードフェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン21 g (収率82%)を得た。

20

2-(4-ヨードフェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン10.6 g (33 mmol)、10-ブロモアントラセン-9-ボロン酸10 g (33 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.77 gを1,2-ジメトキシエタン100 mLに溶かし、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液50 mLを加え、7時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン11.7 g (収率78%)を得た。

30

(2) 2-[4-(10-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-5)の合成

2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン2.5 g (5.5 mmol)、[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-ボロン酸1.6 g (5.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.13 gを1,2-ジメトキシエタン20 mLに溶かし、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液9 mLを加え、8時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2.4 g (収率71%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物であり、分子量598.24に対し、 $m/e = 598$ であった。

40

【0109】

合成例20: 2-[4-(10-フェナントレン-9-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-8)の合成

合成例19において、[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-ボロン酸の代わりに、9-フェナントレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2.4 g (収率78%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-8)であり、分子量446.18に対し、 $m/e = 446$ であった。

【0110】

合成例21: 2-[4-(10-フルオランテン-3-イル-アントラセン-9-イル)

50

- フェニル ] - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン ( 化合物 1 4 - 9 ) の合成

合成例 1 9 において、[1,1';3',1''] ターフェニル - 5 ' - ボロン酸の代わりに、3 - フルオランテンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2 . 5 g ( 収率 9 3 % ) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 1 4 - 9 ) であり、分子量 5 7 0 . 2 1 に対し、 $m/e = 5 7 0$ であった。

【 0 1 1 1 】

合成例 2 2 : ( 化合物 1 5 - 1 ) の合成

( 1 ) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 3 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの合成

4 ' - ブロモプロピオフェノン 5 . 0 g ( 2 3 mmol ) を 酢酸 5 0 mL に溶かし、氷冷下で、臭素 3 . 7 g ( 2 3 mmol ) を加え、1 0 で 3 時間攪拌した。臭素の色が消失した後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた結晶をヘキサンで洗浄し、2 , 4 ' - ジブロモプロピオフェノン 4 . 3 g ( 収率 6 3 % ) を得た。

得られた 2 , 4 ' - ジブロモプロピオフェノン 4 . 3 g ( 1 5 mmol ) 、 2 - アミノピリジン 1 . 4 g ( 1 5 mmol ) をエタノール 5 0 mL に溶かし、炭酸水素ナトリウム 1 . 9 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られたシロップをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 3 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン 1 . 6 g ( 収率 3 7 % ) を得た。

( 2 ) 2 - [ 4 - ( 1 0 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - 3 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン ( 化合物 1 5 - 1 ) の合成

合成例 1 3 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 3 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1 . 9 g ( 収率 7 0 % ) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 1 5 - 1 ) であり、分子量 5 1 0 . 2 3 に対し、 $m/e = 5 1 0$ であった。

【 0 1 1 2 】

合成例 2 3 : ( 化合物 1 5 - 3 ) の合成

( 1 ) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 6 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの合成

2 , 4 ' - ジブロモアセトフェノン 5 g ( 1 8 mmol ) 、 2 - アミノ - 5 - ピコリン 2 . 0 g ( 1 9 mmol ) をエタノール 3 0 mL に溶かし、炭酸水素ナトリウム 2 . 9 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 6 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン 4 . 2 g ( 収率 8 1 % ) を得た。

( 2 ) 2 - [ 4 - ( 1 0 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - 6 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン ( 化合物 1 5 - 3 ) の合成

合成例 1 3 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 6 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1 . 6 g ( 収率 5 5 % ) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 1 5 - 3 ) であり、分子量 5 1 0 . 2 3 に対し、 $m/e = 5 1 0$ であった。

【 0 1 1 3 】

合成例 2 4 : ( 化合物 1 5 - 4 ) の合成

( 1 ) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 7 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの合成

