

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/050127 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 209/86 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)  
C07D 209/82 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033913

(22) 国際出願日: 2019年8月29日(29.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-165955 2018年9月5日(05.09.2018) JP  
特願 2019-017156 2019年2月1日(01.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 Fukuoka (JP). 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安田 琢磨 (YASUDA Takuma); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 朴仁燮 (PARK In Seob); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

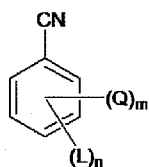
Fukuoka (JP). 田中 克典 (TANAKA Katsunori); 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 宮下 康弘 (MIYASHITA Yasuhiro); 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 芦刈 康彦 (ASHIKARI Yasuhiko); 〒2500280 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: BENZONITRILE DERIVATIVE, LIGHT-EMITTING MATERIAL, AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: ベンゾニトリル誘導体、発光材料およびそれを用いた発光素子



(I)

(57) Abstract: A compound represented by formula (I). In formula (I), L each independently represent a substituted or unsubstituted aryl group or a substituted or unsubstituted heteroaryl group, n represents the number of L and is 1 or 2, Q each independently represent a substituted or unsubstituted 3,6-di-t-butyl-9H-carbazole-9-yl group, a substituted or unsubstituted 3,6-diphenyl-9H-carbazole-9-yl group, or a substituted or unsubstituted 3-phenyl-6-t-butyl-9H-carbazole-9-yl group, and m represents the number of Q and is 5-n.

(57) 要約: 式(I)で表される化合物。式(I)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、nは、Lの数を表し、1または2であり、Qは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基、置換若しくは無置換の3,6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基、または置換若しくは無置換の3-フェニル-6-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基であり、且つmは、Qの数を表し、5-nである。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ベンゾニトリル誘導体、発光材料およびそれを用いた発光素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、発光特性に優れる、2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベンゾニトリル化合物、発光材料およびそれを用いた発光素子に関する。

本願は、2018年9月5日に、日本に出願された特願2018-165955号、及び、2019年2月1日に、日本に出願された特願2019-017156に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] ある種カルバゾール-9-イル置換ベンゾニトリル化合物が発光材料として使用できることが知られている。

例えば、特許文献1は、3, 5-ジ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 4, 6-トリ(4-シアノフェニル)-ベンゾニトリルなどを開示している。特許文献2は、2, 3, 5, 6-テトラ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(4-シアノフェニル)-ベンゾニトリルなどを開示している。特許文献3は、2, 3, 5, 6-テトラ(9H-カルバゾール-9-イル)-4-フェニル-ベンゾニトリルなどを開示している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2016-539182号公報

特許文献2：WO2016/138077A

特許文献3：WO2014/183080A

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、発光特性に優れる、2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベ

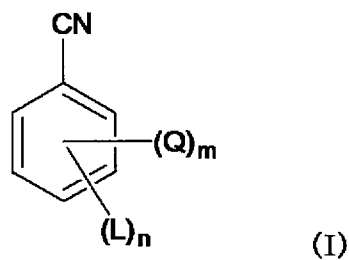
ンゾニトリル化合物（以下、「本発明化合物」と云うことがある。）、発光材料およびそれを用いた発光素子を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するために、以下の態様を含む本発明を完成するに至った。

[0006] 〔１〕 式(I)で表される化合物。

[化1]



式(I)中、

Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、

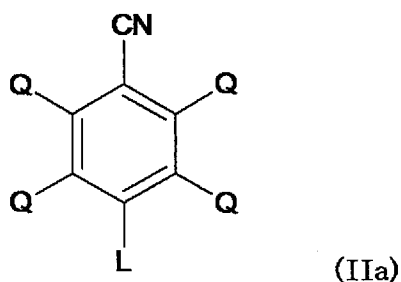
nは、Lの数を表し、1または2であり、

Qは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基、置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基、または置換若しくは無置換の3-フェニル-6-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基であり、且つ

mは、Qの数を表し、5-nである。

[0007] 〔２〕 式(IIa)で表される前記〔１〕に記載の化合物。

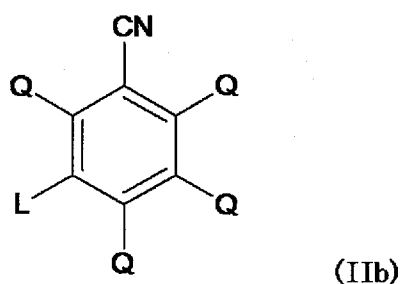
[化2]



式(IIa)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0008] [3] 式(IIb)で表される前記[1]に記載の化合物。

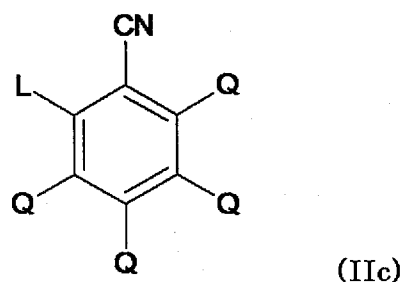
[化3]



式(IIb)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0009] [4] 式(IIc)で表される前記[1]に記載の化合物。

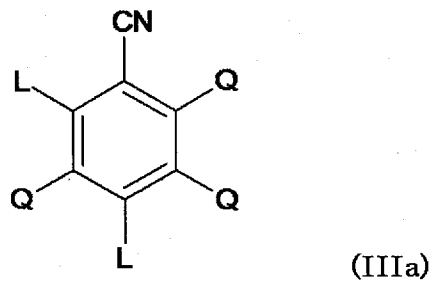
[化4]



式(IIc)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0010] [5] 式(IIIa)で表される前記[1]に記載の化合物。

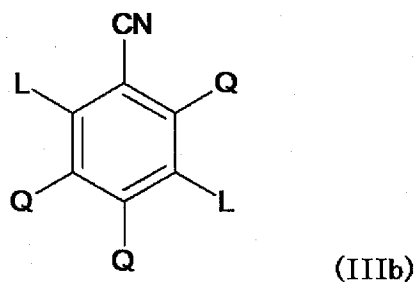
[化5]



式(IIIa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0011] [6] 式(IIIb)で表される前記[1]に記載の化合物。

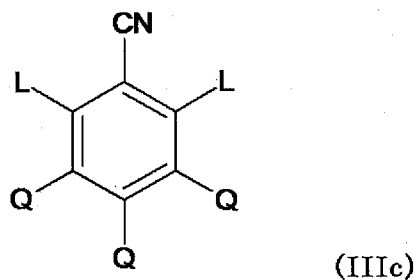
[化6]



式(IIIb)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0012] [7] 式(IIIc)で表される前記[1]に記載の化合物。

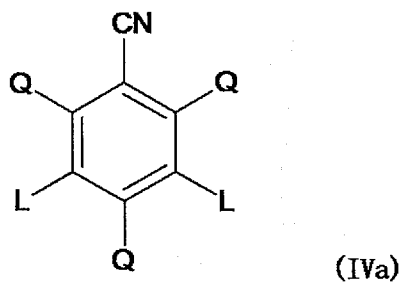
[化7]



式(IIIc)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[0013] [8] 式(IVa)で表される前記〔1〕に記載の化合物。

[化8]



式(IVa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[0014] [9] Lが、置換若しくは無置換の含窒素または含酸素の5員環または6員環ヘテロアリールである前記〔1〕～〔8〕のいずれかひとつに記載の化合物。

[10] Lが、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のビフェニル基、置換若しくは無置換のナフチル基、置換若しくは無置換のア

ントリル基、置換若しくは無置換のフェナントリル基、置換若しくは無置換のピリジニル基、置換若しくは無置換のピリミジニル基、置換若しくは無置換のフリル基、置換若しくは無置換のチエニル基、置換若しくは無置換のオキサゾリル基、置換若しくは無置換のチアゾリル基、置換若しくは無置換のイミダゾリル基、置換若しくは無置換のインドリル基、置換若しくは無置換のキノリニル基、置換若しくは無置換のベンゾフラニル基、置換若しくは無置換のベンゾチエニル基、置換若しくは無置換のベンゾオキサゾリル基、置換若しくは無置換のベンゾチアゾリル基、または置換若しくは無置換のベンゾイミダゾリル基である前記〔１〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の化合物。

〔１１〕 Ｌが、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のピリジニル基、または置換若しくは無置換のピリミジニル基である、前記〔１〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の化合物。

[0015] 〔１２〕 前記〔１〕～〔１１〕のいずれかひとつに記載の化合物を含む発光材料。

〔１３〕 前記〔１２〕に記載の発光材料を含有する発光素子。

## 発明の効果

[0016] 本発明化合物は、発光材料として有用である。本発明に係る発光材料には、遅延蛍光を放射するものがある。本発明に係る発光材料を含有する発光素子は、優れた発光効率を実現し得る。

## 図面の簡単な説明

[0017] [図１]3Cz-2PBN-A、3BuCz-2PBN-Aおよび3PCz-2PBN-Aの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図２]3Cz-2PBN-A、3BuCz-2PBN-Aおよび3PCz-2PBN-Aの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図３]3Cz-2PBN-B、3BuCz-2PBN-Bおよび3PCz-2PBN-Bの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図４]3Cz-2PBN-B、3BuCz-2PBN-Bおよび3PCz-2PBN-Bの輝度－外部量子効率を

示す図である。

[図5]4Cz-1PBN-Aおよび4BuCz-1PBN-Aの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図6]4Cz-1PBN-Aおよび4BuCz-1PBN-A の輝度－外部量子効率を示す図である。

[図7]3BuCz-2PBN-C、3PCz-2PBN-C、3BuCz-2PBN-Dおよび3PCz-2PBN-Dの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図8]3BuCz-2PBN-C、3PCz-2PBN-C、3BuCz-2PBN-Dおよび3PCz-2PBN-Dの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図9]4BuCz-1PBN-A、4BuCz-1PBN-B、および4BuCz-1PBN-Cの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図10]4BuCz-1PBN-A、4BuCz-1PBN-B、および4BuCz-1PBN-Cの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図11]4X-BCz-PBN-Bu、4X-BCz-PBN-OMe、4X-BCz-PBN-SMe、および4X-BCz-PBN-CNの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図12]4X-BCz-PBN-Bu、4X-BCz-PBN-OMe、4X-BCz-PBN-SMe、および4X-BCz-PBN-CNの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図13]4X-BCz-PBN-CO<sub>2</sub>Me、4X-BCz-PBN-MesBN、および4X-BCz-PBN-IPNの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図14]4X-BCz-PBN-CO<sub>2</sub>Me、4X-BCz-PBN-MesBN、および4X-BCz-PBN-IPNの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図15]4X-BCz-PBN-2Py、4X-BCz-PBN-3Py、4X-BCz-PBN-4Py、および4X-BCz-PBN-5Pmの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図16]4X-BCz-PBN-2Py、4X-BCz-PBN-3Py、4X-BCz-PBN-4Py、および4X-BCz-PBN-5Pmの輝度－外部量子効率を示す図である。

[図17]3Y-BCz-PBN-tBu、3Y-BCz-PBN-OMe、および3Y-BCz-PBN-SMeの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図18]3Y-BCz-PBN-tBu、3Y-BCz-PBN-OMe、および3Y-BCz-PBN-SMeの輝度－外

部量子効率を示す図である。

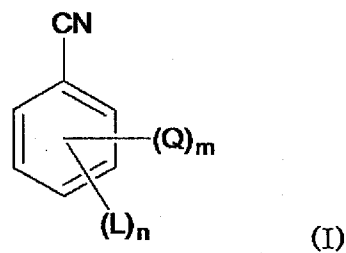
[図19] 3F-BCz-PBN-tBu、3F-BCz-PBN-OMe、および3F-BCz-PBN-SMeの電圧－電流密度－輝度の特性を示す図である。

[図20] 3F-BCz-PBN-tBu、3F-BCz-PBN-OMe、および3F-BCz-PBN-SMeの輝度－外部量子効率を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 本発明の2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベンゾニトリル化合物は、式(I)で表される化合物である。

[0019] [化9]



式(I)中、

Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、

nは、Lの数を表し、1または2であり、

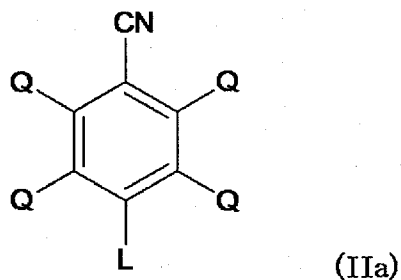
Qは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基、置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基、または置換若しくは無置換の3-フェニル-6-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基であり、且つ

mは、Qの数を表し、5-nである。

[0020] 本発明の2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベンゾニトリル化合物は、好ましくは式(IIa)、式(IIb)、式(IIc)、式(IIIa)、式(IIIb)、式(IIIc)または式(IVa)で表される化合物、より好ましくは式(IIa)で表される化合物である。  
本発明の2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベンゾニトリル化合物は、式(IIId)または式(IIIe)で表される化合物であってもよい。

