

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023635号
(P6023635)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl.		F I		
C O 7 C 211/61	(2006.01)	C O 7 C	211/61	C S P
C O 7 D 279/22	(2006.01)	C O 7 D	279/22	
C O 7 D 265/38	(2006.01)	C O 7 D	265/38	
C O 7 D 335/12	(2006.01)	C O 7 D	335/12	
C O 7 D 311/82	(2006.01)	C O 7 D	311/82	

請求項の数 33 (全 92 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-84621 (P2013-84621)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成25年4月15日(2013.4.15)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡邊 喜平
(65) 公開番号	特開2014-205641 (P2014-205641A)	(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
(43) 公開日	平成26年10月30日(2014.10.30)	(74) 代理人	100141944 弁理士 佐藤 猛
審査請求日	平成27年11月6日(2015.11.6)	(72) 発明者	池田 陽一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	伊藤 裕勝 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	池田 剛 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

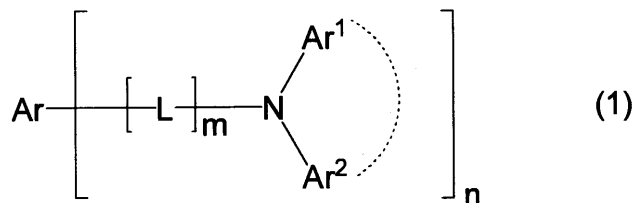
(54) 【発明の名称】 縮合環アミン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される縮合環アミン化合物。

【化104】



[式中、Arは、置換若しくは無置換のピレン環、置換若しくは無置換のアントラセン環、置換若しくは無置換のクリセン環、置換若しくは無置換のペリレン環、置換若しくは無置換のフルオランテン環、置換若しくは無置換のベンゾフルオレン環、又は置換若しくは無置換のスピロフルオレン環のn個の残基を示す。

nは、1～4の整数を示し、nが2以上のときは、複数の-[L]_m-NAr¹Ar²で示される構造は、互いに同一でも異なってもよい。

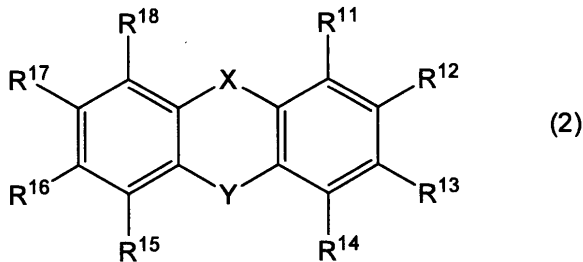
Lは、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5～30の複素芳香族環の2個の残基を示す。

mは、0～2の整数を示し、mが0のときは、Arと窒素原子とが単結合により結合していることを示し、mが2のときは、2つのLは互いに同一でも異なってもよく、2

つのLの置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも1つは下記式(2)で表される基であり、それ以外の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5~30のヘテロアリール基である。同一の窒素原子に結合している Ar^1 と Ar^2 の置換基同士が結合して環を形成しない。

【化105】



10

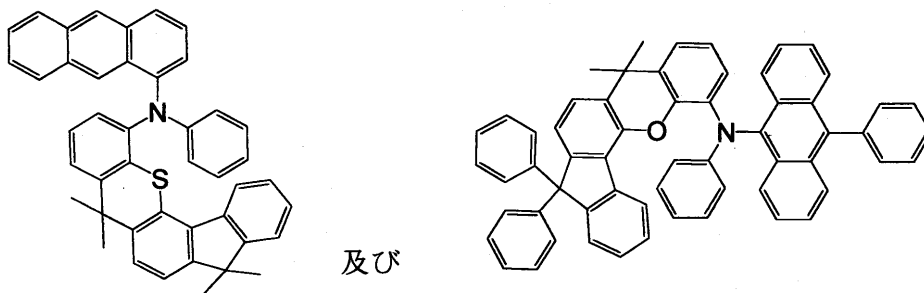
(式中、X及びYは、それぞれ独立にO、S、 SO_2 、 $C(R^{10})_2$ 、 NR^{10} 又は $Si(R^{10})_2$ を示す。

$R^{11} \sim R^{18}$ のいずれか1つは上記式(1)中の窒素原子との結合に用いられ、それ以外の $R^{11} \sim R^{18}$ 、及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~30のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基を示し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は隣接する置換基同士で飽和又は不飽和の環を形成してもよい。)

20

但し、下記化合物

【化106】



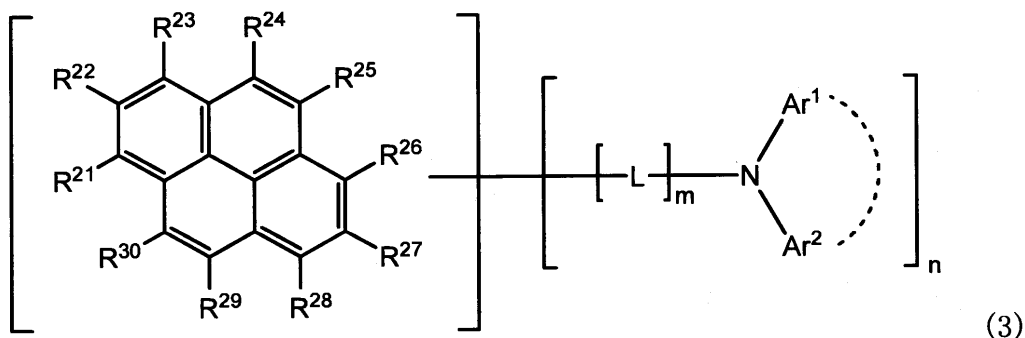
30

を除く。]

【請求項2】

下記式(3)で表される請求項1に記載の縮合環アミン化合物。

【化107】



40

(式中、L、 Ar^1 、 Ar^2 、m及びnは前記定義の通りである。

$R^{21} \sim R^{30}$ のいずれかn個は前記L又は窒素原子との結合に用いられ、それ以外の

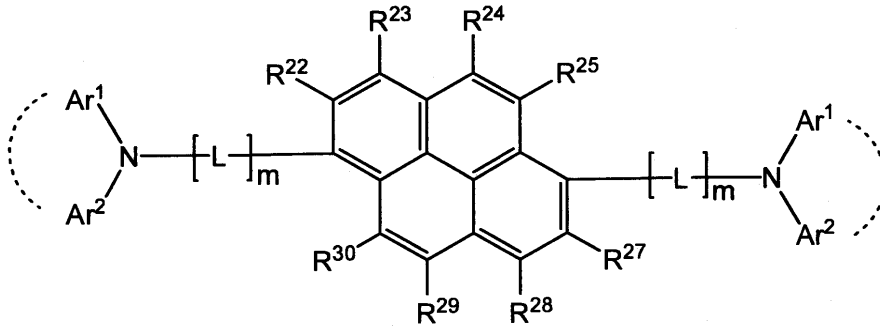
50

$R^{21} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を示し、 $R^{21} \sim R^{30}$ は隣接する置換基同士で飽和又は不飽和の環を形成してもよい。))

【請求項 3】

下記式 (3 - 1) で表される請求項 2 に記載の縮合環アミン化合物。

【化 108】

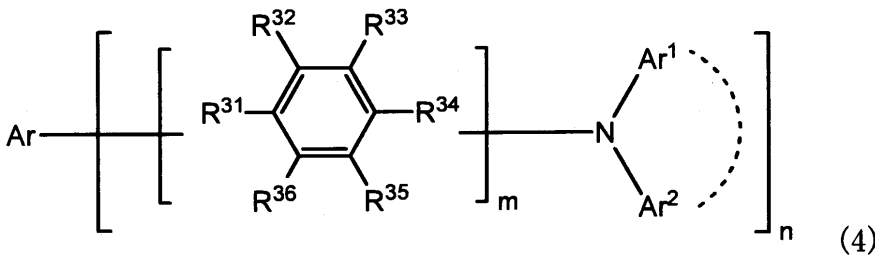


(式中、L、 Ar^1 、 Ar^2 、m、 $R^{22} \sim R^{25}$ 及び $R^{27} \sim R^{30}$ は、前記定義の通りである。)

【請求項 4】

下記式 (4) で表される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

【化 109】



(式中、Ar、 Ar^1 、 Ar^2 、m及びnは前記定義の通りである。)

$R^{31} \sim R^{36}$ のいずれか 2 個は、それぞれ前記 Ar、窒素原子又は隣接するフェニレン基との結合に用いられ、それ以外の $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を示す。)

【請求項 5】

下記式 (4 - 1) で表される請求項 4 に記載の縮合環アミン化合物。

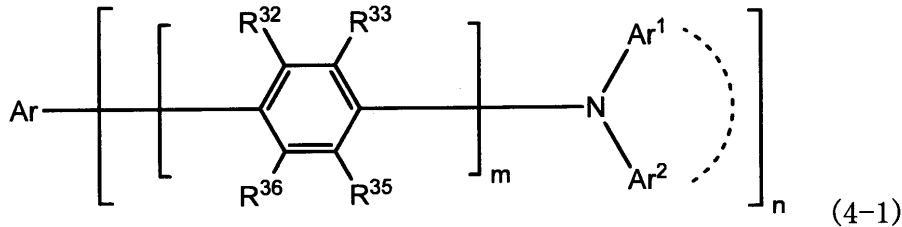
10

20

30

40

【化 1 1 0】



(式中、Ar、Ar¹、Ar²、m、n、R³²、R³³、R³⁵及びR³⁶は前記定義の通りである。)

10

【請求項 6】

Arが、置換若しくは無置換のピレン環、置換若しくは無置換のクリセン環、置換若しくは無置換のペリレン環、置換若しくは無置換のフルオランテン環、又は置換若しくは無置換のベンゾフルオレン環のn個の残基を示す、請求項 1、4及び5のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 7】

前記窒素原子との結合に用いられる以外のR¹¹～R¹⁸において、
 前記ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選択され、
 前記置換若しくは無置換の炭素数1～20のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル及びn-オクチルからなる群から選択され、

20

前記置換若しくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基は、ビニルであり、
 前記置換若しくは無置換の炭素数2～20のアルキニル基は、エチニルであり、
 前記置換若しくは無置換の環形成炭素数3～10のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、アダマンチル及びノルボルニルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数3～30のアルキルシリル基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数8～30のアリールシリル基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、ビニルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル及びトリフェニルシリルからなる群から選択され、

30

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基は、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル、ナフタセニル、ピレニル、クリセニル、ベンゾ[c]フェナントリル、ベンゾ[g]クリセニル、トリフェニレニル、1-フルオレニル、2-フルオレニル、3-フルオレニル、4-フルオレニル、9-フルオレニル、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、2-ピフェニル、3-ピフェニル、4-ピフェニル、ターフェニル及びフルオランテニルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基は、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基及びベンゾチオフェニル基からなる群から選択される請求項 1に記載の縮合環アミン化合物。

40

【請求項 8】

50

前記窒素原子との結合に用いられる以外の $R^{11} \sim R^{18}$ において、

前記ハロゲン原子はフッ素であり、

前記置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル及び *n*-ヘキシルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び 4-メチルシクロヘキシルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、フェニル、ビフェニル、トリル、キシリル及び 1-ナフチルからなる群から選択される請求項 1 又は 7 に記載の縮合環アミン化合物。

10

【請求項 9】

前記窒素原子との結合に用いられる以外の $R^{11} \sim R^{18}$ が、それぞれ独立に水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチル基で置換されたフェニル及び 1-ナフチルからなる群から選択される基である請求項 1、7 又は 8 に記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 10】

前記窒素原子との結合に用いられる以外の $R^{11} \sim R^{18}$ が、隣接する置換基同士で飽和及び不飽和の環を形成しない、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

20

【請求項 11】

前記 $R^{21} \sim R^{30}$ において、

前記ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル及び *n*-オクチルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基は、ビニルであり、

前記置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基は、エチニルであり、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、アダマンチル及びノルボルニルからなる群から選択され、

30

前記置換若しくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、ビニルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル及びトリフェニルシリルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル、ナフタセニル、ピレニル、クリセニル、ベンゾ[*c*]フェナントリル、ベンゾ[*g*]クリセニル、トリフェニレニル、1-フルオレニル、2-フルオレニル、3-フルオレニル、4-フルオレニル、9-フルオレニル、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、2-ビフェニル、3-ビフェニル、4-ビフェニル、ターフェニル及びフルオランテニルからなる群から選択され、

40

前記置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基は、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、

50

フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基及びベンゾチオフェニル基からなる群から選択される請求項 2 に記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 1 2】

前記 $R^{21} \sim R^{30}$ において、

前記ハロゲン原子はフッ素であり、

前記置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル及び *n*-ヘキシルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び 4-メチルシクロヘキシルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、フェニル、ビフェニル、トリル、キシリル及び 1-ナフチルからなる群から選択される請求項 2 又は 1 1 に記載の縮合環アミン化合物。

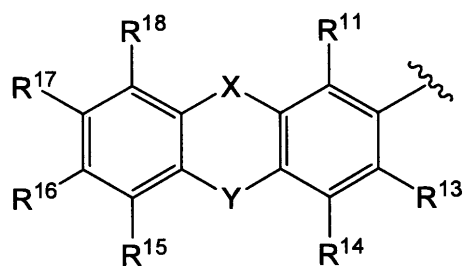
【請求項 1 3】

前記 $R^{21} \sim R^{30}$ が、それぞれ独立に水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチル基で置換されたフェニル及び 1-ナフチルからなる群から選択される基である請求項 2 , 1 1 又は 1 2 に記載の縮合環アミン化合物。

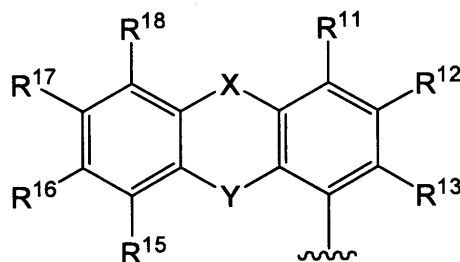
【請求項 1 4】

前記式 (2) で表される基が、下記式 (2-1) 又は (2-2) で表される基である請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

【化 1 1 1】



(2-1)



(2-2)

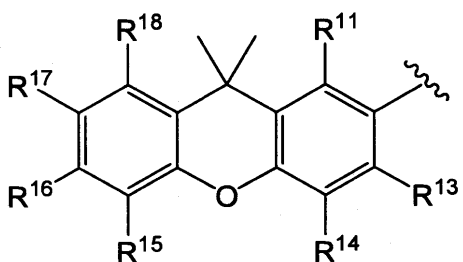
(式中、X、Y、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、前記定義の通りである。

上記式 (2-1) 及び (2-2) 中の波線は、窒素原子との結合手であることを示す。)

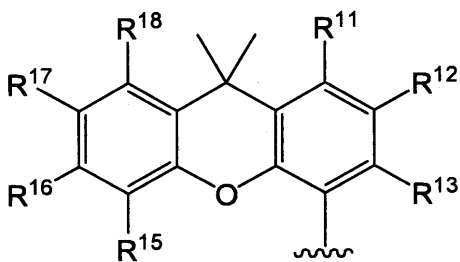
【請求項 1 5】

前記式 (2-1) 及び (2-2) で表される基が、それぞれ下記式 (2-1-1) 又は (2-2-1) で表される基である請求項 1 4 に記載の縮合環アミン化合物。

【化 1 1 2】



(2-1-1)



(2-2-1)

(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 及び波線は、前記定義の通りである。)

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記式(2)で表される基以外の Ar^1 及び Ar^2 が、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基である請求項1~15のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 17】

前記式(1)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-1-1)、(2-2-1)、(3)、(3-1)、(4)及び(4-1)における「置換もしくは無置換の・・・」各基における置換基は、それぞれ独立に、アルキル基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラキル基、シクロアルキル基、ヘテロアリール基(複素芳香族環基)、複素脂肪族環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基及びカルボキシ基からなる群から選択される請求項1~16のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

10

【請求項 18】

前記式(1)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-1-1)、(2-2-1)、(3)、(3-1)、(4)及び(4-1)における「置換もしくは無置換の・・・」各基における置換基は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基

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、トリーソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、

20

メトキシ基、エトキシ基、ビニル基、エチニル基、

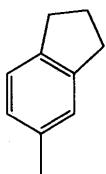
フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾ[*c*]フェナントリル基、ベンゾ[*g*]クリセニル基、トリフェニレニル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、9-フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、2-ピフェニルイル基、3-ピフェニルイル基、4-ピフェニルイル基、ターフェニル基、フルオランテニル基、

30

フェノキシ基、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、

【化 113】



ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、ベンゾチオフェニル基、

40

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、

50

フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、トリフルオロメチルメチル基、

ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、キヌクリジニル基、ピリジニル基、及びオキセタニル基

からなる群から選択される請求項 17 に記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 19】

前記式 (1)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-1-1)、(2-2-1)、(3)、(3-1)、(4) 及び (4-1) における「置換もしくは無置換の・・・」各基における置換基は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、

フェニル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、1-ナフチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、

ベンジル基、フェニルエチル基、2-フェニルプロパン-2-イル基、

1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、

フッ素原子、トリフルオロメチル基、

からなる群から選択される請求項 18 に記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 20】

n が、2~4の整数である、請求項 1、2 及び 4~19 のいずれかに記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 21】

発光層用材料である請求項 1~20 に記載の縮合環アミン化合物。

【請求項 22】

陰極と陽極との間に発光層を含む 1 以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1~20 のいずれかに記載の縮合環アミン化合物を 1 種以上含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

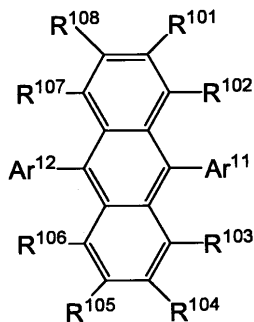
【請求項 23】

前記発光層が、前記縮合環アミン化合物を含有する請求項 22 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 24】

前記発光層が、下記式 (5) で表されるアントラセン誘導体を含有する請求項 22 又は 23 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 114】



(5)

(式 (5) において、Ar¹¹ 及び Ar¹² は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数 5~50 の単環基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 10~50 の縮合環基であり、

R¹⁰¹~R¹⁰⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成原子

10

20

30

40

50

数 5 ~ 50 の単環基、置換もしくは無置換の環形成原子数 10 ~ 50 の縮合環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーロキシ、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。))

【請求項 25】

前記式 (5) において、 Ar^{11} 、 Ar^{12} がそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 50 の縮合環基である請求項 24 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 26】

前記式 (5) において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} の一方が置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の単環基であり、他方が置換若しくは無置換の環形成原子数 10 ~ 50 の縮合環基である請求項 24 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 27】

前記式 (5) において、 Ar^{11} が無置換のフェニル基又は、単環基又は縮合環基が置換されたフェニル基であり、 Ar^{12} がナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基又はジベンゾフラニル基である請求項 26 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 28】

前記式 (5) において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が、それぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の単環基である請求項 24 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 29】

前記式 (5) において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が、それぞれ独立に置換若しくは無置換のフェニル基である請求項 28 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 30】

前記式 (5) において、 Ar^{11} が無置換のフェニル基であり、 Ar^{12} が単環基、縮合環基を置換基として持つフェニル基である請求項 29 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 31】

前記式 (5) において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が、それぞれ独立に単環基又は縮合環基を置換基として持つフェニル基である請求項 29 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 32】

請求項 22 ~ 31 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える電子機器。

【請求項 33】

請求項 22 ~ 31 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える照明器具。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、縮合環アミン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の有機 EL 用発光材料の改良により有機 EL 素子の性能は徐々に改善されてきている。特に青色有機 EL 素子の色純度向上 (発光波長の短波長化) はディスプレイの色再現

50

性向上につながる重要な技術である。

発光層に使用される材料の例として、特許文献 1 にはジベンゾフランを有する発光材料が開示されており、それを適用した有機電界発光デバイスにおいて青色発光が得られている。

【0003】

特許文献 2 には、中心にピレン環を有し、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環等が、その 4 位においてアミノ基を介して結合したジアミノピレン誘導体が示されており、それを適用した有機 EL 素子において青色発光が得られている。

【0004】

上記のように、青色発光する蛍光発光材料として、縮合環アミン誘導体等の多くの材料が知られている。しかしながら、より高い発光効率を有し、かつ従来の材料に比べより短波長の発光を示す有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】WO 2006 / 128800 号パンフレット

【特許文献 2】WO 2010 / 122810 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、より高い発光効率を有する材料及びそれを用いた有機 EL 素子を提供することを目的とする。また、本発明は、従来の材料に比べより短波長の発光を示す材料及びそれを用いた有機 EL 素子を提供することを目的とする。

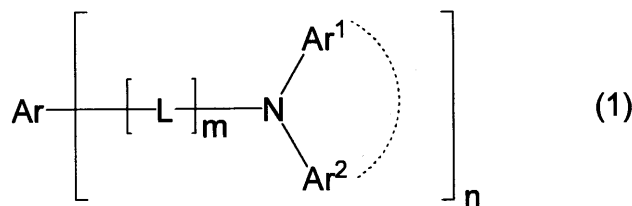
上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、縮合環アミン化合物のアミン置換基末端に非共役の 3 環性構造を有する置換基を導入することで、高い発光効率と従来に比べ短波長の発光を示す材料が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様によれば、下記式 (1) で表される縮合環アミン化合物が提供される。

【化 1】



【式中、Ar は、置換若しくは無置換のピレン環、置換若しくは無置換のアントラセン環、置換若しくは無置換のクリセン環、置換若しくは無置換のペリレン環、置換若しくは無置換のフルオランテン環、置換若しくは無置換のベンゾフルオレン環、又は置換若しくは無置換のスピロフルオレン環の n 個の残基を示す。

n は、1 ~ 4 の整数を示し、n が 2 以上のときは、複数の - [L]_m - N Ar¹ Ar² で示される構造は、互いに同一でも異なってもよい。

L は、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素環、又は置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素芳香族環の 2 個の残基を示す。

m は、0 ~ 2 の整数を示し、m が 0 のときは、Ar と窒素原子とが単結合により結合していることを示し、m が 2 のときは、2 つの L は互いに同一でも異なってもよく、2 つの L の置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

Ar¹ 及び Ar² の少なくとも 1 つは下記式 (2) で表される基であり、それ以外の Ar¹ 及び Ar² は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基である。同一

10

20

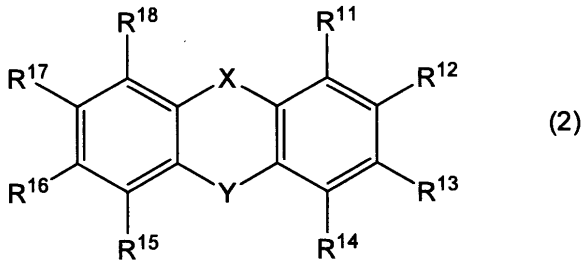
30

40

50

の窒素原子に結合している Ar^1 と Ar^2 の置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【化 2】



(式中、X及びYは、それぞれ独立にO、S、 SO_2 、 $C(R^{10})_2$ 、 NR^{10} 又は $Si(R^{10})_2$ を示す。 10

$R^{11} \sim R^{18}$ のいずれか1つは上記(1)式中の窒素原子との結合に用いられ、それ以外の $R^{11} \sim R^{18}$ 、及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~30のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基を示し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は隣接する置換基同士で飽和又は不飽和の環を形成してもよい。)] 20

【0008】

本発明の一態様によれば、陰極と陽極との間に発光層を含む1以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも1層が、上記式(1)で表される縮合環アミン化合物を1種以上含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高い発光効率を示す有機EL素子用の材料が提供される。また、本発明によれば、従来に比べ短波長の発光を示す有機EL素子用の材料が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書において、環形成炭素数とは、原子または分子が環状に結合した構造の化合物(例えば、単環化合物、縮合環化合物、架橋化合物、スピロ環化合物、炭素環化合物、複素環化合物)の当該環自体を構成する原子のうちの炭素原子の数を表す。当該環が置換基によって置換される場合、置換基に含まれる炭素は環形成炭素数には含まない。以下で記される「環形成炭素数」については、特筆しない限り同様とする。

環形成原子数とは、原子または分子が環状に結合した構造の化合物(例えば、単環化合物、縮合環化合物、架橋化合物、スピロ環化合物、炭素環化合物、複素環化合物)の当該環自体を構成する原子の数を表す。環を構成しない原子(例えば、環を構成する原子の未結合手を終端する水素原子)や、当該環が置換基によって置換される場合の置換基に含まれる原子は環形成原子数には含まない。以下で記される「環形成原子数」については、特 40

【0011】

また、隣接する置換基同士で環を形成する場合は、一方の置換基の炭素数が上記の範囲内で最小となる箇所まで当該環を切り離して、他方の置換基の炭素数も上記の範囲内となる構造が含まれる。以下で記される置換基の炭素数については、特筆しない限り同様とする。

【0012】

「芳香族炭化水素環」とは炭素原子と水素原子のみからなり、芳香族性を有する環(単環、縮合環及びこれらの複数の環が単結合を介して結合している場合を含む)を意味し、「複素芳香族環」とは炭素原子、水素原子の他に1以上のヘテロ原子を含み、芳香族性を 50

有する環（単環、縮合環及びこれらの複数の環が単結合を介して結合している場合を含む）を意味し、「複素脂肪族環」とは炭素原子、水素原子の他に1以上のヘテロ原子を含み、芳香族性を有しない環（単環、縮合環及びこれらの複数の環が単結合を介して結合している場合を含む）を意味する。

【0013】

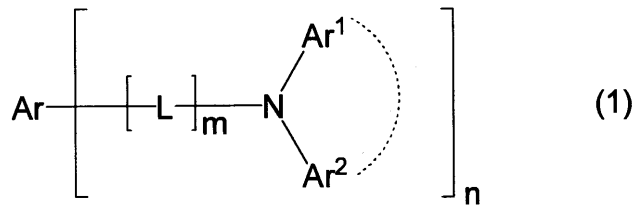
「置換もしくは無置換の・・・」における「無置換」とは、水素原子が置換したことを意味し、本発明において「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、即ち、軽水素（protium）、重水素（deuterium）、三重水素（tritium）を包含する。

【0014】

（縮合環アミン化合物）

本発明の一態様である縮合環アミン化合物は、下記式（1）で表される。

【化3】



【0015】

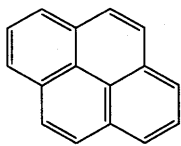
式（1）中、Arは、置換若しくは無置換のピレン環、置換若しくは無置換のアントラセン環、置換若しくは無置換のクリセン環、置換若しくは無置換のペリレン環、置換若しくは無置換のフルオランテン環、置換若しくは無置換のベンゾフルオレン環、又は置換若しくは無置換のスピロフルオレン環のn個の残基を示す。

nは、1～4の整数を示し、nが2以上のときは、複数の $-\text{[L]}_m-\text{NAr}^1\text{Ar}^2$ で示される構造は、互いに同一でも異なってもよい。

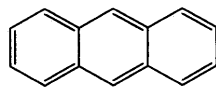
【0016】

Arの母骨格（置換基を除いた環）を構成するアントラセン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオレン環、及びスピロフルオレン環はそれぞれ下記構造式で表される。

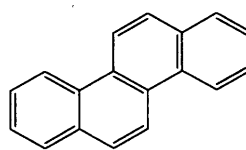
【化4】



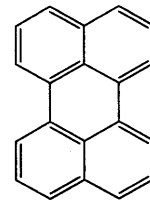
ピレン



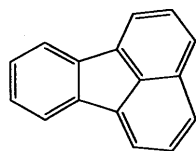
アントラセン



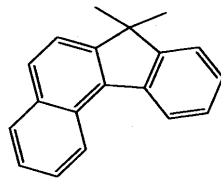
クリセン



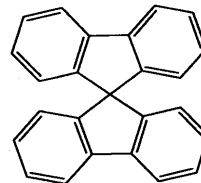
ペリレン



フルオランテン



ベンゾフルオレン



スピロフルオレン

【0017】

Lは、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5～30の複素芳香族環の2個の残基を示す。

mは、0～2の整数を示し、mが0のときは、Arと窒素原子とが単結合により結合していることを示し、mが2のときは、2つのLは互いに同一でも異なってもよく、2

10

20

30

40

50

つのLの置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

mは、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

【0018】

Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも1つは下記式(2)で表される基であり、それ以外の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5~30のヘテロアリール基である。同一の窒素原子に結合している Ar^1 と Ar^2 の置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【0019】

式(2)で表される基以外の Ar^1 及び Ar^2 は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。

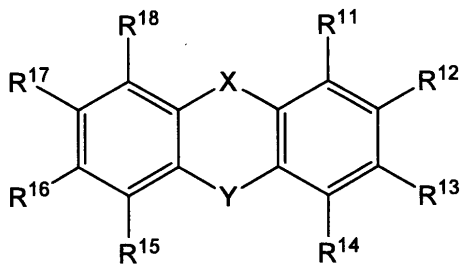
10

【0020】

ここで、nが2以上である場合において、「 Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも1つが下記式(2)で表される基である」とは、それぞれ2個以上ある Ar^1 及び Ar^2 のうち1つ以上が下記式(2)で表される基であればよいことを意味する。

【0021】

【化5】



(2)

20

【0022】

式(2)中、X及びYは、それぞれ独立にO、S、 SO_2 、 $C(R^{10})_2$ 、 NR^{10} 又は $Si(R^{10})_2$ を示す。X及びYは、それぞれ独立にO、S、 $C(R^{10})_2$ 、 NR^{10} 又は $Si(R^{10})_2$ であることが好ましい。

【0023】

XとYの組み合わせとしては、 $C(R^{10})_2$ と $C(R^{10})_2$ 、 $C(R^{10})_2$ とO、 $C(R^{10})_2$ とS、 $C(R^{10})_2$ と NR^{10} 、OとO、Oと NR^{10} 、OとS、SとS、Sと NR^{10} 、Oと $Si(R^{10})_2$ 、 NR^{10} と $Si(R^{10})_2$ 、 NR^{10} と NR^{10} 等が挙げられ、 $C(R^{10})_2$ と $C(R^{10})_2$ 、 $C(R^{10})_2$ とO、 $C(R^{10})_2$ とS、Oと NR^{10} 、Sと NR^{10} 、Oと $Si(R^{10})_2$ 、 NR^{10} と $Si(R^{10})_2$ が好ましい。

30

【0024】

R^{11} ~ R^{18} のいずれか1つは窒素原子との結合に用いられ、それ以外の R^{11} ~ R^{18} 、及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数2~20のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~30のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基を示し、 R^{11} ~ R^{18} は隣接する置換基同士で飽和又は不飽和の環を形成してもよい。

40

【0025】

R^{10} は、置換若しくは無置換の炭素数1~10のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基等が好ましい。

【0026】

前記窒素原子との結合に用いられる以外の R^{11} ~ R^{18} は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~10のアルキル基、又は置換若しくは無置換の環形成

50

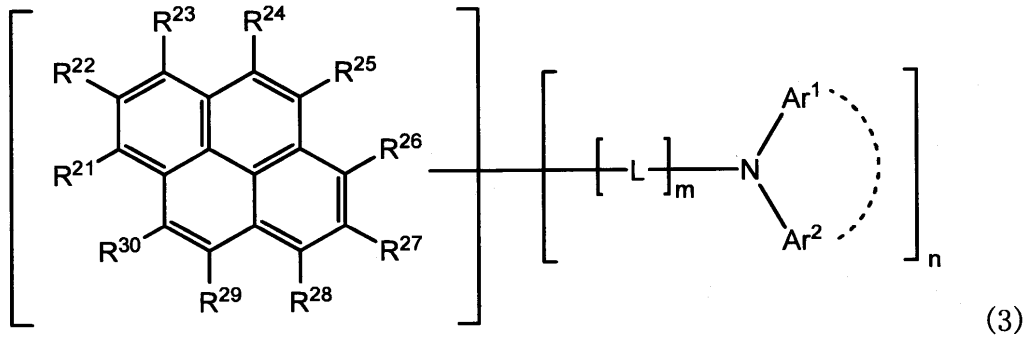
炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

【0027】

上記式(1)を用いて説明した縮合環アミン化合物は、下記式(3)で表されることがより好ましい。

【0028】

【化6】



10

【0029】

式(3)中、L、Ar¹、Ar²、m及びnは前記定義の通りである。

【0030】

R²¹ ~ R³⁰ のいずれか n 個は前記 L 又は窒素原子との結合に用いられ、それ以外の R²¹ ~ R³⁰ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を示し、R²¹ ~ R³⁰ は隣接する置換基同士で飽和又は不飽和の環を形成してもよい。

20

【0031】

上記式(3)において、nが2の場合、-[L]_m-NAr¹Ar²で示される構造との結合位置は、R²¹とR²⁶、R²³とR²⁶の組み合わせが好ましく、R²¹とR²⁶の組み合わせがより好ましい。

