

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7679171号  
(P7679171)

(45)発行日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(24)登録日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(51)国際特許分類

C 0 7 D 471/04 (2006.01)

H 1 0 K 50/10 (2023.01)

H 1 0 K 50/15 (2023.01)

F I

C 0 7 D 471/04

1 0 2

C 0 7 D 471/04

C S P

H 0 5 B 33/14

A

H 0 5 B 33/22

D

請求項の数 9 (全124頁)

(21)出願番号

特願2019-173835(P2019-173835)

(22)出願日

令和1年9月25日(2019.9.25)

(65)公開番号

特開2020-55803(P2020-55803A)

(43)公開日

令和2年4月9日(2020.4.9)

審査請求日

令和3年7月29日(2021.7.29)

審判番号

不服2023-6472(P2023-6472/J1)

審判請求日

令和5年4月19日(2023.4.19)

(31)優先権主張番号

10-2018-0115457

(32)優先日

平成30年9月28日(2018.9.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(73)特許権者

512187343

三星ディスプレイ株式会社

S a m s u n g D i s p l a y C o .  
, L t d .大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1  
1, S a m s u n g - r o , G i h e  
u n g - g u , Y o n g i n - s i ,  
G y e o n g g i - d o , R e p u b  
l i c o f K o r e a

(74)代理人

110002619

弁理士法人 P O R T

宇野 卓矢

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株  
式会社サムソン日本研究所内

合議体

最終頁に続く

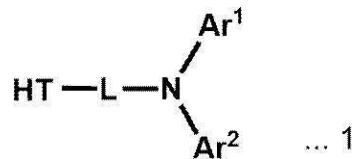
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子及び有機電界発光素子用アミン化合物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記化学式1で表されるアミン化合物：

## 【化1】



前記化学式1において、

A r<sub>1</sub> 及び A r<sub>2</sub> は、それぞれ独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基であり、

A r<sub>1</sub> 及び A r<sub>2</sub> がピリドインドール部分を含むものは除外され、

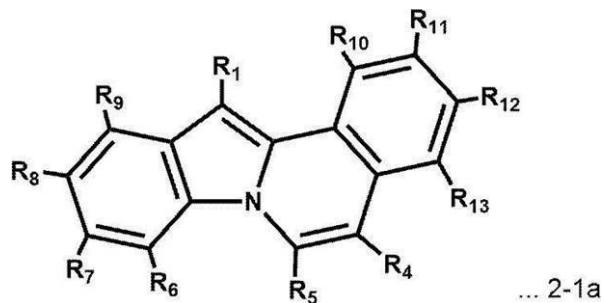
L は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリーレン基であり、

H T は、下記化学式2-1a～化学式2-1d及び下記化学式2-2a～化学式2-2dのうち何れか1つで表される：

10

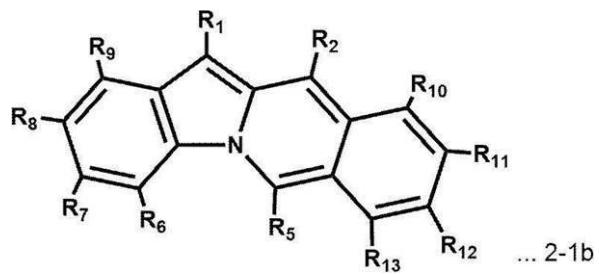
20

【化 5】

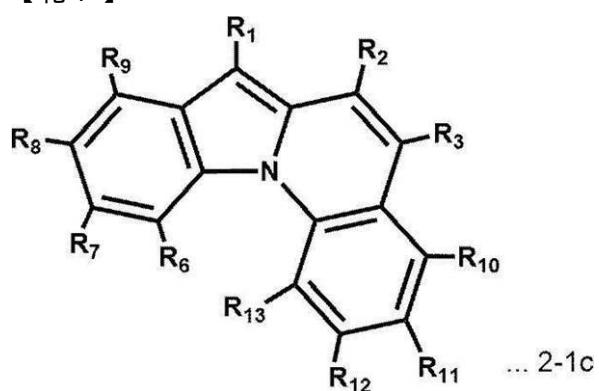


10

【化 6】

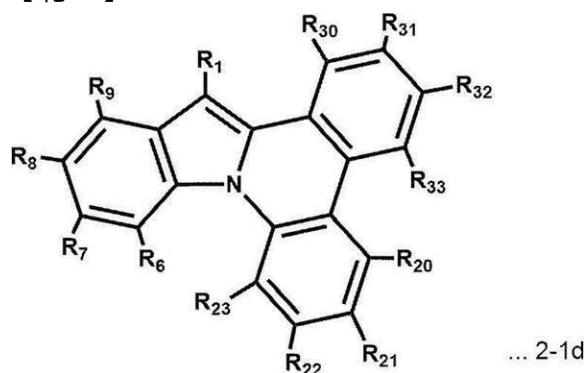


20



30

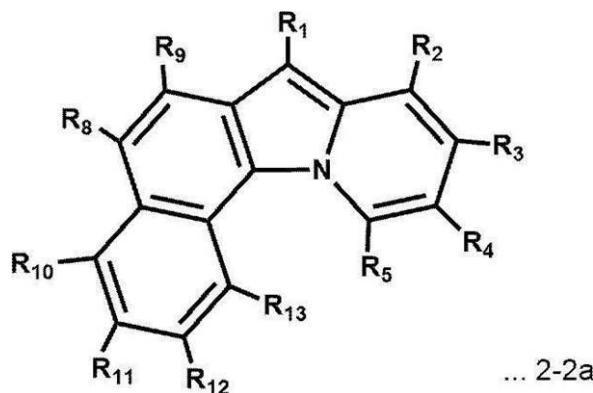
【化 4】



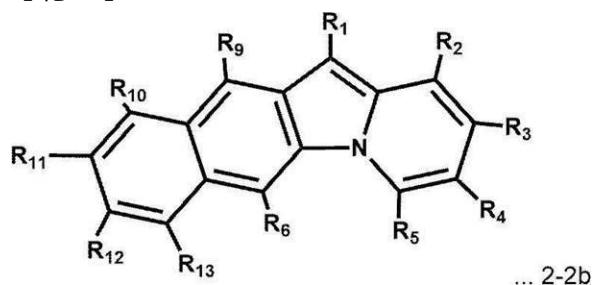
40

50

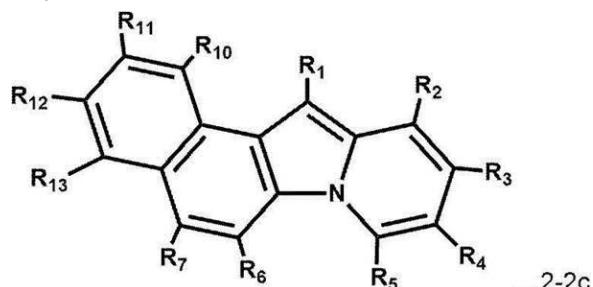
## 【化 8】



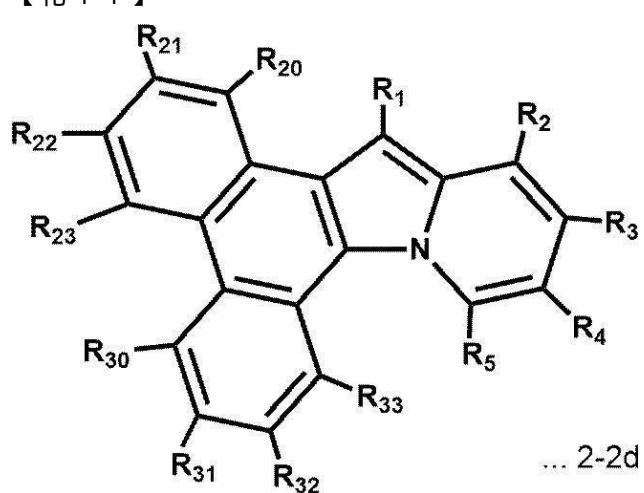
## 【化 9】



## 【化 10】



## 【化 11】



前記化学式 2 - 1 a ~ 前記化学式 2 - 1 d 及び前記化学式 2 - 2 a ~ 前記化学式 2 - 2 d において、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub> は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、二トロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、

$R_{10} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、

前記 H T が前記化学式 2 - 1 d で表されるとき、前記  $A_{r1}$  及び前記  $A_{r2}$  は、前記化学式 2 - 1 d で表される構造ではなく、 $R_1$ 、 $R_8$  及び  $R_{21}$  は前記化学式 1 の L との単結合ではなく、

前記化学式 2 - 1 a ~ 前記化学式 2 - 1 c 及び前記化学式 2 - 2 a ~ 前記化学式 2 - 2 c において、 $R_2 \sim R_7$  及び  $R_9 \sim R_{13}$  のいずれか一つは、L との単結合であり、

前記化学式 2 - 1 d において、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$  及び  $R_{30} \sim R_{33}$  のいずれか一つは、L との単結合であり、  
10

前記化学式 2 - 2 d において、 $R_2 \sim R_5$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$  及び  $R_{30} \sim R_{33}$  のいずれか一つは、L との単結合であり、

前記化学式 2 - 1 d において、

$R_{20} \sim R_{23}$ 、及び  $R_{30} \sim R_{33}$  は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、

前記化学式 2 - 2 d において、

$R_{20} \sim R_{23}$ 、及び  $R_{30} \sim R_{33}$  は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基である。  
20

#### 【請求項 2】

$R_1$  は、置換されていないフェニル基、置換されていないナフチル基、置換されていないビフェニリル基、置換されていないジベンゾフラニル基、置換されていないジベンゾチオフェニル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミン化合物。

#### 【請求項 3】

L は、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニリレン基、置換もしくは無置換のフェナントレニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のジベンゾフラニレン基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミン化合物。  
30

#### 【請求項 4】

$A_{r1}$  及び  $A_{r2}$  は、それぞれ独立して置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニリル基、置換もしくは無置換のターフェニリル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のトリフェニリル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のアダマンチル基、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基、置換もしくは無置換のピリジニル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミン化合物。  
40

#### 【請求項 5】

$A_{r1}$  及び  $A_{r2}$  は、それぞれ独立して

ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 10 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 20 以下のアリールオキシ基、炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、炭素数 18 以上 50 以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち少なくとも 1 つの置換基に置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、または

ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 10 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 20 以下のアリールオキシ基、炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、炭素数 18 以上 50 以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち  
50

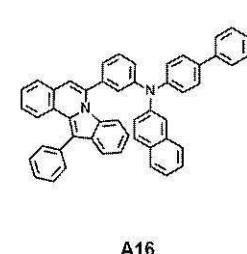
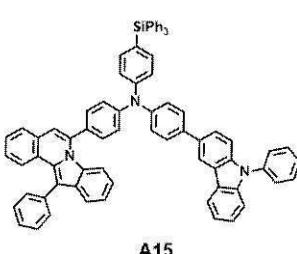
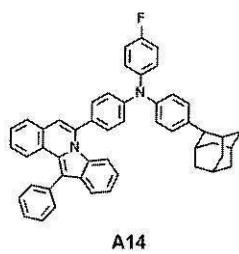
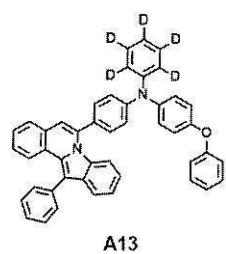
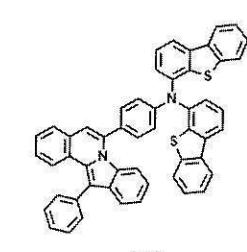
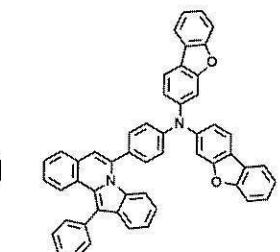
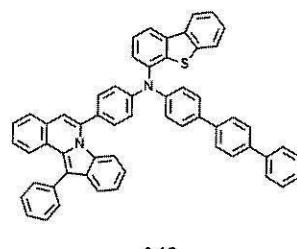
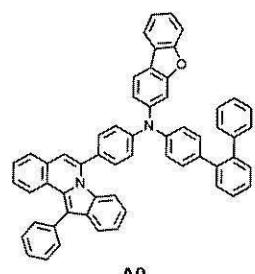
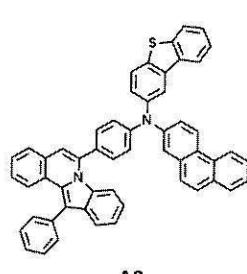
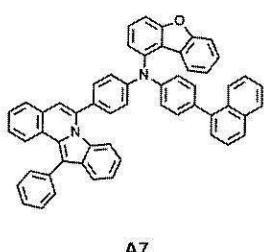
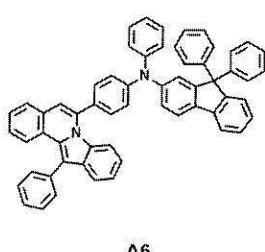
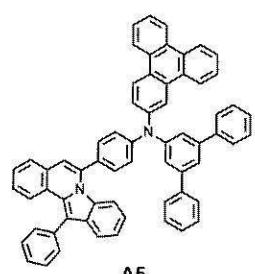
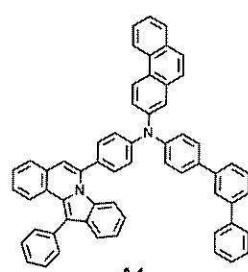
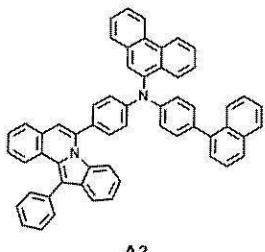
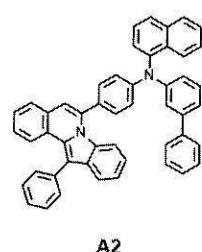
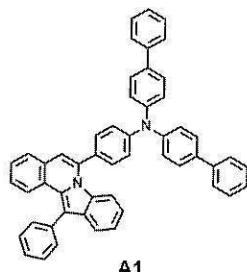
少なくとも 1 つの置換基に置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 4 0 以下のヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミン化合物。

**【請求項 6】**

前記化学式 1 は、下記化合物群 1 及び化合物群 2 の化合物のうち何れか 1 つで表されることを特徴とする請求項 1 に記載のアミン化合物。

**[化合物群 1]**

**[化 1 2]**



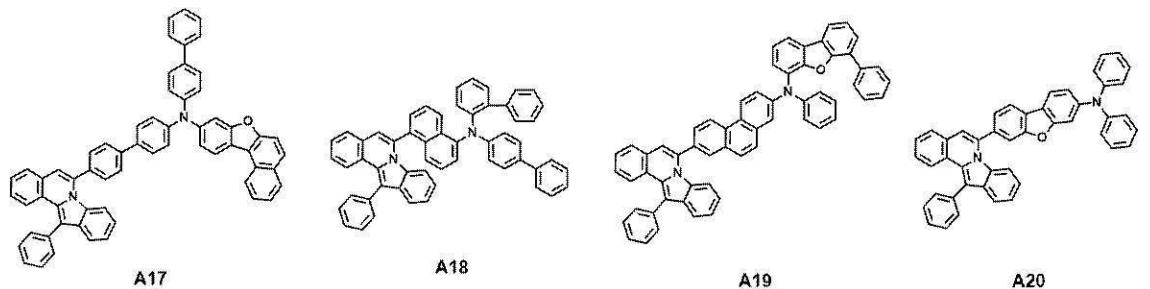
10

20

30

40

50



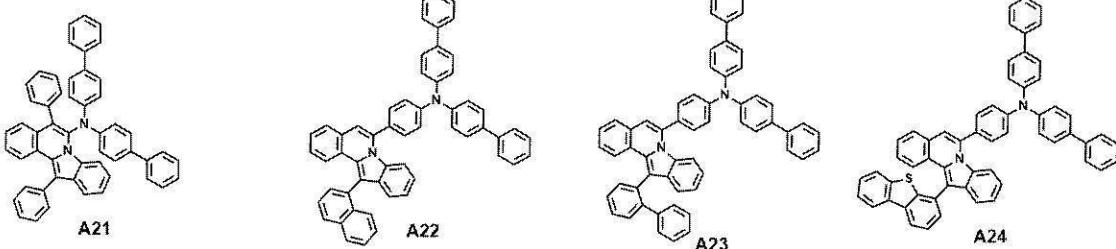
A17

A18

A19

A20

10



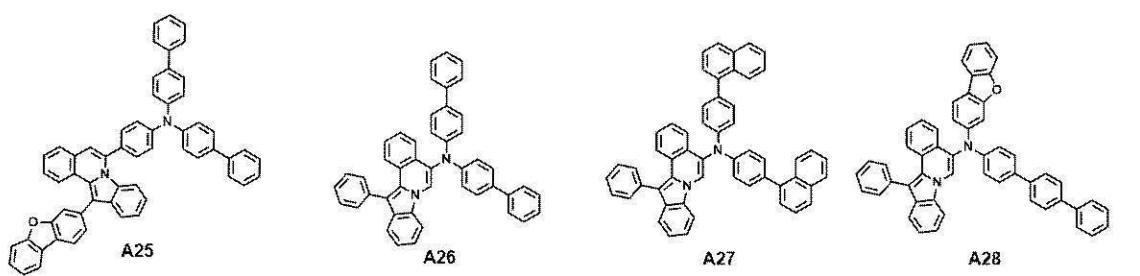
A21

A22

A23

A24

20



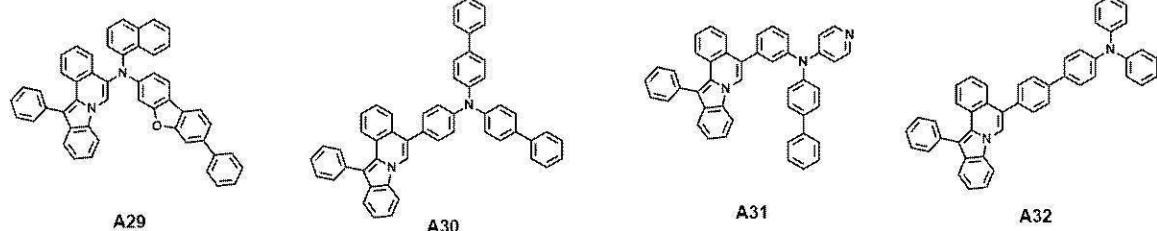
A25

A26

A27

A28

30



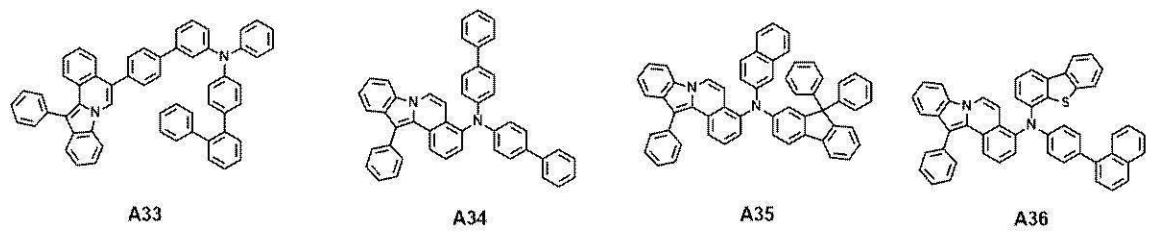
A29

A30

A31

A32

40

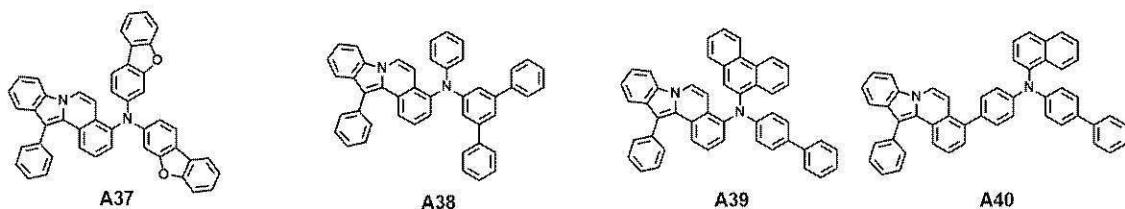


A33

A34

A35

A36



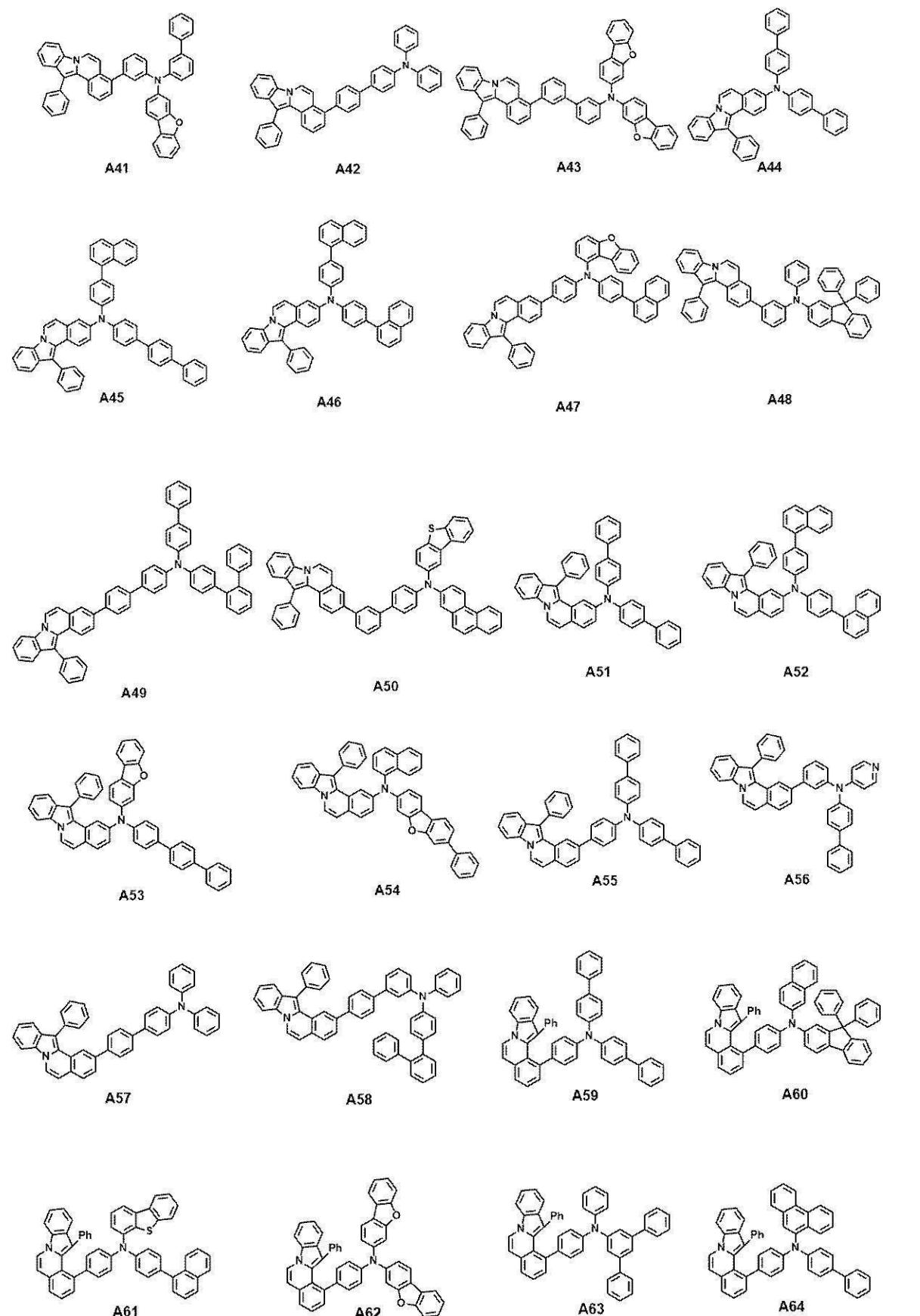
A37

A38

A39

A40

50



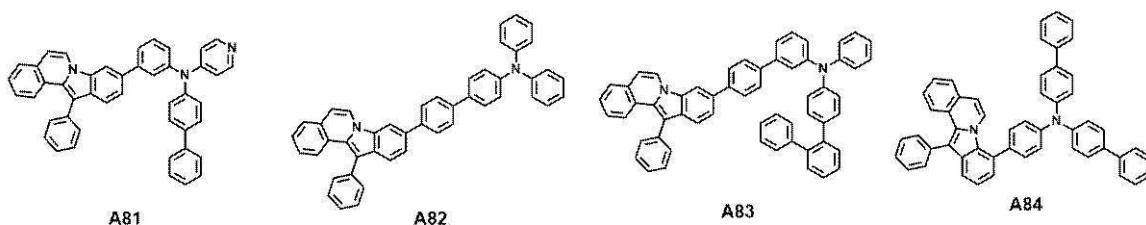
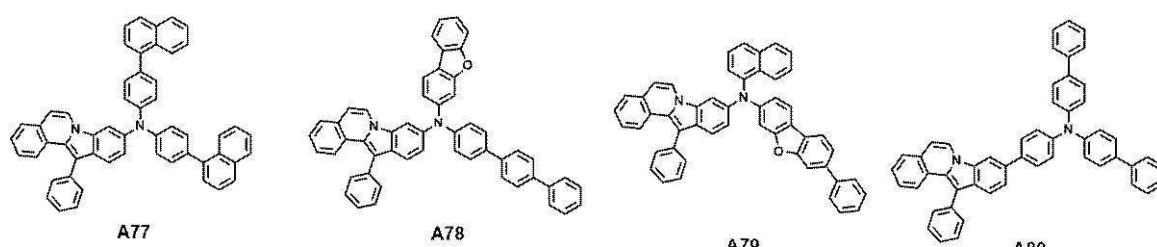
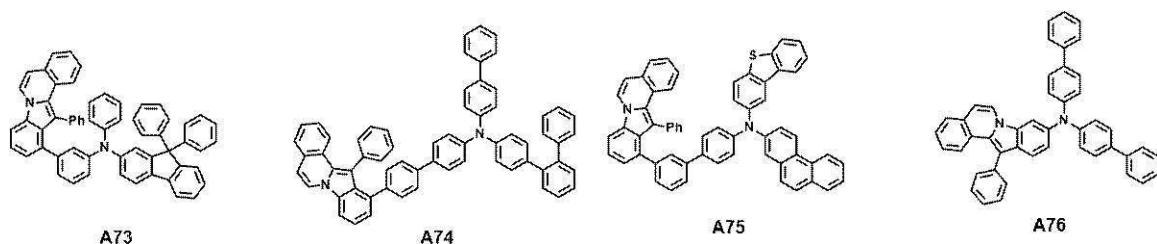
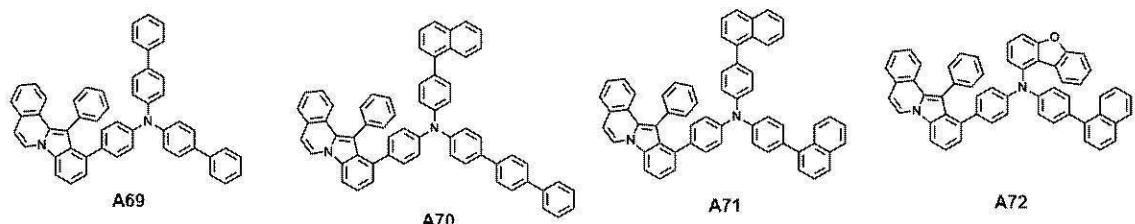
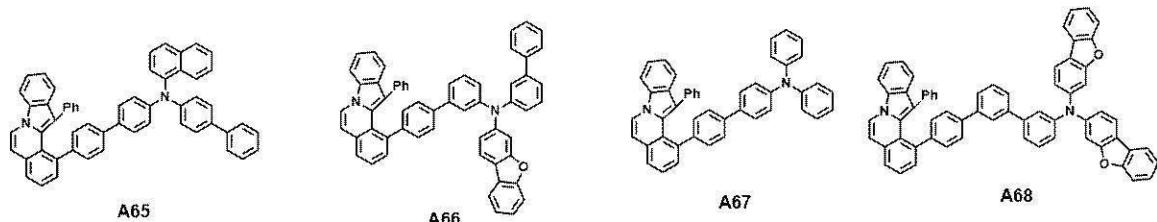
10

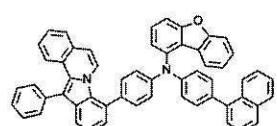
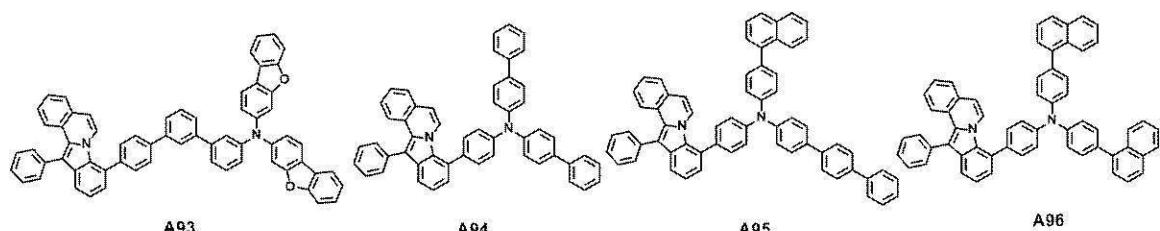
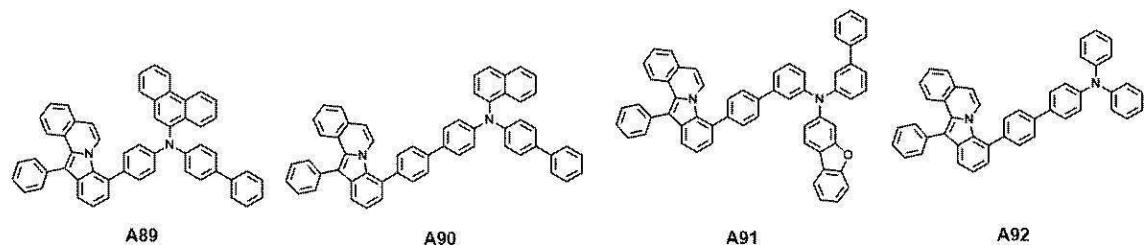
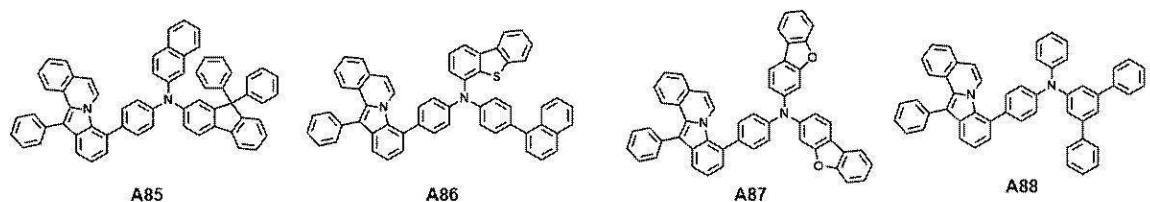
20

30

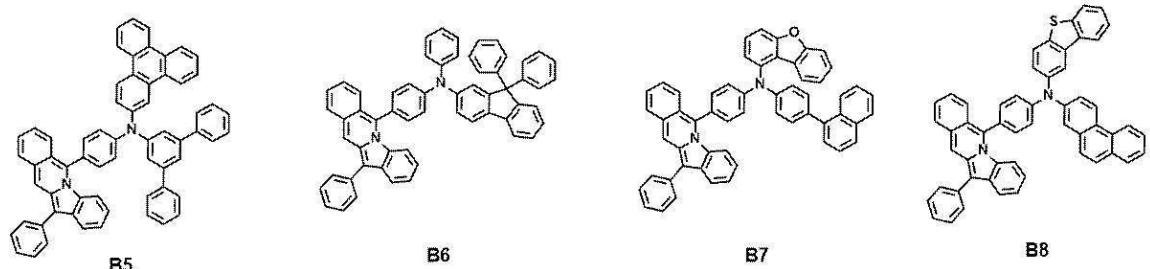
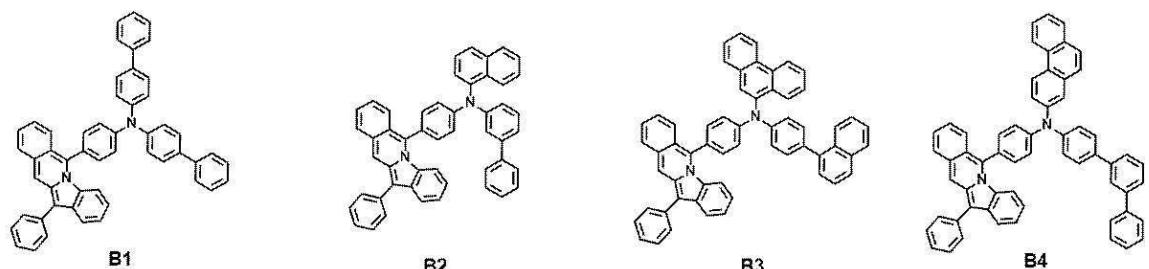
40

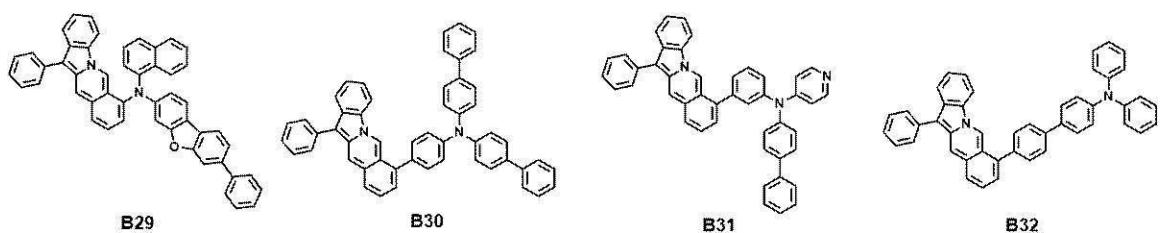
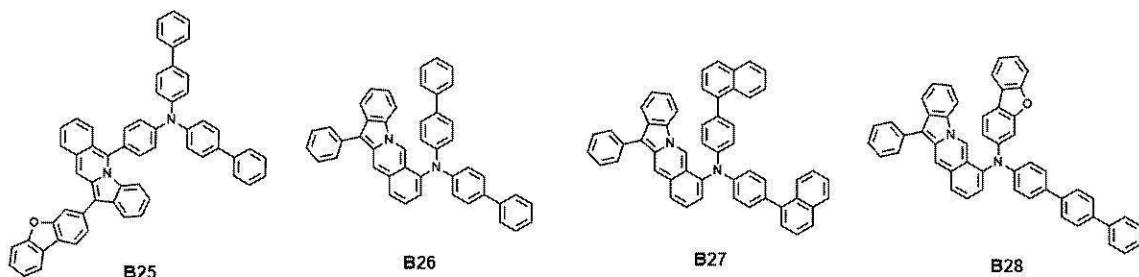
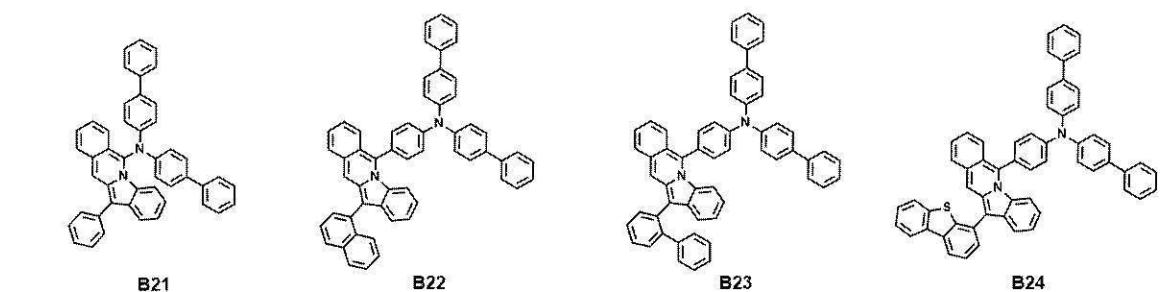
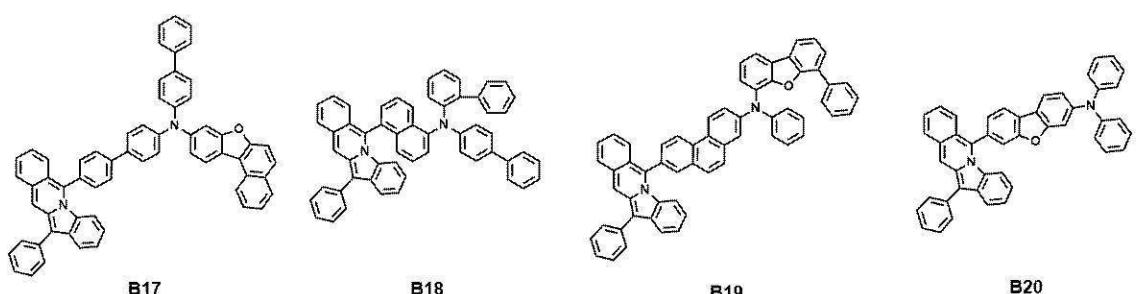
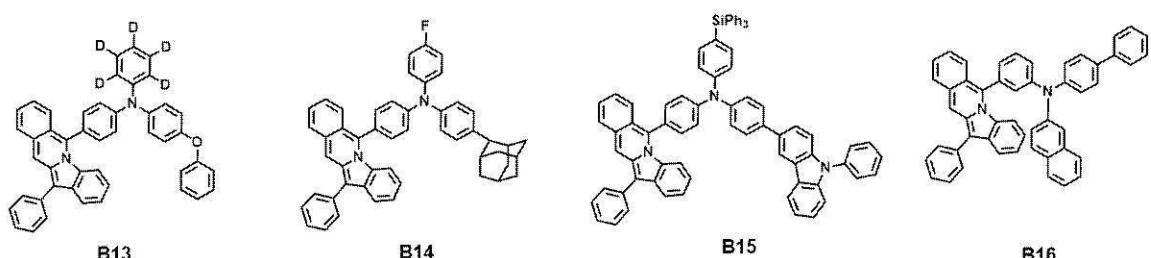
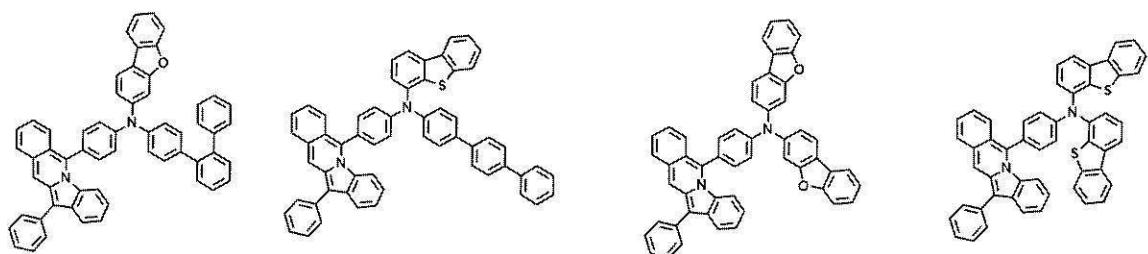
50





A97





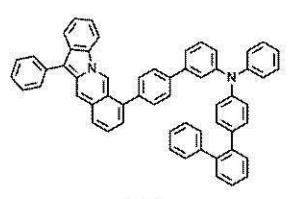
10

20

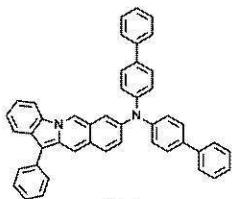
30

40

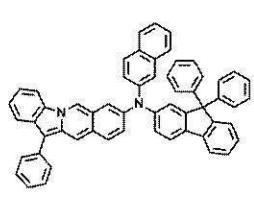
50



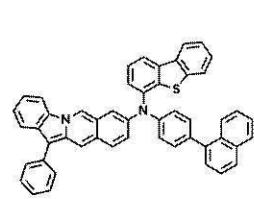
B33



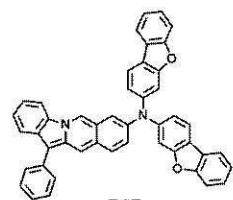
B34



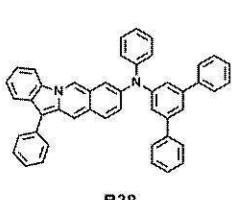
B35



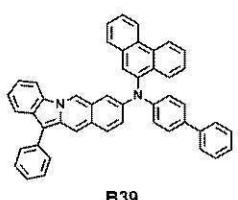
B36



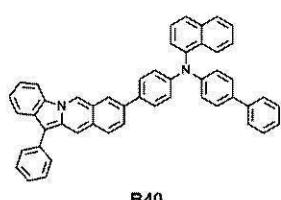
B37



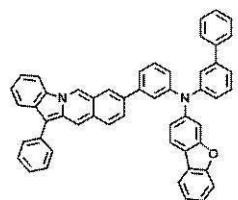
B38



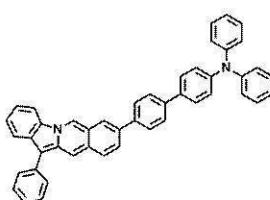
B39



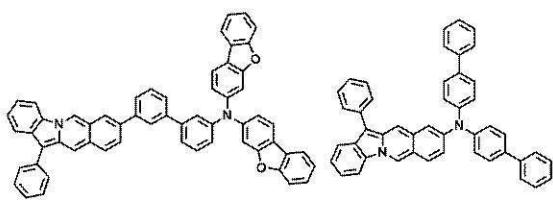
B40



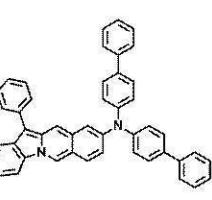
B41



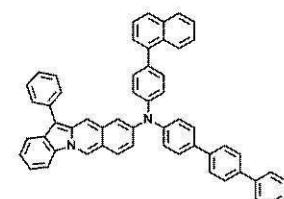
B42



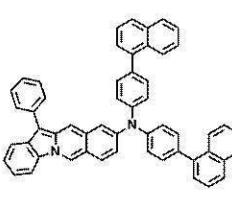
B43



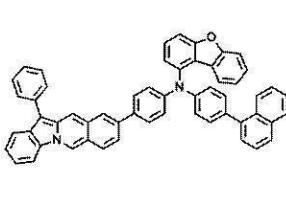
B44



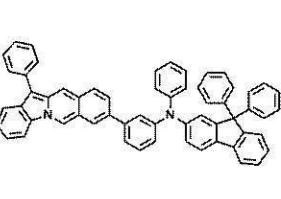
B45



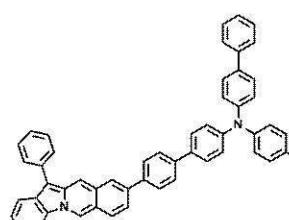
B46



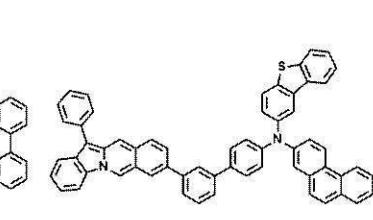
B47



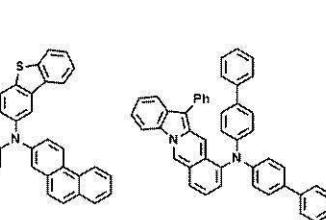
B48



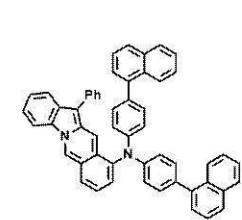
B49



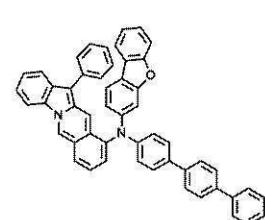
B50



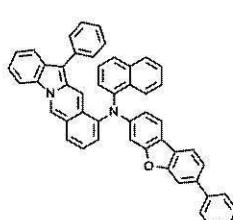
B51



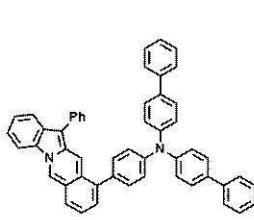
B52



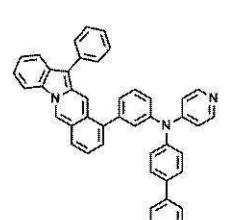
B53



B54



B55



B56

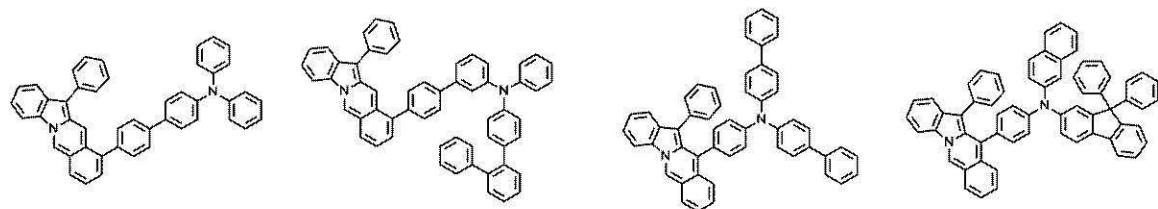
10

20

30

40

50

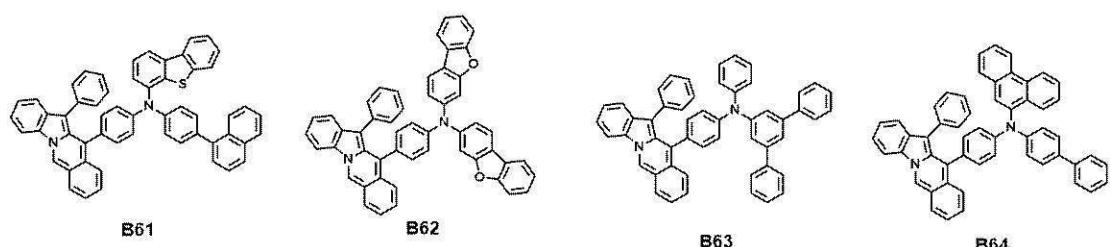


B57

B58

B59

B60



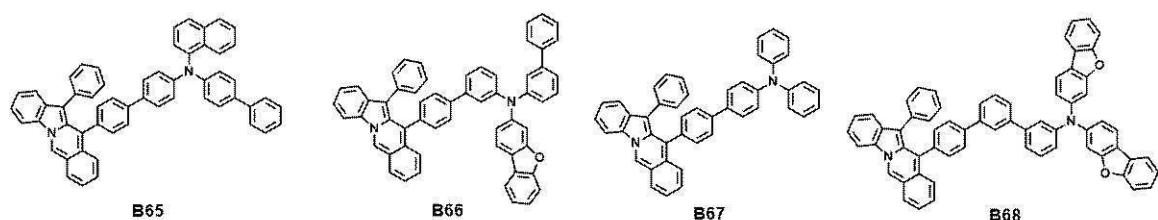
B61

B62

B63

B64

10



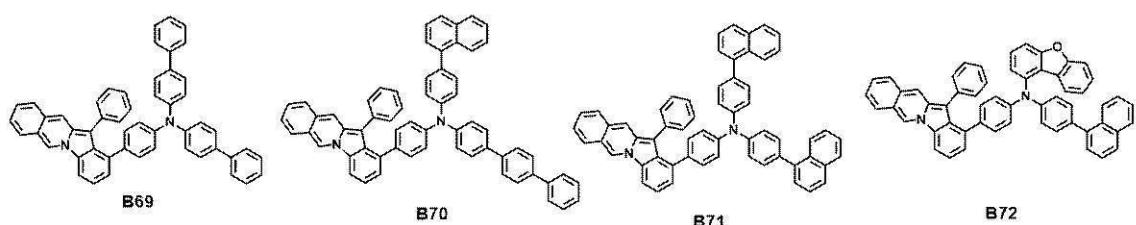
B65

B66

B67

B68

20



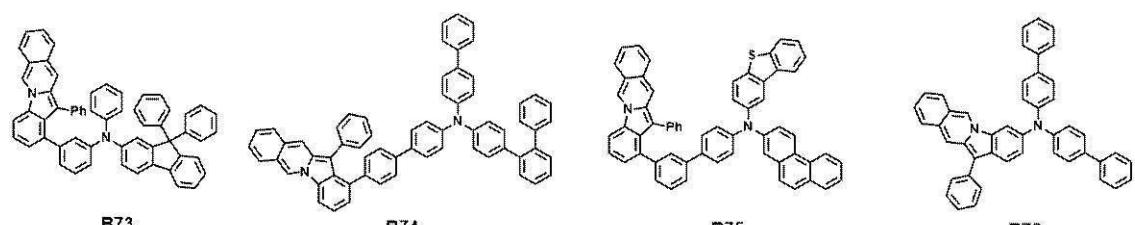
B69

B70

B71

B72

30



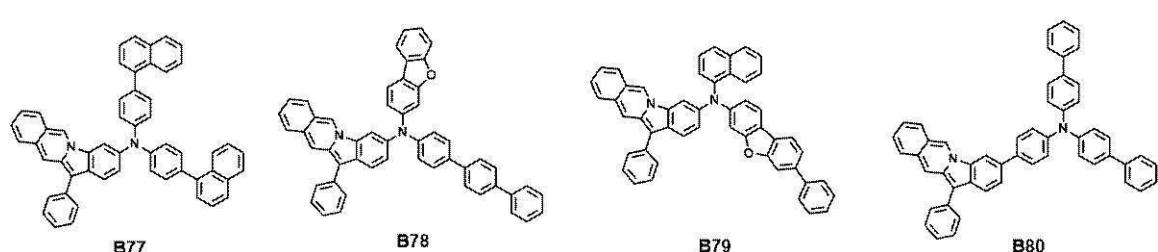
B73

B74

B75

B76

40



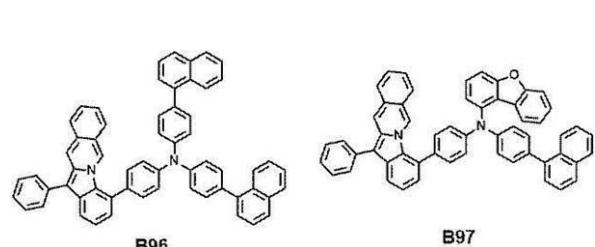
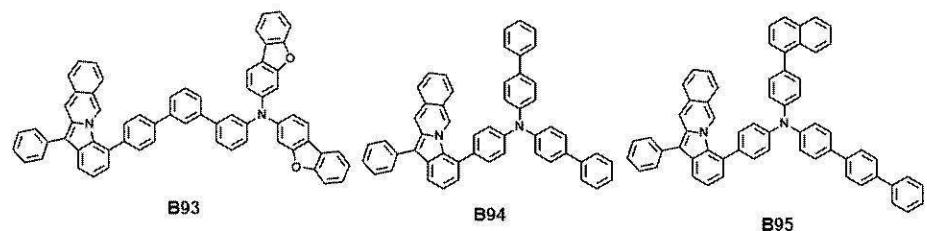
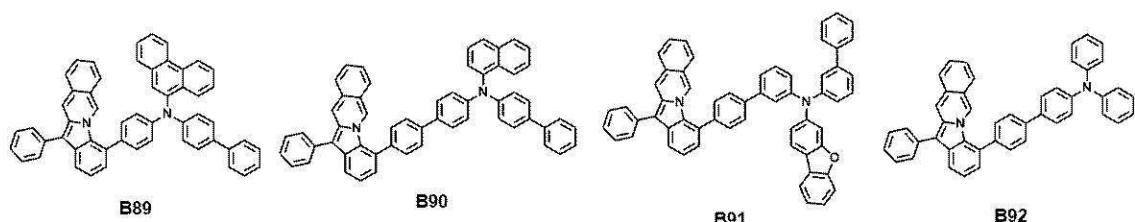
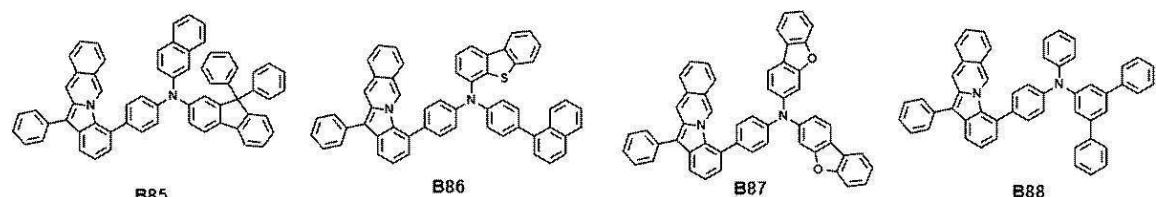
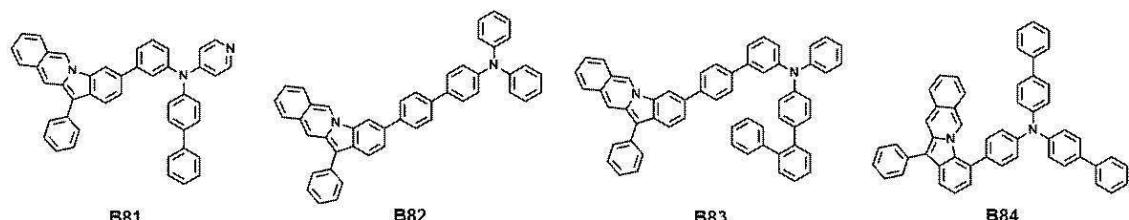
B77