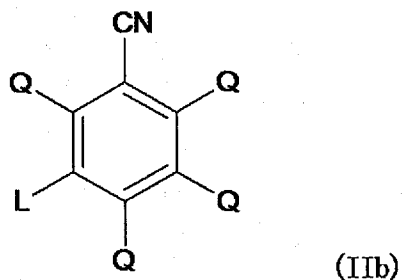
[0021]

[化10]



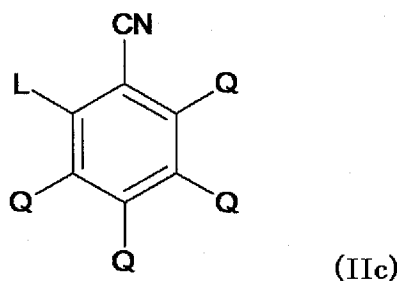
式(IIa)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[0022] [化11]



式(IIb)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

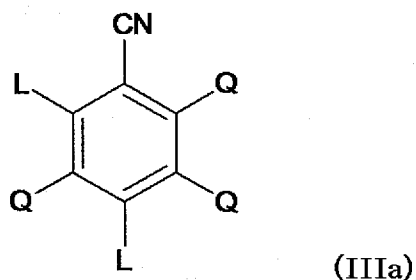
[0023] [化12]



式(IIc)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

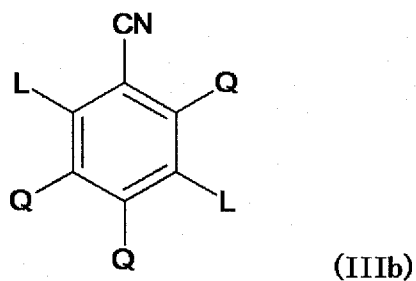
[0024]

[化13]



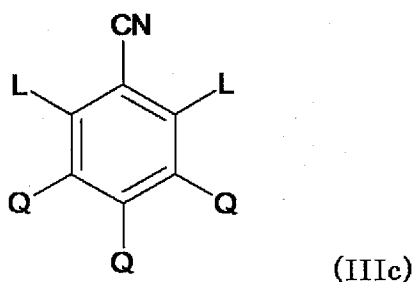
式(IIIa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[0025] [化14]



式(IIIb)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

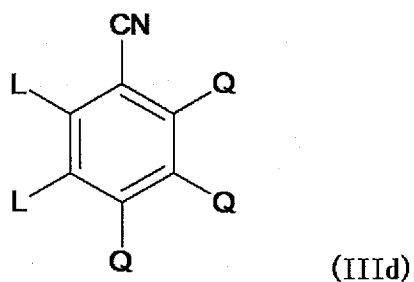
[0026] [化15]



式(IIIc)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブ

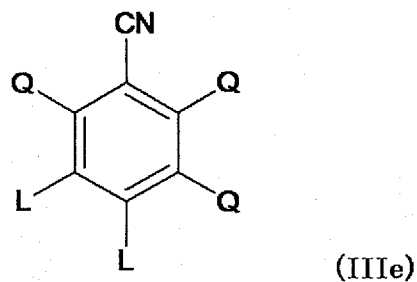
チル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[0027] [化16]



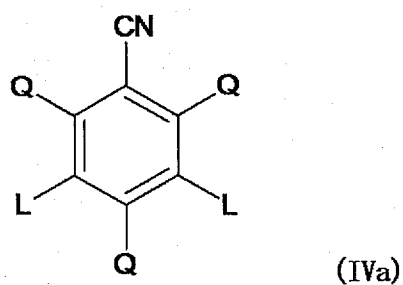
式(IIIId)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[0028] [化17]



式(IIIId)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

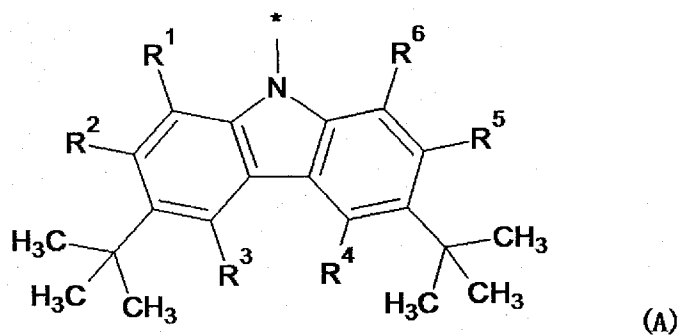
[0029] [化18]



式(IVa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

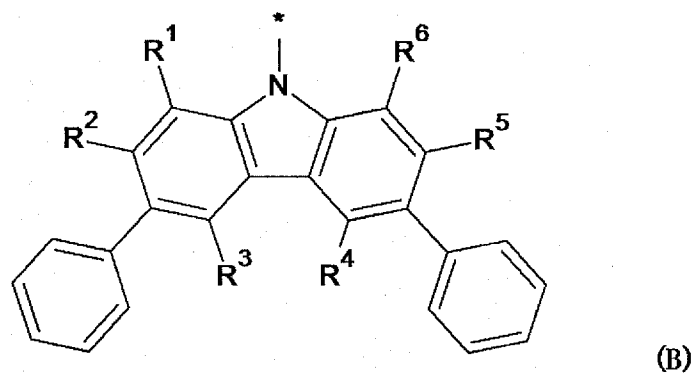
[0030] 置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基は、好ましくは式(A)で表される基である。

[化19]



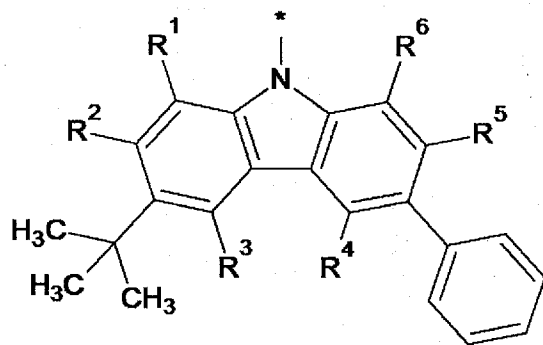
[0031] 置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基は、好ましくは式(B)で表される基である。

[化20]



置換若しくは無置換の3-フェニル-6-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基は、好ましくは式(C)で表される基である。

[化21]



(C)

式(A)、(B)および(C)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり、\*は結合部分である。

[0032] 本発明において、用語「無置換 (unsubstituted)」は、母核となる基のみであることを意味する。母核となる基の名称のみで記載しているときは、別段の断りが無い限り「無置換」の意味である。

一方、用語「置換 (substituted)」は、母核となる基のいずれかの水素原子が、母核と同一または異なる構造の基で置換されていることを意味する。従って、「置換基」は、母核となる基に結合した他の基である。置換基は1個であってもよいし、2個以上であってもよい。2個以上の置換基は同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

[0033] 「置換基」は化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。

「置換基」となり得る基の具体例としては、以下の基を挙げることができる。

フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲン基；

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などのC1～20アルキル基（好ましくはC1～6アルキル基）；

ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、

ル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基などのC<sub>2</sub>~10アルケニル基（好ましくはC<sub>2</sub>~6アルケニル基）；

[0034] エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基などのC<sub>2</sub>~10アルキニル基（C<sub>2</sub>~6アルキニル基）；

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、シクロヘプチル基、キュバニル基などのC<sub>3</sub>~8シクロアルキル基；

2-シクロプロペニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロヘキセニル基、4-シクロオクテニル基などのC<sub>3</sub>~8シクロアルケニル基；

フェニル基、ナフチル基などのC<sub>6</sub>~40アリール基（好ましくはC<sub>6</sub>~10アリール基）；

ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などの5員環のヘテロアリール基；

ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などの6員環のヘテロアリール基；

インドリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基などの縮合環のヘテロアリール基；

オキシラニル基、テトラヒドロフリル基、ジオキサラニル基、ジオキラニル基などの環状エーテル基；

アジリジニル基、ピロリジニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、モル

ホリニル基などの環状アミノ基；

[0035] 水酸基； オキシ基；

メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのC 1～20アルコキシ基（好ましくはC 1～6アルコキシ基）；

ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基などのC 2～6アルケニルオキシ基；

エチニルオキシ基、プロパルギルオキシ基などのC 2～6アルキニルオキシ基；

フェノキシ基、ナフトキシ基などのC 6～10アリールオキシ基；

チアゾリルオキシ基、ピリジルオキシ基などの5～6員環のヘテロアリールオキシ基；

[0036] カルボキシル基；

ホルミル基； アセチル基、プロピオニル基などのC 1～6アルキルカルボニル基；

ホルミルオキシ基； アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などのC 1～6アルキルカルボニルオキシ基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などのC 1～6アルコキシカルボニル基；

[0037] クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基などのC 1～6ハロアルキル基；

2-クロロ-1-プロペニル基、2-フルオロ-1-ブテニル基などのC 2～6ハロアルケニル基；

4, 4-ジクロロ-1-ブチニル基、4-フルオロ-1-ペンチニル基、5-ブロモ-2-ペンチニル基などのC 2～6ハロアルキニル基；

3, 3-ジフルオロシクロブチル基などのC 3～6ハロシクロアルキル基；

2-クロロ-n-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基などのC 1~6ハロアルコキシ基；

2-クロロプロペニルオキシ基、3-ブロモブテニルオキシ基などのC 2~6ハロアルケニルオキシ基；

クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、トリクロロアセチル基などのC 1~6ハロアルキルカルボニル基；

[0038] シアノ基； ニトロ基； アミノ基；

メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのC 1~20アルキルアミノ基（好ましくはC 1~6アルキルアミノ基）；

アニリノ基、ナフチルアミノ基などのC 6~40アリールアミノ基（好ましくはC 6~10アリールアミノ基）；

ホルミルアミノ基； アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、ブチリルアミノ基、i-プロピルカルボニルアミノ基などのC 1~6アルキルカルボニルアミノ基；

メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-プロポキシカルボニルアミノ基、i-プロポキシカルボニルアミノ基などのC 1~6アルコキシカルボニルアミノ基；

S, S-ジメチルスルホキシイミノ基などのC 1~6アルキルスルホキシイミノ基；

[0039] アミノカルボニル基；

メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、i-プロピルアミノカルボニル基などのC 1~6アルキルアミノカルボニル基；

イミノメチル基、(1-イミノ)エチル基、(1-イミノ)-n-プロピル基などのイミノC 1~6アルキル基；

ヒドロキシイミノメチル基、(1-ヒドロキシイミノ)エチル基、(1-ヒドロキシイミノ)プロピル基などのヒドロキシイミノC 1~6アルキル基

;

メトキシイミノメチル基、(1-メトキシイミノ)エチル基などのC 1～6アルコキシイミノC 1～6アルキル基;

[0040] メルカプト基;

メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、s-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基などのC 1～20アルキルチオ基(好ましくはC 1～6アルキルチオ基);

トリフルオロメチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基などのC 1～6ハロアルキルチオ基;

ビニルチオ基、アリルチオ基などのC 2～6アルケニルチオ基;

エチニルチオ基、プロパルギルチオ基などのC 2～6アルキニルチオ基;

メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、t-ブチルスルフィニル基などのC 1～6アルキルスルフィニル基;

トリフルオロメチルスルフィニル基、2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィニル基などのC 1～6ハロアルキルスルフィニル基;

アリルスルフィニル基などのC 2～6アルケニルスルフィニル基;

プロパルギルスルフィニル基などのC 2～6アルキニルスルフィニル基;

メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、t-ブチルスルホニル基などのC 1～6アルキルスルホニル基;

トリフルオロメチルスルホニル基、2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル基などのC 1～6ハロアルキルスルホニル基;

アリルスルホニル基などのC 2～6アルケニルスルホニル基;

プロパルギルスルホニル基などのC 2～6アルキニルスルホニル基;

[0041] アセトアミド基、N-メチルアミド基、N-エチルアミド基、N-(n-プロピル)アミド基、N-(n-ブチル)アミド基、N-イソブチルアミド基、N-(sec-ブチルアミド)基、N-(t-ブチル)アミド基、N,N-ジメチルアミド基、N,N-ジエチルアミド基、N,N-ジ(n-プロ

ピル) アミド基、N, N-ジ (n-ブチル) アミド基、N, N-ジイソブチルアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-(n-プロピル) アセトアミド基、N-(n-ブチル) アセトアミド基、N-イソブチルアセトアミド基、N-(sec-ブチル) アセトアミド基、N-(t-ブチル) アセトアミド基、N, N-ジメチルアセトアミド基、N, N-ジエチルアセトアミド基、N, N-ジ (n-プロピル) アセトアミド基、N, N-ジ (n-ブチル) アセトアミド基、N, N-ジイソブチルアセトアミド基等のC 2~20アルキルアミド基；