合成例 2 3 の ( 1 ) において、2 - アミノ - 5 - ピコリンの代わりに 2 - アミノ - 4 - ピコリンを用いた以外は同様の操作により、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 7 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン 2 . 8 g ( 収率 5 4 % ) を得た。

(2) 2 - [ 4 - ( 10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - 7 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン ( 化合物 15 - 4 ) の合成  
 合成例 13 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 7 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.6 g ( 収率 57% ) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 15 - 4 ) であり、分子量 510.21 に対し、 $m/e = 510$  であった。

【 0114 】

合成例 25 : ( 化合物 15 - 5 ) の合成

(1) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 8 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの合成 10

合成例 23 の ( 1 ) において、2 - アミノ - 5 - ピコリンの代わりに 2 - アミノ - 3 - ピコリンを用いた以外は同様の操作により、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 8 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン 3.5 g ( 収率 68% ) を得た。

(2) 2 - [ 4 - ( 10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - 8 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジン ( 化合物 15 - 5 ) の合成

合成例 13 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - 8 - メチル - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.8 g ( 収率 64% ) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 15 - 5 ) であり、分子量 510.21 に対し、 $m/e = 510$  であった。 20

【 0115 】

合成例 26 : ( 化合物 16 - 3 ) の合成

(1) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 2 , 1 - a ] イソキノリンの合成

合成例 23 の ( 1 ) において、2 - アミノ - 5 - ピコリンの代わりに 1 - アミノイソキノリンを用いた以外は同様の操作により、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 2 , 1 - a ] イソキノリン 5.1 g ( 収率 88% ) を得た。

(2) 2 - [ 4 - ( 10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - イミダゾ [ 2 , 1 - a ] イソキノリン ( 化合物 16 - 3 ) の合成

合成例 13 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 2 , 1 - a ] イソキノリンを用いた以外は同様の操作により、2.2 g ( 収率 72% ) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 16 - 3 ) であり、分子量 546.21 に対し、 $m/e = 546$  であった。 30

【 0116 】

合成例 27 : ( 化合物 16 - 7 ) の合成

(1) 2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリミジンの合成

合成例 23 の ( 1 ) において、2 - アミノ - 5 - ピコリンの代わりに 2 - アミノピリミジンを用いた以外は同様の操作により、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリミジン 4.1 g ( 収率 83% ) を得た。 40

(2) 2 - [ 4 - ( 10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル ) - フェニル ] - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリミジン ( 化合物 16 - 7 ) の合成

合成例 13 の ( 2 ) において、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの代わりに、2 - ( 4 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリミジンを用いた以外は同様の操作により、1.7 g ( 収率 62% ) の黄色固体を得た。このものは、マスペクトル ( MS ) 分析の結果、目的物 ( 化合物 16 - 7 ) であり、分子量 497.19 に対し、 $m/e = 497$  であった。

【 0117 】

合成例 28 : ( 化合物 19 - 1 ) の合成

(1) 2 - ( 3 - ブロモ - フェニル ) - イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジンの合成 50

3'-プロモアセトフェノン10g(50mmol)を酢酸20mLに溶かし、約5~10で臭素7.0g(44mmol)を加え、臭素の色が消失するまで、4時間、約5~10で撹拌した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた粗2,3'-ジプロモアセトフェノンをエタノール30mLに溶かし、2-アミノピリジン5.0g(53mmol)、炭酸水素ナトリウム7.0gを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(3-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン3.5g(収率26%)を得た。

(2) 2-[3-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物19-1)の合成

10

合成例13の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(3-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.3g(収率91%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物19-1)であり、分子量496.19に対し、m/e=496であった。

【0118】

合成例29:(化合物19-5)の合成

(1) 2-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

20

塩化アルミニウム4.3g(32mmol)を1,2-ジクロロエタン30mLに入れ、氷冷下で、塩化アセチル2.0g(25mmol)、ついで4-プロモビフェニル5.0g(21mmol)を1,2-ジクロロエタン20mLに溶かした溶液を添加した。そのまま、氷冷下で、4時間撹拌した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗1-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-エタノン5.9gを得た。