B78

B79

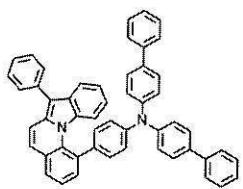
B80

50

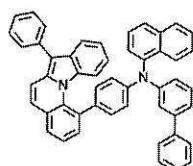


40

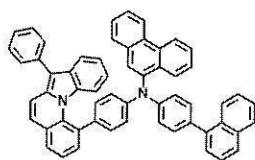
50



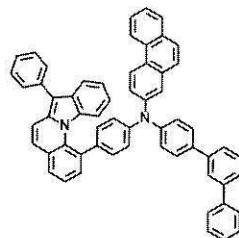
C1



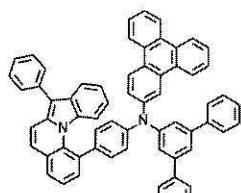
C2



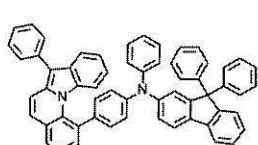
C3



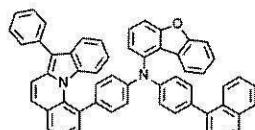
C4



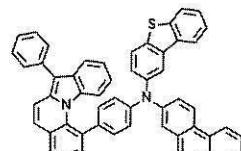
C5



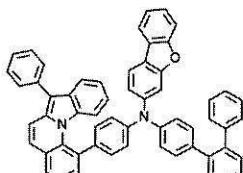
C6



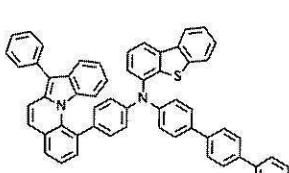
C7



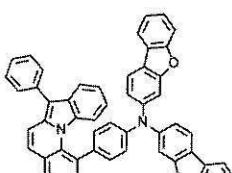
C8



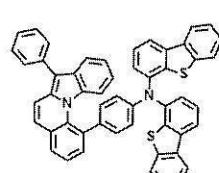
C9



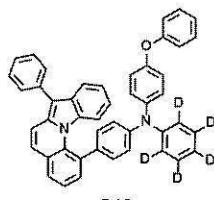
C10



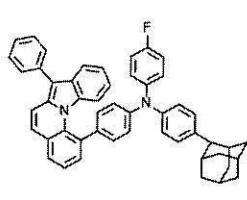
C11



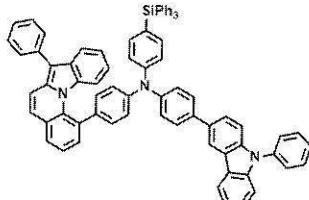
C12



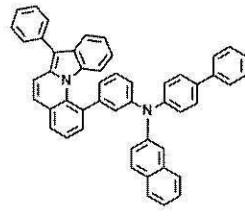
C13



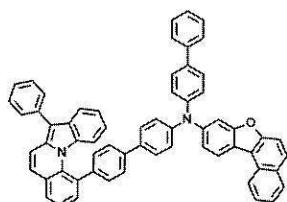
C14



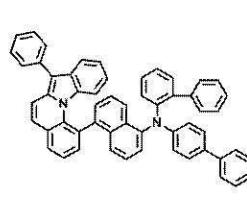
C15



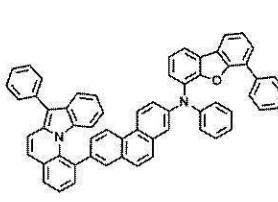
C16



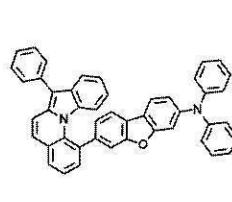
C17



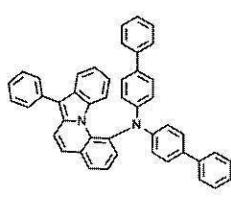
C18



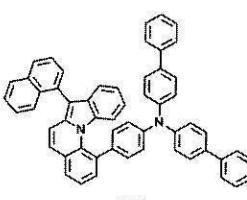
C19



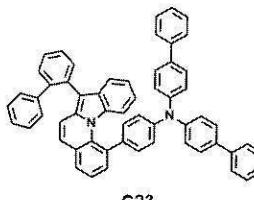
C20



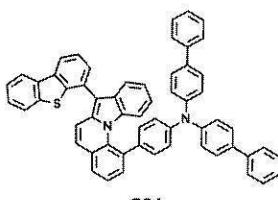
C21



C22



C23



C24

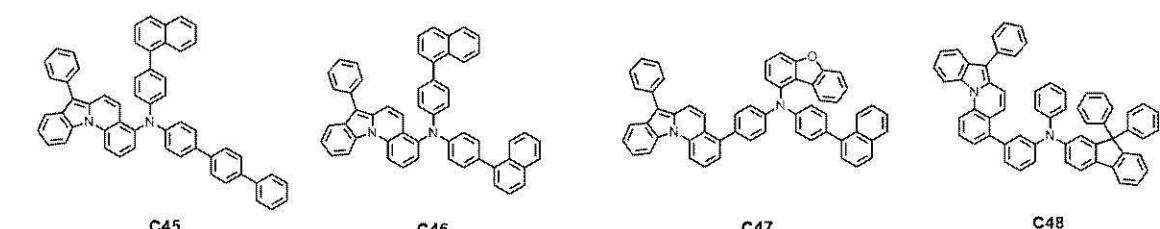
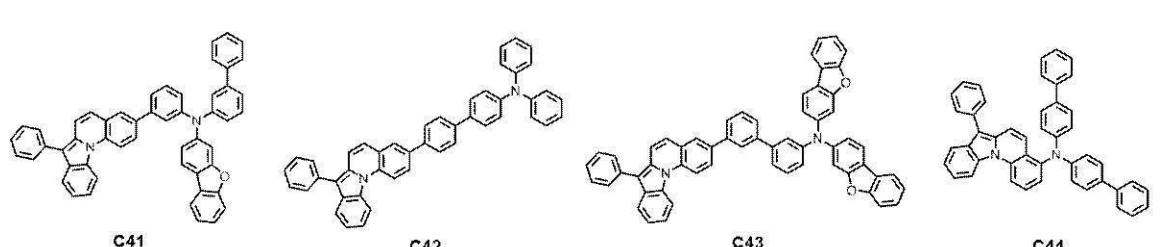
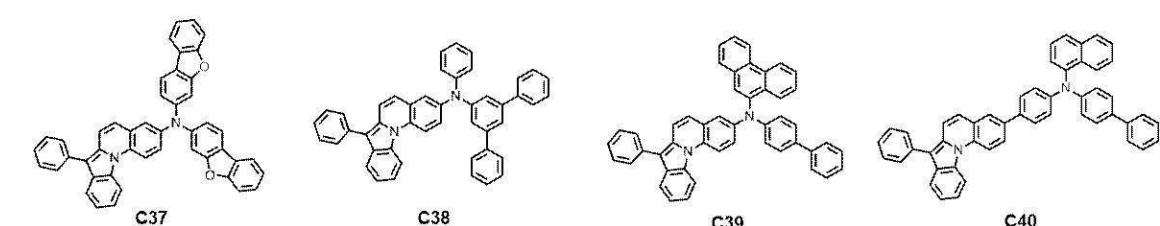
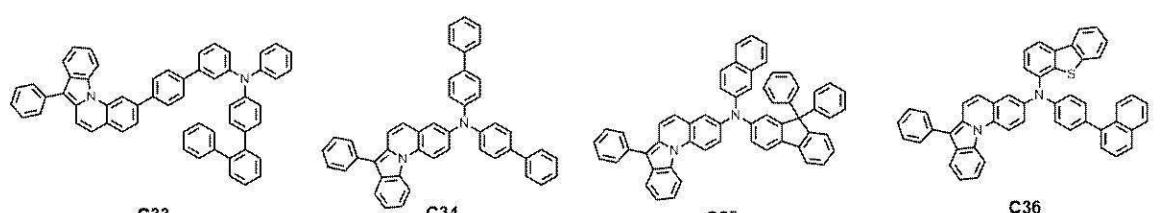
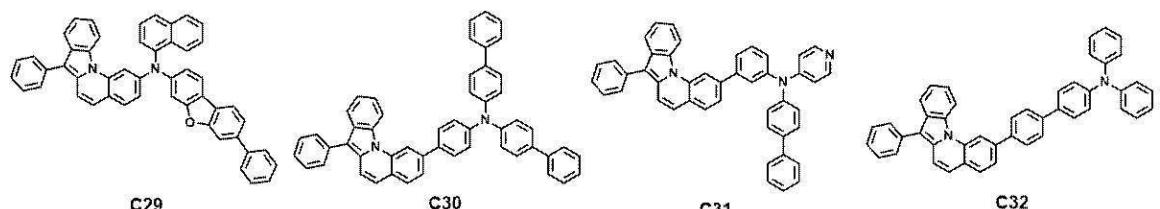
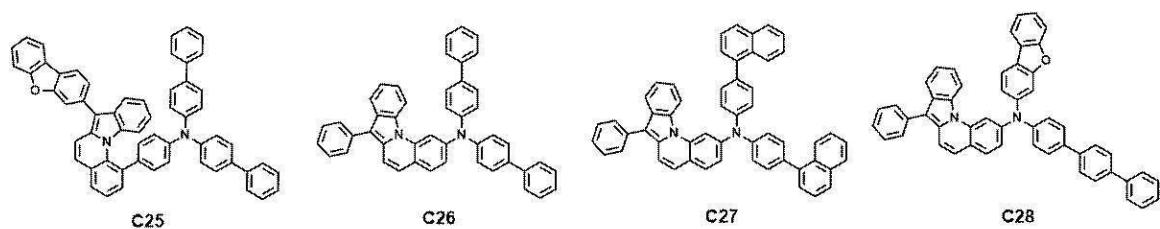
10

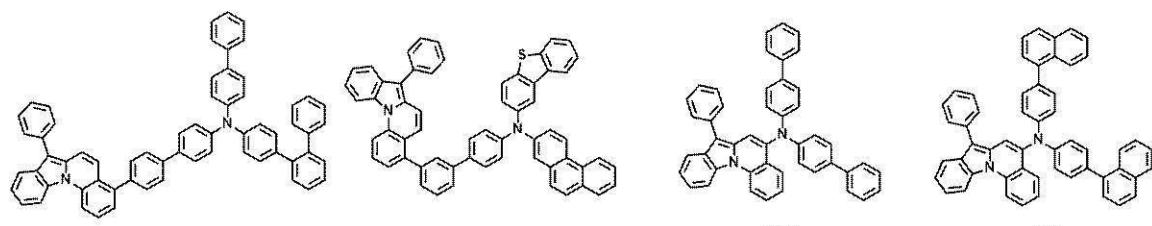
20

30

40

50



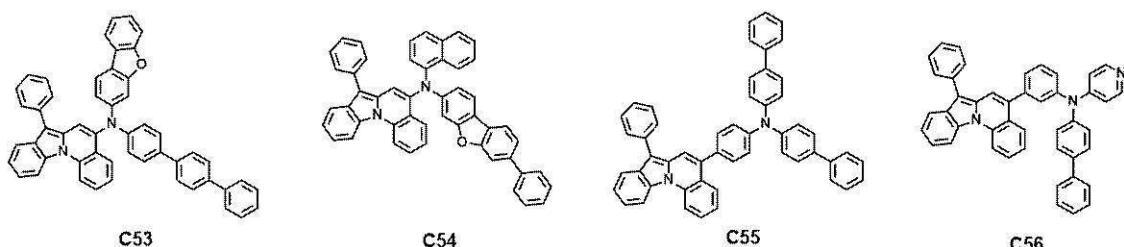


C49

C50

C51

C52

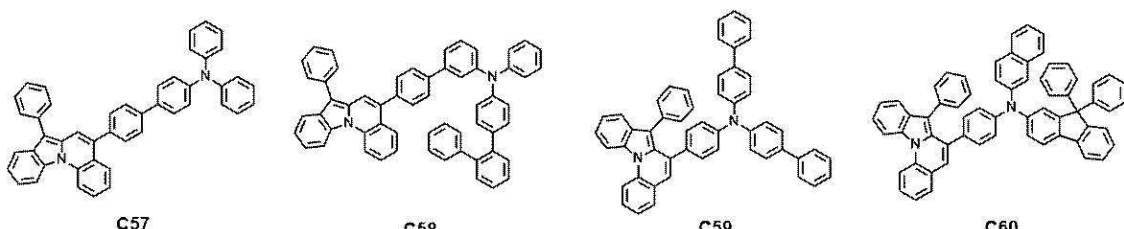


C53

C54

C55

C56

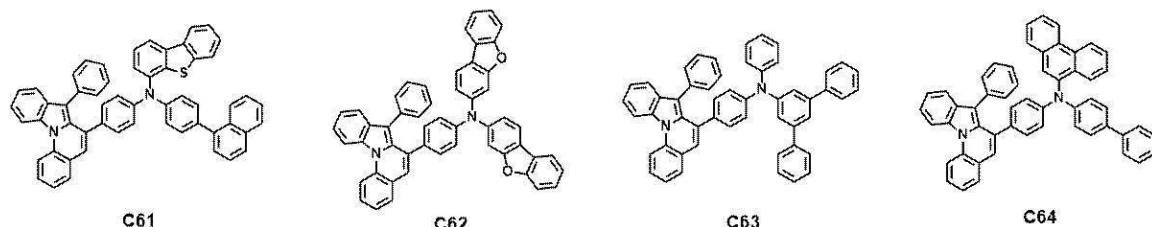


C57

C58

C59

C60

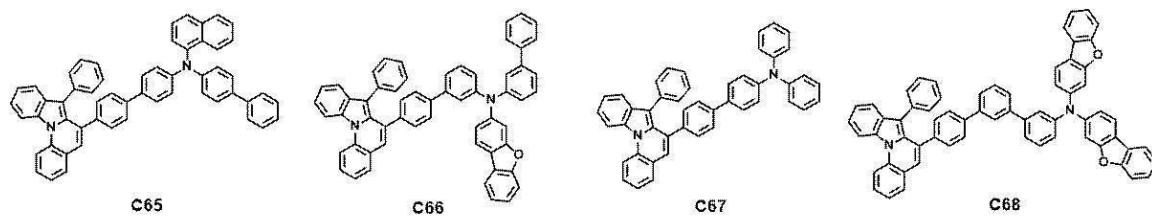


C61

C62

C63

C64

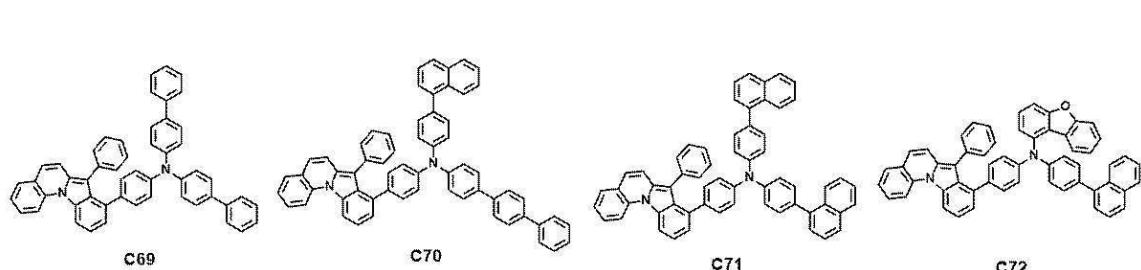


C65

C66

C67

C68



C69

C70

C71

C72

10

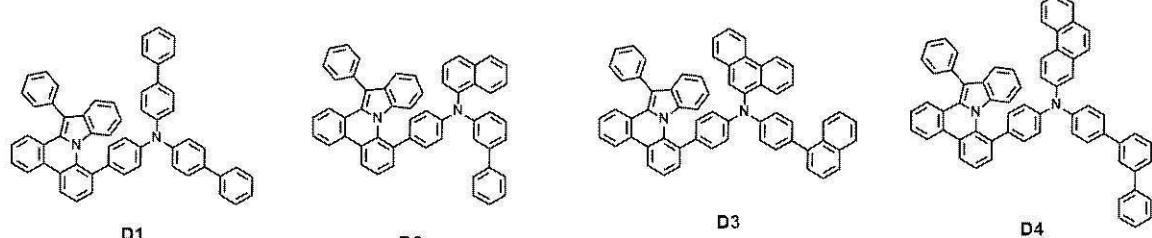
20

30

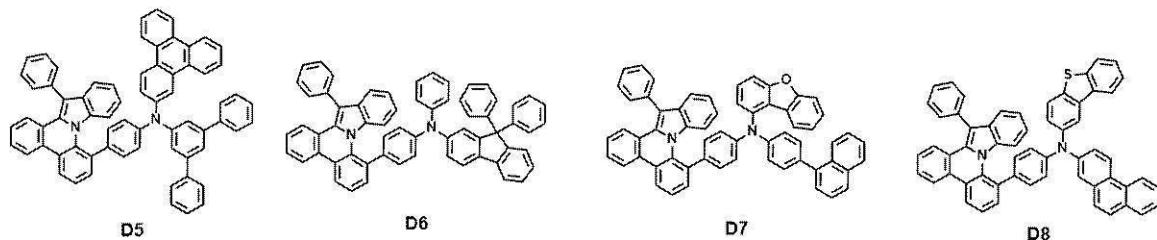
40

50

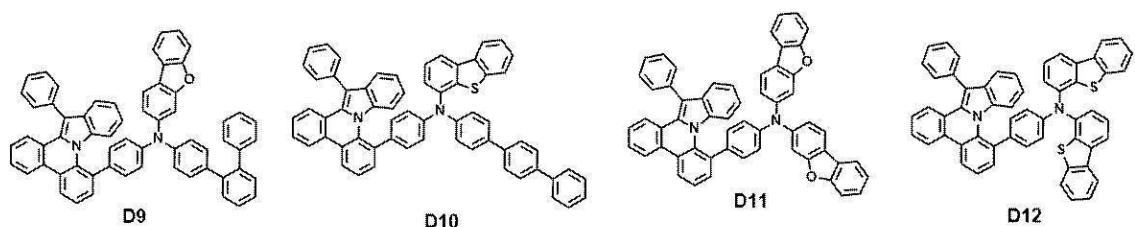




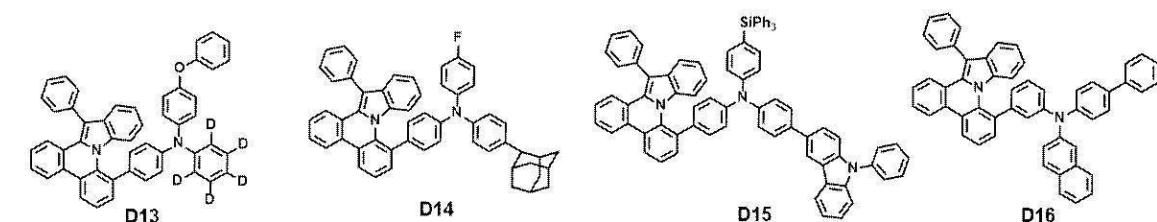
10



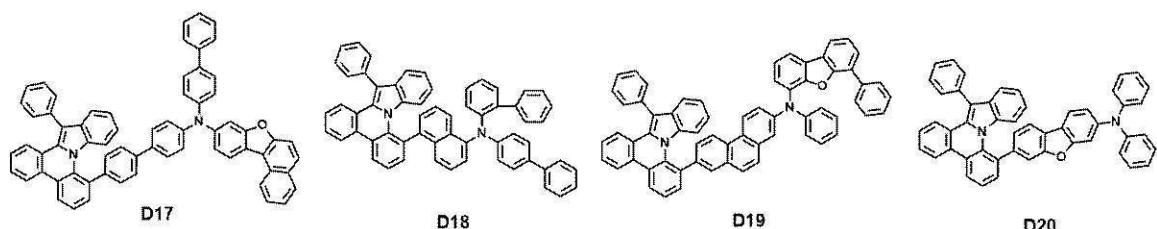
20



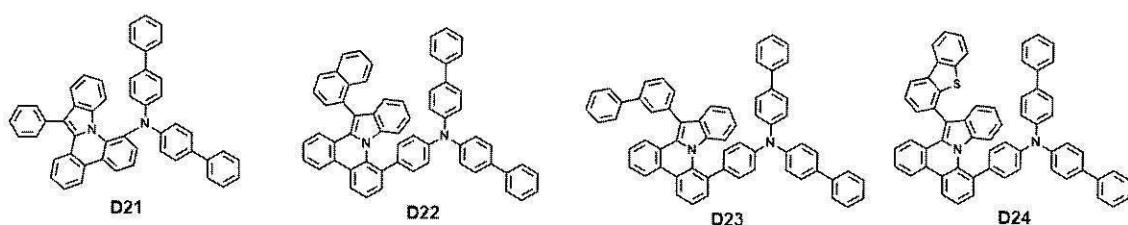
30

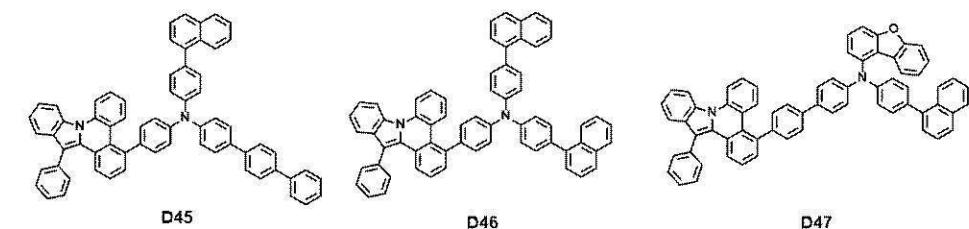
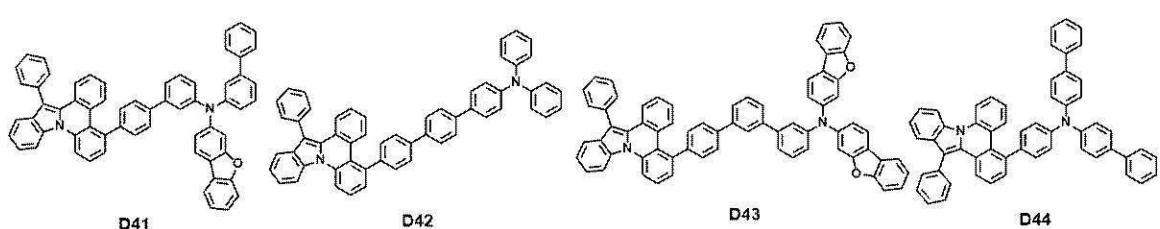
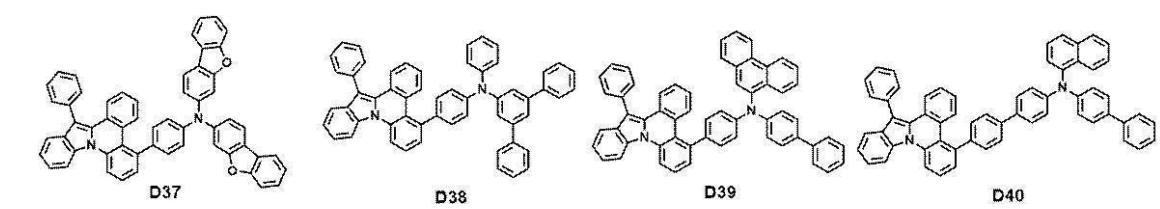
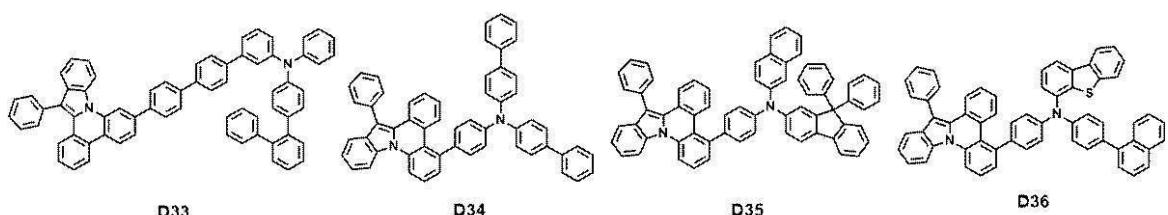
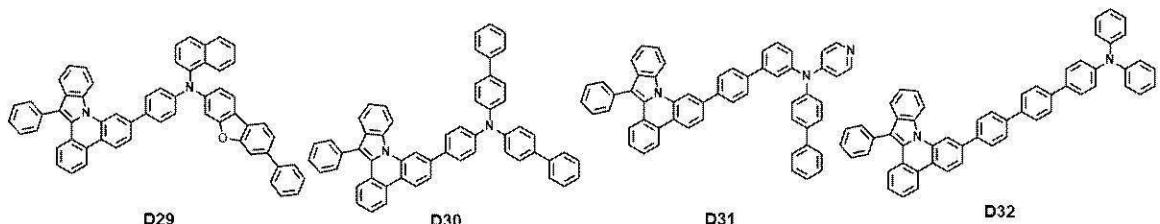
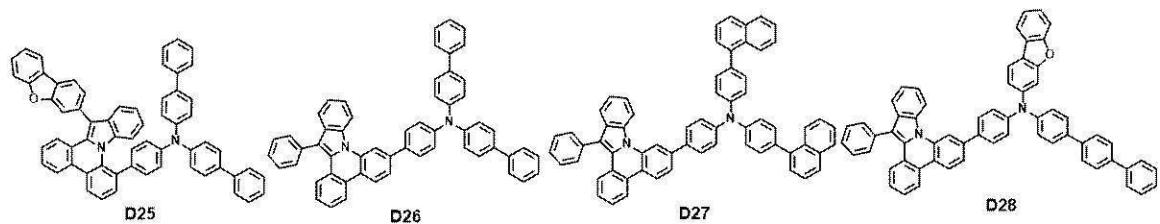


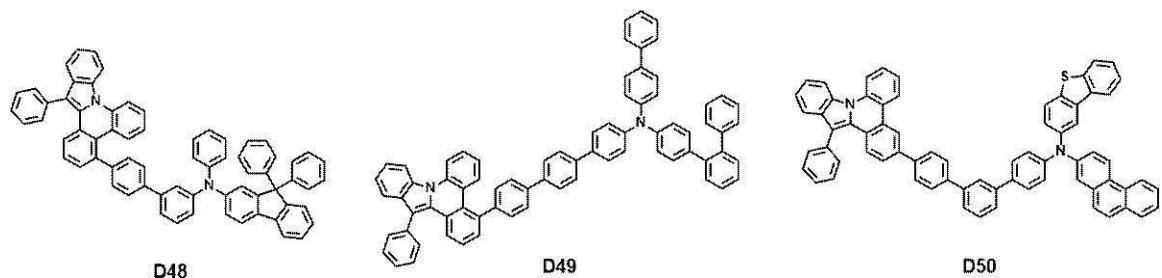
40



50



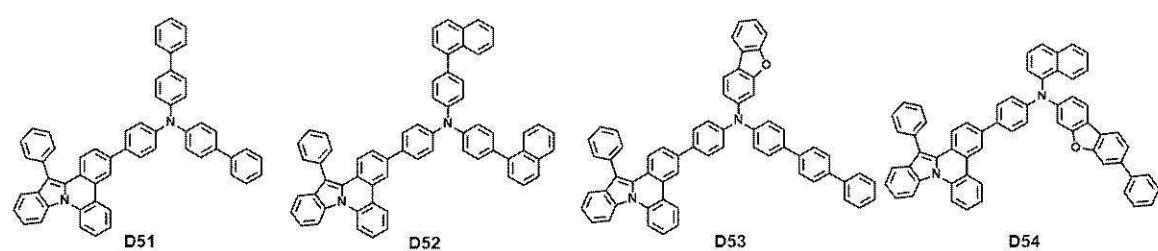




D48

D49

D50

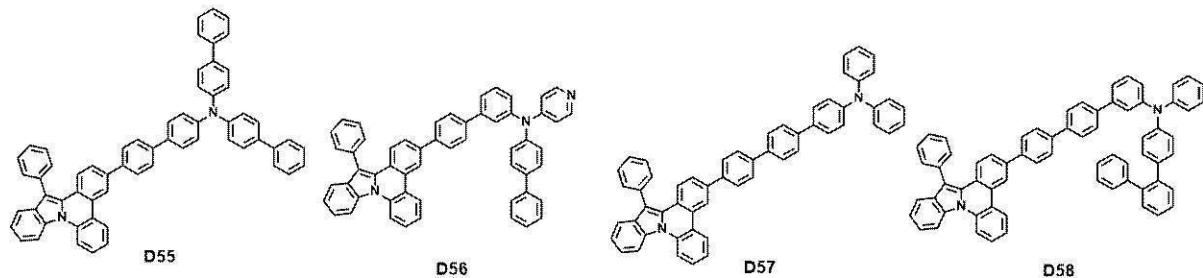


D51

D52

D53

D54

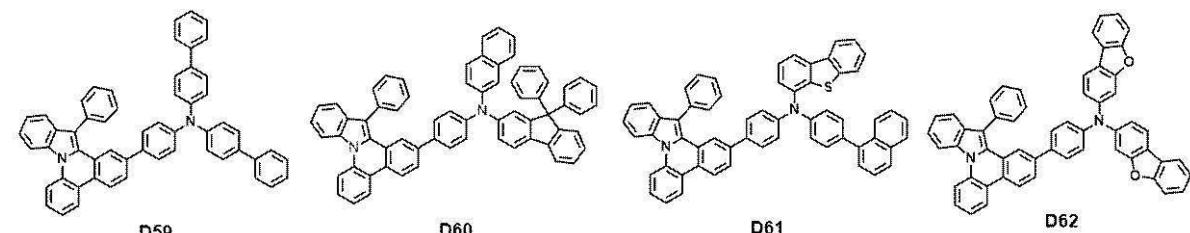


D55

D56

D57

D58

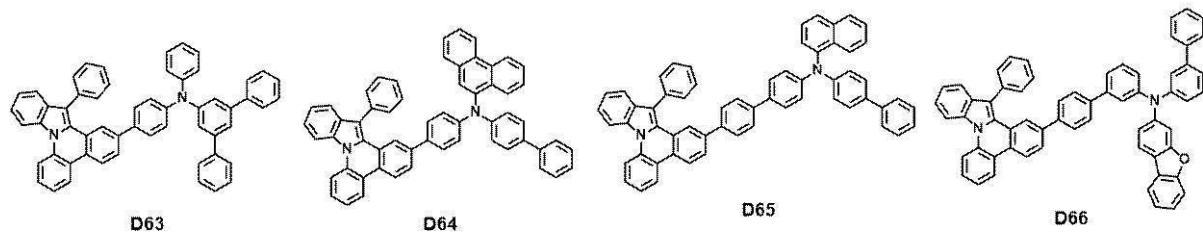


D59

D60

D61

D62



D63

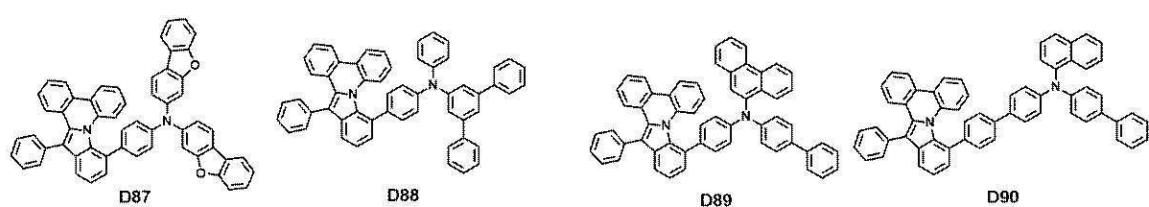
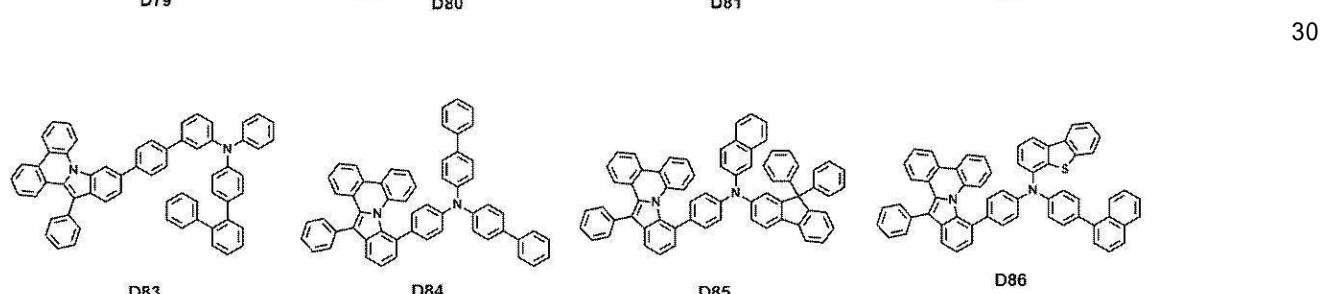
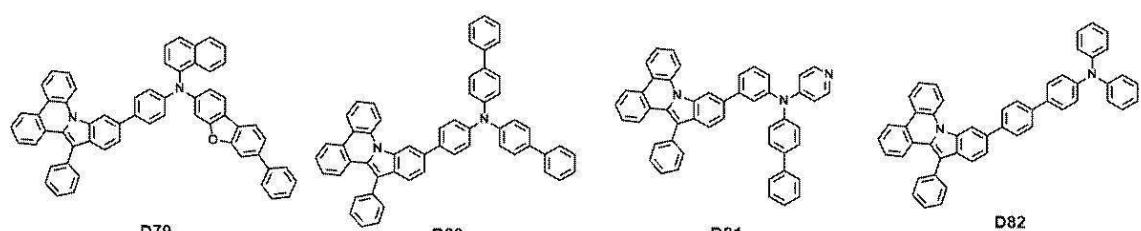
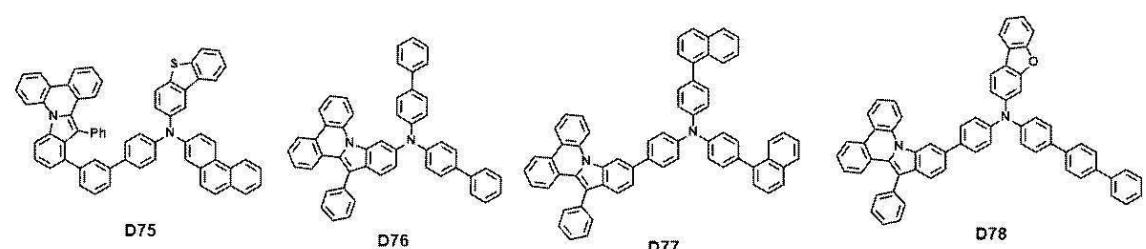
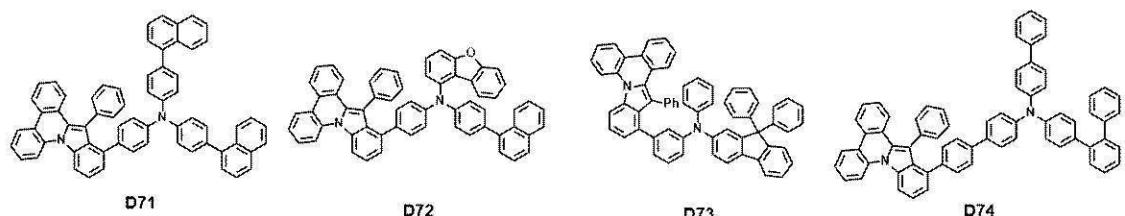
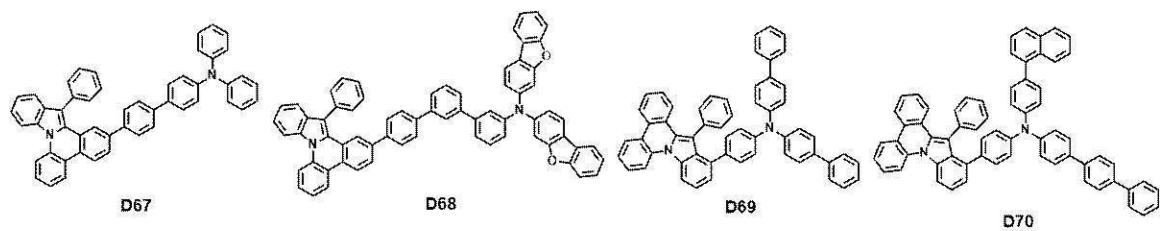
D64

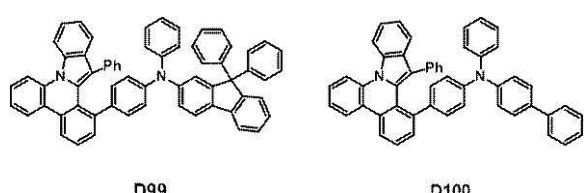
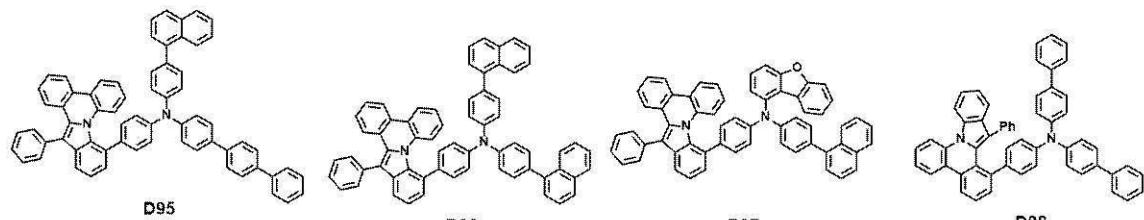
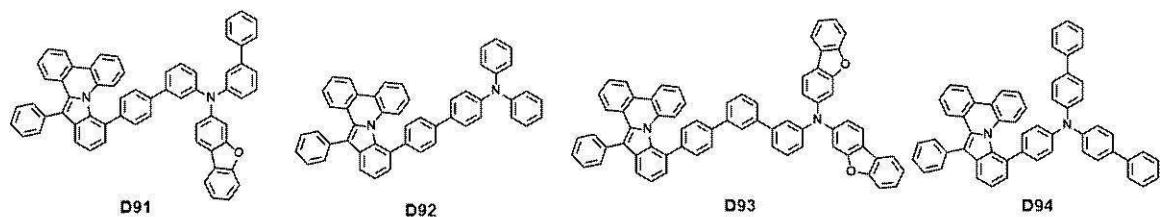
D65

D66

40

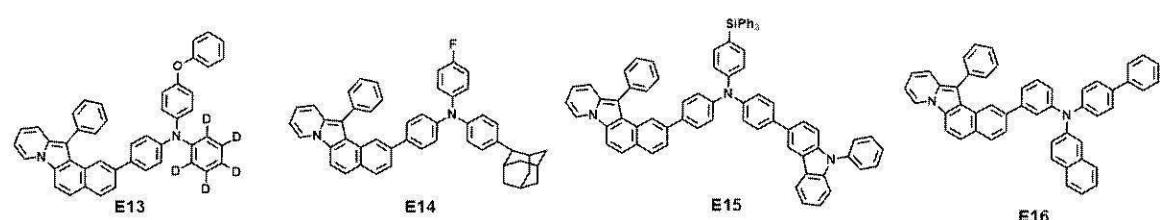
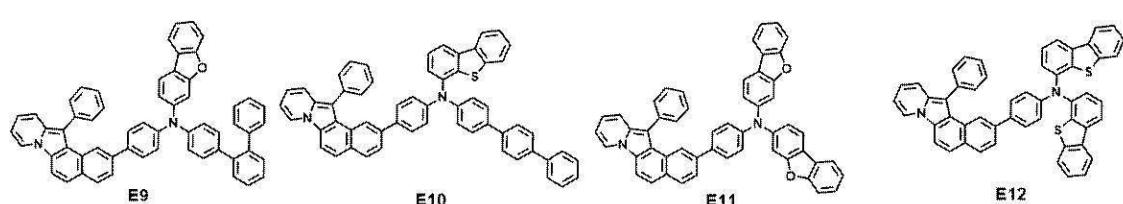
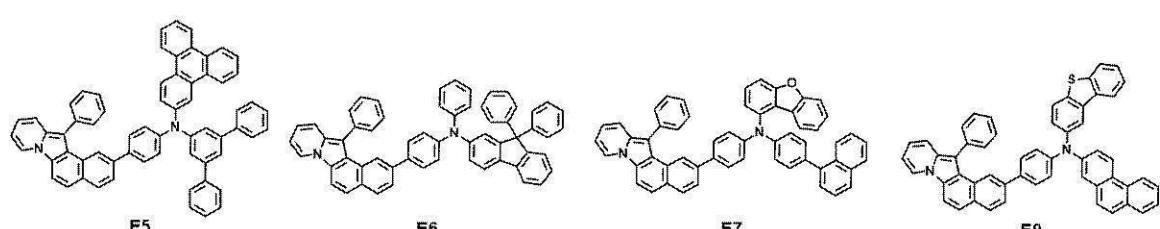
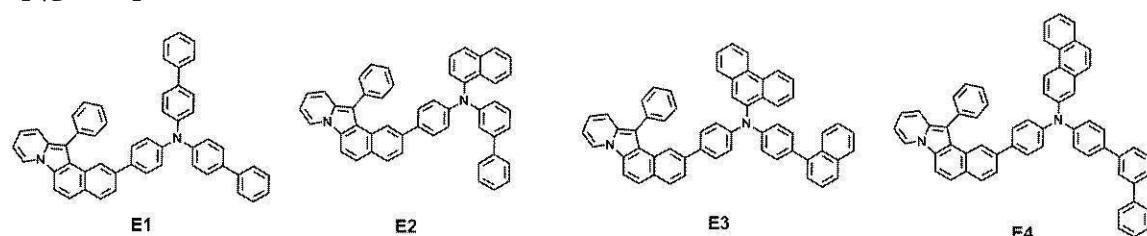
50

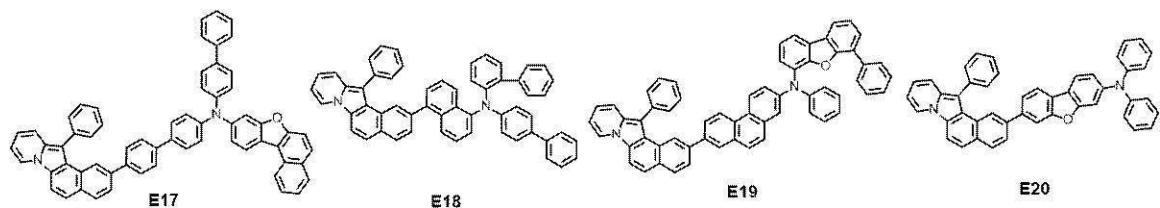




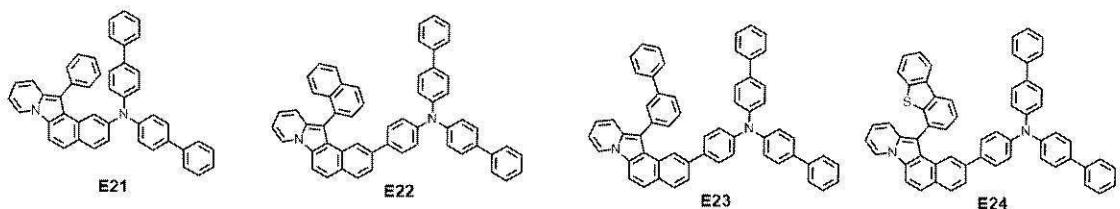
## [ 化合物群 2 ]

## 【化 1 3】

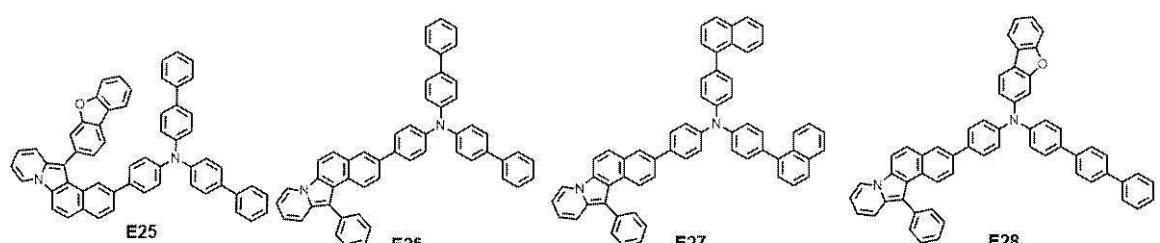




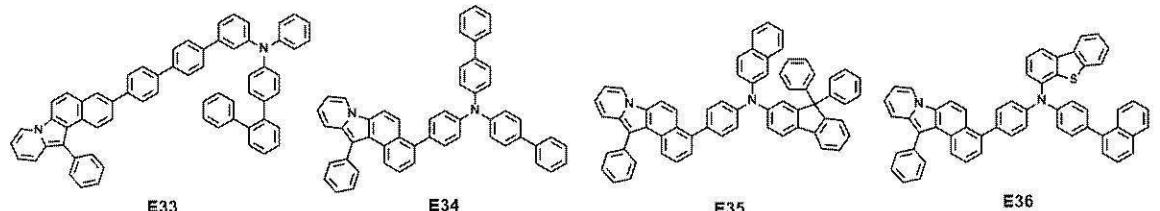
10



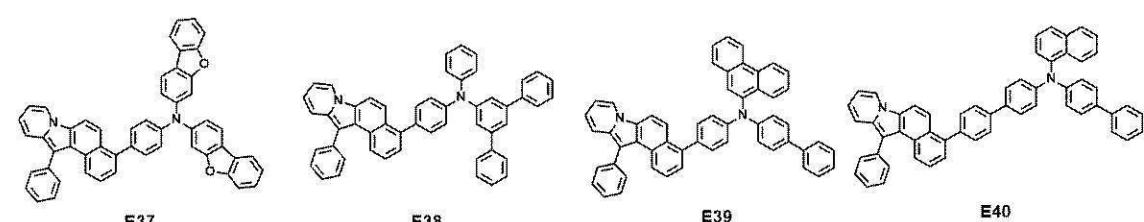
20



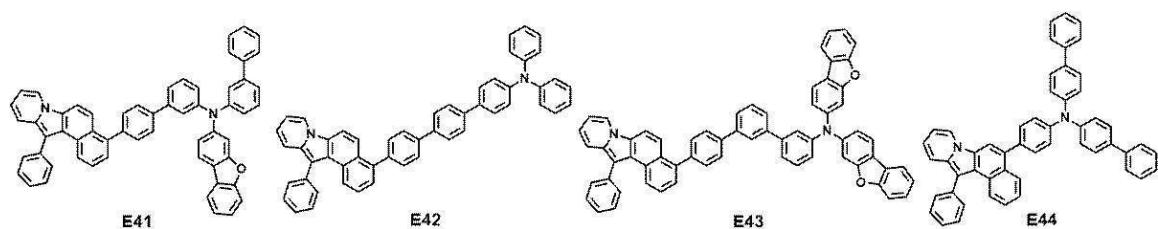
30



40



50

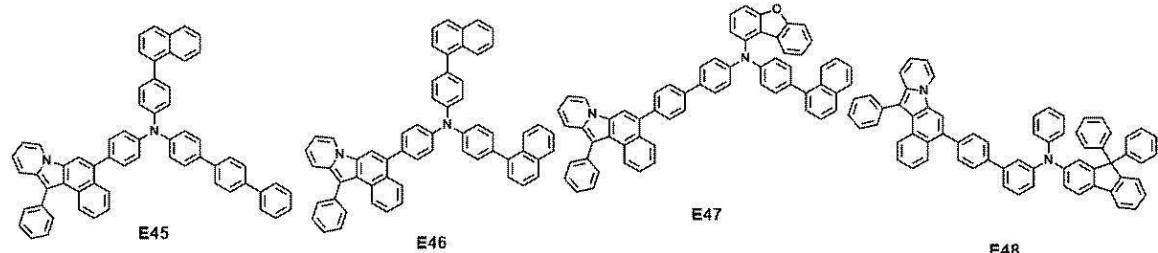


E41

E42

E43

E44



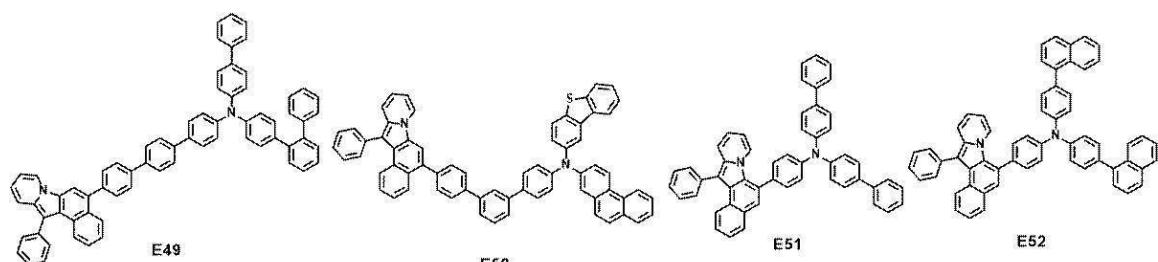
E45

E46

E47

E48

10



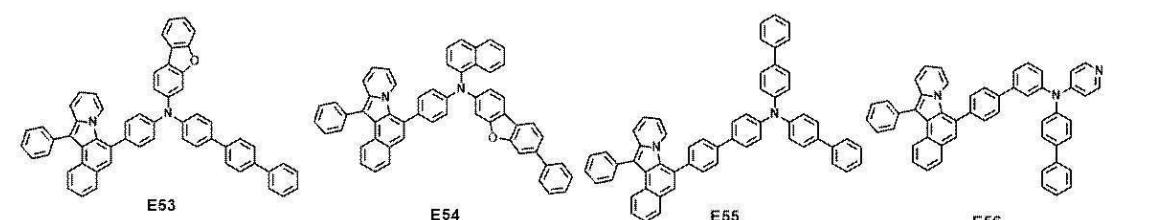
E49

E50

E51

E52

20



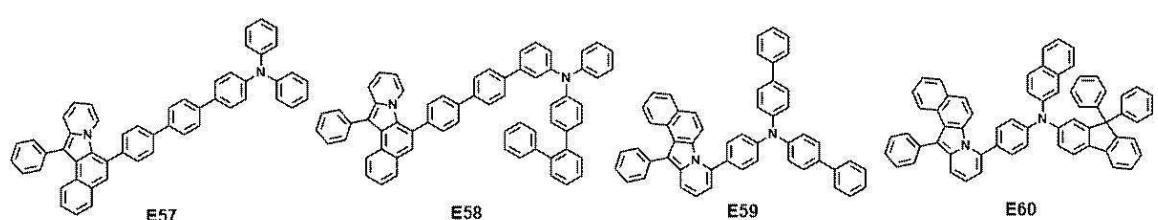
E53

E54

E55

E56

30



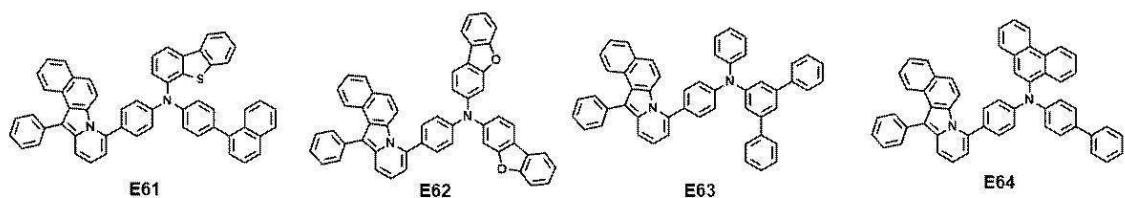
E57

E58

E59

E60

40



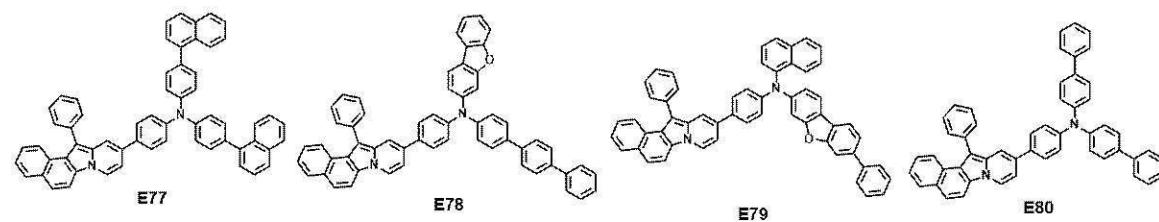
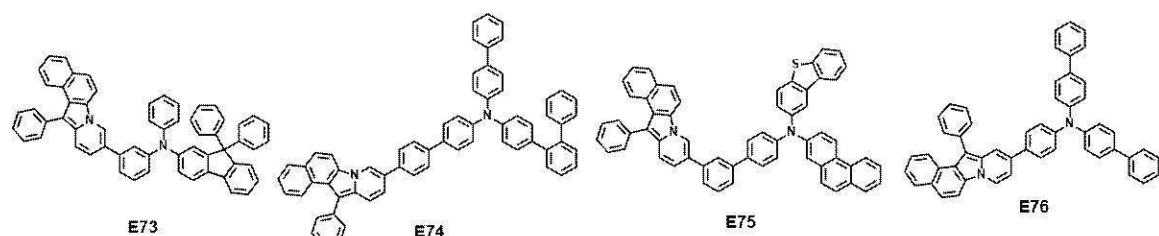
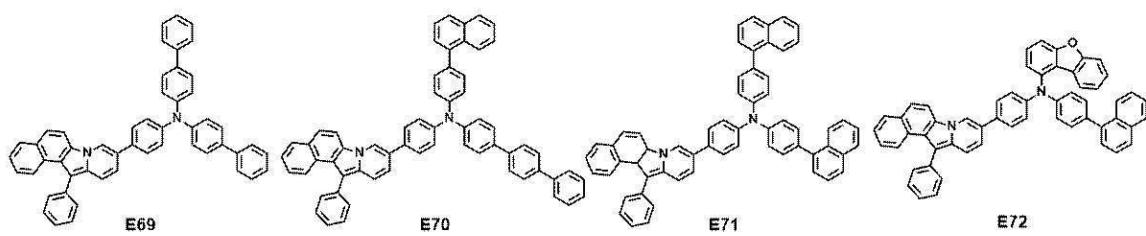
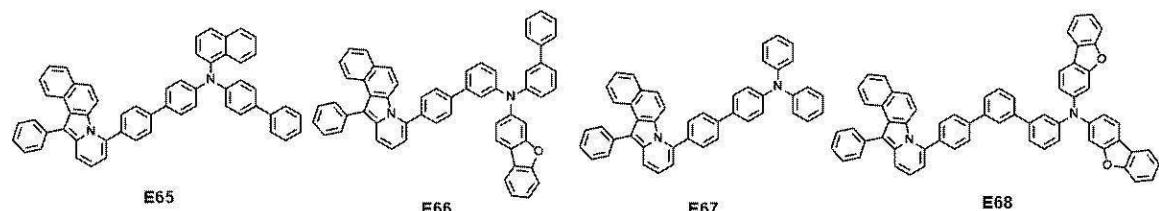
E61

E62

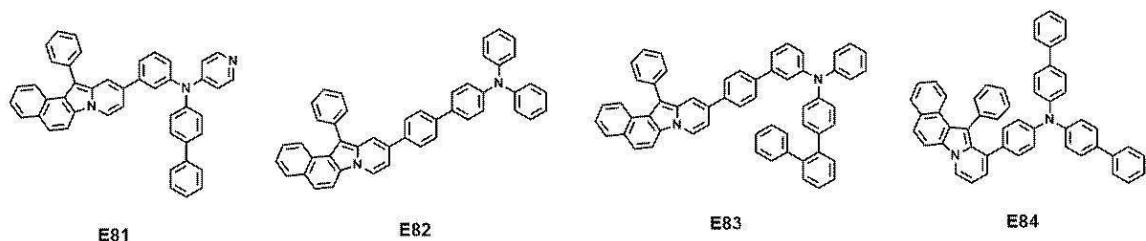
E63

E64

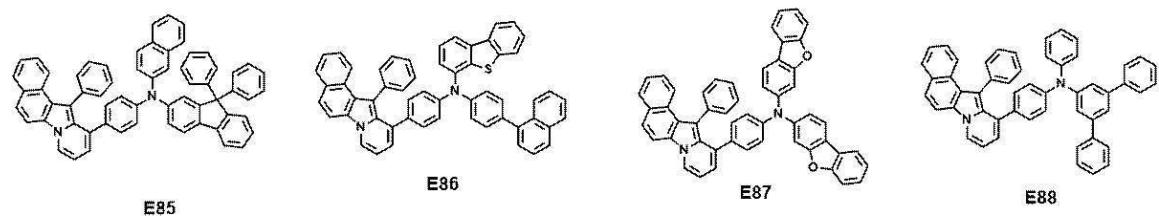
50



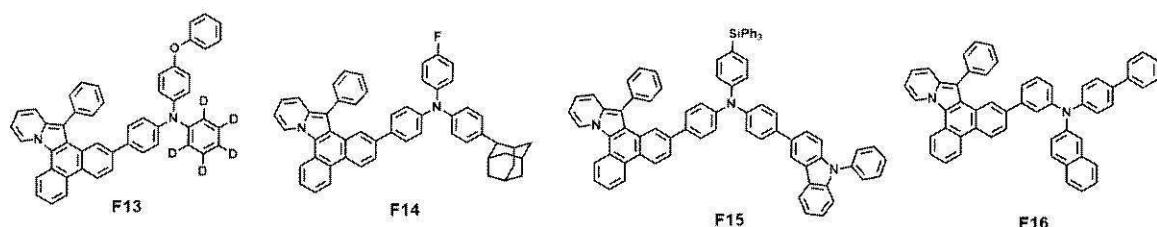
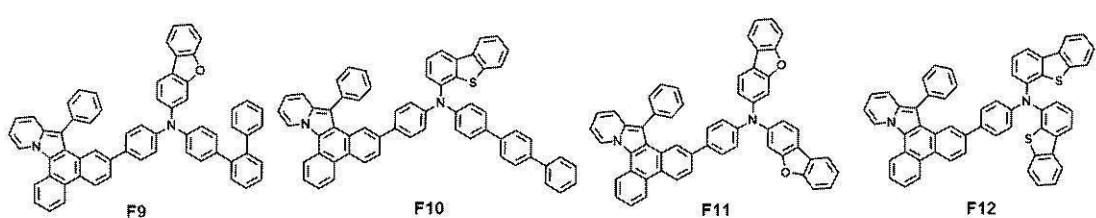
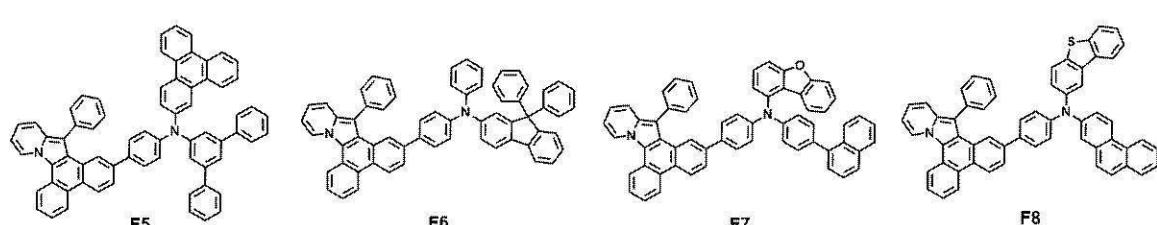
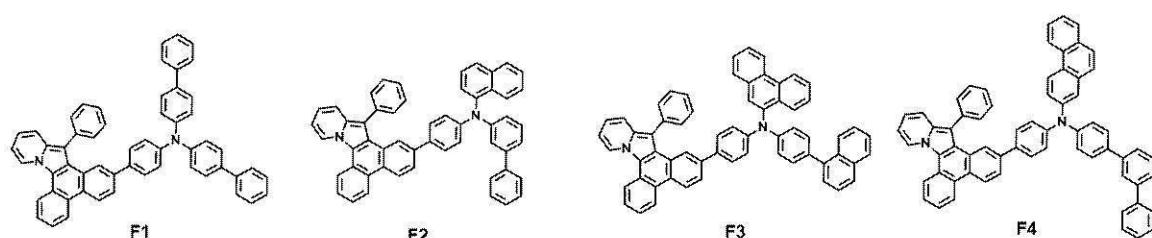
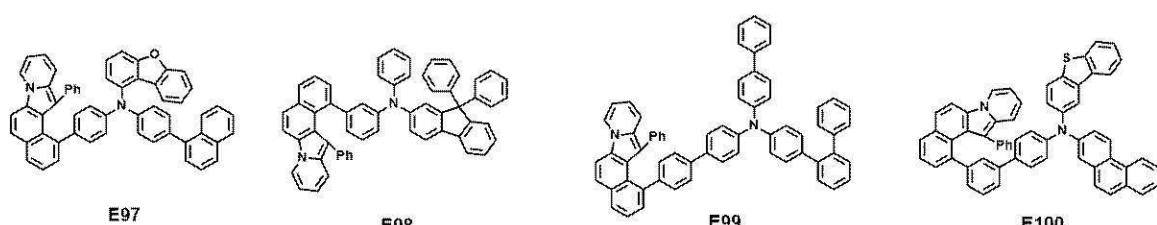
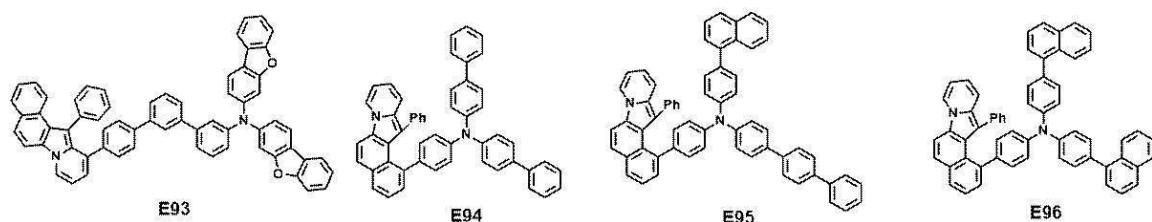
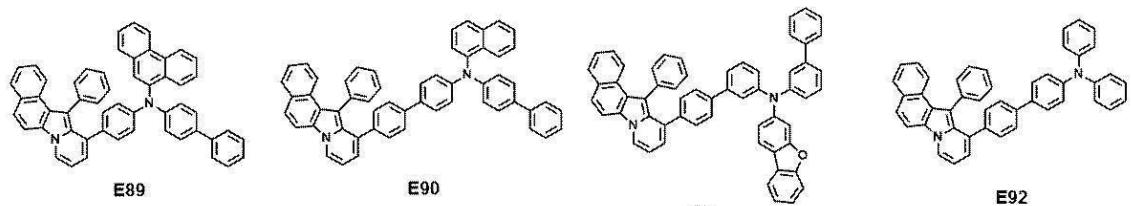
30