[0042] フェニルアミド基、ナフチルアミド基、フェニルアセトアミド基、ナフチルアセトアミド基等のC 6~20アリールアミド基；

[0043] 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などのトリC 1~10アルキルシリル基（好ましくはトリC 1~6アルキルシリル基）；

トリフェニルシリル基などのトリC 6~10アリールシリル基；

また、これらの「置換基」は、前記置換基中のいずれかの水素原子が、異なる構造の基で置換されていてもよい。

[0044] 「C 1~6」などの用語は、母核となる基の炭素原子数が1~6個などであることを表している。この炭素原子数には、置換基の中に在る炭素原子の数を含まない。例えば、エトキシブチル基は、母核となる基がブチル基であり、置換基がエトキシ基であるので、C 2アルコキシC 4アルキル基に分類する。

[0045] 好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン基、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキル置換アミノ基、炭素数2~20のアシル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数3~40のヘテロアリール基、炭素数12~40のジアリールアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数

1～10のアルキルスルホニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基が挙げられる。

より好ましい置換基としては、ハロゲノ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数12～40のジアリールアミノ基、炭素数12～40のカルバゾリル基を挙げることができる。

さらに好ましい置換基は、フルオロ基、クロロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のジアリルアミノ基、炭素数6～15のアリール基、炭素数3～12のヘテロアリール基を挙げることができる。これら置換基のうち、さらに置換可能なものは、前記置換基によって置換されていてもよい。

[0046] しにおける置換若しくは無置換のアリール基としては、好ましくは置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のビフェニル基、置換若しくは無置換のナフチル基、置換若しくは無置換のアントリル基、または置換若しくは無置換のフェナントリル基を挙げることができる。これらのうち、置換若しくは無置換のフェニル基がより好ましい。

[0047] 本発明化合物は、その製造方法によって特に限定されず、例えば、対応する置換基に相当する化合物を出発原料として、特許文献1や特許文献2に記載の方法を適用することによってまたは実施例に記載の方法によって得ることができる。

[0048] 合成された本発明化合物の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行うことができる。化合物の同定は、NMR分析などによって行なうことができる。

[0049] 本発明化合物は発光材料として用いることができる。本発明の発光材料は、有機フォトルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子などの発光素子を提供することができる。本発明化合物は、他の発光材料（ホスト材料）の発光をアシストする機能を有するので、他の発光材料にドーピングして用いることができる。

[0050] 本発明の発光素子のひとつである有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に本発明の発光材料を含有する発光層を設けてなる。発光層は、スピンコートなどのような塗布法、インクジェット印刷法などのような印刷法、蒸着法などによって得ることができる。

[0051] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は陽極と陰極との間に有機層を設けてなる。本発明における「有機層」とは、陽極と陰極の間に位置する、実質的に有機物からなる層を意味し、これらの層は本発明の発光素子の性能を損なわない範囲で無機物を含んでいてもよい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施形態における構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極からなるもの、また、電子輸送層と陰極の間にさらに電子注入層を有するものを挙げることができる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極とすることや、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極とすることもできる。

本発明の発光材料は、発光層のみならず、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、電子輸送層、または電子注入層にドーピングさせてもよい。

[0052] 基板は発光素子の支持体となるものであり、シリコン板、石英板、ガラス板、金属板、金属箔、樹脂フィルム、樹脂シートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると

、基板を通過する外気により発光素子が劣化することがある。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保することが好ましい。

[0053] 基板上には陽極が設けられる。陽極には仕事関数の大きい材料が一般に用いられる。陽極用材料として、例えば、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム酸化物、スズ酸化物、ITO、酸化亜鉛、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、IGZOなどの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或は、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などを挙げることができる。陽極の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成したりすることもできる。

[0054] 陽極は異なる2種以上の物質を積層して形成することも可能である。陽極の厚さは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、10～1000nm、好ましくは10～200nmである。不透明でよい場合、陽極は基板の厚みと同程度でもよい。陽極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以上であることが好ましい。

[0055] 必要に応じて設けられる正孔注入層として、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物のほか、ナフタレンジアミン誘導体、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、分子中にトリフェニルアミン構造を3個以上、単結合またはヘテロ原子を含まない2価基で連結した構造を有するアリアルアミン化合物などのトリフェニルアミン3量体および4量体、ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物や塗布型の

高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0056] 必要に応じて設けられる正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が高いことが好ましい。従って、 $T_g$ として70℃以上の値を有する材料が望ましい。

必要に応じて設けられる正孔輸送層として、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマーなどを挙げることができる。

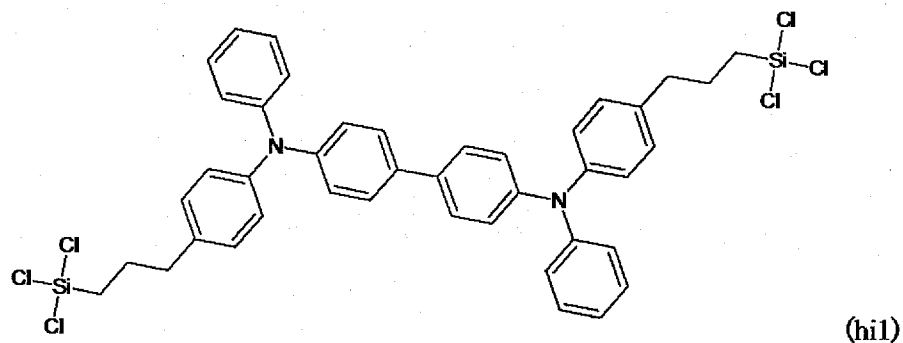
より具体的に、 $m$ -カルバゾリルフェニル基を含有する化合物、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ジ( $m$ -トリル)-ベンジジン(以後、TPDと略称する)、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ジ( $\alpha$ -ナフチル)-ベンジジン(以後、NPDと略称する)、 $N, N, N', N'$ -テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以後、TAPCと略称する)、種々のトリフェニルアミン3量体および4量体やカルバゾール誘導体などを挙げることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。正孔輸送層は、単層構造の膜であってもよいし、積層構造の膜であ

ってもよい。また、正孔の注入・輸送層として、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（以後、PEDOTと略称する）／ポリ（スチレンスルフォネート）（以後、PSSと略称する）などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

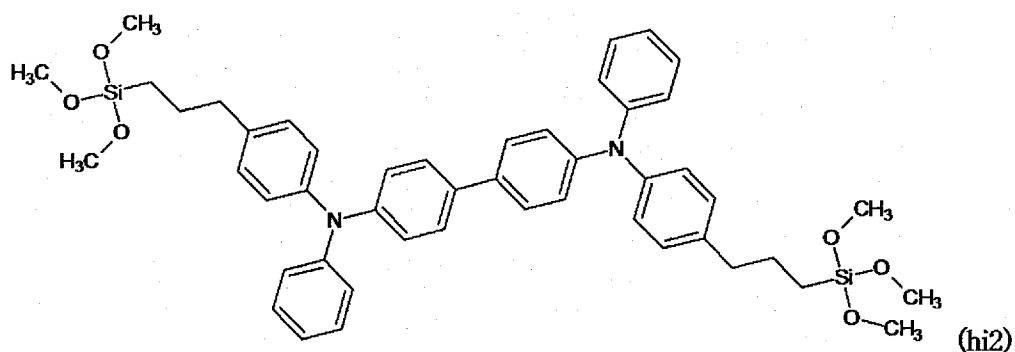
[0057] また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、前記層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモンをPドーピングしたものや、PDの構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。正孔注入・輸送性のホスト材料として、PPF、PPT、CBPやTCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。

[0058] 正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物 (hi1) ～ (hi7) を以下に挙げる。

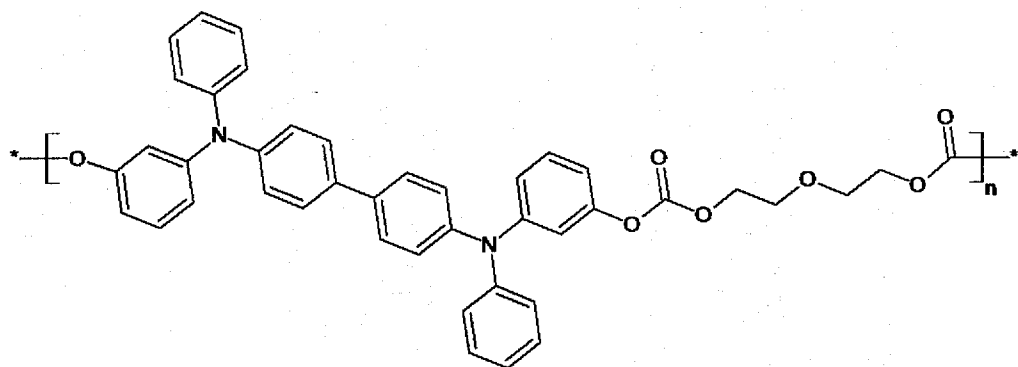
[0059] [化22]



[0060] [化23]

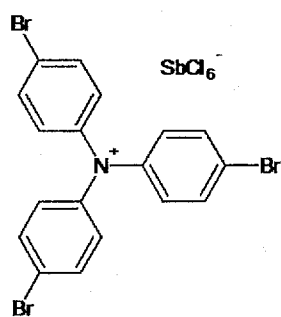


[0061] [化24]



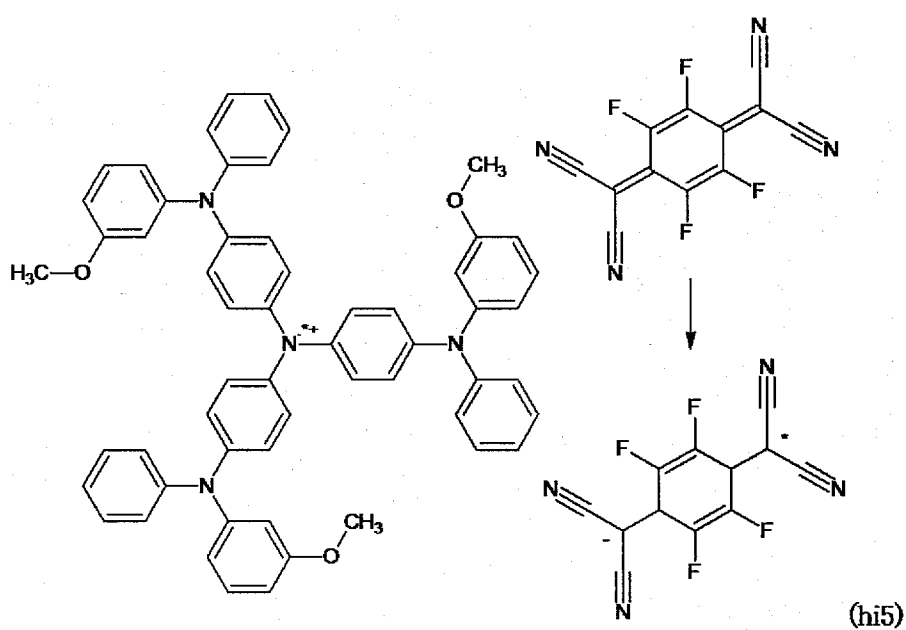
(hi3)

[0062] [化25]



(hi4)

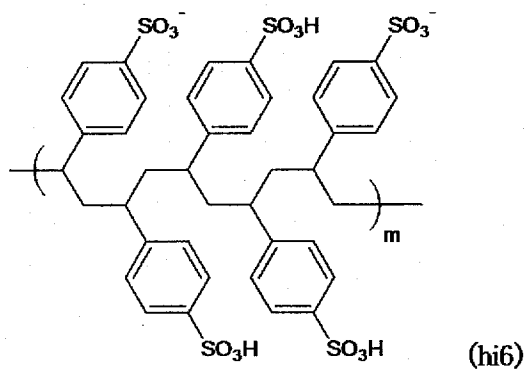
[0063] [化26]



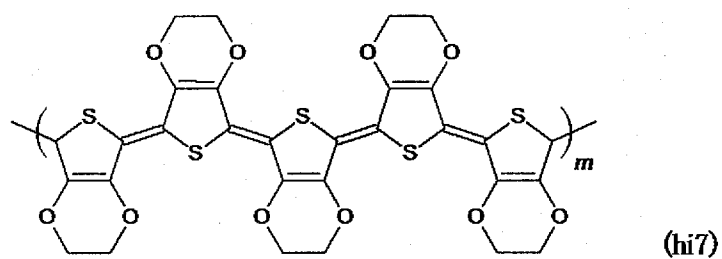
(hi5)

[0064]

[化27]