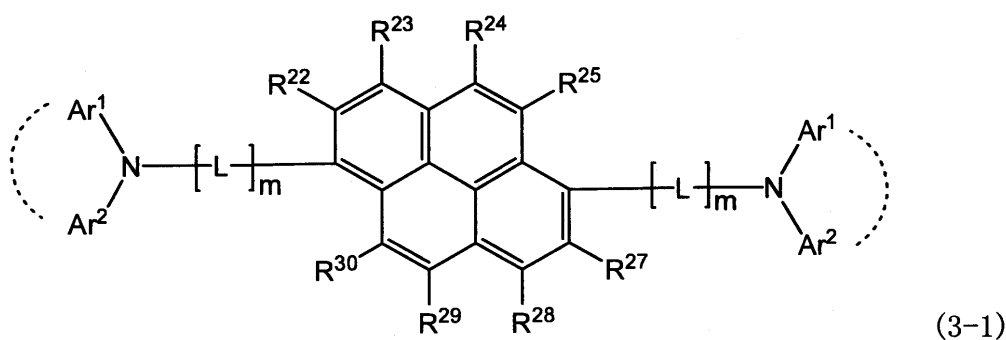
30

【0032】

上記式(3)を用いて説明した縮合環アミン化合物は、下記式(3-1)で表されることがより好ましい。

【0033】

【化7】



40

【0034】

式(3-1)中、L、Ar¹、Ar²、m、R²² ~ R²⁵ 及び R²⁷ ~ R³⁰ は、前記定義の通りである。

【0035】

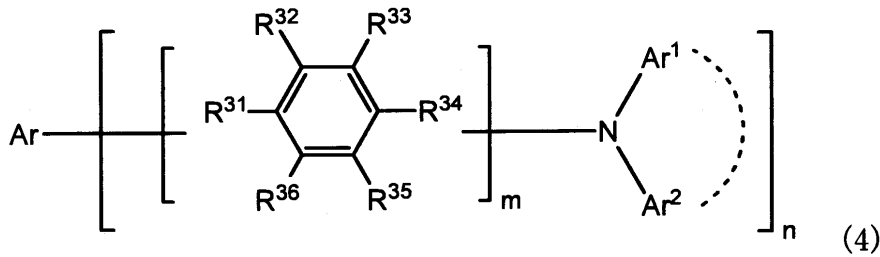
上記式(1)を用いて説明した縮合環アミン化合物は、下記式(4)で表されることが

50

より好ましい。

【0036】

【化8】



10

【0037】

式(4)中、Ar、Ar¹、Ar²、m及びnは前記定義の通りである。

R³¹～R³⁶のいずれか2個は、それぞれ前記Ar、窒素原子又は隣接するフェニレン基との結合に用いられ、それ以外のR³¹～R³⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数2～20のアルキニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～30のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数8～30のアリーールシリル基、シアノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリーール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリーール基を示す。

20

【0038】

ここで、「R³¹～R³⁶のいずれか2個が、それぞれ前記Ar、窒素原子又は隣接するフェニレン基との結合に用いられる」とは、次の構造を意味する。

mが0の場合には、R³¹～R³⁶のいずれか2個は、それぞれ前記Ar及び窒素原子と結合する。

mが1の場合には、R³¹～R³⁶のいずれか2個のうち的一方は、前記Arと隣接するフェニレン基と結合し、他方は前記隣接するフェニレン基と窒素原子と結合する。

【0039】

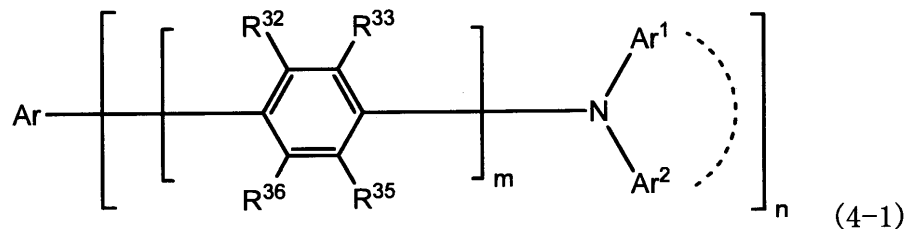
前記フェニレン基における、Arと窒素原子との結合位置の関係は、オルト位、メタ位及びパラ位のいずれであってもよい。好ましくはパラ位である。

30

【0040】

上記式(4)を用いて説明した縮合環アミン化合物は、下記式(4-1)で表されることがより好ましい。

【化9】



40

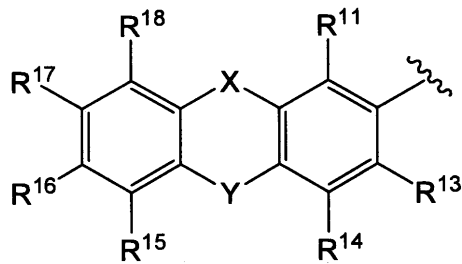
【0041】

式(4-1)中、Ar、Ar¹、Ar²、m、n、R³²、R³³、R³⁵及びR³⁶は前記定義の通りである。

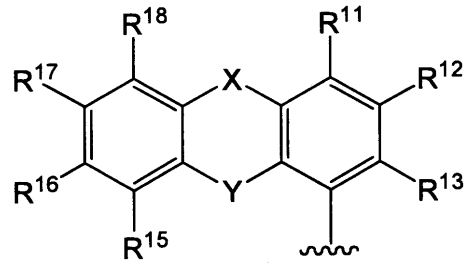
【0042】

式(2)を用いて説明した基は、下記式(2-1)又は(2-2)で表される基であることがより好ましい。

【化10】



(2-1)



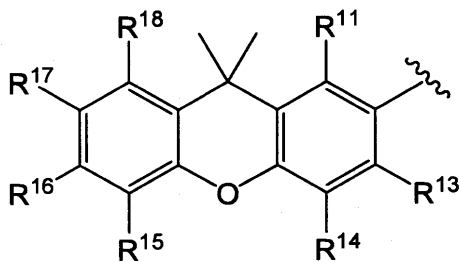
(2-2)

式(2-1)及び(2-2)中、X、Y、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、前記定義の通りである。
式(2-1)及び(2-2)中の波線は、窒素原子との結合手であることを示す。

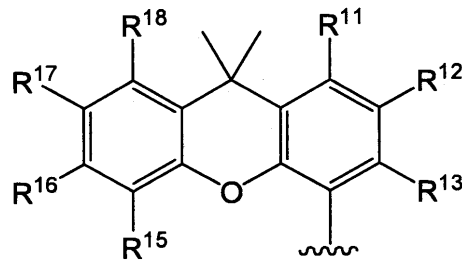
【0043】

式(2-1)及び(2-2)を用いて説明した基は、それぞれ下記式(2-1-1)又は(2-2-1)で表される基であることがより好ましい。

【化11】



(2-1-1)



(2-2-1)

式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 及び波線は、前記定義の通りである。

【0044】

また、「置換もしくは無置換の・・・」における置換基としては、後述するようなアルキル基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シクロアルキル基、ヘテロアリール基(複素芳香族環基)、複素脂肪族環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0045】

上記式(1)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-1-1)、(2-2-1)、(3)、(3-1)、(4)及び(4-1)における Ar 、 L 、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^{10} \sim R^{18}$ 及び $R^{21} \sim R^{36}$ で示される各基及び、上記「置換もしくは無置換の・・・」における置換基について、具体的に説明する。

【0046】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基等が挙げられる。

上記炭素数は、1~10が好ましく、1~6がさらに好ましい。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基が好ましい。

【0047】

置換のシリル基としては、炭素数3~30のアルキルシリル基、環形成炭素数8~30のアリールシリル基等が挙げられ、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、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【0048】

10

20

30

40

50

アルコキシ基は、-OWと表され、Wの例として上記のアルキルの例が挙げられる。アルコキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基である。

【0049】

アルケニル基は好ましくはビニル基であり、アルキニル基は好ましくはエチニル基である。

【0050】

アリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾ[c]フェナントリル基、ベンゾ[g]クリセニル基、トリフェニレニル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、9-フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、ターフェニル基、フルオランテニル基等が挙げられる。

10

【0051】

アリール基は、環形成炭素数が6~20であることが好ましく、より好ましくは6~12であり、上述したアリール基の中でもフェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基が特に好ましい。

【0052】

ここで、Lにおける、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30の芳香族炭化水素環の2価の残基としては、上記アリール基の例に対応する結合手が2個の基(アリーレン基)が挙げられる。

20

【0053】

アリーロキシ基は、-OZと表され、Zの例として上記のアリール基又は、上述した単環基及び縮合環基の例が挙げられる。アリーロキシ基は、例えばフェノキシ基である。

【0054】

アラルキル基は、-W-Zと表され、Wの例として上記のアルキルの例に対応するアルキレンの例が挙げられ、Zの例として上記のアリールの例が挙げられる。アラルキル基は、炭素数7~50アラルキル基(アリール部分は炭素数6~49(好ましくは6~30、より好ましくは6~20、特に好ましくは6~12)、アルキル部分は炭素数1~44(好ましくは1~30、より好ましくは1~20、さらに好ましくは1~10、特に好ましくは1~6))であることが好ましく、例えばベンジル基、フェニルエチル基、2-フェニルプロパン-2-イル基である。

30

【0055】

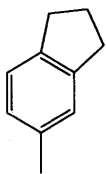
シクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。環形成炭素数は、3~10が好ましく、環形成炭素数3~8がより好ましく、環形成炭素数3~6が特に好ましい。

【0056】

シクロアルキル基がアリール基の置換基である場合、シクロアルキル基は当該アリール基と縮合していてもよい。このような縮合基としては、例えば、下記の基が挙げられる。

40

【化12】



【0057】

ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、イン

50

ドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル基、3 - ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチオフェニル基、2 - ジベンゾチオフェニル基、3 - ジベンゾチオフェニル基、4 - ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、ベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

【0058】

上記ヘテロアリール基の環形成原子数は、5 ~ 20 が好ましく、5 ~ 14 がさらに好ましい。

好ましくは、1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル基、3 - ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチオフェニル基、2 - ジベンゾチオフェニル基、3 - ジベンゾチオフェニル基、4 - ジベンゾチオフェニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基である。

【0059】

ここで、Lにおける置換若しくは無置換の環形成原子数5 ~ 30の複素芳香族環の2個の残基としては、上記ヘテロアリール基の例に対応する結合手が2個の基(ヘテロアリーレン基)が挙げられる。

【0060】

ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

ハロゲン化アルキル基として、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、トリフルオロメチルメチル基等が挙げられ、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0061】

複素脂肪族環基としては、例えば、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、キヌクリジニル基、ピリジニル基、オキセタニル基等が挙げられる。

【0062】

前記R¹¹ ~ R¹⁸、R²¹ ~ R³⁰において、

前記ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数1 ~ 20のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、s - ブチル、イソブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル及びn - オクチルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数2 ~ 20のアルケニル基は、ビニルであり、

前記置換若しくは無置換の炭素数2 ~ 20のアルキニル基は、エチニルであり、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル、アダマンチル及びノルボルニルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の炭素数3 ~ 30のアルキルシリル基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数8 ~ 30のアリールシリル基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、ビニルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル及びトリフェニルシリルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数6 ~ 20のアリール基は、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、1 - アントリル、2 - アントリル、9 - アントリル、1 - フェナントリル、2 - フェナントリル、3 - フェナントリル、4 - フェナントリル、9 - フェナントリル、ナフタセニル、ピレニル、クリセニル、ベンゾ[c]フェナントリル、ベンゾ[g]クリセニル、トリフェニレニル、1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオ

10

20

30

40

50

レニル、4 - フルオレニル、9 - フルオレニル、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、2 - ビフェニリル、3 - ビフェニリル、4 - ビフェニリル、ターフェニル及びフルオランテニルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリアル基は、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル基、3 - ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチオフェニル基、2 - ジベンゾチオフェニル基、3 - ジベンゾチオフェニル基、4 - ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基及びベンゾチオフェニル基からなる群から選択されることが好ましい。

10

【0063】

前記 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ において、

前記ハロゲン原子はフッ素であり、

前記置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル及び *n*-ヘキシルからなる群から選択され、

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び 4 - メチルシクロヘキシルからなる群から選択され、

20

前記置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリアル基は、フェニル、ビフェニル、トリル、キシリル及び 1 - ナフチルからなる群から選択されることがより好ましい。

【0064】

前記 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチル基で置換されたフェニル及び 1 - ナフチルからなる群から選択される基であることがさらに好ましい。

【0065】

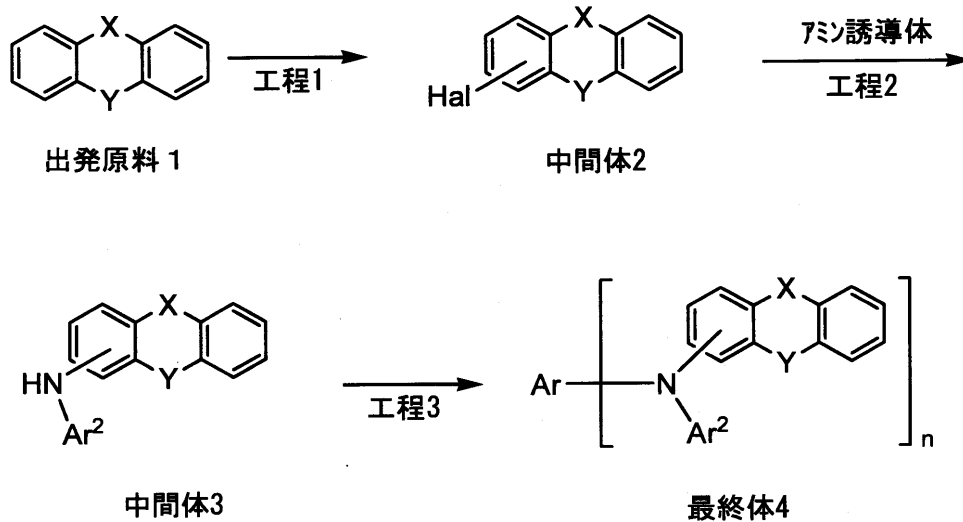
本発明の一態様である縮合環アミン化合物は、一般的に以下の方法で合成できるが、下記合成法に限定されるものではない。また、下記スキームにおいては、説明を簡略化するため、出発原料 1、中間体 2、中間体 3 及び最終体 4 の置換基は省略されている。

30

【0066】

Ar^1 が式 (2) で表される基であり、*m* が 0、即ち、*L* が存在しない場合の式 (1) で表される縮合環アミン化合物は、例えば、次の方法によって合成できる。

【化13】



10

【0067】

式中、X、Y、Ar、L、n及びAr²は、前記式(1)と同様である。Halはハロゲン原子を示す。

【0068】

工程1では、前記式(2)で表される構造に相当する出発原料1をハロゲン化して中間体2を得る工程である。n-BuLi、t-BuLi等のような塩基と、臭素、N-ブロモスクシンイミド、N-ヨードスクシンイミド等のようなハロゲン源等を用いることができる。これらの試薬は独立して用いても組み合わせて用いてもよい。

20

【0069】

工程2では、中間体2とアミン誘導体(Ar²-NH₂)とをカップリングして中間体3を得る工程であり、Buchwald-Hartwigクロスカップリング反応、Ullmann反応等を用いることができる。

【0070】

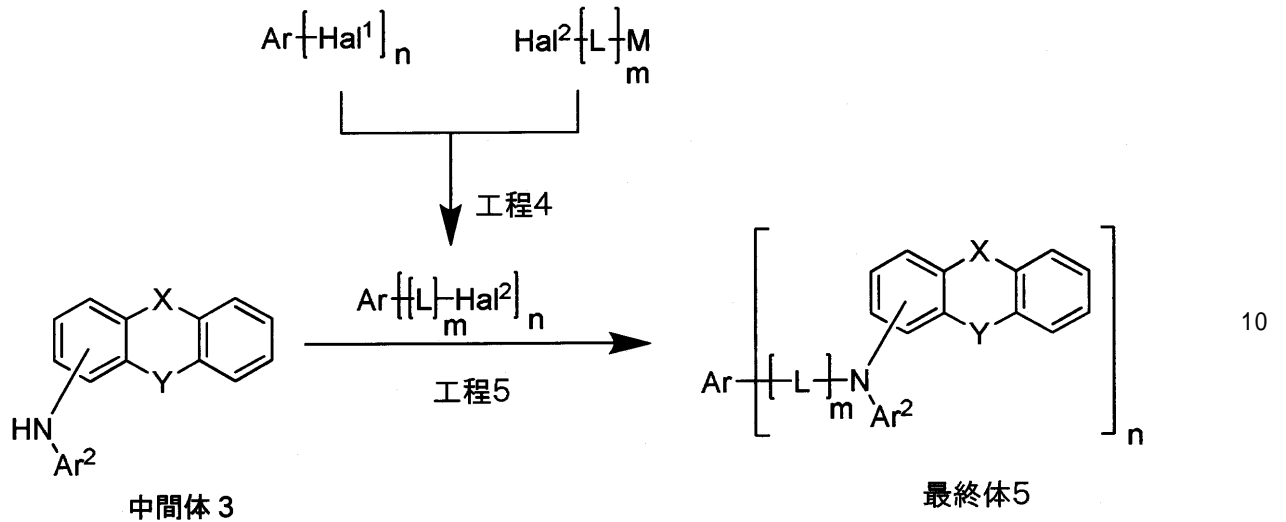
工程3では、中間体3と前記式(1)におけるArに相当する縮合芳香族炭化水素とをカップリングして最終体4(上記式(1)の縮合環アミン化合物)を得る工程であり、Buchwald-Hartwigクロスカップリング反応、Ullmann反応等を用いることができる。

30

【0071】

Ar¹が式(2)で表される基であり、mが1又は2の場合の式(1)で表される縮合環アミン化合物は、例えば、次の方法によって合成できる。

【化14】



【0072】

式中、X、Y、Ar、L、m、n及びAr²は、前記式(1)と同様である。Hal、Hal¹及びHal²は、それぞれハロゲン原子を示す。

【0073】

工程4は、ArHal¹とHal²-[L]-Mを連結してAr-[L]_m-Hal²を得る工程であり、鈴木-宮浦カップリング、Stilleカップリング、熊田カップリング、根岸カップリング等を用いることができる。ここで、Mは、B(OH)₂、SnBu₃、MgBr、ZnBrなどの有機金属種を示す。また、スクランプリング防止のため、Hal¹とHal²は異なるハロゲン原子であることが望ましい。

20

【0074】

工程5は、工程4の生成物と前記工程2で得られる中間体3とを連結して最終体5(上記式(1)の縮合環アミン化合物)を得る工程であり、Buchwald-Hartwigクロスカップリング反応、Ullmann反応等を用いることができる。

【0075】

本発明の一態様である縮合環アミン化合物の合成法の詳細については、後述する合成例で記載する。また、合成例に記載されていない縮合環アミン化合物も、合成例に準じて合成することができる。

30

【0076】

式(1)で表される構造を有する縮合環アミン化合物において、n=2の場合のAr、及びn=1の場合のAr、並びにAr¹(式(2)で表される基とする)、Ar²及びLの各具体例を表1-1~1-4に示す。

下記表中の波線は、隣接する基への結合手(結合位置)を示す。

【0077】

【表 1 - 1】

	n=1のときのAr	n=2のときのAr	Ar ¹	Ar ²	L
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

	n=1のときのAr	n=2のときのAr	Ar ¹	Ar ²	L
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					

10

20

30

40

【 0 0 7 9 】

【表 1 - 3】

	n=1のときのAr	n=2のときのAr	Ar ¹	Ar ²	L
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

【表 1 - 4】

	n=1のときのAr	n=2のときのAr	Ar ¹	Ar ²	L
37					
38					
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					
48					

10

20

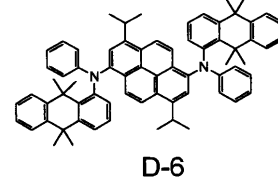
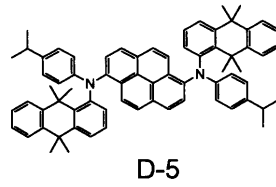
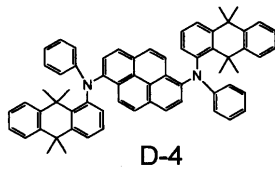
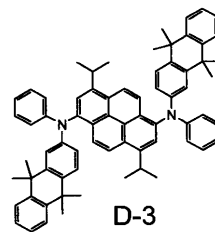
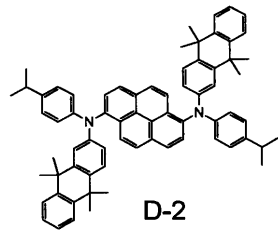
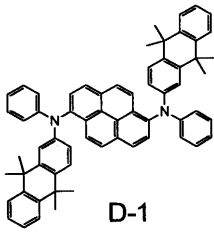
30

40

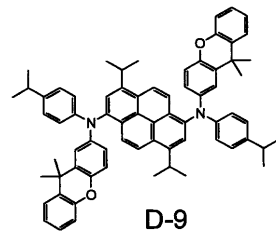
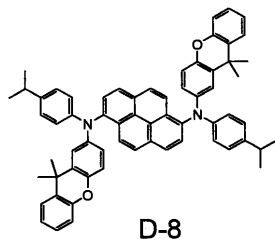
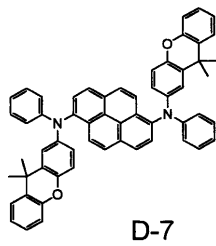
【0081】

以下に、式(1)で表される縮合環アミン化合物の具体例を示す。

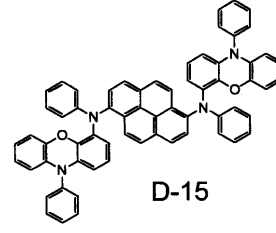
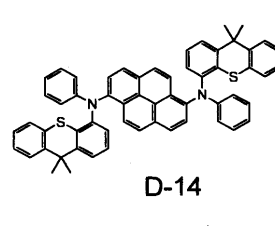
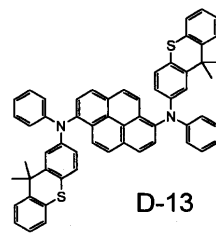
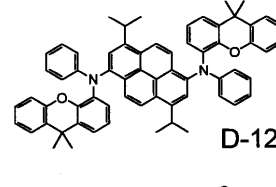
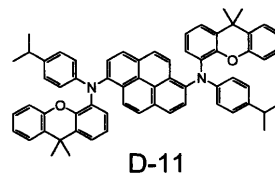
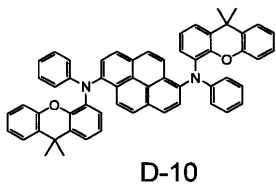
【化 1 5】



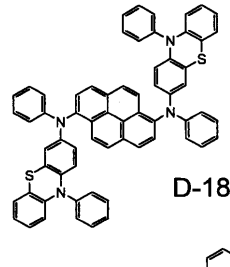
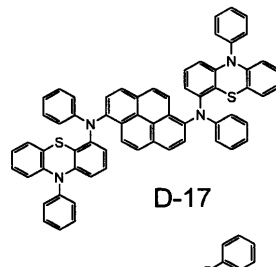
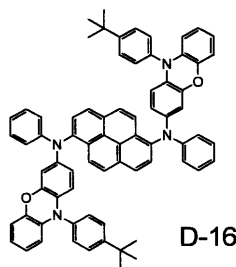
10



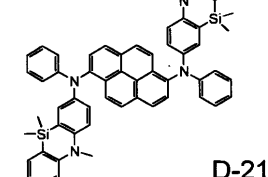
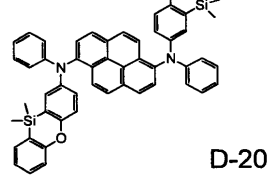
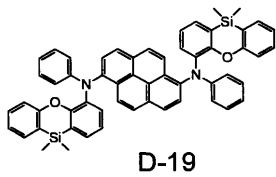
20