40



50



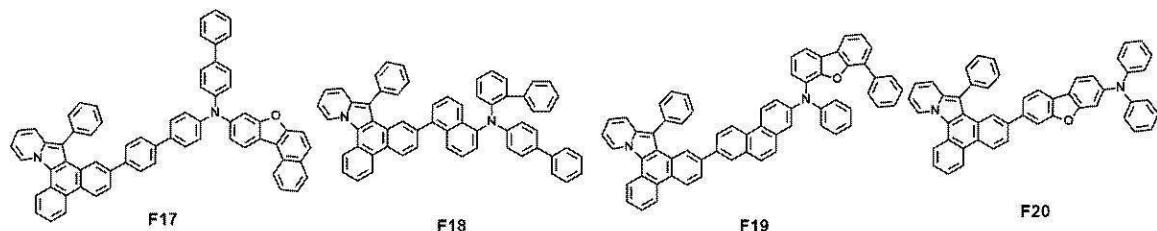
10

20

30

40

50

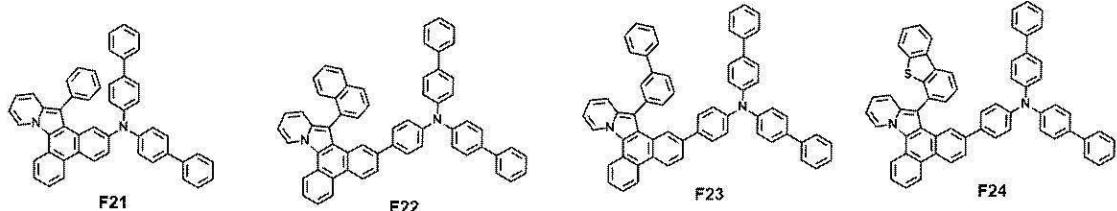


F17

F18

F19

F20



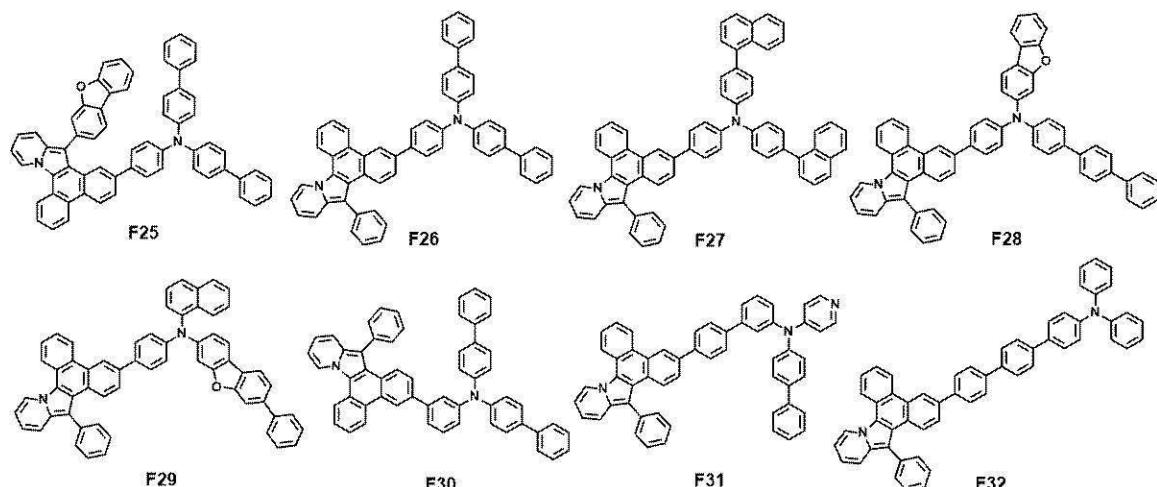
F21

F22

F23

F24

10



F25

F26

F27

F28

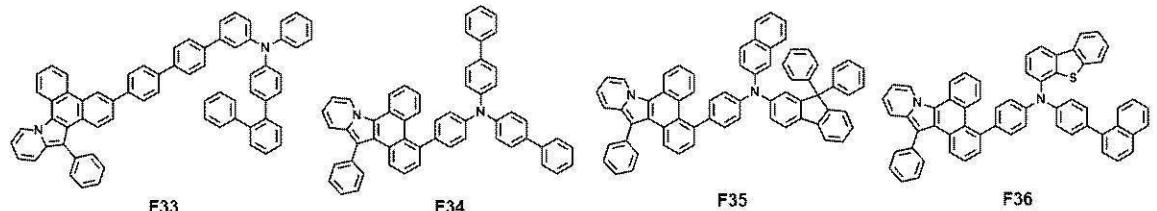
F29

F30

F31

F32

20



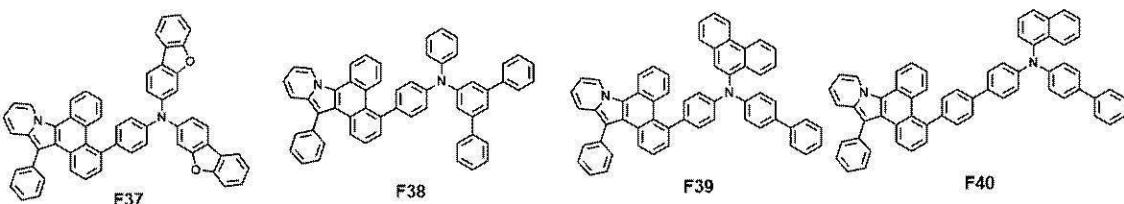
F33

F34

F35

F36

30



F37

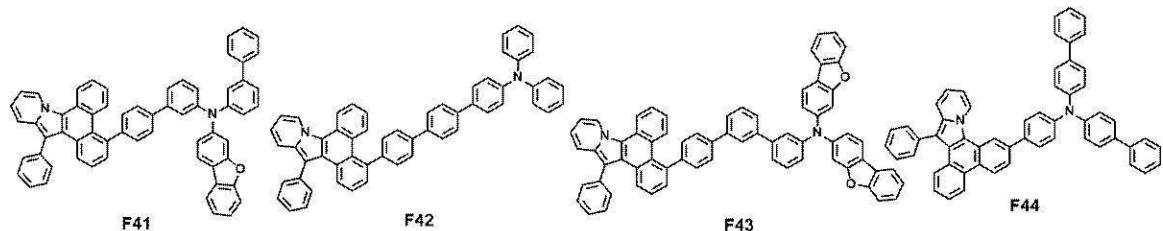
F38

F39

F40

40

50

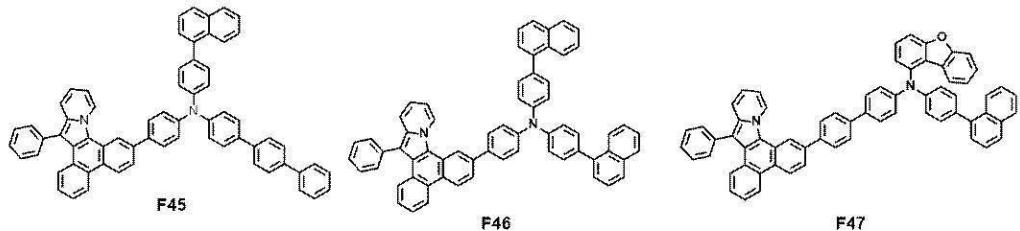


F41

F42

F43

F44

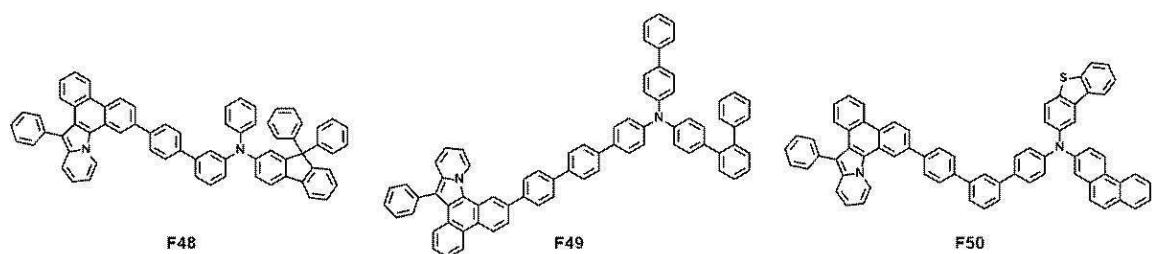


F45

F46

F47

10

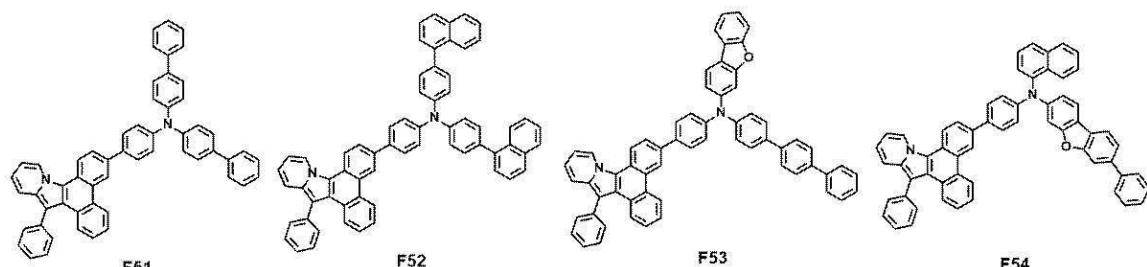


F48

F49

F50

20



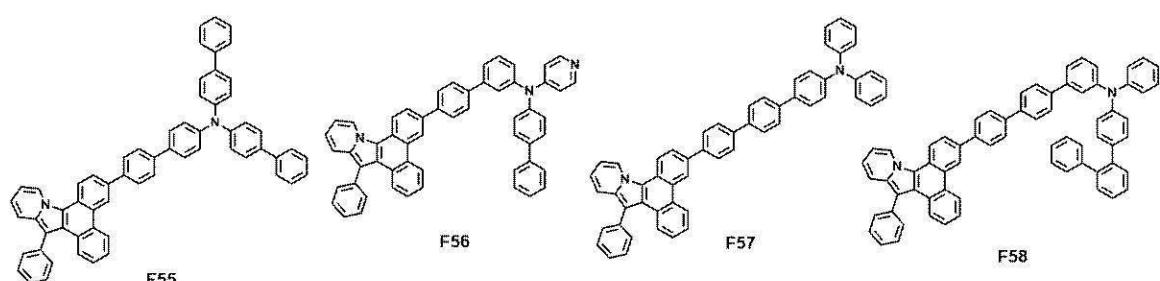
F51

F52

F53

F54

30



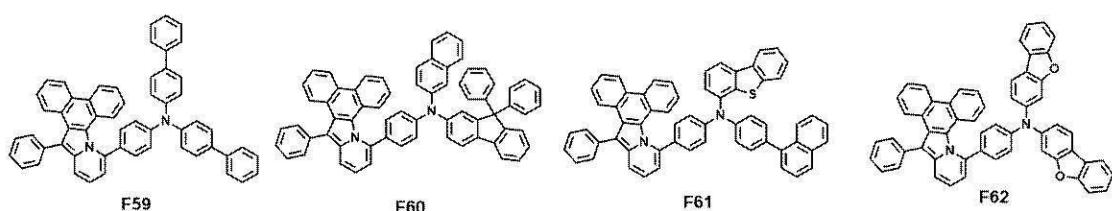
F55

F56

F57

F58

40



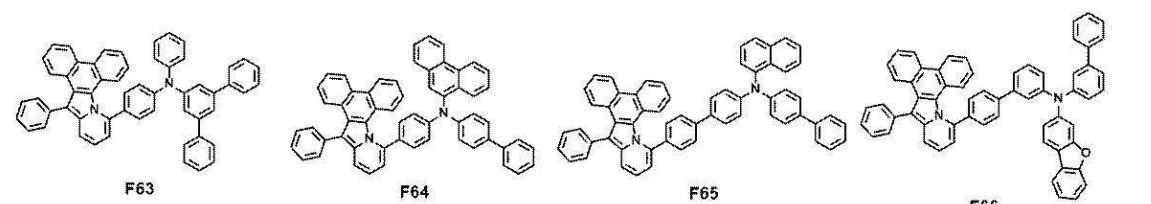
F59

F60

F61

F62

50

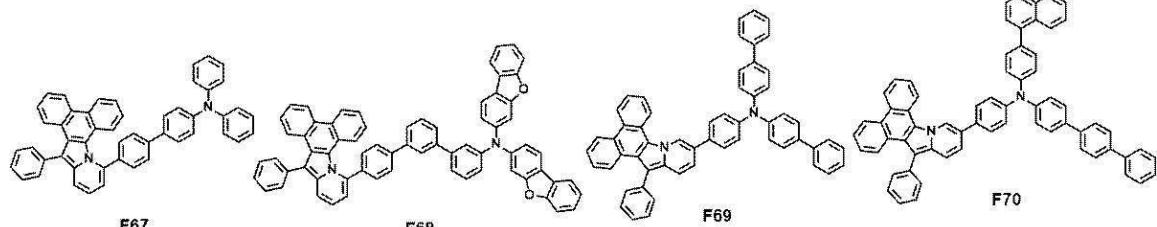


F63

F64

F65

F66



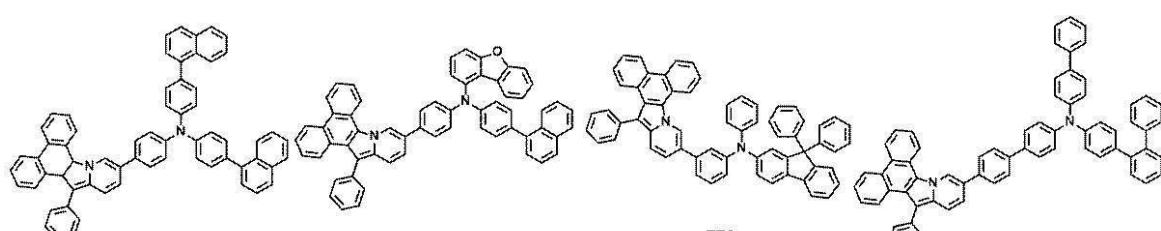
F67

F68

F69

F70

10



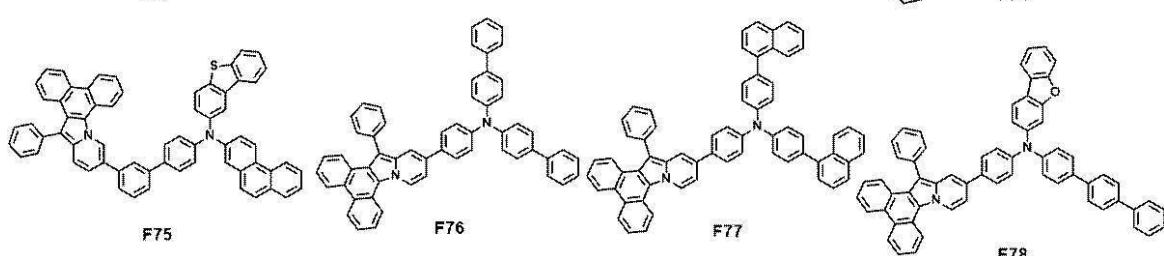
F71

F72

F73

F74

20

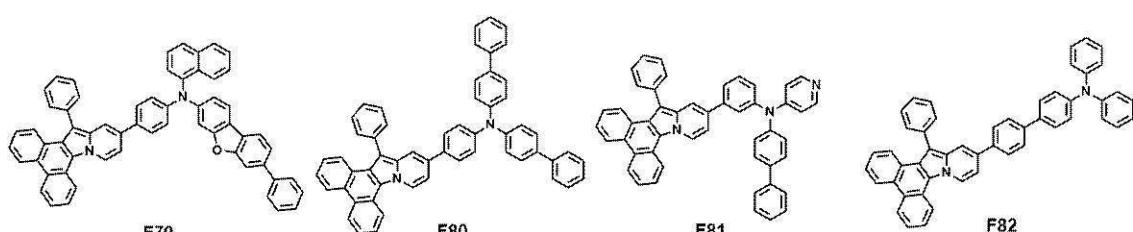


F75

F76

F77

F78



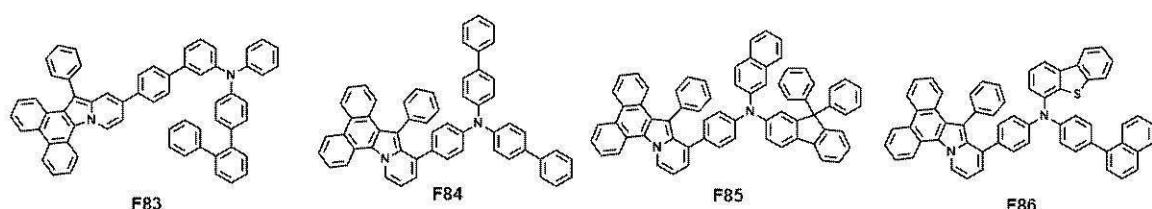
F79

F80

F81

F82

30



F83

F84

F85

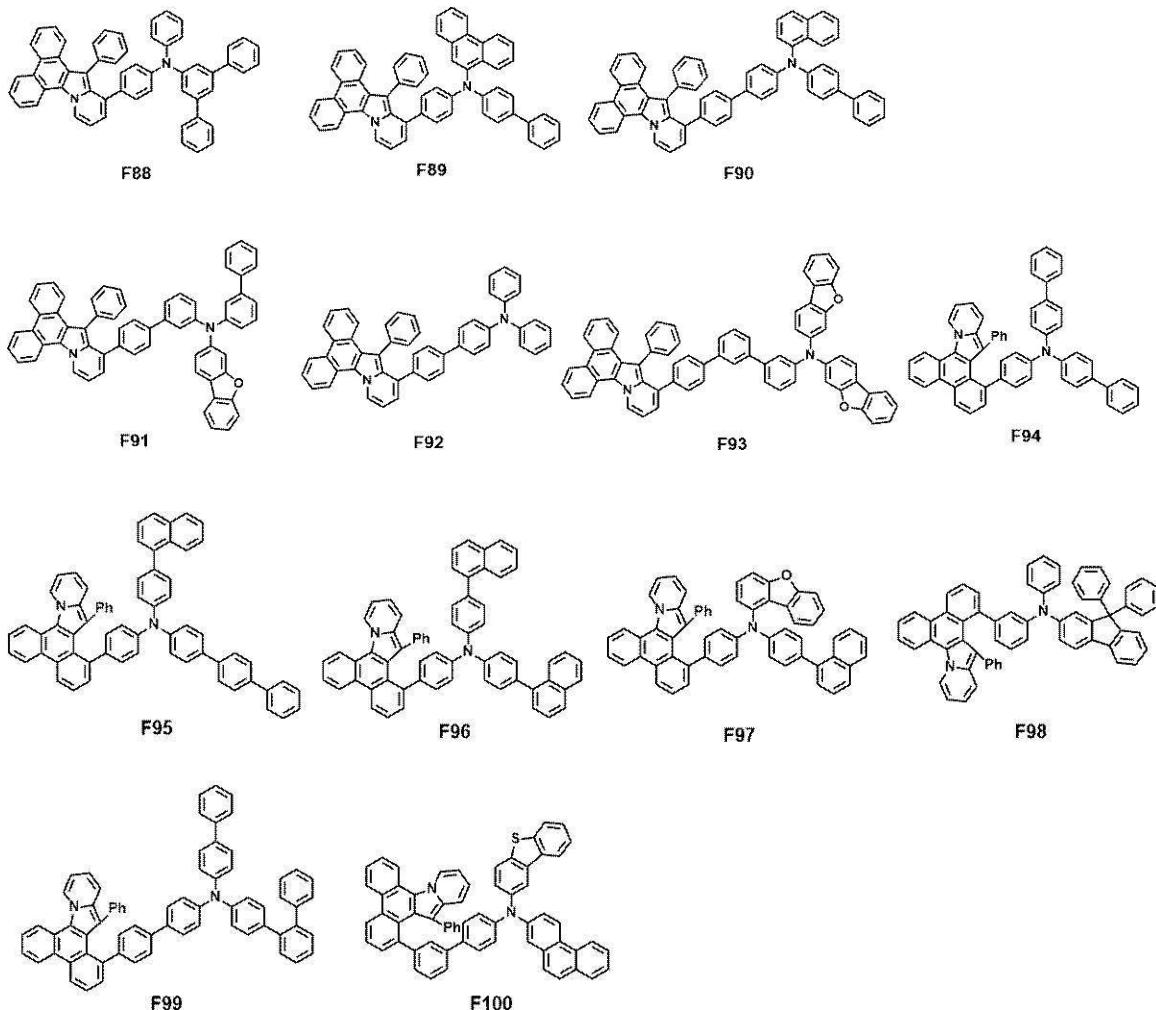
F86

40



F87

50



## 【請求項 7】

第1電極と、

前記第1電極上に配置された第2電極と、

前記第1電極及び前記第2電極の間に配置された複数の有機層と、を含み、

前記有機層のうち少なくとも1つの有機層は前記請求項1～6のうち何れか1つの項のアミン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項 8】

前記有機層は、発光層と、

前記第1電極と前記発光層の間に配置された正孔輸送領域と、を含み、

前記正孔輸送領域は、前記化学式1で表されるアミン化合物を含むことを特徴とする請求項7に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 9】

前記発光層は青色光または緑色光を放出することを特徴とする請求項8に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はアミン化合物及びこれを含む有機電界発光素子に関するものであり、より詳細には、正孔輸送領域に使用されるアミン化合物及びこれを含む有機電界発光素子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

最近では、映像表示装置として、有機電界発光表示装置 (Organic Electroluminescence Device) の開発が活発に行われてきた。有機電界発光表示装置は、液晶表示装置などとは異なり、第1電極及び第2電極から注入された正孔及び電子を発光層において再結合させることにより、発光層において有機化合物を含む発光材料を発光させて表示を実現する、いわゆる自発光型の表示装置である。

#### 【0003】

有機電界発光素子を表示装置に応用するにあたっては、有機電界発光素子の低駆動電圧化、高発光効率化及び長寿命化が求められており、これを安定的に実現することができる有機電界発光素子用の材料開発が継続的に求められている。

#### 【0004】

また、高効率の有機電界発光素子を実現するために、発光層のエキシトンエネルギーの拡散などを抑制するための正孔輸送層の材料に対する開発が行われている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【文献】韓国公開特許第10-2010-0113204号公報

【文献】韓国公開特許第10-2016-0028979号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、発光効率及び素子寿命を改善することができる有機電界発光素子用材料であるアミン化合物を提供することである。

#### 【0007】

本発明の他の目的は、ピリドインドールを含むアミン化合物を含み、熱電荷耐性が改善された有機電界発光素子を提供することである。

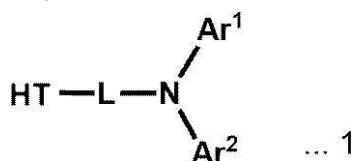
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

一実施形態は、第1電極と、前記第1電極上に配置された第2電極と、前記第1電極と前記第2電極の間に配置された複数の有機層と、を含み、前記有機層のうち少なくとも1つの有機層は、下記化学式1で表されるアミン化合物を含む有機電界発光素子を提供する。

#### 【0009】

#### 【化1】



#### 【0010】

前記化学式1において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、Lは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリーレン基であり、HTは下記化学式2で表される。

#### 【0011】

10

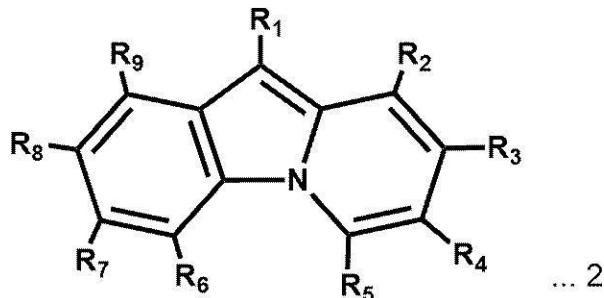
20

30

40

50

## 【化 2】



10

## 【0012】

前記化学式2において、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも1対は互いに結合して六角形の炭化水素環を形成し、前記R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、前記R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及び前記R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>のうち少なくとも1対が前記六角形の炭化水素環を形成する場合、R<sub>8</sub>は水素原子である。

## 【0013】

前記有機層は、発光層と、前記第1電極と前記発光層の間に配置された正孔輸送領域と、を含み、前記正孔輸送領域は、前記化学式1で表されるアミン化合物を含んでもよい。

20

## 【0014】

前記発光層は、青色光または緑色光を放出することができる。

## 【0015】

前記有機層は、発光層と、前記第1電極と前記発光層の間に配置された正孔注入層と、前記正孔注入層と前記発光層の間に配置された正孔輸送層と、を含み、前記正孔輸送層は、前記化学式1で表されるアミン化合物を含んでもよい。

## 【0016】

前記R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、前記R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及び前記R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>から選択される1対または2対は、前記六角形の炭化水素環を形成することができる。

30

## 【0017】

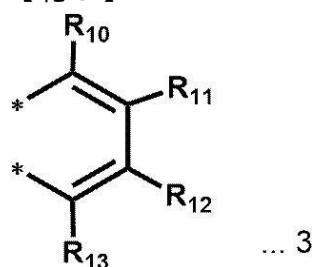
前記R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、前記R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及び前記R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>から選択される1対または2対は、前記六角形の炭化水素環を形成することができる。

## 【0018】

前記六角形の炭化水素環は、下記化学式3で表されることができる。

## 【0019】

## 【化3】



40

## 【0020】

前記化学式3において、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリ

50

ール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、\* は、前記化学式 2 と結合する部分である。

【0021】

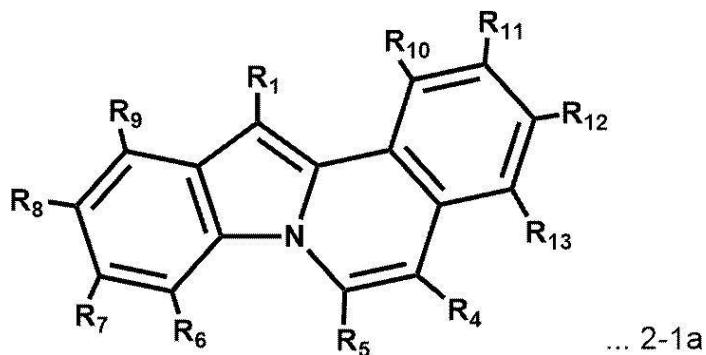
前記六角形の炭化水素環を形成しない R<sub>2</sub> ~ R<sub>9</sub> のうち何れか 1 つまたは前記 R<sub>10</sub> ~ R<sub>13</sub> のうち何れか 1 つにおいて、前記化学式 1 の L と結合することができる。

【0022】

前記化学式 2 は、下記化学式 2-1a ~ 化学式 2-1d のうち何れか 1 つで表されることができる。

【0023】

【化4】

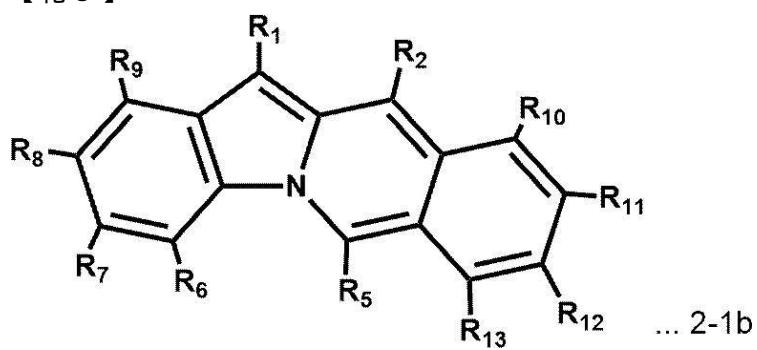


10

20

【0024】

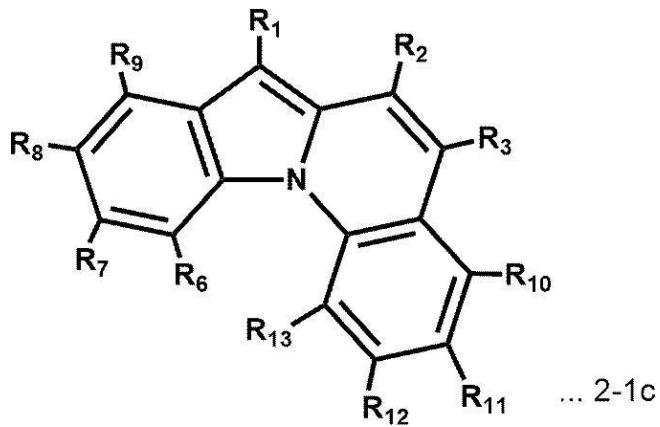
【化5】



30

【0025】

【化6】

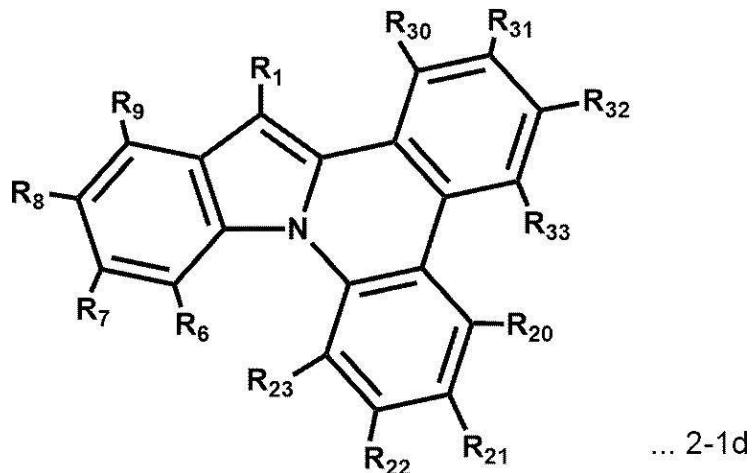


40

【0026】

50

## 【化7】



## 【0027】

前記化学式2-1dにおいて、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、前記化学式2-1a～化学式2-1dにおいて、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は前記化学式2における定義と同一であり、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は前記化学式3における定義と同一である。

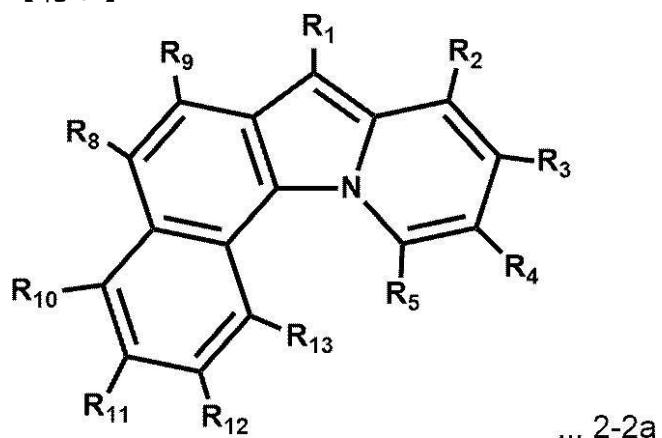
20

## 【0028】

前記化学式2は、下記化学式2-2a～化学式2-2dのうち何れか1つで表されることができる。

## 【0029】

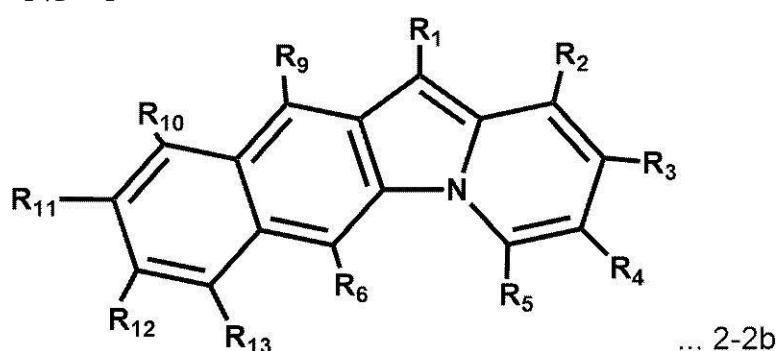
## 【化8】



## 【0030】

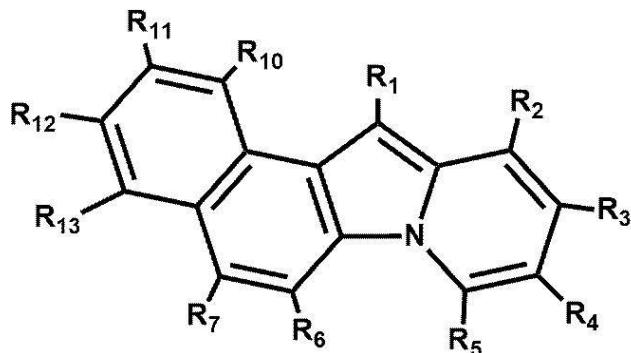
40

## 【化9】



【0031】

【化10】

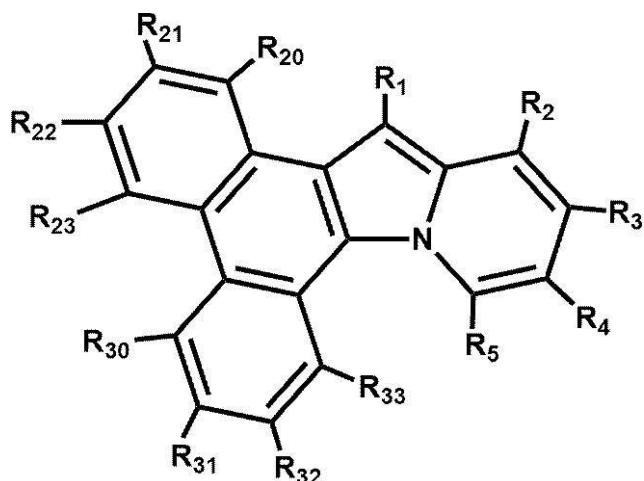


... 2-2c

10

【0032】

【化11】



... 2-2d

20

【0033】

前記化学式2-2dにおいて、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、前記化学式2-2a～化学式2-2dにおいて、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は前記化学式2における定義と同一であり、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は前記化学式3における定義と同一である。

30

【0034】

R<sub>1</sub>は、置換されていないフェニル基、置換されていないナフチル基、置換されていないビフェニリル基、置換されていないジベンゾフラニル基、置換されていないジベンゾチオフェニル基であってもよい。

40

【0035】

Lは、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニリレン基、または置換もしくは無置換のターフェニリレン基、置換もしくは無置換のフェナントレニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のジベンゾフラニレン基であってもよい。

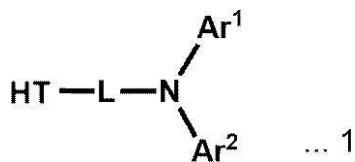
【0036】

他の実施形態は、下記化学式1で表されるアミン化合物を提供する。

【0037】

50

## 【化12】



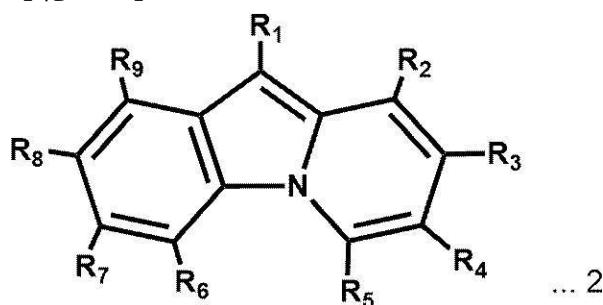
## 【0038】

前記化学式1において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、Lは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリーレン基であり、HTは下記化学式2で表される。

10

## 【0039】

## 【化13】



20

## 【0040】

前記化学式2において、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも1対は互いに結合して六角形の炭化水素環を形成し、前記R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、前記R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及び前記R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>のうち少なくとも1対が前記六角形の炭化水素環を形成する場合、R<sub>8</sub>は水素原子である。

30

## 【0041】

前記R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、前記R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及び前記R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>から選択される1対または2対は、前記六角形の炭化水素環を形成することができる。

## 【0042】

前記R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、前記R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及び前記R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>から選択される1対または2対は、前記六角形の炭化水素環を形成するアミン化合物。

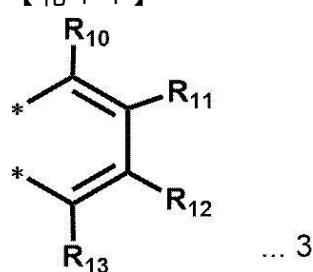
40

## 【0043】

前記六角形の炭化水素環は、下記化学式3で表されることができる。

## 【0044】

## 【化14】



50

## 【0045】

前記化学式3において、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、\*は、前記化学式2と結合する部分である。

## 【0046】

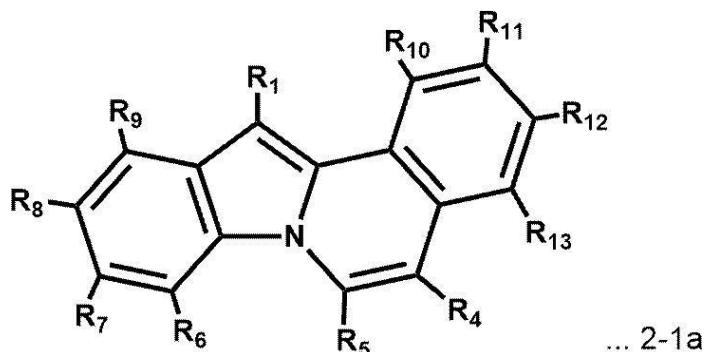
前記六角形の炭化水素環を形成しないR<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうち何れか1つまたは前記R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つにおいて、前記化学式1のLと結合することができる。

## 【0047】

前記化学式2は、下記化学式2-1a～化学式2-1dのうち何れか1つで表されるこ  
とができる。

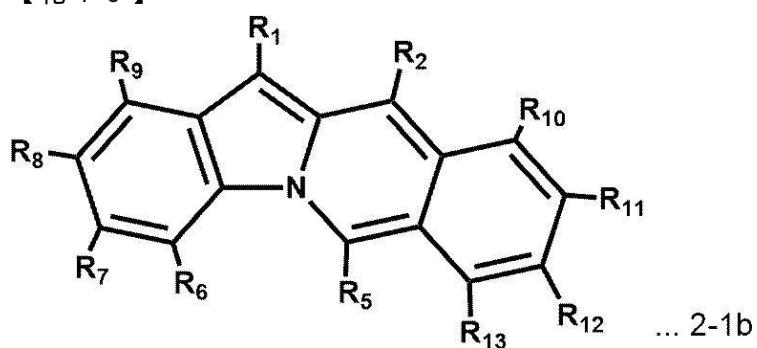
## 【0048】

## 【化15】



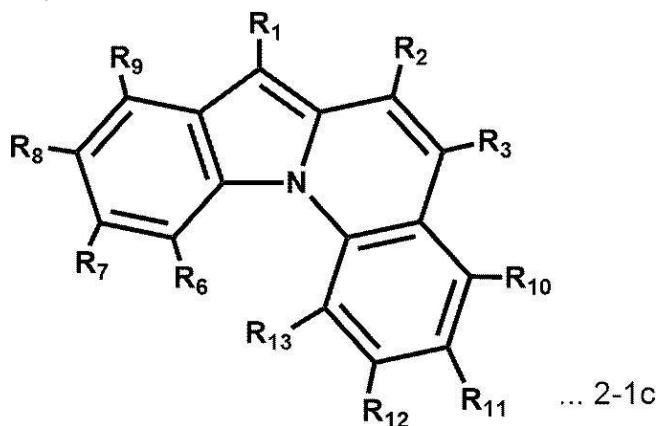
## 【0049】

## 【化16】



## 【0050】

## 【化17】



10

20

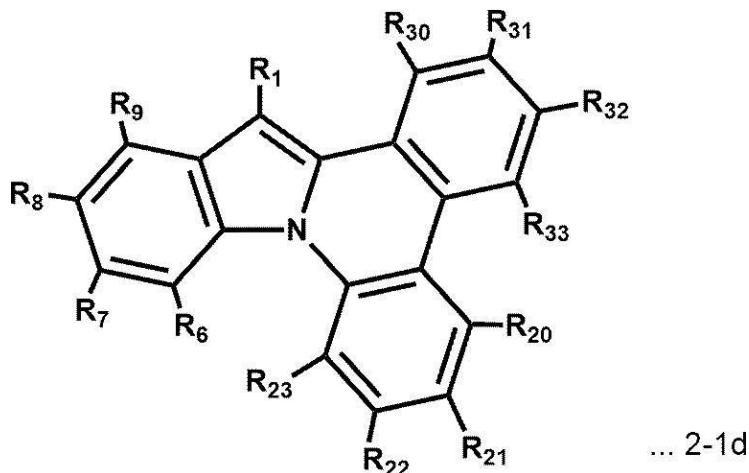
30

40

50

【0051】

【化18】



【0052】

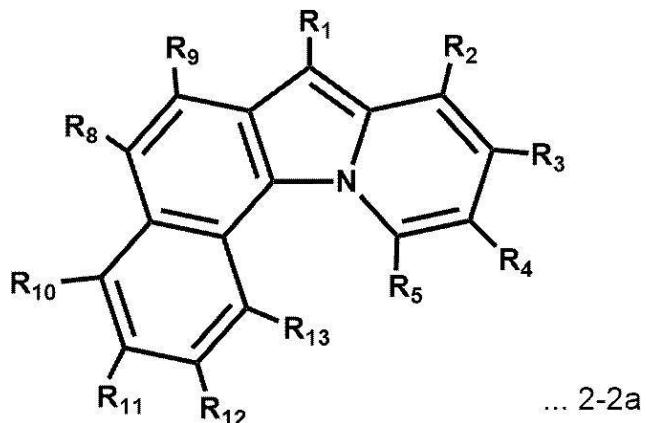
前記化学式2-1dにおいて、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、前記化学式2-1a～化学式2-1dにおいて、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は前記化学式2における定義と同一であり、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は前記化学式3における定義と同一である。

【0053】

前記化学式2-2は、下記化学式2-2a～化学式2-2dのうち何れか1つで表されることができる。

【0054】

【化19】



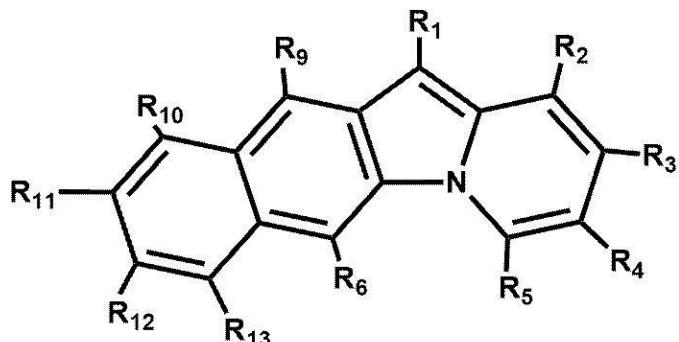
【0055】

30

40

50

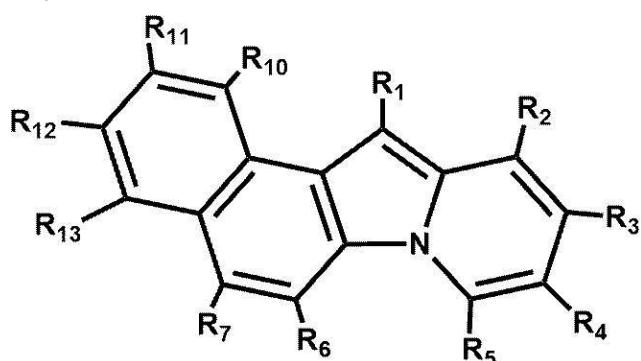
【化 2 0】



... 2-2b

【0 0 5 6】

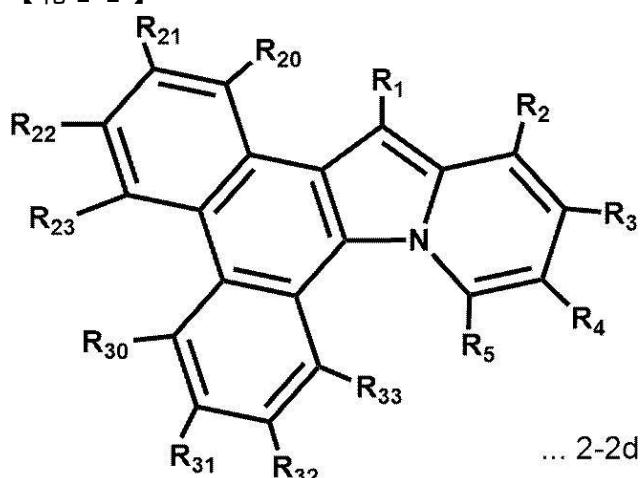
【化 2 1】



... 2-2c

【0 0 5 7】

【化 2 2】



... 2-2d

【0 0 5 8】

前記化学式 2 - 2 d において、R<sub>20</sub> ~ R<sub>23</sub>、及び R<sub>30</sub> ~ R<sub>33</sub> は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、前記化学式 2 - 2 a ~ 化学式 2 - 2 d において、R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub> は前記化学式 2 における定義と同一であり、R<sub>10</sub> ~ R<sub>13</sub> は前記化学式 3 における定義と同一である。

40

【0 0 5 9】

R<sub>1</sub> は、置換されていないフェニル基、置換されていないナフチル基、置換されていないビフェニル基、置換されていないジベンゾフラニル基、置換されていないジベンゾチオフェニル基であってもよい。

50

**【0060】**

Lは、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニリレン基、置換もしくは無置換のターフェニリレン基、置換もしくは無置換のフェナントレリレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のジベンゾフラリレン基であってもよい。

**【0061】**

A<sub>r</sub><sub>1</sub>及びA<sub>r</sub><sub>2</sub>は、それぞれ独立して置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニリル基、置換もしくは無置換のターフェニリル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のアダマンチル基、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基、置換もしくは無置換のピリジニル基であってもよい。

10

**【0062】**

A<sub>r</sub><sub>1</sub>及びA<sub>r</sub><sub>2</sub>は、それぞれ独立してハロゲン原子、シアノ基、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のアルコキシ基、炭素数1以上20以下のアリールオキシ基、炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数18以上50以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち少なくとも1つの置換基に置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、またはハロゲン原子、シアノ基、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のアルコキシ基、炭素数1以上20以下のアリールオキシ基、炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数18以上50以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち少なくとも1つの置換基に置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基であってもよい。

20

**【発明の効果】****【0063】**

一実施形態のアミン化合物は、有機電界発光素子の発光効率及び素子寿命を改善させることができる。

**【0064】**

一実施形態の有機電界発光素子は、正孔輸送領域に一実施形態のアミン化合物を含むことにより、高効率を実現することができる。

30

**【図面の簡単な説明】****【0065】**

【図1】本発明の一実施形態による有機電界発光素子を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態による有機電界発光素子を概略的に示す断面図である。

【図3】本発明の一実施形態による有機電界発光素子を概略的に示す断面図である。

**【発明を実施するための形態】****【0066】**

本発明は、様々な変更を加えることができ、様々な形態を有することができるため、特定の実施形態を図面に例示し本文に詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に限定するものではなく、本発明の思想及び技術範囲に含まれるすべての変更、均等物または代替物を含むと理解すべきである。

40

**【0067】**

各図面を説明するにあたり、類似の構成要素には類似の参照符号を使用した。添付の図面において、構造物の寸法は、本発明を明確にするために実際より拡大して示したものである。第1、第2などの用語は、様々な構成要素を説明するために用いられるが、構成要素は用語により限定されてはならない。用語は1つの構成要素を他の構成要素から区別する目的でのみ用いられる。例えば、本発明の権利範囲から外れない範囲内で、第1構成要素は第2構成要素と命名されてもよく、同様に、第2構成要素も第1構成要素と命名されてもよい。単数の表現は文脈上明らかに違う意味を持たない限り、複数の表現を含む。

**【0068】**

本出願において、「含む」または「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴

50

、数字、段階、動作、構成要素、部品、またはこれらの組み合わせが存在することを指定するものであり、1つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらの組み合わせの存在または付加可能性を事前に排除するものではないと理解すべきである。また、層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「上に」あるというときは、他の部分の「真上に」ある場合のみならず、その中間に他の部分がある場合も含む。

#### 【0069】

本明細書において、「- \*」は連結される位置を意味する。

#### 【0070】

本明細書において、「置換もしくは無置換の」は、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、シリル基、ホウ素基、ホスフィンオキシド基、ホスフィンスルフィド基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、炭化水素環基、アリール基、及びヘテロ環基からなる群より選択される1つ以上の置換基に置換されたまたは置換されていないことを意味することができる。また、例示された置換基のそれぞれは、置換されたまたは置換されていないものであってもよい。例えば、ビフェニリル基はアリール基と解釈されることも、フェニル基に置換されたフェニル基と解釈されることもできる。

10

#### 【0071】

本明細書において、ハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子がある。

#### 【0072】

本明細書において、アルキル基は、直鎖、分岐鎖または環状であってもよい。アルキル基の炭素数は、1以上50以下、1以上30以下、1以上20以下、1以上10以下、または1以上6以下である。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-エチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、2-ブチルヘプチル基、n-オクチル基、t-オクチル基、2-エチルオクチル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、アダマンチル基、2-エチルデシル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、2-エチルドデシル基、2-ブチルドデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-オクチルドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、2-エチルヘキサデシル基、2-ブチルヘキサデシル基、2-ヘキシルヘキサデシル基、2-オクチルヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、2-エチルイコシル基、2-ブチルイコシル基、2-ヘキシルイコシル基、2-オクチルイコシル基、n-ヘンイコシル基、n-ドコシル基、n-トリコシル基、n-テトラコシル基、n-ペンタコシル基、n-ヘキサコシル基、n-ヘプタコシル基、n-オクタコシル基、n-ノナコシル基、及びn-トリアコンチル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0073】

本明細書において、炭化水素環基は、脂肪族炭化水素環から誘導された任意の作用基または置換基であるか、または芳香族炭化水素環から誘導された任意の作用基または置換基を意味するものであってもよい。炭化水素環基は、ヘテロ原子を含まず、環形成炭素数5以上20以下の環であってもよい。炭化水素環基は単環であってもよく、例えば、本明細書において、六角形（六員環）の炭化水素環はベンゼン環であってもよい。

30

#### 【0074】

40

50

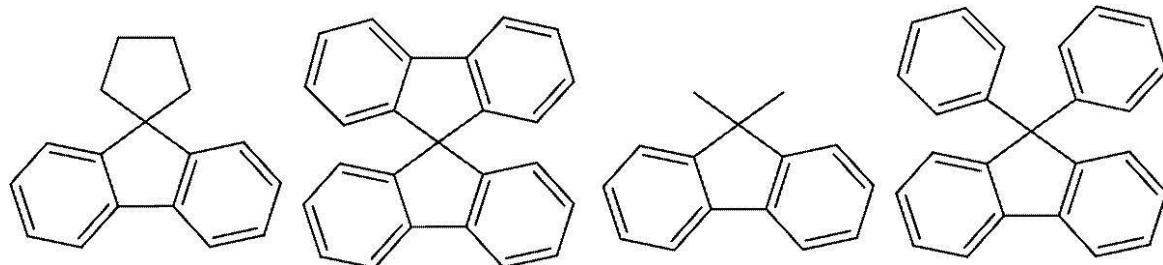
本明細書において、アリール基は、芳香族炭化水素環から誘導された任意の作用基または置換基を意味する。アリール基は、単環式アリール基または多環式アリール基であってもよい。アリール基の環形成炭素数は、6以上30以下、6以上20以下、または6以上15以下であってもよい。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、クアテルフェニリル基、キンクフェニリル基、セクシフェニリル基、トリフェニルエニル基、ピレニリル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0075】

本明細書において、フルオレニル基は置換されてもよく、置換基2つが互いに結合してスピロ構造を形成することもできる。フルオレニル基が置換される場合の例示は下記の通りである。但し、これらに限定されるものではない。

#### 【0076】

#### 【化23】



10

20

#### 【0077】

本明細書において、ヘテロアリール基は異種元素であるO、N、P、Si及びSのうち1つ以上を含むヘテロアリール基であってもよい。ヘテロアリール基の環形成炭素数は2以上30以下、または2以上20以下である。ヘテロアリール基は、単環式ヘテロアリール基または多環式ヘテロアリール基であってもよい。多環式ヘテロアリール基は、例えば、2環または3環構造を有するものであってもよい。ヘテロアリール基の例としては、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピリジニル基、ビピリジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、アクリジル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、フェノキサジニル基、ブタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリニル基、インドリル基、カルバゾリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、チエノチオフェニル基、ベンゾフラニル基、フェナントロリニル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、フェノチアジニル基、ジベンゾシロリル基、及びジベンゾフラニル基などがあるが、これらに限定されない。

30

#### 【0078】

本明細書において、シリル基は、アルキルシリル基及びアリールシリル基を含む。シリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、フェニルシリル基などがあるが、これらに限定されない。