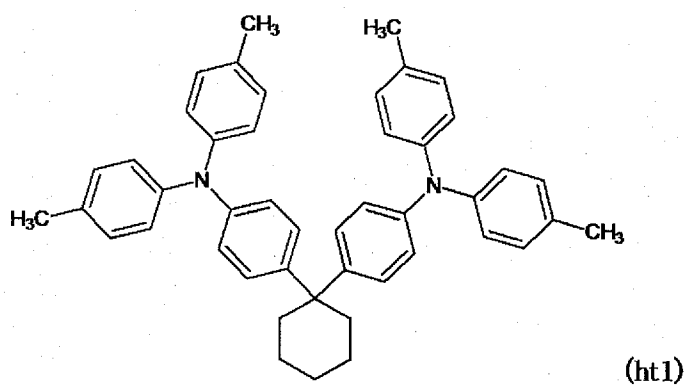


[0065] [化28]

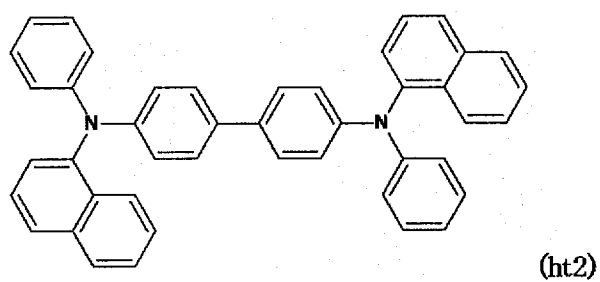


[0066] 正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物 (ht1) ~ (ht38) を以下に挙げる。

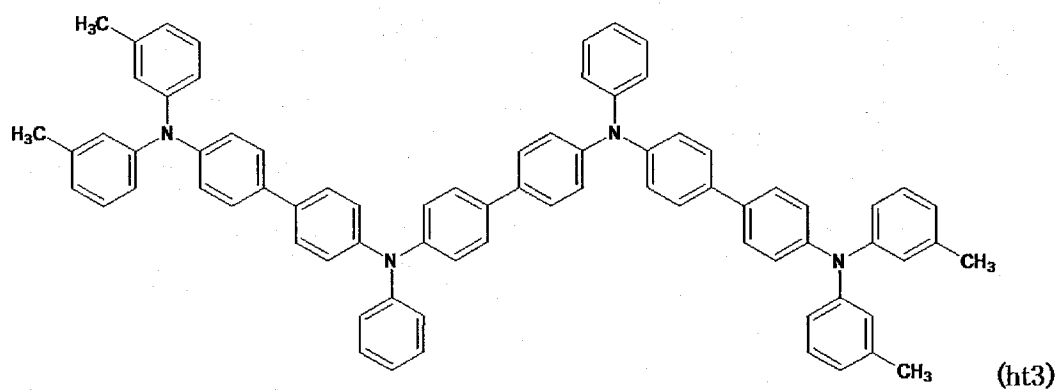
[0067] [化29]



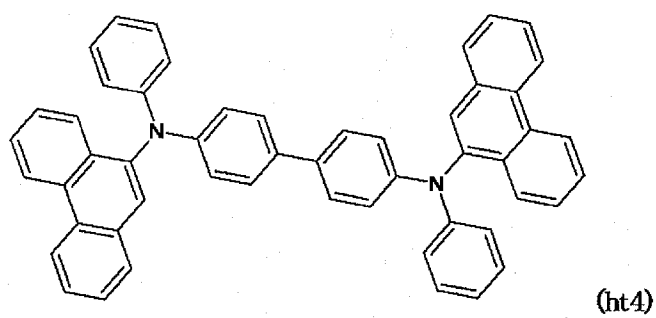
[0068] [化30]



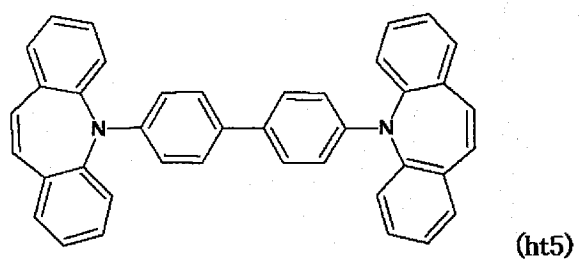
[0069] [化31]



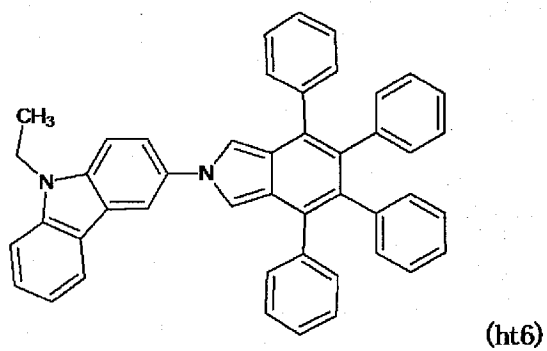
[0070] [化32]



[0071] [化33]

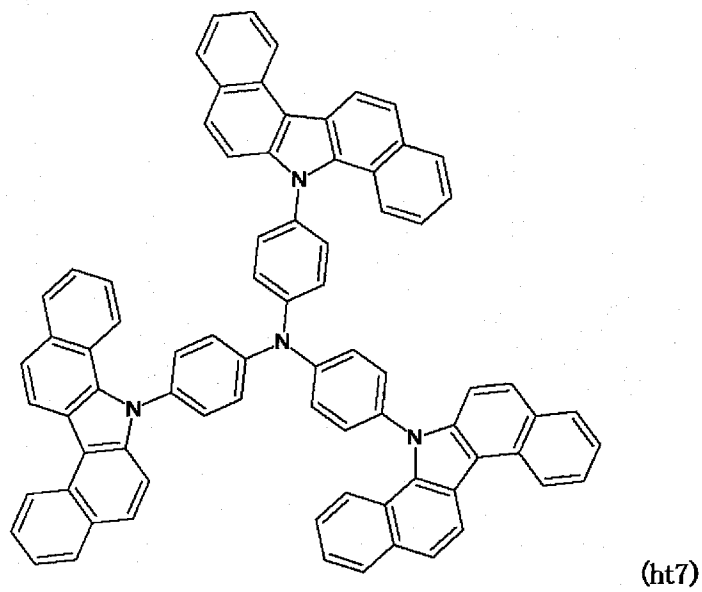


[0072] [化34]

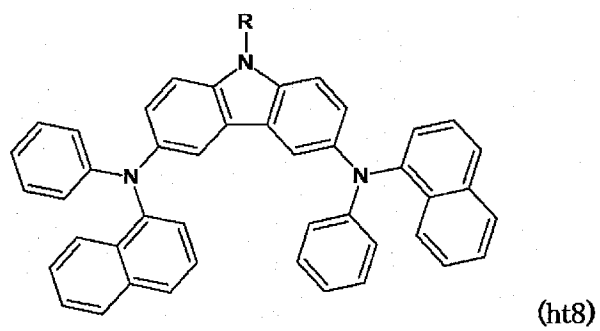


[0073]

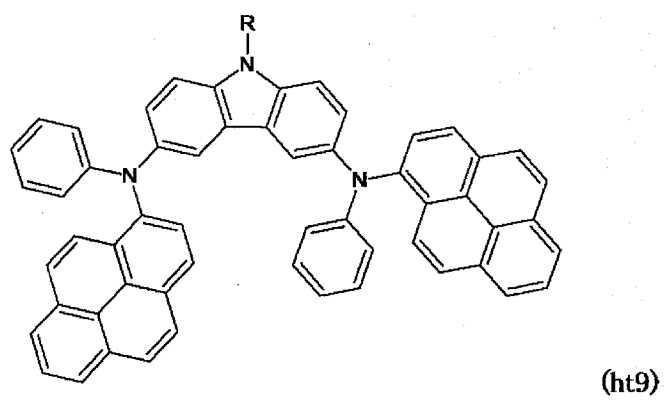
[化35]



[0074] [化36]

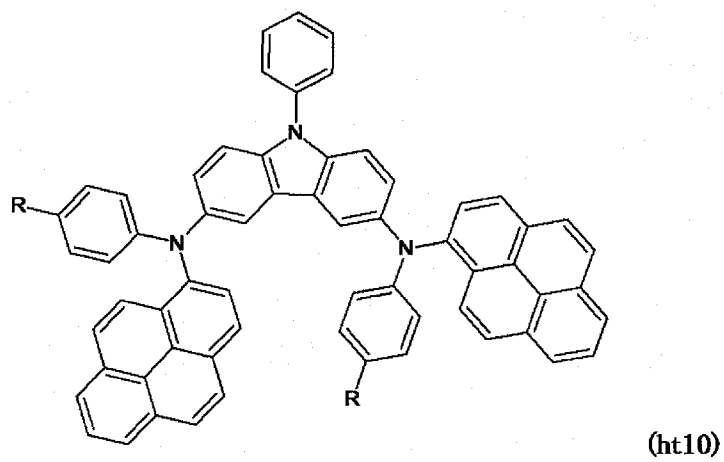


[0075] [化37]

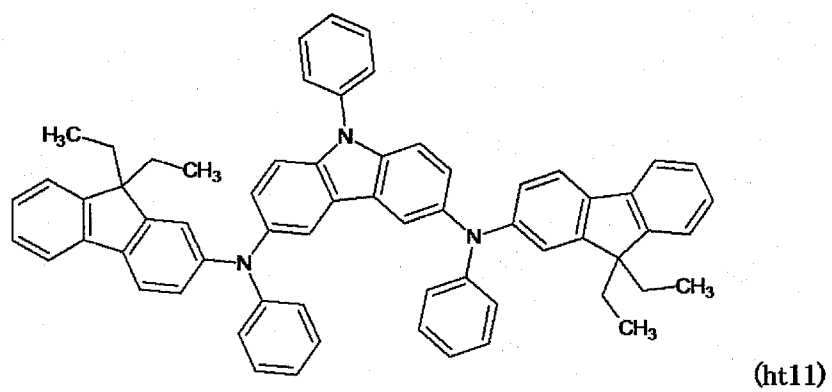


[0076]

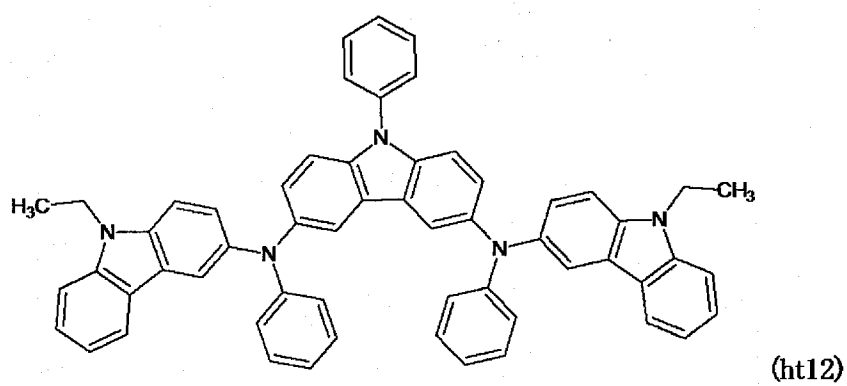
[化38]



[0077] [化39]

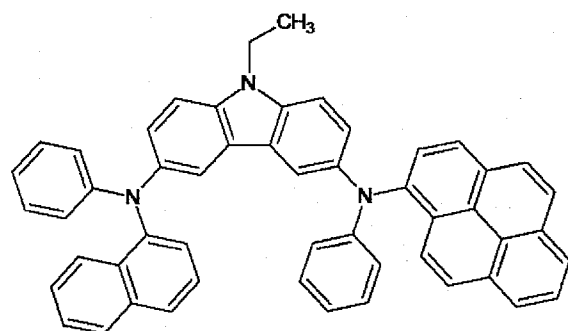


[0078] [化40]



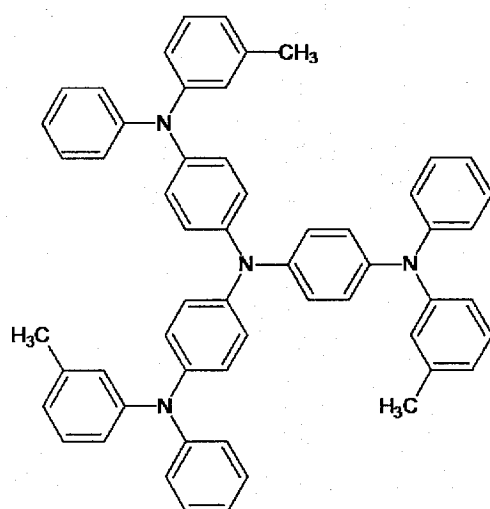
[0079]

[化41]



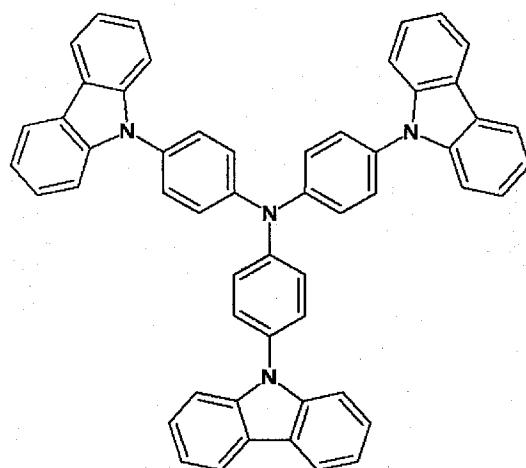
(ht13)