30

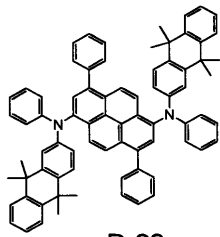


40

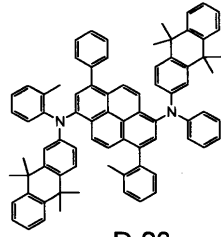


【 0 0 8 2 】

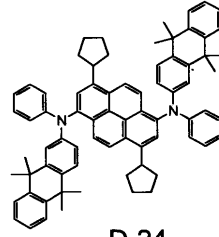
【化 1 6】



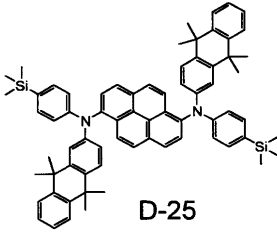
D-22



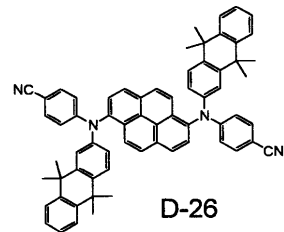
D-23



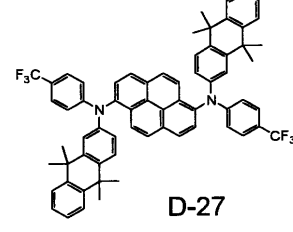
D-24



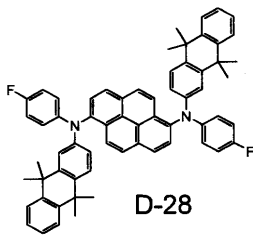
D-25



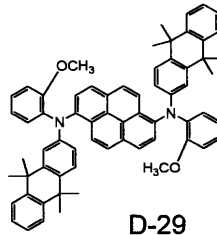
D-26



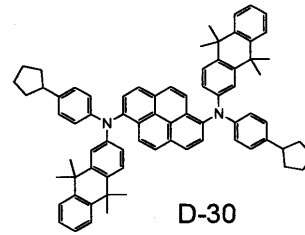
D-27



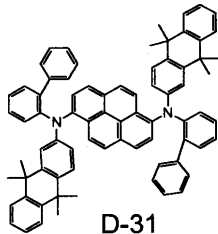
D-28



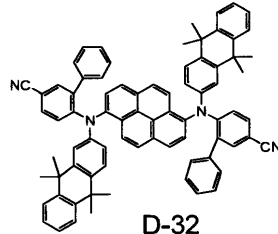
D-29



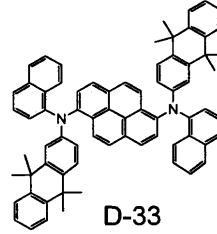
D-30



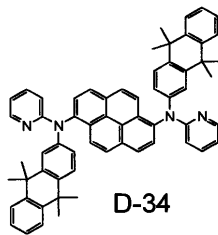
D-31



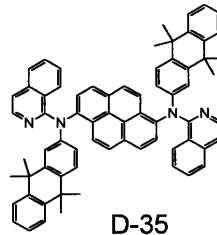
D-32



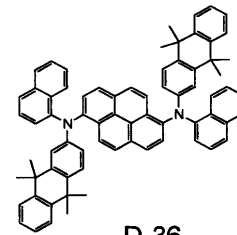
D-33



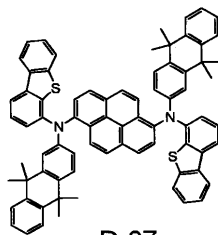
D-34



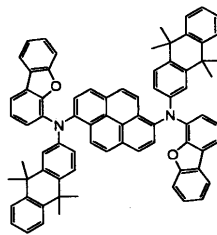
D-35



D-36



D-37



D-38

10

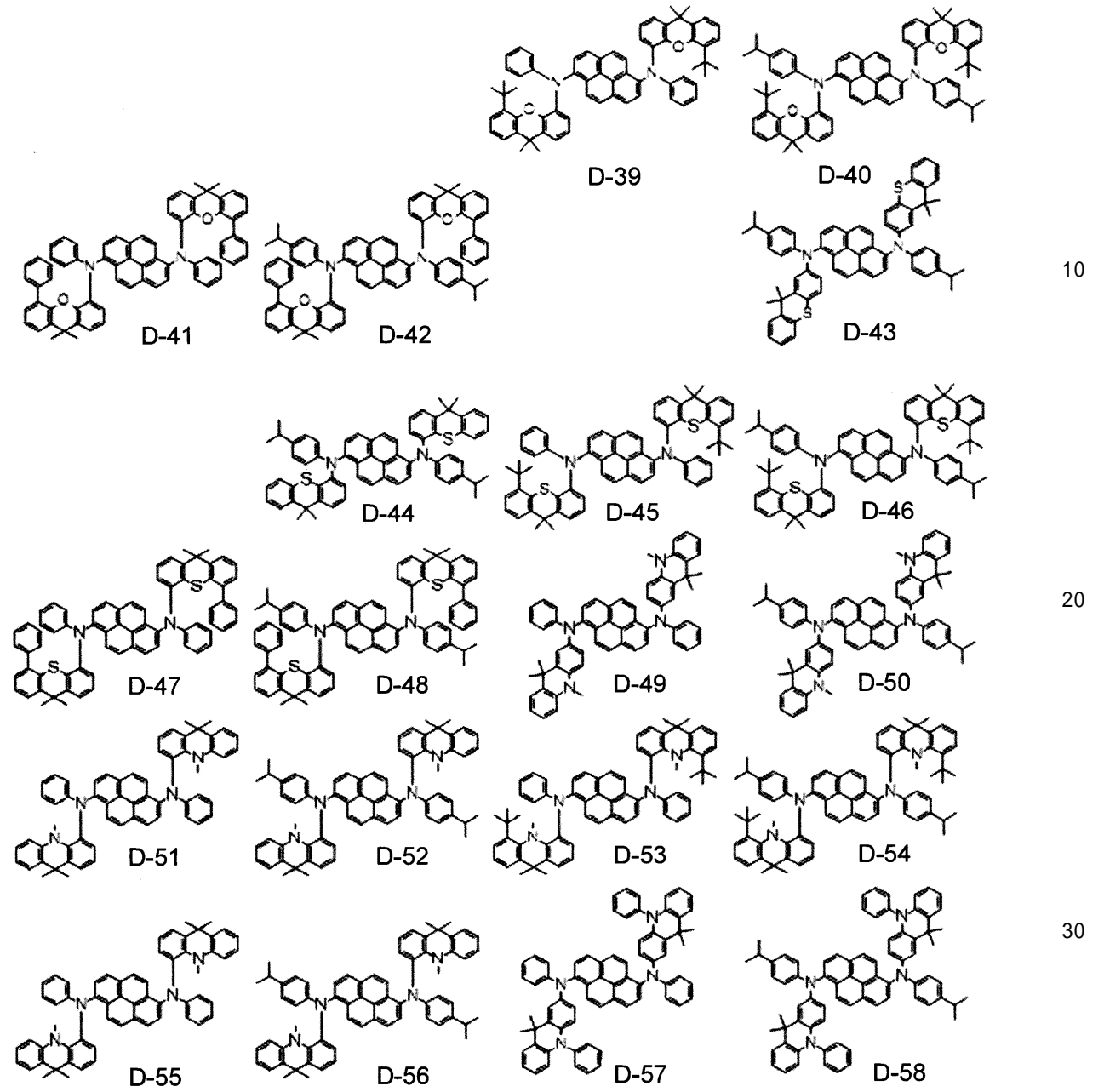
20

30

40

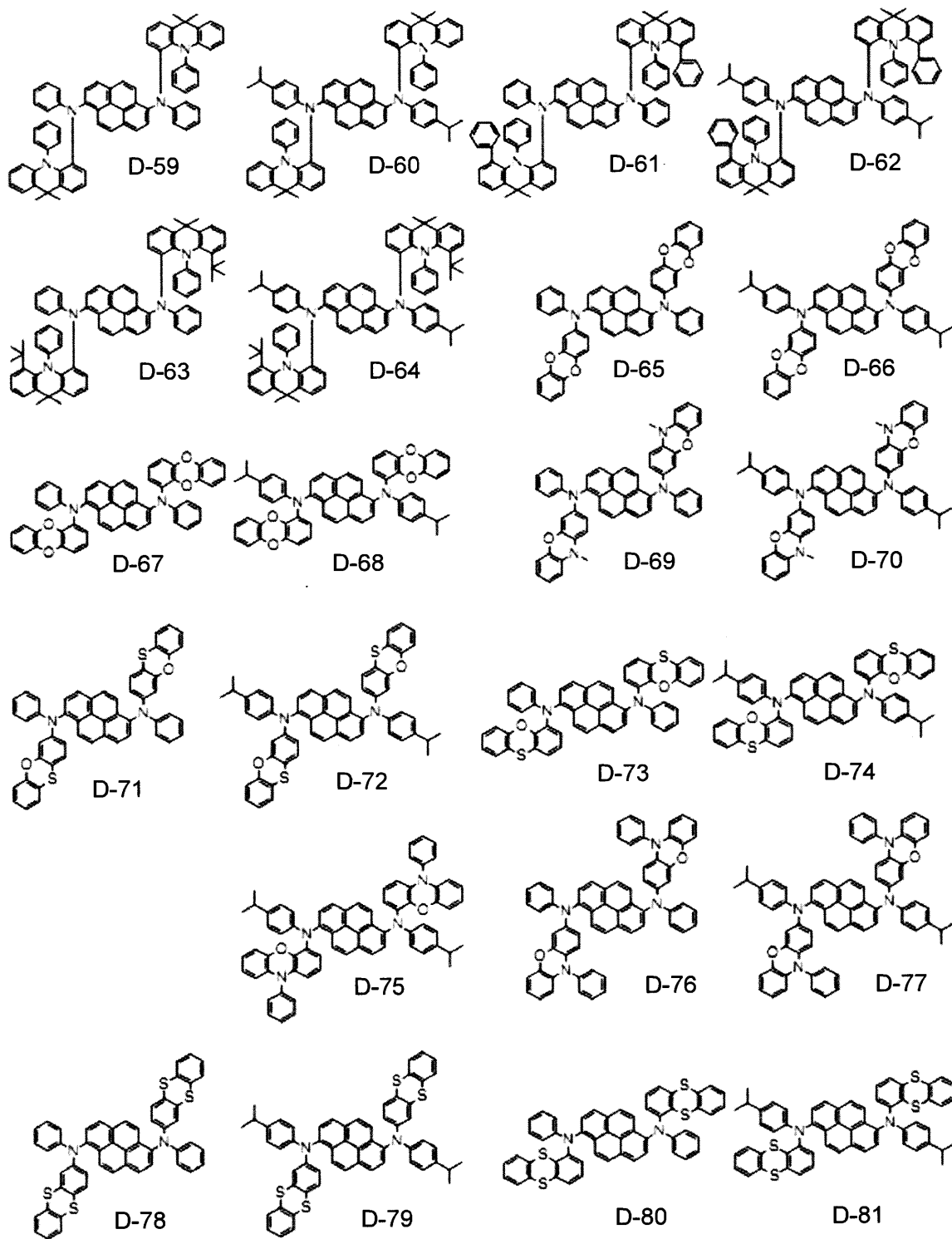
【 0 0 8 3】

【化 17】



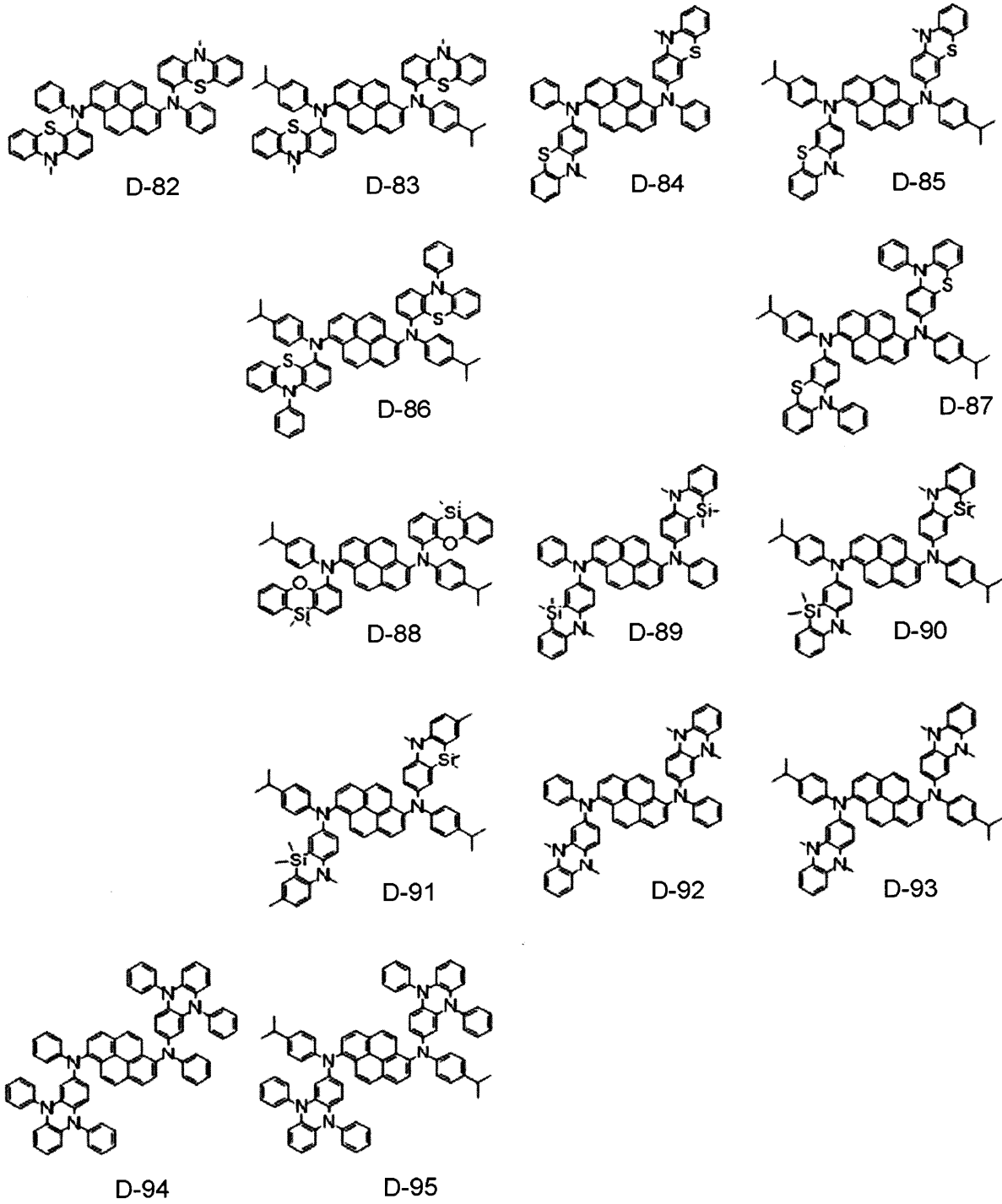
【 0 0 8 4 】

【化 1 8】



【 0 0 8 5 】

【化 1 9】



10

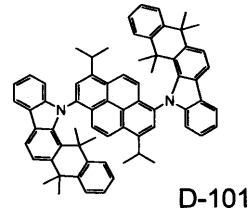
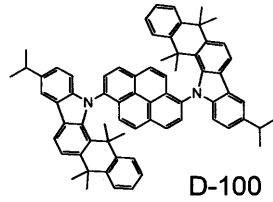
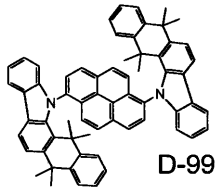
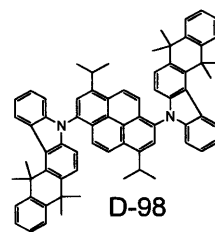
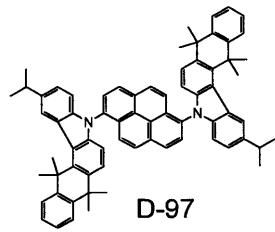
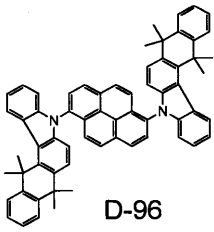
20

30

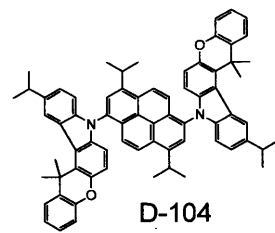
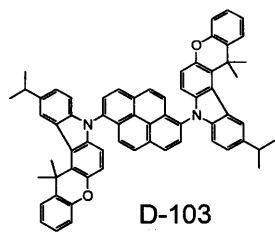
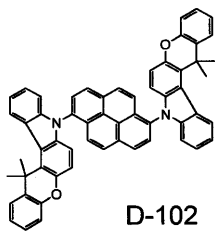
【 0 0 8 6】

40

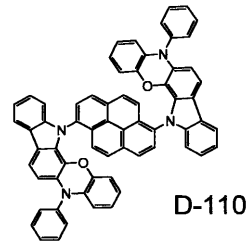
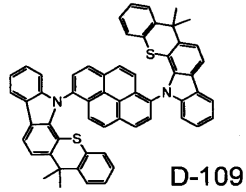
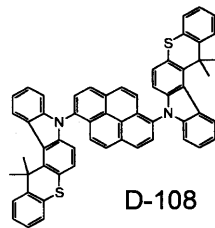
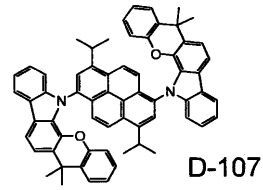
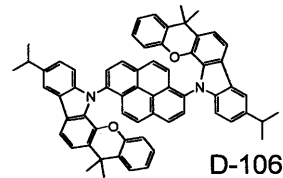
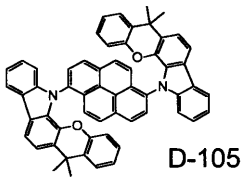
【化 2 0】



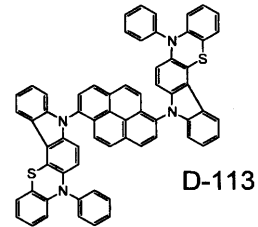
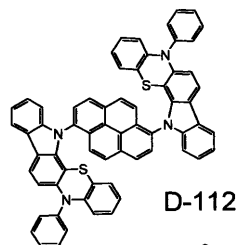
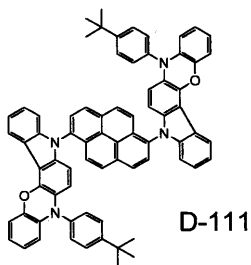
10



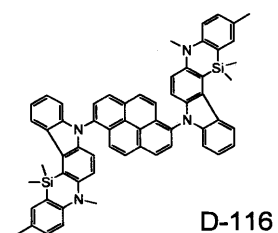
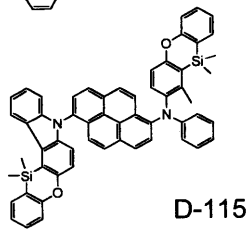
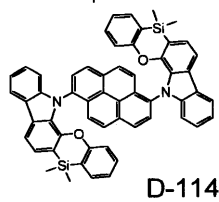
20



30

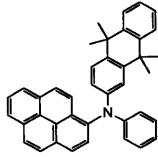


40

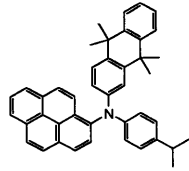


【 0 0 8 7】

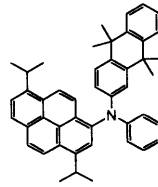
【化 2 1】



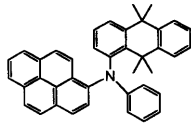
D-117



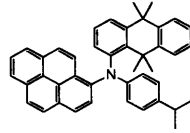
D-118



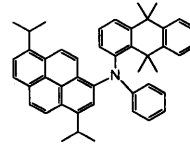
D-119



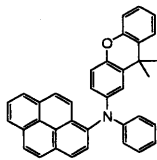
D-120



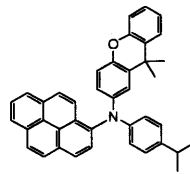
D-121



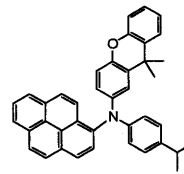
D-122



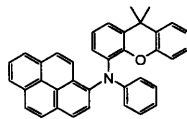
D-123



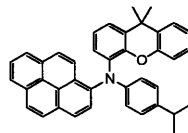
D-124



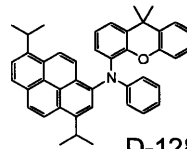
D-125



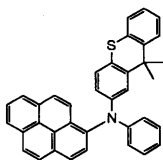
D-126



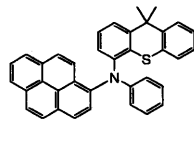
D-127



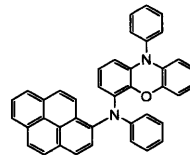
D-128



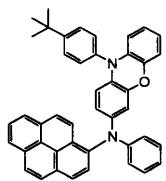
D-129



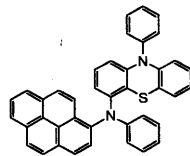
D-130



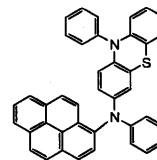
D-131



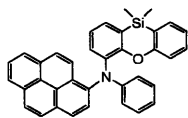
D-132



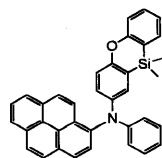
D-133



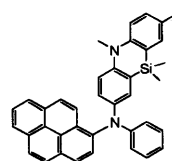
D-134



D-135



D-136



D-137

【 0 0 8 8 】

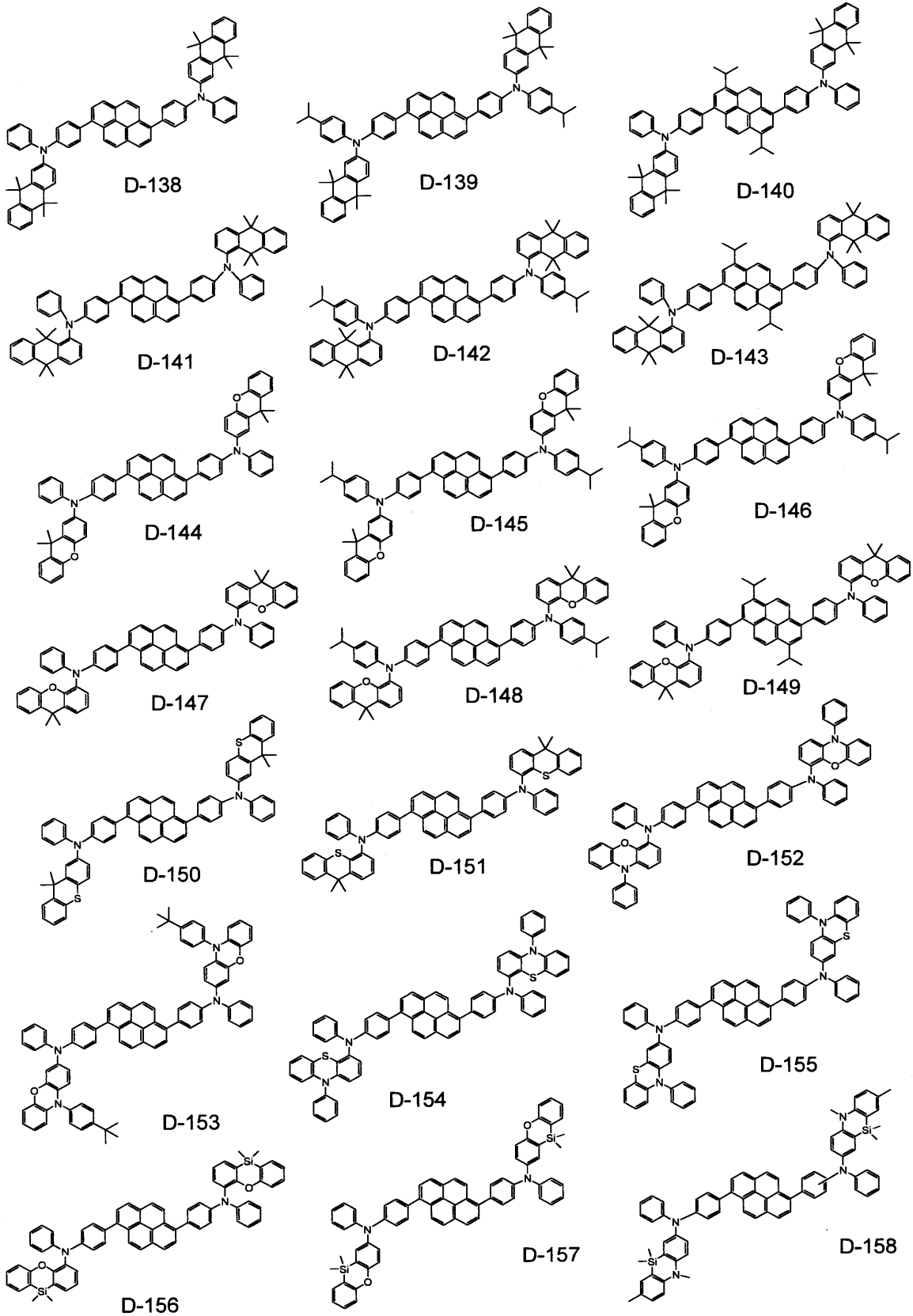
10

20

30

40

【化 2 2】



10

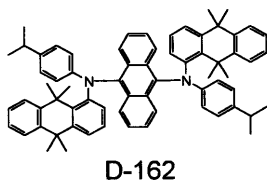
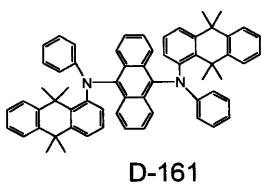
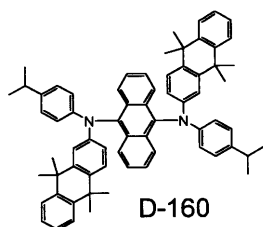
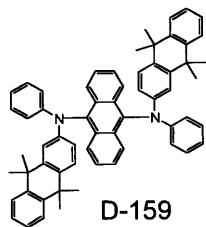
20

30

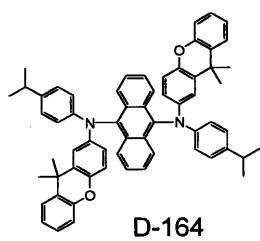
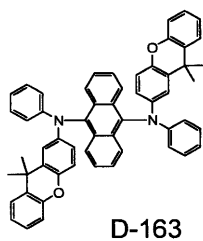
40

【 0 0 8 9 】

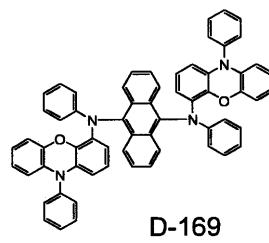
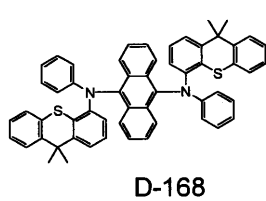
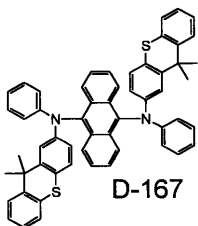
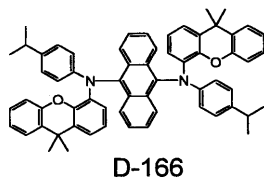
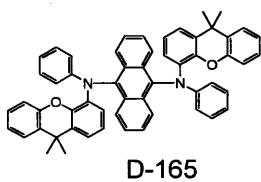
【化 2 3】



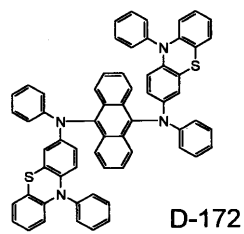
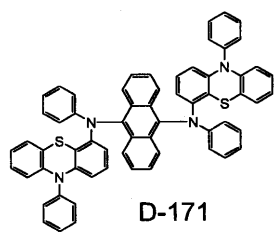
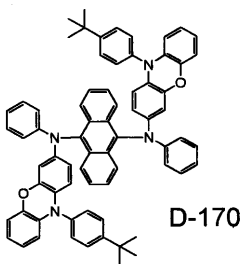
10



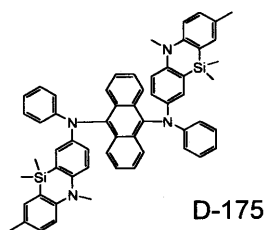
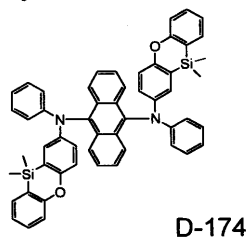
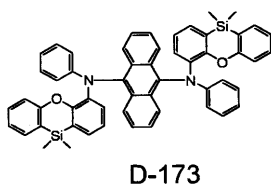
20



30

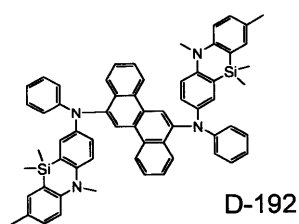
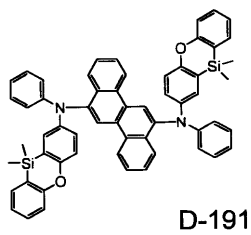
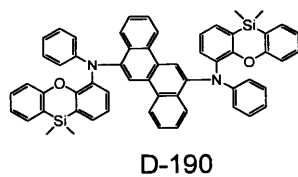
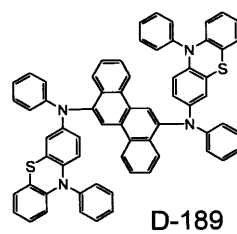
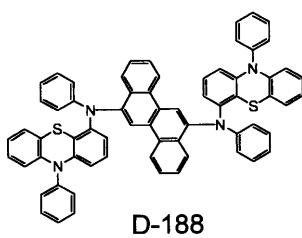
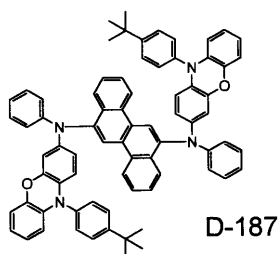
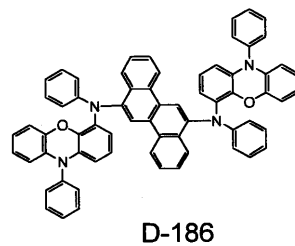
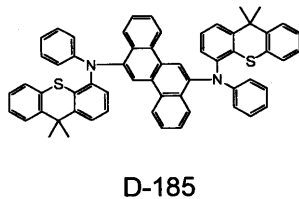
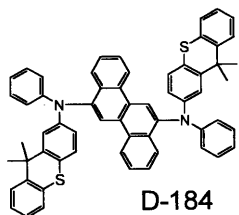
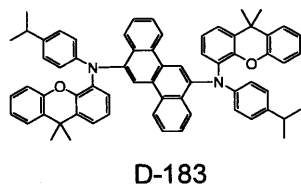
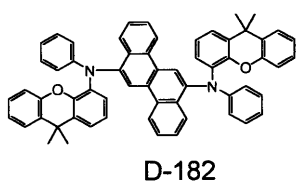
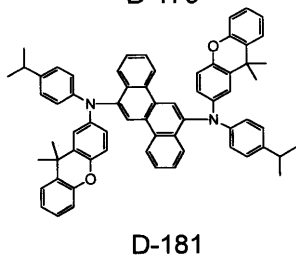
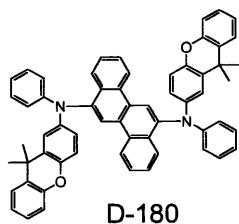
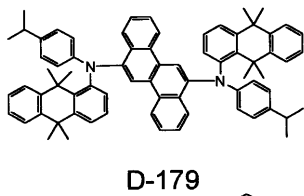
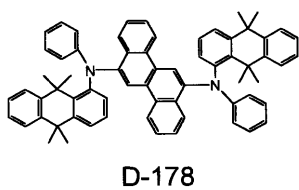
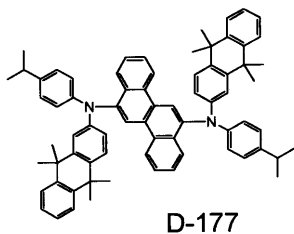
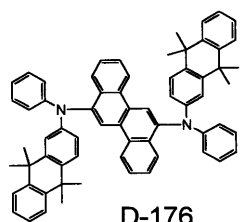


40



【 0 0 9 0 】

【化 2 4】



【 0 0 9 1】

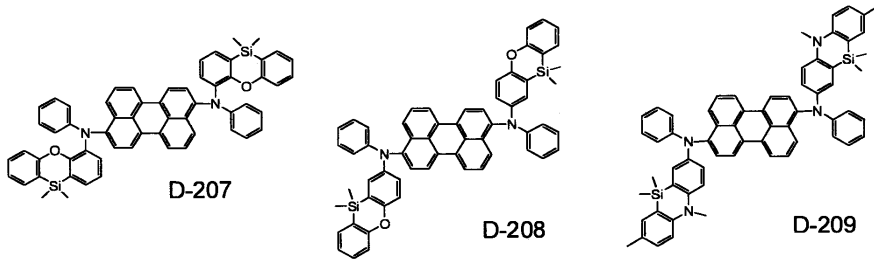
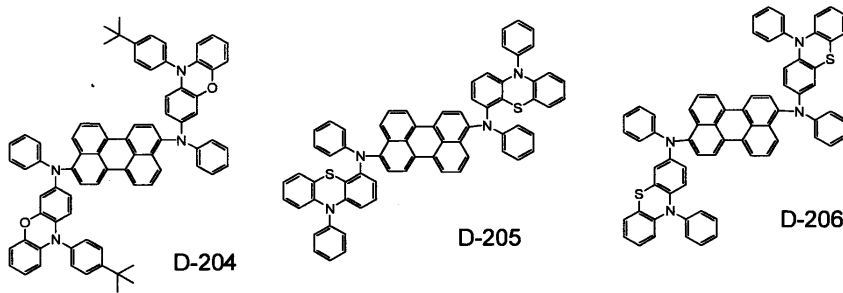
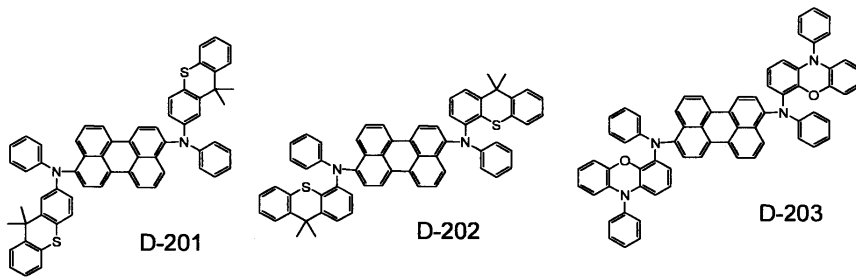
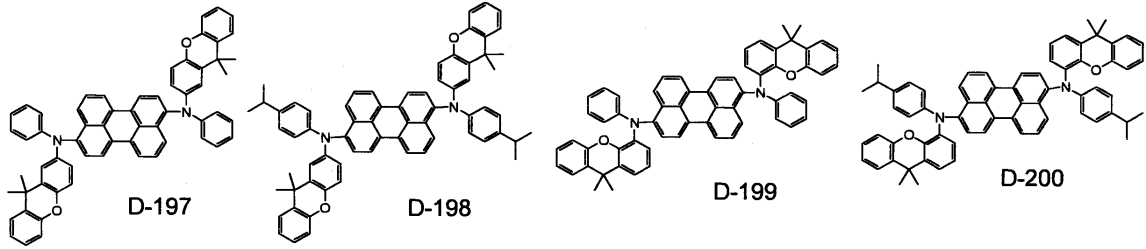
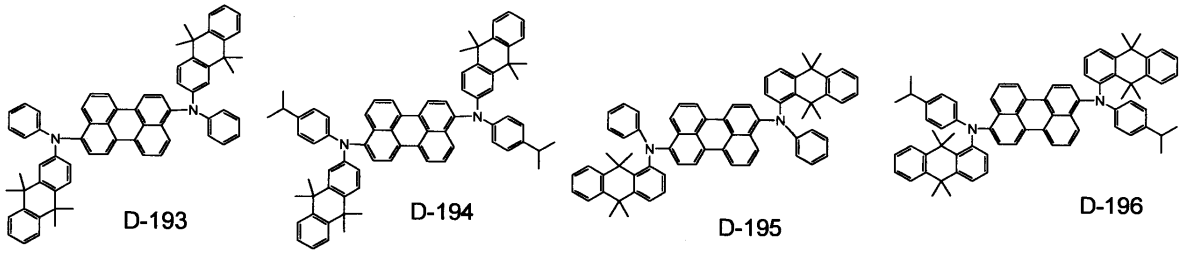
10