40

#### 【0079】

本明細書において、オキシ基は、アルコキシ基及びアリールオキシ基を含んでもよい。アルコキシ基は直鎖、分岐鎖または環鎖であってもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、例えば、1以上20以下、または1以上10以下であってもよい。オキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペ

50

ンチルオキシ、ヘキシリオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシリオキシ、ベンジルオキシなどがあるが、これらに限定されない。

#### 【0080】

本明細書において、アミノ基の炭素数は特に限定されないが、1以上30以下であってもよい。アミノ基は、アルキルアミノ基及びアリールアミノ基を含んでもよい。アミノ基の例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、9-メチル-アントラセニルアミノ基、トリフェニルアミノ基などがあるが、これらに限定されない。

#### 【0081】

以下、図面を参照して、本発明の一実施形態による有機電界発光素子及びこれに含まれた一実施形態のアミン化合物について説明する。

10

#### 【0082】

図1～図3は、本発明の一実施形態による有機電界発光素子を概略的に示す断面図である。図1～図3を参照すると、一実施形態の有機電界発光素子10は、順に積層された第1電極EL1、正孔輸送領域HTR、発光層EML、電子輸送領域ETR、及び第2電極EL2を含んでもよい。

#### 【0083】

第1電極EL1と第2電極EL2は互いに対向して配置され、第1電極EL1と第2電極EL2の間には、複数の有機層を配置することができる。複数の有機層は、正孔輸送領域HTR、発光層EML、及び電子輸送領域ETRを含んでもよい。

20

#### 【0084】

一実施形態の有機電界発光素子10は、第1電極EL1と第2電極EL2の間に配置された複数の有機層のうち少なくとも1つの有機層に後述する一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。具体的には、正孔輸送領域HTRに一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。

#### 【0085】

図2は、図1と比較すると、正孔輸送領域HTRが正孔注入層HIL及び正孔輸送層HTLを含み、電子輸送領域ETRが電子注入層EIL及び電子輸送層ETLを含む一実施形態の有機電界発光素子10の断面図を示したものである。また、図3は、図1と比較すると、正孔輸送領域HTRが正孔注入層HIL、正孔輸送層HTL、及び電子阻止層EBLを含み、電子輸送領域ETRが電子注入層EIL、電子輸送層ETL、及び正孔阻止層HBLを含む一実施形態の有機電界発光素子10の断面図を示したものである。一方、一実施形態の有機電界発光素子10において、正孔輸送層HTLは後述する一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。

30

#### 【0086】

一方、図面には図示されていないが、一実施形態の有機電界発光素子10において、正孔輸送層HTLは複数のサブ正孔輸送層(図示せず)を含んでもよく、サブ正孔輸送層(図示せず)のうち発光層EMLに隣接するサブ正孔輸送層に後述する一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。

#### 【0087】

第1電極EL1は導電性を有する。第1電極EL1は、金属合金または導電性化合物で形成されてもよい。第1電極EL1はアノード(anode)であってもよい。また、第1電極EL1は画素電極であってもよい。第1電極EL1は透過型電極、半透過型電極または反射型電極であってもよい。第1電極EL1が透過型電極である場合、第1電極EL1は、透明金属酸化物、例えば、ITO(indium tin oxide)、IZO(indium zinc oxide)、ZnO(zinc oxide)、ITZO(indium tin zinc oxide)などを含んでもよい。第1電極EL1が半透過型電極または反射型電極である場合、第1電極EL1はAg、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti、またはこれらの化合物や混合物(例えば、AgとMgの混合物)を含んでもよ

40

50

い。またはこれらの物質で形成された反射膜や半透過膜及びITO、IZO、ZnO、ITZOなどで形成された透明導電膜を含む複数の層構造であってもよい。例えば、第1電極EL1はITO/Ag/ITOの3層構造を有することができるが、これに限定されるものではない。第1電極EL1の厚さは約100nm～約1000nm、例えば、約100nm～約300nmであってもよい。

#### 【0088】

正孔輸送領域HTRは、第1電極EL1上に提供される。正孔輸送領域HTRは、正孔注入層HIL、正孔輸送層HTL、正孔バッファ層(図示せず)、及び電子阻止層EBLのうち少なくとも1つを含んでもよい。

#### 【0089】

正孔輸送領域HTRは、単一物質からなる単層、複数の異なる物質からなる単層または複数の異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

#### 【0090】

例えば、正孔輸送領域HTRは、正孔注入層HILまたは正孔輸送層HTLの単層の構造を有してもよく、正孔注入物質及び正孔輸送物質からなる単層の構造を有してもよい。また、正孔輸送領域HTRは、複数の異なる物質からなる単層の構造を有するか、第1電極EL1から順に積層された正孔注入層HIL/正孔輸送層HTL、正孔注入層HIL/正孔輸送層HTL/正孔バッファ層(図示せず)、正孔注入層HIL/正孔バッファ層(図示せず)、正孔輸送層HTL/正孔バッファ層、または正孔注入層HIL/正孔輸送層HTL/電子阻止層EBLの構造を有することができるが、実施形態はこれに限定されない。

10

#### 【0091】

正孔輸送領域HTRは、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法(Langmuir-Blodgett)、インクジェットプリント法、レーザープリント法、レーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LITI)などの様々な方法を利用して形成されてもよい。

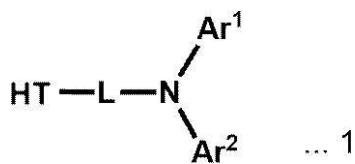
#### 【0092】

一実施形態の有機電界発光素子10において、第1電極EL1と第2電極EL2との間の有機層のうち少なくとも1つの有機層は、下記化学式1で表されるアミン化合物を含んでもよい。一実施形態の有機電界発光素子10において正孔輸送領域HTRは、下記化学式1で表されるアミン化合物を含んでもよい。

20

#### 【0093】

#### 【化24】



#### 【0094】

化学式1において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であり、Lは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリーレン基である。

30

#### 【0095】

化学式1において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立してハロゲン原子、シアノ基、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のアルコキシ基、炭素数1以上20以下のアリールオキシ基、炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数18以上50以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち少なくとも1つの置換基に置

40

50

換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基であってもよい。

#### 【0096】

また、 $A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  は、それぞれ独立してハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 10 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 20 以下のアリールオキシ基、炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、炭素数 18 以上 50 以下のトリアリールシリル基、及びアダマンチル基のうち少なくとも 1 つの置換基に置換されたまたは置換されていない環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基であってもよい。一方、 $A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  がピリドインドール (pyridoindole) 部分



#### 【0097】

$A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  は、それぞれ独立して置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニリル基、置換もしくは無置換のターフェニリル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のアダマンチル基、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基、置換もしくは無置換のピリジニル基であってもよい。

#### 【0098】

具体的には、 $A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  は、それぞれ独立して置換されていないフェニル基、ナフチル基に置換されたフェニル基、フェニル基に置換されたフェニル基、重水素に置換されたフェニル基、ハロゲン原子に置換されたフェニル基、アリールオキシ基に置換されたフェニル基、アダマンチル基に置換されたフェニル基、置換されていないビフェニリル基、フェニル基に置換されたビフェニリル基、置換されていないターフェニリル基、置換されていないフェナントレニル基、置換されていないトリフェニレニル基、置換されていないナフチル基、フェニル基に置換されたナフチル基、置換されていないフルオレニル基、フェニル基に置換されたフルオレニル基、置換されていないジベンゾフラニル基、フェニル基に置換されたジベンゾチオフェニル基、または置換されていないピリジニル基であってもよい。しかし、実施形態はこれに限定されない。

#### 【0099】

化学式 1 において、 $A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  は同一であってもよく、または互いに異なるものであってもよい。

#### 【0100】

化学式 1 において、 $L$  は、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニリレン基、置換もしくは無置換のターフェニリレン基、置換もしくは無置換のフェナントレニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のジベンゾフラニレン基であってもよい。

#### 【0101】

例えば、化学式 1 において、 $L$  は、単結合、置換されていないフェニレン基、置換されていないビフェニリレン基、置換されていないターフェニリレン基、置換もしくは無置換のフェナントレニレン基、置換されていないナフチレン基、または置換されていないジベンゾフラニレン基であってもよいが、実施形態はこれに限定されない。

#### 【0102】

10

20

30

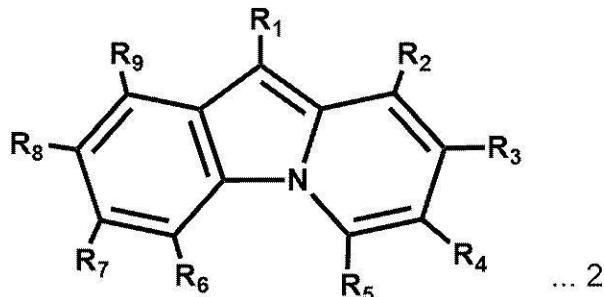
40

50

化学式 1において、HTは下記化学式2で表される。即ち、化学式1で表される一実施形態のアミン化合物は、下記化学式2で表されるピリドインドール部分を含むものであつてもよい。

**【0103】**

**【化25】**



**【0104】**

化学式2において、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基である。R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は同一または少なくとも1つが互いに異なるものであつてもよい。

**【0105】**

R<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうち隣接する2つの置換基を互いに結合して六角形の炭化水素環を形成することができる。2つの置換基が互いに結合して形成する六角形の炭化水素環は芳香族環であって、ヘテロ原子を含まないものであつてもよい。一実施形態において、六角形の炭化水素環はベンゼン環であつてもよい。

**【0106】**

化学式2において、R<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうち互いに結合して六角形の炭化水素環を形成するものを除いた残りのうち何れか1つ、または2つの置換基が互いに結合して形成する六角形の炭化水素環において化学式1のLと結合することができる。また、化学式2において、R<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうち互いに結合して六角形の炭化水素環を形成する部分と、化学式1のLと結合する部分を除いた残りは、水素原子であつてもよい。

**【0107】**

化学式2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも1対は互いに結合して六角形の炭化水素環を形成することができる。R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち1対または2対は互いに結合して六角形の炭化水素環を形成することができる。

**【0108】**

R<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうち六角形の炭化水素環を形成しない何れか1つにおいて、化学式1のLと結合することができる。また、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち互いが結合して形成した六角形の炭化水素環部分で化学式1のLと結合することができる。化学式2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の少なくとも1対が互いに結合して六角形の炭化水素環を形成する場合、R<sub>8</sub>は水素原子であつてもよい。

**【0109】**

即ち、一実施形態のアミン化合物において、化学式2のR<sub>2</sub>～R<sub>9</sub>のうちR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>のうち少なくとも1対が互いに結合して六角形の炭化水素環を形成するとき、R<sub>8</sub>の位置で化学式1のLと結合する場合は除外される。

**【0110】**

化学式2において、R<sub>1</sub>は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換も

10

20

30

40

50

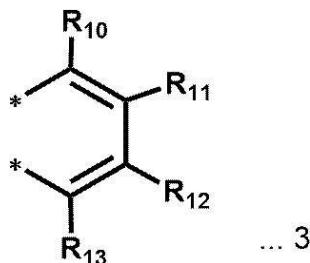
しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であってもよい。例えば、R<sub>1</sub>は、置換されていないフェニル基、置換されていないナフチル基、置換されていないビフェニル基、置換されていないジベンゾフラニル基、置換されていないジベンゾチオフェニル基であってもよいが、本実施形態はこれらに限定されない。

#### 【0111】

化学式 2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも 1 対は互いに結合して、下記化学式 3 で表される六角形の炭化水素環を形成することができる。

#### 【0112】

#### 【化26】



#### 【0113】

化学式 3において、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 40 以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 40 以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であってもよい。一方、化学式 3において、\*は化学式 2と結合する部分である。

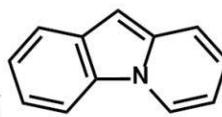
#### 【0114】

即ち、化学式 2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも 1 対は互いに結合してベンゼン環を形成することができる。例えば、一実施形態において、化学式 2 の R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>のうち少なくとも 1 対は互いに結合してピリドインドール部分に縮合するベンゼン環を形成することができる。

#### 【0115】

化学式 1～化学式 3 を参照すると、一実施形態のアミン化合物は、ピリドインドール部分を含む 4 環～5 環の縮合環を置換基として有するものであってもよい。一実施形態のアミン化合物は、ピリドインドール部分を含む 4 環～5 環の縮合環を置換基として有するモノアミン化合物であってもよい。

#### 【0116】

一実施形態のアミン化合物は、ピリドインドール部分 (  ) とアリールアミン部分 (

$\begin{array}{c} \text{Ar}_1 \\ \diagdown \\ \text{*} - \text{N} - \text{Ar}_2 \\ \diagup \end{array}$  ) をともにを含むものであってもよい。一実施形態のア

ミン化合物は、ピリドインドール部分とアリールアミン部分を全て含み、長寿命特性と高発光効率の特性をともに示すことができる。

10

20

30

40

50

## 【0117】

一実施形態のアミン化合物は、長寿命特性を有するアリールアミン部分に熱 / 電荷耐性に優れたピリドインドール部分を導入して、高温及び電荷に対する耐性を改善させることにより、素子寿命をさらに向上させる有機電界発光素子用材料として使用することができる。また、ピリドインドール部分に含まれた窒素原子がアミン化合物の分子全体の正孔輸送能力をより向上させ、有機電界発光素子の発光層内における正孔と電子の再結合確率を増加させることにより、一実施形態のアミン化合物は有機電界発光素子が改善された発光効率を示すことができる。

## 【0118】

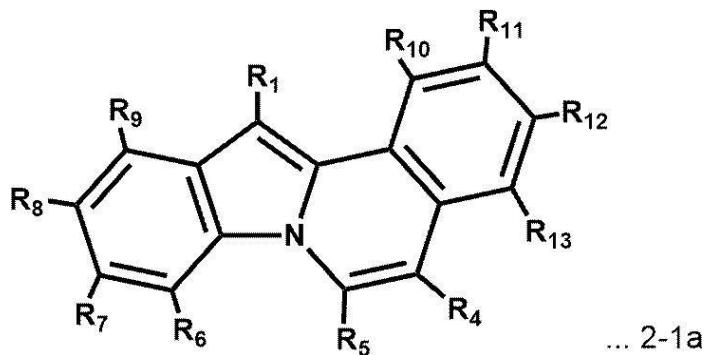
化学式2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>から選択される1対または2対は、化学式3で表される六角形の炭化水素環を形成するものであってもよい。即ち、化学式2において、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>から選択される1対が六角形の炭化水素環を形成するか、またはR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>がそれぞれ六角形の炭化水素環を形成するものであってもよい。10

## 【0119】

化学式2は、下記化学式2-1a～化学式2-1dのうち何れか1つで表されることができる。

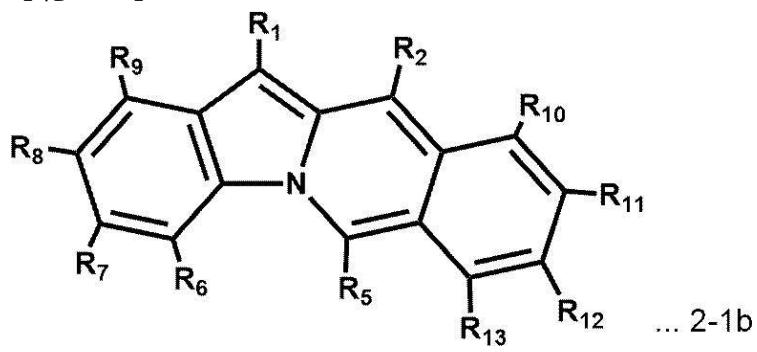
## 【0120】

## 【化27】



## 【0121】

## 【化28】



## 【0122】

10

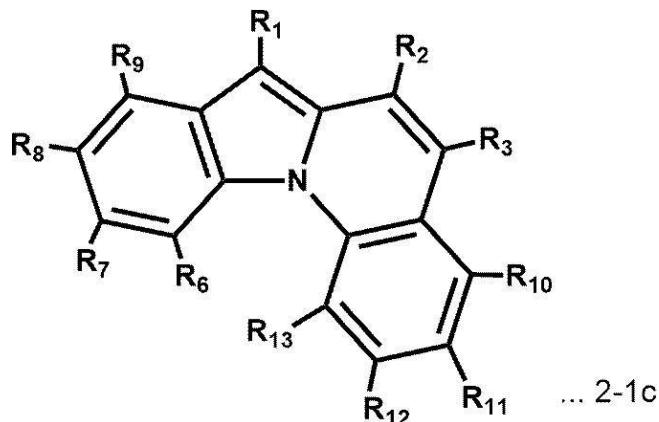
20

30

40

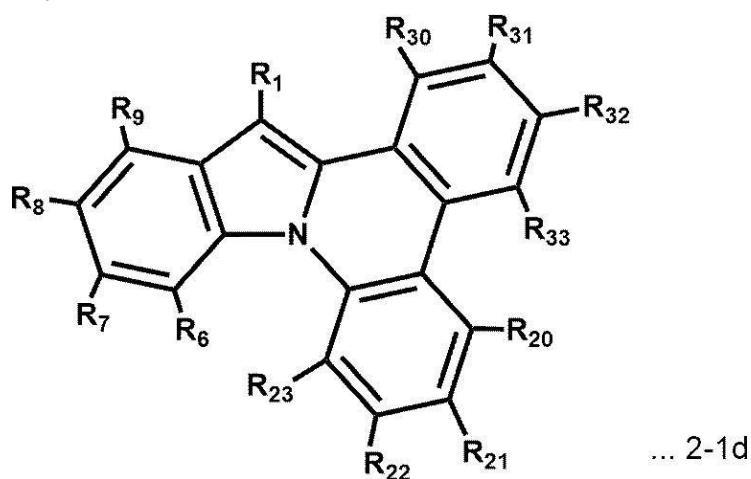
50

## 【化29】



## 【0123】

## 【化30】



## 【0124】

化学式2-1a～化学式2-1cは、それぞれR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の1対が六角形の炭化水素環を形成することを示したものであり、化学式2-1dは、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の2対がそれぞれ六角形の炭化水素環を形成することを示したものである。

## 【0125】

化学式2-1dにおいて、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であってもよい。R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は同一または少なくとも1つが互いに異なるものであってもよい。

## 【0126】

また、化学式2-1a～化学式2-1dにおいて、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は化学式2で説明した内容と同じ内容が適用されてもよく、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>に対しては化学式3で説明した内容と同じ内容が適用されてもよい。

## 【0127】

化学式2-1a～化学式2-1dにおいて、R<sub>8</sub>は水素原子であってもよい。化学式2-1a～化学式2-1dにおいて、R<sub>8</sub>は化学式1のLと結合されない。

## 【0128】

一方、化学式2-1aにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよく、化学式2-1bにおいて化学

10

20

30

40

50

式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよい。化学式2-1cにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよく、化学式2-1dにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>のうち何れか1つであってもよい。即ち、化学式2-1a～化学式2-1dで表されるアミン化合物は、R<sub>1</sub>及びR<sub>8</sub>では化学式1のLと結合されない。

#### 【0129】

化学式2-1a～化学式2-1cは、ピリドインドールに1つのベンゼン環が縮合して化学式1の「HT」が4環の縮合環をなす場合を示したものである。また、化学式2-1dは、ピリドインドールに2つのベンゼン環が縮合して化学式1の「HT」が5環の縮合環をなす場合を示したものである。10

#### 【0130】

一方、化学式2-1a～化学式2-1dは、ピリドインドール部分のピリジン部に芳香族炭化水素基が縮合された場合を示したものである。

#### 【0131】

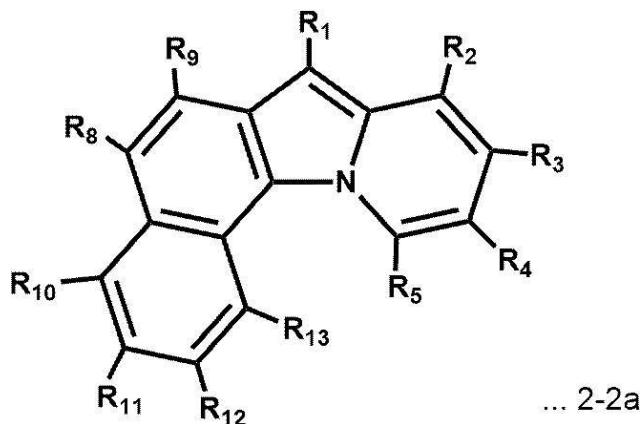
また、化学式2において、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>から選択される1対または2対は、化学式3で表される六角形の炭化水素環を形成するものであってもよい。即ち、化学式2において、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>から選択される1対が六角形の炭化水素環を形成するか、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>がそれぞれ六角形の炭化水素環を形成するものであってもよい。20

#### 【0132】

化学式2は、下記化学式2-2a～化学式2-2dのうち何れか1つで表されることができる。

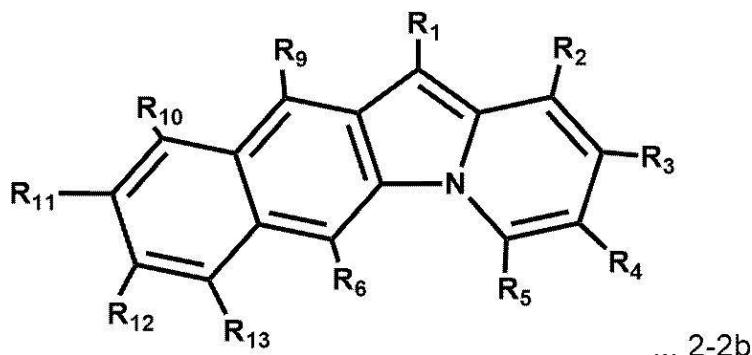
#### 【0133】

#### 【化31】



#### 【0134】

#### 【化32】



#### 【0135】

10

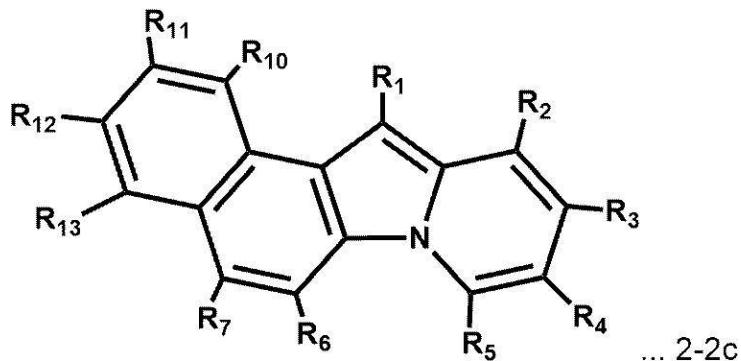
20

30

40

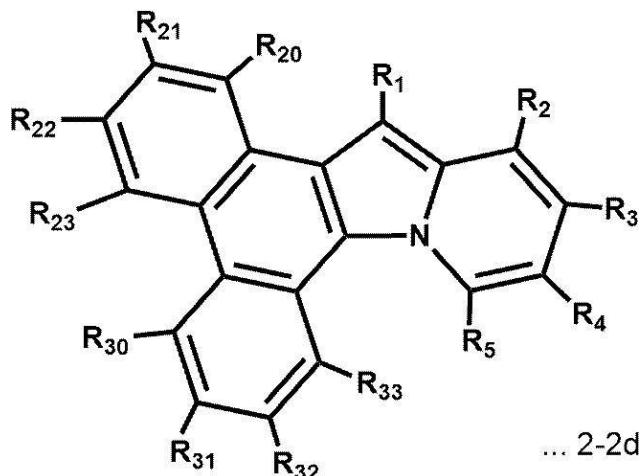
50

## 【化33】



## 【0136】

## 【化34】



## 【0137】

化学式2-2a～化学式2-2cは、それぞれR<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>の対が六角形の炭化水素環を形成することを示したものであり、化学式2-2dは、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>の2対がそれぞれ六角形の炭化水素環を形成することを示したものである。

30

## 【0138】

化学式2-2dにおいて、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上40以下のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2以上40以下のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基であってもよい。

30

## 【0139】

また、化学式2-2a～化学式2-2dにおいて、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は、化学式2において説明した内容と同じ内容が適用されてもよく、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>に対しては化学式3で説明した内容と同じ内容が適用されてもよい。

40

## 【0140】

化学式2-2aにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよく、化学式2-2bにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよい。化学式2-2cにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>のうち何れか1つであってもよく、化学式2-2dにおいて化学式1のLと結合される位置は、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>、R<sub>20</sub>～R<sub>23</sub>、及びR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>のうち何れか1つであってもよい。

## 【0141】

50

化学式 2 - 2 a ~ 化学式 2 - 2 c は、ピリドインドールに 1 つのベンゼン環が縮合して化学式 1 の「HT」が 4 環の縮合環をなす場合を示したものである。また、化学式 2 - 2 d は、ピリドインドールに 2 つのベンゼン環が縮合して化学式 1 の「HT」が 5 環の縮合環をなす場合を示したものである。

#### 【0142】

一方、化学式 2 - 2 a ~ 化学式 2 - 2 d は、ピリドインドール部分のインドール部に芳香族炭化水素基が縮合された場合を示したものである。

#### 【0143】

化学式 2 - 1 a ~ 化学式 2 - 1 d 及び化学式 2 - 2 a ~ 化学式 2 - 2 d において、R<sub>1</sub> は置換されていないフェニル基であり、R<sub>2</sub> ~ R<sub>13</sub>、R<sub>20</sub> ~ R<sub>23</sub>、及び R<sub>30</sub> ~ R<sub>33</sub> のうち化学式 1 と結合しない部分はすべて水素原子であってもよい。  
10

#### 【0144】

化学式 1 で表される一実施形態のアミン化合物は、下記化合物群 1 及び化合物群 2 に表される化合物のうち何れか 1 つで表されるものであってもよい。即ち、一実施形態の有機電界発光素子は、少なくとも 1 つの有機層に下記化合物群 1 及び化合物群 2 に表される化合物のうち少なくとも 1 つを含むものであってもよい。

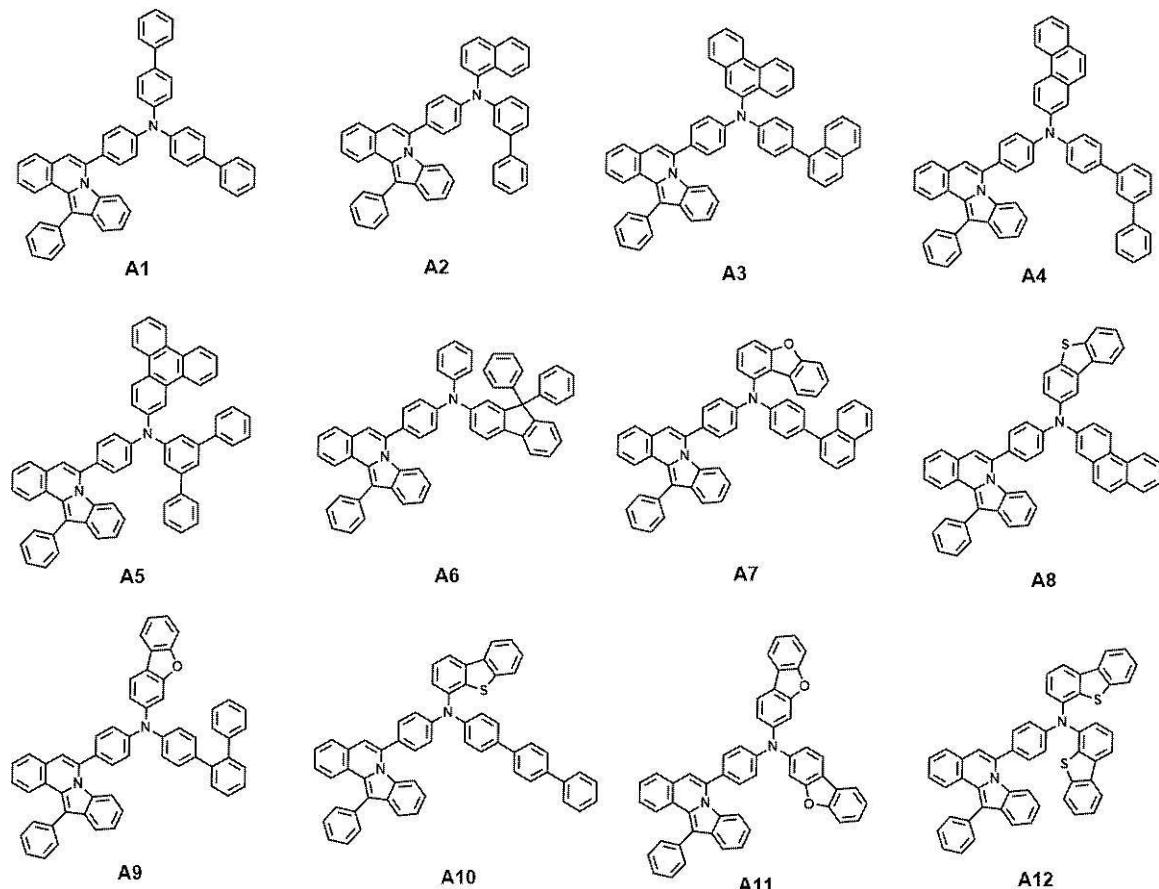
#### 【0145】

化合物群 1 は、化学式 1 の HT の部分が化学式 2 - 1 a ~ 化学式 2 - 1 d のうち何れか 1 つで表されるアミン化合物を示したものである。また、化合物群 2 は、化学式 1 の HT の部分が化学式 2 - 2 a ~ 化学式 2 - 2 d のうち何れか 1 つで表されるアミン化合物を示したものである。  
20

#### 【0146】

##### [化合物群 1]

##### 【化 35】



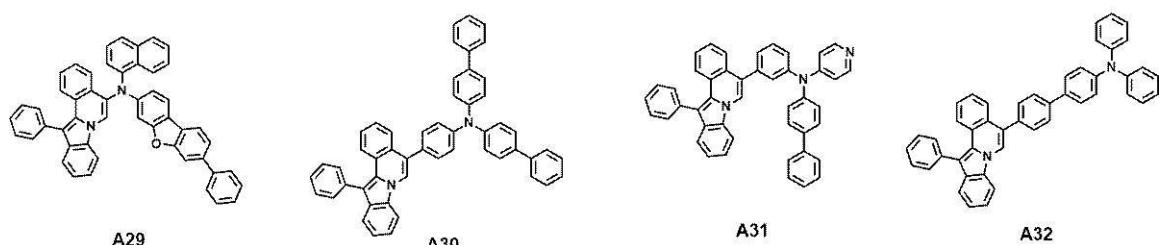
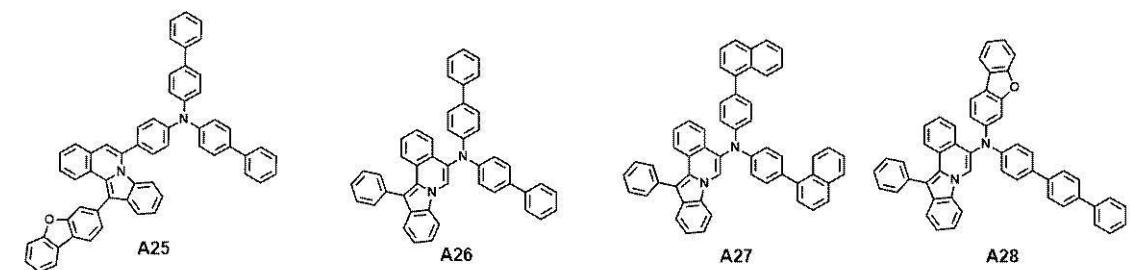
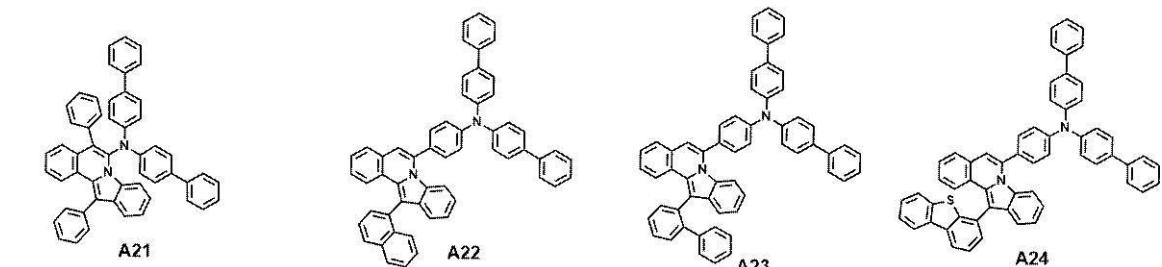
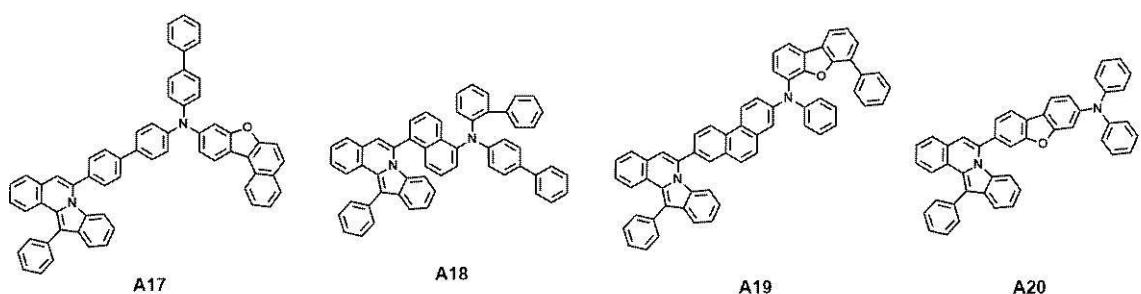
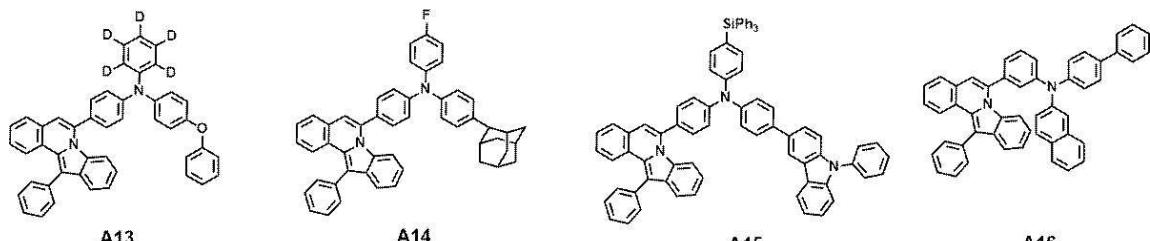
10

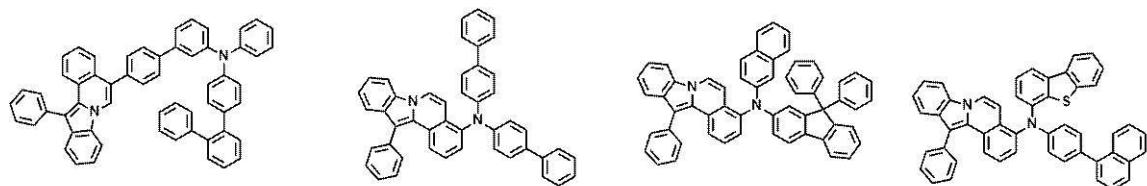
20

30

40

50



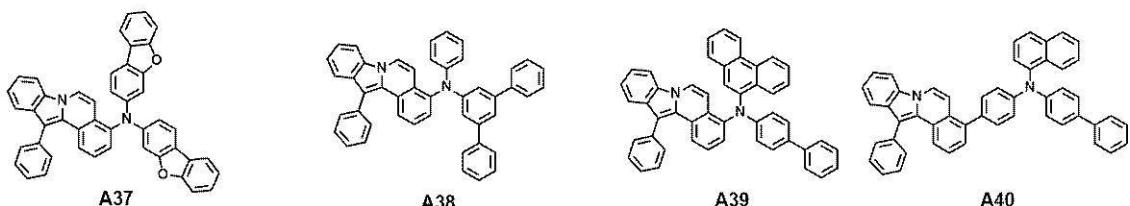


A33

A34

A35

A36



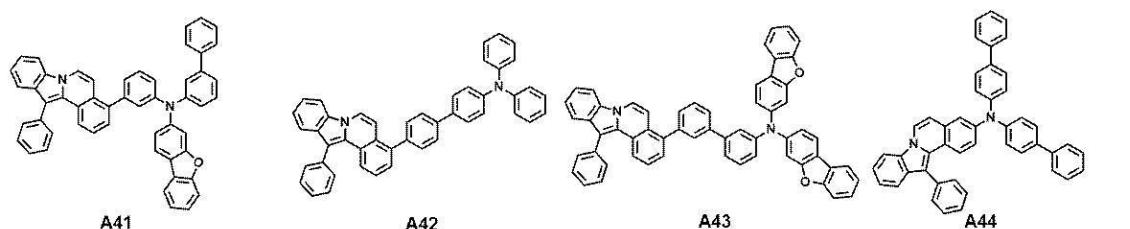
A37

A38

A39

A40

10



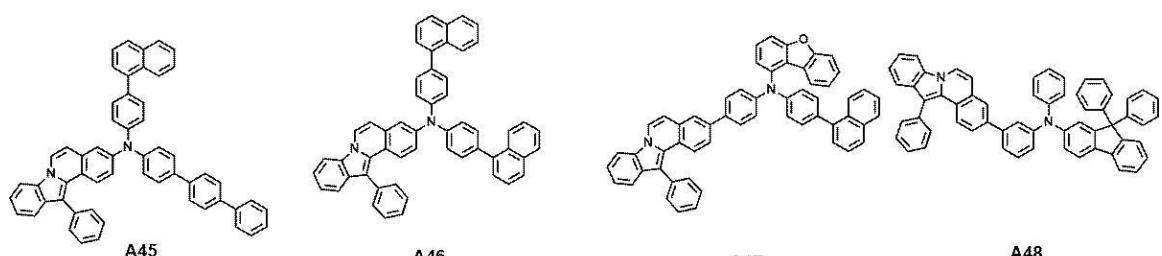
A41

A42

A43

A44

20



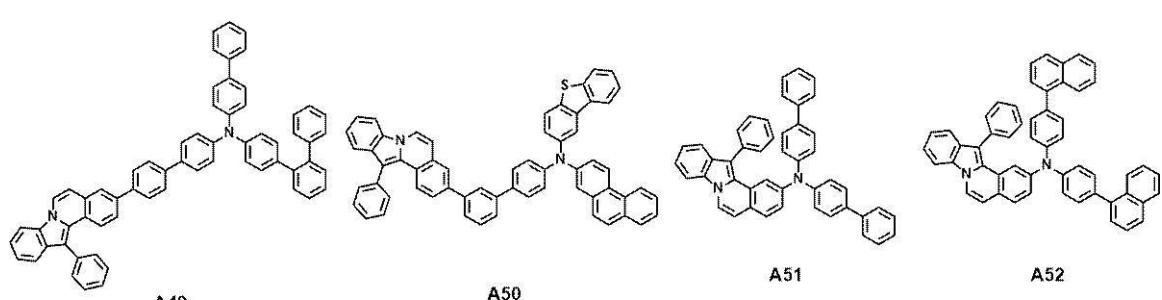
A45

A46

A47

A48

30



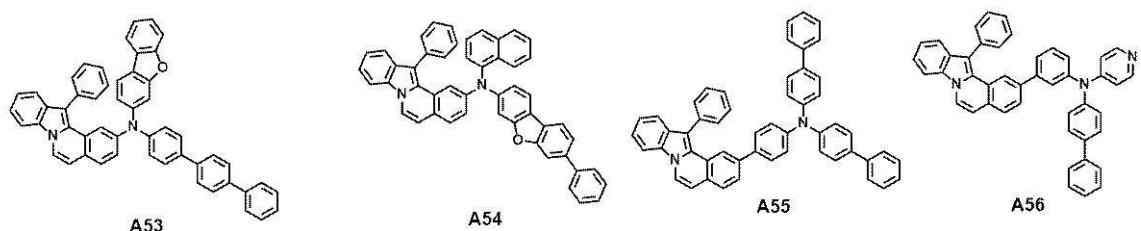
A49

A50

A51

A52

40



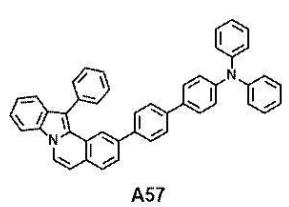
A53

A54

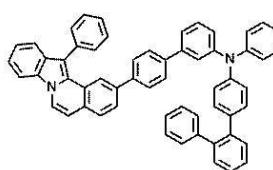
A55

A56

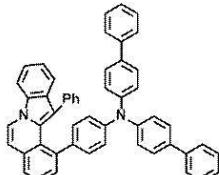
50



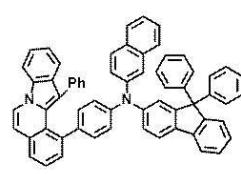
A57



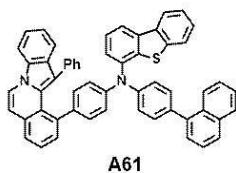
A58



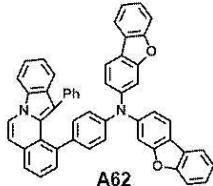
A59



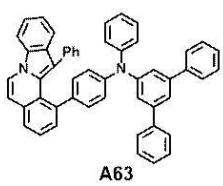
A60



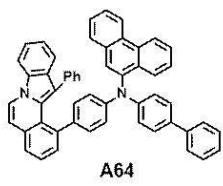
A61



A62

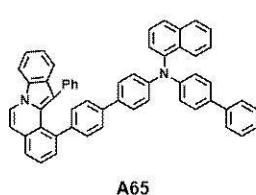


A63

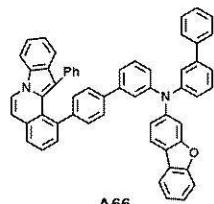


A64

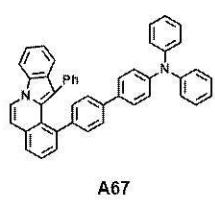
10



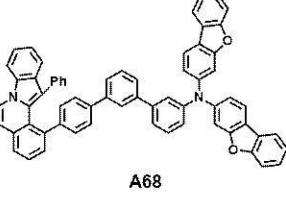
A65



A66

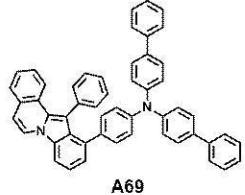


A67

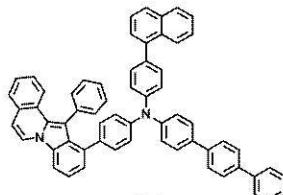


A68

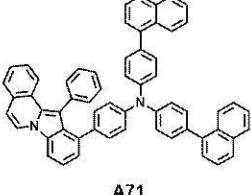
20



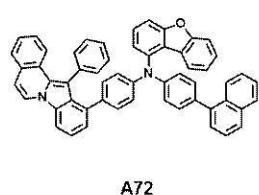
A69



A70

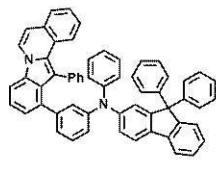


A71

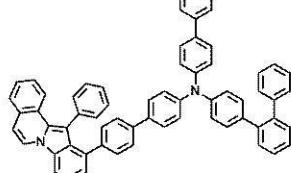


A72

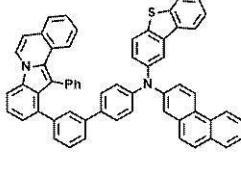
30



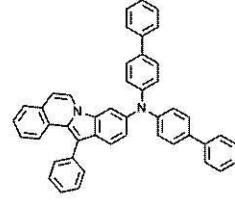
A73



A74



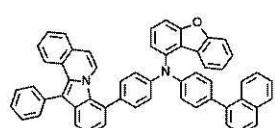
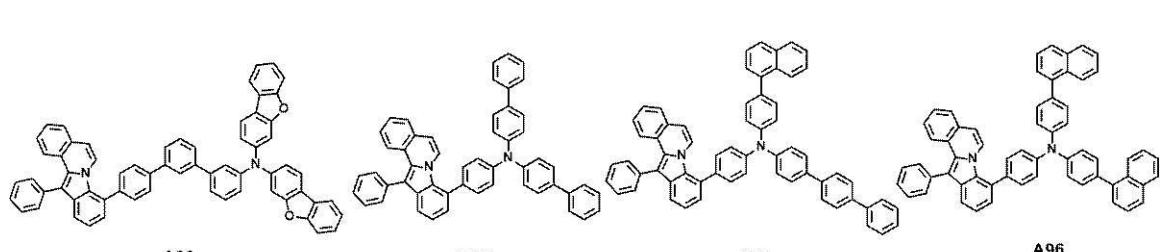
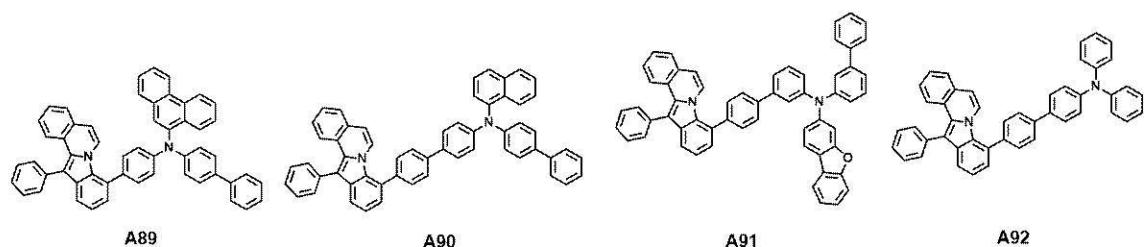
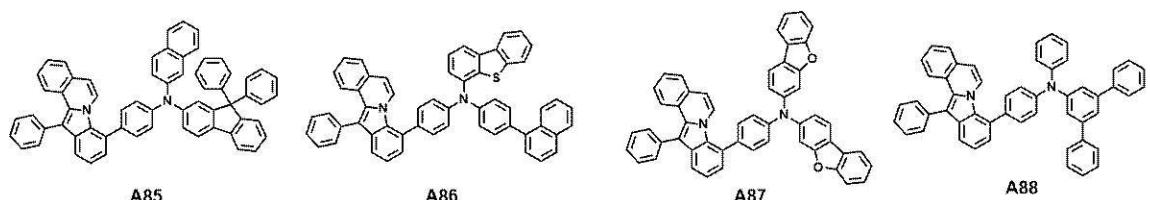
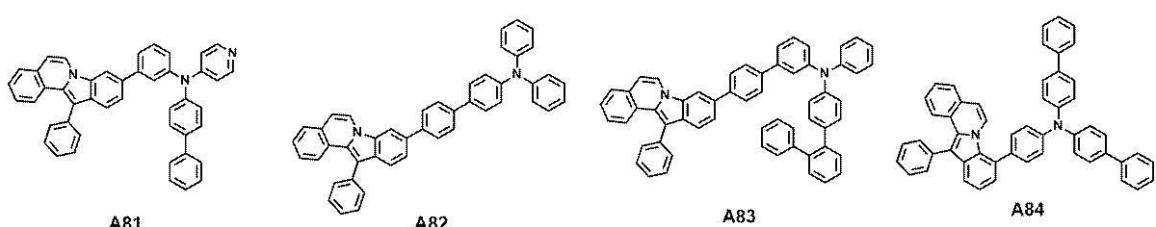
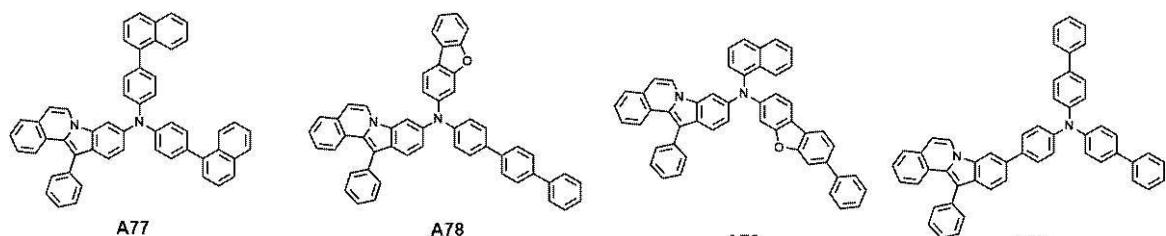
A75