得られた1-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-エタノンを酢酸20mLと四塩化炭素10mLに溶かし、約5で臭素3.0g(19mmol)を加え、3時間、約5~10で撹拌した。そして1晩放置した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、2-プロモ-1-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-エタノン6.7g(収率89%)の白色結晶として得た。

30

2-プロモ-1-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-エタノン6.7g(19mmol)エタノール50mLに溶かし、2-アミノピリジン2.1g(22mmol)、炭酸水素ナトリウム5.0gを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン5.5g(収率84%)を黄色結晶として得た。

(2) 2-[4'-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-ビフェニル-4-イル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物19-5)の合成

合成例13の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4'-プロモ-ビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、2.6g(収率63%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物19-5)であり、分子量572.23に対し、m/e=572であった。

40

【0119】

合成例30:(化合物26-8)の合成

(1) 6プロモ-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

臭化フェナシル5.8g(29mmol)、2-アミノ-5-プロモピリジン5.0g(29mmol)をエタノール50mLに溶かし、炭酸水素ナトリウム3.6gを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、6-プロモ-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.4g(収率81%)を得た

50



。(2) 6-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物26-8)

6-プロモ-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン2.0g(7.3mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸2.5g(11mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.17gを1,2-ジメトキシエタン20mLに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液11mLを加え、7時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2.7g(収率75%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物であり、分子量496.19に対し、 $m/e = 496$ であった。

10

【0120】

参考例1(本発明化合物を電子注入層に用いた有機EL素子の作製)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄した。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下「TPD232膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第1の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。TPD232膜の成膜に続けてこのTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に膜厚40nmで4',4''-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-9,10-ジフェニルアントラセン(以下「DPVDPAN」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このDPVDPAN膜は、発光層として機能する。そしてDPVDPAN膜の成膜に続けて、このDPVDPAN膜上に膜厚10nmの本発明化合物(1-3)を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物(1-3)膜は、電子注入層として機能する。その後、Li(Li源:サエスゲッター社製)を二元蒸着させ、化合物(1-3):Li膜を成膜速度1.6/秒:1/分で膜厚10nmの電子注入層(又は陰極)を形成した。この化合物(1-3):Li膜上に金属Alを蒸着し、膜厚130nmの金属陰極を形成し有機EL素子を得た。

20

30

【0121】

実施例1~12及び参考例2~3

参考例1における化合物(1-3)の代わりに、表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

比較例1

参考例1における化合物(1-3)の代わりに、Alq(8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

(有機EL素子の評価)

40

上記実施例1~12、参考例1~3及び比較例1で得られた有機EL素子について、下記表1に記載された直流電圧を印加した条件で、発光輝度、発光効率を測定した。それらの評価結果を表1に示す。

【0122】

【表42】

表 1

	電子注入層 の化合物	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)
参考例1	化合物1-3	7.5	3.09	119	3.85
参考例2	化合物1-4	6.0	4.39	237	5.40
実施例1	化合物14-7	3.7	7.74	532	6.87
実施例2	化合物14-1	3.0	2.00	127	6.40
実施例3	化合物14-2	3.0	2.10	146	7.10
実施例4	化合物14-6	3.3	1.90	139	7.30
実施例5	化合物14-9	4.2	2.60	150	5.80
実施例6	化合物15-1	3.0	1.40	93	6.80
実施例7	化合物15-3	3.5	3.30	242	7.40
実施例8	化合物15-4	3.5	4.60	330	7.20
実施例9	化合物15-5	3.5	3.00	222	7.40
実施例10	化合物16-3	3.5	2.70	200	7.50
実施例11	化合物19-1	3.0	1.70	123	7.30
実施例12	化合物19-5	4.0	2.20	137	6.20
参考例3	化合物26-8	4.8	3.40	178	5.30
比較例1	Alq	6.0	5.20	190	3.75