20

30

40

【化 2 5】



【 0 0 9 2】

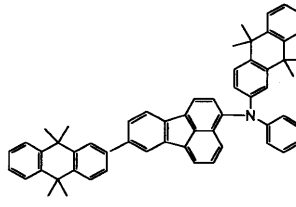
10

20

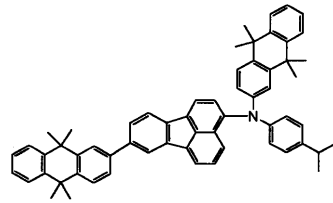
30

40

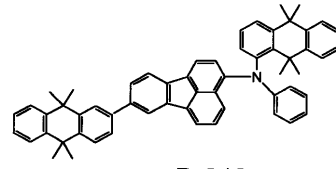
【化 2 6】



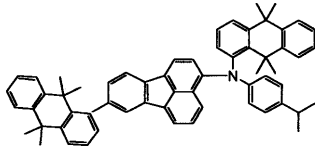
D-210



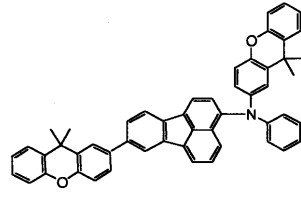
D-211



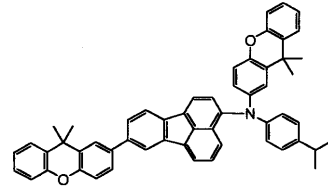
D-212



D-213

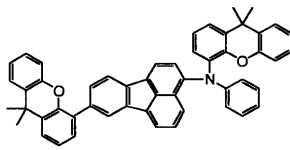


D-214

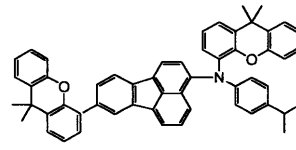


D-215

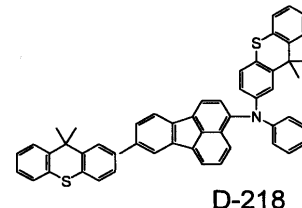
10



D-216

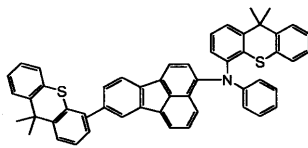


D-217

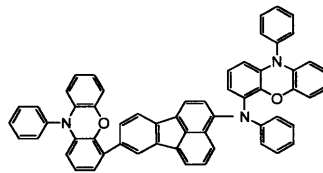


D-218

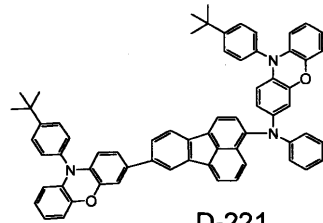
20



D-219

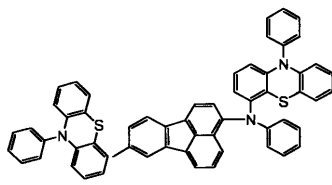


D-220

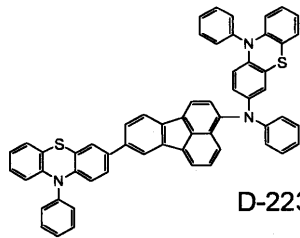


D-221

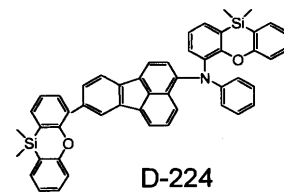
30



D-222

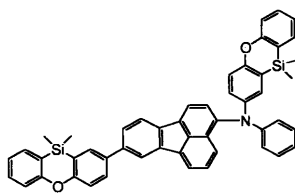


D-223

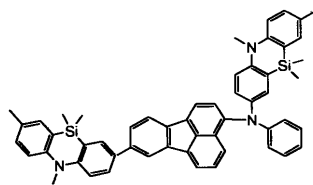


D-224

40



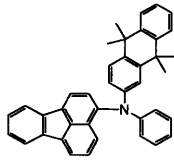
D-225



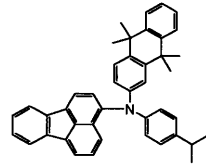
D-226

【 0 0 9 3】

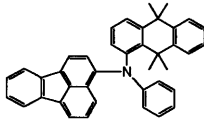
【化 2 7】



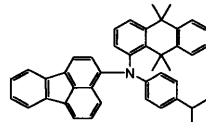
D-227



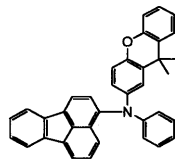
D-228



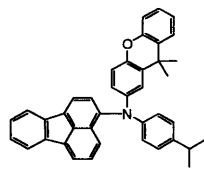
D-229



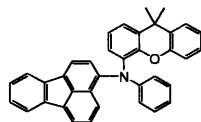
D-230



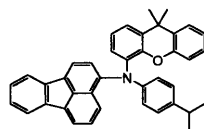
D-231



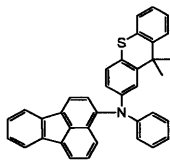
D-232



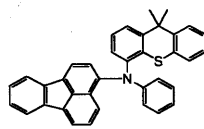
D-233



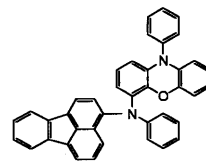
D-234



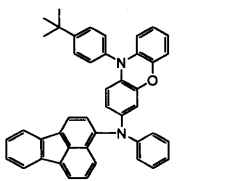
D-235



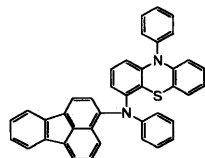
D-236



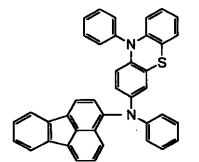
D-237



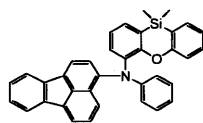
D-238



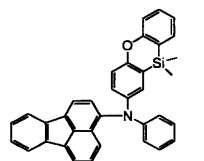
D-239



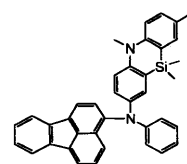
D-240



D-241



D-242



D-243

【 0 0 9 4 】

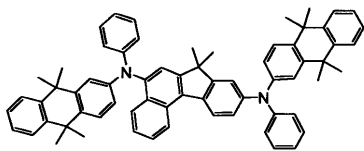
10

20

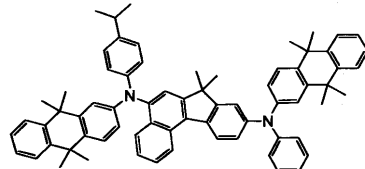
30

40

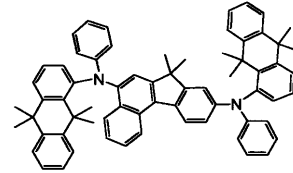
【化 2 8】



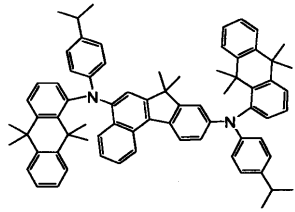
D-244



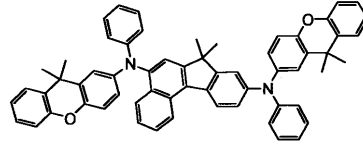
D-245



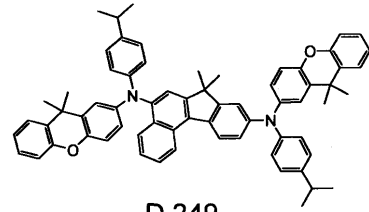
D-246



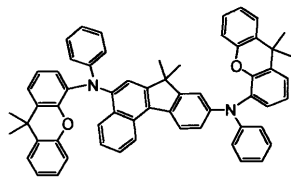
D-247



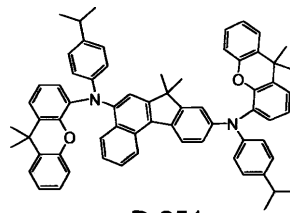
D-248



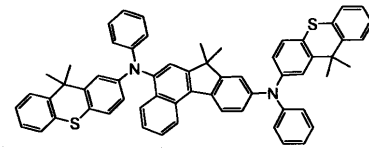
D-249



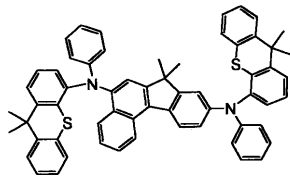
D-250



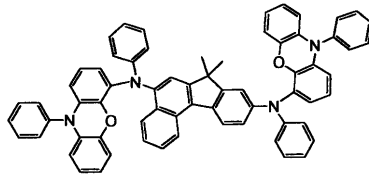
D-251



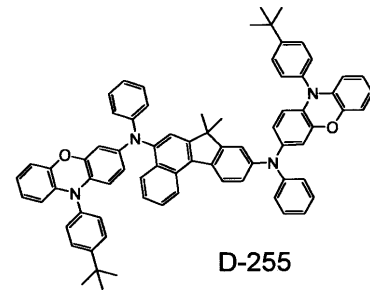
D-252



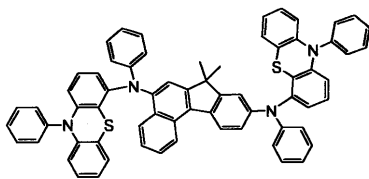
D-253



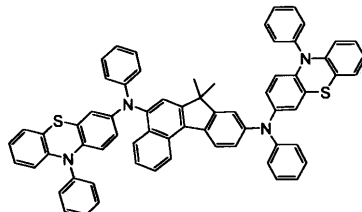
D-254



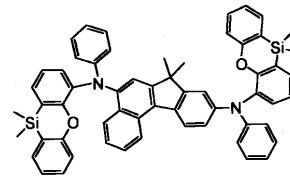
D-255



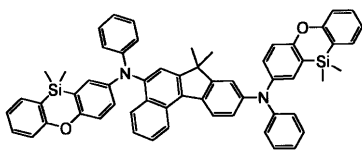
D-256



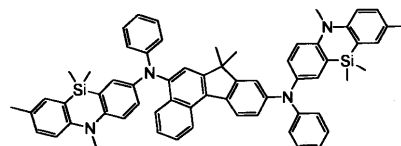
D-257



D-258



D-259



D-260

【 0 0 9 5 】

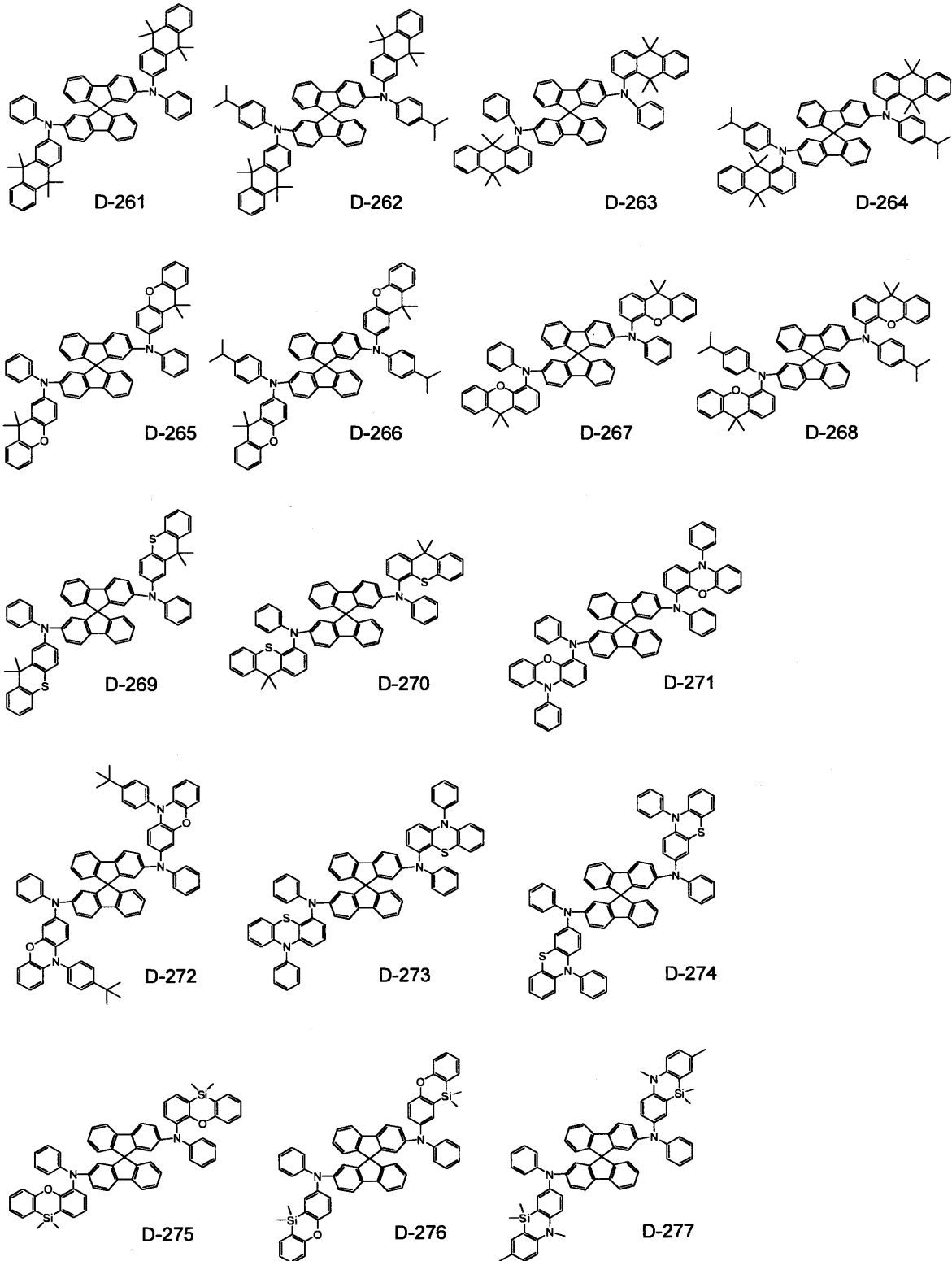
10

20

30

40

【化 2 9】



10

20

30

40

【 0 0 9 6】

上記縮合環アミン化合物は、有機EL素子用材料として用いることができ、特に発光層用の材料として用いることが好ましく、発光層のドーピング材料として用いることが特に好ましい。

上記縮合環アミン化合物は、蛍光発光層のドーピング材料として用いた場合、公知のドーピング材料を用いた場合と比較して、より青い色の発光（即ち、CIEy値が小さい発光）を示す素子を得ることができる。

【 0 0 9 7】

50

これは、上記縮合環アミン化合物が、アミン側鎖の末端に、上記式(2)で表される構造を有することにより、Arで表される母骨格と(2)で表される構造とが平面構造をとりにくくなり、共役の寄与が小さくなることでエネルギーギャップ(Eg)が大きくなることにより発光が短波長化する(より青い色になる)ものと考えられる。また、置換基によっては電子吸引基として働くことで、発光が短波長化する(より青い色になる)ものと考えられる。

また、これらの構造を持つ化合物は、蛍光量子収率が高くなるため、発光効率も向上すると考えられる。

【0098】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明の一態様である有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と陽極との間に発光層を含む1以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも1層が、上記の縮合環アミン化合物を1種以上含有することを特徴とする。

上記発光層が上記縮合環アミン化合物を含有することが好ましい。発光層は上記縮合環アミン化合物のみから構成することもできるし、ホスト材料として、又はドーピング材料として含むこともできるが、ドーピング材料として含むことが好ましい。

【0099】

前記有機薄膜層の少なくとも一層が、前記式(1)で表わされる縮合環アミン化合物と、下記式(5)で表されるアントラセン誘導体又は下記式(6)で表されるピレン誘導体の少なくとも1種とを含有することが好ましい。

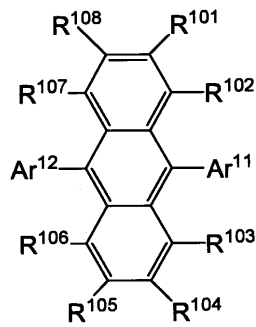
また、発光層が、上記縮合環アミン化合物をドーパントとして、アントラセン誘導体をホストとして含有することが好ましい。特に下記式(5)で表されるアントラセン誘導体をホスト材料として用いると、高い発光効率とより青い色の発光が得られる。

【0100】

(アントラセン誘導体)

式(5)で表されるアントラセン誘導体は、下記化合物である。

【化30】



(式(5)中、Ar¹¹及びAr¹²は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数5~50の単環基又は置換若しくは無置換の環形成原子数10~50の縮合環基であり、R¹⁰¹~R¹⁰⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の環形成原子数5~50の単環基、置換若しくは無置換の環形成原子数10~50の縮合環基、置換若しくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7~50のアラルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~50のアリアルオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数1~20のアルキルシリル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリアルシリル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。)

【0101】

式(5)における、単環基とは、縮合構造を持たない環構造のみで構成される基である。

環形成原子数5~50の単環基(好ましくは環形成原子数5~30、より好ましくは環

10

20

30

40

50

形成原子数 5 ~ 20) として具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基等の芳香族基と、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、フリル基、チエニル基等の複素環基が好ましい。

中でも、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基が好ましい。

【0102】

式(5)における、縮合環基とは、2環以上の環構造が縮環した基である。

前記環形成原子数 10 ~ 50 の縮合環基(好ましくは環形成原子数 10 ~ 30、より好ましくは環形成原子数 10 ~ 20)として具体的には、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、クリセニル基、ベンゾアントリル基、ベンゾフェナントリル基、トリフェニレニル基、ベンゾクリセニル基、インデニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基等の縮合芳香族環基や、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、キノリル基、フェナントロリル基等の縮合複素環基が好ましい。

10

中でも、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、フルオランテニル基、ベンゾアントリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、カルバゾリル基が好ましい。

【0103】

式(5)における、アルキル基、シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子の具体例は、上述の式(1)~(4)における各基及び、「置換もしくは無置換の・・・」における置換基の具体例と同様である。以下に、式(5)における好ましい具体例のみを挙げる。

20

【0104】

Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 R^{101} ~ R^{108} 、の「置換若しくは無置換」の好ましい置換基として、単環基、縮合環基、アルキル基、シクロアルキル基、シリル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(特にフッ素)が好ましく、特に好ましくは、単環基、縮合環基であり、好ましい具体的な置換基は上述の式(5)の各基及び上述の式(1)~(4)における各基と同様である。

【0105】

式(5)において、 Ar^{11} が無置換のフェニル基であり、 Ar^{12} が置換もしくは無置換の環形成原子数 10 ~ 50 の縮合環基であることが好ましい。

30

【0106】

式(5)で表されるアントラセン誘導体は、下記アントラセン誘導体(A)、(B)、及び(C)のいずれかであることが好ましく、適用する有機EL素子の構成や求める特性により選択される。

【0107】

(アントラセン誘導体(A))

当該アントラセン誘導体は、式(5)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数 10 ~ 50 の縮合環基となっている。当該アントラセン誘導体としては、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が同一の置換若しくは無置換の縮合環基である場合、及び異なる置換若しくは無置換の縮合環基である場合に分けることができる。

40

【0108】

式(5)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が異なる(置換位置の違いを含む)置換若しくは無置換の縮合環基であるアントラセン誘導体が特に好ましく、縮合環の好ましい具体例は上述した通りである。中でもナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基が好ましい。

【0109】

(アントラセン誘導体(B))

当該アントラセン誘導体は、式(5)における Ar^{11} 及び Ar^{12} の一方が置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の単環基であり、他方が置換若しくは無置換の環形成

50

原子数 10 ~ 50 の縮合環基となっている。

好ましい形態として、 $Ar^{1,2}$ がナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基であり、 $Ar^{1,1}$ が単環基又は縮合環基が置換されたフェニル基である。

好ましい単環基、縮合環基の具体的な基は上述した通りである。

別の好ましい形態として、 $Ar^{1,2}$ が縮合環基であり、 $Ar^{1,1}$ が無置換のフェニル基である。この場合、縮合環基として、フェナントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾアントリル基が特に好ましい。

【0110】

(アントラセン誘導体(C))

当該アントラセン誘導体は、式(5)における $Ar^{1,1}$ 及び $Ar^{1,2}$ が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数5~50の単環基となっている。

好ましい形態として、 $Ar^{1,1}$ 、 $Ar^{1,2}$ ともに置換若しくは無置換のフェニル基である。

さらに好ましい形態として、 $Ar^{1,1}$ が無置換のフェニル基であり、 $Ar^{1,2}$ が単環基、縮合環基を置換基として持つフェニル基である場合と、 $Ar^{1,1}$ 、 $Ar^{1,2}$ がそれぞれ独立に単環基、縮合環基を置換基として持つフェニル基である場合がある。

前記置換基としての好ましい単環基、縮合環基の具体例は上述した通りである。さらに好ましくは、置換基としての単環基としてフェニル基、ピフェニル基、縮合環基として、ナフチル基、フェナントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾアントリル基である。

【0111】

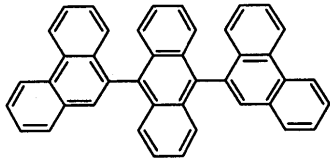
式(5)で表されるアントラセン誘導体の具体例としては、以下が挙げられる。

【0112】

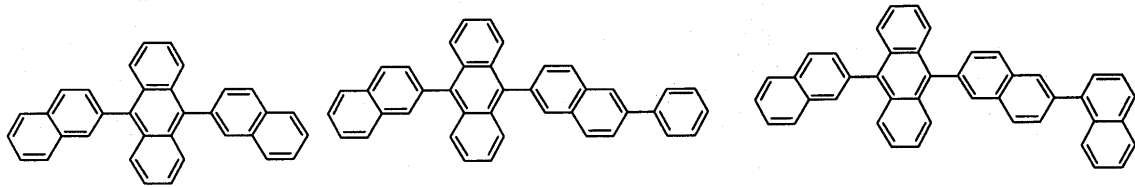
10

20

【化 3 1】



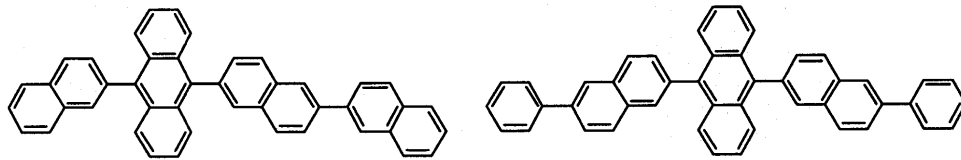
EM1



EM2

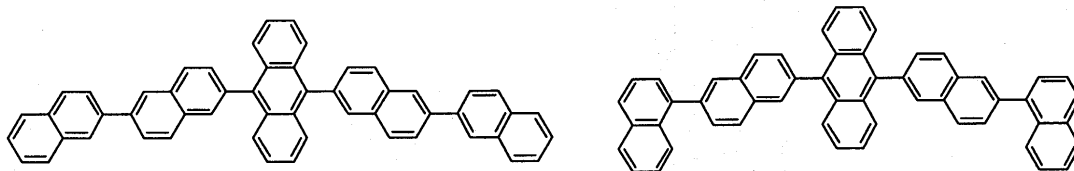
EM3

EM4



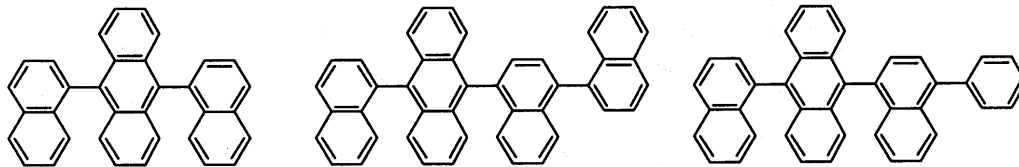
EM5

EM6



EM7

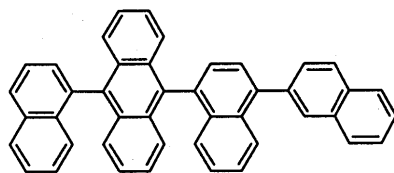
EM8



EM9

EM10

EM11



EM12

【 0 1 1 3 】

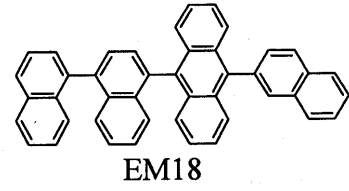
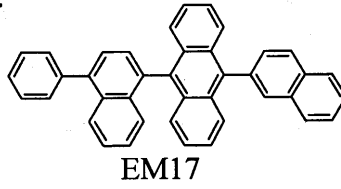
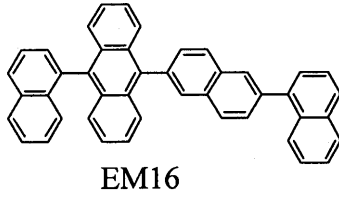
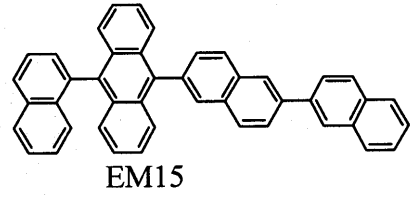
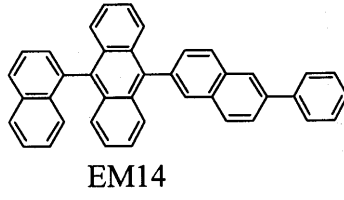
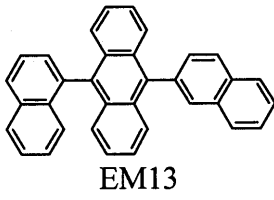
10

20

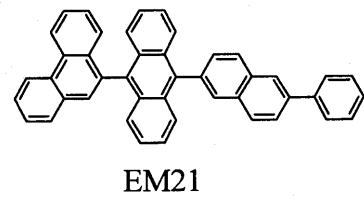
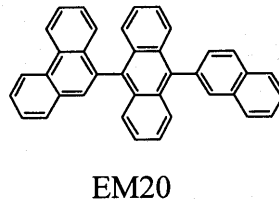
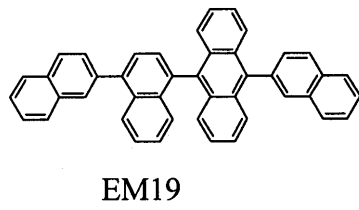
30

40

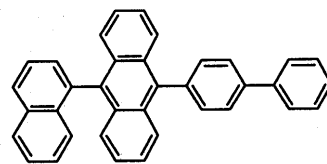
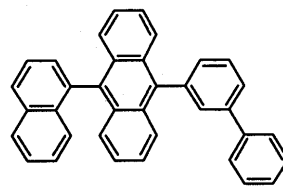
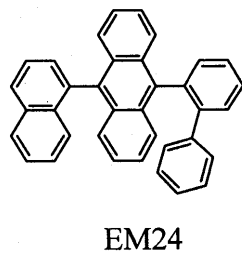
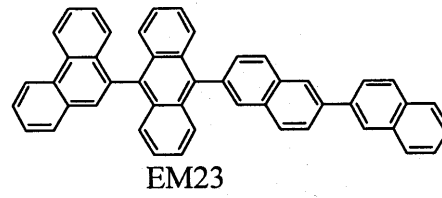
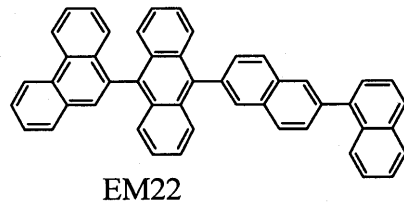
【化 3 2】



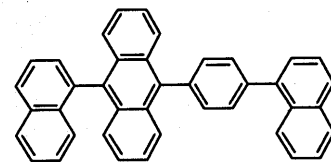
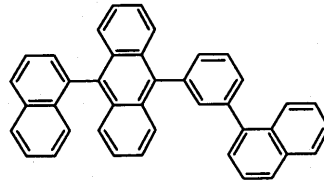
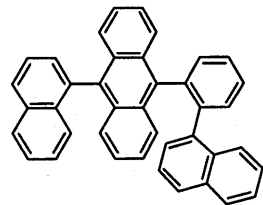
10