A76

40

50



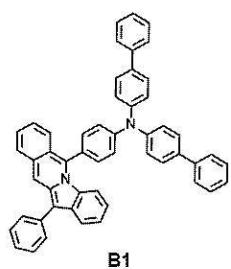
10

20

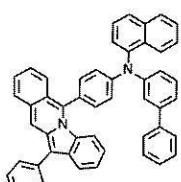
30

40

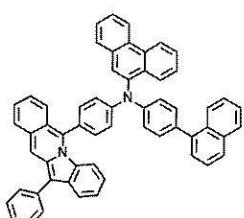
50



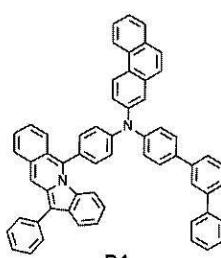
B1



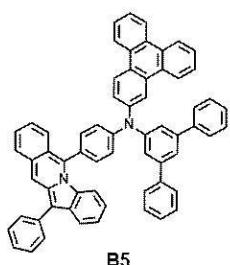
B2



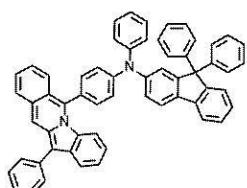
B3



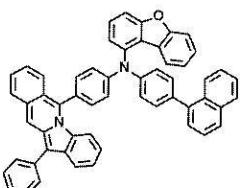
B4



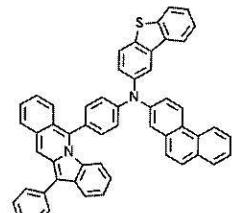
B5



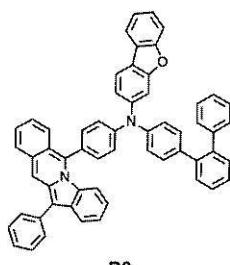
B6



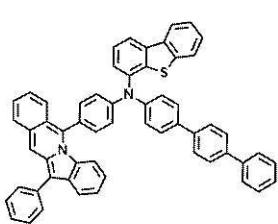
B7



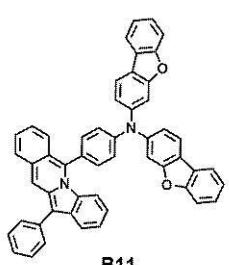
B8



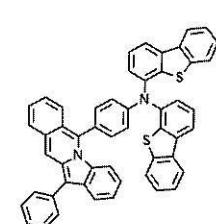
B9



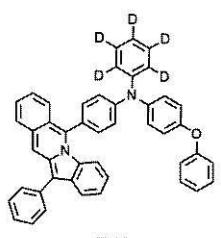
B10



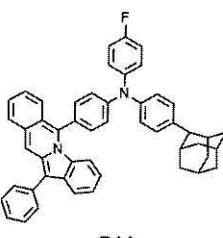
B11



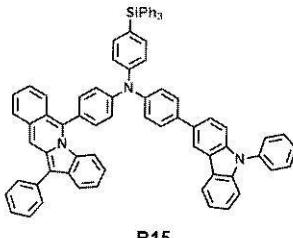
B12



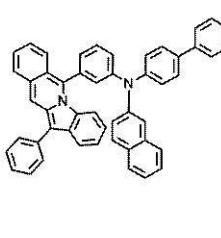
B13



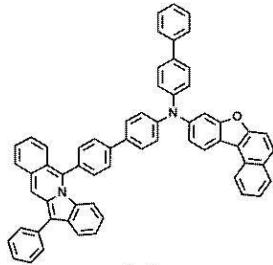
B14



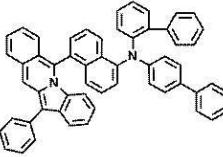
B15



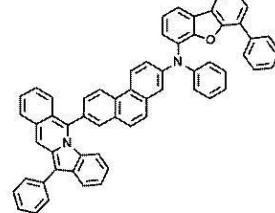
B16



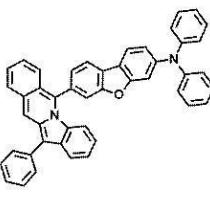
B17



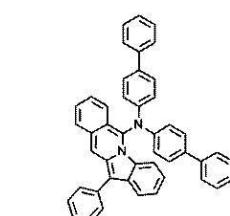
B18



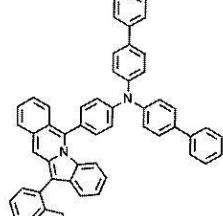
B19



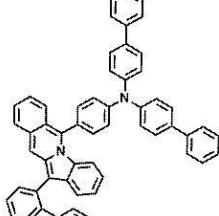
B20



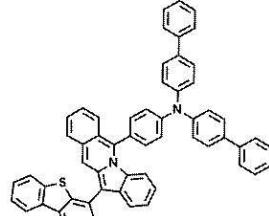
B21



B22



B23



B24

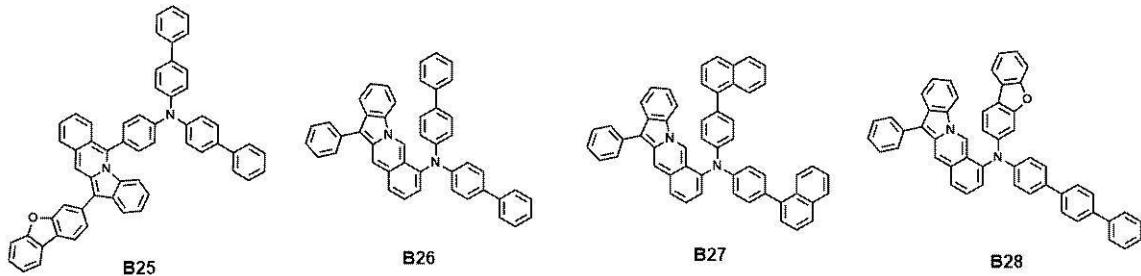
10

20

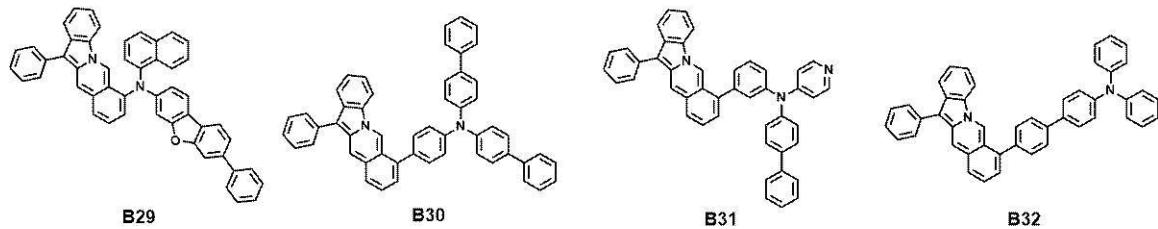
30

40

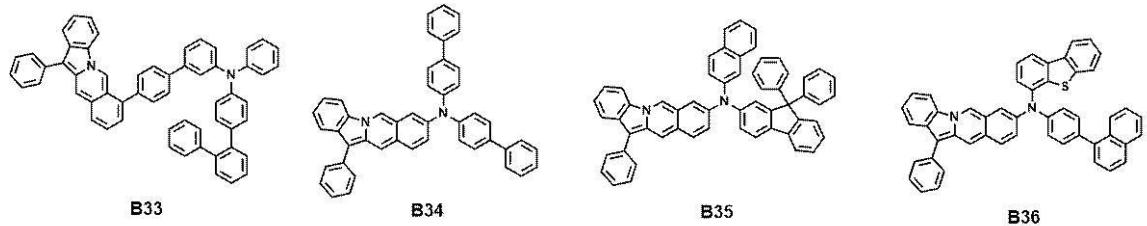
50



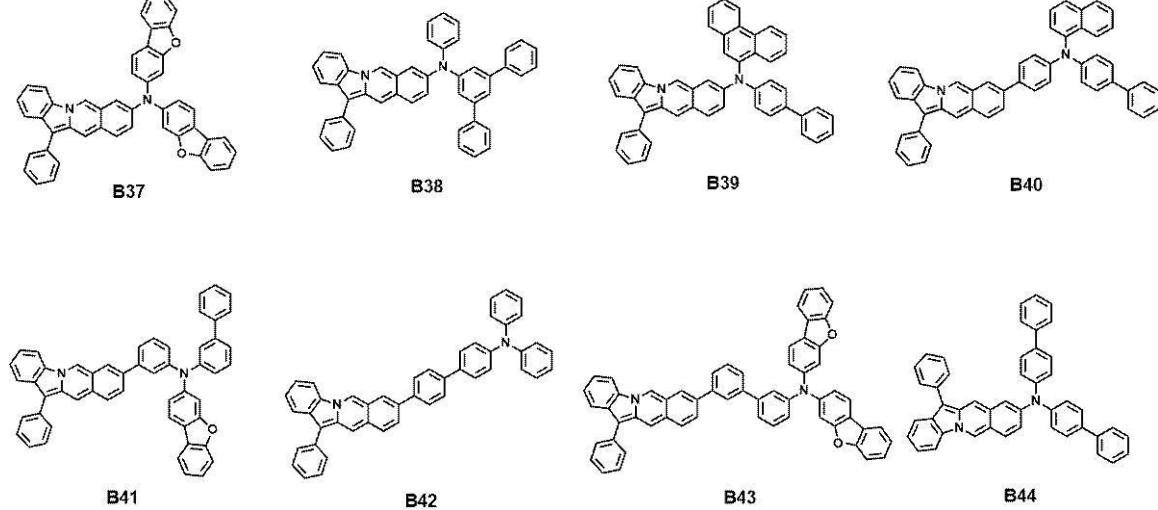
10



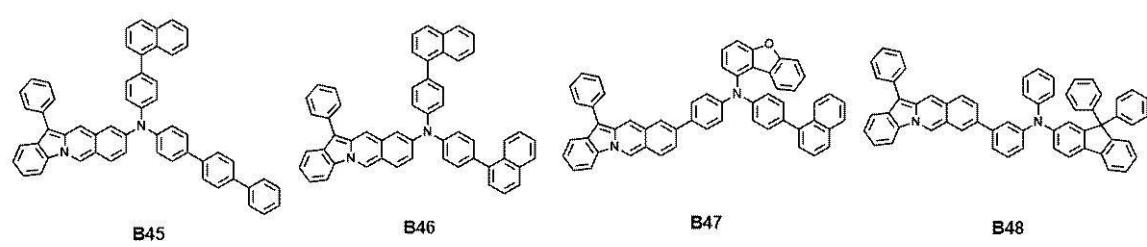
20



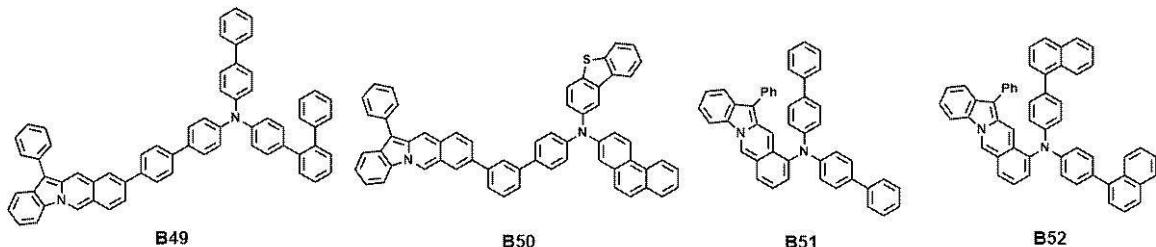
30



40



50

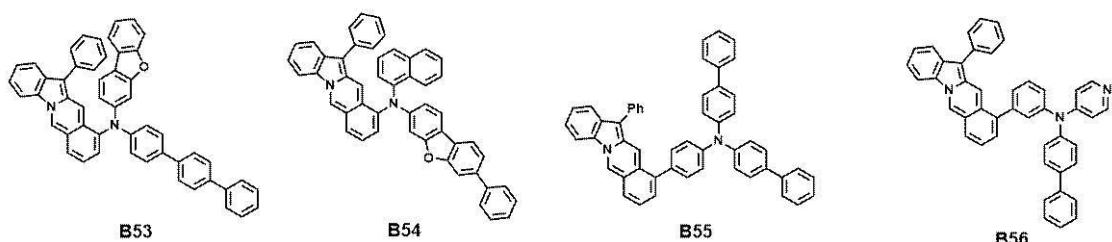


B49

B50

B51

B52

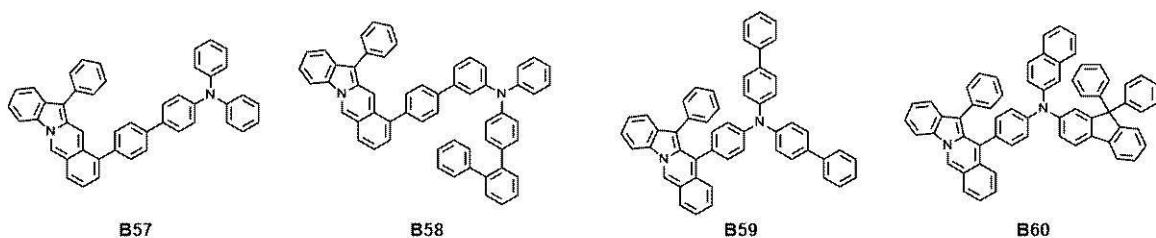


B53

B54

B55

B56

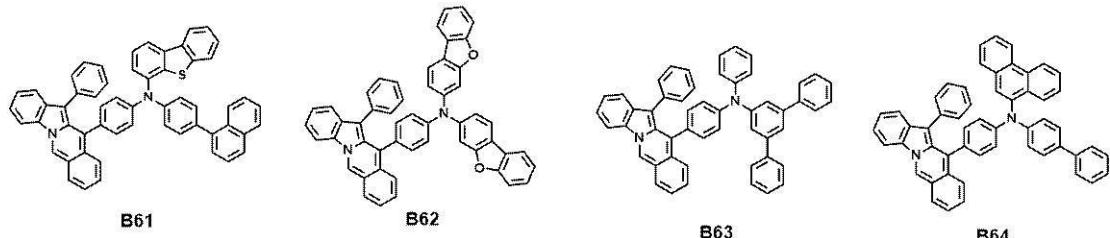


B57

B58

B59

B60

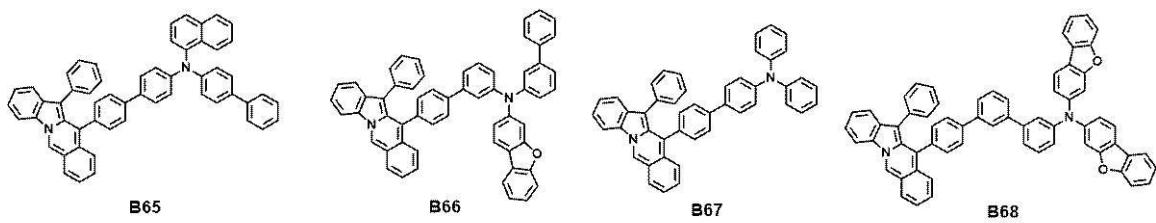


B61

B62

63

BC 4

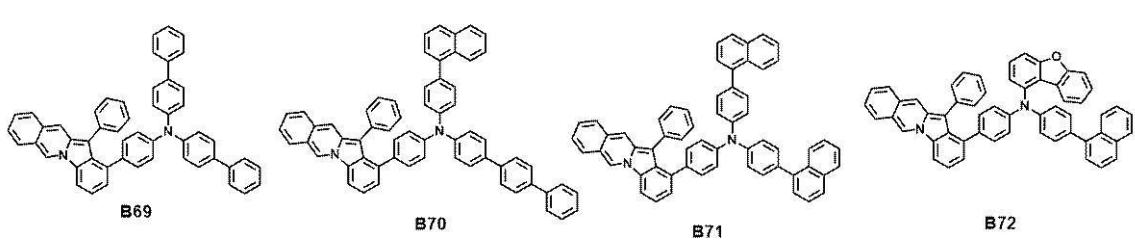


B65

B66

367

B68

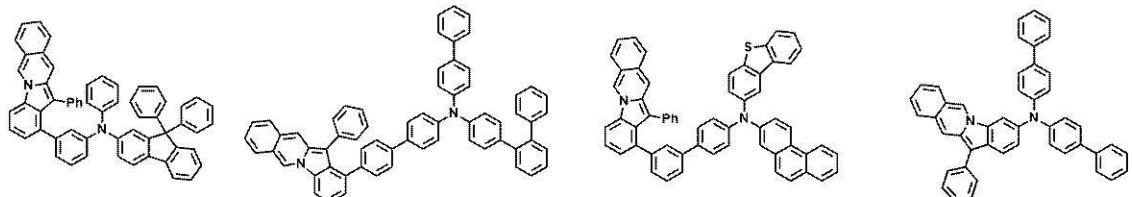
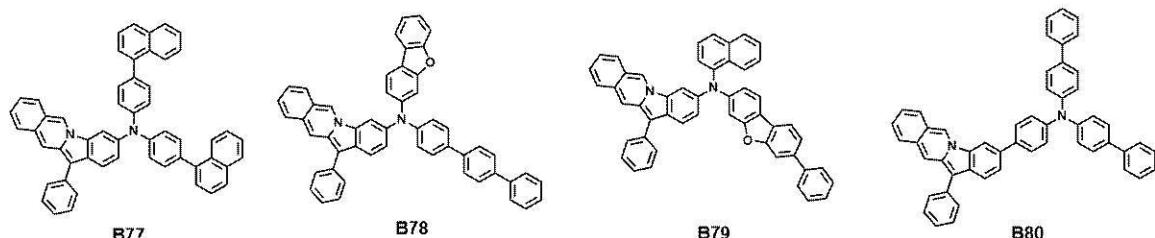


B69

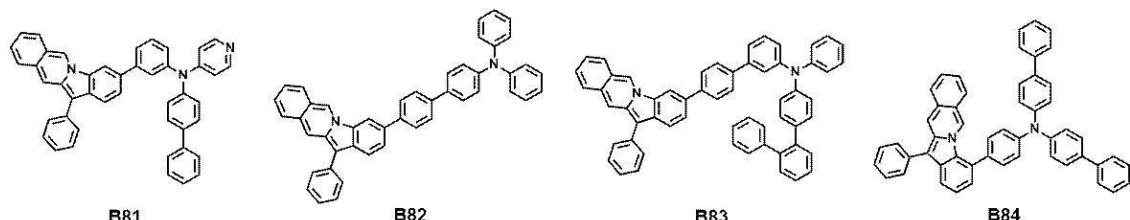
總第

871

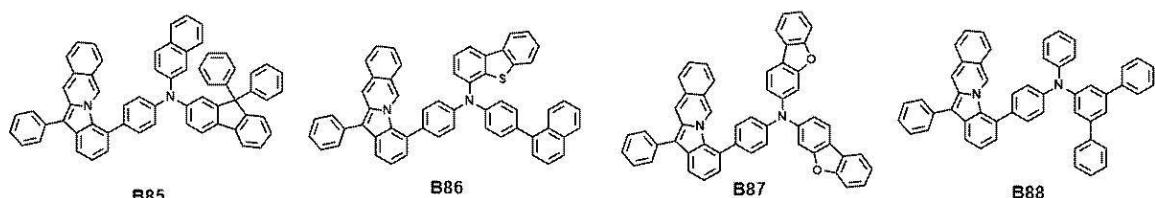
B72

**B73****B74****B75****B76****B77****B78****B79****B80**

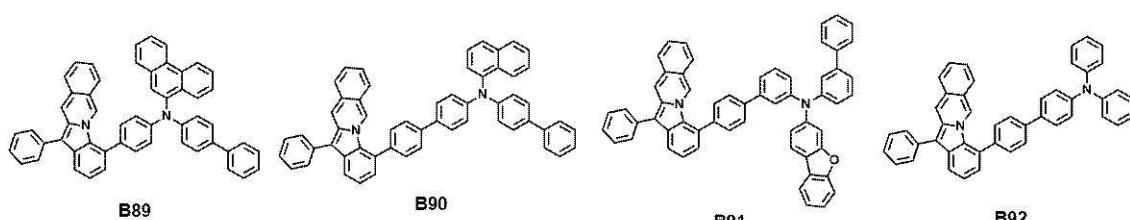
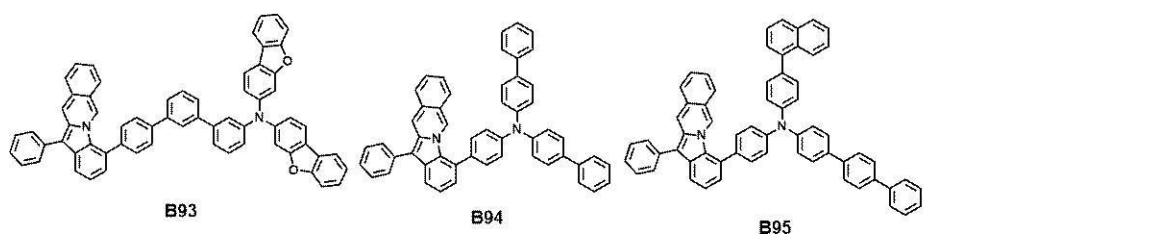
10

**B81****B82****B83****B84**

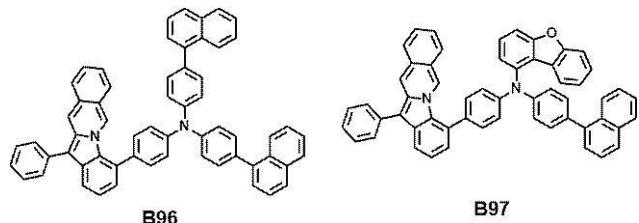
20

**B85****B86****B87****B88**

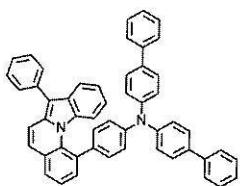
30

**B89****B90****B91****B92****B93****B94****B95**

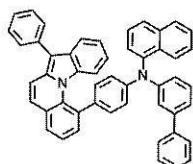
40

**B96****B97**

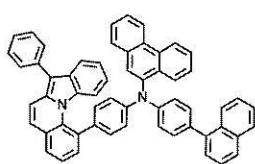
50



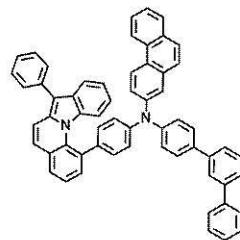
C1



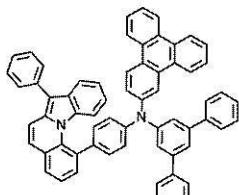
C2



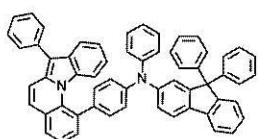
C3



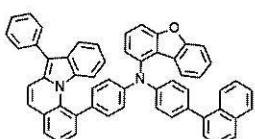
C4



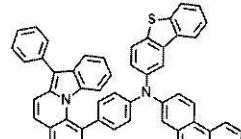
C5



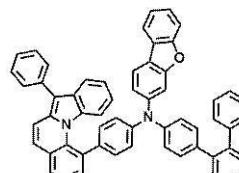
C6



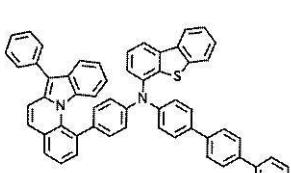
C7



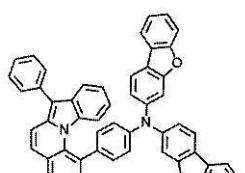
C8



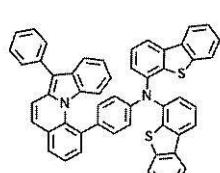
C9



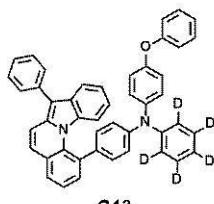
C10



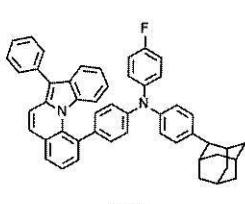
C11



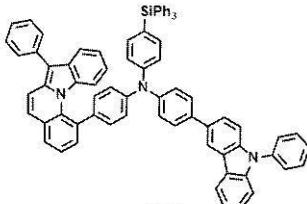
C12



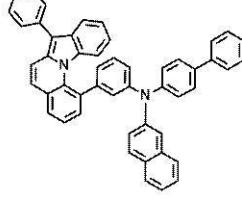
C13



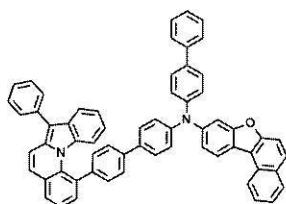
C14



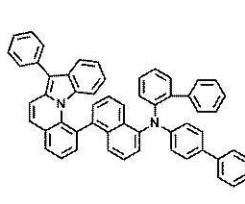
C15



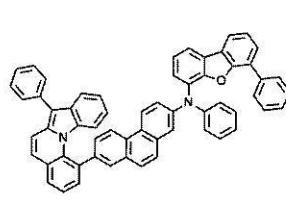
C16



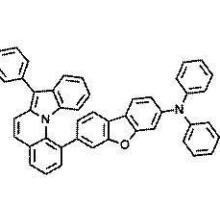
C17



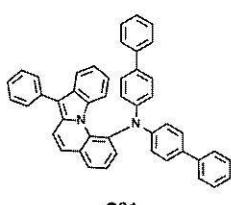
C18



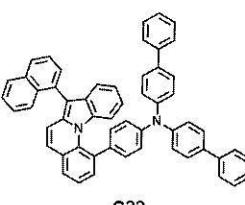
C19



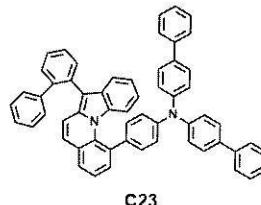
C20



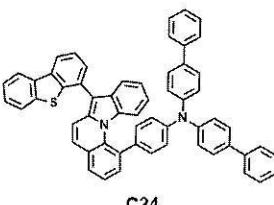
C21



C22



C23



C24

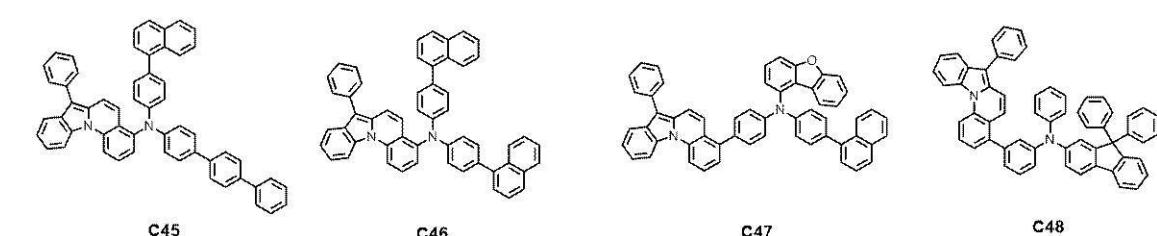
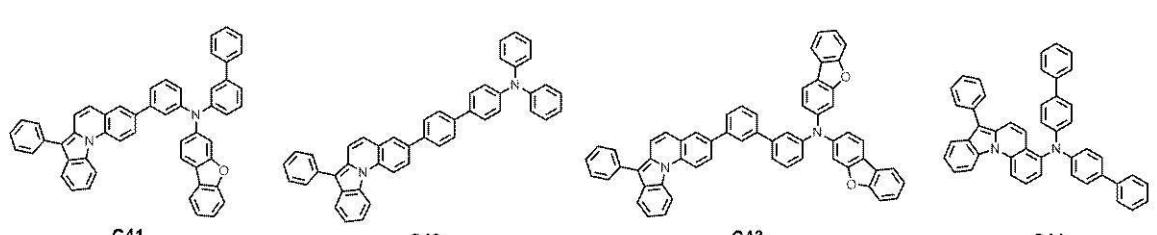
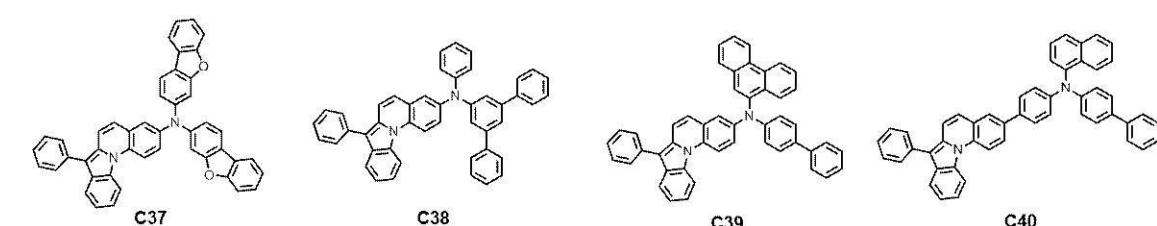
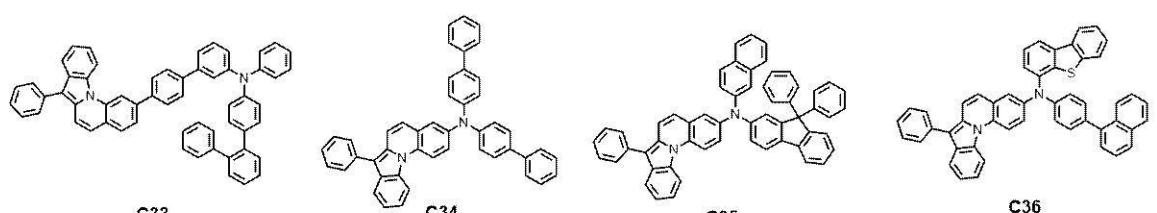
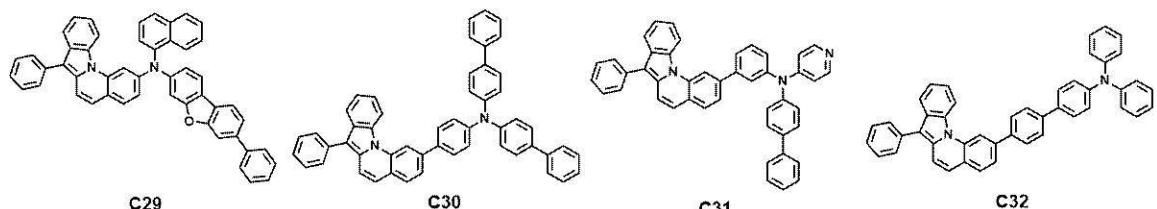
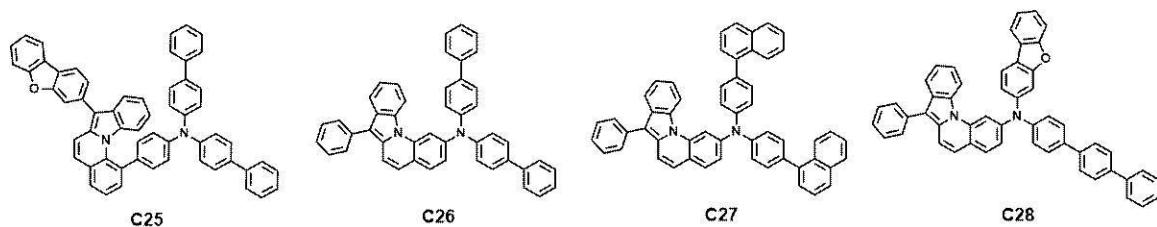
10

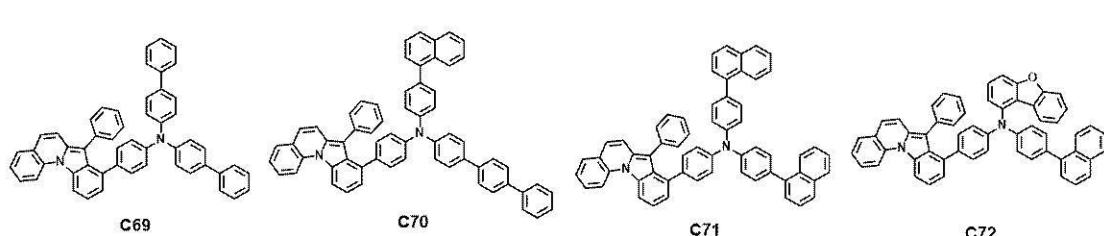
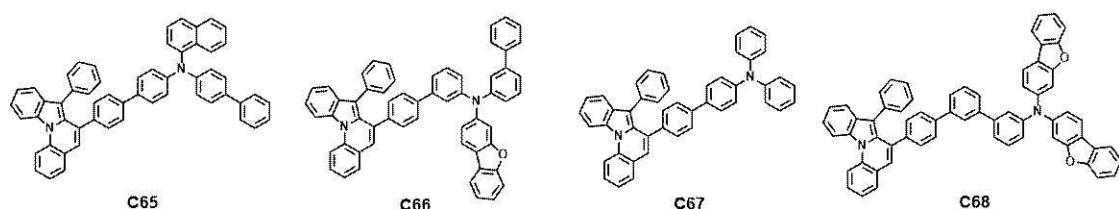
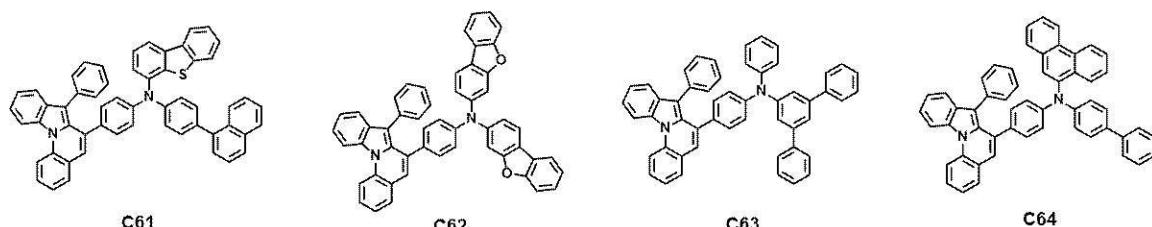
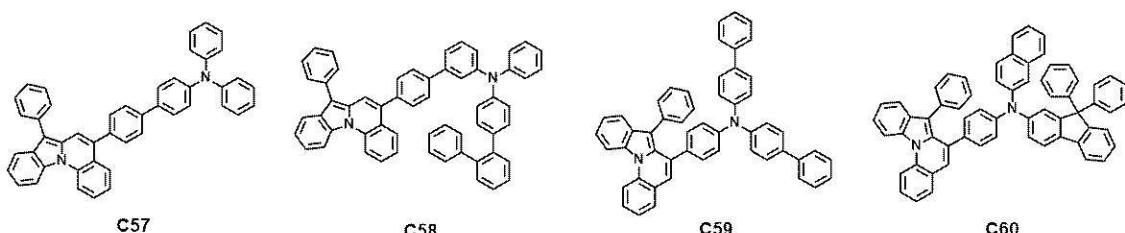
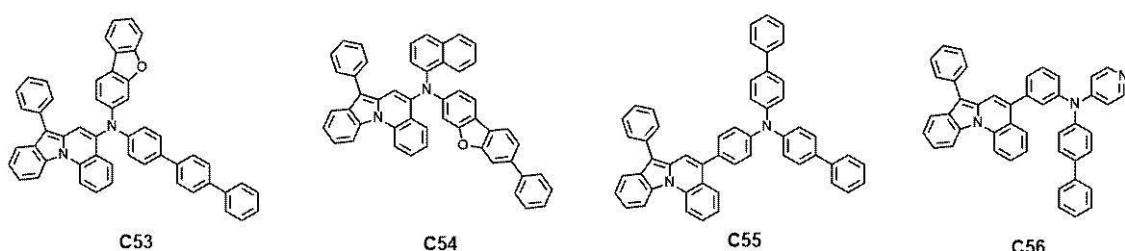
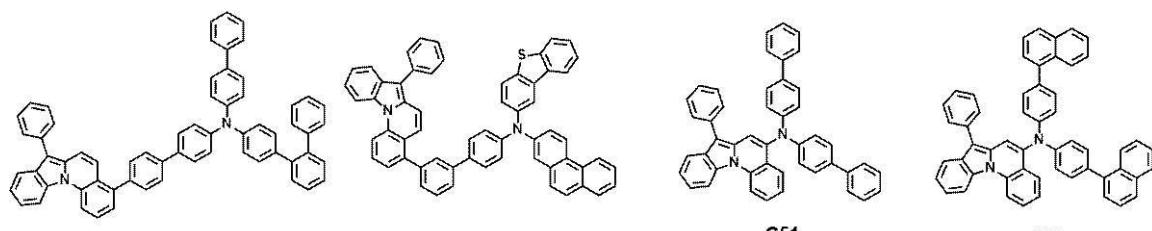
20

30

40

50





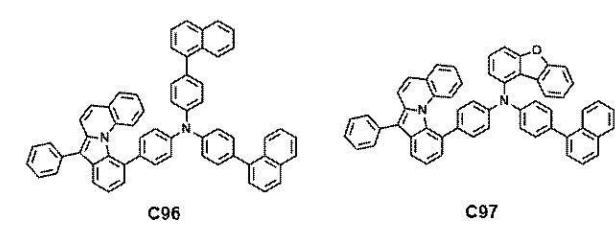
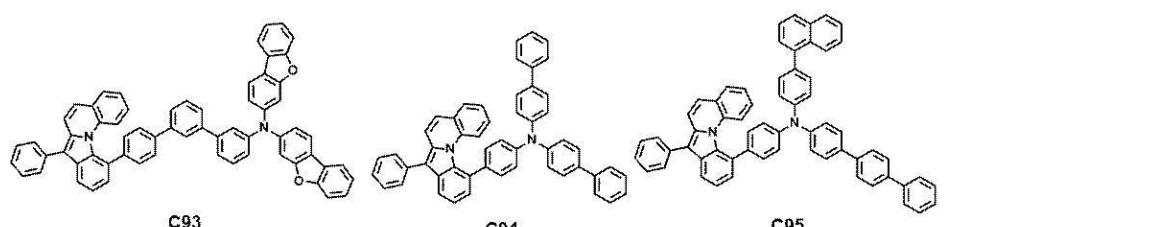
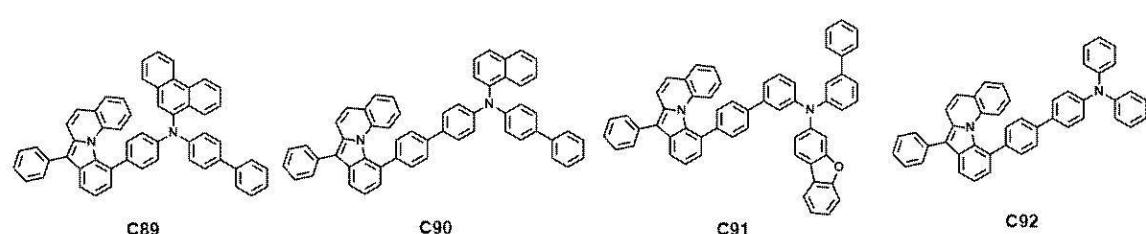
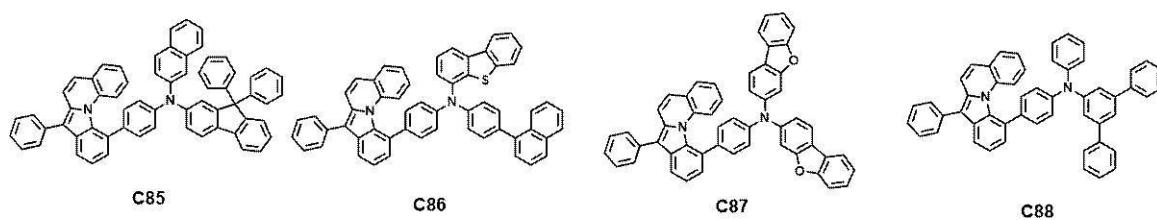
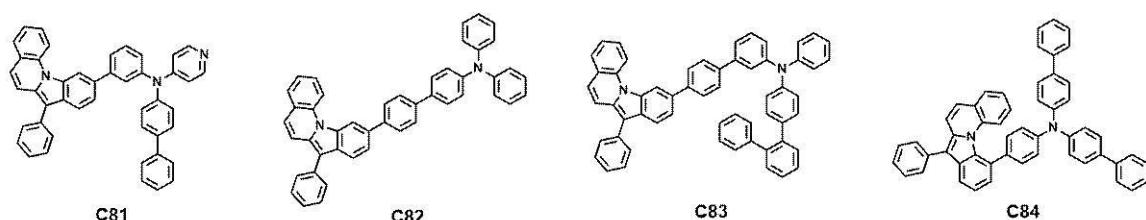
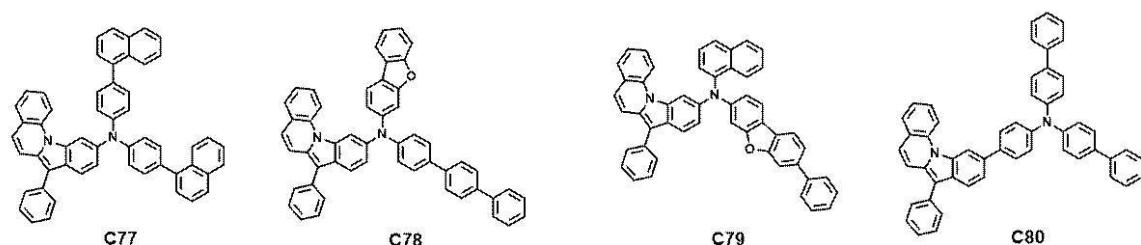
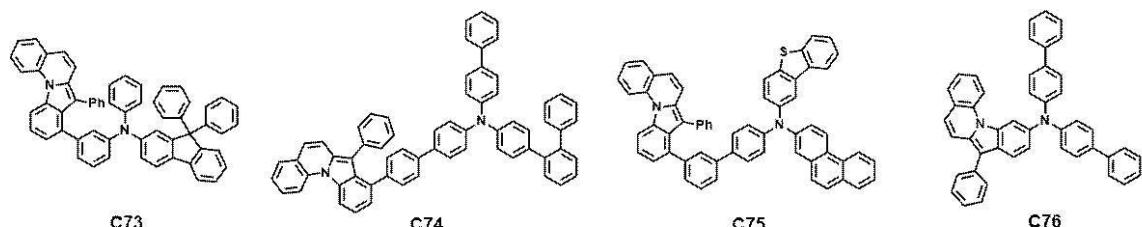
10

20

30

40

50



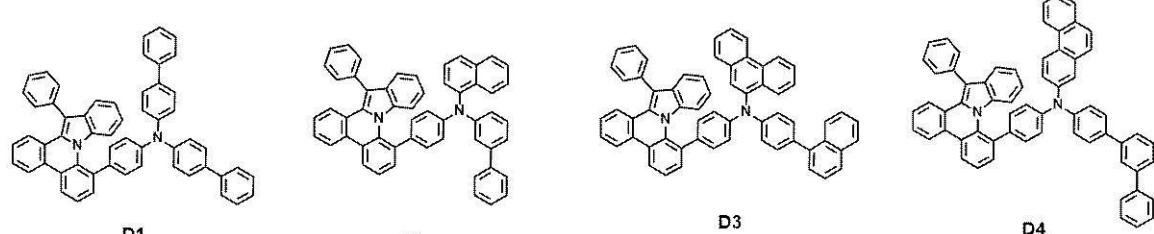
10

20

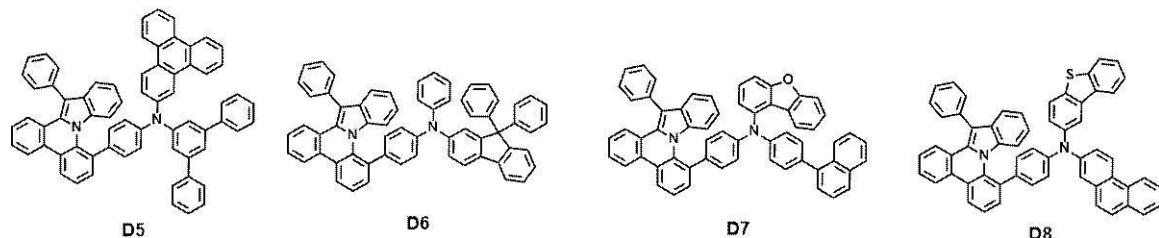
30

40

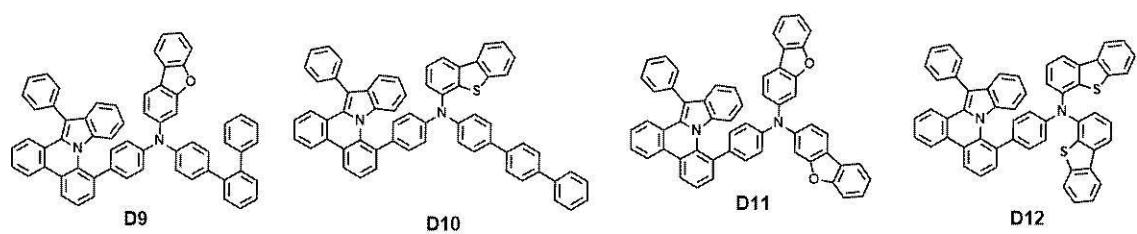
50



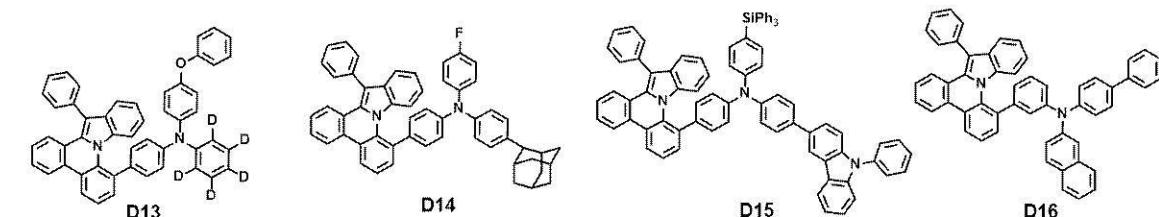
10



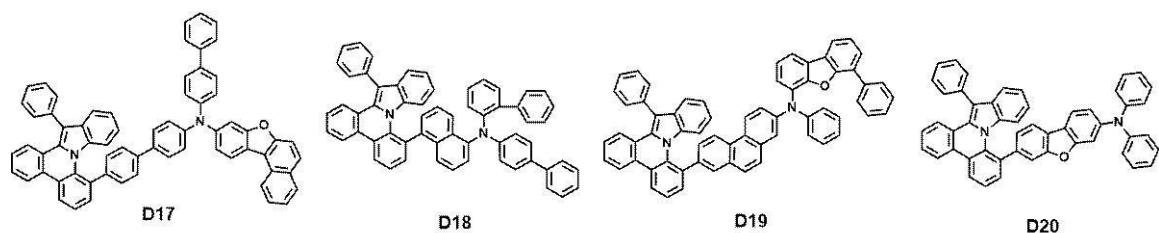
20



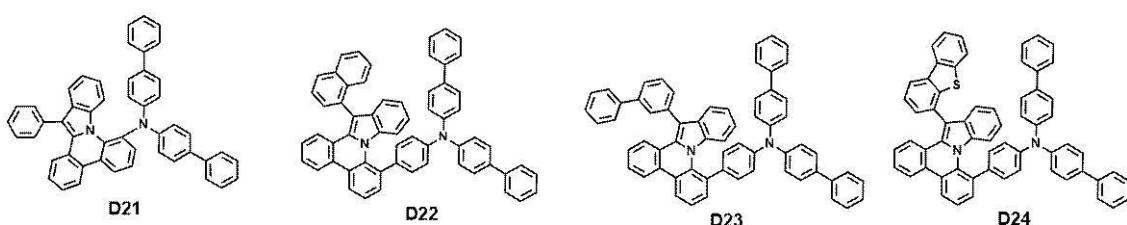
30

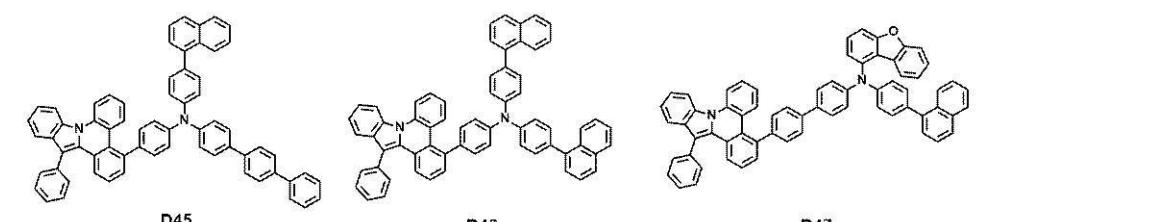
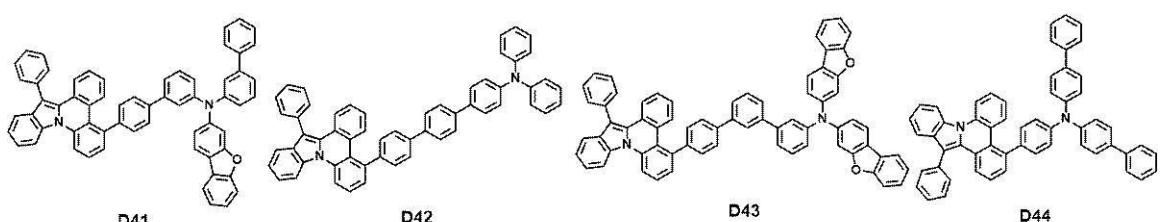
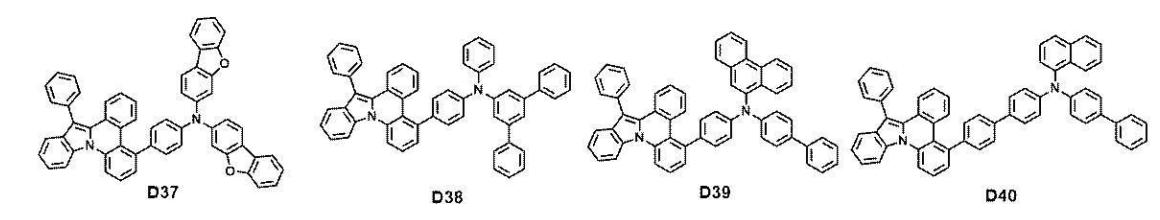
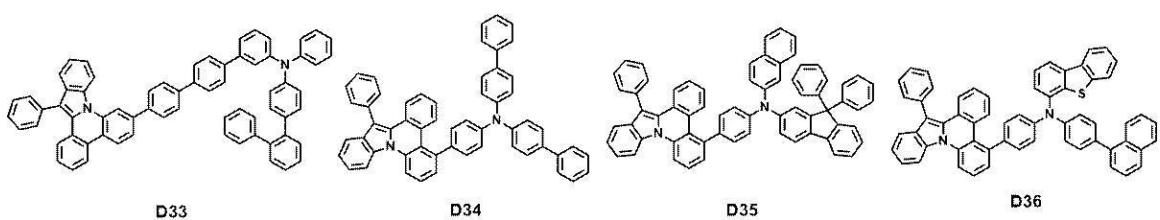
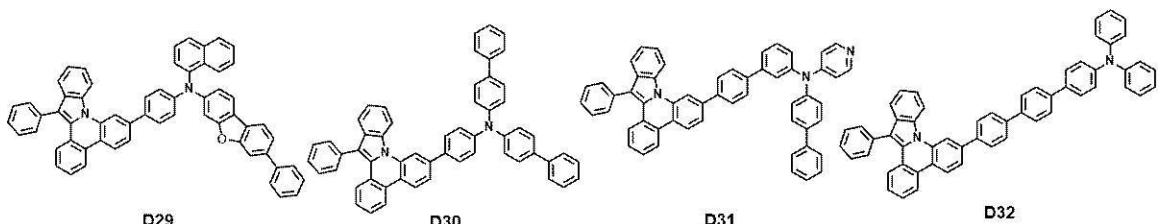
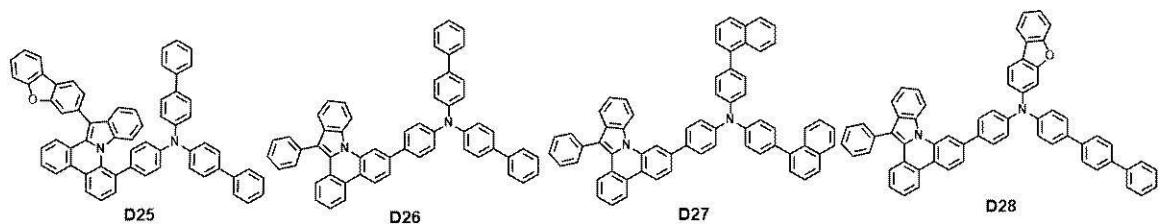


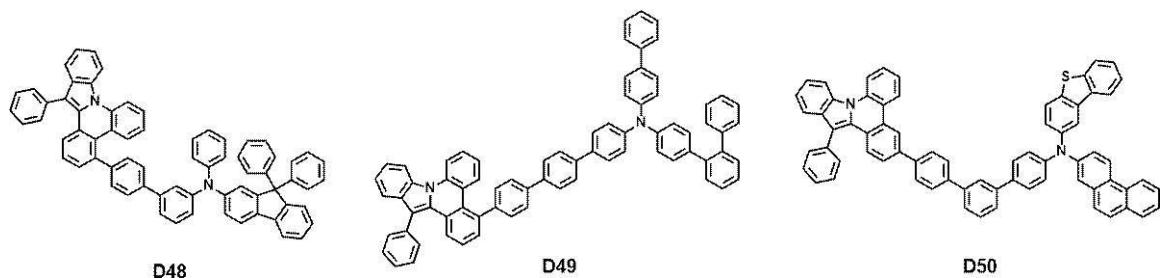
40



50



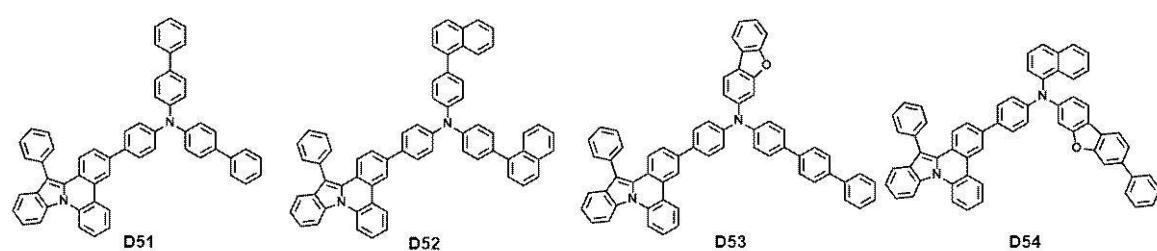




D48

D49

D50

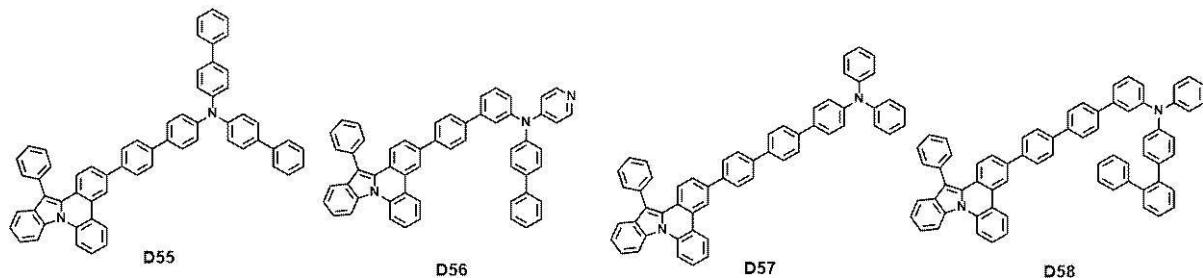


D51

D52

D53

D54

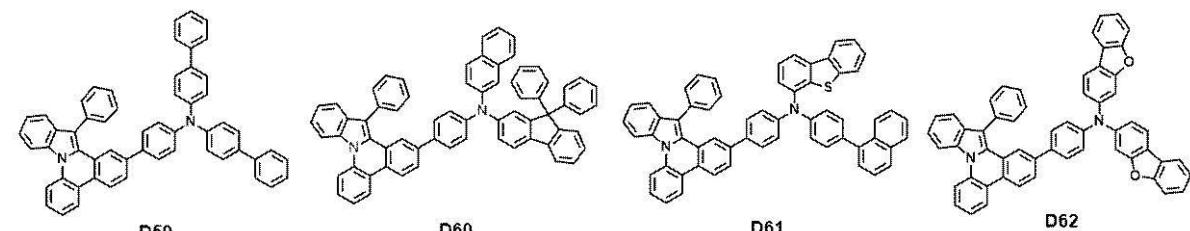


D55

D56

D57

D58

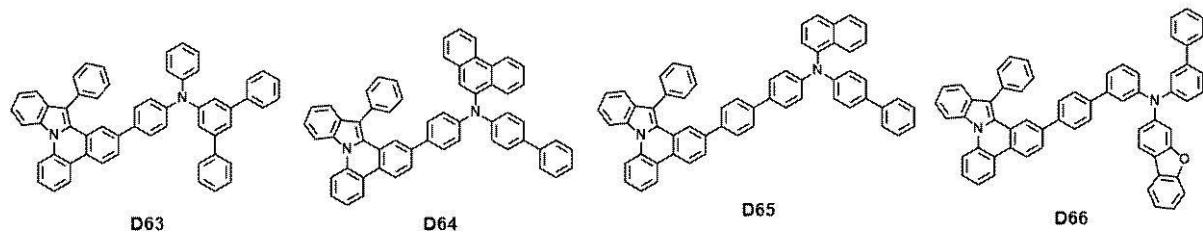


D59

D60

D61

D62



D63

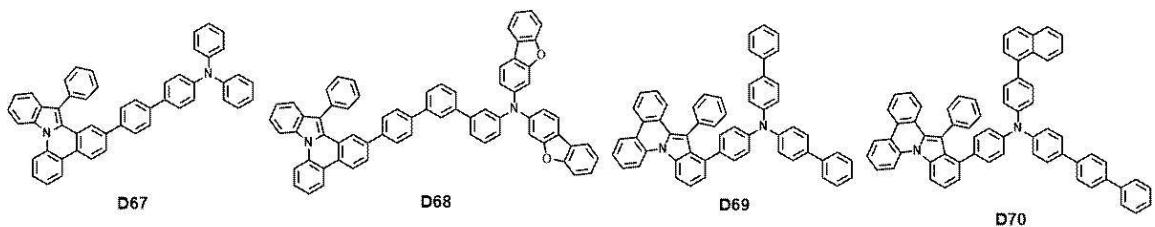
D64

D65

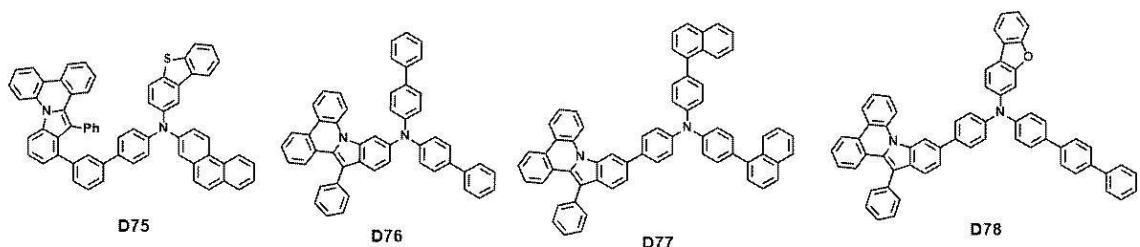
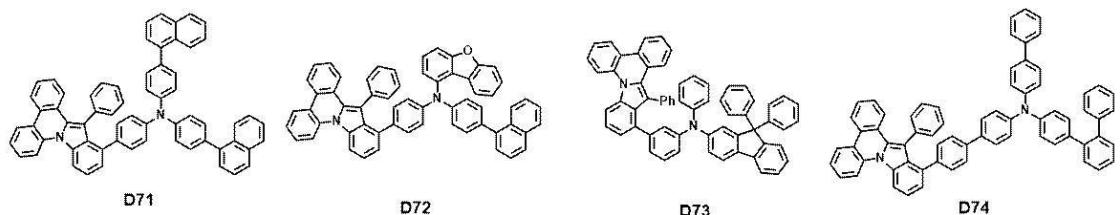
D66

40

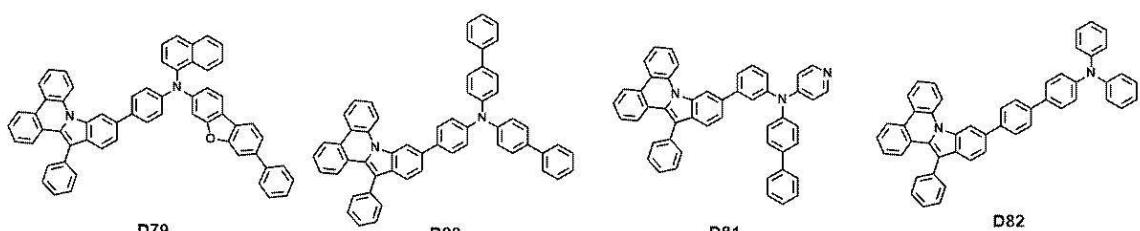
50



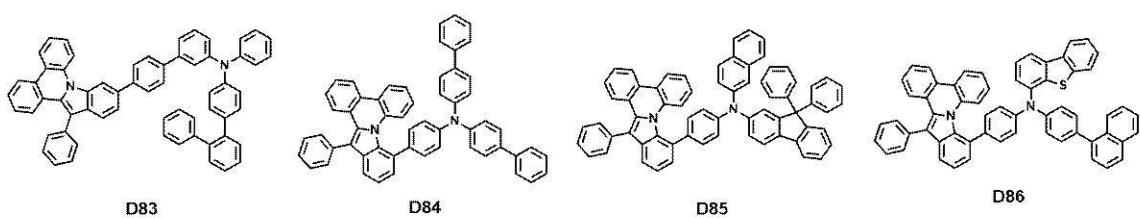
10



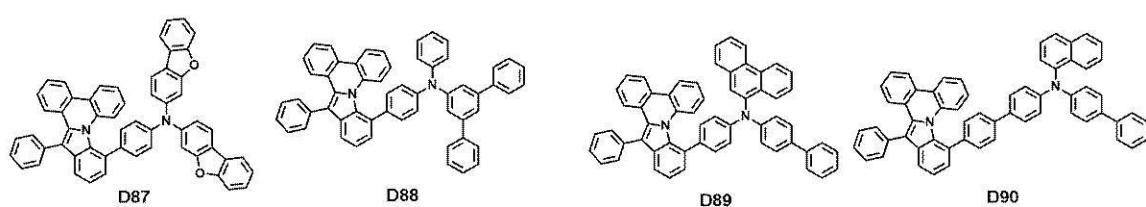
20



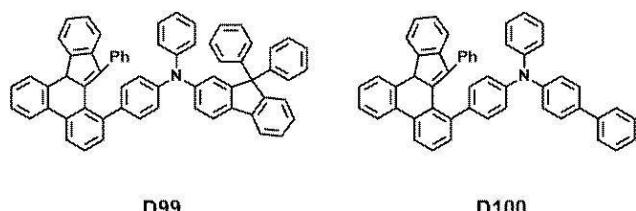
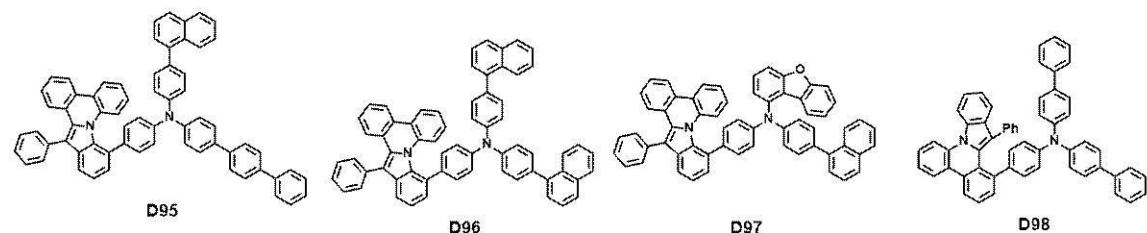
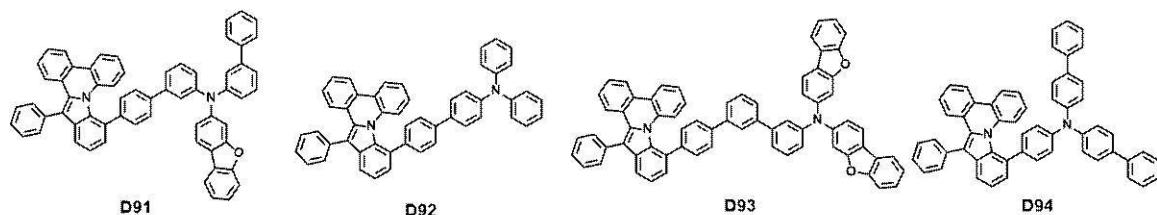
30