[0080] [化42]



(ht14)

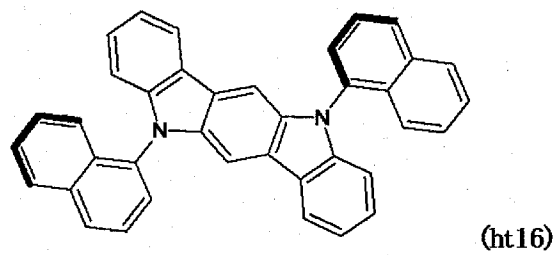
[0081] [化43]



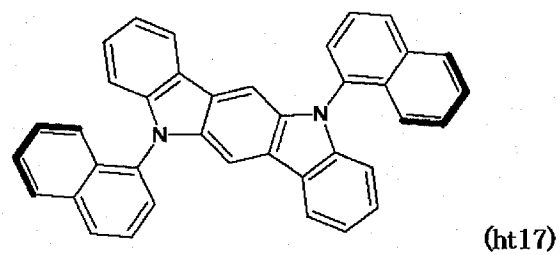
(ht15)

[0082]

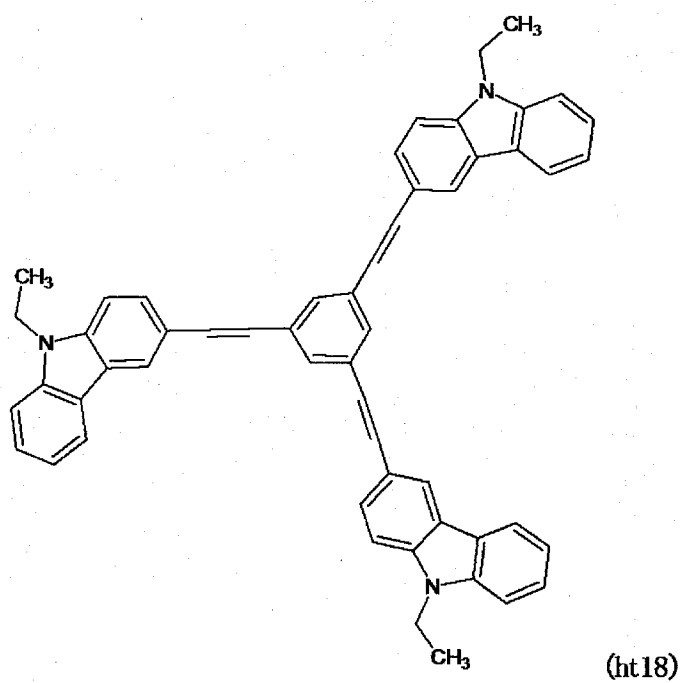
[化44]



[0083] [化45]

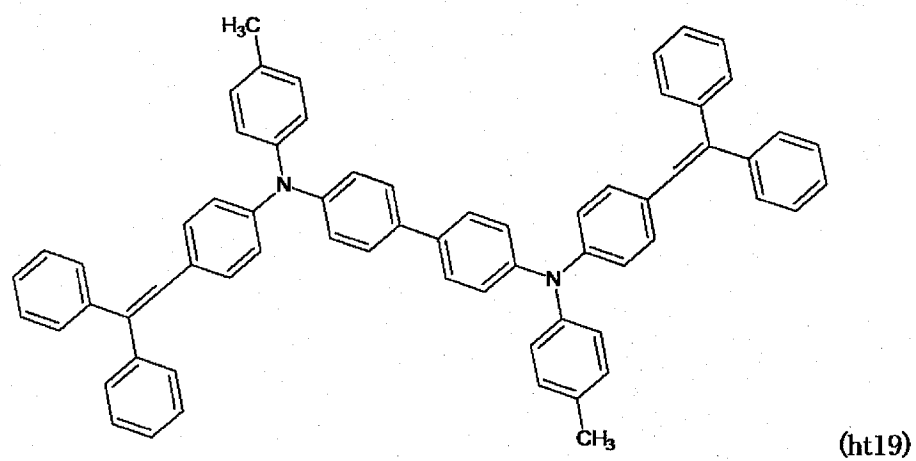


[0084] [化46]

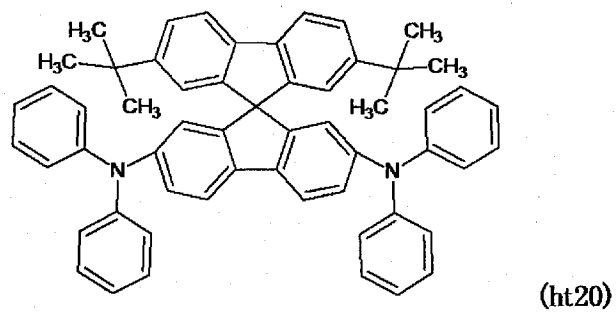


[0085]

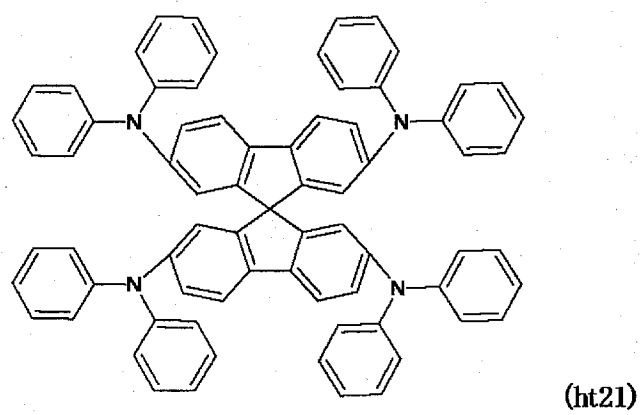
[化47]



[0086] [化48]

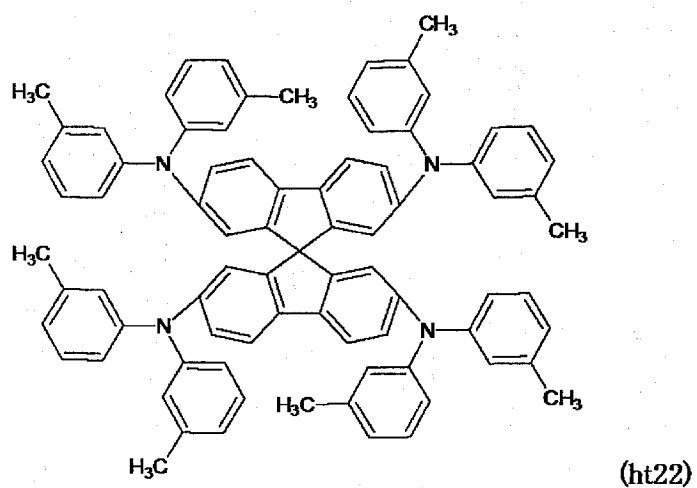


[0087] [化49]

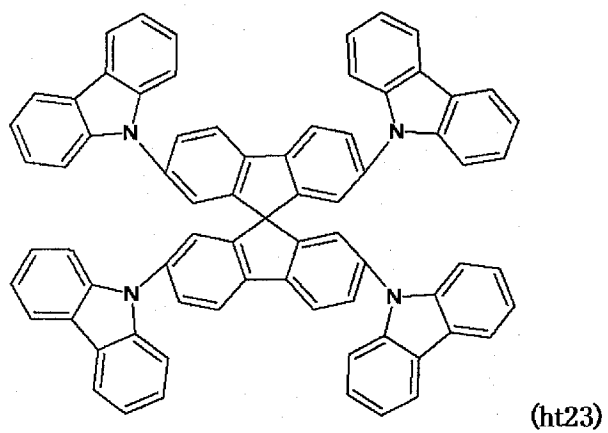


[0088]

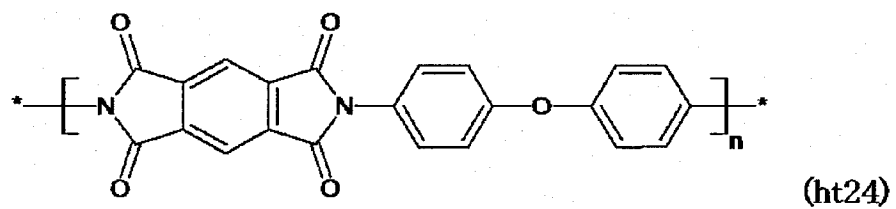
[化50]



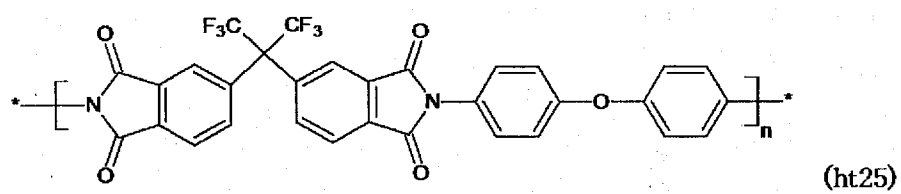
[0089] [化51]



[0090] [化52]

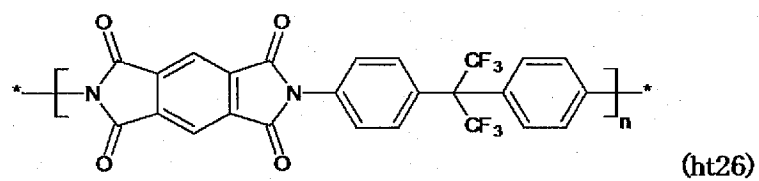


[0091] [化53]

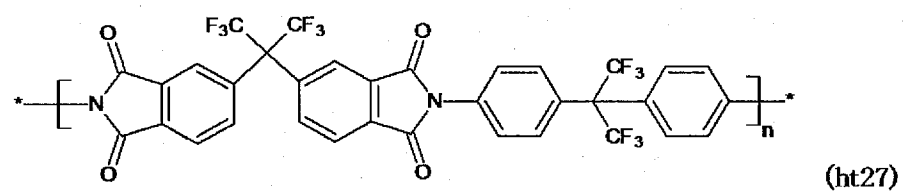


[0092]

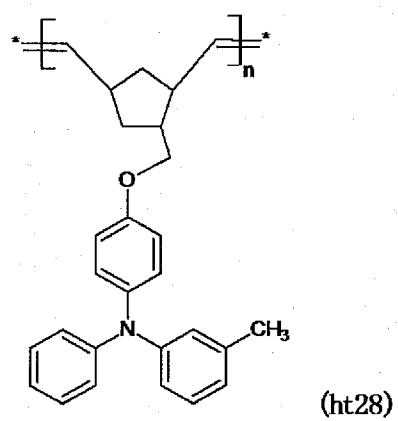
[化54]



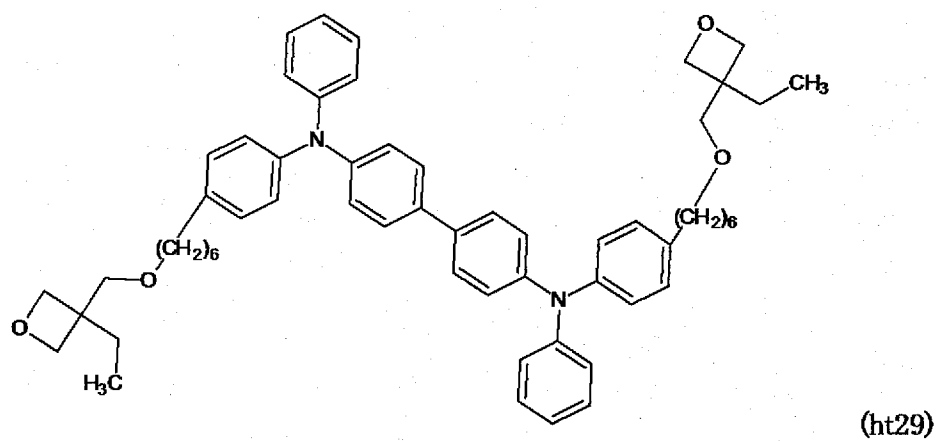
[0093] [化55]



[0094] [化56]