20



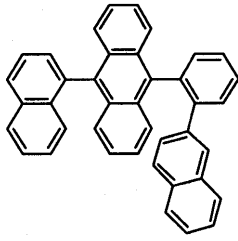
30



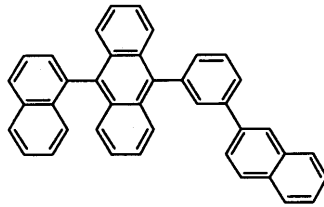
40

【 0 1 1 4 】

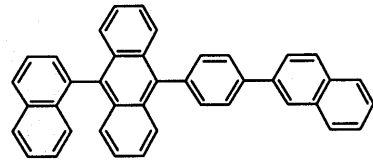
【化 3 3】



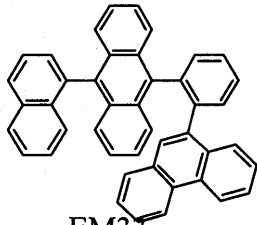
EM30



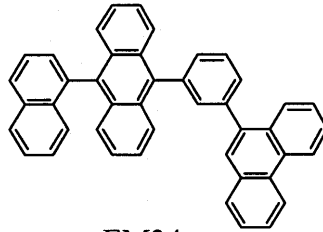
EM31



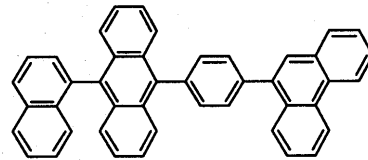
EM32



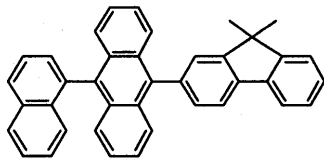
EM33



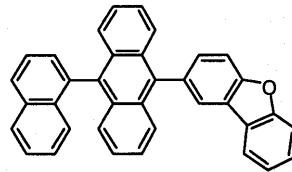
EM34



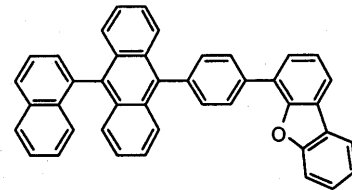
EM35



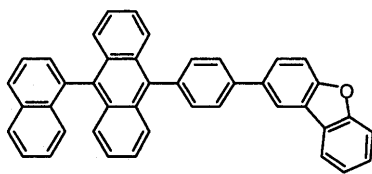
EM36



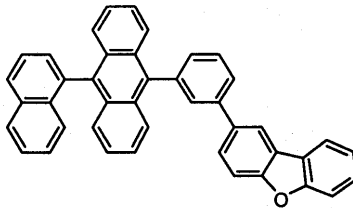
EM37



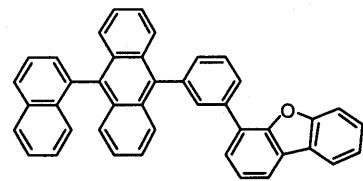
EM38



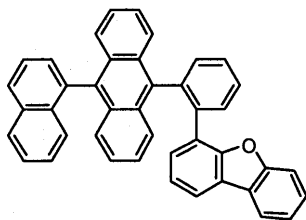
EM39



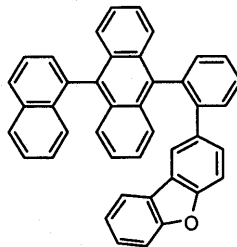
EM40



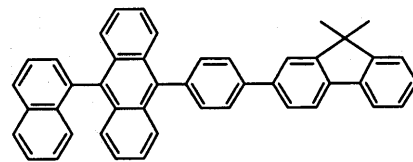
EM41



EM42



EM43



EM44

【 0 1 1 5 】

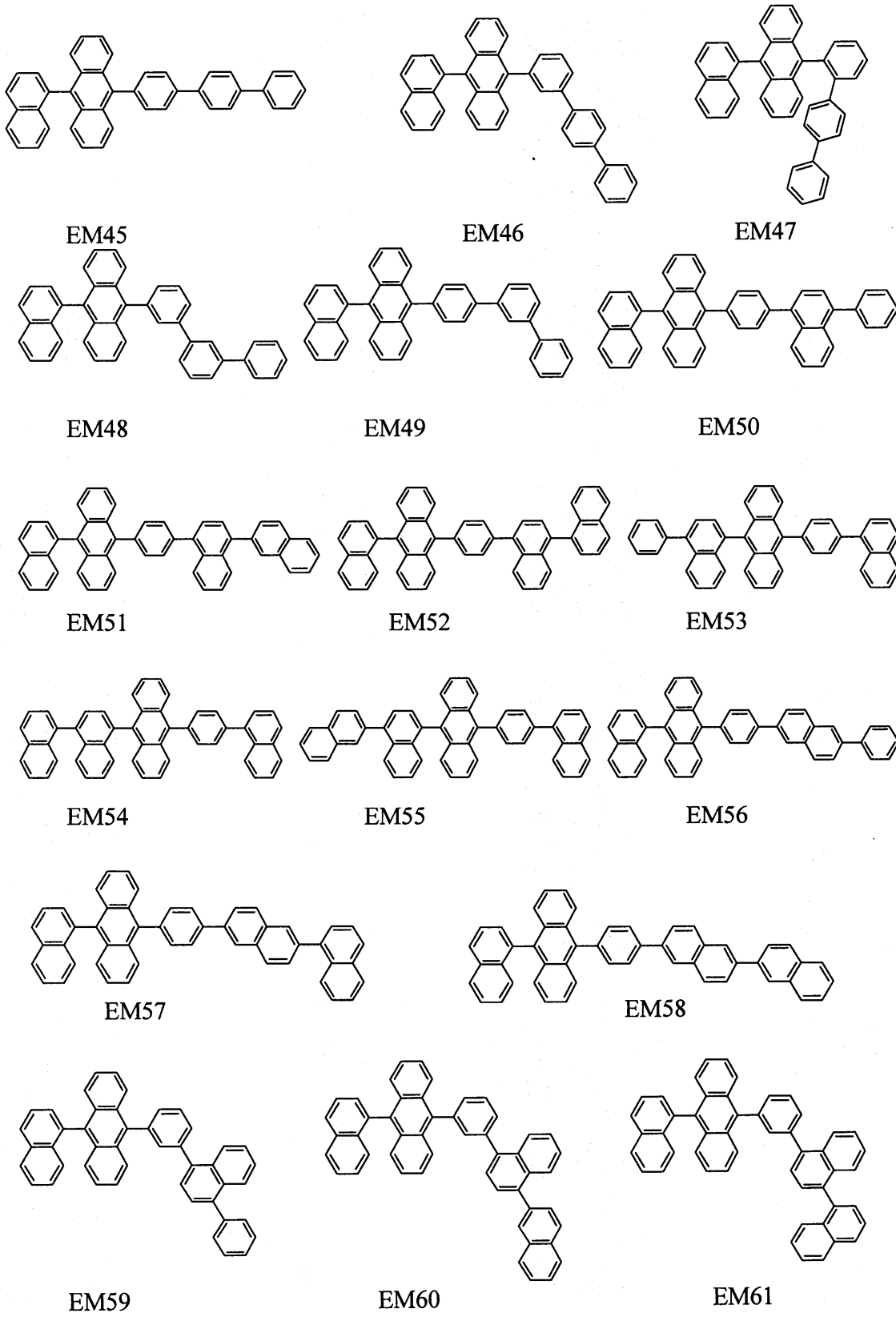
10

20

30

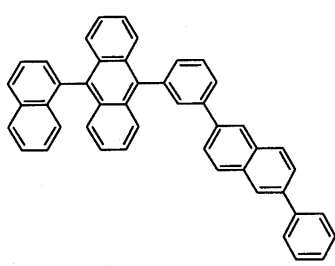
40

【化 3 4】

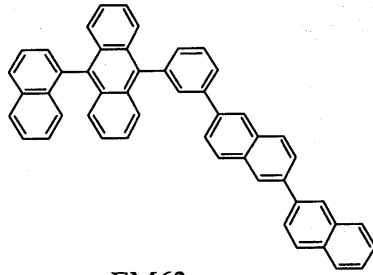


【 0 1 1 6 】

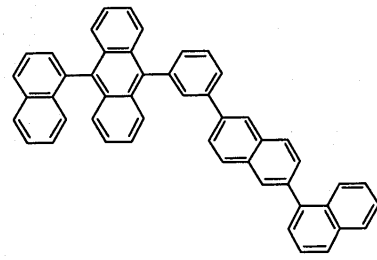
【化 3 5】



EM62

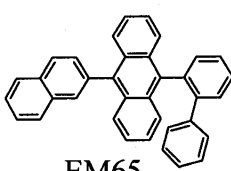


EM63

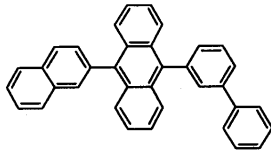


EM64

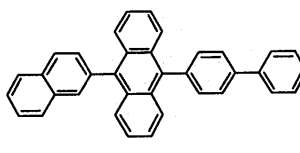
10



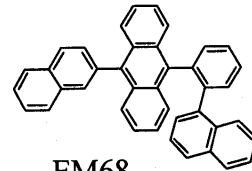
EM65



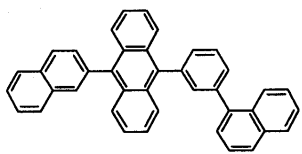
EM66



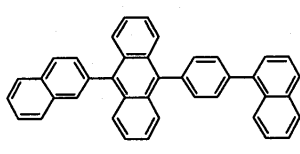
EM67



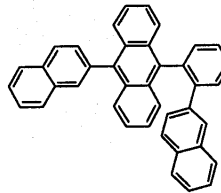
EM68



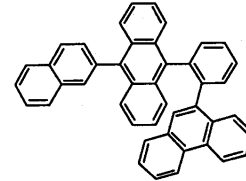
EM69



EM70

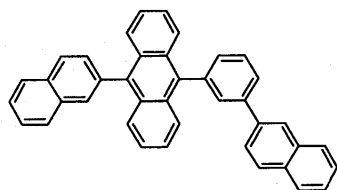


EM71

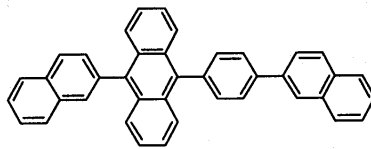


EM72

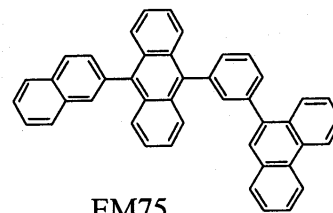
20



EM73

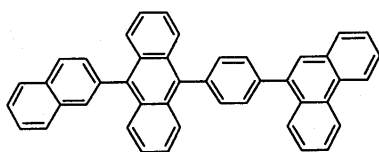


EM74

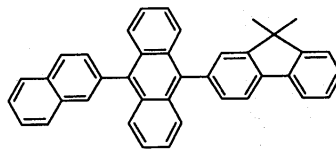


EM75

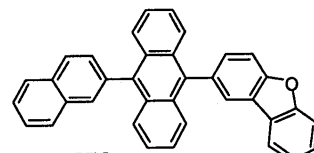
30



EM76



EM77

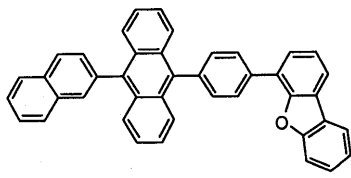


EM78

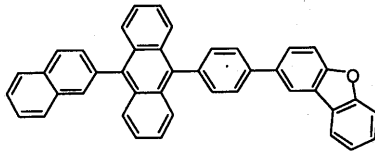
40

【 0 1 1 7 】

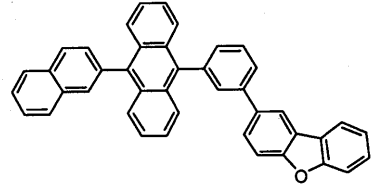
【化 3 6】



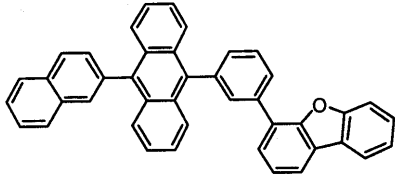
EM79



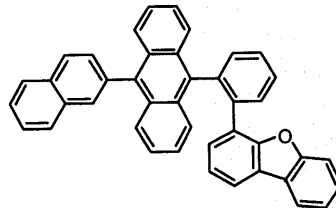
EM80



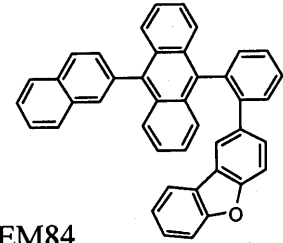
EM81



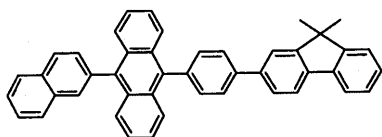
EM82



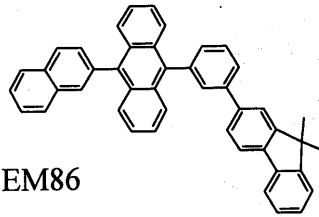
EM83



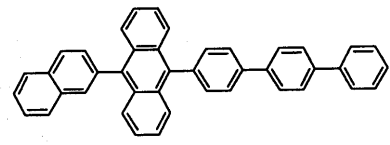
EM84



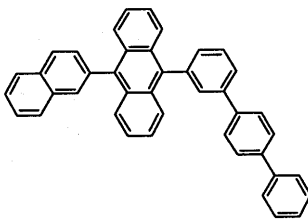
EM85



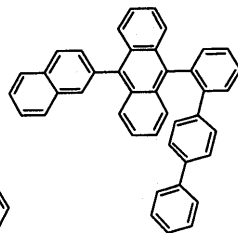
EM86



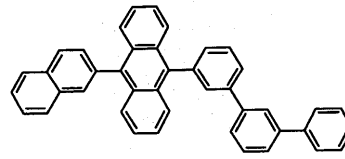
EM87



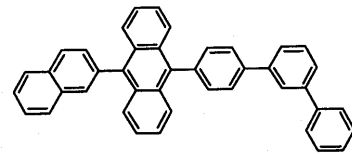
EM88



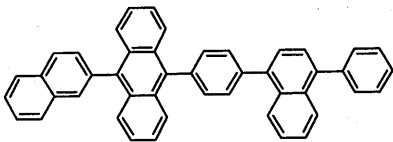
EM89



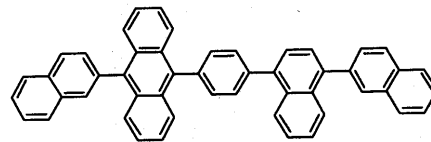
EM90



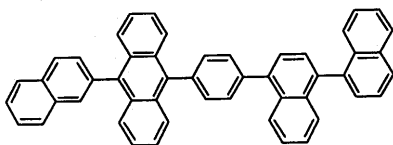
EM91



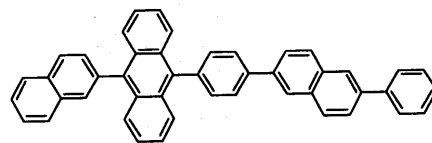
EM92



EM93



EM94



EM95

【 0 1 1 8 】

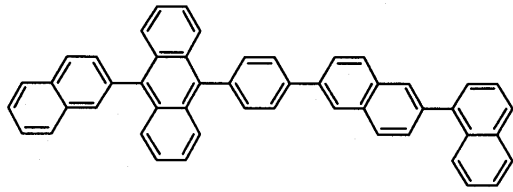
10

20

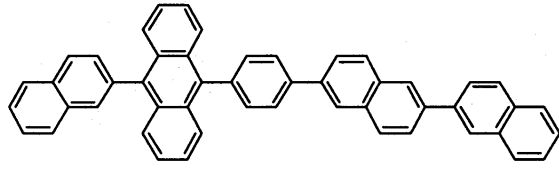
30

40

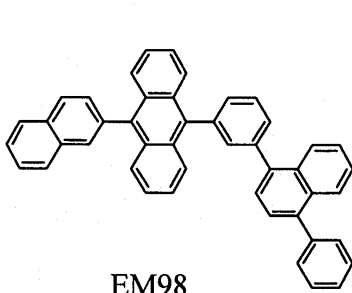
【化 3 7】



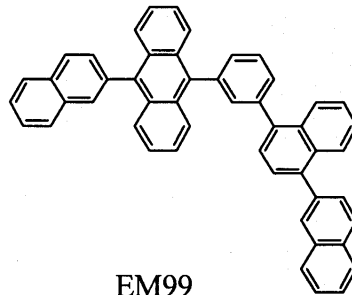
EM96



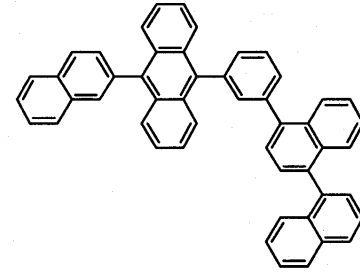
EM97



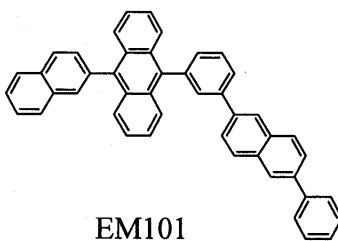
EM98



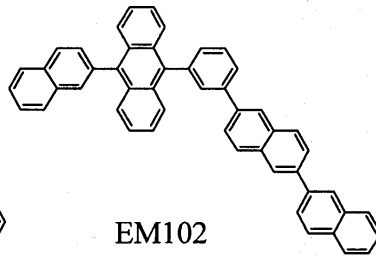
EM99



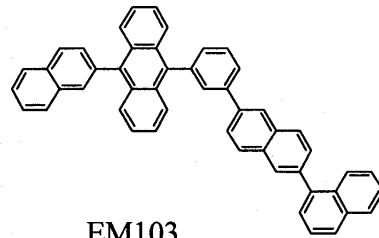
EM100



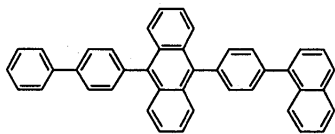
EM101



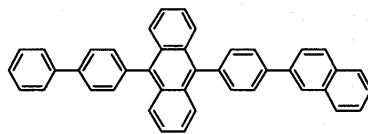
EM102



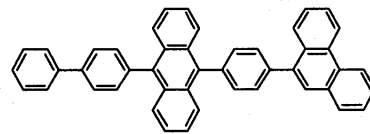
EM103



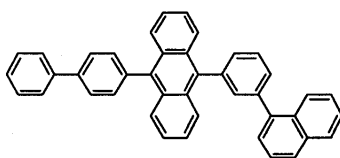
EM104



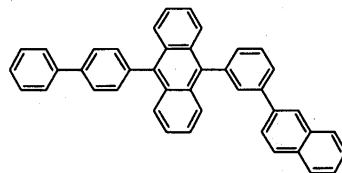
EM105



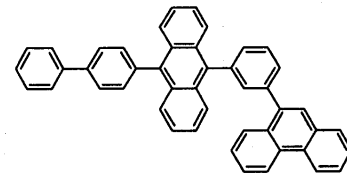
EM106



EM107



EM108



EM109

【 0 1 1 9 】

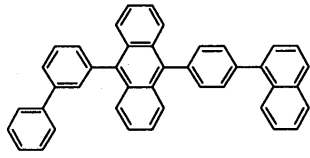
10

20

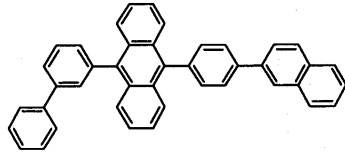
30

40

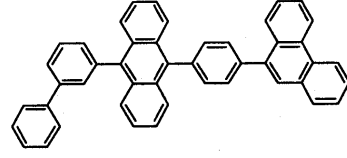
【化 3 8】



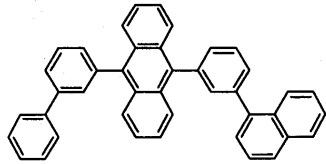
EM110



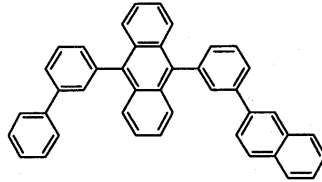
EM111



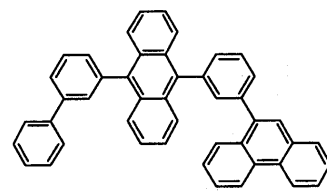
EM112



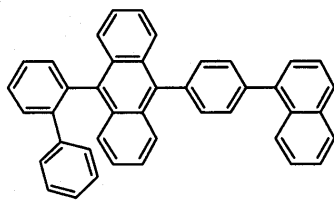
EM113



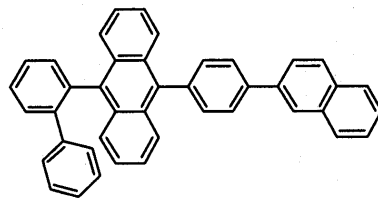
EM114



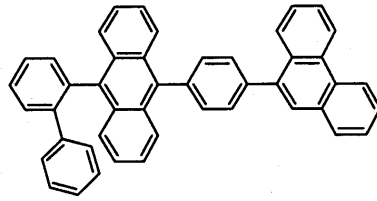
EM115



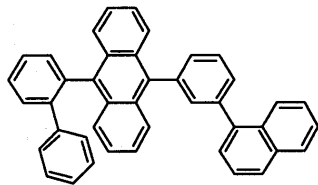
EM116



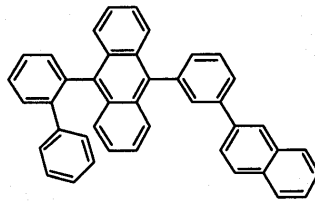
EM117



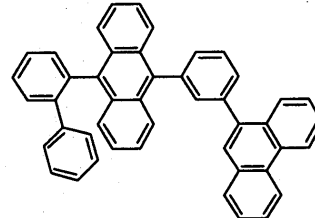
EM118



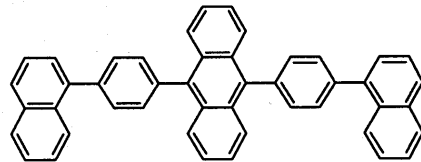
EM119



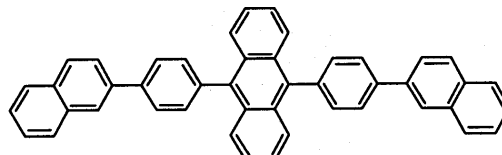
EM120



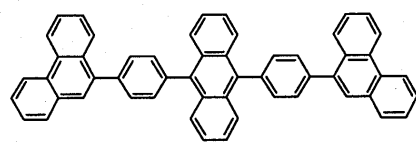
EM121



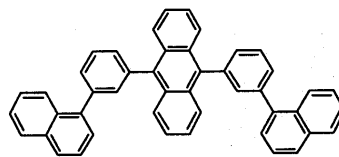
EM122



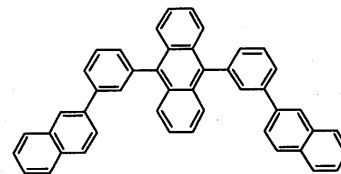
EM123



EM124



EM125



EM126

【 0 1 2 0】

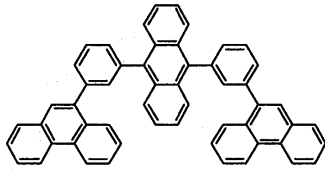
10

20

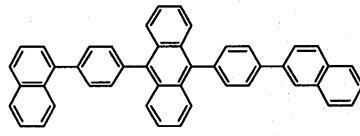
30

40

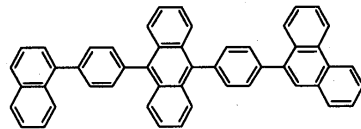
【化 3 9】



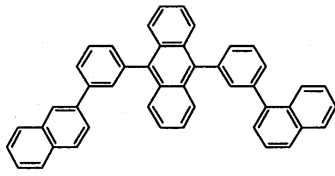
EM127



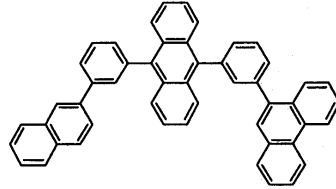
EM128



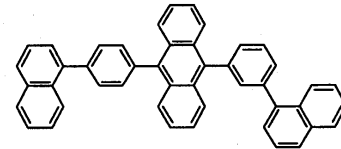
EM129



EM130

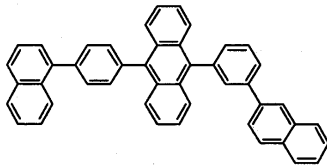


EM131

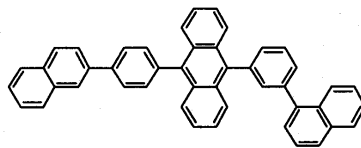


EM132

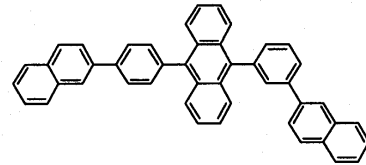
10



EM133

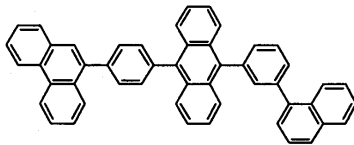


EM134

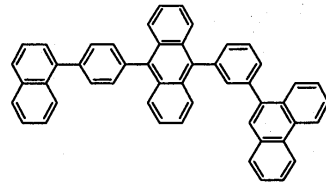


EM135

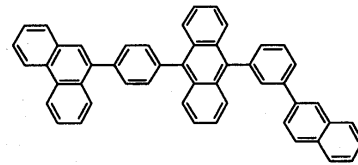
20



EM136

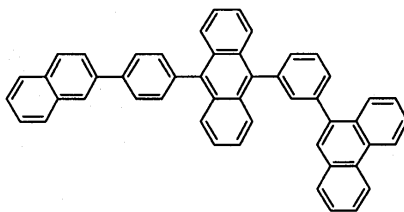


EM137

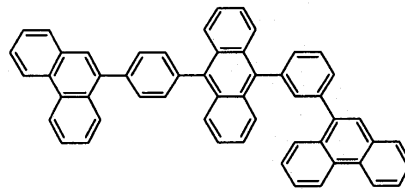


EM138

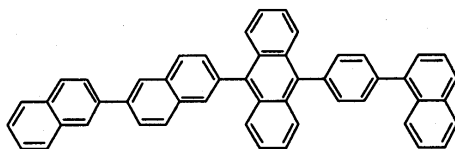
30



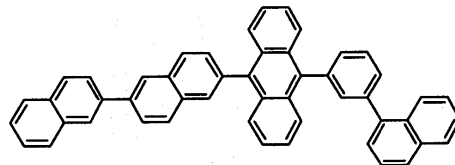
EM139



EM140



EM141

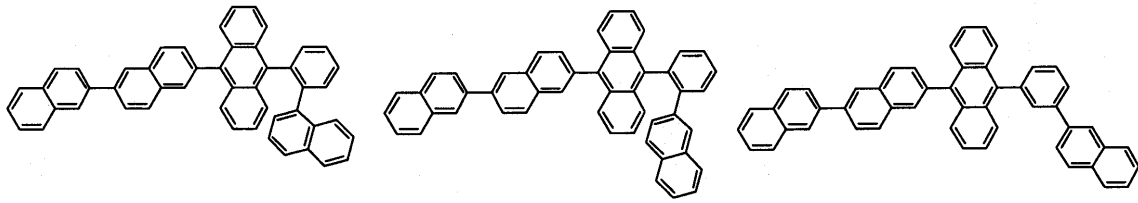


EM142

40

【 0 1 2 1】

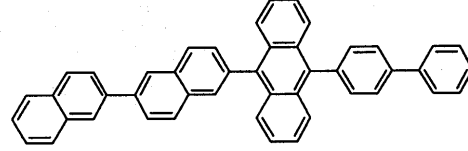
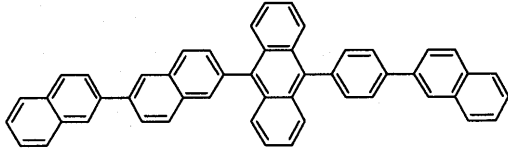
【化 4 0】



EM143

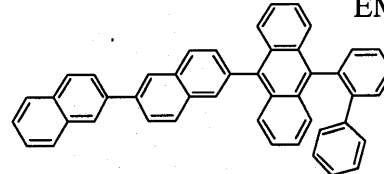
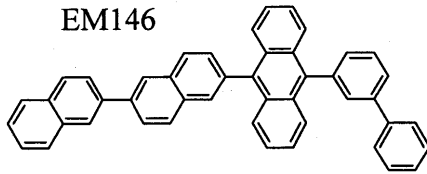
EM144

EM145



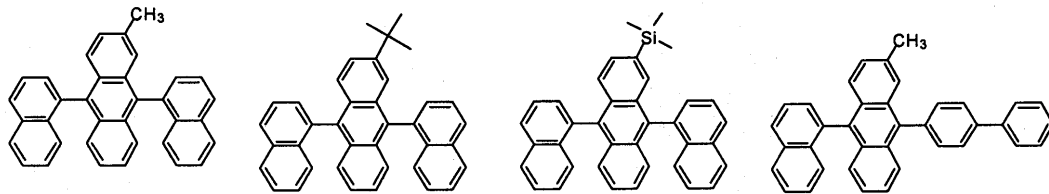
EM146

EM147



EM148

EM149

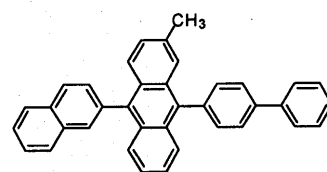
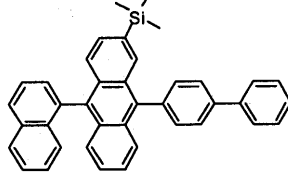
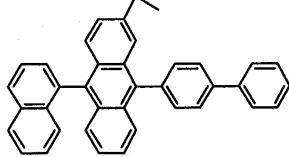


EM150

EM151

EM152

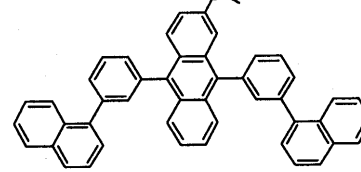
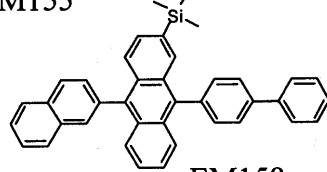
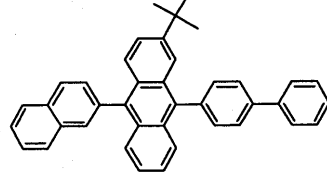
EM153



EM154

EM155

EM156



EM157

EM158

EM159

【 0 1 2 2】

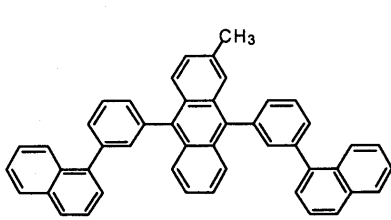
10

20

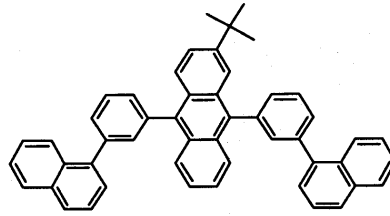
30

40

【化 4 1】

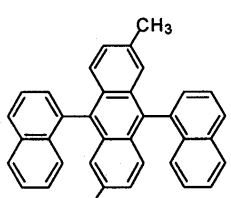


EM160

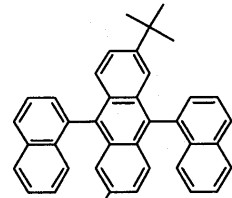


EM161

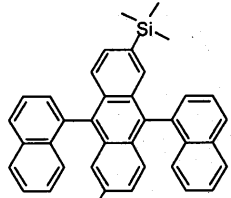
10



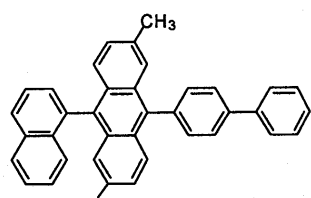
EM162



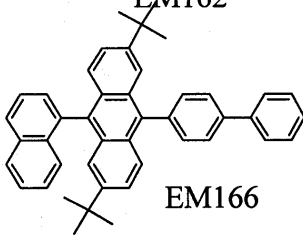
EM163



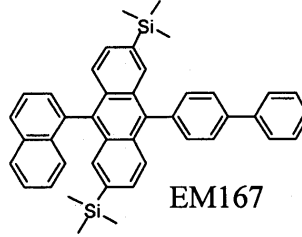
EM164



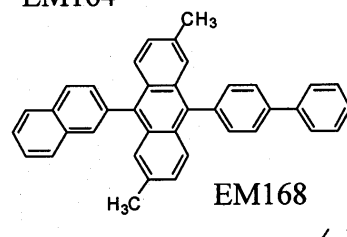
EM165



EM166

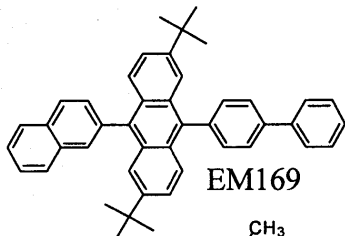


EM167

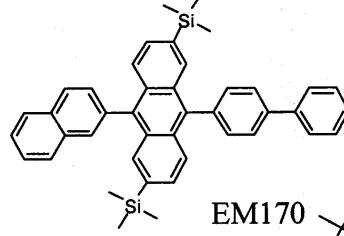


EM168

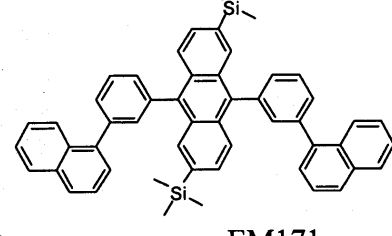
20



EM169

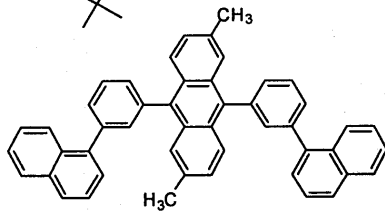


EM170

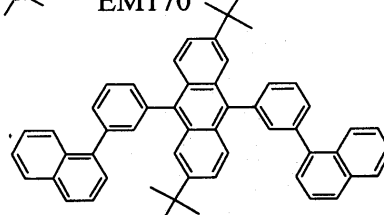


EM171

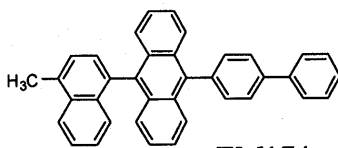
30



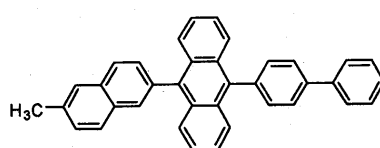
EM172



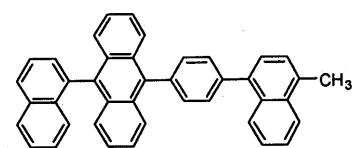
EM173



EM174



EM175

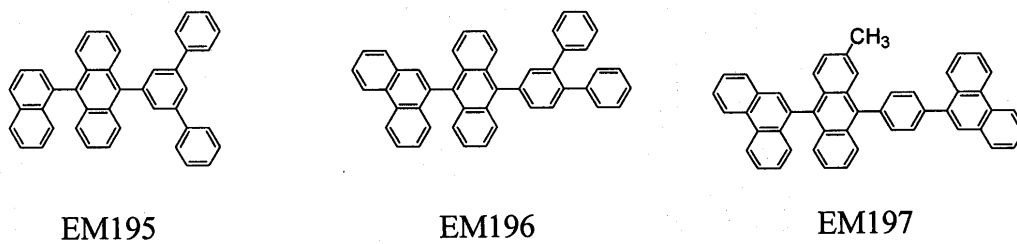
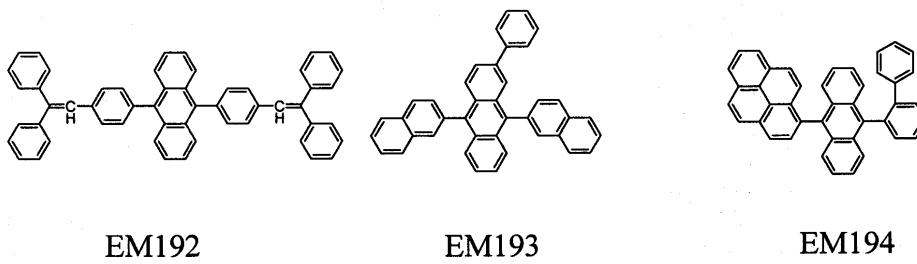
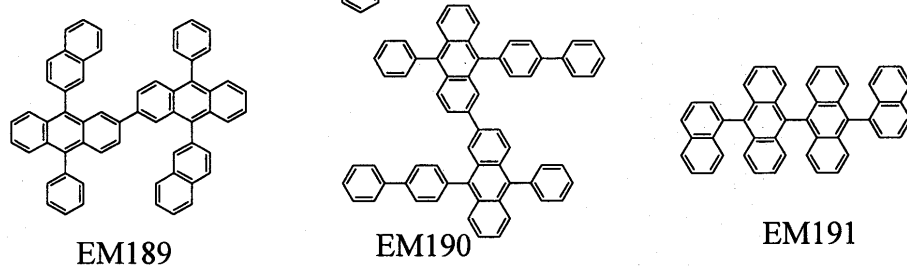
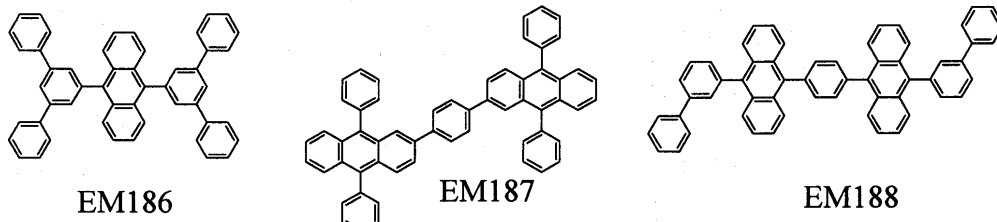
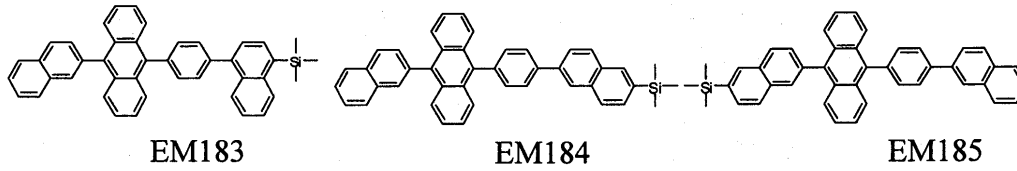
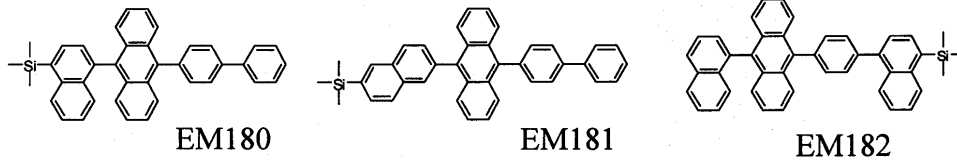
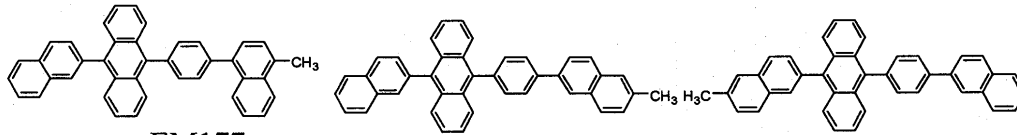


EM176

40

【 0 1 2 3 】

【化 4 2】



【 0 1 2 4 】

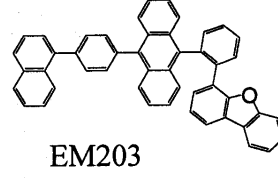
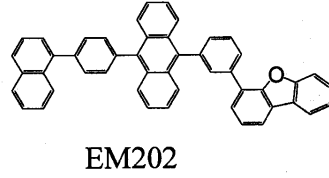
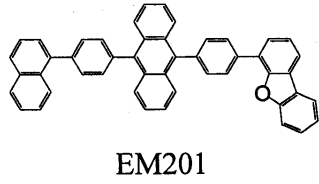
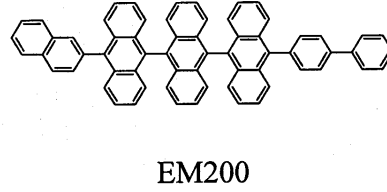
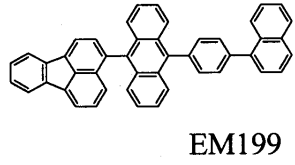
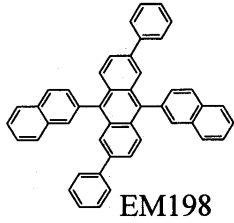
10

20

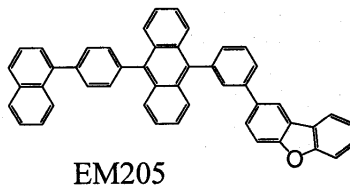
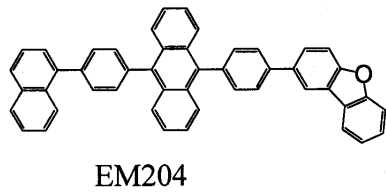
30

40

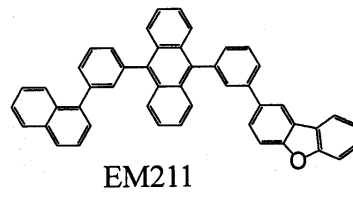
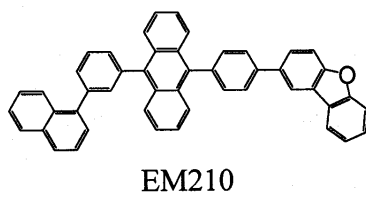
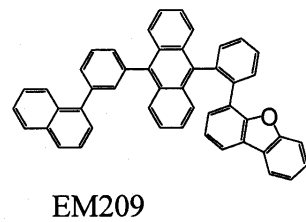
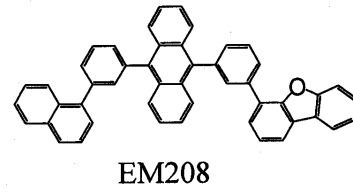
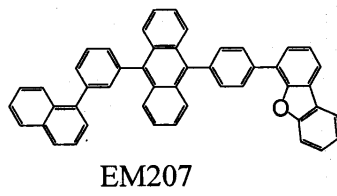
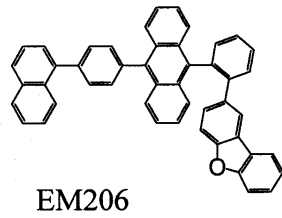
【化 4 3】



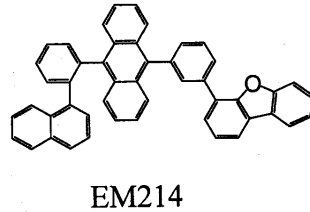
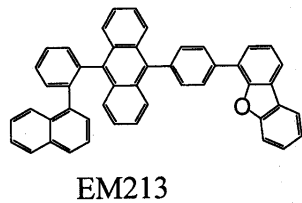
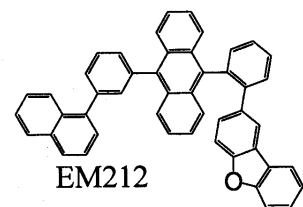
10