40



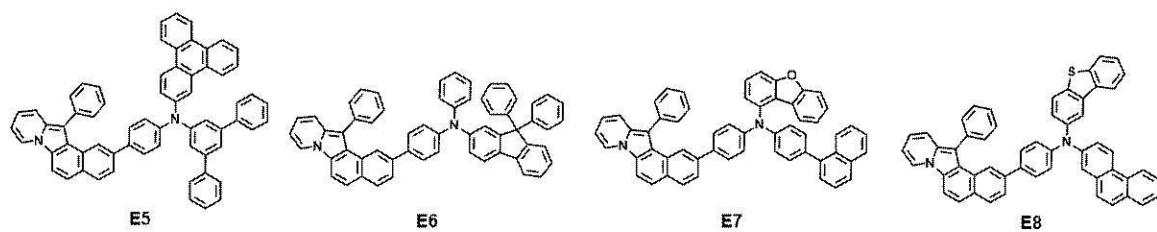
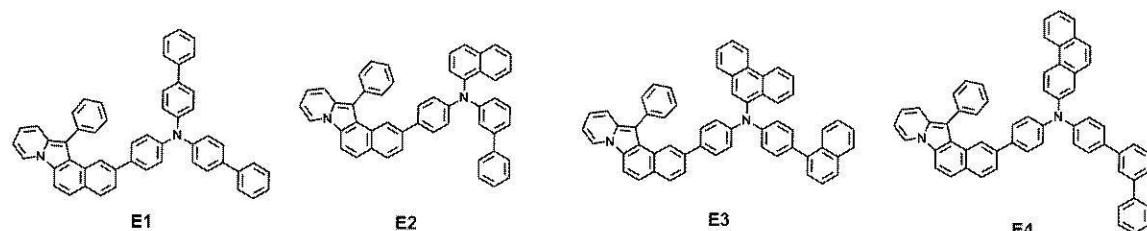
50



【 0 1 4 7 】

[ 化合物群 2 ]

【 化 3 6 】



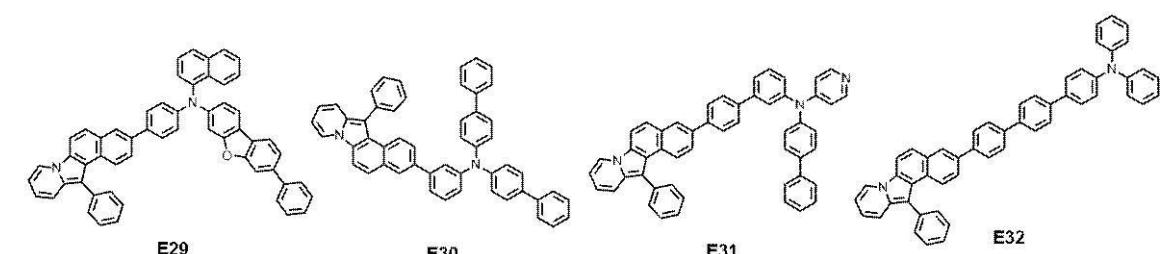
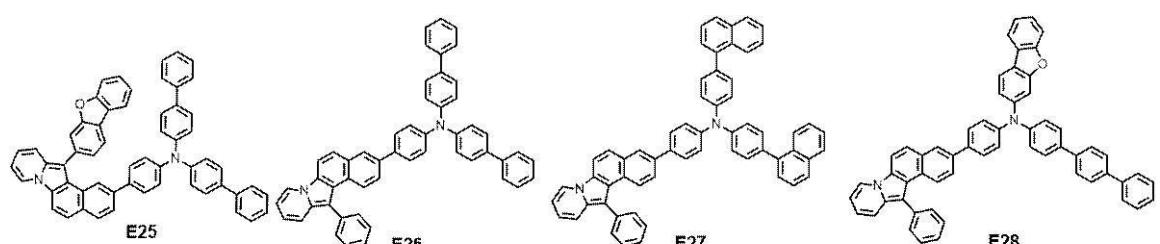
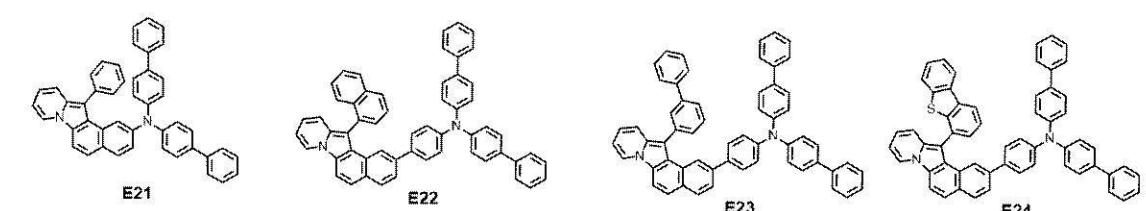
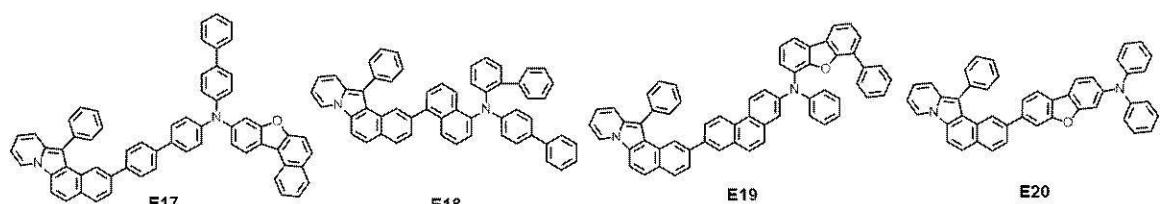
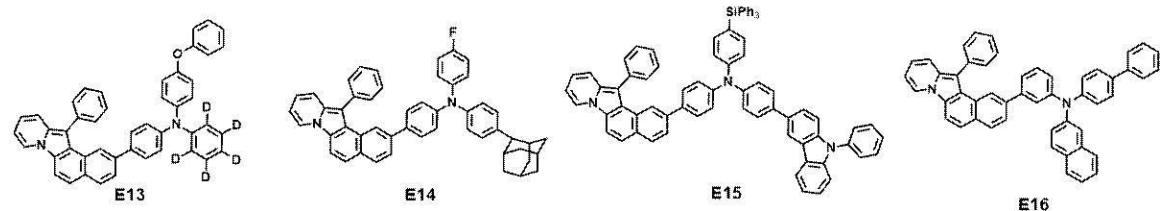
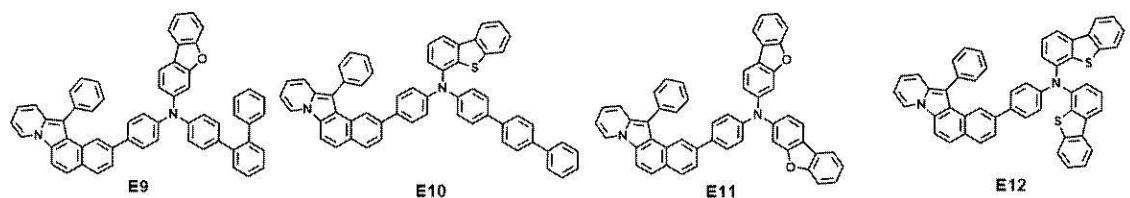
10

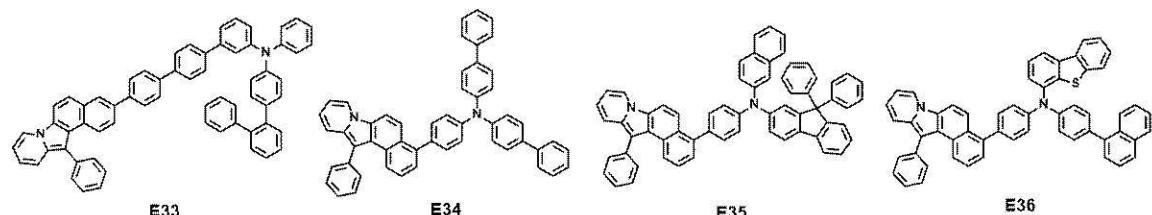
20

30

40

50



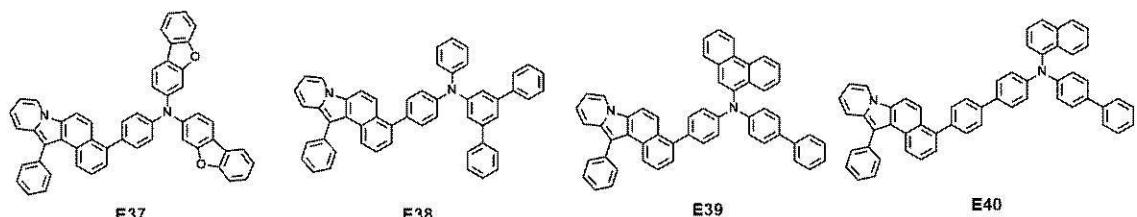


E33

E34

E35

E36



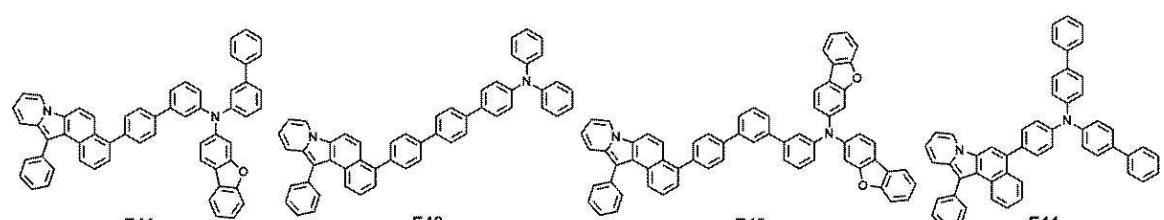
E37

E38

E39

E40

10



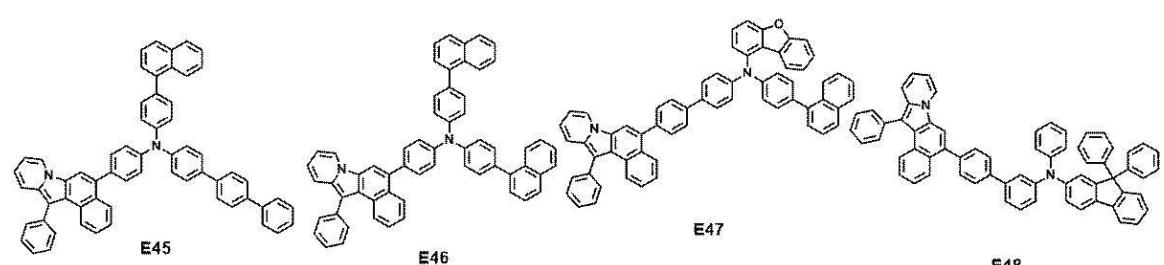
E41

E42

E43

E44

20



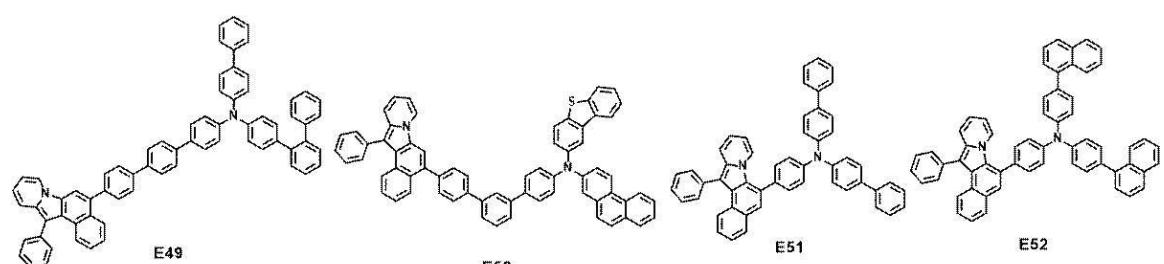
E45

E46

E47

E48

30



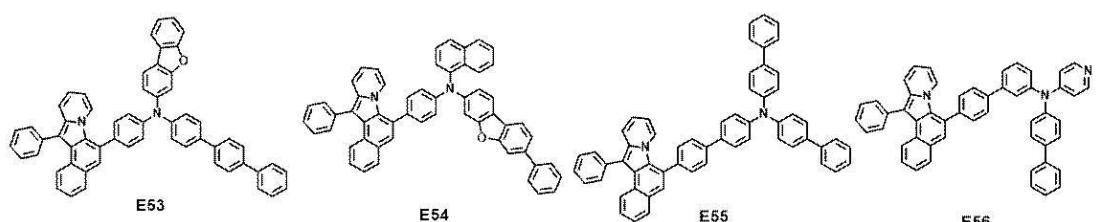
E49

E50

E51

E52

40



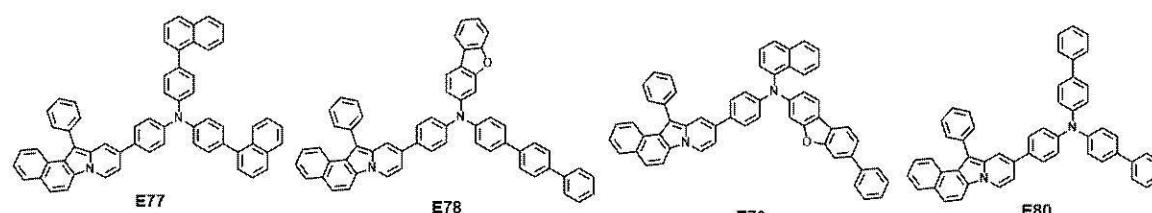
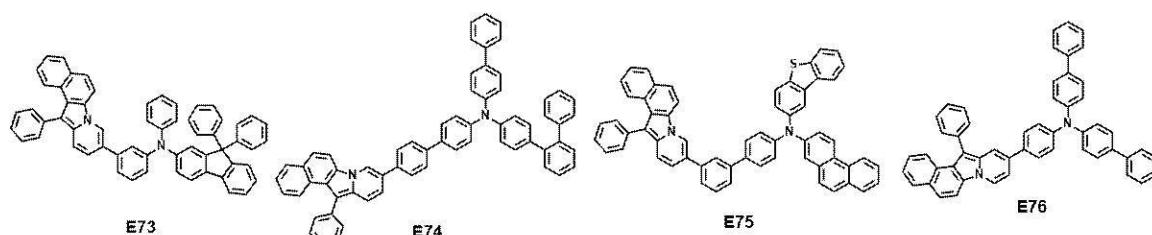
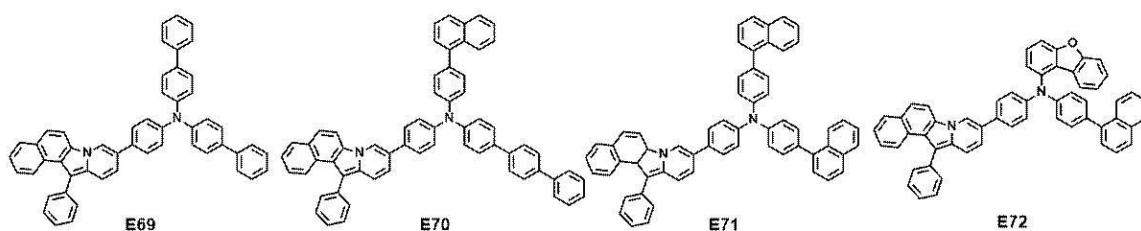
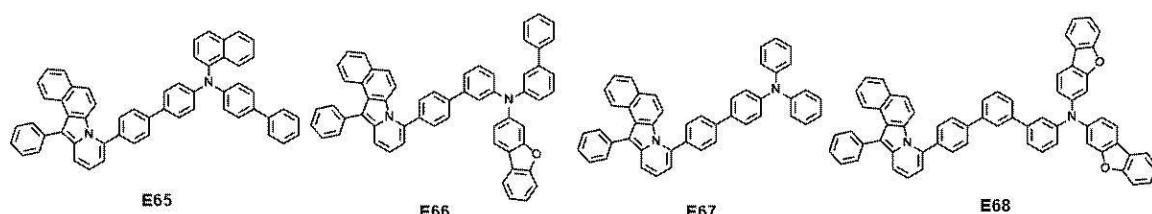
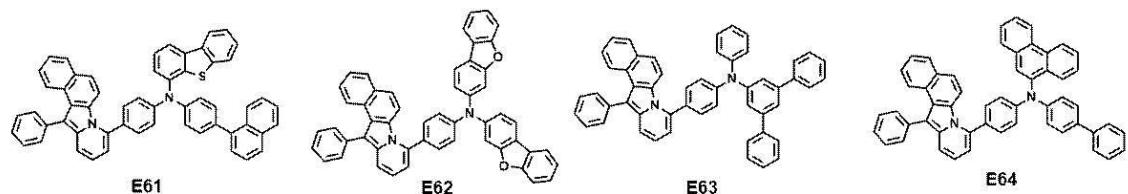
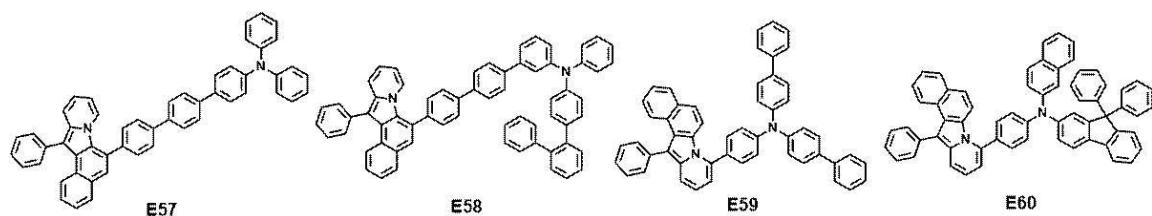
E53

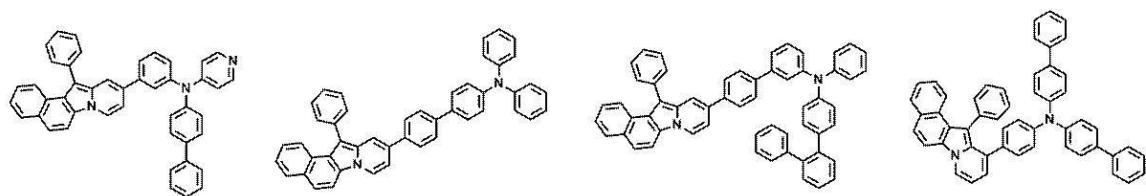
E54

E55

E56

50





E81

E82

E83

E84

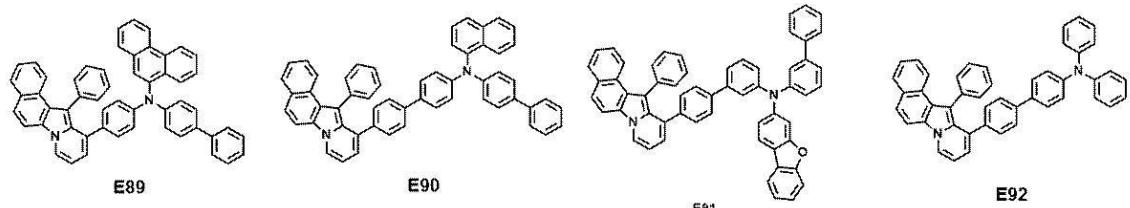
10

E85

E86

E87

E88



E89

E90

E91

E92

20

E93

E94

E95

E96

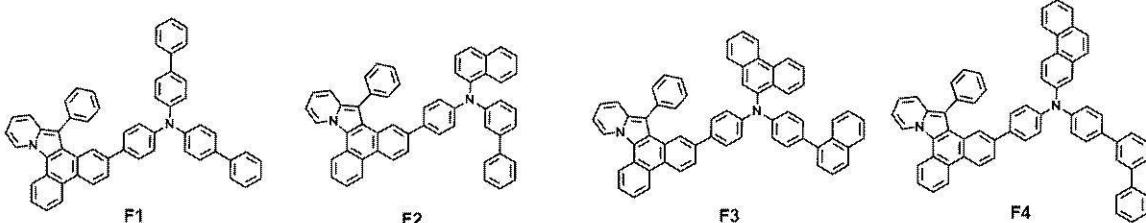
30

E97

E98

E99

E100



F1

F2

F3

F4

40

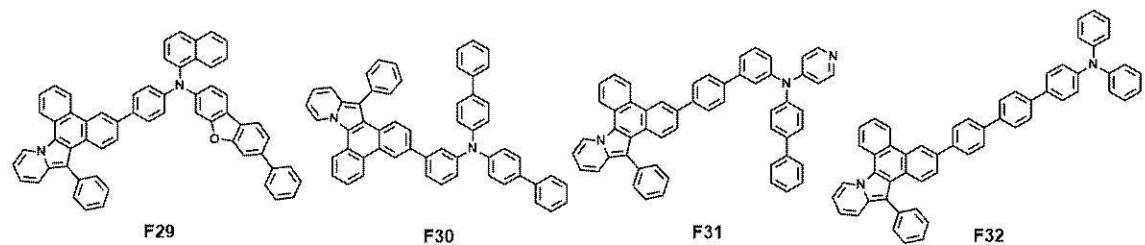
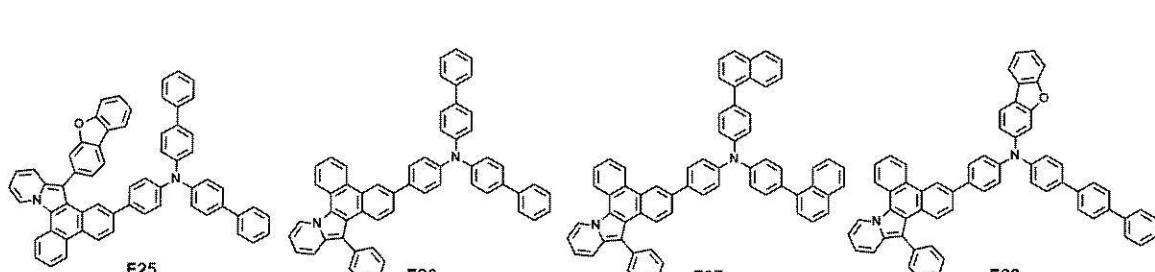
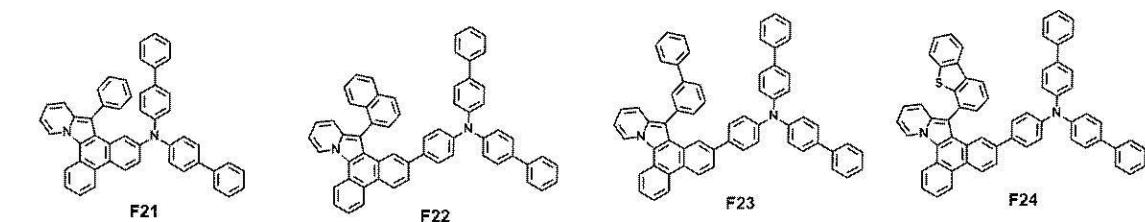
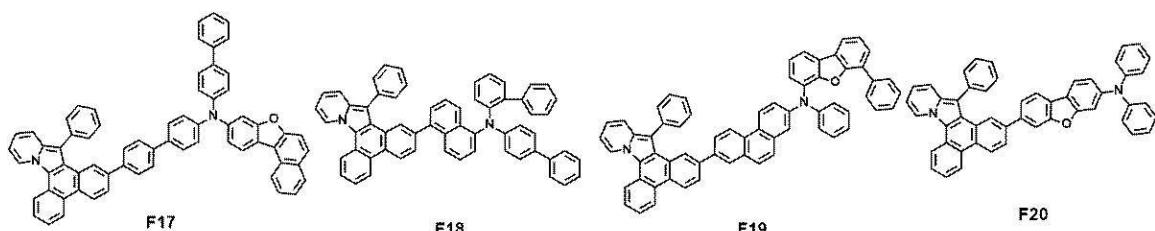
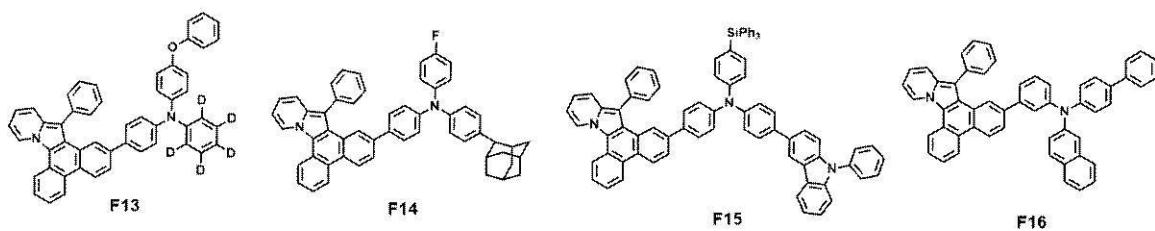
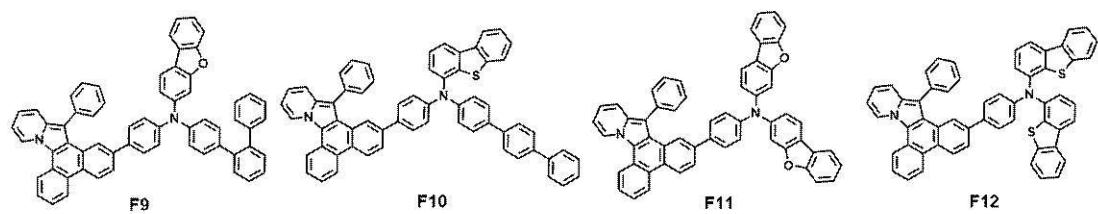
F5

F6

F7

F8

50



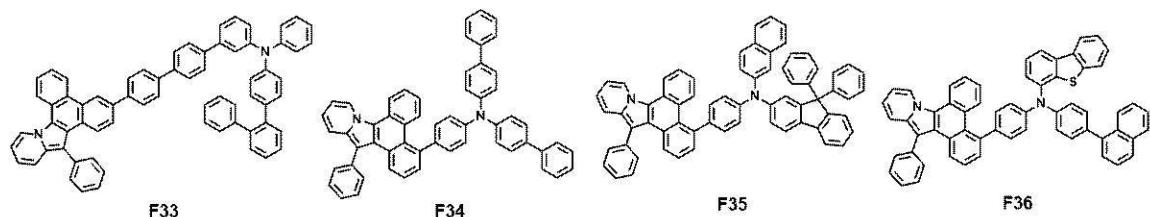
10

20

30

40

50

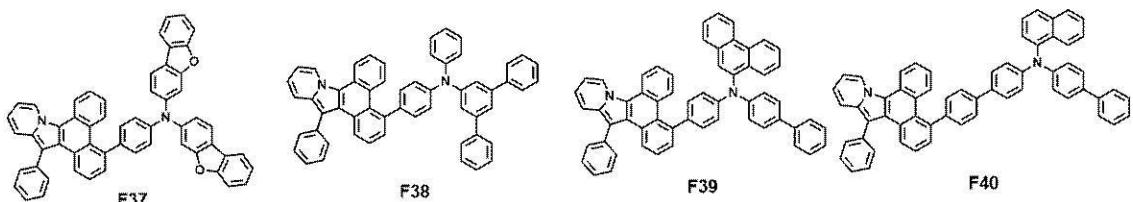


F33

F34

F35

F36



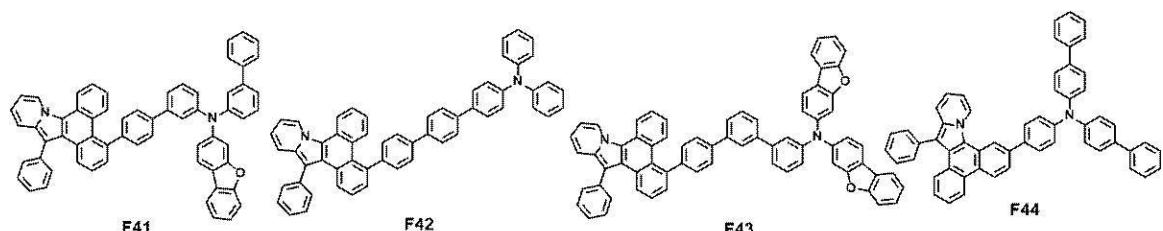
F37

F38

F39

F40

10



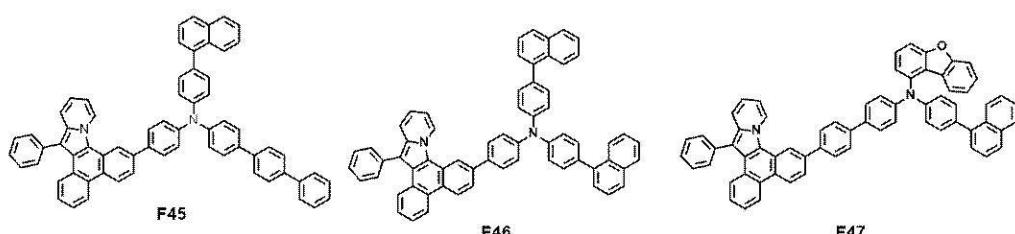
F41

F42

F43

F44

20

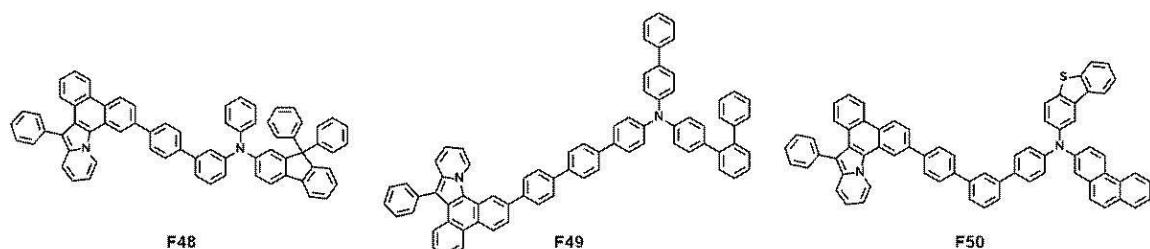


F45

F46

F47

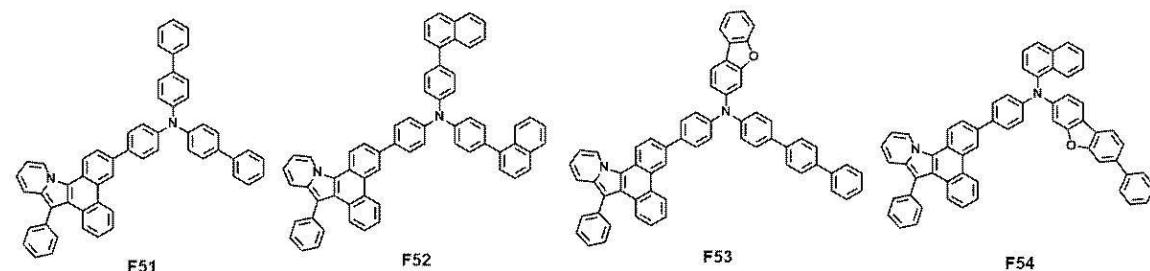
30



F48

F49

F50



F51

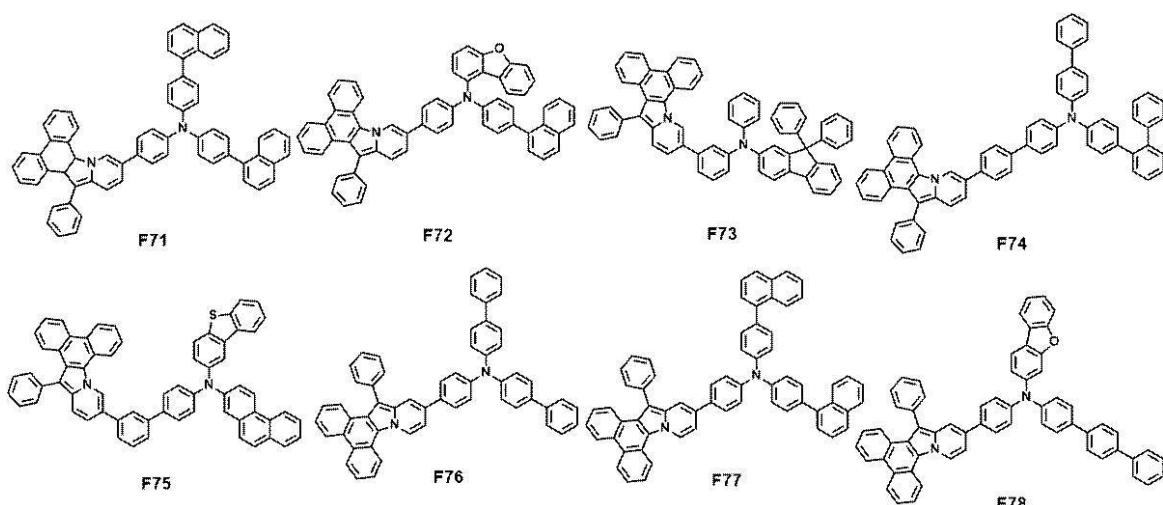
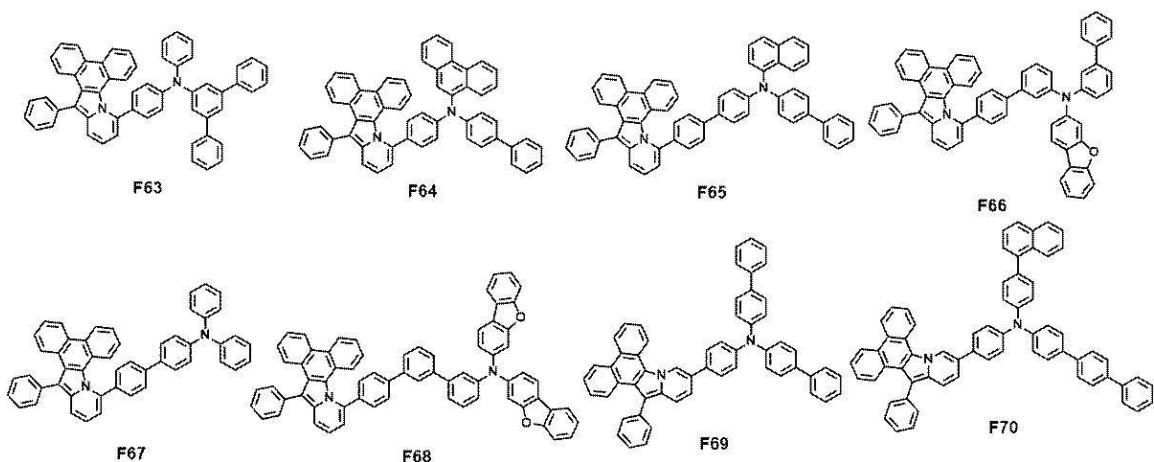
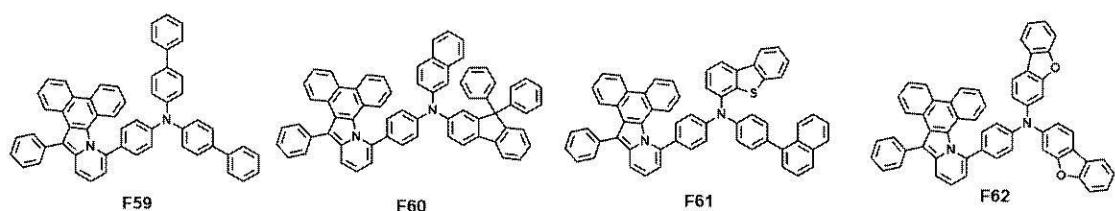
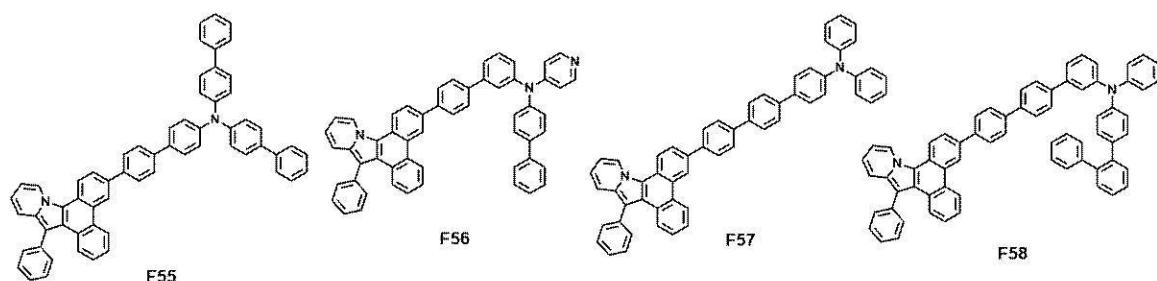
F52

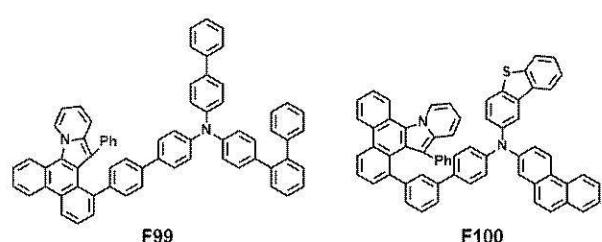
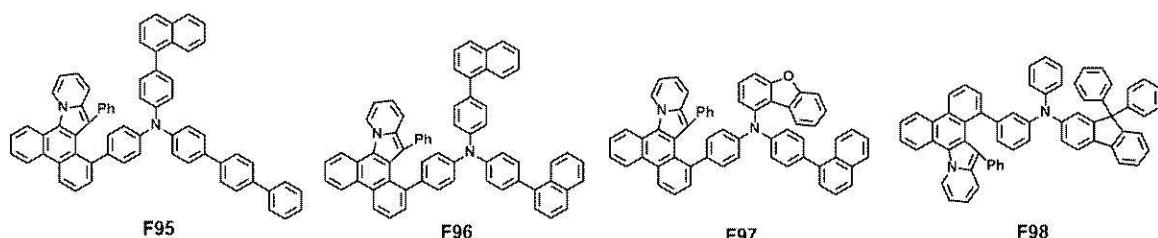
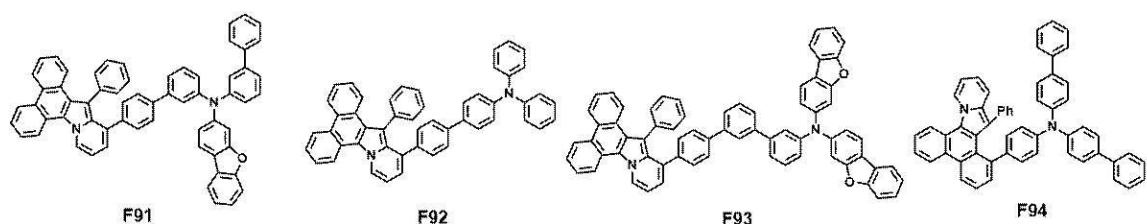
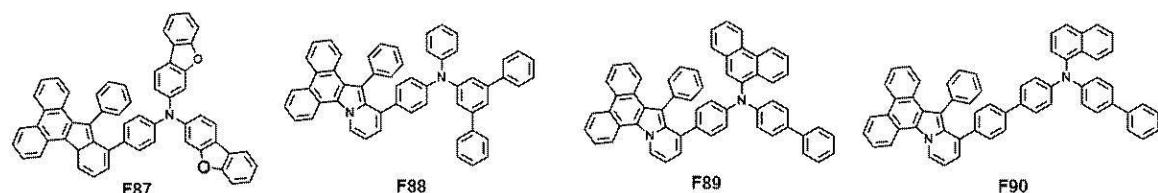
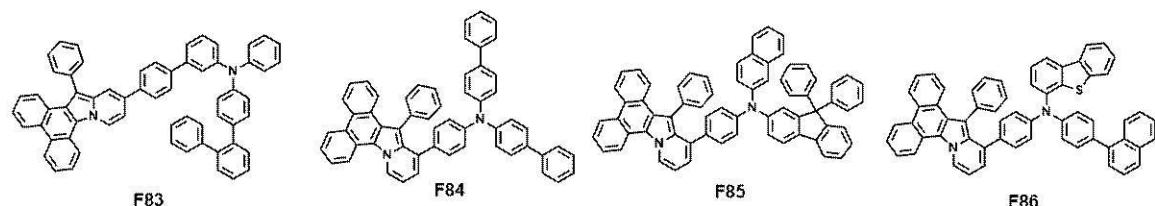
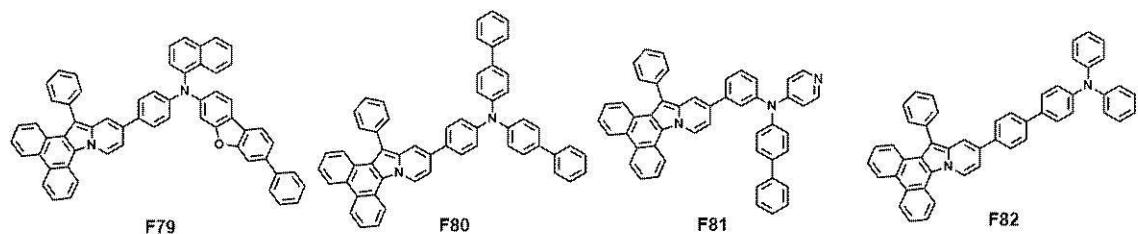
F53

F54

40

50





#### 【 0 1 4 8 】

化合物群1の化合物A1～化合物A97は、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>が互いに結合して化学式3で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。化合物群1の化合物B1～化合物B97は、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が互いに結合して化学式3で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。化合物群1の化合物C1～化合物C97は、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>が互いに結合して化学式3で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。また、化合物群1の化合物D1～化合物D100はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>がそれぞれ互いに結合して化

学式 3 で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。

**【 0 1 4 9 】**

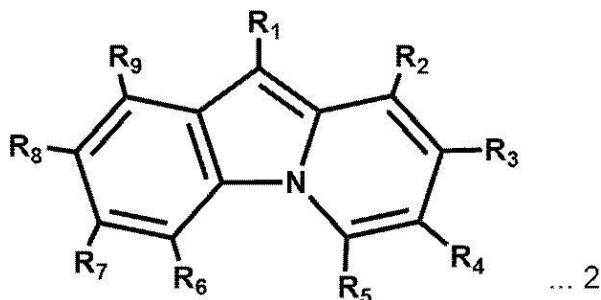
化合物群 2 の化合物 E 1 ~ 化合物 E 1 0 0 は、R<sub>8</sub> と R<sub>9</sub> が互いに結合して化学式 3 で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。化合物群 2 の化合物 F 1 ~ 化合物 F 1 0 0 は、R<sub>6</sub> と R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> と R<sub>9</sub> がそれぞれ互いに結合して化学式 3 で表される六角形の炭化水素環を形成するものに該当する。

**【 0 1 5 0 】**

上述した一実施形態のアミン化合物は、ピリドインドール部分を含む縮合環を含み、良好な熱 / 電荷耐性及び優れた発光効率を示す有機電界発光素子用材料として使用することができる。特に、化学式 2 で表されるピリドインドール部分において、R<sub>8</sub> の位置はアリールアミン部分に置換されず安定した分子構造を表すことができる。また、一実施形態のアミン化合物は、化学式 2 で表されるピリドインドール部分の R<sub>1</sub> の位置は、アリールアミン部分に置換されず有機電界発光素子の材料として使用される場合、有機電界発光素子の効率及び寿命特性を改善することができている。10

**【 0 1 5 1 】**

**【 化 3 7 】**



**【 0 1 5 2 】**

図 1 ~ 図 3 に示された一実施形態の有機電界発光素子 1 0 において、正孔輸送領域 H T R は、化合物群 1 及び化合物群 2 で表れるアミン化合物を 1 種または 2 種以上を含んでもよい。一方、正孔輸送領域 H T R は、化合物群 1 または化合物群 2 のアミン化合物の他に公知の物質をさらに含んでもよい。20

**【 0 1 5 3 】**

一実施形態の有機電界発光素子 1 0 の正孔輸送領域 H T R は、上述した一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。一実施形態のアミン化合物は、正孔輸送領域 H T R が複数の有機層で構成される場合、発光層 E M L に隣接する有機層に含まれてもよい。30

**【 0 1 5 4 】**

例えば、一実施形態のアミン化合物は、正孔輸送領域 H T R の正孔輸送層 H T L に含まれてもよい。また、正孔輸送層 H T L が複数個の有機層を含む場合、一実施形態のアミン化合物は複数個の有機層のうち発光層 E M L に隣接する層に含まれてもよい。

**【 0 1 5 5 】**

具体的に、一実施形態の有機電界発光素子 1 0 の正孔輸送領域 H T R が正孔注入層 H I L と正孔輸送層 H T L を含む場合、一実施形態のアミン化合物は正孔輸送層 H T L に含まれてもよく、一実施形態の有機電界発光素子の正孔輸送領域 H T R が正孔注入層 H I L 、正孔輸送層 H T L 、及び電子阻止層 E B L を含む場合、一実施形態のアミン化合物は電子阻止層 E B L に含まれてもよい。40

**【 0 1 5 6 】**

一実施形態の有機電界発光素子 1 0 の正孔輸送層 H T L が一実施形態のアミン化合物を含む場合、正孔注入層 H I L は公知の正孔注入材料を含んでもよい。例えば、正孔注入層 H I L は、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (T P A P E K) 、4 - イソプロピル - 4' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸塩 (P P B I) 、N , N ' - デフェニル - N , N ' - ビス - [4 - (フェニル - m - トリアリ

10

20

30

40

50

-アミノ) -フェニル] -フェニル -4 , 4' -ジアミン( D N T P D )、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、4 , 4' , 4' ' -トリス(3 -メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン( m - M T D A T A )、N , N' -ジ(1 -ナフチル) -N , N' -ジフェニルベンジジン( N P B )、N , N' -ビス(1 -ナフチル) -N , N' -ジフェニル -4 , 4' -ジアミン( - N P D )、4 , 4' , 4' ' -トリス{N , Nジフェニルアミノ}トリフェニルアミン( T D A T A )、4 , 4' , 4' ' -トリス( N , N -2 -ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン( 2 - T N A T A )、ポリアニリン / ドデシルベンゼンスルホン酸( P A N I / D B S A )、ポリ(3 , 4 -エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(4 -スチレンスルホネート)( P E D O T / P S S )、ポリアニリン / カンファースルホン酸( P A N I / C S A )、ポリアニリン / ポリ(4 -スチレンスルホネート)( P A N I / P S S )、またはH A T - C N ( d i p y r a z i n o [ 2 , 3 - f : 2 ' , 3 ' - h ] q u i n o x a l i n e - 2 , 3 , 6 , 7 , 1 0 , 1 1 - h e x a c a r b o n i t r i l e )などを含んでもよい。しかし、実施形態はこれらに限定されない。

#### 【0157】

一方、一実施形態の有機電界発光素子10の正孔輸送層H T Lは、一実施形態のアミン化合物の他に公知の正孔輸送材料をさらに含んでもよい。例えば、正孔輸送層H T Lは、1 , 1 - ビス[ (ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン( T A P C )、N - フェニルカルバゾール( N - Ph enyl carbazole )、ポリビニルカルバゾール( Polyvinyl carbazole )などのカルバゾール誘導体、フルオレン( flu or ine )系誘導体、T P D( N , N' - bis ( 3 - methylphen yl ) - N , N' - di phenyl - [ 1 , 1 - biphenyl ] - 4 , 4' - dia mine )、T C T A( 4 , 4' , 4' ' - tri s ( N - carbazolyl ) tri p henylamine )などのトリフェニルアミン系誘導体、N P B( N , N' - di ( naphthalene - 1 - y l ) - N , N' - di phenyl - benzidine )、T A P C( 4 , 4' - Cyclohexylidene bis [ N , N - bis ( 4 - methylphenyl ) benzene amine ] )、H M T P D( 4 , 4' - Bis [ N , N' - ( 3 - tolyl ) amino ] - 3 , 3' - dimethylbiphen yl ) , m C P ( 1 , 3 - Bis ( N - carbazolyl ) benzene )などをさらに含んでもよい。しかし、実施形態はこれらに限定されない。

#### 【0158】

上述したように、一実施形態の有機電界発光素子10において、正孔輸送領域H T Rは正孔注入層H I L及び正孔輸送層H T Lの他に、正孔バッファ層及び電子阻止層E B Lのうち少なくとも1つをさらに含んでもよい。正孔バッファ層は、発光層E M Lから放出される光の波長に応じた共振距離を補償して光放出効率を増加させることができる。正孔バッファ層に含まれる物質としては、正孔輸送領域H T Rに含まれてもよい物質が使用されてもよい。

#### 【0159】

一方、正孔輸送領域H T Rが正孔輸送層H T Lと発光層E M Lの間に配置された電子阻止層E B Lをさらに含む場合、電子阻止層E B Lは、電子輸送領域E T Rから正孔輸送領域H T Rへの電子注入を防止する役割をすることができる。

#### 【0160】

一実施形態の有機電界発光素子10において、正孔輸送領域H T Rが電子阻止層E B Lを含む場合、電子阻止層E B Lは一実施形態のアミン化合物を含んでもよい。また、電子阻止層E B Lは一実施形態のアミン化合物の他に当技術分野で知られている一般的な材料をさらに含んでもよい。電子阻止層E B Lは、例えば、N - フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール系誘導体、フルオレン( flu or ine )系誘導体、T P D( N , N' - bis ( 3 - methylphenyl ) - N , N' - di phenyl - [ 1 , 1 - biphenyl ] - 4 , 4' - dia mine )、T C T A( 4 , 4' , 4' ' - tri s ( N - carbazolyl ) tri p henylamine )などのトリフェニルアミン系誘導体、N P D( N , N' - di ( naphthalene - 1 -

10

20

30

40

50

y 1 ) - N , N ' - d i p l i e n y l - b e n z i d i n e ) 、 T A P C ( 4 , 4 ' - C y c l o h e x y l i d e n e b i s [ N , N - b i s ( 4 - m e t h y l p h e n y l ) b e n z e n a m i n e ] ) 、 H M T P D ( 4 , 4 ' - B i s [ N , N ' - ( 3 - t o l y l ) a m i n o ] - 3 , 3 ' - d i m e t h y l b i p h e n y l ) または m C P など を含んでもよい。

#### 【 0 1 6 1 】

即ち、一実施形態の有機電界発光素子 1 0において正孔輸送領域 H T R が単層である場合、正孔輸送領域 H T R は上述した一実施形態のアミン化合物を含むものであってもよい。このとき、正孔輸送領域 H T R は、公知の正孔注入材料または公知の正孔輸送材料をさらに含んでもよい。

10

#### 【 0 1 6 2 】

また、一実施形態の有機電界発光素子 1 0において正孔輸送領域 H T R が複数の層を含む場合、正孔輸送領域 H T R に含まれる複数の層のうち少なくとも 1 層は、上述した一実施形態のアミン化合物を含むものであってもよい。例えば、正孔輸送領域 H T R に含まれる複数の層のうち発光層 E M L に隣接する層に上述した一実施形態のアミン化合物を含むものであってもよい。一方、複数の層のうち一実施形態のアミン化合物を含まない層は、公知の正孔注入材料または公知の正孔輸送材料を含んでもよい。また、一実施形態のアミン化合物を含む層でも公知の正孔注入材料または公知の正孔輸送材料をさらに含んでもよい。

#### 【 0 1 6 3 】

正孔輸送領域 H T R の厚さは、約 1 0 n m ~ 約 1 0 0 0 n m 、例えば、約 1 0 n m ~ 約 5 0 0 n m であってもよい。正孔注入層 H I L の厚さは、例えば、約 3 n m ~ 約 1 0 0 n m であり、正孔輸送層 H T L の厚さは、約 3 n m ~ 約 1 0 0 n m であってもよい。例えば、電子阻止層 E B L の厚さは、約 1 n m ~ 約 1 0 0 n m であってもよい。正孔輸送領域 H T R 、正孔注入層 H I L 、正孔輸送層 H T L 、及び電子阻止層 E B L の厚さが上述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧上昇なしに満足する程度の正孔輸送特性を得ることができる。

20

#### 【 0 1 6 4 】

正孔輸送領域 H T R は、上述した物質のほかに、導電性向上のために電荷生成物質をさらに含んでもよい。電荷生成物質は、正孔輸送領域 H T R 内に均一にまたは不均一に分散されていてもよい。電荷生成物質は、例えば、p - ドーパント ( d o p a n t ) であってもよい。p - ドーパントは、キノン ( quinone ) 誘導体、金属酸化物及びシアノ ( cyano ) 基含有化合物のうち 1 つであってもよいが、これに限定されるものではない。例えば、p - ドーパントの非制限的な例としては、T C N Q ( T e t r a c y a n o q u i n o d i m e t h a n e ) 及び F 4 - T C N Q ( 2 , 3 , 5 , 6 - t e t r a f l u o r o - 7 , 7 , 8 , 8 - t e t r a c y a n o q u i n o d i m e t h a n e ) などのキノン誘導体、タンゲステン酸化物及びモリブデン酸化物などのような金属酸化物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

#### 【 0 1 6 5 】

発光層 E M L は、正孔輸送領域 H T R 上に提供される。発光層 E M L の厚さは、例えば、約 1 0 n m ~ 約 3 0 n m であってもよい。発光層 E M L は、单一物質からなる単層、複数の異なる物質からなる単層または複数の異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

40

#### 【 0 1 6 6 】

発光層 E M L は赤色光、緑色光、青色光、白色光、黄色光、シアン光のうち何れか 1 つを発光するものであってもよい。発光層 E M L は、蛍光発光物質または燐光発光物質を含んでもよい。

#### 【 0 1 6 7 】

一実施形態の有機電界発光素子 1 0において、発光層 E M L は、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、フルオランテン誘導体、クリセン誘導体、ジヒドロベンズアントラセン誘

50

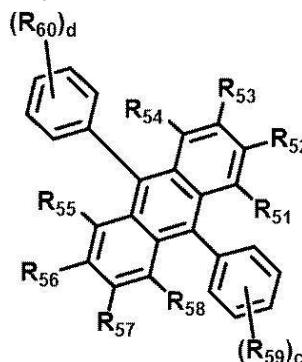
導体、またはトリフェニレン誘導体を含むものであってもよい。具体的には、発光層 EML は、アントラセン誘導体またはピレン誘導体を含むものであってもよい。

【0168】

発光層 EML は、下記化学式 4 で表されるアントラセン誘導体を含むものであってよい。

【0169】

【化38】



10

【0170】

化学式 4において、 $R_{51} \sim R_{60}$  は、それぞれ独立して水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であるか、隣接する基と結合して環を形成するものであってもよい。一方、 $R_{51} \sim R_{60}$  は、隣接する基と互いに結合して飽和炭化水素環または不飽和炭化水素環を形成してもよい。

20

【0171】

化学式 4において、c 及び d は、それぞれ独立して 0 以上 5 以下の整数であってよい。

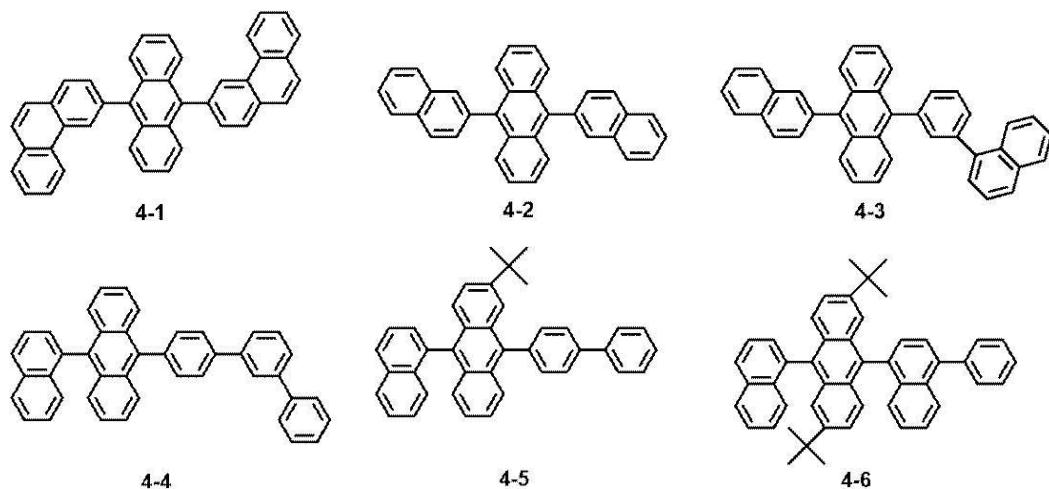
【0172】

化学式 4 は、下記化合物 4-1 ~ 化合物 4-6 のうち何れか 1 つで表されるものであってよい。

【0173】

30

【化39】



40

【0174】

図 1 ~ 図 3 に示された一実施形態の有機電界発光素子 10 において、発光層 EML はホスト及びドーパントを含んでもよく、発光層 EML は上述した化学式 4 で表される化合物をホスト材料としてを含んでもよい。