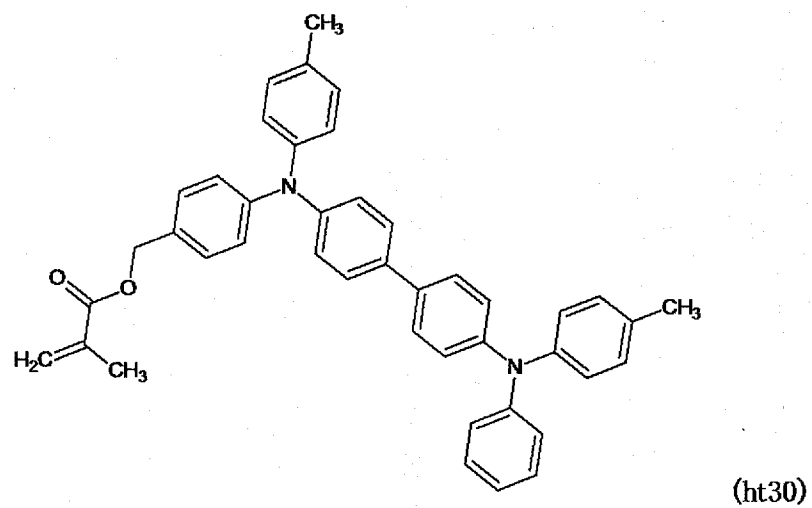


[0095] [化57]

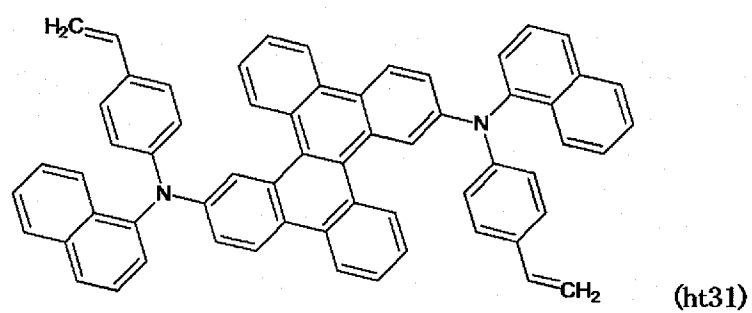


[0096]

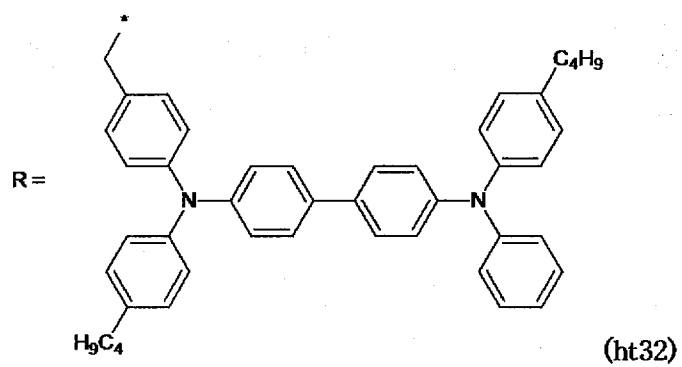
[化58]



[0097] [化59]

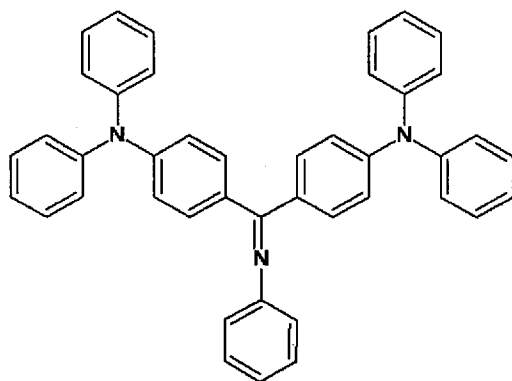


[0098] [化60]



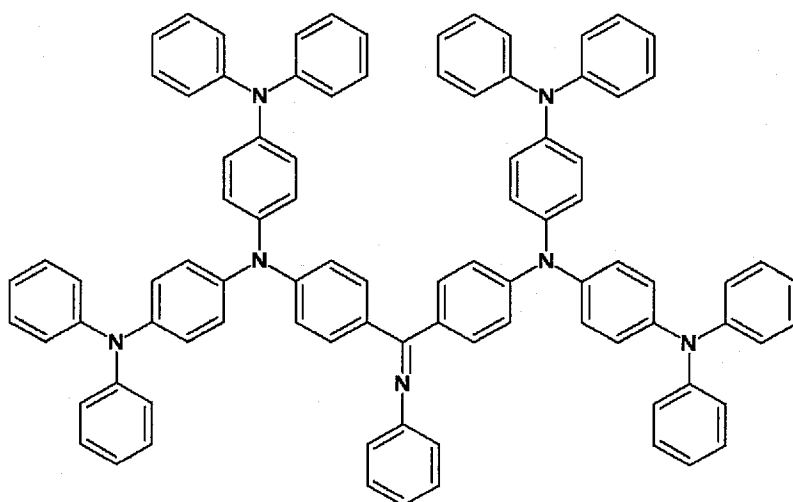
[0099]

[化61]



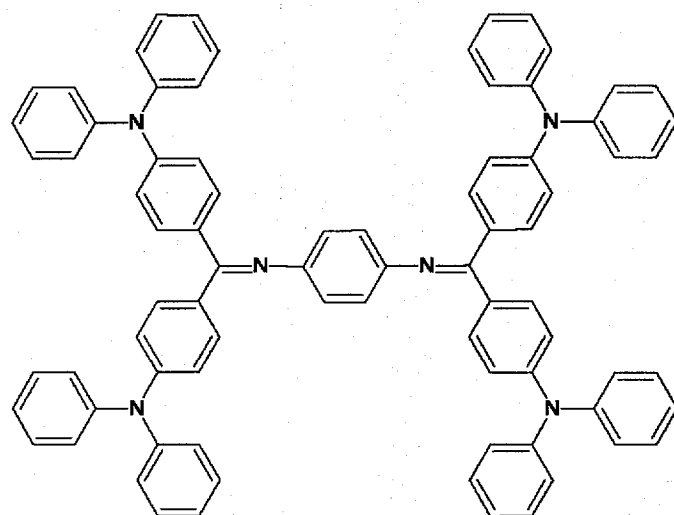
(ht33)

[0100] [化62]



(ht34)

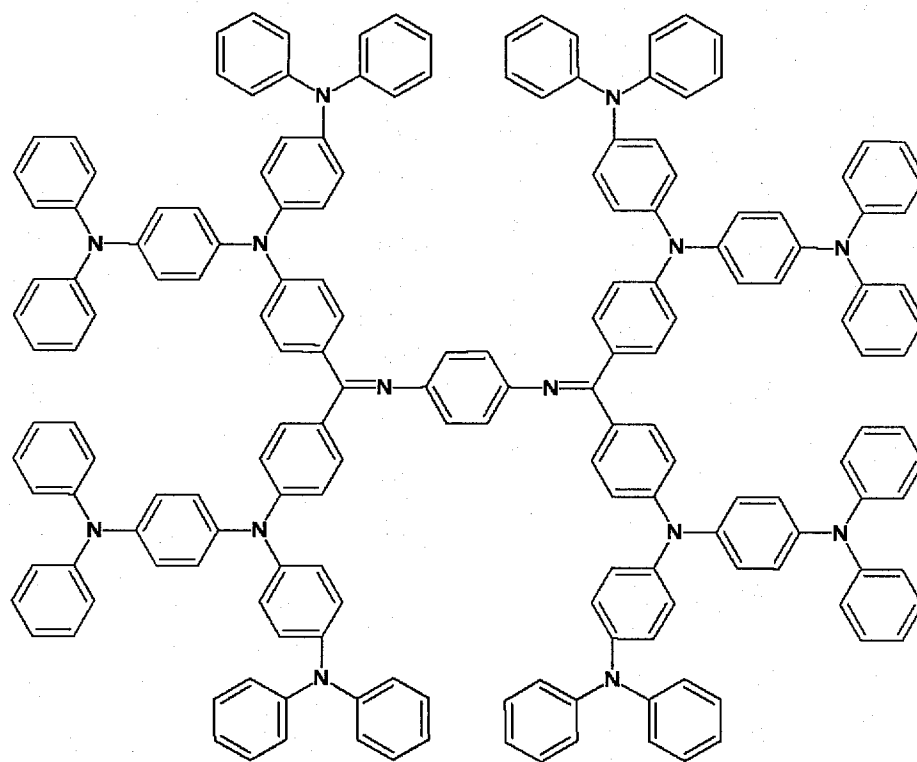
[0101] [化63]



(ht35)

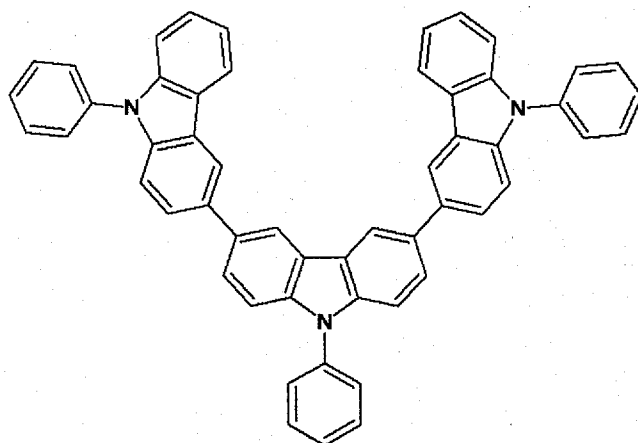
[0102]

[化64]



(ht36)

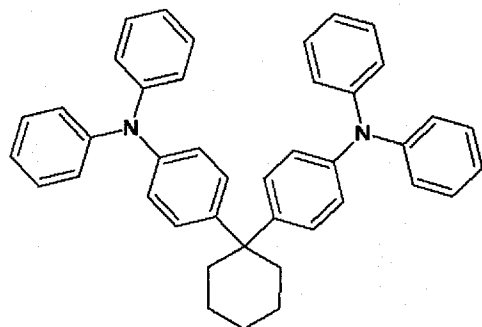
[0103] [化65]



(ht37)

[0104]

[化66]



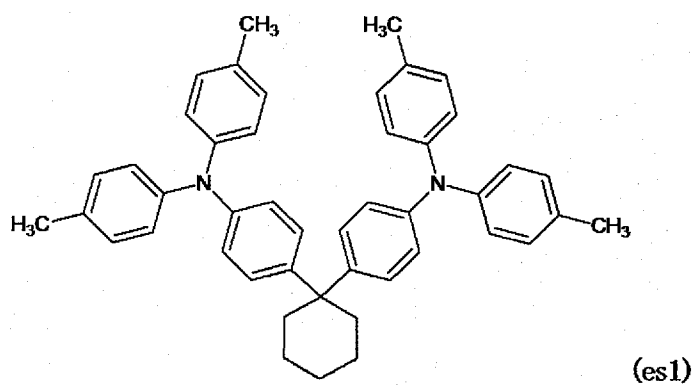
(ht38)

[0105] 必要に応じて設けられる電子阻止層として、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(以後、TCTAと略称する)、9, 9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(以後、mCPと略称する)、2, 2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(以後、Ad-Czと略称する)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。電子阻止層は、単層構造の膜であってもよいし、積層構造の膜であってもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

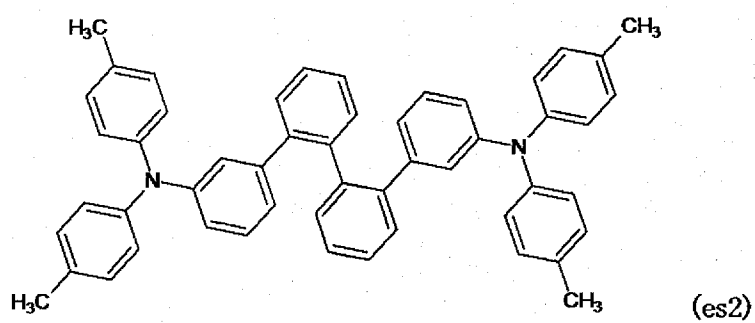
[0106] 電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物(es1)～(es5)を以下に挙げる。

[0107]

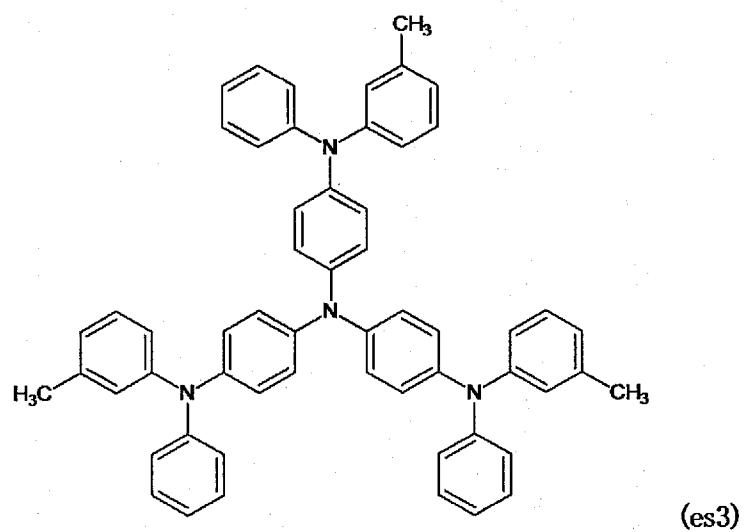
[化67]