20



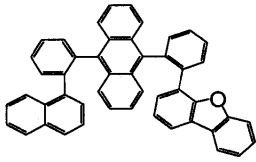
30



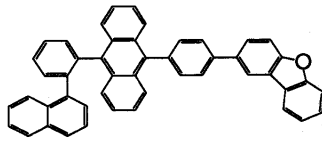
40

【 0 1 2 5 】

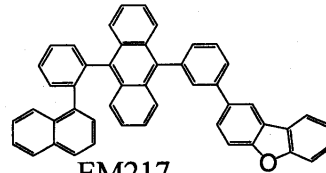
【化 4 4】



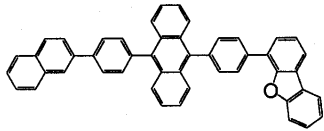
EM215



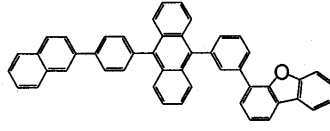
EM216



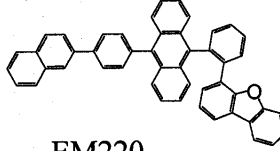
EM217



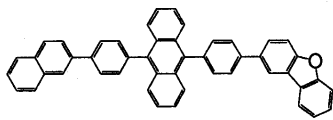
EM218



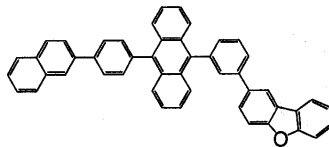
EM219



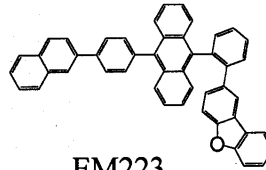
EM220



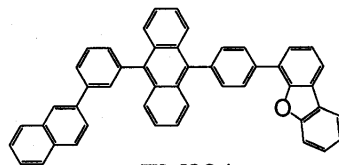
EM221



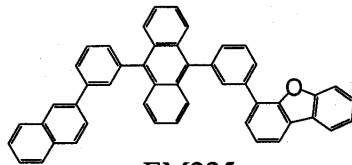
EM222



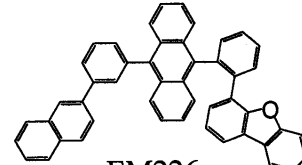
EM223



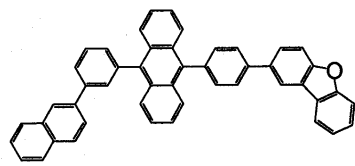
EM224



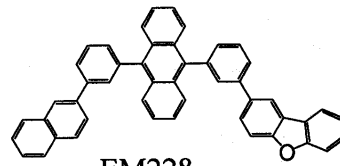
EM225



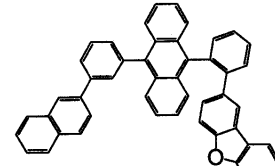
EM226



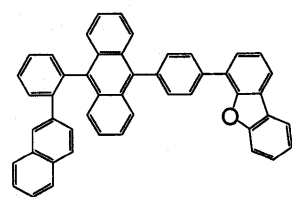
EM227



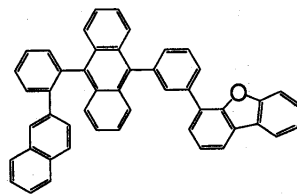
EM228



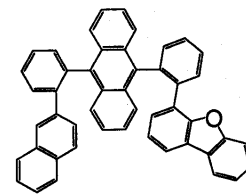
EM229



EM230



EM231



EM232

【 0 1 2 6 】

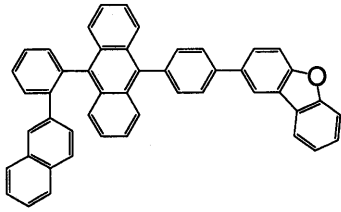
10

20

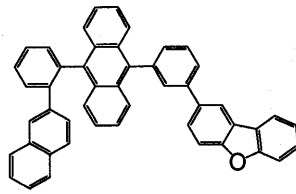
30

40

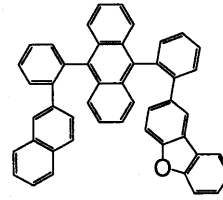
【化 4 5】



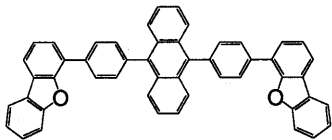
EM233



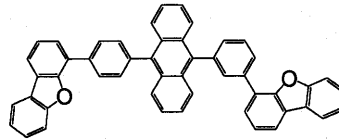
EM234



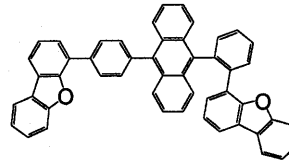
EM235



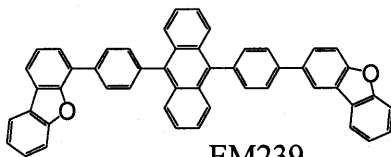
EM236



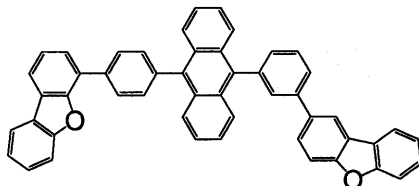
EM237



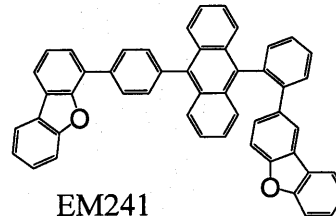
EM238



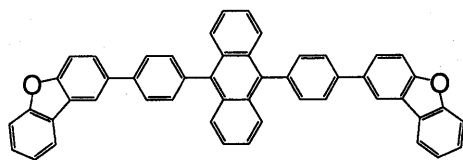
EM239



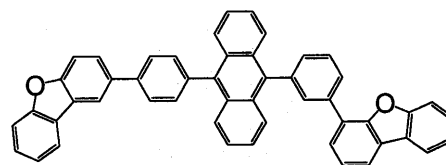
EM240



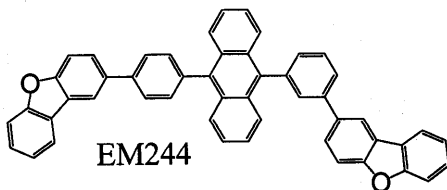
EM241



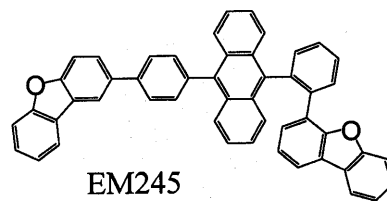
EM242



EM243



EM244



EM245

【 0 1 2 7 】

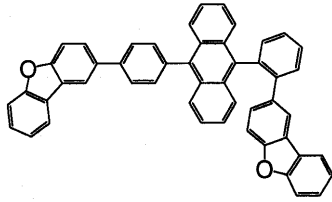
10

20

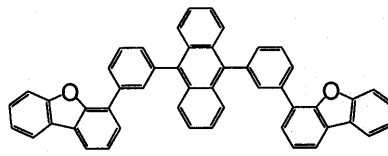
30

40

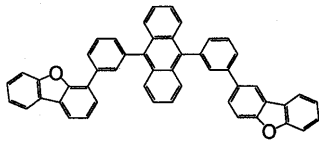
【化 4 6】



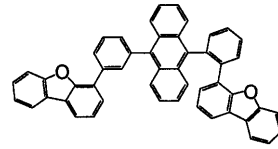
EM246



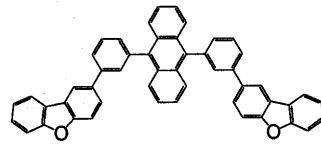
EM247



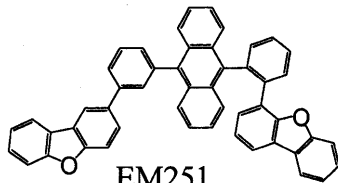
EM248



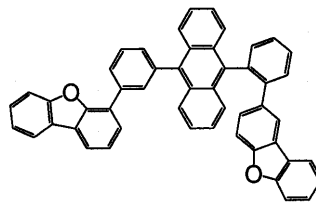
EM249



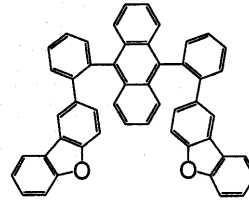
EM250



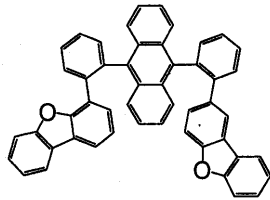
EM251



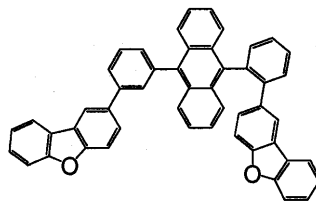
EM252



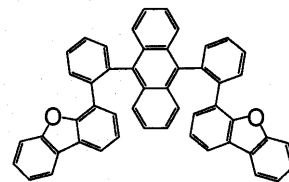
EM253



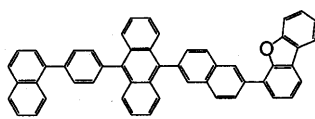
EM254



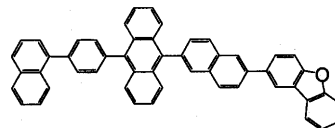
EM255



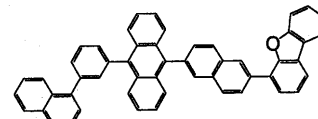
EM256



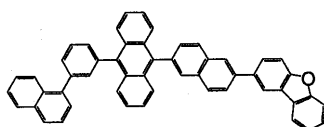
EM257



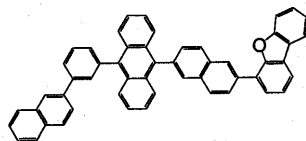
EM258



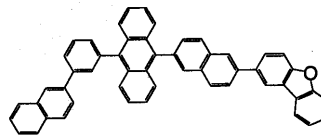
EM259



EM260



EM261



EM262

【 0 1 2 8】

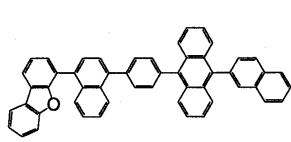
10

20

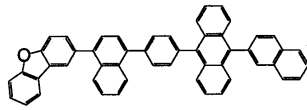
30

40

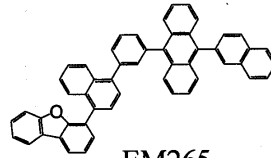
【化 4 7】



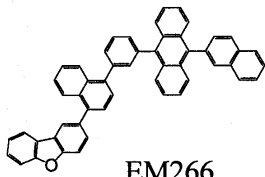
EM263



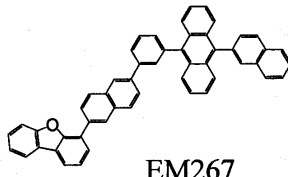
EM264



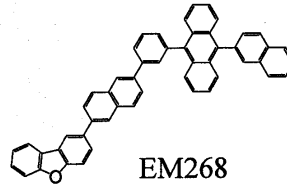
EM265



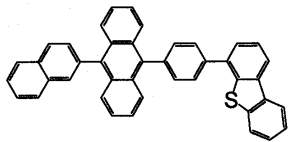
EM266



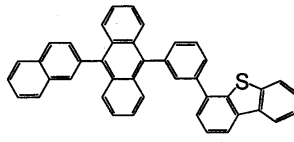
EM267



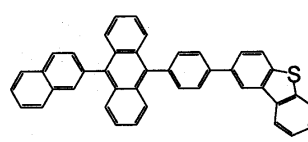
EM268



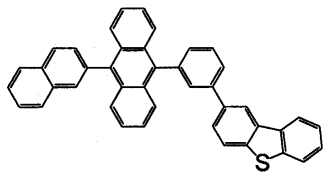
EM269



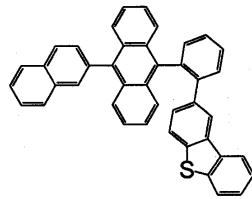
EM270



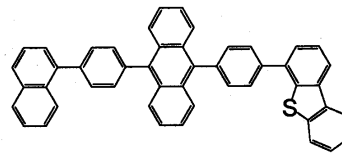
EM271



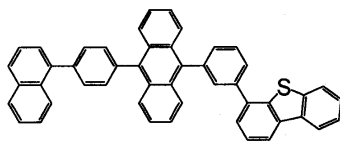
EM272



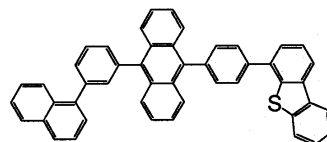
EM273



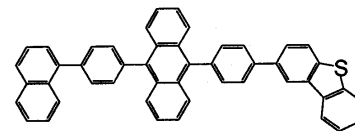
EM274



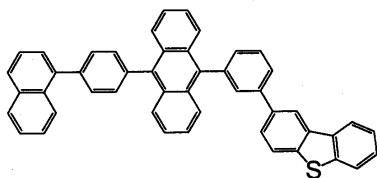
EM275



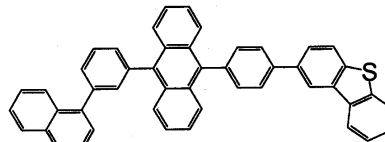
EM276



EM277



EM278



EM279

【 0 1 2 9 】

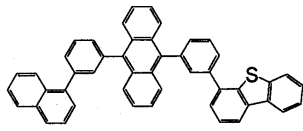
10

20

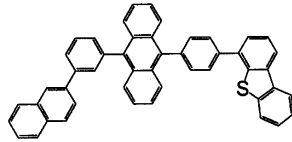
30

40

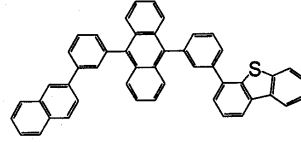
【化 4 8】



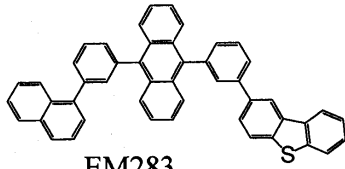
EM280



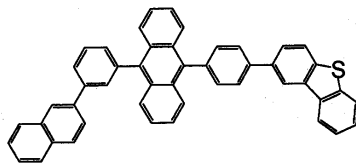
EM281



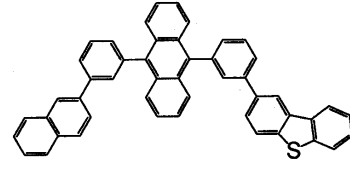
EM282



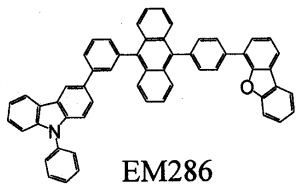
EM283



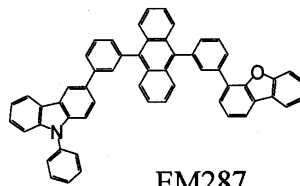
EM284



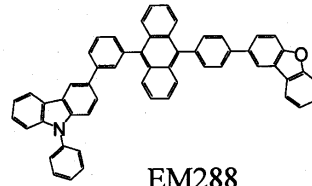
EM285



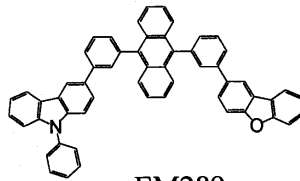
EM286



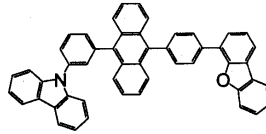
EM287



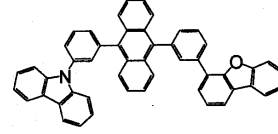
EM288



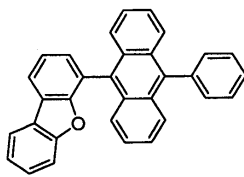
EM289



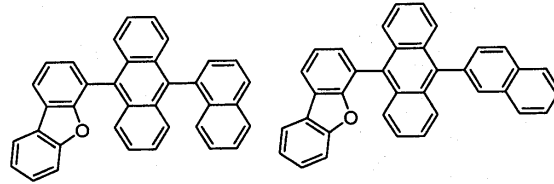
EM290



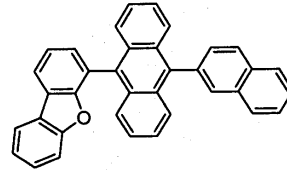
EM291



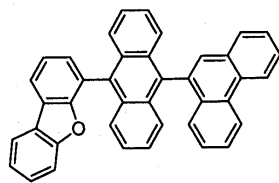
EM292



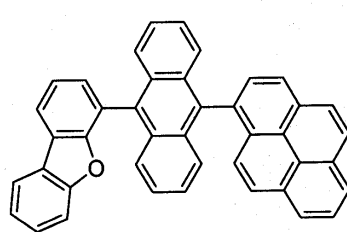
EM293



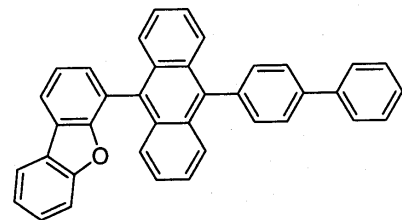
EM294



EM295



EM296



EM297

【 0 1 3 0 】

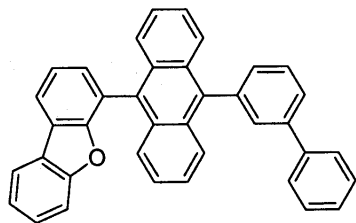
10

20

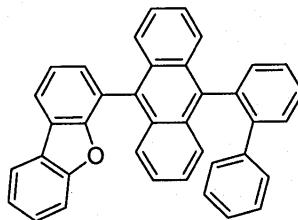
30

40

【化 4 9】

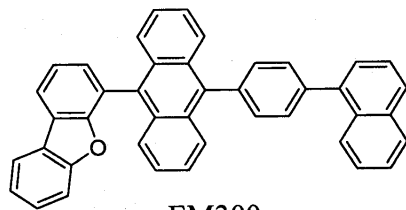


EM298

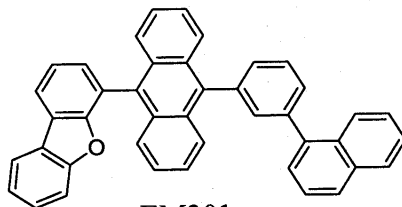


EM299

10

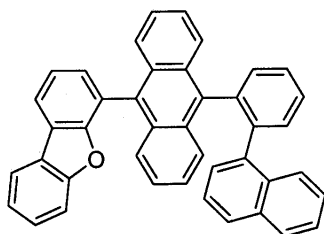


EM300

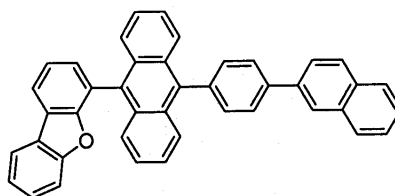


EM301

20

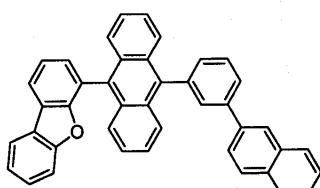


EM302

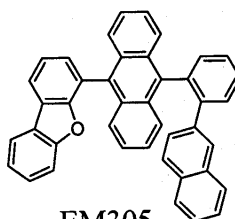


EM303

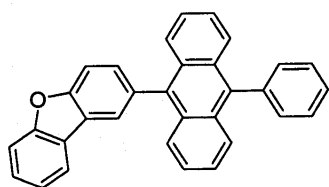
30



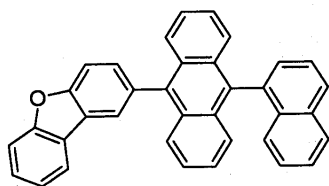
EM304



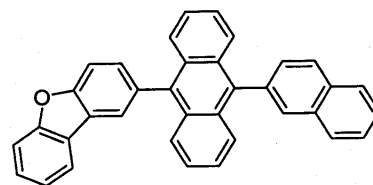
EM305



EM306



EM307

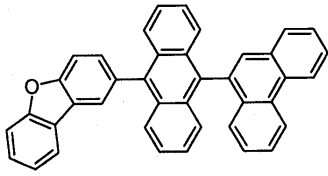


EM308

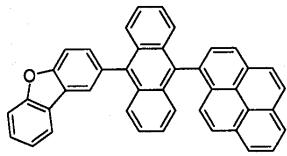
40

【 0 1 3 1】

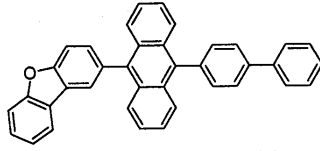
【化 5 0】



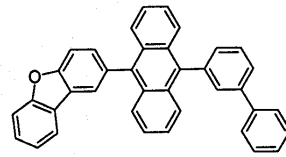
EM309



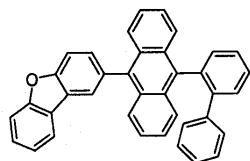
EM310



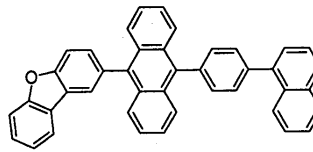
EM311



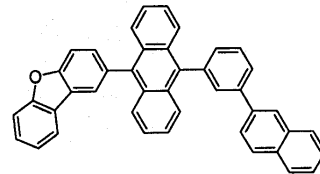
EM312



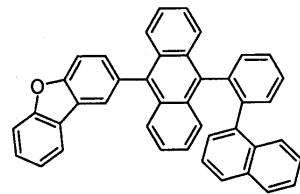
EM313



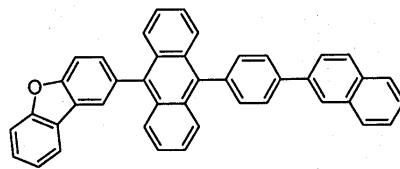
EM314



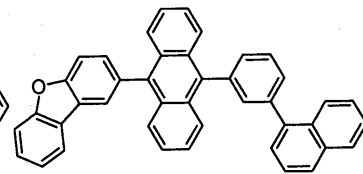
EM315



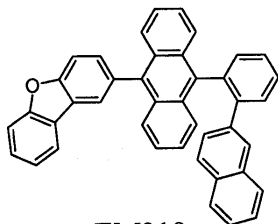
EM316



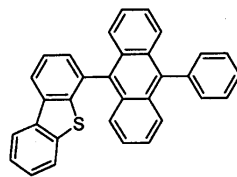
EM317



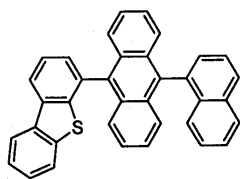
EM318



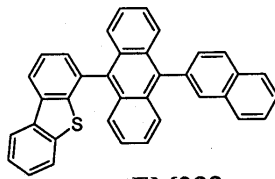
EM319



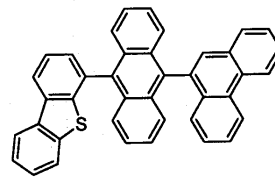
EM320



EM321



EM322



EM323

【 0 1 3 2】

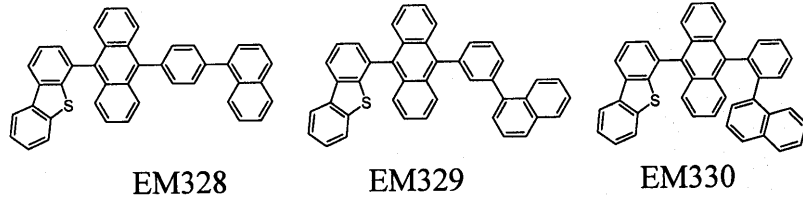
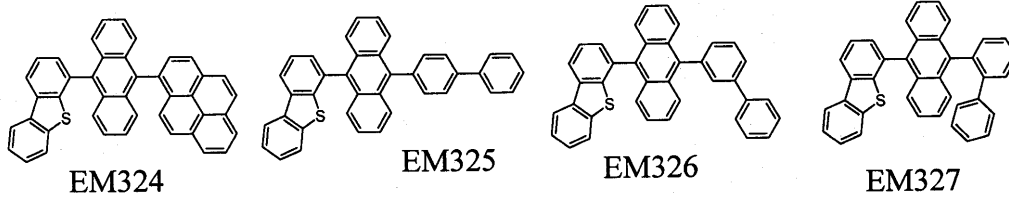
10

20

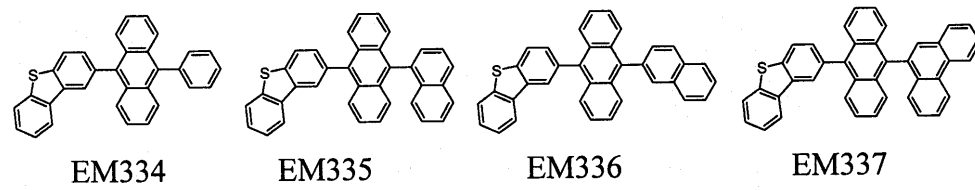
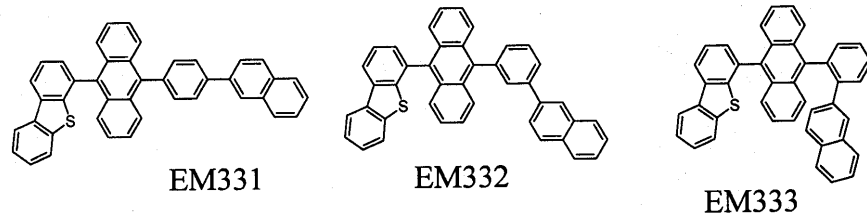
30

40

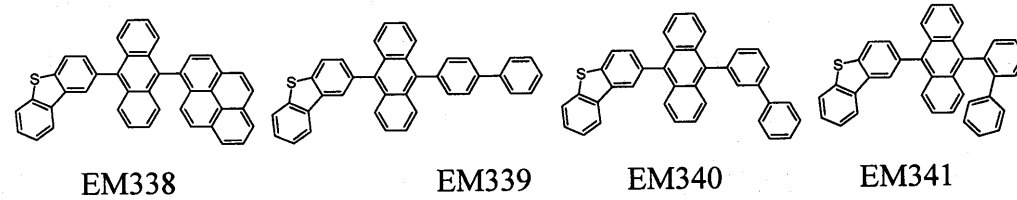
【化 5 1】



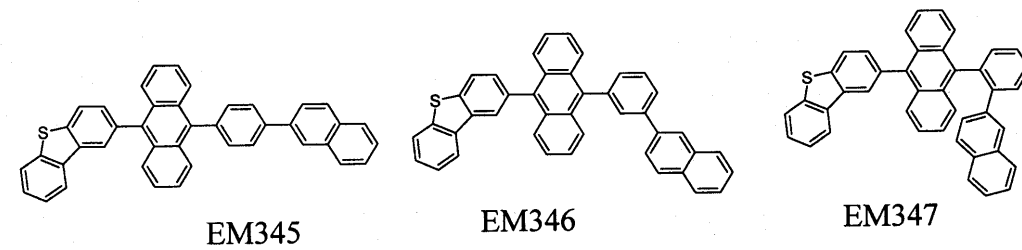
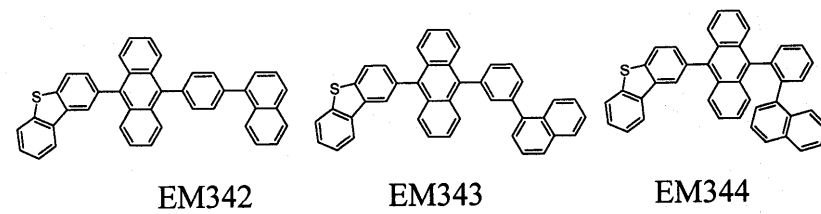
10



20



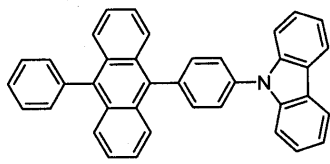
30



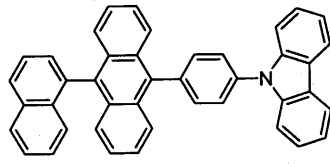
40

【 0 1 3 3 】

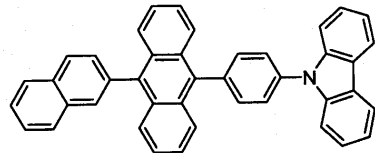
【化 5 2】



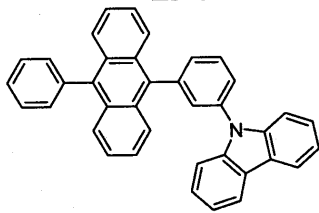
EM348



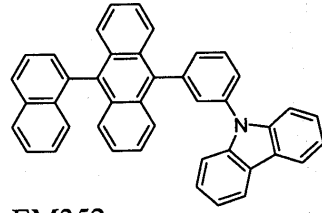
EM349



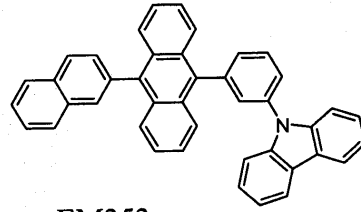
EM350



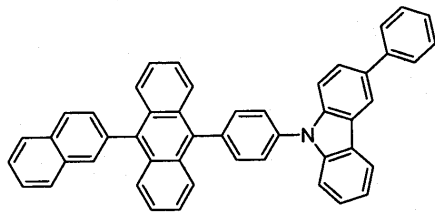
EM351



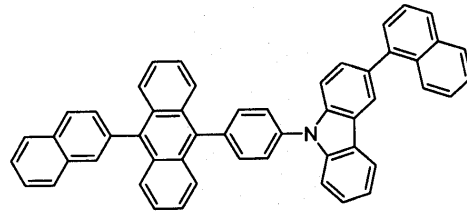
EM352



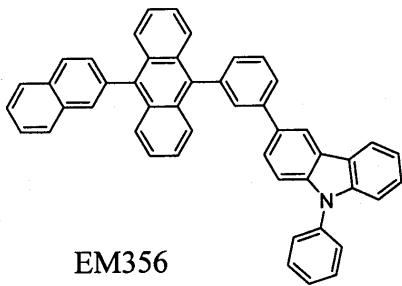
EM353



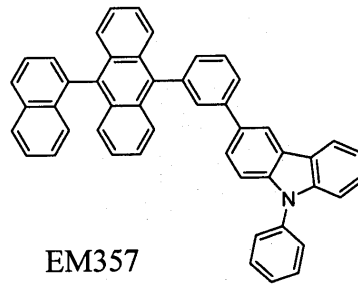
EM354



EM355



EM356



EM357

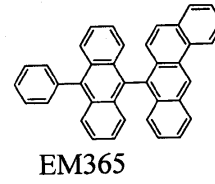
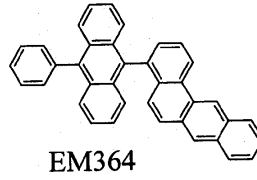
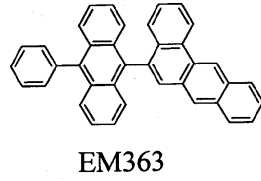
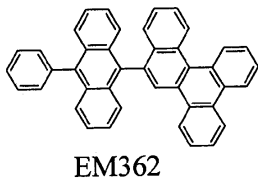
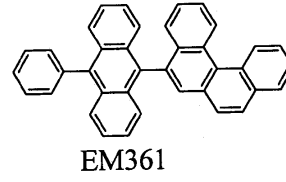
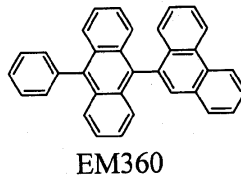
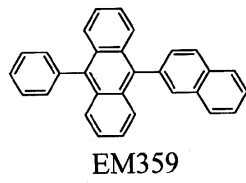
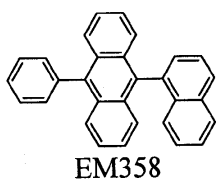
【 0 1 3 4 】

10

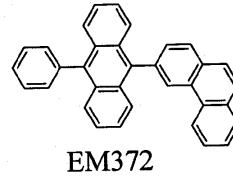
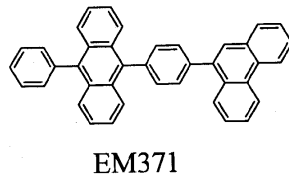
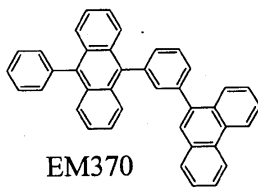
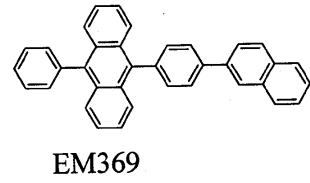
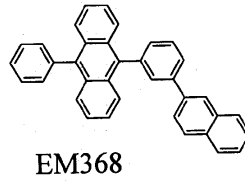
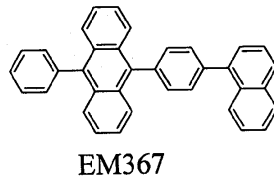
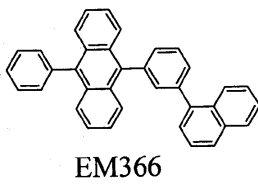
20

30

【化 5 3】



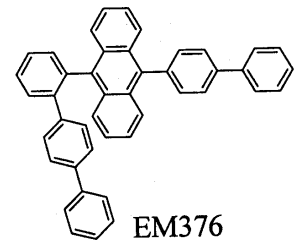
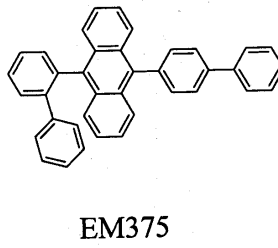
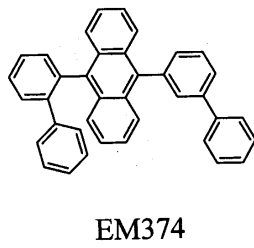
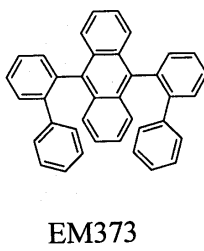
10



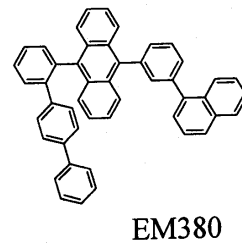
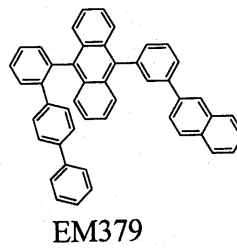
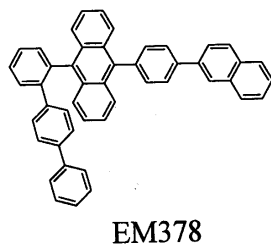
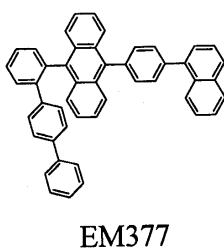
20

【 0 1 3 5】

【化 5 4】



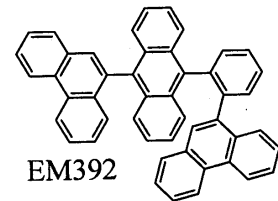
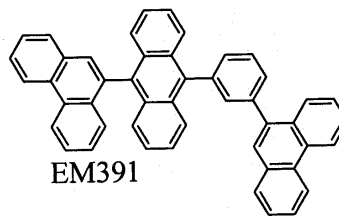
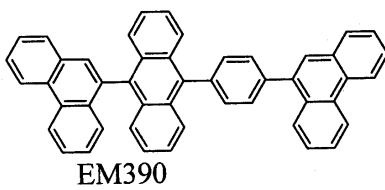
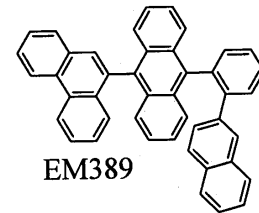
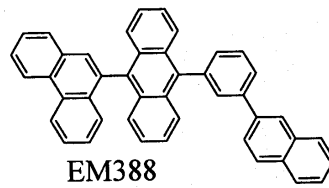
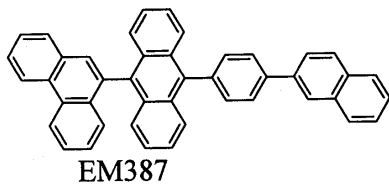
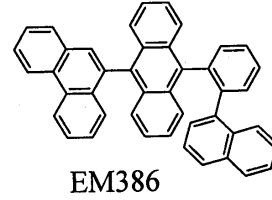
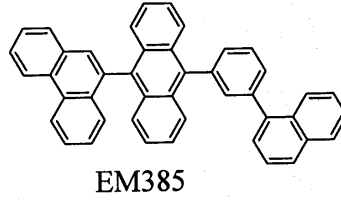
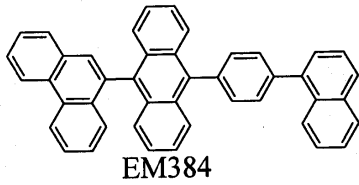
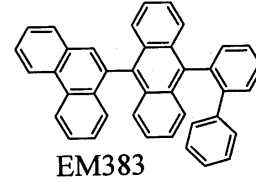
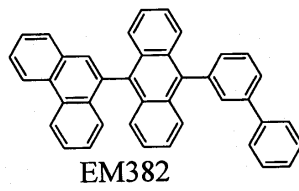
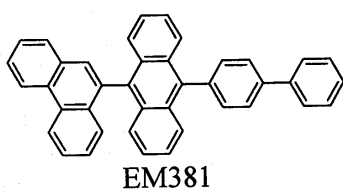
30