50

## 【0175】

発光層EMLは、ホスト物質として当技術分野で知られている一般的な材料をさらに含んでもよい。例えば、発光層EMLは、ホスト物質としてDPEPO(Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)、CBP(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl)、mCP(1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene)、PPF(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]furan)、TCTA(4,4',4'''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine)及びTPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)のうち少なくとも1つを含んでもよい。但し、これにより限定されるものではなく、例えば、Alq<sub>3</sub>(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)、CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl)、PVK(poly(n-vinyl carbazole)、ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene)、TCTA(4,4',4'''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine)、TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)、TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene)、DSA(distyrylarylene)、CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl)、MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene)、DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)、CP1(Hexaphenylcyclotriphosphazene)、UGH2(1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene)、DPSiO<sub>3</sub>(Hexaphenylcyclotetrasiloxane)、DPSiO<sub>4</sub>(Octaphenylcyclotetrasiloxane)、PPF(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran)などをホスト材料として使用することができる。

## 【0176】

一実施形態において、発光層EMLは公知のドーパント材料としてスチリル誘導体(例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazolyl)vinyl]benzene(BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-(di-p-tolylamino)styryl stilbene(DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi)、ペリレン及びその誘導体(例えば、2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP))、ビレン及びその誘導体(例えば、1,1-dipyrrene、1,4-dipyrrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene)などの2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP))などを含んでもよい。

## 【0177】

発光層EMLが赤色光を発光するとき、発光層EMLは、例えば、PBD:Eu(DBM)<sub>3</sub>(Phen)(tris(dibenzoylmethanato)phenanthroline europium)またはペリレン(Perylene)を含む蛍光物質をさらに含んでもよい。発光層EMLが赤色を発光するとき、発光層EMLに含まれるドーパントは、例えば、PIQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetone iridium)、PQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetone iridium)、PQIr(tris(1-phenylisoquinoline)

) iridium) 及び PtOEP (octaethylporphyrin platinum) のような金属錯化合物 (metal complex) または有機金属錯体 (organometallic complex)、ルブレン (rubrene) 及びその誘導体、及び 4 - ジシアノメチレン - 2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - 6 - メチル - 4 H - ピラン (DCM) 及びその誘導体から選択することができる。

#### 【0178】

発光層 EML が緑色光を発光するとき、発光層 EML は、例えば、Alq3 (tris (8-hydroxyquinolino) aluminum) を含む蛍光物質をさらに含んでもよい。発光層 EML が緑色を発光するとき、発光層 EML に含まれるドーパントは、例えば、Ir (ppy)3 (fac-tris (2-phenylpyridine) iridium) のような金属錯化合物または有機金属錯体及びクマリン (coumarin) 及びその誘導体から選択することができる。10

#### 【0179】

発光層 EML が青色光を発光するとき、発光層 EML は、例えば、スピロ - DPVBi (spiro-DPVBi)、スピロ - 6P (spiro-6P)、DSB (distyrylbenzene)、DSA (distyrylarylene)、PFO (polyfluorene) 系高分子及び PPV (poly(p-phenylene vinylene) 系高分子からなる群から選択された何れか 1 つを含む蛍光物質をさらに含んでもよい。発光層 EML が青色を発光するとき、発光層 EML に含まれるドーパントは、例えば、(4,6-F2ppy)2Irpic のような金属錯化合物または有機金属錯体、ペリレン (perlene) 及びその誘導体から選択することができる。20

#### 【0180】

一方、一実施形態の有機電界発光素子 10 の発光層 EML は、青色光または緑色光を放出するものであってもよい。発光層 EML は 450 nm 以上 480 nm 以下の波長領域の青色光を放出するか、490 nm 以上 560 nm 以下の波長領域の緑色光を放出するものであってもよい。

#### 【0181】

一実施形態の有機電界発光素子 10 において、電子輸送領域 ETR は発光層 EML 上に提供される。電子輸送領域 ETR は、正孔阻止層 HBL、電子輸送層 ETL 及び電子注入層 EIL のうち少なくとも 1 つを含んでもよいが、これに限定されるものではない。30

#### 【0182】

電子輸送領域 ETR は、単一物質からなる単層、複数の異なる物質からなる単層または複数の異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

#### 【0183】

例えば、電子輸送領域 ETR は、電子注入層 EIL または電子輸送層 ETL の単層の構造を有してもよい、電子注入物質と電子輸送物質からなる単層の構造を有してもよい。また、電子輸送領域 ETR は、複数の異なる物質からなる単層の構造を有するか、発光層 EML から順に積層された電子輸送層 ETL / 電子注入層 EIL、正孔阻止層 HBL / 電子輸送層 ETL / 電子注入層 EIL の構造を有してもよいが、これに限定されるものではない。電子輸送領域 ETR の厚さは、例えば、約 10 nm ~ 約 150 nm であってもよい。40

#### 【0184】

電子輸送領域 ETR は、真空蒸着法、スピニコーティング法、キャスト法、LB 法、インクジェットプリント法、レーザープリント法、レーザー熱転写法などの様々な方法を利用して形成してもよい。

#### 【0185】

電子輸送領域 ETR が電子輸送層 ETL を含む場合、例えば、電子輸送領域 ETR は、Alq3 (Tris (8-hydroxyquinolato) aluminum)、1,3,5-tri [(3-pyridyl)-phen-3-yl] benzene、2,4,6-tris (3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine、2-(4-(N-phenylbenzimid

10

20

30

40

50

dazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthalanthracene、TPBi(1,3,5-tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene)、BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)、TAZ(3-(4-Biphenyl-1)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole)、NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole)、tBu-PBD(2-(4-Biphenyl-1)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)、BALq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olate)aluminum)、Be bq2(beryllium bis(benzquinolin-10-olate))、ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene)、及びこれらの混合物を含んでもよいが、実施形態はこれに限定されるものではない。

#### 【0186】

電子輸送領域ETRが電子輸送層ETLを含む場合、電子輸送層ETLの厚さは、約10nm～約100nm、例えば、約15nm～約50nmであってもよい。電子輸送層ETLの厚さが上述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧上昇なしに満足する程度の電子輸送特性を得ることができる。

#### 【0187】

電子輸送領域ETRが電子注入層EILを含む場合、電子輸送領域ETRは、例えば、LiF、LiQ(8-hydroxyquinolinolinate-lithium)、Li<sub>2</sub>O、BaO、NaCl、CsF、Ybのようなランタノイド金属、またはRbCl、RbI、KIのようなハロゲン化金属などを使用してもよいが、実施形態はこれに限定されない。また、電子注入層EILは電子輸送物質と絶縁性の有機金属塩(organic metal salt)が混合された物質からなってもよい。有機金属塩は、エネルギー-バンドギャップ(energy band gap)が約4eV以上の物質であってもよい。具体的には、例えば、有機金属塩は、金属アセテート(metal acetate)、金属ベンゾエート(metal benzoate)、金属アセトアセテート(metal acetoacetate)、金属アセチルアセトネート(metal acetylacetone)または金属ステアレート(stearate)を含んでもよい。

#### 【0188】

電子輸送領域ETRが電子注入層EILを含む場合、電子注入層EILの厚さは、約0.1nm～約10nm、約0.3nm～約9nmであってもよい。電子注入層EILの厚さが上述したような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧上昇なしに満足する程度の電子注入特性を得ることができる。

#### 【0189】

電子輸送領域ETRは、上述したように正孔阻止層HBLを含んでもよい。正孔阻止層HBLは、例えば、BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)及びBphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)のうち少なくとも1つを含んでもよいが、これに限定されない。

#### 【0190】

第2電極EL2は、電子輸送領域ETR上に提供される。第2電極EL2は導電性を有する。第2電極EL2は金属合金または導電性化合物で形成されることができる。第2電極EL2はカソード(cathode)であってもよい。第2電極EL2は透過型電極、半透過型電極または反射型電極であってもよい。第2電極EL2が透過型電極である場合、第2電極EL2は、透明金属酸化物、例えば、ITO、IZO、ZnO、ITZOなどからなってもよい。

10

20

30

30

40

50

**【0191】**

第2電極E L 2が半透過型電極または反射型電極である場合、第2電極E L 2はA g、M g、C u、A l、P t、P d、A u、N i、N d、I r、C r、L i、C a、L i F / C a、L i F / A l、M o、T i、またはこれらの化合物や混合物（例えば、A gとM gの混合物）を含んでもよい。または例示された物質で形成された反射膜や半透過膜及びI T O、I Z O、Z n O、I T Z Oなどで形成された透明導電膜を含む複数の層の構造であってもよい。

**【0192】**

図示していないが、第2電極E L 2は補助電極と接続されてもよい。第2電極E L 2が補助電極と接続されると、第2電極E L 2の抵抗を減少させることができる。

10

**【0193】**

有機電界発光素子1 0において、第1電極E L 1と第2電極E L 2にそれぞれ電圧が印加されることによって、第1電極E L 1から注入された正孔（h o l e）は正孔輸送領域H T Rを経て発光層E M Lに移動し、第2電極E L 2から注入された電子が電子輸送領域E T Rを経て発光層E M Lに移動する。電子と正孔が発光層E M Lにおいて再結合してエキシトンを生成し、励起子が励起状態から基底状態に落ちながら発光するようになる。

**【0194】**

有機電界発光素子1 0が前面発光型である場合、第1電極E L 1は反射型電極であり、第2電極E L 2は透過型電極または半透過型電極であってもよい。有機電界発光素子1 0が背面発光型である場合、第1電極E L 1は透過型電極または半透過型電極であり、第2電極E L 2は反射型電極であってもよい。

20

**【0195】**

上述した一実施形態のアミン化合物は、一実施形態の有機電界発光素子1 0用材料として含まれてもよい。本発明の一実施形態による有機電界発光素子1 0は、上述したアミン化合物を第1電極E L 1及び第2電極E L 2の間に配置された少なくとも1つの有機層または第2電極E L 2上に配置されたキャップ層（図示せず）に含んでもよい。

**【0196】**

具体的には、本発明の一実施形態による有機電界発光素子1 0は、上述したアミン化合物を第1電極E L 1及び第2電極E L 2の間に配置された少なくとも1つの有機層に含んで優れた発光効率と高い信頼性を示すことができる。特に、一実施形態による有機電界発光素子1 0は、上述したアミン化合物を正孔輸送領域H T Rに含んで高い発光効率と改善された寿命特性を示すことができる。

30

**【0197】**

具体的には、一実施形態の有機電界発光素子は、一実施形態のアミン化合物を正孔輸送領域の複数の有機層のうち発光層に隣接する有機層に含んで正孔輸送領域が高い正孔輸送能力を保持しながら電子の移動を抑制して改善された発光効率を示すことができる。

**【0198】**

特に、一実施形態は、ピリドインドール部分とアリールアミン部分をともに含むアミン化合物は、ピリドインドール部分とアリールアミン部分をともに含むアミン化合物を正孔輸送領域に含むことにより、アミン化合物は良好な信頼性を有することができ、これにより、一実施形態の有機電界発光素子は、良好な寿命特性を示すことができる。また、ピリドインドール部分に含まれた窒素原子がアミン化合物分子全体の正孔輸送能力をさらに向上させ、有機電界発光素子の発光層内における正孔と電子の再結合の確率を増加させることにより、一実施形態のアミン化合物が改善された発光効率を示すようにすることができる。

40

**【実施例】****【0199】**

以下では、実施例及び比較例を参照し、本発明の一実施例によるアミン化合物及び一実施例のアミン化合物を含む有機電界発光素子について具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の理解を助けるための一例示であり、本発明の範囲はこれらに限定さ

50

れない。

### 【0200】

#### [実施例]

##### 1. アミン化合物の合成

まず、本実施例によるアミン化合物の合成方法について、化合物群1の化合物A1、化合物A28、化合物A57、化合物B36、化合物B46、化合物C47、化合物C87、化合物D47、化合物D60、化合物D74、化合物E6、化合物E25、化合物E55、化合物E73、化合物E89、化合物F21、化合物F63、及び化合物F82の合成方法を例示し具体的に説明する。なお、以下に説明するアミン化合物の合成法は一実施例であり、本発明の実施例によるアミン化合物の合成法は下記の実施例に限定されない。

10

### 【0201】

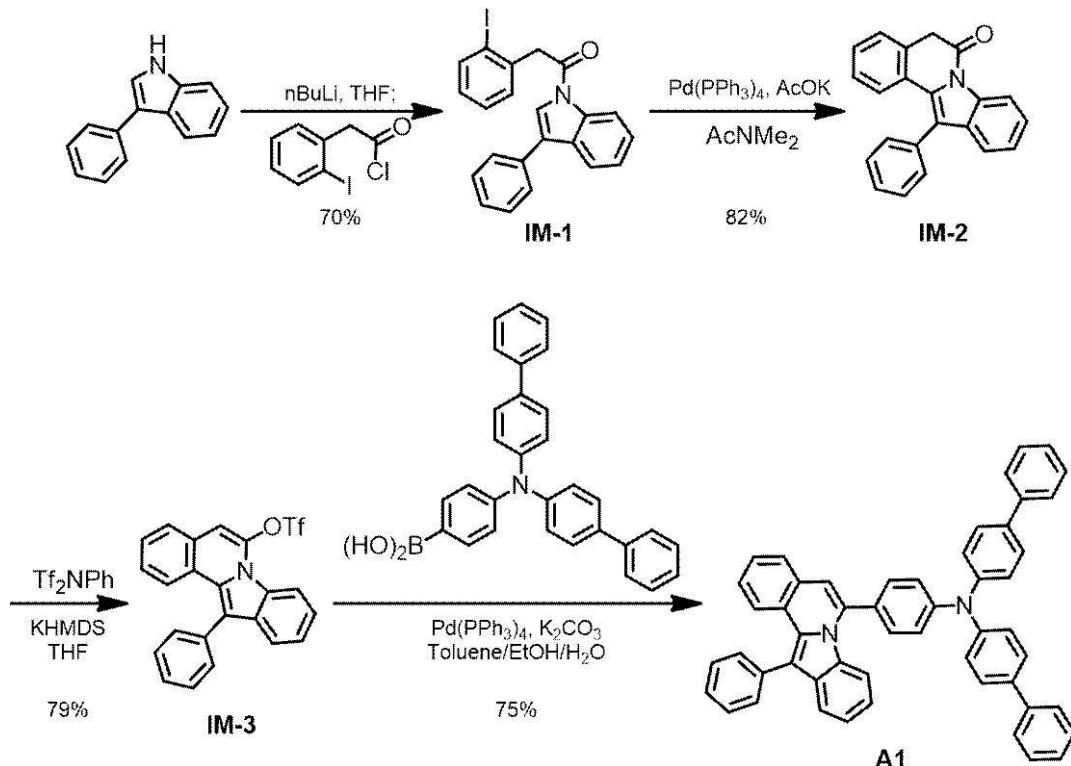
#### (化合物A1の合成)

一実施例によるアミン化合物A1は、例えば、下記反応式1により合成されることができる。

### 【0202】

#### [反応式1]

#### 【化40】



### 【0203】

#### <中間体IM-1の合成>

アルゴン(Ar)雰囲気下、1000mLの三口フラスコに3-phenyl-1H-indole 20.00g(103.5mmol)及びTHF 345mL(0.3M)を加えて、-78°の温度で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液72mL(1.1equiv)を滴下した。同じ温度条件で1時間攪拌した後、2-(2-iodophenyl)acetyl chloride 31.94g(1.1equiv、113.8mmol)のTHF溶液(28.5mL、1mol/L)を滴下して、同じ温度で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却した後、トルエンで抽出した。その後、水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシ

40

50

リカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-1（31.68g、収率70%）を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=437が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-1であることを確認した。

#### 【0204】

##### <中間体IM-2の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-1 25.00g (57.2mmol)、酢酸カリウム 8.42g (1.5equiv, 85.8mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.30g (0.05eq, 2.9mmol) 及びN,N-dimethylamide 228mL (0.25M) を順に加えて80℃で加熱攪拌した。原料の消失を確認した後、常温まで空冷し、反応溶液に水を加えてトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-2 (14.50g、収率82%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=309が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-2であることを確認した。  
10

#### 【0205】

##### <中間体IM-3の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-2 10.00g (32.3mmol) 及びTHF 108mL (0.3M) を加えて、-78℃で攪拌しながら、1.0mol/LのKHMDS/THF溶液35.6mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、N,N'-bis(trimethylsilyl)aniline 13.86g (1.2equiv, 38.8mmol) のTHF溶液 (10.0mL, 1mol/L) を滴下して、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。次に、10%NaOH水溶液を加えた後、反応溶液をAcOEtで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物である中間体IM-3 (11.27g、収率79%) はそのまま次の反応に用いた。FAB-MS測定で、質量数m/z=441が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-3であることを確認した。  
20  
30

#### 【0206】

##### <化合物A1の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-3 10.00g (22.7mmol)、4-(4-(1,1'-biphenyl)-4-yl)aminophenyl boronic acid 11.00g (1.1equiv, 24.9mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 9.39g (3.0equiv, 68.0mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.31g (0.05eq, 1.1mmol) 及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液159mLを順に加えて、80℃で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物A1 (11.70g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=688が分子イオンピークと観測されたことにより化合物A1であることを確認した。  
40

#### 【0207】

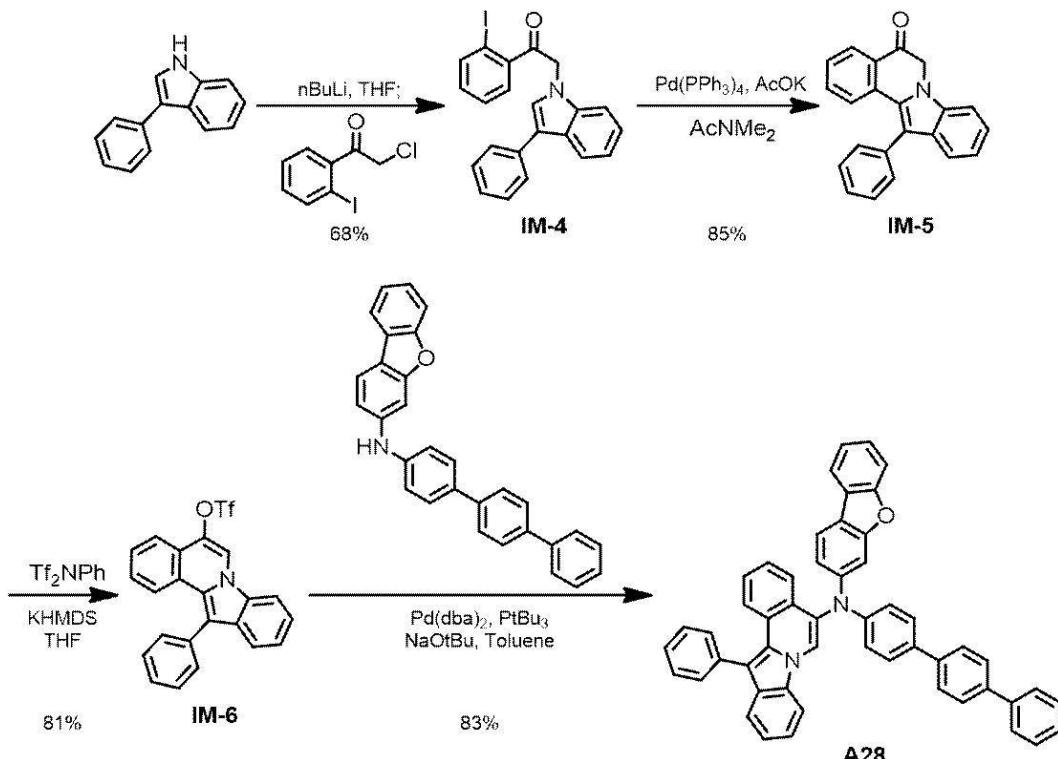
##### (化合物A28の合成)

一実施例によるアミン化合物A28は、例えば、下記反応式2により合成されることがある。

#### 【0208】

##### [反応式2]

## 【化41】



## 【0209】

## &lt;中間体IM-4の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000mLの三口フラスコに3-phenyl-1H-indole 20.00g (103.5mmol) 及びTHF 345mL (0.3M) を加えて -78℃で攪拌しながら1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液72mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、2-chloro-1-(2-iodophenyl)ethanone 31.94g (1.1equiv, 113.8mmol) のTHF溶液(28.5mL, 1mol/L)を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに2時間攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却し、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-4 (30.77g、収率68%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 437が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-4であることを確認した。

## 【0210】

## &lt;中間体IM-5の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-4 25.00g (57.2mmol)、酢酸カリウム 8.42g (1.5equiv, 85.8mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.30g (0.05eq, 2.9mmol) 及びN,N-dimethylamide 228mL (0.25M) を順に加えて80℃で加熱攪拌した。原料の消失を確認した後、常温まで空冷し、反応溶液に水を加えてトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-5 (15.03g、収率85%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 309が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-5であることを確認した。

## 【0211】

10

20

30

40

50

## &lt;中間体IM-6の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-5 10.00g(32.3mmol)とTHF 108mL(0.3M)を加えて-78で攪拌しながら、1.0mol/LのKHMDS/THF溶液35.6mL(1.1equiv)を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、N,N'-bis(trifluoromethylsulfonyl)aniline 13.86g(1.2equiv, 38.8mmol)のTHF溶液(10.0mL, 1mol/L)を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。10%NaOH水溶液を加えた後、反応溶液をAcOEtで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物IM-6(11.56g、収率81%)はそのまま次の反応に用いた。FAB-MS測定で、質量数m/z=441が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-6であることを確認した。

## 【0212】

## &lt;化合物A28の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、200mLの三口フラスコに中間体IM-6 10.00g(18.5mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 0.39g(0.03equiv, 0.7mmol)、NaOtBu 4.35g(2.0equiv, 45.3mmol)、トルエン 113mL、N-[1,1':4',1'''-terphenyl]-4-yl]dibenzofuran-3-amine 10.25g(1.1equiv, 24.9mmol)及びtBu<sub>3</sub>P 0.46g(0.1equiv, 2.3mmol)を順に加えて、加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄しMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、白色固体の化合物A28(13.22g、収率83%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=702が分子イオンピークと観測されたことにより化合物A28であることを確認した。

## 【0213】

## (化合物A57の合成)

一実施例によるアミン化合物A57は、例えば、下記反応式3により合成されることがある。

## 【0214】

## [反応式3]

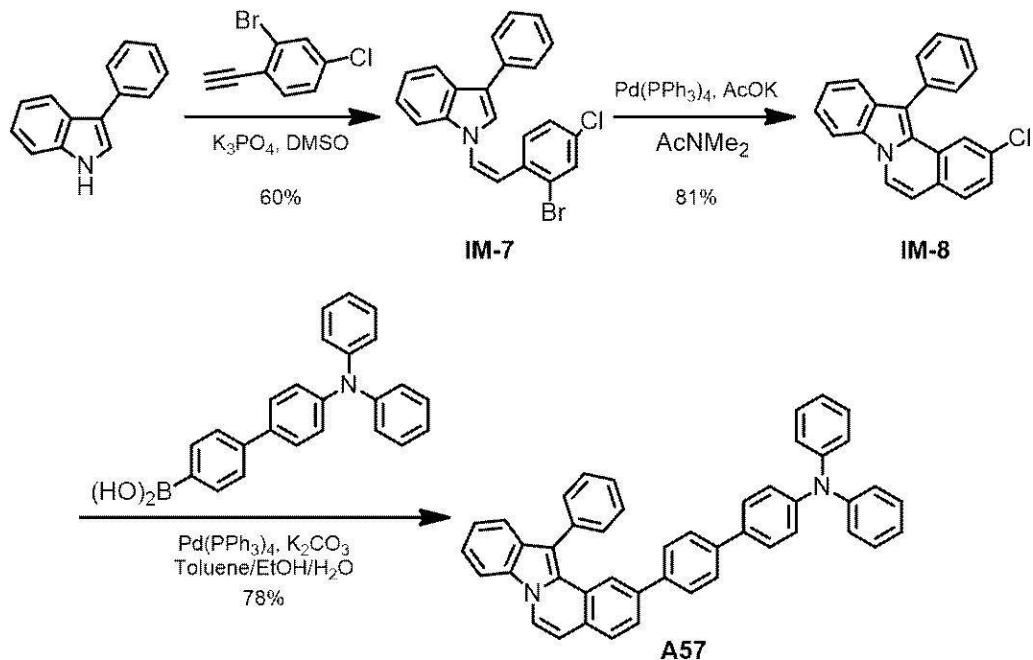
10

30

40

50

## 【化42】



## 【0215】

20

## &lt;中間体IM-7の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに3-phenyl-1H-indole 15.00g (77.6mmol)、1-bromo-4-chloro-2-ethylbenzene 25.09g (1.5equiv、116.4mmol)、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 32.97g (2.0eq、155.2mmol) 及びDMSO 215mL (0.2M) を順に加えて120℃で加熱攪拌した。原料の消失を確認した後、常温まで空冷し、反応溶液に水を加えてトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-7 (19.03g、収率60%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 408が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-7であることを確認した。

30

## 【0216】

## &lt;中間体IM-8の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-7 15.00g (36.7mmol)、酢酸カリウム 5.40g (1.5equiv、55.0mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.12g (0.05eq、1.8mmol) 及びN,N-dimethylaminide 146mL (0.25M) を順に加えて80℃で加熱攪拌した。原料の消失を確認した後、常温まで空冷し、反応溶液に水を加えてトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-8 (9.74g、収率81%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 327が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-8であることを確認した。

40

## 【0217】

## &lt;化合物A57の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-8 8.00g (24.4mmol)、[4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl]-4-ylboronic acid 9.80g (1.1equiv、26.8mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.12g (3.0equiv、73.2mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.12g (0.05eq、1.8mmol)、(HO)<sub>2</sub>B-Ph 14.6mL (0.25M) を順に加えて80℃で加熱攪拌した。原料の消失を確認した後、常温まで空冷し、反応溶液に水を加えてトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、化合物A57 (10.00g、収率74%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 450が分子イオンピークとして観測されたことにより化合物A57であることを確認した。

50

$h_3$ ) 4 1.41 g (0.05 eq、1.2 mmol) 及びトルエン / エタノール (EtOH) / 水 (4/2/1) の混合溶液 170 mL を順に加えて 80 度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物 A57 (11.66 g、収率 78%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 612 が分子イオンピークと観測されたことにより化合物 A57 であることを確認した。

## 【0218】

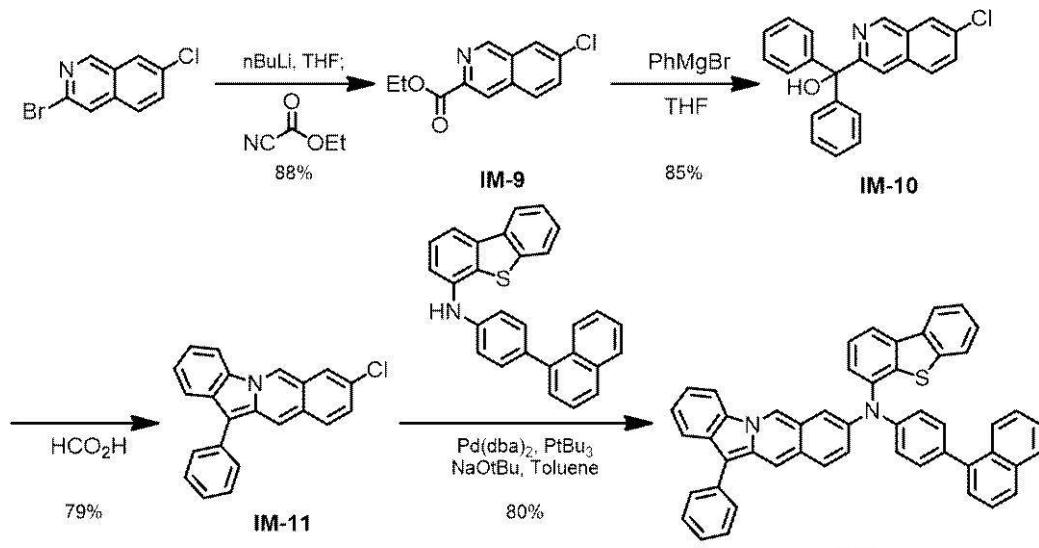
## (化合物 B36 の合成)

一実施例によるアミン化合物 B36 は、例えば、下記反応式 4 により合成されることがある。

## 【0219】

## [反応式 4]

## 【化43】



## 【0220】

## &lt; 中間体 IM-9 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに 3-bromo-7-chloroisooquinoline 20.00 g (82.5 mmol) 及び THF 275 mL (0.3 M) を加えて -78 度で攪拌しながら、1.6 mol/L の nBuLi / n-ヘキサン溶液 56.7 mL (1.1 equiv) を滴下した。同じ温度下で 1 時間攪拌した後、ethyl cyanoformate 8.99 g (1.1 equiv、90.7 mmol) の THF 溶液 (23 mL、1 mol/L) を滴下し、同じ温度下で 30 分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却し、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体 IM-9 (17.10 g、収率 88%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 235 が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM-9 であることを確認した。

## 【0221】

## &lt; 中間体 IM-10 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM-10 15.00 g (63.6 mmol) 及び THF 213 mL (0.3 M) を加えて -78 度で攪拌しながら

10

20

30

40

50

、1.0 mol/L の PhMgBr / THF 溶液 159 mL (2.5 equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却してトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-10 (18.71 g、収率85%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 345が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-10であることを確認した。

## 【0222】

10

## &lt; 中間体IM-11の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに中間体IM-10 15.00 g (4.34 mmol) 及びギ酸 145 mL (0.3 M) を加えて120°で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却し、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-11 (11.23 g、収率79%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 327が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-11であることを確認した。

20

## 【0223】

## &lt; 化合物B36の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、200 mL の三口フラスコに中間体IM-11 5.00 g (15.3 mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 0.26 g (0.03 equiv、0.5 mmol)、NaOtBu 2.93 g (2.0 equiv、30.5 mmol)、トルエン 76 mL、N-[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]dibenzothiophen-4-amine 6.74 g (1.1 equiv、16.8 mmol) と tBu<sub>3</sub>P 0.31 g (0.1 equiv、1.5 mmol) を順に加えて加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物B36 (8.45 g、収率80%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 692が分子イオンピークと観測されたことにより化合物B36であることを確認した。

30

## 【0224】

## (化合物B46の合成)

一実施例によるアミン化合物B46は、例えば、下記反応式5により合成されることがある。

## 【0225】

40

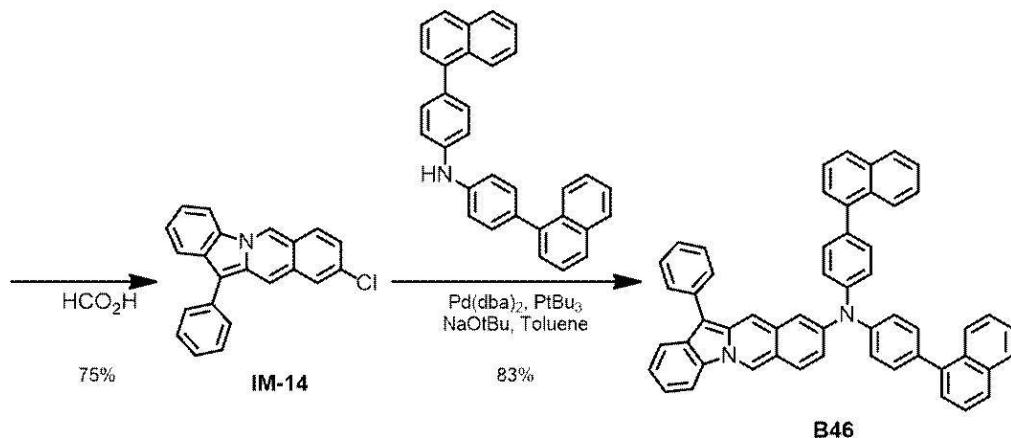
## [反応式5]

50

【化 4 4】



10



20

[ 0 2 2 6 ]

## < 中間体 I M - 1 2 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに3-bromo-6-chloroisquinoline 20.00g (82.5mmol) 及びTHF 275mL (0.3M) を加えて-78°で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液 56.7mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、ethyl cyanoformate 8.99g (1.1equiv, 90.7mmol) のTHF溶液 (23mL, 1mol/L) を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却し、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-12 (16.72g、收率86%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 235が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-12であることを確認した。

30

( 0 2 2 7 )

### ＜中間体 I M - 1 3 の合成＞

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体IM-12 (15.00 g (63.6 mmol) ) 及び THF (213 mL (0.3 M) ) を加えて -78 ℃ で加熱攪拌しながら、1.0 mol/L の PhMgBr / THF 溶液 (159 mL (2.5 equiv) ) を滴下した。同じ温度下で 1 時間攪拌した後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却し、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-13 (19.15 g、収率 87 %) を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 345 が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-13 であることを確認した。

40

【 0 2 2 8 】

### < 中間体 I M - 1 4 の合成 >

アルゴン雰囲気下、300mLの三口フラスコに中間体IM-13 15.00g(4

50

3.4 mmol) 及びギ酸 145 mL (0.3 M) を加えて 120 °C で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体 IM-14 (10.66 g、収率 75%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 327 が分子イオンピークと観測されたことにより中間体 IM-14 であることを確認した。

## 【0229】

## &lt; 化合物 B46 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、200 mL の三口フラスコに中間体 IM-14 5.00 g (15.3 mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 0.26 g (0.03 equiv, 0.5 mmol)、NaOtBu 2.93 g (2.0 equiv, 30.5 mmol)、トルエン 76 mL、bis[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]amine 7.07 g (1.1 equiv, 16.8 mmol) 及び <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P 0.31 g (0.1 equiv, 1.5 mmol) を順に加えて、加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄して、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物 B46 (9.03 g、収率 83%)を得た。FAB-MS を測定で、質量数 m/z = 712 が分子イオンピークと観測されたことにより化合物 B46 であることを確認した。

## 【0230】

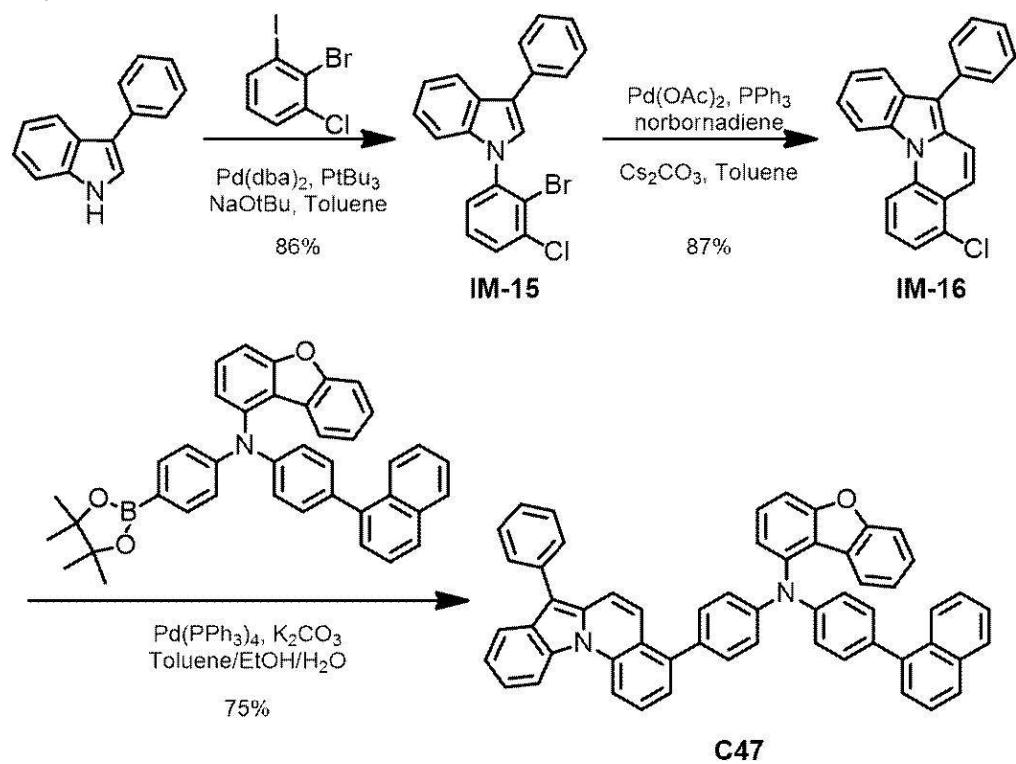
## (化合物 C47 の合成)

一実施例によるアミン化合物 C47 は、例えば、下記反応式 6 により合成されることができる。

## 【0231】

## [反応式 6]

## 【化45】



## 【0232】

10

20

30

40

50

## &lt;中間体IM-15の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに3-phenyl-1H-indole 15.00g (77.6mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 1.34g (0.03equiv, 2.3mmol)、NaOtBu 8.95g (1.2equiv, 93.1mmol)、トルエン388mL、2-bromo-1-chloro-3-iodobenzenene 27.10g (1.1equiv, 85.4mmol)及びtBu<sub>3</sub>P 1.57g (0.1equiv, 7.8mmol)を順に加えて、加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-15 (25.55g、収率86%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 382が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-15であることを確認した。

## 【0233】

## &lt;中間体IM-16の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-15 15.00g (39.2mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.88g (0.1equiv, 3.9mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 19.16g (1.5equiv, 58.8mmol)、トルエン196mL、norbornadiene 14.45g (4.0equiv, 156.8mmol)及びPPh<sub>3</sub> 2.26g (0.22equiv, 8.6mmol)を順に加えて、120で還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-16 (11.18g、収率87%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 327が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-16であることを確認した。

## 【0234】

## &lt;化合物C47の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-16 8.00g (24.4mmol)、N-[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanan-2-yl)phenyl]dibenzofuran-1-amine 15.77g (1.1equiv, 26.8mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.12g (3.0equiv, 73.2mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.41g (0.05eq, 1.2mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液170mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、白色固体の化合物C47 (13.78g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 752が分子イオンピークと観測されたことにより化合物C47であることを確認した。

## 【0235】

## (化合物C87の合成)

一実施例によるアミン化合物C87は、例えば、下記反応式7により合成されることができる。

## 【0236】

## [反応式7]

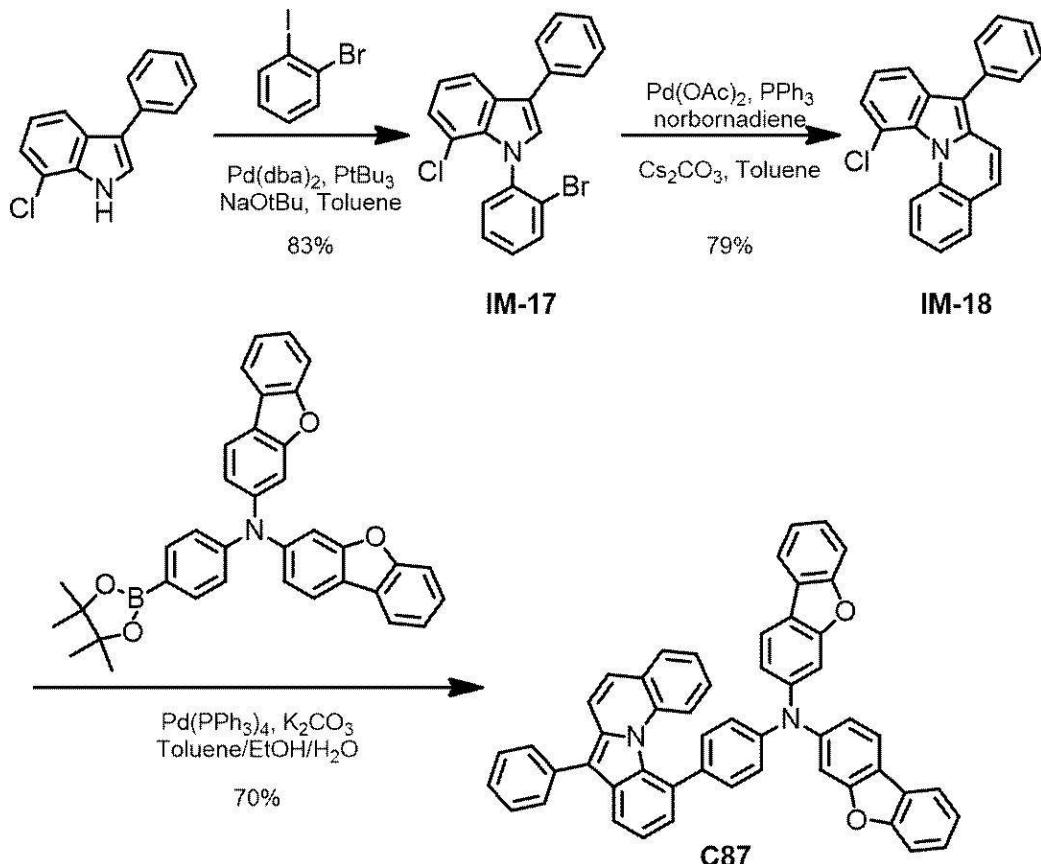
10

20

40

50

【化 4 6】



【 0 2 3 7 】

### < 中間体 I M - 17 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに7-chloro-3-phenyl-1H-indole 15.00g(65.9mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 1.14g(0.03equiv、2.0mmol)、NaOtBu 7.60g(1.2equiv、79.1mmol)、トルエン 388mL、1-bromo-2-iodobenzen 20.50g(1.1equiv、72.5mmol)及び<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P 1.33g(0.1equiv、6.6mmol)を順に加えて、加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-17(20.92g、収率83%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 382が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-17であることを確認した。

【 0 2 3 8 】

### < 中間体 I M - 18 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-17(15.00g(39.2mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.88g(0.1equiv、3.9mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(19.16g(1.5equiv、58.8mmol)、トルエン(196mL、norbornadiene(14.45g(4.0equiv、156.8mmol)及びPPh<sub>3</sub>(2.26g(0.22equiv、8.6mmol)を順に加えて、120℃で還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-18(10.15g、収率79%)を得た。FAB

- MS 測定で、質量数  $m/z = 327$  が分子イオンピークと観測されたことにより中間体 IM-18 であることを確認した。

[ 0 2 3 9 ]

### ＜化合物 C 8 7 の合成＞

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-18(24.4mmol)、N-(dibenzofuran-3-yl)-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]dibenzofuran-3-amine(14.80g(1.1equiv,26.8mmol))、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10.12g(3.0equiv,73.2mmol))、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(1.41g(0.05eq,1.2mmol))及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液170mLを順に加えて、80度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を饱和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、白色固体の化合物C87(12.25g、收率70%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=716が分子イオンピークと観測されたことにより化合物C87であることを確認した。

[ 0 2 4 0 ]

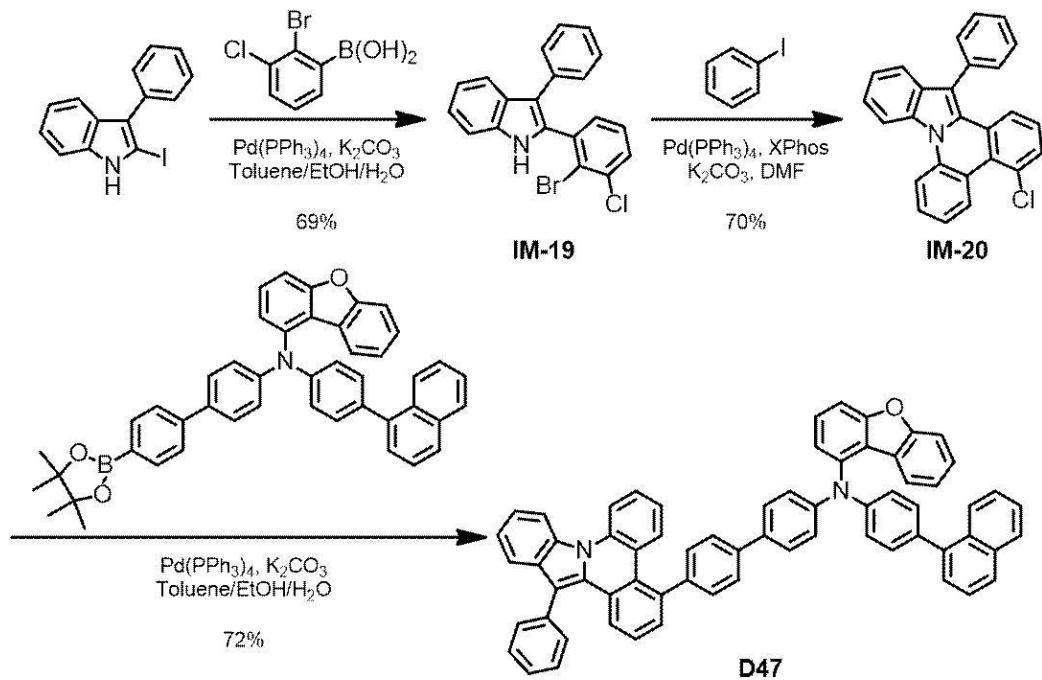
## ( 化合物 D 4 7 の合成 )

一実施例によるアミン化合物 D 47 は、例えば、下記反応式 8 により合成されることができる。

【 0 2 4 1 】

[ 反応式 8 ]

【化 4 7】



【 0 2 4 2 】

### ＜中間体 I M - 19 の合成＞

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに2-iodo-3-phenyl-1H-indole 15.00g(47.00mmol)、2-bromo-3-chlorophenylboronic acid 12.16g(1.1equiv、51.7mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 19.49g(3.0equiv、141.0mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.72g(0.05eq、2.3mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液329mLを順に加えて、80°で加熱

攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-19（12.41g、収率69%）を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=382が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-19であることを確認した。

#### 【0243】

##### <中間体IM-20の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-19 10.00g (2.61mmol)、iodobenzene 5.86g (1.1equiv, 28.7mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.83g (3.0equiv, 78.4mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.02g (0.1eq, 2.6mmol)及びDMF 105mLを順に加えて、140°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-20 (6.91g、収率70%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=377が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-20であることを確認した。

#### 【0244】

##### <化合物D47の合成>

アルゴン雰囲気下、300mLの三口フラスコに中間体IM-20 5.00g (1.32mmol)、N-[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]-N-[4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanan-2-yl)- (1,1'-biphenyl)-4-yl]dibenzofuran-1-amine 9.66g (1.1equiv, 14.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49g (3.0equiv, 39.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76g (0.05eq, 0.7mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 93mLを順に加えて、80°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物D47 (8.38g、収率72%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=879が分子イオンピークと観測されたことにより化合物D47であることを確認した。

#### 【0245】

##### (化合物D60の合成)

一実施例によるアミン化合物D60は、例えば、下記反応式9により合成されることがある。

#### 【0246】

##### [反応式9]

10

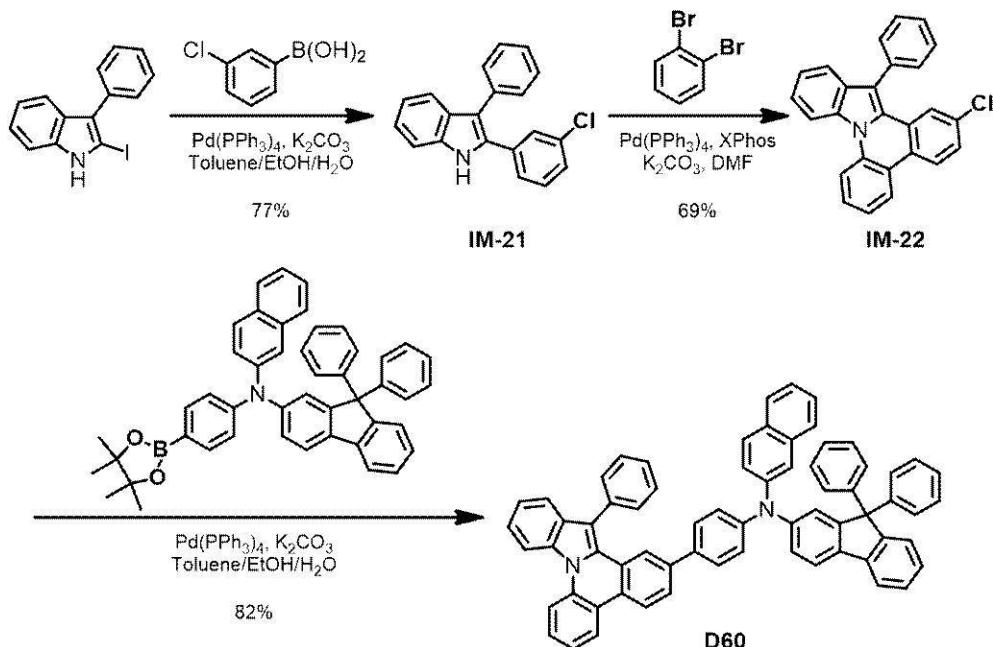
20

30

40

50

## 【化48】



## 【0247】

20

## &lt;中間体IM-21の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに2-iodo-3-phenyl-1H-indole 15.00g (47.00mmol)、3-chlorophenyl boronic acid 8.08g (1.1equiv, 51.7mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 19.49g (3.0equiv, 141.0mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.72g (0.05eq, 2.3mmol) 及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 329mLを順に加えて、80°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-21 (10.99g、収率77%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 303が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-21であることを確認した。

30

## 【0248】

## &lt;中間体IM-22の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-21 10.00g (32.9mmol)、1,2-dibromobenzene 8.54g (1.1equiv, 36.2mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 13.65g (3.0equiv, 98.8mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.80g (0.1eq, 3.3mmol)、XPhos 1.57g (0.1eq, 3.3mmol) 及びDMF 132mLを順に加えて、140°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製し、中間体IM-22 (8.58g、収率69%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 377が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-22であることを確認した。

40

## 【0249】

## &lt;化合物D60の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、300mLの三口フラスコに中間体IM-22 5.00g (13.2mmol)、N-(naphthalen-2-yl)-9,9-diphenyl

50

- N - [ 4 - ( 4 , 4 , 5 , 5 - t e t r a m e t h y l - 1 , 3 , 2 - d i o x a b o r o l a n - 2 - y l ) p h e n y l ] - 9 H - f l u o r e n - 2 - a m i n e 9 . 63 g ( 1 . 1 e q u i v , 14 . 6 m m o l ) 、 K<sub>2</sub>C O<sub>3</sub> 5 . 49 g ( 3 . 0 e q u i v , 39 . 7 m m o l ) 、 P d ( P P h<sub>3</sub> )<sub>4</sub> 0 . 76 g ( 0 . 05 e q , 0 . 7 m m o l ) 及びトルエン / エタノール ( E t O H ) / 水 ( 4 / 2 / 1 ) の混合溶液 93 mL を順に加えて、80 °C で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、M g S O<sub>4</sub> で乾燥させた。M g S O<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物 D 60 ( 9 . 52 g, 収率 82 % ) を得た。F A B - M S 測定で、質量数 m / z = 877 が分子イオンピークと観測されたことにより化合物 D 60 であることを確認した。

## 【 0250 】

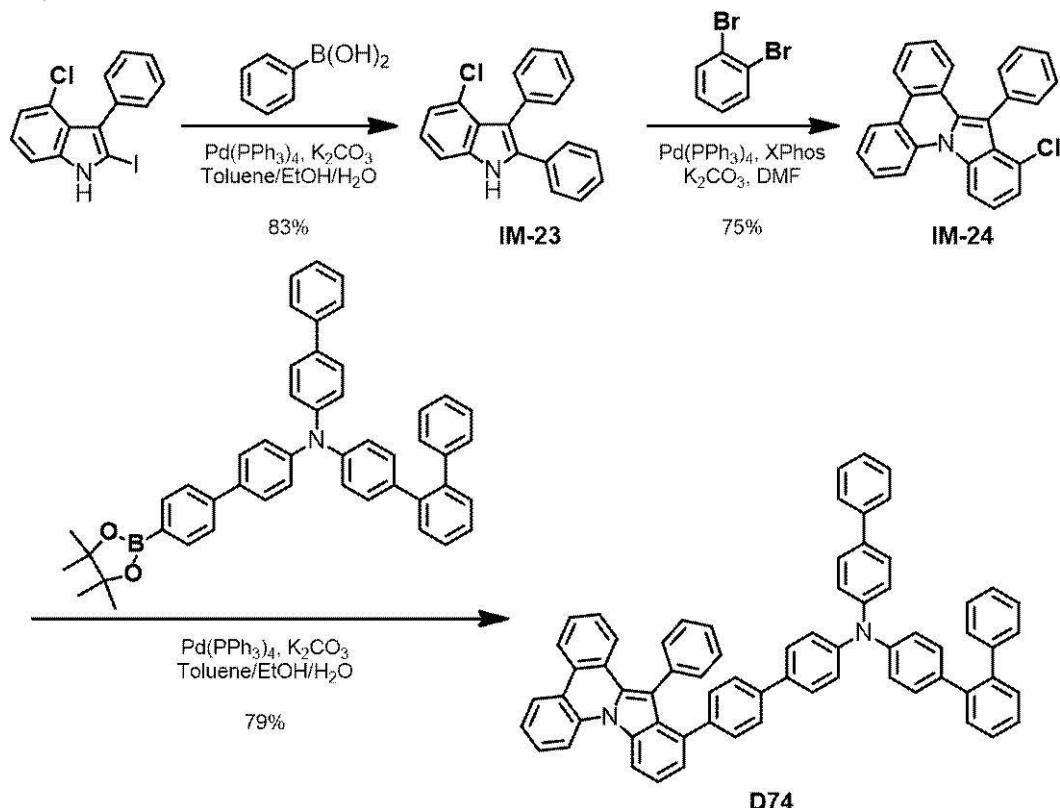
( 化合物 D 74 の合成 )

一実施例によるアミン化合物 D 74 は、例えば、下記反応式 10 により合成されることができる。

## 【 0251 】

## [ 反応式 10 ]

## 【 化 49 】



## 【 0252 】

< 中間体 I M - 2 3 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに 4 - c h l o r o - 2 - i o d o - 3 - p h e n y l - 1 H - i n d o l e 15 . 00 g ( 42 . 4 m m o l ) 、 b o r o n i c a c i d 5 . 69 g ( 1 . 1 e q u i v , 46 . 7 m m o l ) 、 K<sub>2</sub>C O<sub>3</sub> 17 . 59 g ( 3 . 0 e q u i v , 127 . 3 m m o l ) 、 P d ( P P h<sub>3</sub> )<sub>4</sub> 2 . 45 g ( 0 . 05 e q , 2 . 1 m m o l ) 及びトルエン / エタノール ( E t O H ) / 水 ( 4 / 2 / 1 ) の混合溶液 296 mL を順に加えて、80 °C で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、M g S O<sub>4</sub> で乾燥させた。M g S O<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物を

10

20

30

40

50

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-23（10.70 g、収率83%）を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 303が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-23であることを確認した。

#### 【0253】

##### <中間体IM-24の合成>

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに中間体IM-23 10.00 g (3.2.9 mmol)、1,2-dibromobenzene 8.54 g (1.1 equiv, 3.6.2 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 13.65 g (3.0 equiv, 98.8 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.80 g (0.1 eq, 3.3 mmol)、XPhos 1.57 g (0.1 eq, 3.3 mmol)及びDMF 132 mLを順に加えて、140 °Cで加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-24 (9.33 g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 377が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-24であることを確認した。

#### 【0254】

##### <化合物D74の合成>

アルゴン雰囲気下、300 mLの三口フラスコに中間体IM-24 5.00 g (13.2 mmol)、N-[ (1,1'-biphenyl)-4-yl] - N-[4'-(4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- (1,1'-biphenyl)-4-yl] - (1,1':2',1''-terphenyl)-4-amine 9.83 g (1.1 equiv, 14.6 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 93 mLを順に加えて、80 °Cで加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物D74 (9.32 g、収率79%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 891が分子イオンピークと観測されたことにより化合物D74であることを確認した。

#### 【0255】

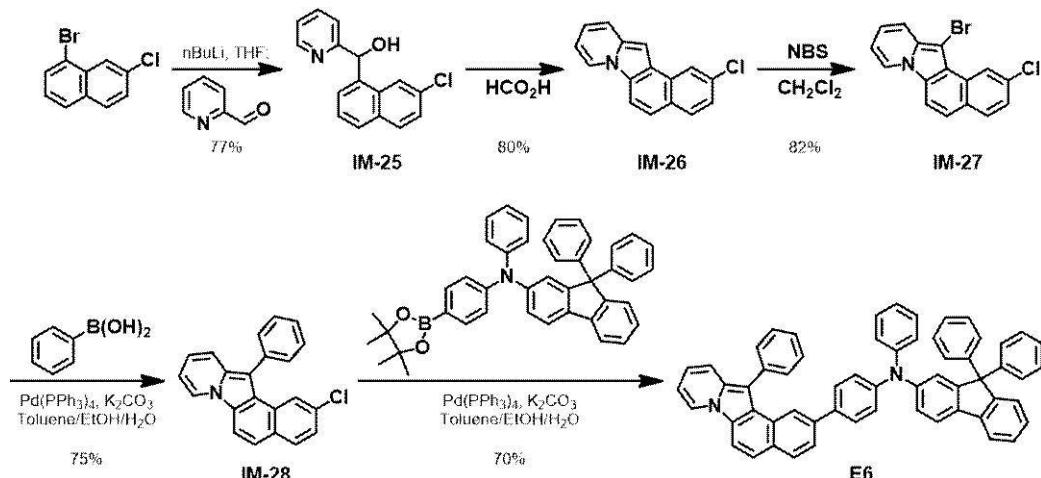
##### (化合物E6の合成)

一実施例によるアミン化合物E6は、例えば、下記反応式11により合成されることができる。

#### 【0256】

##### [反応式11]

## 【化 5 0】



## 【0257】

&lt;中間体IM-25の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000mLの三口フラスコに1-bromo-7-chloronaphthalene 25.00g (103.5mmol) 及びTHF 345mL (0.3M) を加えて-78で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液71.2mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、picolinaldehyde 12.20g (1.1equiv, 113.9mmol) のTHF溶液 (29mL, 1mol/L) を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却してトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-25 (21.50g、収率77%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 269が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-25であることを確認した。

## 【0258】

30

&lt;中間体IM-26の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-25 20.00g (74.1mmol) 及びギ酸247mL (0.3M) を加えて、120で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却してトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-26 (14.93g、収率80%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 251が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-26であることを確認した。

## 【0259】

40

&lt;中間体IM-27の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-26 12.00g (47.7mmol)、CH<sub>2</sub>C<sub>12</sub> 239mL 及びN-bromosuccinimide 10.18g (1.2equiv, 57.2mmol) を順に加えて、常温で攪拌した。反応溶液に水を加えた後、CHCl<sub>3</sub>で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-27 (12.92g、収率82%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 330が分子イオンピークと観測されたことにより

50

中間体IM-27であることを確認した。

**【0260】**

<中間体IM-28の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-27 10.00g (30.2mmol)、phenyl boronic acid 4.06g (1.1equiv, 33.3mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.54g (3.0equiv, 90.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.75g (0.05eq, 1.5mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液212mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-28 (7.44g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 327が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-28であることを確認した。  
10

**【0261】**

<化合物E6の合成>

アルゴン雰囲気下、300mLの三口フラスコに中間体IM-28 5.00g (13.2mmol)、N,N,N',N'-tetraphenyl-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-9H-fluoren-2-amine 8.90g (1.1equiv, 14.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49g (3.0equiv, 39.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76g (0.05eq, 0.7mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液93mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して、白色固体の化合物E6 (7.20g、収率70%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 776が分子イオンピークと観測されたことにより化合物E6であることを確認した。  
20

**【0262】**

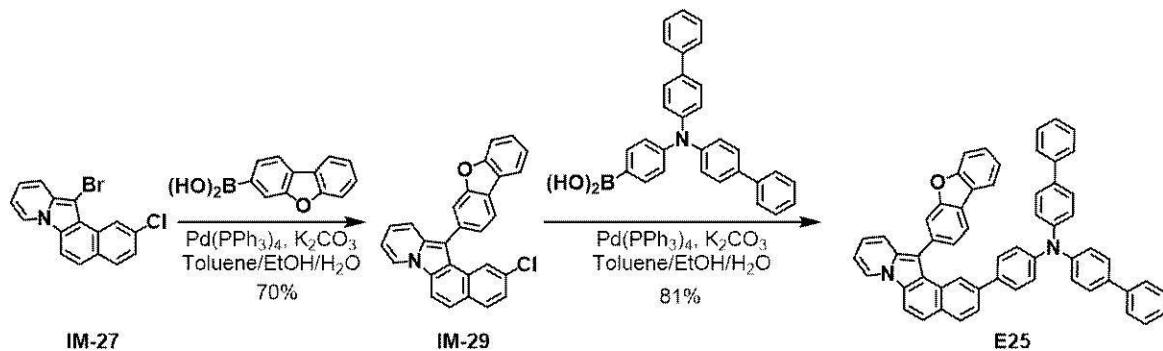
(化合物E25の合成)

一実施例によるアミン化合物E25は、例えば、下記反応式12により合成することができる。

**【0263】**

[反応式12]

**【化51】**



**【0264】**

<中間体IM-29の合成>

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-27 10.00g (30.2mmol)、dibenzofuran-3-yl boronic acid 7.