上記表1の結果から、上記の化合物を電子注入材料として用いることで、極めて高発光効率の素子を製造できることがわかる。

#### 【0123】

実施例13（本発明化合物を発光層に用いた有機EL素子の作製）

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄した。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第1の正孔注入層（正孔輸送層）として機能する。TPD232膜の成膜に続けてこのTPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層（正孔輸送層）として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に膜厚40nmで本発明化合物（14-7）を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物（14-7）膜は、発光層として機能する。そしてこの後、Li（Li源：サエスゲッター社製）を二元蒸着させ、化合物（14-7）：Li膜を成膜速度1.6 /秒：1 /分で膜厚20nmの電子注入層（陰極）を形成した。この化合物（14-7）：Li膜上に金属Alを蒸着させ膜厚130nmの金属陰極を形成し有機EL発光素子を得た。この素子は直流電圧4.6Vで発光輝度1030cd/m<sup>2</sup>、3.05cd/Aの青色発光が得られた。

#### 【0124】

参考例4

実施例13において化合物（14-7）の代わりに、合成例で得られた化合物（1-3）を用いて有機EL素子を作製した。

（有機EL素子の評価）

上記実施例13及び参考例4で得られた有機EL素子について、下記表2に記載された直流電圧を印加した条件で、発光輝度、発光効率、色度を測定した。それらの評価結果を表2に示す。

#### 【0125】

【表 4 3】

表 2

	発光層 の化合物	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	色度
実施例13	化合物14-7	4.6	33.80	1,030	3.05	(0.186, 0.212)
参考例4	化合物1-3	6.5	4.80	103	2.15	(0.229, 0.325)

上記表2の結果から、上記化合物は、発光層として使用しても十分な効果を発揮することがわかる。

【0126】

【発明の効果】

本発明によれば、本発明の一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体を、有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、素子の高輝度化、高発光効率化及び電極との付着性改善による長期安定化が達成され、長寿命化された有機EL素子が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 5 B 33/22 B  
 C 0 7 D 471/04 1 0 8 X

(72)発明者 河村 昌宏  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 谷尾 忍

(56)参考文献 国際公開第01/072673(WO,A1)  
 国際公開第01/021729(WO,A1)  
 特開平11-111458(JP,A)  
 特開平09-268283(JP,A)  
 特開2001-035664(JP,A)  
 特開2001-006877(JP,A)  
 特開2001-335776(JP,A)  
 特開2001-223082(JP,A)  
 特許第4060802(JP,B2)  
 特許第4030093(JP,B2)  
 特開2003-238534(JP,A)  
 国際公開第2002/088274(WO,A1)  
 特開2002-154993(JP,A)  
 特開2003-282270(JP,A)  
 AOYAMA YASUHIRO ET AL., Crystal engineering of stacked aromatic columns. Three-dimensional control of the alignment of orthogonal aromatic triads and guest quinones via self-assembly of hydrogen-bonded networks, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1996年, vol.118, no.24, p.5562-71  
 DODGE, J.A. et al, Regioselective synthesis of substituted rubrenes, Journal of Organic Chemistry, 1990年, Vol.55, No.13, p.4190-8  
 FORRESTER, A.R. et al, Iminyls. Part 4. Intramolecular abstraction of benzylic hydrogen by diaryliminyls, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry(1972-1999), 1979年, No.3, p.621-31  
 PUCHKOV, V.A., Transformation in the series of diazoamino compounds. II. Thermal decomposition of substituted anthraquinonylphenyl-1,3-triazenes, Zhurnal Obshchei Khimii, 1959年, Vol.29, p.3058-64

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 213/22  
 C07D 215/04  
 C07D 219/02  
 C07D 239/26  
 C07D 241/42  
 C07D 253/06  
 C07D 401/04  
 H05B 33/14  
 H05B 33/22  
 C07D 471/04  
 C07D 487/04

C09K 11/06  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)