40

【 0 1 3 6】

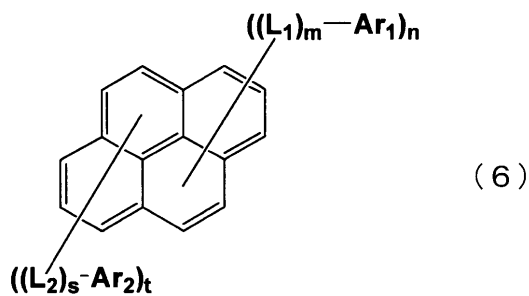
【化55】



【0137】

他の形態として、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、前記式(1)で表わされる縮合環アミン化合物と、下記式(6)で表されるピレン誘導体とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であってもよい。より好ましくは、発光層が、前記縮合環アミン化合物をドーパントとして、ピレン誘導体をホストとして含有する。

【化56】



式(6)中、 Ar^{111} 及び Ar^{222} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の2価のアリール基又は複素環基を示す。

m は0~1の整数、 n は1~4の整数、 s は0~1の整数、 t は0~3の整数である。

また、 L^1 又は Ar^{111} はピレンの1~5位のいずれかに結合し、 L^2 又は Ar^{222}

10

20

30

40

50

² はピレンの 6 ~ 10 位のいずれかに結合する。

【0138】

一般式(6)における L¹ 及び L² は、好ましくは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ピフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基及び置換もしくは無置換のフルオレニレン基及びこれら置換基の組合せからなる 2 価のアリール基である。

また、この置換基としては、上記(1) ~ (4)における「置換もしくは無置換の・・・」における置換基と同様である。L¹ 及び L² の置換基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。

【0139】

一般式(6)における m は、好ましくは 0 ~ 1 の整数である。一般式(6)における n は、好ましくは 1 ~ 2 の整数である。一般式(6)における s は、好ましくは 0 ~ 1 の整数である。

一般式(6)における t は、好ましくは 0 ~ 2 の整数である。

Ar^{1 1 1} 及び Ar^{2 2 2} のアリール基は、上記(1) ~ (4)における各基と同様である。

好ましくは、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、より好ましくは、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 16 のアリール基、アリール基の好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピフェニル基、アントリル基、ピレニル基である。

【0140】

縮合環アミン化合物をドーパントとして含むとき、0.1 ~ 20 質量%であることが好ましく、1 ~ 10 質量%であることがより好ましい。

【0141】

縮合環アミン化合物とアントラセン誘導体又はピレン誘導体は、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層に用いることもできる。

【0142】

本実施形態において、有機薄膜層が複数層型の有機 EL 素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極)等の構成で積層したものが挙げられる。

【0143】

有機 EL 素子は、前記有機薄膜層を複数層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率が向上する場合がある。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0144】

本発明の一態様である縮合環アミン化合物と共に発光層に使用できる上記式(5)以外の材料としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン等の縮合多環芳香族化合物及びそれらの誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機金属錯体、トリアリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、オキサゾン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベン

10

20

30

40

50

ゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0145】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン等と、それらの誘導体、及びポリピニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0146】

本発明の一態様である有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、フタロシアニン誘導体である。

【0147】

フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフトロシアニン誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

また、正孔注入材料にTCNQ誘導体等の電子受容物質を添加することによりキャリアを増感させることもできる。

20

【0148】

本発明の一態様である有機EL素子において使用できる好ましい正孔輸送材料は、芳香族三級アミン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラビフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマー若しくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

【0149】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。

30

【0150】

本発明の一態様である有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素複素環誘導体である。

前記金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0151】

前記含窒素複素環誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フェナントロリン、ベンゾイミダゾール、イミダゾピリジン等が好ましく、中でもベンゾイミダゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体が好ましい。

好ましい形態として、これらの電子注入材料にさらにドーパントを含有し、陰極からの電子の受け取りを容易にするため、より好ましくは第2有機層の陰極界面近傍にアルカリ金属で代表されるドーパントをドーブする。

ドーパントとしては、ドナー性金属、ドナー性金属化合物及びドナー性金属錯体が挙げられ、これら還元性ドーパントは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ

50

使用してもよい。

【0152】

本発明の一態様である有機EL素子においては、発光層中に、式(1)で表される縮合環アミン化合物から選ばれる少なくとも一種の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、正孔輸送材料及び電子注入材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、上記有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0153】

本発明の一態様である有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0154】

本発明の一態様である有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保されるように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。

【0155】

本発明の一態様である有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nm ~ 10 μmの範囲が適しているが、10 nm ~ 0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0156】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。

このような湿式成膜法に適した溶液として、有機EL材料として本発明の一態様である縮合環アミン化合物と溶媒とを含有する有機EL材料含有溶液を用いることができる。

【0157】

前記有機EL材料が、ホスト材料とドーパント材料とを含み、前記ドーパント材料が、本発明の一態様である縮合環アミン化合物であり、前記ホスト材料が、式(5)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。

【0158】

いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。

【0159】

本発明の一態様である有機EL素子は、各種の電子機器、照明器具に用いることができる。例えば、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

また、本発明の一態様である縮合環アミン化合物は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても利用できる。

【実施例】

【0160】

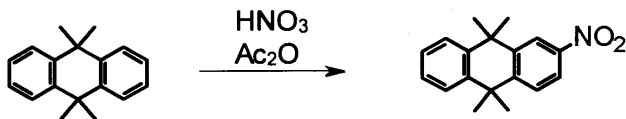
以下、実施例を挙げて本発明の態様をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0161】

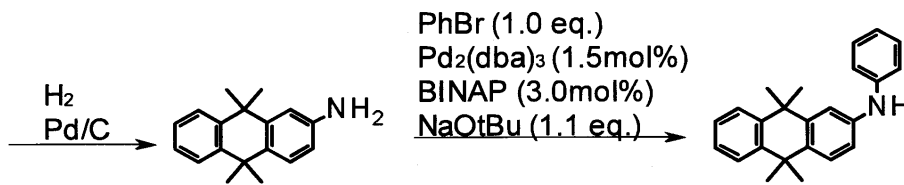
<化合物合成例>

化合物Aの合成：

【化57】

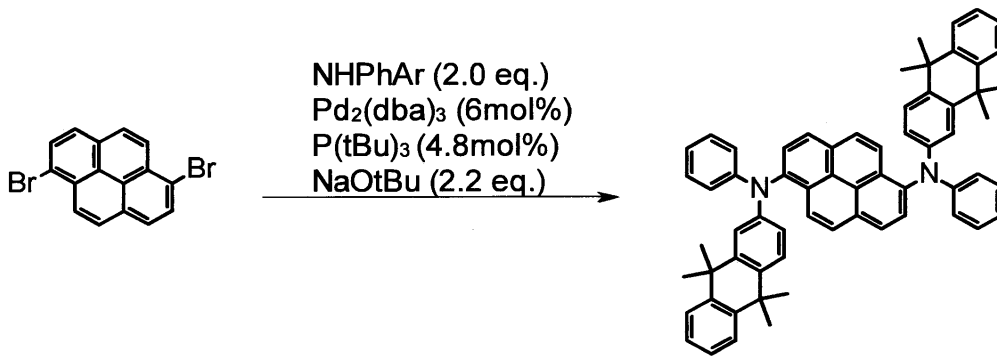


中間体A1



中間体A2

中間体A3

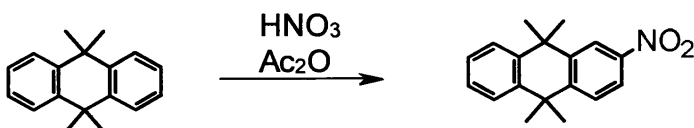


化合物A

【0162】

(1) 中間体A1の合成

【化58】



中間体A1

【0163】

10

20

30

40

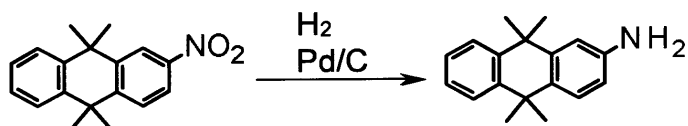
50

1 L 三口フラスコに 9, 9, 10, 10 - テトラメチル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン (25.0 g, 140 mmol) を秤りとり、無水酢酸 (150 mL) に溶解させた。この溶液を -10 °C で硝酸 (150 mL) にゆっくり滴下し、温度を 5 ~ 10 °C に保ち、1 時間攪拌した。反応溶液を氷水に加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水した。濾過後、この溶液を濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体 A 1 (35.5 g, 126 mmol, 収率 90%) を得た。FD - MS にて生成物が得られたことを確認した。

【0164】

(2) 中間体 A 2 の合成

【化59】



中間体 A 1

中間体 A 2

【0165】

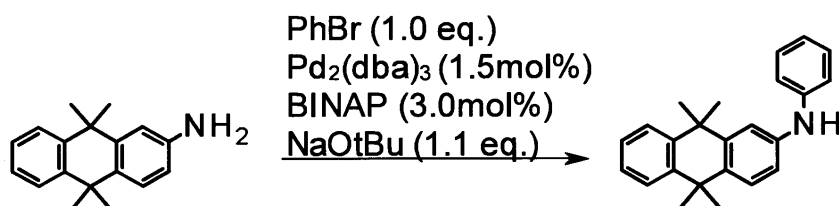
1 L ナス型フラスコに中間体 A 1 (19.0 g, 67.6 mmol) を秤りとり、パラジウム - 炭素 (2 g), トルエン (300 mL) を加えた。系内を水素雰囲気下とした後、8 時間加熱還流した。室温に放冷した後、窒素置換し、セライト濾過した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体 A 2 (16.5 g, 65.6 mmol, 収率 97%) を得た。

FD - MS にて生成物が得られたことを確認した。

【0166】

(3) 中間体 A 3 の合成

【化60】



中間体 A 2

中間体 A 3

【0167】

1 L 三口フラスコに中間体 A 2 (16.0 g, 63.7 mmol), プロモベンゼン (10.0 g, 63.7 mmol, 1.0 eq.), トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (880 mg, 1.0 mmol, 1.5 mol%), 2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル (1.19 g, 1.9 mmol, 3.0 mol%), ターシャリープトキシナトリウム (6.74 g, 70.1 mmol, 1.1 eq.) を秤りとり、脱水トルエン (300 mL) を加えた。系内を窒素置換した後、この反応溶液を 10 時間加熱攪拌した。室温に放冷した後、水を加え、トルエンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体 A 3 (14.4 g, 44.0 mmol, 収率 69%) を得た。

FD - MS にて生成物が得られたことを確認した。

【0168】

(4) 化合物 A の合成

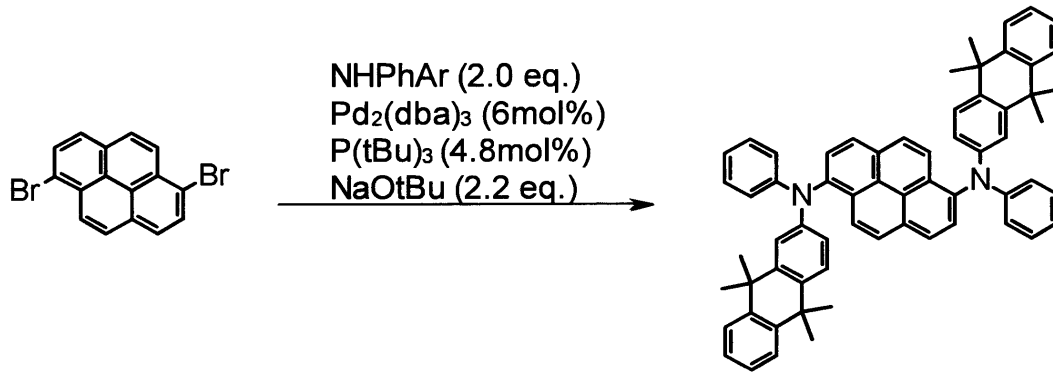
10

20

30

40

【化61】



化合物A

10

【0169】

500 mL 四つ口フラスコに1,6-ジブロモピレン(3.0 g, 8.3 mmol), 中間体A3(5.5 g, 17 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.46 g, 0.50 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(1.8 g, 18 mmol, 2.2 eq.)を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン(100 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液(49 μ L, 0.40 mmol, 4.8 mol%)を加え, 12時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物A(3.6 g, 4.3 mmol, 収率51%)を得た。

20

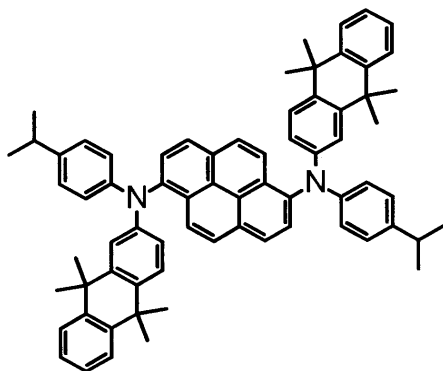
FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0170】

化合物Bの合成:

中間体A3の合成において, プロモベンゼンの代わりにp-プロモクメンを用いたほかは化合物Aの合成と同様の方法で, 化合物Bを合成した。

【化62】



化合物B

30

【0171】

化合物Cの合成:

中間体Aの合成において, 1,6-ジブロモピレンの代わりに1,6-ジイソプロピル-3,8-ジブロモピレンを用いたほかは化合物Aの合成と同様の方法で化合物Cを合成した。

40

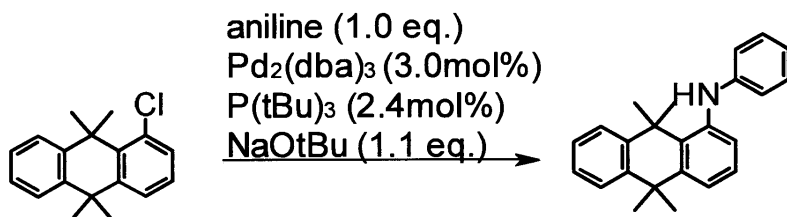
2.3 mmol, 収率 49%) を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0175】

(2) 中間体 D2 の合成

【化66】



中間体 D1

中間体 D2

【0176】

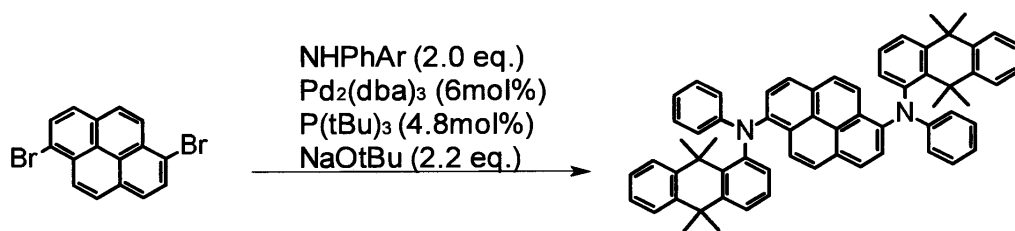
1 L 三口フラスコに中間体 B1 (6.1 g, 2.3 mmol), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0.62 g, 0.68 mmol, 1.5 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム (2.5 g, 25 mmol, 1.1 eq.) を秤りとり, 脱水トルエン (300 mL), アニリン (2.1 g, 2.3 mmol, 1.0 eq.), トリターシャリーブチルホスフィンの 8.23 M トルエン溶液 (66 μ L, 0.54 mmol, 2.4 mol%) を加えた。系内を窒素置換した後, この反応溶液を 10 時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 中間体 D2 (4.7 g, 1.4 mmol, 収率 63%) を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0177】

(3) 化合物 D の合成

【化67】



化合物 D

【0178】

500 mL 四つ口フラスコに 1,6-ジブロモピレン (3.0 g, 8.3 mmol), 中間体 D2 (5.5 g, 1.7 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0.46 g, 0.50 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム (1.8 g, 1.8 mmol, 2.2 eq.) を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン (100 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの 8.23 M トルエン溶液 (49 μ L, 0.40 mmol, 4.8 mol%) を加え, 12 時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物 D (4.8 g, 5.6 mmol, 収率 67%) を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0179】

化合物 E の合成:

中間体 D2 の合成において, プロモベンゼンの代わりに p-プロモクメンを用いたほか

10

20

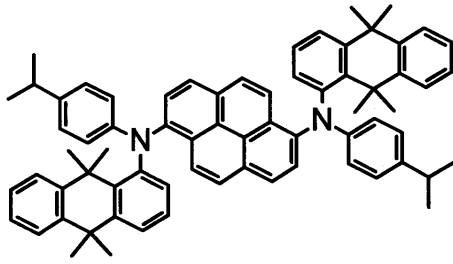
30

40

50

は化合物 D の合成と同様の方法で、化合物 E を合成した。

【化 6 8】



化合物 E

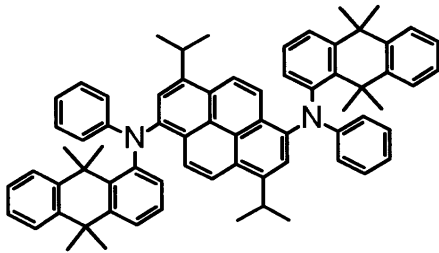
10

【0180】

化合物 F の合成：

中間体 D の合成において、1,6-ジブロモピレンの代わりに1,6-ジイソプロピル-3,8-ジブロモピレンを用いたほかは化合物 D の合成と同様の方法で化合物 F を合成した。

【化 6 9】



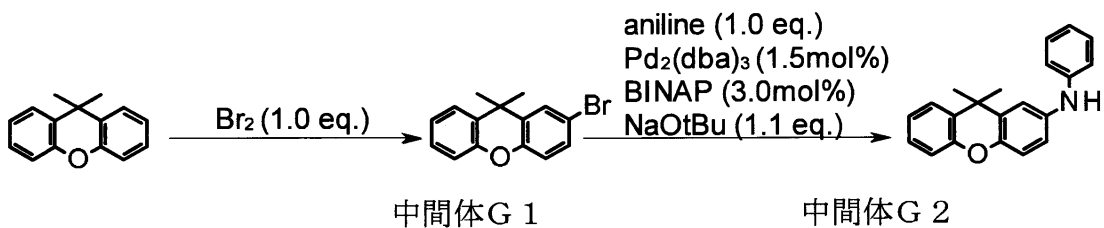
化合物 F

20

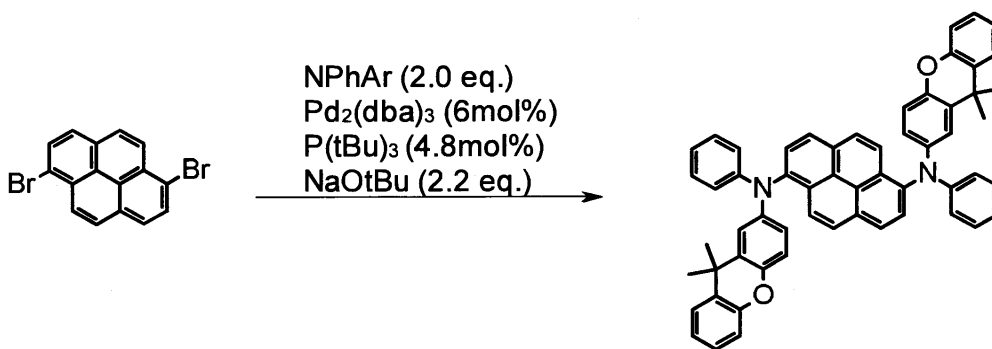
【0181】

化合物 G の合成：

【化 7 0】



30



40

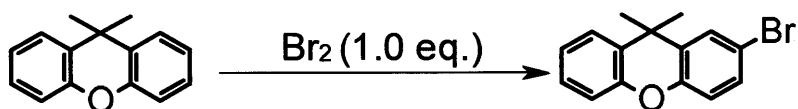
化合物 G

【0182】

(1) 中間体 G 1 の合成

50

【化71】



中間体G1

【0183】

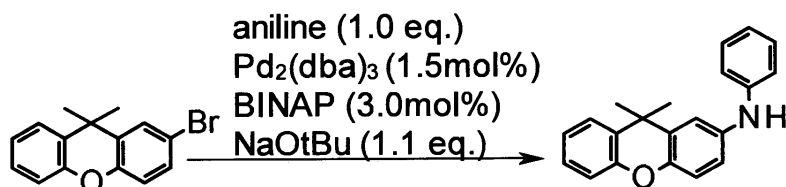
300 mL 四つ口フラスコに9,9-ジメチルキサンテン(5.14 g, 24.4 mmol)を秤りとり,系内を窒素雰囲気下とした後,無水ジクロロメタン(63 mL)に溶解させた。この溶液を,0 に冷却した後,臭素(1.26 mL, 24.7 mmol, 1.0 eq.)のジクロロメタン溶液(26 mL)をゆっくり滴下し,0~5 で3時間撹拌した。臭素(0.26 mL, 2.47 mmol, 0.1 eq.)のジクロロメタン溶液(7.5 mL)を加えて1時間撹拌し,さらに臭素(0.26 mL, 2.47 mmol, 0.1 eq.)のジクロロメタン溶液(7.5 mL)を加え,1時間撹拌した。水を加えて反応を停止し,トルエンで有機層を抽出し,硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーで精製し,中間体G1(5.69 g, 19.7 mmol, 収率80%;ジブプロモ体を含む,HPLC純度91.9%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0184】

(2) 中間体G2の合成

【化72】



中間体G1

中間体G2

【0185】

1 L 三つ口フラスコに中間体G1(4.69 g, ca. 16.2 mmol), アニリン(1.51 g, 16.5 mmol, 1.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(223 mg, 0.244 mmol, 1.5 mol%), 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル(303 mg, 0.487 mmol, 3.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(1.71 g, 17.8 mmol, 1.1 eq.)を秤りとり,脱水トルエン(65 mL)を加えた。系内を窒素置換した後,この反応溶液を7時間加熱撹拌した。室温に放冷した後,水を加え,トルエンで抽出し,有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し,中間体G2(3.38 g, ca. 10.8 mmol, 収率67%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0186】

(3) 化合物Gの合成

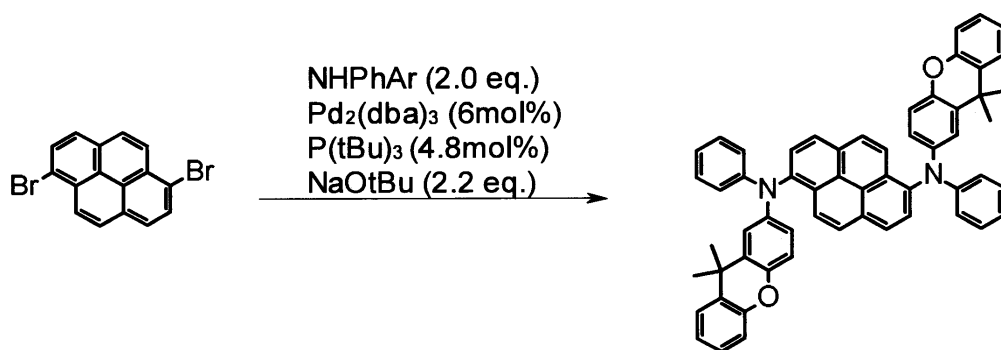
10

20

30

40

【化73】



化合物G

10

【0187】

500 mL 四つ口フラスコに1,6-ジブロモピレン(1.94 g, 5.38 mmol), 中間体G2(3.38 g, ca. 10.8 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(296 mg, 0.323 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(1.14 g, 11.9 mmol, 2.2 eq.)を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン(40 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液(31.4 μL , 0.258 mmol, 4.8 mol%)を加え, 10時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物G(1.65 g, 2.06 mmol, 収率38%)を得た。

20

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

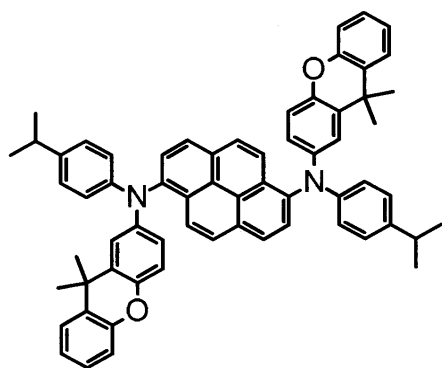
【0188】

化合物Hの合成:

中間体G2の合成において、アニリンの代わりにp-イソプロピルアニリンを用いた場合は化合物Gの合成と同様の方法で化合物Hを合成した。

30

【化74】



化合物H

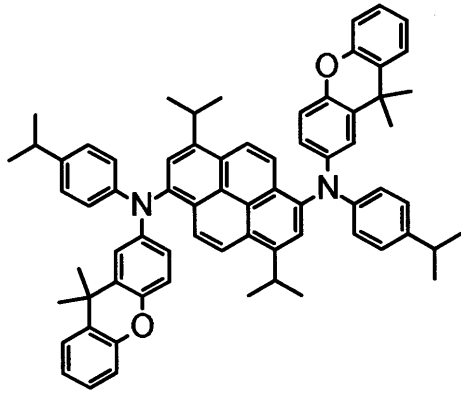
40

【0189】

化合物Iの合成:

化合物Gの合成において、1,6-ジブロモピレンの代わりに1,6-ジイソプロピル-3,8-ジブロモピレンを用いた場合は化合物Gの合成と同様の方法で化合物Iを合成した。

【化75】



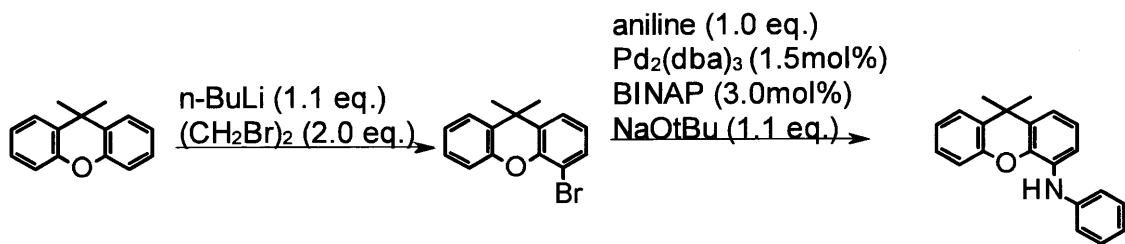
化合物 I

10

【0190】

化合物 J の合成：

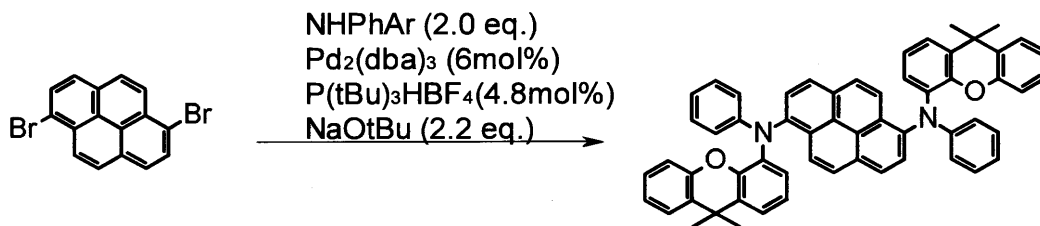
【化76】



20

中間体 J 1

中間体 J 2



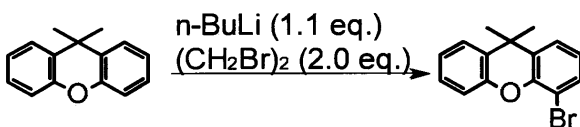
30

化合物 J

【0191】

(1) 中間体 J 1 の合成

【化77】



40

中間体 J 1

【0192】

300 mL 四つ口フラスコに 9,9-ジメチルキサンテン (10.1 g, 48.0 mmol) を秤りとり、系内を窒素雰囲気下とした後、脱水 THF (96 mL) に溶解させた。この反応溶液をドライアイス/メタノールバスにて -78 に冷却した後、n-ブチルリチウムの 1.64 M ヘキサン溶液 (29.3 mL, 48.0 mmol, 1.0 eq.) を加え、徐々に室温に昇温して 5 時間攪拌した。この反応溶液を、再び -78 に冷却した後、1,2-ジブromoエタン (8.3 mL, 96.3 mmol, 2.0 eq.) を加え

50

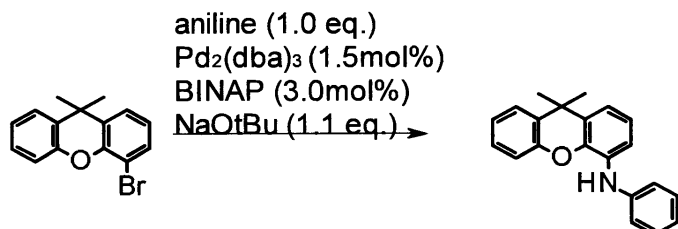
、徐々に室温に昇温して2時間攪拌した。水を加えて反応を停止し、トルエンで有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体J1(9.50g, 31.6mmol, 収率66%;ジプロモ体を含む)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0193】

(2) 中間体J2の合成

【化78】



10

中間体J1

中間体J2

【0194】

300mL四つ口フラスコに中間体J1(7.25g, ca. 25.1mmol), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(344mg, 0.376mmol, 1.5mol%), 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル(468mg, 0.752mmol, 3.0mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(2.65g, 27.6mmol, 1.1eq.)を秤りとり、脱水トルエン(100mL), アニリン(2.33g, 25.5mmol, 1.0eq.)を加えた。系内を窒素置換した後、この反応溶液を7時間加熱攪拌した。室温に放冷した後、水を加え、トルエンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体J2(8.04g, >quant.)を得た。

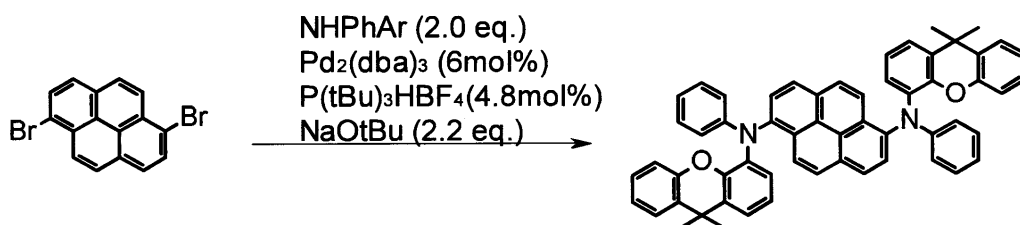
20

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0195】

(3) 化合物Jの合成

【化79】



化合物J

30

【0196】

500mL四つ口フラスコに1,6-ジプロモピレン(4.51g, 25.1mmol), 中間体J2(8.04g, ca. 25.1mmol, 2.0eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(459mg, 0.501mmol, 2.0mol%), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンテトラフルオロオロホウ酸塩(582mg, 2.01mmol, 8.0mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(3.37g, 35.1mmol, 1.4eq.)を秤りとり、系内を窒素雰囲気下とした後、脱水トルエン(100mL)を加え、7時間加熱攪拌した。室温に放冷した後、水を加え、トルエンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物を再結晶により、化合物J(4.14g, 5.18mmol, 収率21%)を得た。

40

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

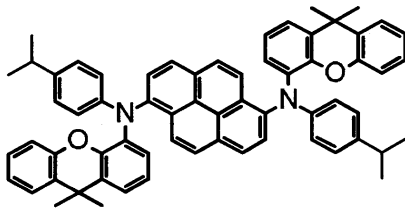
50

【0197】

化合物Kの合成：

中間体J2の合成において、アニリンの代わりにp-イソプロピルアニリンを用いた場合は化合物Jの合成と同様の方法で化合物Kを合成した。

【化80】



化合物K

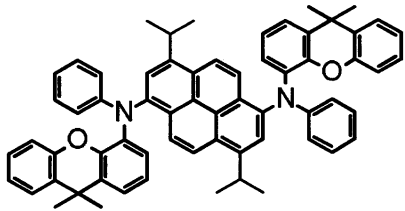
10

【0198】

化合物Lの合成：

化合物Jの合成において、1,6-ジブロモピレンの代わりに1,6-ジイソプロピル-3,8-ジブロモピレンを用いた場合は化合物Jの合成と同様の方法で化合物Lを合成した。

【化81】



化合物L

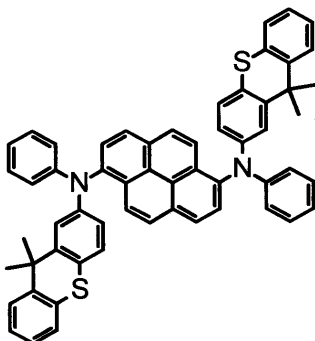
20

【0199】

化合物Mの合成：

化合物Gの合成において、9,9-ジメチルキサンテンに替えて9,9-ジメチルチオキサンテンを用いた場合は化合物Gの合成と同様の方法で化合物Mを合成した。

【化82】



化合物M

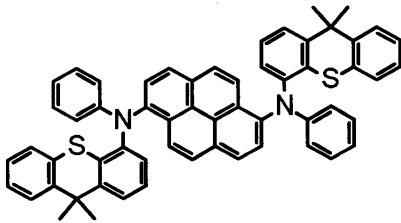
40

【0200】

化合物Nの合成：

化合物Jの合成において、9,9-ジメチルキサンテンに替えて9,9-ジメチルチオキサンテンを用いた場合は化合物Jの合成と同様の方法で化合物Nを合成した。

【化 8 3】

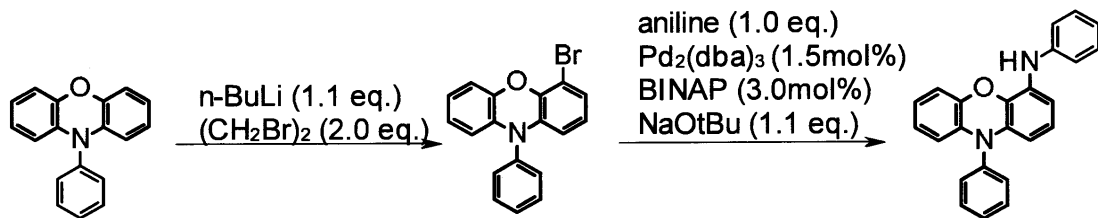


化合物N

【 0 2 0 1】

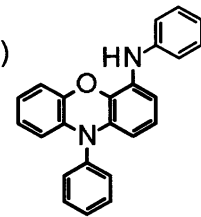
化合物Oの合成：

【化 8 4】

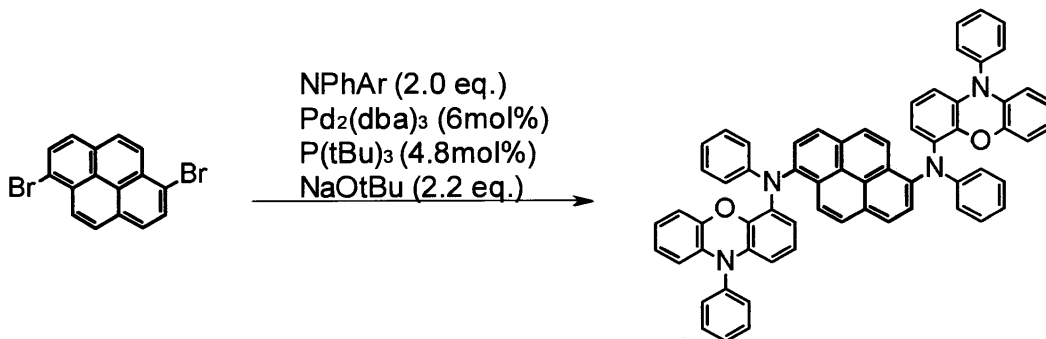


中間体O 1

aniline (1.0 eq.)
 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.5 mol%)
 BINAP (3.0 mol%)
 NaOtBu (1.1 eq.)