50

0.5 g (1.1 equiv, 33.3 mmol)、 $K_2CO_3$  12.54 g (3.0 equiv, 90.7 mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$  1.75 g (0.05 equiv, 1.5 mmol) 及びトルエン / エタノール (EtOH) / 水 (4/2/1) の混合溶液 212 mL を順に加えて、80°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $MgSO_4$  で乾燥させた。 $MgSO_4$  の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM-29 (8.85 g、収率 70%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数  $m/z = 417$  が分子イオンピークと観測されたことにより化合物 IM-29 であることを確認した。

## 【0265】

## &lt; 化合物 E25 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに中間体 IM-29 5.00 g (12.0 mmol)、4-di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]aminophenyl boronic acid 5.81 g (1.1 equiv, 13.2 mmol)、 $K_2CO_3$  4.96 g (3.0 equiv, 35.9 mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$  0.69 g (0.05 equiv, 0.6 mmol) 及びトルエン / エタノール (EtOH) / 水 (4/2/1) の混合溶液 84 mL を順に加えて、80°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $MgSO_4$  で乾燥させた。 $MgSO_4$  の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して、白色固体の化合物 E25 (7.55 g、収率 81%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数  $m/z = 778$  が分子イオンピークと観測されたことにより化合物 E25 であることを確認した。

## 【0266】

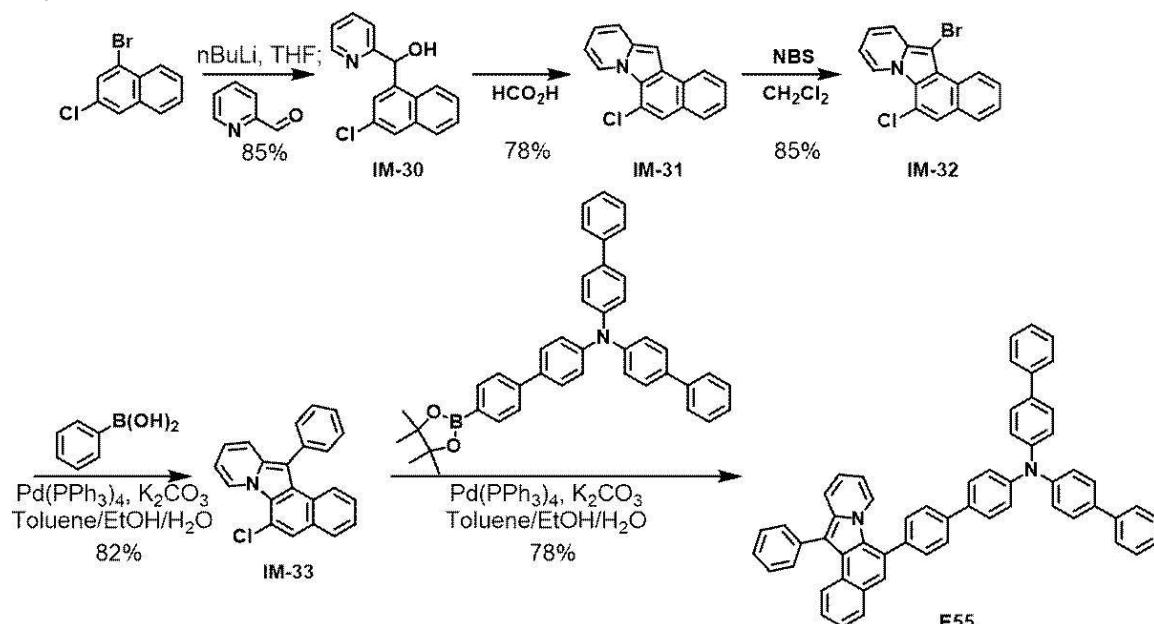
## (化合物 E55 の合成)

一実施例によるアミン化合物 E55 は、例えば、下記反応式 13 により合成されることができる。

## 【0267】

## [ 反応式 13 ]

## 【化52】



## 【0268】

## &lt; 中間体 IM-30 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、1000 mL の三口フラスコに 1-bromo-3-chloro-

10

20

30

40

50

naphthalene 25.00 g (103.5 mmol) 及び THF 345 mL (0.3 M) を加えて -78°で攪拌しながら、1.6 mol/L の nBuLi / n-ヘキサン溶液 71.2 mL (1.1 equiv) を滴下した。同じ温度下で 1 時間攪拌した後、picolinic aldehyde 12.20 g (1.1 equiv, 113.9 mmol) の THF 溶液 (29 mL, 1 mol/L) を滴下し、同じ温度下で 30 分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM-30 (23.73 g、収率 85%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 269 が分子イオンピークと観測されたことにより中間体 IM-30 であることを確認した。

## 【0269】

## &lt; 中間体 IM-31 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM-30 20.00 g (74.1 mmol) 及びギ酸 247 mL (0.3 M) を加えて、120°で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM-31 (14.56 g、収率 78%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 251 が分子イオンピークと観測されたことにより中間体 IM-31 であることを確認した。

## 【0270】

## &lt; 中間体 IM-32 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM-31 12.00 g (47.7 mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 239 mL 及び N-bromosuccinimide 10.18 g (1.2 equiv, 57.2 mmol) を順に加えて、常温で攪拌した。反応溶液に水を加えた後、CHCl<sub>3</sub> で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM-32 (13.40 g、収率 85%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 330 が分子イオンピークと観測されたことにより中間体 IM-32 であることを確認した。

## 【0271】

## &lt; 中間体 IM-33 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM-33 10.00 g (30.2 mmol)、phenyl boronic acid 4.06 g (1.1 equiv, 33.3 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.54 g (3.0 equiv, 90.7 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.75 g (0.05 eq, 1.5 mmol) 及びトルエン / エタノール (EtOH) / 水 (4/2/1) の混合溶液 212 mL を順に加えて、80°で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM-33 (7.44 g、収率 75%) を得た。FAB-MS を測定で、質量数 m/z = 327 が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM-33 であることを確認した。

## 【0272】

## &lt; 化合物 E55 の合成 &gt;

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに中間体 IM-33 5.00 g (13

10

20

30

40

50

. 2 mmol)、N,N-di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-4',-(4,4',5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(1,1'-biphenyl)-4-amine 10.06 g (1.1 equiv, 14.6 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 93 mLを順に加えて、80度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して、白色固体の化合物E55(9.10 g、収率78%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=764が分子イオンピークと観測されたことにより化合物E55であることを確認した。

## 【0273】

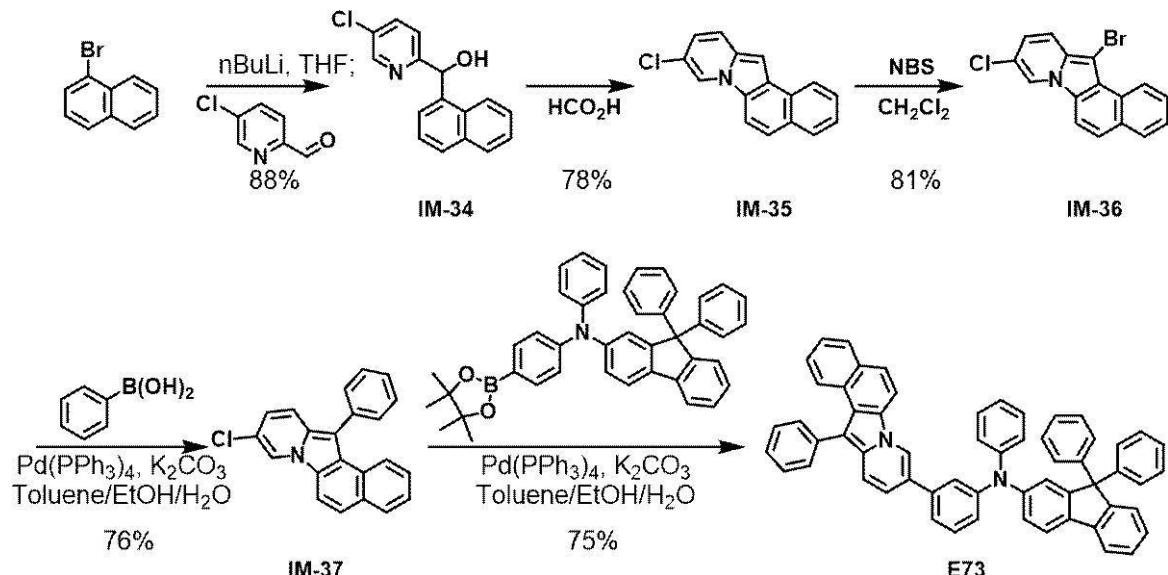
## (化合物E73の合成)

一実施例によるアミン化合物E73は、例えば、下記反応式14により合成することができる。

## 【0274】

## [反応式14]

## 【化53】



## 【0275】

## &lt;中間体IM-34の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000 mLの三口フラスコに1-bromonaphthalene 20.00 g (96.6 mmol) 及び THF 322 mL (0.3 M) を加えて -78度で攪拌しながら、1.6 mol/L のnBuLi/n-ヘキサン溶液 66.4 mL (1.1 equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、5-chlororopicolininaldehyde 15.04 g (1.1 equiv, 106.2 mmol) のTHF溶液(27 mL、1 mol/L)を滴下して、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-34(22.93 g、収率88%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=269が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-34であることを確認した。

10

20

30

40

50

**【0276】**

## &lt;中間体IM-35の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコにIM-34 20.00g(74.1mmol)及びギ酸247mL(0.3M)を加えて、120で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-35(14.56g、収率78%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=251が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-35であることを確認した。

10

**【0277】**

## &lt;中間体IM-36の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-35 12.00g(47.7mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 239mL及びN-bromosuccinimide 10.18g(1.2equiv、57.2mmol)を順に加えて、室温で攪拌した。反応溶液に水を加えた後、CHCl<sub>3</sub>で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-36(12.77g、収率81%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=330が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-36であることを確認した。

20

**【0278】**

## &lt;中間体IM-37の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-36 10.00g(30.2mmol)、phenyl boronic acid 4.06g(1.1equiv、33.3mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.54g(3.0equiv、90.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.75g(0.05eq、1.5mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 212mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して中間体IM-37(7.73g、収率78%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=327が分子イオンピークと観測されたことにより中間体IM-37であることを確認した。

30

**【0279】**

## &lt;化合物E73の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、300mLの三口フラスコに中間体IM-37 5.00g(13.2mmol)、N<sub>9</sub>9-triphenyl-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-9H-fluoren-2-amine 10.06g(1.1equiv、14.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49g(3.0equiv、39.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76g(0.05eq、0.7mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 93mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用)で精製して、白色固体の化合物E73(8.88g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z=776が分子イオンピークと観測されたことにより化合物E73であることを確認した。

40

50

## 【0280】

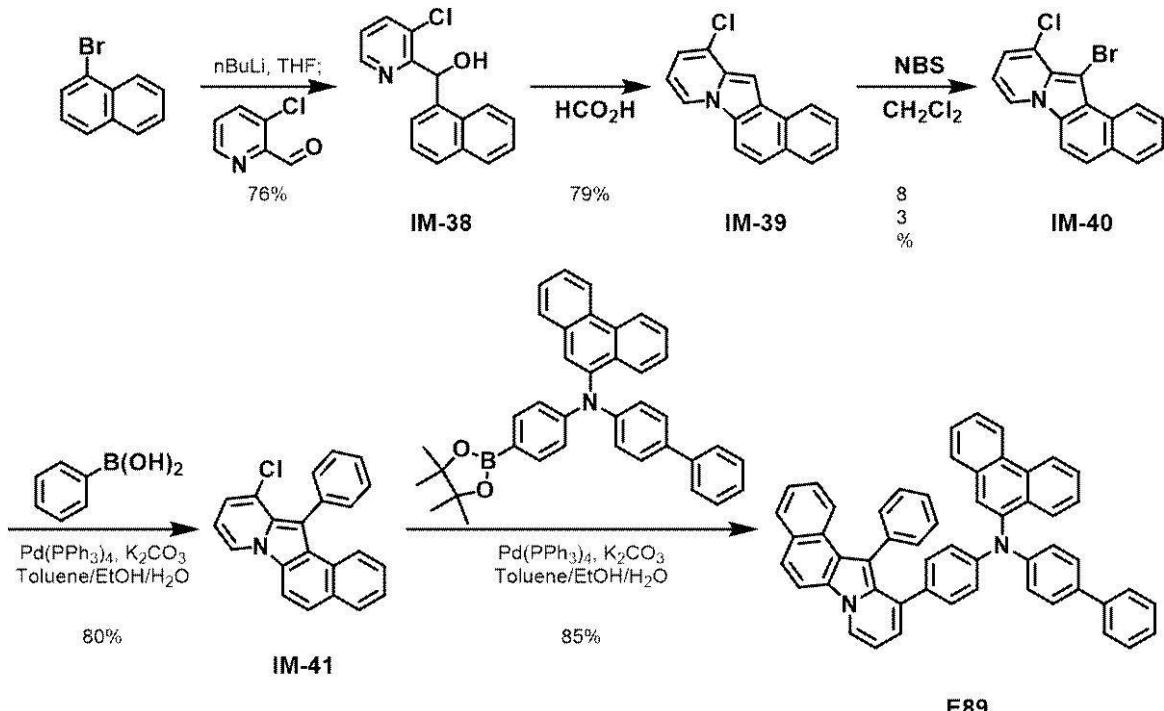
(化合物 E 89 の合成)

一実施例によるアミン化合物 E 89 は、例えば、下記反応式 15 により合成することができる。

## 【0281】

[反応式 15]

【化 54】



## 【0282】

<中間体 IM - 38 の合成>

アルゴン雰囲気下、1000 mL の三口フラスコに 1 - bromonaphthalene 20.00 g (96.6 mmol) 及び THF 322 mL (0.3 M) を加えて - 78 度攪拌しながら、1.6 mol / L の nBuLi / n - ヘキサン溶液 66.4 mL (1.1 equiv) を滴下した。同じ温度下で 1 時間攪拌した後、3 - chloropropionic acid 15.04 g (1.1 equiv, 106.2 mmol) の THF 溶液 (27 mL, 1 mol / L) を滴下して、同じ温度下で 30 分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM - 38 (19.80 g、収率 76%)を得た。FAB-MS 測定で、質量数 m/z = 269 が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM - 38 であることを確認した。

## 【0283】

<中間体 IM - 39 の合成>

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM - 38 20.00 g (74.1 mmol) 及びギ酸 247 mL (0.3 M) を加えて、120 度で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub> の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体 IM - 39 (14.74 g、収率 79%)を得た。FAB-MS 測定で、

10

20

30

40

50

質量数  $m/z = 251$  が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM - 39 であることを確認した。

#### 【0284】

##### < 中間体 IM - 40 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM - 39 12.00 g (47.7 mmol)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  239 mL 及び N - bromosuccinimide 10.18 g (1.2 equiv、57.2 mmol) を順に加えて、室温で攪拌した。反応溶液に水を加えた後、 $\text{CHCl}_3$  で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$  の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM - 40 (13.08 g、収率 83%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数  $m/z = 330$  が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM - 40 であることを確認した。

#### 【0285】

##### < 中間体 IM - 41 の合成 >

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに中間体 IM - 40 10.00 g (30.2 mmol)、phenylboronic acid 4.06 g (1.1 equiv、33.3 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  12.54 g (3.0 equiv、90.7 mmol)、Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> 1.75 g (0.05 eq、1.5 mmol) 及びトルエン / エタノール ( $\text{EtOH}$ ) / 水 (4/2/1) の混合溶液 212 mL を順に加えて、80 度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$  の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体 IM - 41 (7.93 g、収率 80%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数  $m/z = 327$  が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体 IM - 41 であることを確認した。

#### 【0286】

##### < 化合物 E 89 の合成 >

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに中間体 IM - 41 5.00 g (13.2 mmol)、N - [ (1,1' - biphenyl) - 4 - yl ] - N - [ 4 - (4,5,5 - tetramethyl - 1,3,2 - dioxaborolan - 2 - yl) phenyl ] phenanthren - 9 - amine 9.19 g (1.1 equiv、14.6 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  5.49 g (3.0 equiv、39.7 mmol)、Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> 0.76 g (0.05 eq、0.7 mmol) 及びトルエン / エタノール ( $\text{EtOH}$ ) / 水 (4/2/1) の混合溶液 93 mL を順に加えて、80 度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$  の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物 E 89 (9.24 g、収率 85%) を得た。FAB-MS 測定で、質量数  $m/z = 712$  が分子イオンピークとして観測されたことにより化合物 E 89 であることを確認した。

#### 【0287】

##### ( 化合物 F 21 の合成 )

一実施例によるアミン化合物 F 21 は、例えば、下記反応式 16 により合成することができます。

#### 【0288】

##### [ 反応式 16 ]

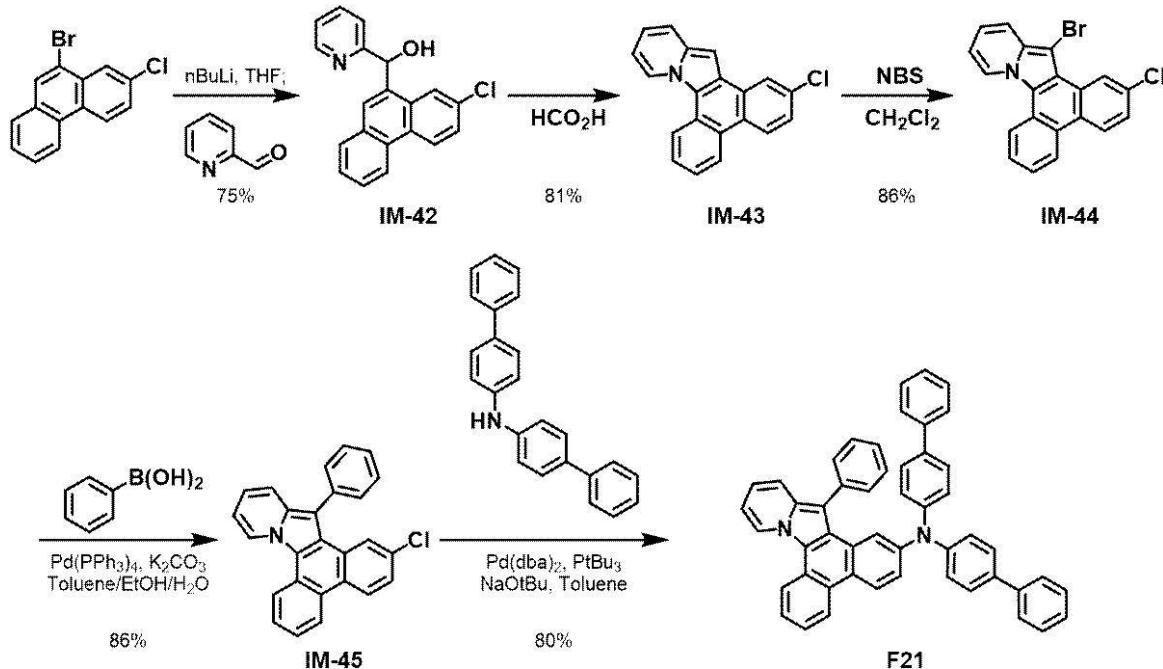
10

20

40

50

## 【化 5 5】



## 【0289】

&lt;中間体IM-42の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000mLの三口フラスコに10-bromo-2-chlorophenanthrene 25.00g (85.7mmol) 及びTHF 286mL (0.3M) を加えて-78℃で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液59.0mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、picolinaldehyde 10.10g (1.1equiv, 94.3mmol) のTHF溶液 (24mL、1mol/L) を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製して中間体IM-42 (20.57g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 319が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-42であることを確認した。

## 【0290】

&lt;中間体IM-43の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-42 20.00g (62.5mmol) 及びギ酸 208mL (0.3M) を加えて、120℃で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-43 (15.29g、収率81%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 301が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-43であることを確認した。

## 【0291】

&lt;中間体IM-44の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-43 12.00g (39.8mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 199mL 及びN-bromosuccinimide 8.49g (1.2equiv, 47.7mmol) を順に加えて、室温で攪拌した。反

10

20

30

40

50

応溶液に水を加えた後、 $\text{CHCl}_3$ で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$ の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-44（13.02 g、収率86%）を得た。FAB-MS測定で、質量数 $m/z = 380$ が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-44であることを確認した。

#### 【0292】

##### <中間体IM-45の合成>

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに中間体IM-44 10.00 g (2.63 mmol)、phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv, 2.89 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  10.89 g (3.0 equiv, 78.8 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.52 g (0.05 eq, 1.3 mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液 184 mLを順に加えて、80度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$ の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-45 (8.54 g、収率86%)を得た。FAB-MS測定で、質量数 $m/z = 377$ が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-45であることを確認した。

#### 【0293】

##### <化合物F21の合成>

アルゴン雰囲気下、200 mLの三口フラスコに中間体IM-45 5.00 g (1.32 mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> 0.23 g (0.03 equiv, 0.4 mmol)、NaOtBu 2.54 g (2.0 equiv, 26.5 mmol)、トルエン66 mL、di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]amine 4.68 g (1.1 equiv, 14.6 mmol)及び<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P 0.27 g (0.1 equiv, 1.3 mmol)を順に加えて、加熱還流攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶媒に水を加えて有機層を分取した。水層にトルエンを加えて有機層をさらに抽出した後、有機層を合わせて食塩水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。 $\text{MgSO}_4$ の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物F21 (7.01 g、収率80%)を得た。FAB-MS測定で、質量数 $m/z = 662$ が分子イオンピークとして観測されたことにより化合物F21であることを確認した。

#### 【0294】

##### (化合物F63の合成)

一実施例によるアミン化合物F63は、例えば、下記反応式17により合成することができます。

#### 【0295】

##### [反応式17]

10

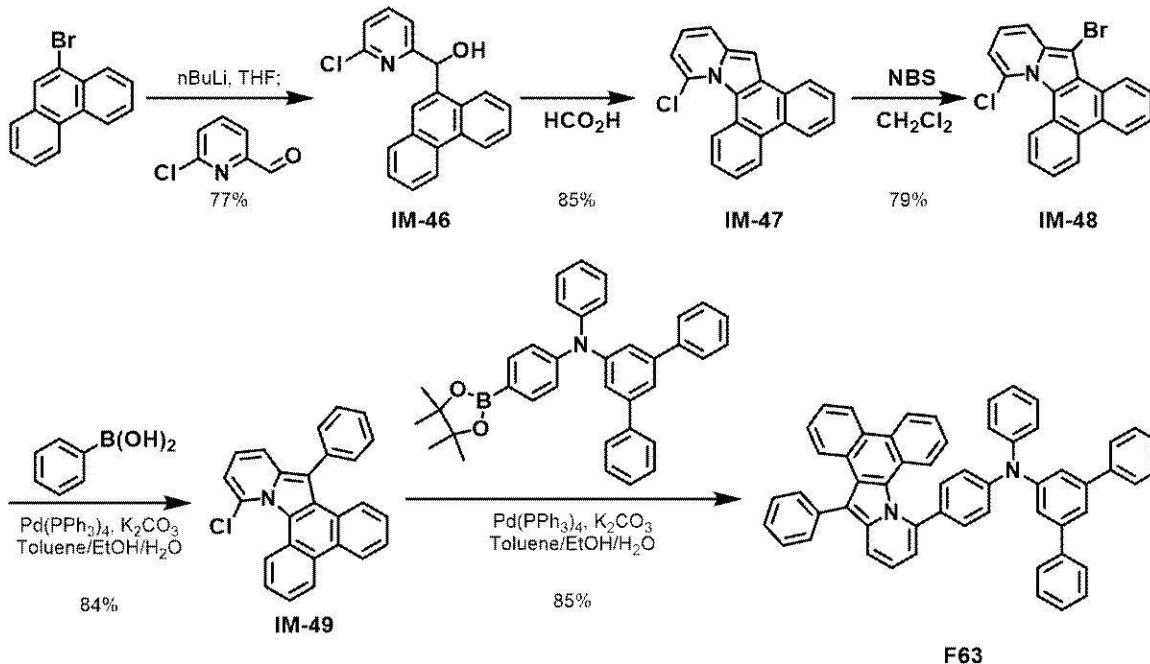
20

30

40

50

## 【化56】



## 【0296】

&lt;中間体IM-46の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000mLの三口フラスコに9-bromophenanthrene 25.00g (97.2mmol) 及びTHF 324mL (0.3M) を加えて -78℃で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液66.8mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、6-chloropicolininaldehyde 15.14g (1.1equiv, 106.9mmol) のTHF溶液(27mL、1mol/L)を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-46 (23.94g、収率77%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 319が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-46であることを確認した。

## 【0297】

&lt;中間体IM-47の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-46 20.00g (62.5mmol) 及びギ酸 208mL (0.3M) を加えて、120℃で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-47 (16.04g、収率85%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 301が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-47であることを確認した。

## 【0298】

&lt;中間体IM-48の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-47 12.00g (39.8mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 199mL 及びN-bromosuccinimide 8.49g (1.2equiv, 47.7mmol) を順に加えて常温で攪拌した。反応

10

20

30

40

50

溶液に水を加えた後、CHCl<sub>3</sub>で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-48（11.96 g、収率79%）を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 380が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-48であることを確認した。

#### 【0299】

##### <中間体IM-49の合成>

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに中間体IM-48 10.00 g (2.3 mmol)、phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv, 2.89 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.89 g (3.0 equiv, 7.88 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.52 g (0.05 eq, 1.3 mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液184 mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-49 (8.34 g、収率84%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 377が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-49であることを確認した。

#### 【0300】

##### <化合物F63の合成>

アルゴン雰囲気下、300 mLの三口フラスコに中間体IM-49 5.00 g (1.32 mmol)、N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-amine 7.62 g (1.1 equiv, 4.6 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49 g (3.0 equiv, 3.97 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol)及びトルエン/エタノール(EtOH)/水(4/2/1)の混合溶液93 mLを順に加えて、80で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物F63 (8.31 g、収率85%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 738が分子イオンピークとして観測されたことにより化合物F63であることを確認した。

#### 【0301】

##### (化合物F82の合成)

一実施例によるアミン化合物F82は、例えば、下記反応式18により合成することができる。

#### 【0302】

##### [反応式18]

10

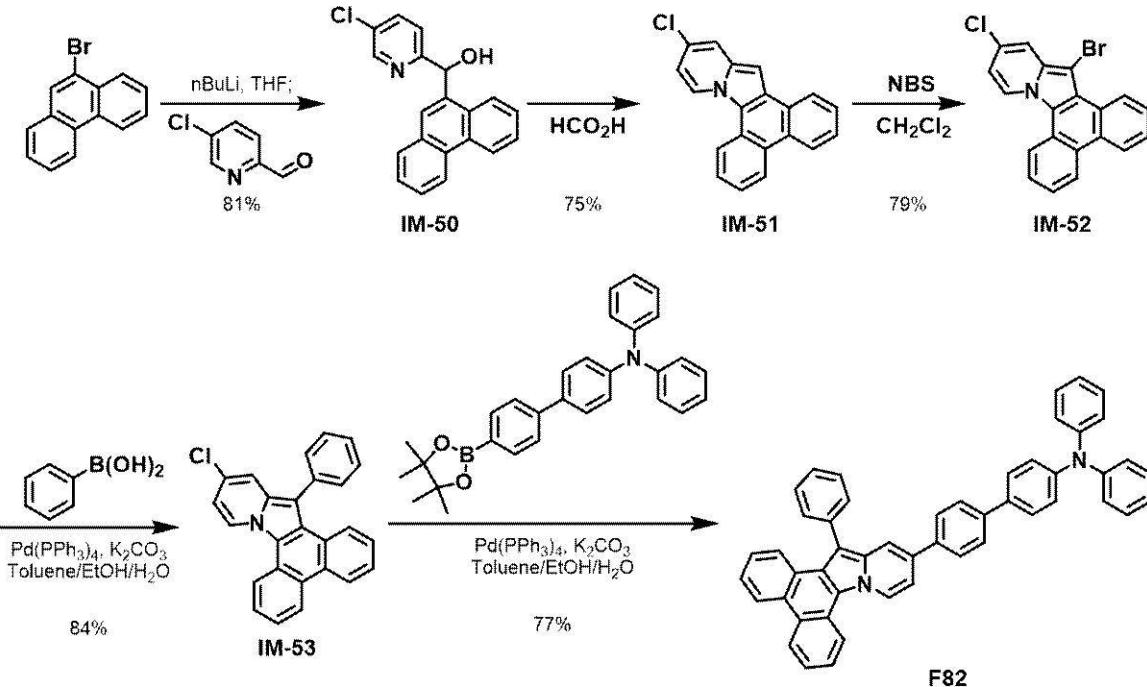
20

30

40

50

## 【化 5 7】



10

20

30

40

50

## 【0303】

## &lt;中間体IM-50の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、1000mLの三口フラスコに9-bromophenanthrene 25.00g (97.2mmol) 及びTHF 324mL (0.3M) を加えて -78℃で攪拌しながら、1.6mol/LのnBuLi/n-ヘキサン溶液66.8mL (1.1equiv) を滴下した。同じ温度下で1時間攪拌した後、5-chloropicolinic aldehyde 15.14g (1.1equiv, 106.9mmol) のTHF溶液(27mL、1mol/L)を滴下し、同じ温度下で30分間攪拌した。その後、常温まで温度を上昇させてさらに攪拌した。原料の消失を確認した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-50 (25.18g、収率81%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 319が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-50であることを確認した。

## 【0304】

## &lt;中間体IM-51の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-50 20.00g (62.5mmol) 及びギ酸 208mL (0.3M) を加えて、120℃で加熱攪拌した。反応溶液を常温まで空冷した後、反応溶液を水で冷却して、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順に洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-51 (14.15g、収率75%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 301が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-51であることを確認した。

## 【0305】

## &lt;中間体IM-52の合成&gt;

アルゴン雰囲気下、500mLの三口フラスコに中間体IM-51 12.00g (39.8mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 199mL 及びN-bromosuccinimide

8.49 g (1.2 equiv、47.7 mmol) を順に加えて、室温で攪拌した。反応溶液に水を加えた後、CHCl<sub>3</sub>で抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-52 (11.96 g、収率79%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 380が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-52であることを確認した。

### 【0306】

#### <中間体IM-53の合成>

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに中間体IM-52 10.00 g (26.3 mmol)、phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv、28.9 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.89 g (3.0 equiv、78.8 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.52 g (0.05 eq、1.3 mmol) 及びトルエン／エタノール(EtOH)／水(4/2/1)の混合溶液 184 mLを順に加えて、80度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、中間体IM-53 (8.34 g、収率84%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 377が分子イオンピークとして観測されたことにより中間体IM-53であることを確認した。

10

### 【0307】

#### <化合物F82の合成>

アルゴン雰囲気下、300 mLの三口フラスコに中間体IM-53 5.00 g (13.2 mmol)、N,N-diphenyl-4'--(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-y1)- (1,1'-biphenyl)-4-amine 6.51 g (1.1 equiv、14.6 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.49 g (3.0 equiv、39.7 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.76 g (0.05 eq、0.7 mmol) 及びトルエン／エタノール(EtOH)／水(4/2/1)の混合溶液 93 mLを順に加えて、80度で加熱攪拌した。常温まで空冷した後、反応溶液をトルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。MgSO<sub>4</sub>の濾過及び有機層の濃縮を行って得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開層としてヘキサンとトルエンの混合溶媒を使用）で精製し、白色固体の化合物F82 (6.74 g、収率77%)を得た。FAB-MS測定で、質量数m/z = 662が分子イオンピークとして観測されたことにより化合物F82であることを確認した。

20

30

### 【0308】

#### 2. アミン化合物を含む有機電界発光素子の作製及び評価

##### (有機電界発光素子の作製)

一実施例のアミン化合物を正孔輸送層に含む一実施例の有機電界発光素子を以下 の方法で製造した。上述した化合物A1、化合物A28、化合物A57、化合物B36、化合物B46、化合物C47、化合物C87、化合物D47、化合物D60、化合物D74、化合物E6、化合物E25、化合物E55、化合物E73、化合物E89、化合物F21、化合物F63、及び化合物F82のアミン化合物を正孔輸送層の材料として使用して実施例1～18の有機電界発光素子を作製した。比較例1～6は、下記比較例化合物R1～R6を正孔輸送層の材料としてそれぞれ使用して有機電界発光素子を作製した。

40

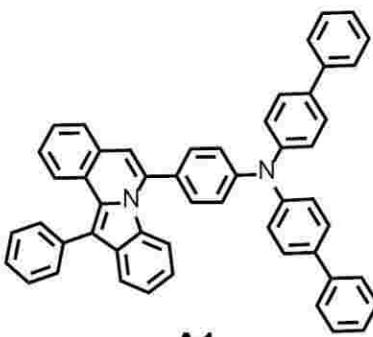
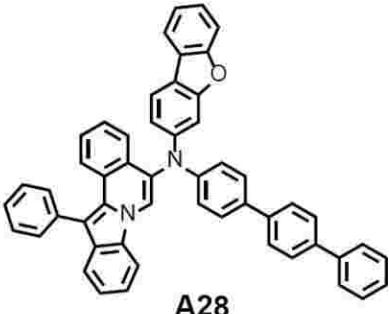
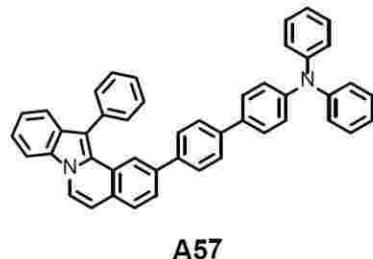
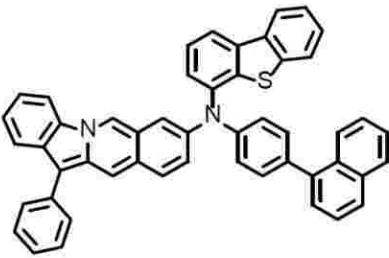
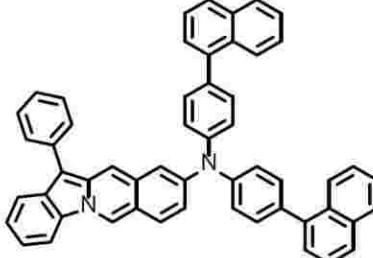
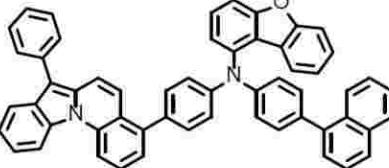
### 【0309】

実施例1～実施例18及び比較例1～比較例6において正孔輸送層に使用した化合物は、下記表1に示した。

### 【0310】

50

【表 1】

化合物 A 1	 <b>A1</b>	化合物 A 2 8	 <b>A28</b>	10
化合物 A 5 7	 <b>A57</b>	化合物 B 3 6	 <b>B36</b>	20
化合物 B 4 6	 <b>B46</b>	化合物 C 4 7	 <b>C47</b>	30

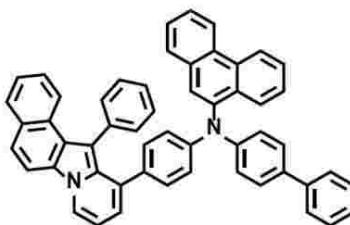
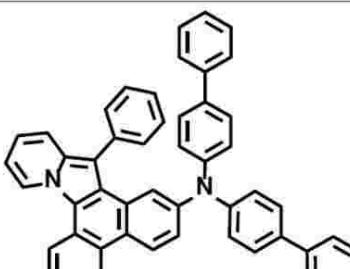
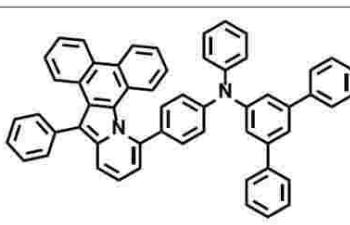
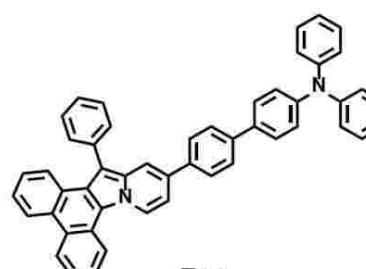
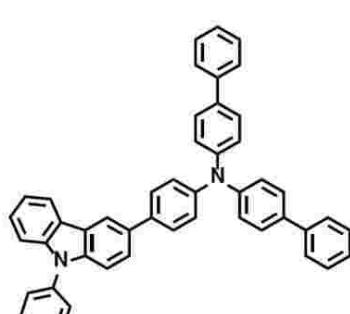
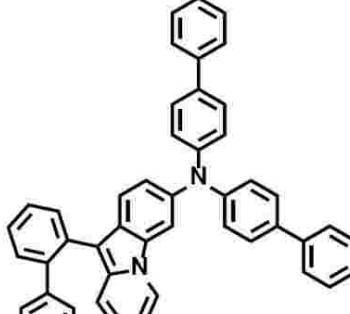
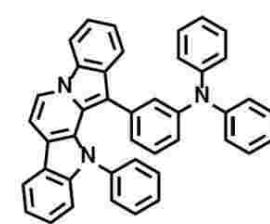
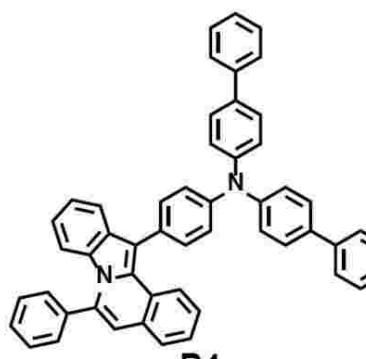
40

50

化合物 C 8 7		化合物 D 4 7		10
化合物 D 6 0		化合物 D 7 4		
化合物 E 6		化合物 E 2 5		20
化合物 E 5 5		化合物 E 7 3		30

40

50

化合物 E 8 9	 <b>E89</b>	化合物 F 2 1	 <b>F21</b>
化合物 F 6 3	 <b>F63</b>	化合物 F 8 2	 <b>F82</b>
比較例 化合物 R 1	 <b>R1</b>	比較例 化合物 R 2	 <b>R2</b>
比較例 化合物 R 3	 <b>R3</b>	比較例 化合物 R 4	 <b>R4</b>

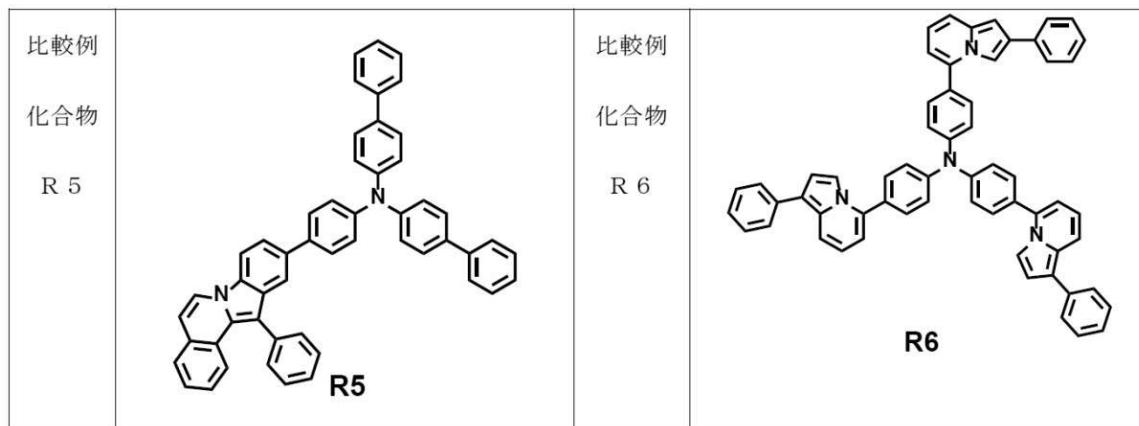
10

20

30

40

50



10

**【0311】**

ガラス基板上に厚さ150nmのITOをパターニングした後、超純水で洗浄し、UVオゾン処理を10分間実施した。その後、60nmの厚さに2-TNATAを蒸着して正孔注入層を形成した。次に、実施例化合物または比較例化合物を30nmの厚さに蒸着して正孔輸送層を形成した。

**【0312】**

その後、ADNにTBPを3%ドープした25nmの厚さの発光層を形成した。次に、Alq<sub>3</sub>を25nmの厚さに蒸着して電子輸送層を形成し、LiFを1nmの厚さに蒸着して電子注入層を形成した。

20

**【0313】**

次に、Alを100nmの厚さで提供して第2電極を形成した。

**【0314】**

実施例において、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び第2電極は、真空蒸着装置を用いて形成した。

**【0315】**

## (有機電界発光素子の特性評価)

表2には、実施例1～実施例18及び比較例1～比較例6に対する有機電界発光素子の評価結果を示した。表2には、作製された有機電界発光素子の駆動電圧、発光効率及び素子寿命を比較して示した。表2に示した実施例及び比較例に対する特性評価の結果において、発光効率は10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度における効率値を示し、素子寿命は1.0mA/cm<sup>2</sup>における半減寿命を示した。

30

**【0316】**

実施例及び比較例の有機電界発光素子の電流密度、電圧、発光効率は、ケースレーベンツルメンツ(Keithley Instrument)社の2400シリーズソースメータ(Source Meter)、コニカミノルタ(Konica Minolta)社の製品である色彩輝度計CS-200、株式会社日本ナショナルインスツルメンツ社の製品である測定用PC Program LabVIEW 2.0を用いて暗室で実施した。

40

**【0317】**

50

【表 2】

素子作成例	正孔輸送層の物質	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	素子寿命 [LT50] (hrs)
実施例 1	化合物 A 1	5. 4	7. 8	2 0 5 0
実施例 2	化合物 A 2 8	5. 5	7. 8	2 0 0 0
実施例 3	化合物 A 5 7	5. 6	7. 6	2 0 0 0
実施例 4	化合物 B 3 6	5. 7	7. 9	2 0 5 0
実施例 5	化合物 B 4 6	5. 6	8. 0	1 9 5 0
実施例 6	化合物 C 4 7	5. 9	8. 0	1 9 0 0
実施例 7	化合物 C 8 7	5. 6	7. 7	2 0 5 0
実施例 8	化合物 D 4 7	5. 9	7. 9	2 0 5 0
実施例 9	化合物 D 6 0	5. 8	7. 8	2 1 0 0
実施例 10	化合物 D 7 4	5. 7	7. 8	2 1 0 0
実施例 11	化合物 E 6	5. 6	7. 7	2 0 5 0
実施例 12	化合物 E 2 5	5. 6	7. 7	2 0 0 0
実施例 13	化合物 E 5 5	5. 8	7. 6	2 0 0 0
実施例 14	化合物 E 7 3	5. 7	7. 8	2 0 5 0
実施例 15	化合物 E 8 9	5. 8	7. 8	2 0 0 0
実施例 16	化合物 F 2 1	5. 6	7. 6	2 1 0 0
実施例 17	化合物 F 6 3	5. 8	7. 8	2 0 5 0
実施例 18	化合物 F 8 2	5. 6	7. 6	2 0 0 0
比較例 1	比較例化合物 R 1	6. 3	6. 4	1 6 0 0
比較例 2	比較例化合物 R 2	6. 2	6. 4	1 6 5 0
比較例 3	比較例化合物 R 3	6. 5	6. 0	1 6 5 0
比較例 4	比較例化合物 R 4	6. 0	7. 0	1 8 0 0
比較例 5	比較例化合物 R 5	6. 0	7. 0	1 8 5 0
比較例 6	比較例化合物 R 6	6. 7	5. 8	1 5 5 0

## 【0318】

表 2 の結果を参照すると、本発明の一実施例のアミン化合物を正孔輸送層の材料として使用した有機電界発光素子の実施例の場合、低い駆動電圧、優れた素子効率及び良好な素子寿命の特性を示すことが分かる。

## 【0319】

実施例 1 ~ 実施例 18 の場合、比較例 1 ~ 比較例 6 と比較して、低い駆動電圧と高い発光効率を示し、寿命特性においても半減寿命が改善されたことを確認することができる。

## 【0320】

実施例 1 ~ 実施例 10 では、正孔輸送層の材料として化合物群 1 のアミン化合物を使用した。実施例 11 ~ 実施例 18 では、正孔輸送層の材料として化合物群 2 のアミン化合物を使用した。即ち、実施例 1 ~ 実施例 10 では、ピリドインドール部分のピリジン側に芳香族炭化水素環が縮環した一実施例のアミン化合物を正孔輸送層の材料として使用し、実施例 11 ~ 実施例 18 では、ピリドインドール部分のインドール側に芳香族炭化水素環が縮環した一実施例のアミン化合物を正孔輸送層の材料として使用した。表 2 の結果を参照すると、化合物群 1 及び化合物群 2 のアミン化合物を使用した場合の全てにおいて比較例に比べて優れた発光効率と改善された寿命特性を示すことを確認することができる。また、実施例 1 ~ 実施例 7 の結果を参照すると、六角形の炭化水素環基が縮合された位置に関

10

20

30

40

50

わらず優れた発光効率と寿命特性を示すことが分かる。

【0321】

また、実施例8～実施例10及び実施例16～実施例18では、ピリドインドール部分に2つの六角形の炭化水素環基が縮環されたアミン化合物を正孔輸送層として使用し、この場合、他の実施例に比べて発光寿命が多少向上したことが分かる。これは、アリールアミン部分を含む置換基のHOMO軌道が縮合環であるピリドインドール部分に広く拡張されることにより、ラジカル(radicical)状態での安定性が改善されたためであると思われる。

【0322】

比較例1は、ピリドインドール部分の代わりにカルバゾール基を有するアミン化合物を使用した場合であり、比較例2は、ピリドインドール部分を含むが、六角環が縮環されていないアミン化合物を使用した場合であり、素子寿命と発光効率が実施例に比べて低かった。これは、実施例の化合物と比較してアリールアミン部分を含む置換基のHOMO軌道の拡張が小さくなり、ラジカル状態での安定性が低下したためであると思われる。

10

【0323】

比較例3では、ピリドンインドール部分を含むが、実施例の化合物と比較してピリドインドールにさらにインドールが縮環されたことに違いがある。このような比較例3の化合物の構造では、キャリアバランスが崩れることにより、実施例と比較して素子効率及び素子寿命がともに低下したことを確認することができる。

【0324】

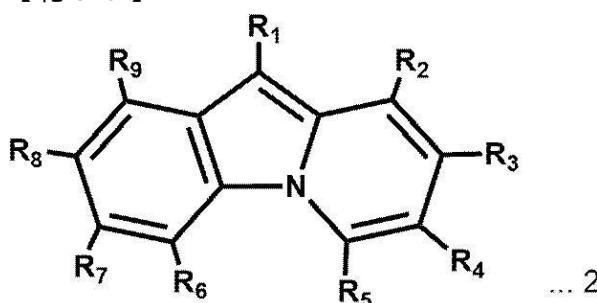
比較例4及び比較例5では、実施例のアミン化合物と類似するピリドインドール部分とアリールアミン部分を有するものであるが、実施例と比較して、特に素子寿命が低下する結果を示した。これはピリドインドール部分の中でも、特に反応性の高い位置でアリールアミン部分と結合して、ラジカル状態での安定性が低下したためであると予想される。参考までに、比較例4におけるアリールアミン部分の結合位置は、下記化学式2で表される本発明「HT」におけるR<sub>1</sub>の位置に該当し、比較例5におけるアリールアミン部分の結合位置は、下記化学式2で表される本発明「HT」におけるR<sub>8</sub>の位置に該当する。本発明の実施例化合物において、化学式2のR<sub>1</sub>及びR<sub>8</sub>の位置はアリールアミン部分と結合しない。

20

【0325】

30

【化58】



40

【0326】

比較例6では、含窒素ヘテロ環を3保有する材料であって、分子の対称性が高すぎて分子スタッキング(stacking)が誘導され、アモルファス(amorphous)性が低下することにより、実施例と比較して素子効率及び素子寿命がともに低かった。

【0327】

従って、実施例1～実施例18及び比較例1～比較例6の結果を参照すると、一実施例のアミン化合物は、芳香族六角環が縮環されたピリドインドール部分とアリールアミン部分を全て含み、アリールアミン部分とピリドインドール部分の結合位置を最適化することにより、発光効率と素子寿命をともに改善することができる。

【0328】

50

即ち、一実施例のアミン化合物は、正孔輸送領域に用いられて有機電界発光素子の発光効率を改善することができる。

【0329】

一実施例のアミン化合物は、六角形の炭化水素環基が少なくとも1つ縮環されたピリドインドール部分及びピリドインドール部分に結合したアリールアミン部分を含んで正孔輸送能力を向上させ、高熱に対する耐性及び電荷耐性を増加させて一実施例の有機電界発光素子の発光効率と素子寿命を向上させることができる。

【0330】

以上では、本発明の好ましい実施例を参照して説明したが、当該技術分野の熟練した当業者または当該技術分野で通常の知識を有する者であれば、添付の特許請求の範囲に記載された本発明の思想及び技術領域から外れない範囲内で、本発明を多様に修正及び変更できることができ理解できるだろう。

10

【0331】

従って、本発明の技術的範囲は、明細書の詳細な説明に記載された内容に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって定められるべきである。

【符号の説明】

【0332】

10 有機電界発光素子

E L 1 第1電極

20

E L 2 第2電極

H T R 正孔輸送領域

E M L 発光層

E T R 電子輸送領域

20

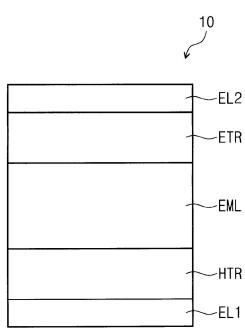
30

40

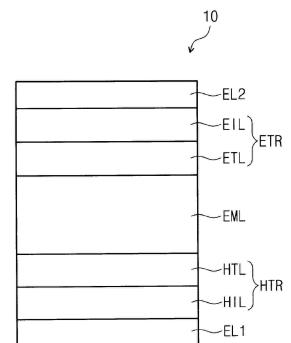
50

【図面】

【図1】

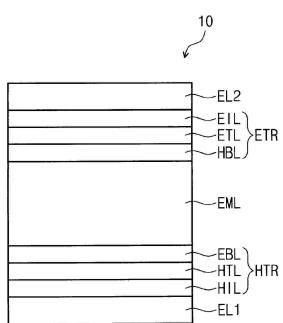


【図2】



10

【図3】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

審判長 井上 典之

審判官 濑良 聰機

審判官 齊藤 真由美

(56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2010 - 0113204号公報 (KR, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C07D

CAplus/REGISTRY(STN)