[0108] [化68]

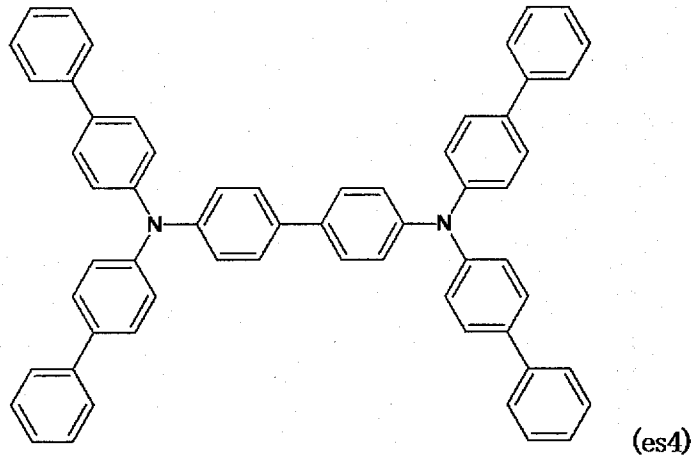


[0109] [化69]

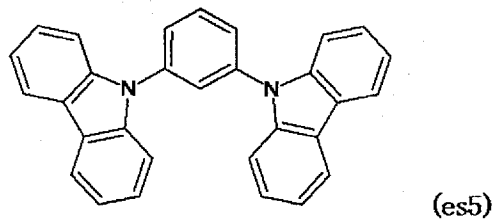


[0110]

[化70]



[0111] [化71]



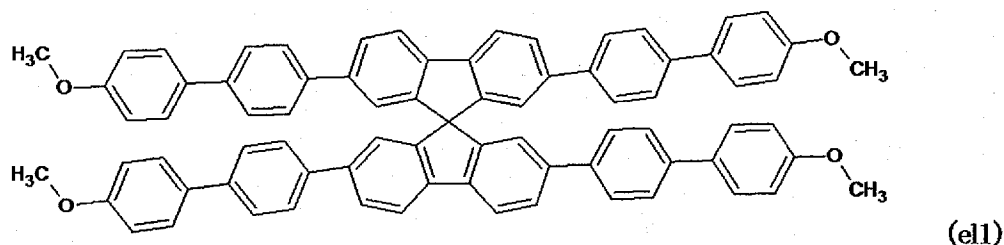
[0112] 発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入される正孔および電子が再結合することにより励起子が生成して、発光する機能を有する層である。発光層は本発明の発光材料単独で形成してもよいし、ホスト材料に本発明の発光材料をドーピングして形成してもよい。ホスト材料の例としては、PPF、PPT、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以後、Alq3と略称する）などのキノリノール誘導体の金属錯体、アントラセン誘導体、ビスチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ビピリジル基とオルトターフェニル構造を有する化合物、mCP、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを挙げることができる。発光層には公知のドーパントが含まれていてもよい。ドーパントとしては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、アントラセン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを挙げることができる。また、Ir(ppy)<sub>3</sub>などの緑色の燐光発光体、Flrpic、

F l r 6 などの青色の燐光発光体、B t p 2 l r ( a c a c ) などの赤色の燐光発光体などの燐光性の発光体を用いてもよい。これらは、1 種単独でまたは2 種以上を組み合わせる用いることができる。発光層は、単層構造の膜であってもよいし、積層構造の膜であってもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

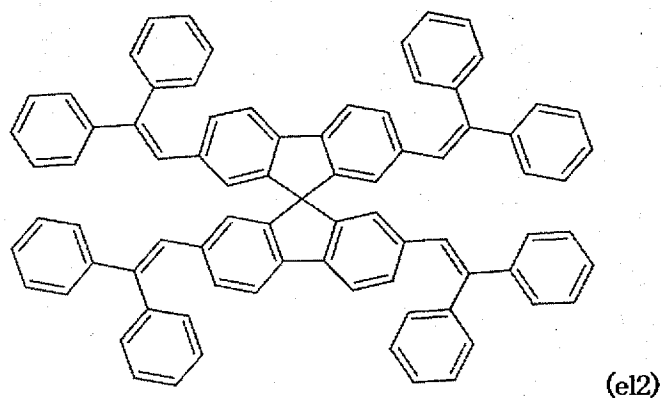
ホスト材料を用いた場合、発光層に含有させることができる本発明の発光材料の量は、下限が、好ましくは0. 1 質量%、より好ましくは1 質量%であり、上限が、好ましくは5 0 質量%、より好ましくは2 0 質量%、さらに好ましくは1 0 質量%である。

[0113] 発光層のホスト材料として用いることができる好ましい化合物 (el1) ~ (el42) を以下に挙げる。

[0114] [化72]

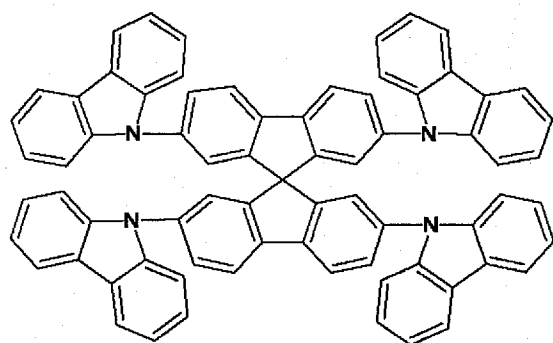


[0115] [化73]



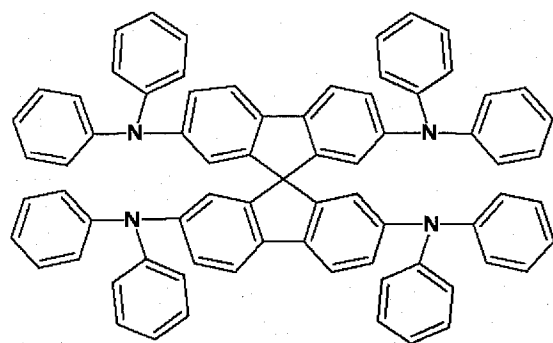
[0116]

[化74]



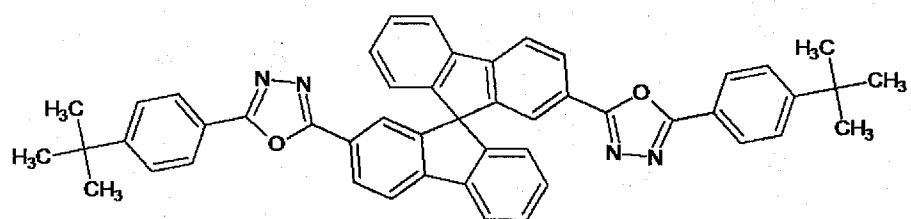
(e13)

[0117] [化75]



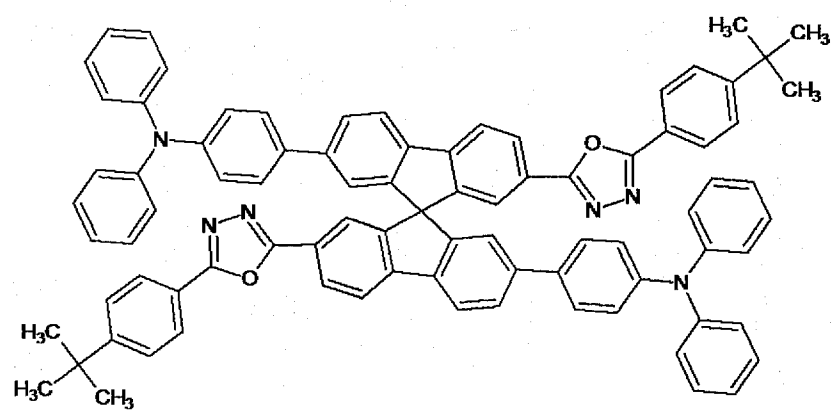
(e14)

[0118] [化76]



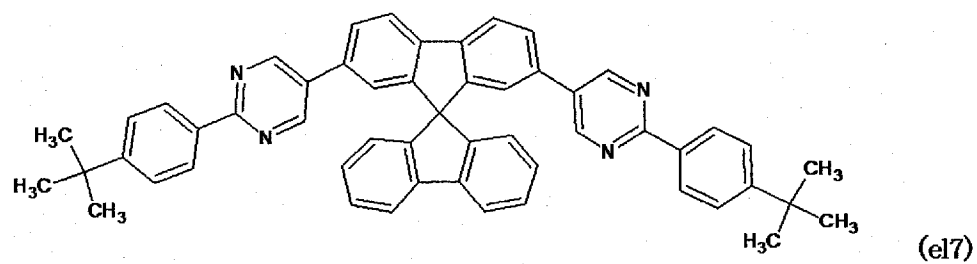
(e15)

[0119] [化77]

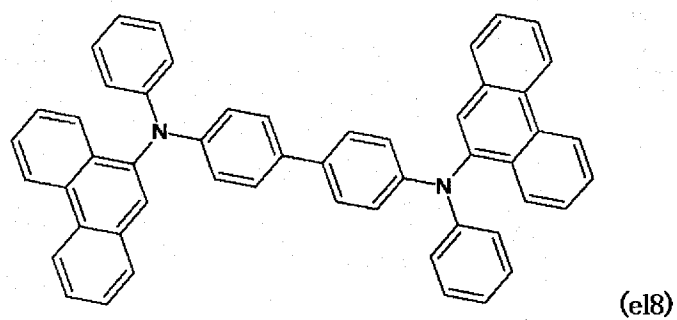


(e16)

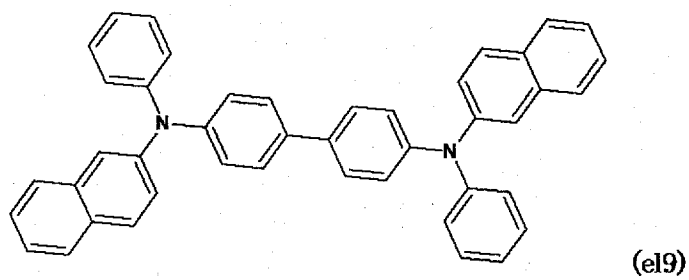
[0120] [化78]



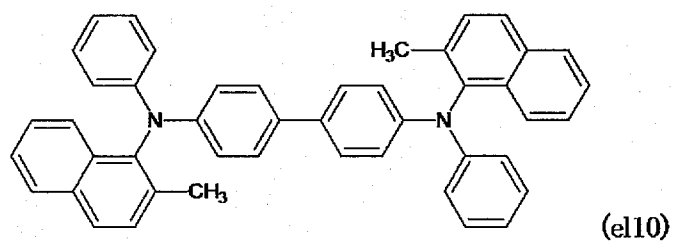
[0121] [化79]



[0122] [化80]

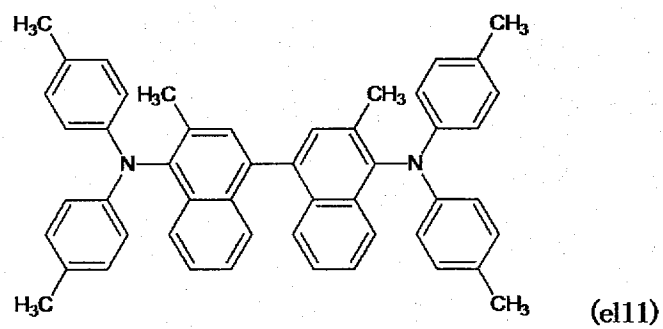


[0123] [化81]

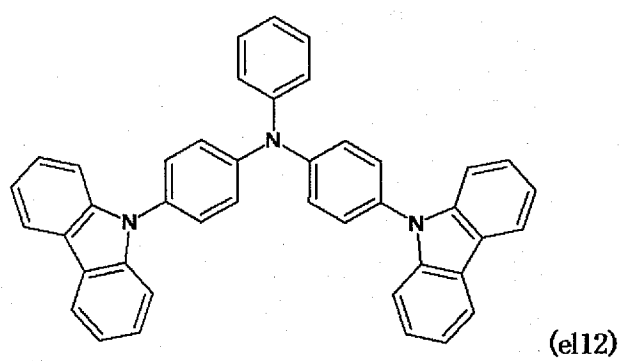


[0124]