中間体O 2

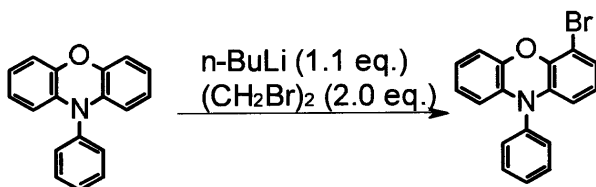


化合物O

【 0 2 0 2】

(1) 中間体O 1 の合成

【化 8 5】



中間体O 1

【 0 2 0 3】

500 mL 四つ口フラスコに10-フェニルフェノキサジン(10.0 g, 39 mmol)を秤りとり、系内を窒素雰囲気下とした後、脱水THF(200 mL)に溶解させた。この溶液をドライアイス/メタノールバスにて -78°C に冷却した後、n-ブチルリチウムの1.6 Mヘキサン溶液(27 mL, 43 mmol, 1.1 eq.)を加え、徐々に室温に昇温して3時間攪拌した。この反応溶液を、再び -78°C に冷却した後、1,2-ジブromoエタン(6.6 mL, 77 mmol)を加え、徐々に室温に昇温して6時間攪拌した。水を加えて反応を停止し、トルエンで有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した

10

20

30

40

50

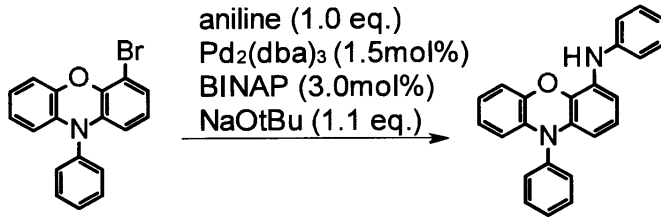
。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体O1 (6.9 g, 20 mmol, 収率53%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0204】

(2) 中間体O2の合成

【化86】



中間体O1

中間体O2

10

【0205】

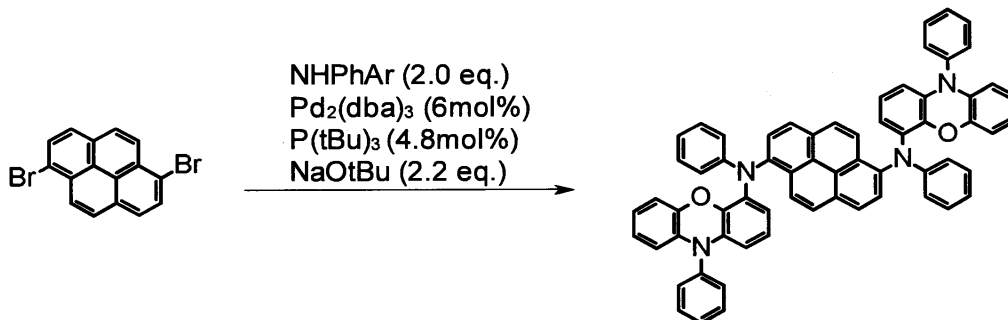
300 mL三口フラスコに中間体O1 (6.9 g, 20 mmol), アニリン (1.9 g, 20 mmol, 1.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム0.28 g, 0.31 mmol, 1.5 mol%), 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(0.98 g, 0.61 mmol, 3.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(2.2 g, 22 mmol, 1.1 eq.)を秤りとり、脱水トルエン(100 mL)を加えた。系内を窒素置換した後、この反応溶液を10時間加熱撹拌した。室温に放冷した後、水を加え、トルエンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体O2 (5.9 g, 17 mmol, 収率82%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0206】

(3) 化合物Oの合成

【化87】



化合物O

30

【0207】

500 mL四つ口フラスコに1,6-ジブプロピレン(3.0 g, 8.3 mmol), 中間体O2 (5.8 g, 17 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.46 g, 0.50 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(1.8 g, 18 mmol, 2.2 eq.)を秤りとり、系内を窒素雰囲気下とした後、脱水トルエン(100 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液(49 μL, 0.40 mmol, 4.8 mol%)を加え、12時間加熱撹拌した。室温に放冷した後、水を加え、トルエンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物O (3.9 g, 4.6 mmol, 収率55%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

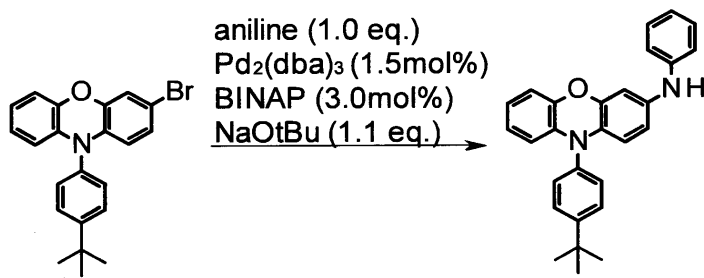
【0208】

40

50

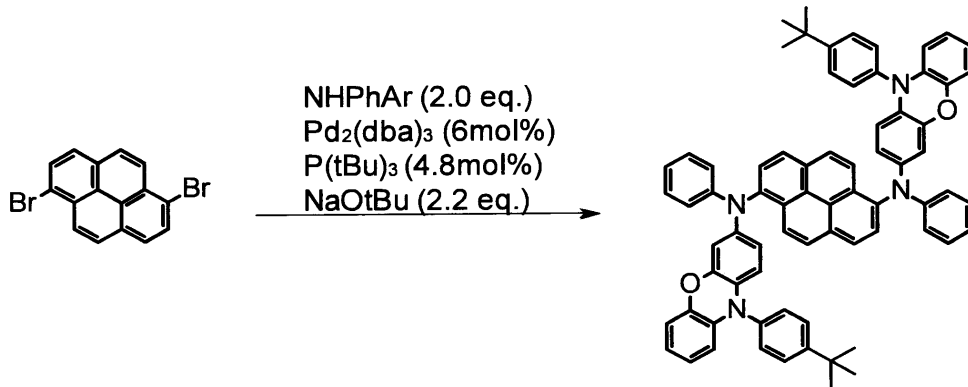
化合物 P の合成 :

【化 8 8】



中間体 P 1

10



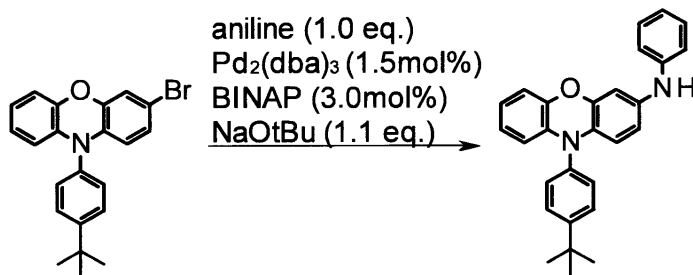
化合物 P

20

【 0 2 0 9 】

(1) 中間体 P 1 の合成

【化 8 9】



中間体 P 1

30

【 0 2 1 0 】

300 mL 三口フラスコに 3 - プロモ - 10 - (4 - ターシャリーブチルフェニル) フェノキサジン (3 . 0 g , 7 . 6 mmol) , アニリン (0 . 71 g , 7 . 6 mmol , 1 . 0 eq .) , トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0 . 10 g , 0 . 11 mmol , 1 . 5 mol %) , 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' -

ピナフチル (0 . 37 g , 0 . 23 mmol , 3 . 0 mol %) , ターシャリーブトキシナトリウム (0 . 80 g , 8 . 4 mmol , 1 . 1 eq .) を秤りとり , 脱水トルエン (80 mL) を加えた。系内を窒素置換した後 , この反応溶液を 8 時間加熱攪拌した。室温に放冷した後 , 水を加え , トルエンで抽出し , 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し , 中間体 P 1 (2 . 2 g , 5 . 5 mmol , 収率 72 %) を得た。

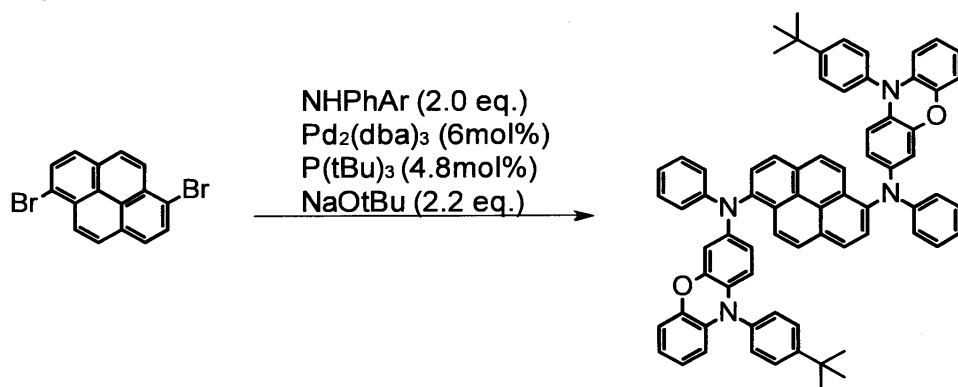
40

FD - MS にて生成物が得られたことを確認した。

【 0 2 1 1 】

(2) 化合物 P の合成

【化90】



化合物P

10

【0212】

500 mL 四つ口フラスコに1,6-ジブロモピレン(0.9 g, 2.5 mmol), 中間体P1(2.0 g, 5.0 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.14 g, 0.15 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(0.53 g, 5.5 mmol, 2.2 eq.)を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン(20 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液(15 μ L, 0.12 mmol, 4.8 mol%)を加え

20

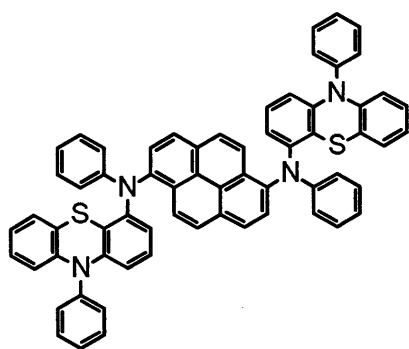
, 13時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物P(1.7 g, 1.7 mmol, 収率66%)を得た。

【0213】

化合物Qの合成:

化合物Oの合成において, 10-フェニルフェノキサジン(10-フェニルフェノチアジンに替えたほかは化合物Oの合成と同様の方法を用いて化合物Qを合成した。

【化91】



化合物Q

30

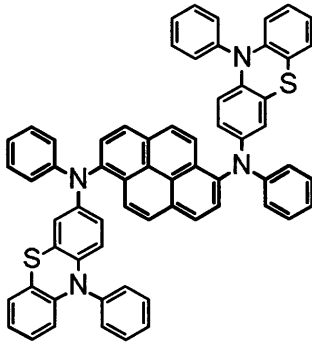
【0214】

化合物Rの合成:

化合物Pの合成において3-ブromo-10-フェニルフェノキサジン(3-ブromo-10-フェニルフェノチアジンに替えたほかは化合物Pの合成と同様の方法を用いて化合物Rを合成した。

40

【化92】

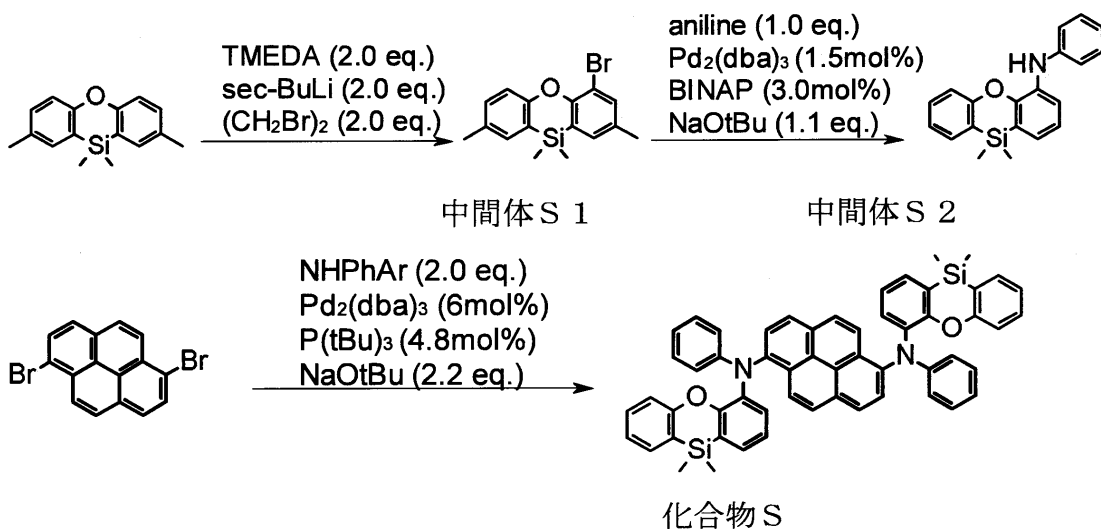


化合物R

【0215】

化合物Sの合成：

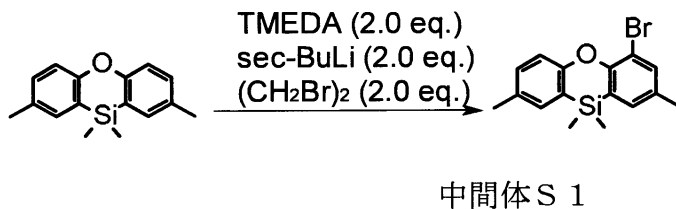
【化93】



【0216】

(1) 中間体 S 1 の合成

【化94】



【0217】

1 L 三口フラスコに N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 2 - エタンジアミン (13.1 g, 113 mmol, 2.0 eq.), 脱水ジエチルエーテル (500 mL) を加え, 系内を窒素雰囲気下とした。ドライアイス/メタノールバスを用いて, この溶液を -78 に冷却した後, セカンダリーブチルリチウムのシクロヘキサン 1.0 M 溶液 (113 mL, 113 mmol) をゆっくり加え, 続いて 2, 8, 10, 10 - テトラメチルベンゾ [b] [1, 4] ベンゾサリリン (14.3 g, 56.3 mmol) のジエチルエーテル溶液 (100 mL) をゆっくり加え, -40 に昇温して 3 時間攪拌した。反応溶液を再び -78 に冷却した後, 1, 2 - ジブプロモエタン (21.2 g, 113 mmol, 2.0 eq.) を加え, 徐々に室温に昇温して 7 時間攪拌した。反応終了後, メタノール, 水を加えて反応を停止し, トルエンで希釈した。有機層をトルエンで抽出し, 硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後, 減圧濃縮して得られる粗精製物を塩基性シリカゲルを用い

10

20

30

40

50

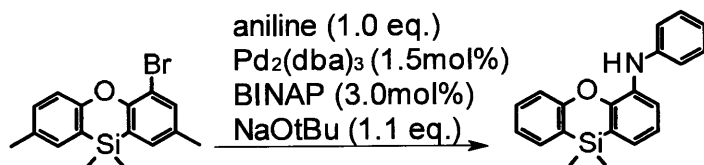
たカラムクロマトグラフィーを用いて精製し，中間体 S 1 (3 . 7 4 g , 1 1 . 3 m m o l , 収率 2 0 %) を得た。

F D - M S にて生成物が得られたことを確認した。

【 0 2 1 8 】

(2) 中間体 S 2 の合成

【 化 9 5 】



中間体 S 1

中間体 S 2

【 0 2 1 9 】

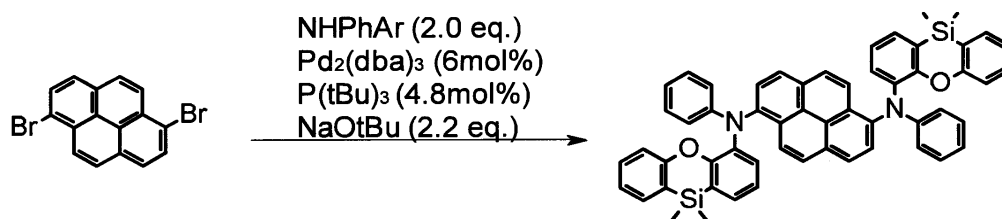
3 0 0 m L 三つ口フラスコに中間体 S 1 (3 . 5 g , 1 1 m m o l) , アニリン (0 . 9 8 g , 1 1 m m o l , 1 . 0 e q .) , トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0 . 1 4 g , 0 . 1 6 m m o l , 1 . 5 m o l %) , 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル (0 . 5 1 g , 0 . 3 2 m m o l , 3 . 0 m o l %) , ターシャリーブトキシナトリウム (1 . 1 g , 1 2 m m o l , 1 . 1 e q .) を秤りとり , 脱水トルエン (1 0 0 m L) を加えた。系内を窒素置換した後 , この反応溶液を 8 時間加熱撹拌した。室温に放冷した後 , 水を加え , トルエンで抽出し , 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し , 中間体 S 2 (1 . 7 g , 5 . 3 m m o l , 収率 5 0 %) を得た。

F D - M S にて生成物が得られたことを確認した。

【 0 2 2 0 】

(3) 化合物 S の合成

【 化 9 6 】



化合物 S

【 0 2 2 1 】

5 0 0 m L 四つ口フラスコに 1 , 6 - ジブロモピレン (0 . 9 g , 2 . 5 m m o l) , 中間体 S 2 (1 . 6 g , 5 . 0 m m o l , 2 . 0 e q .) , トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0 . 1 4 g , 0 . 1 5 m m o l , 6 . 0 m o l %) , ターシャリーブトキシナトリウム (0 . 5 3 g , 5 . 5 m m o l , 2 . 2 e q .) を秤りとり , 系内を窒素雰囲気下とした後 , 脱水トルエン (2 0 m L) , トリ (ターシャリーブチル) ホスフィンの 8 . 2 3 M トルエン溶液 (1 5 μ L , 0 . 1 2 m m o l , 4 . 8 m o l %) を加え , 1 3 時間加熱撹拌した。室温に放冷した後 , 水を加え , トルエンで抽出し , 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し , 化合物 S (1 . 0 g , 1 . 2 m m o l , 収率 4 7 %) を得た。

F D - M S にて生成物が得られたことを確認した。

【 0 2 2 2 】

化合物 T の合成 :

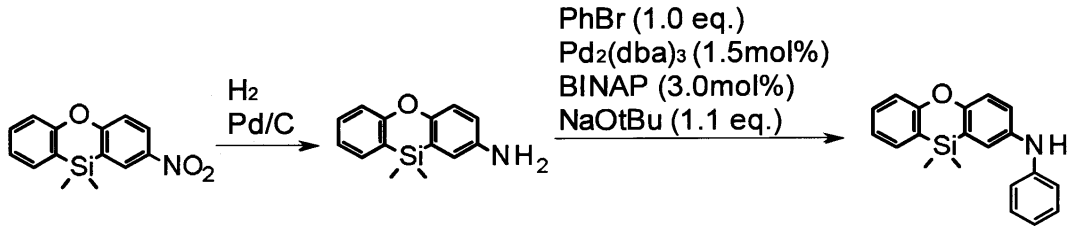
10

20

30

40

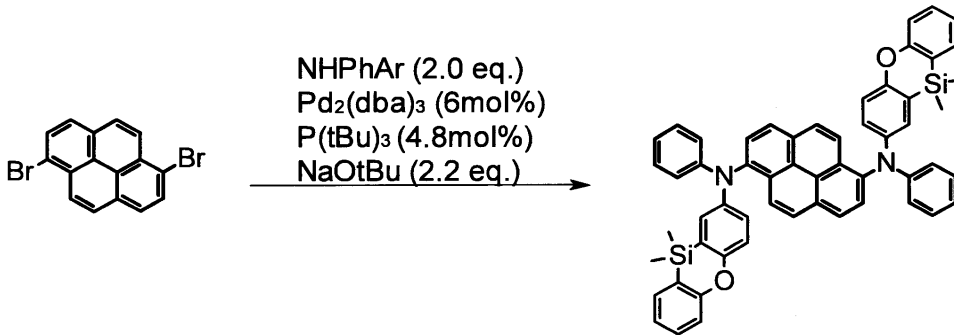
【化97】



中間体 T 1

中間体 T 2

10



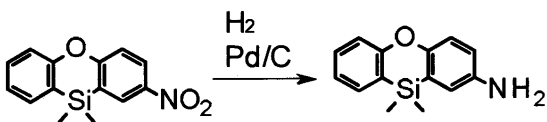
化合物 T

20

【0223】

(1) 中間体 T 1 の合成

【化98】



中間体 T 1

30

【0224】

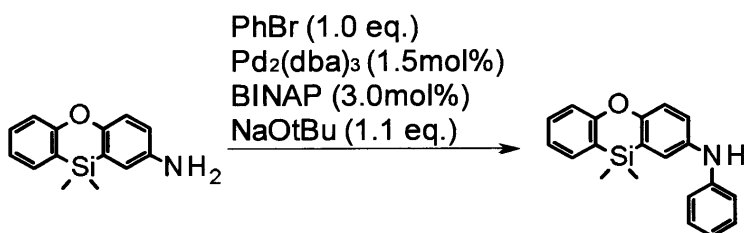
1 L ナス型フラスコに 10, 10 - ジメチル - 2 - ニトロ - ベンゾ [b] [1 , 4] ベンゾキサシリン (4 . 0 g , 14 . 8 mmol) を秤りとり , パラジウム - 炭素 (0 . 5 g) , トルエン (100 mL) を加えた。系内を水素雰囲気下とした後 , 7 時間加熱還流した。室温に放冷した後 , 窒素置換し , セライト濾過した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し , 中間体 T 1 (3 . 2 g , 13 . 3 mmol , 収率 90 %) を得た。

FD - MS にて生成物が得られたことを確認した。

【0225】

(2) 中間体 T 2 の合成

【化99】



中間体 T 1

中間体 T 2

50

【0226】

1 L三口フラスコに中間体T1 (3.0 g, 12 mmol), ブロモベンゼン (2.0 g, 12 mmol, 1.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0.17 g, 0.19 mmol, 1.5 mol%), 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル (0.23 g, 0.37 mmol, 3.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム (1.3 g, 14 mmol, 1.1 eq.) を秤りとり, 脱水トルエン (100 mL) を加えた。系内を窒素置換した後, この反応溶液を10時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 中間体T2 (2.7 g, 8.6 mmol, 収率66%) を得た。

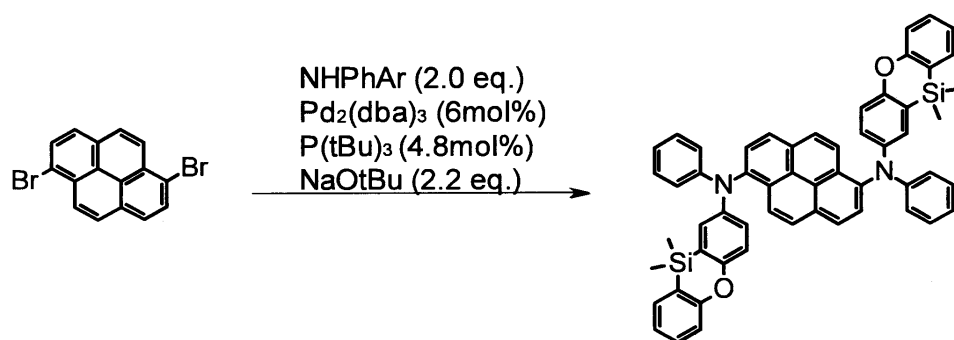
10

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0227】

(3) 化合物Tの合成

【化100】



20

化合物T

【0228】

500 mL四口フラスコに1, 6-ジプロモピレン (1.5 g, 4.2 mmol), 中間体T2 (2.6 g, 8.3 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0.23 g, 0.25 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム (0.88 g, 9.2 mmol, 2.2 eq.) を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン (40 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液 (24 μL , 0.20 mmol, 4.8 mol%) を加え, 10時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物T (1.5 g, 1.8 mmol, 収率44%) を得た。

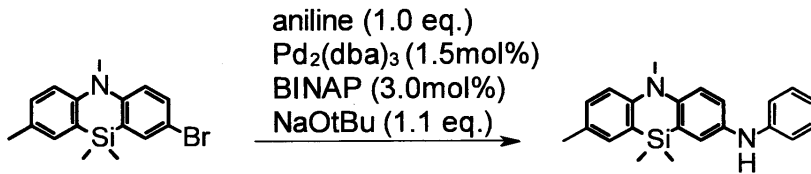
30

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

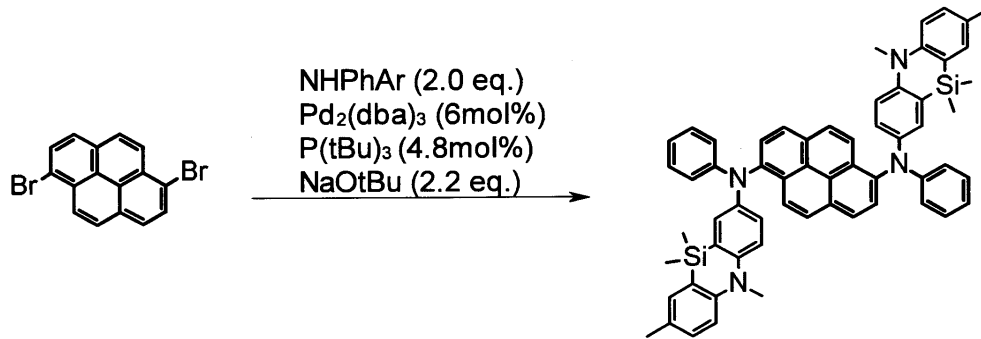
【0229】

化合物Uの合成:

【化101】



中間体U 1

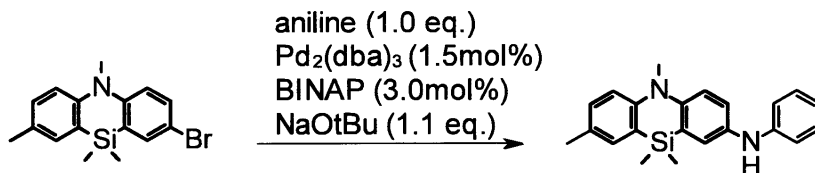


化合物U

【0230】

(1) 中間体U 1の合成

【化102】



中間体U 1

【0231】

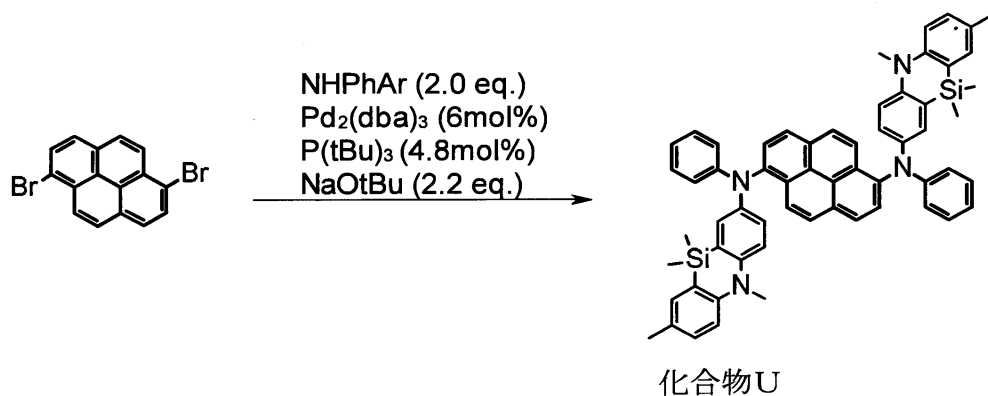
500 mL 三口フラスコに2-ブロモ-5,8,10,10-テトラメチル-ベンゾ
 [b][1,4]ベンザザシリン(5.0 g, 15 mmol), アニリン(1.4 g, 1
 5 mmol, 1.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.21
 g, 0.23 mmol, 1.5 mol%), 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-
 1,1'-ピナフチル(0.73 g, 0.45 mmol, 3.0 mol%), ターシャリ
 ープトキシナトリウム(1.6 g, 17 mmol, 1.1 eq.)を秤りとり, 脱水トル
 エン(150 mL)を加えた。系内を窒素置換した後, この反応溶液を10時間加熱攪拌
 した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥
 した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 中間体
 U 1(3.4 g, 9.8 mmol, 収率65%)を得た。

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

【0232】

(2) 化合物Uの合成

【化103】



10

【0233】

500 mL 四つ口フラスコに1,6-ジブromoピレン(1.5 g, 4.2 mmol), 中間体U1(2.9 g, 8.3 mmol, 2.0 eq.), トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.23 g, 0.25 mmol, 6.0 mol%), ターシャリーブトキシナトリウム(0.88 g, 9.2 mmol, 2.2 eq.)を秤りとり, 系内を窒素雰囲気下とした後, 脱水トルエン(40 mL), トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの8.23 M トルエン溶液(24 μL, 0.20 mmol, 4.8 mol%)を加え, 10時間加熱撹拌した。室温に放冷した後, 水を加え, トルエンで抽出し, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗精製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し, 化合物U(1.7 g, 1.9 mmol, 収率45%)を得た。

20

FD-MSにて生成物が得られたことを確認した。

他の例示化合物、及び、請求項の範囲内である化合物も、目的物に合わせた原料を用いることにより、上記合成法に準じて合成することができる。

【0234】

本発明の一態様である縮合環アミン化合物は、有機EL素子用材料として、特に発光層のドーピング材料として有用である。

本発明の別の態様である有機EL素子は、各種の電子機器、照明器具に用いることができる。例えば、有機ELパネルモジュール等の表示部品、テレビ、携帯電話、若しくはパーソナルコンピュータ等の表示装置、及び、照明、若しくは車両用灯具の発光装置等の電子機器に使用できる。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 0 7 F</i>	<i>7/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>7/08</i>	<i>W</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>6 2 0</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>6 3 5</i>
			<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>6 5 5</i>
			<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>6 6 0</i>
			<i>C 0 9 K</i>	<i>11/06</i>	<i>6 4 5</i>
			<i>H 0 5 B</i>	<i>33/14</i>	<i>B</i>

審査官 中島 芳人

- (56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 1 8 0 3 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 6 - 5 0 5 5 1 8 (J P , A)
 特表 2 0 1 6 - 5 0 2 5 0 0 (J P , A)
 特表 2 0 1 2 - 5 0 7 5 0 8 (J P , A)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 0 7 2 7 8 5 (K R , A)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 1 - 0 0 4 1 7 2 5 (K R , A)
 有機 E L 素子の開発と構成材料 - 開発動向と特許展開 - , 2 0 0 6 年 , pp.45-67

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C
 C 0 7 D
 C 0 9 K 1 1 /
 H 0 1 L 5 1 /
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)