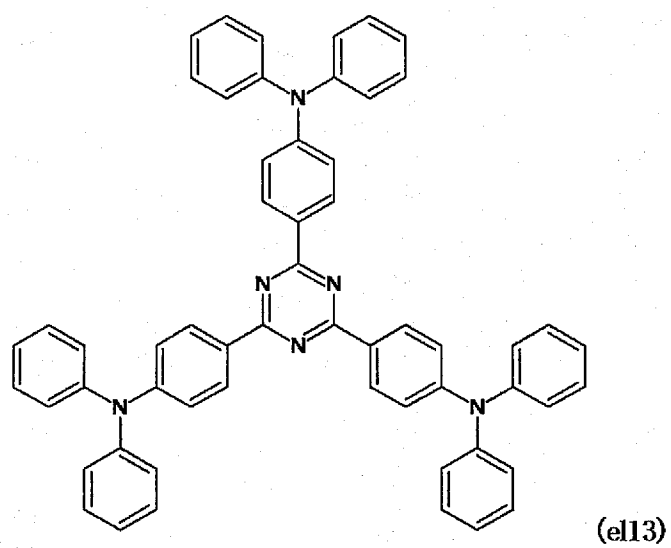
[化82]



[0125] [化83]

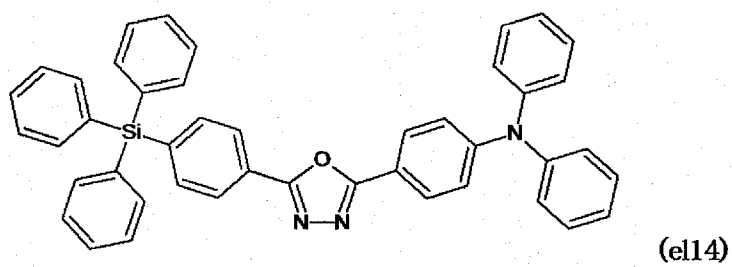


[0126] [化84]

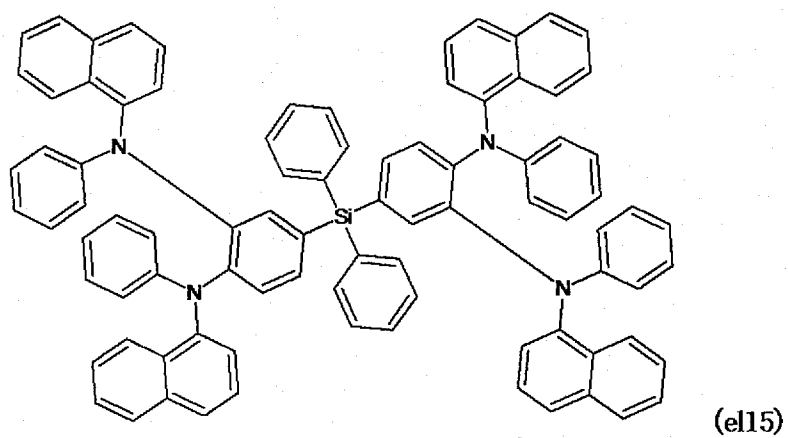


[0127]

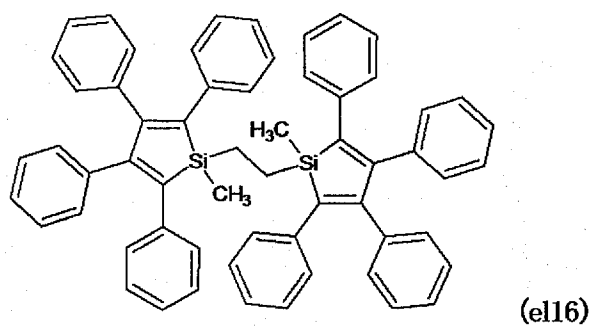
[化85]



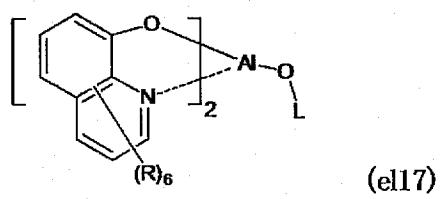
[0128] [化86]



[0129] [化87]

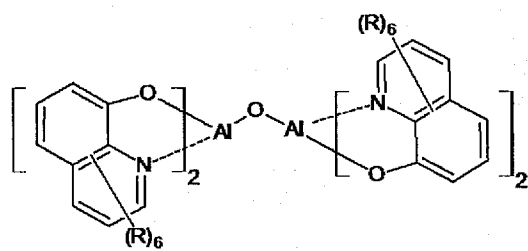


[0130] [化88]

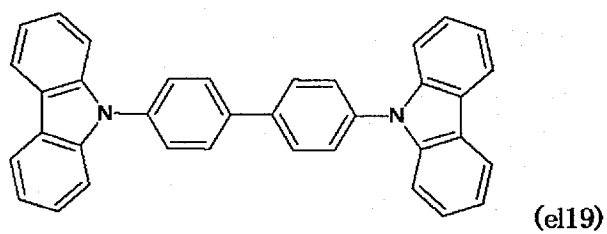


[0131]

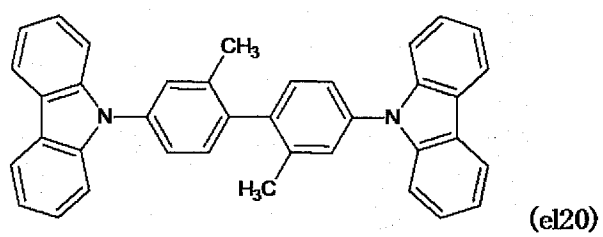
[化89]



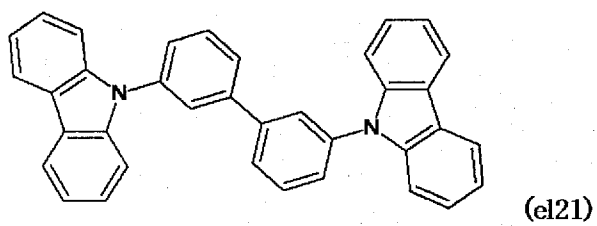
[0132] [化90]



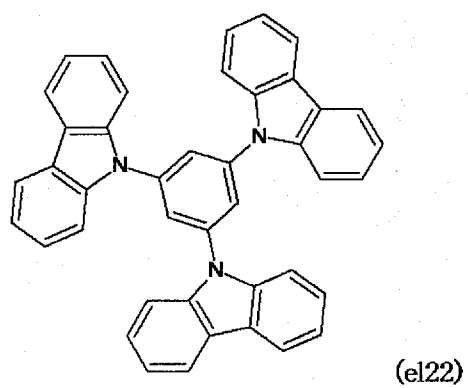
[0133] [化91]



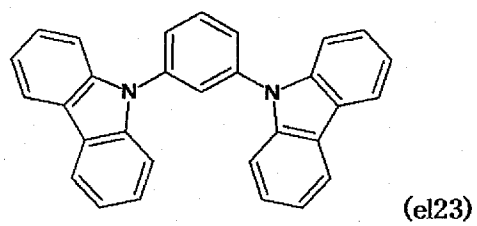
[0134] [化92]



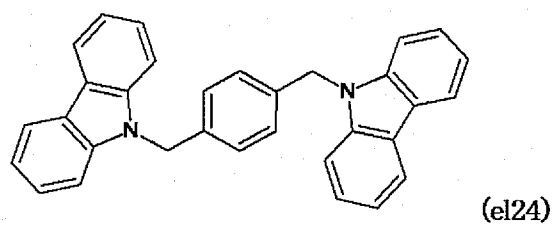
[0135] [化93]



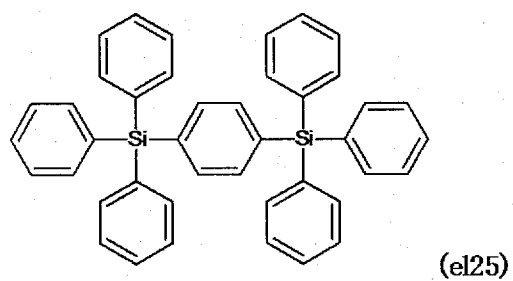
[0136] [化94]



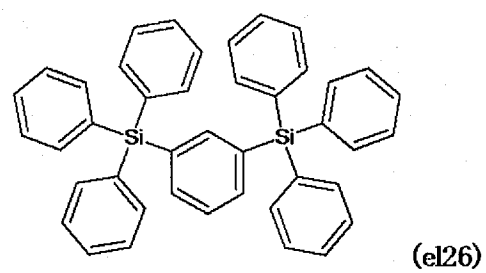
[0137] [化95]



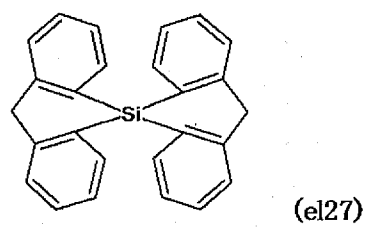
[0138] [化96]



[0139] [化97]

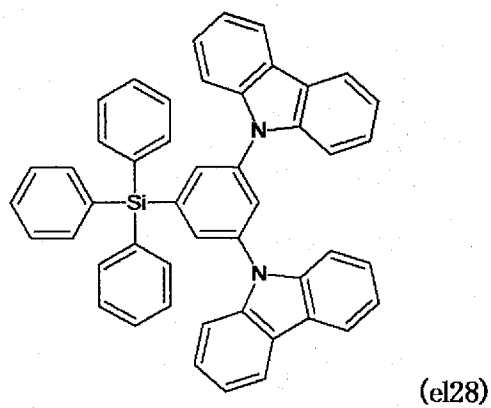


[0140] [化98]

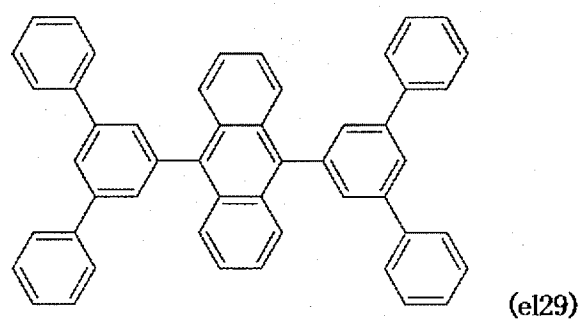


[0141]

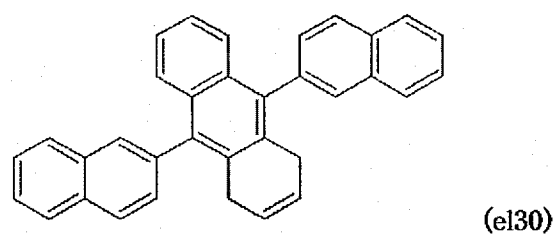
[化99]



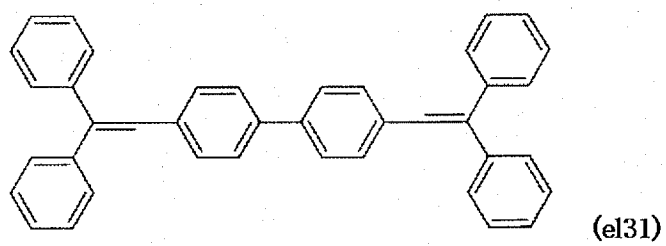
[0142] [化100]



[0143] [化101]

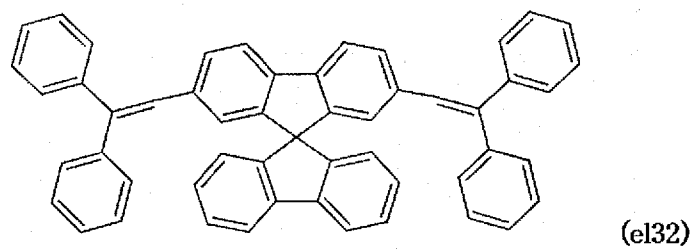


[0144] [化102]

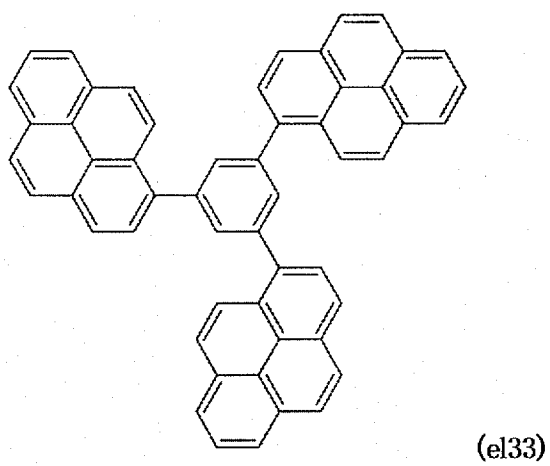


[0145]

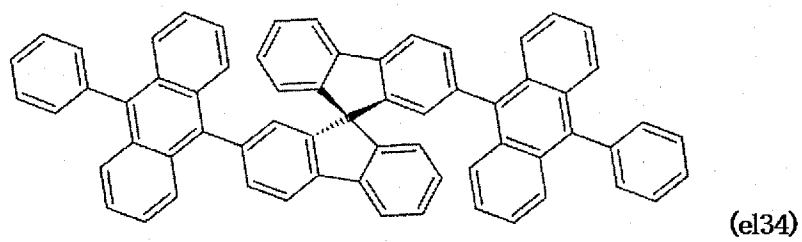
[化103]



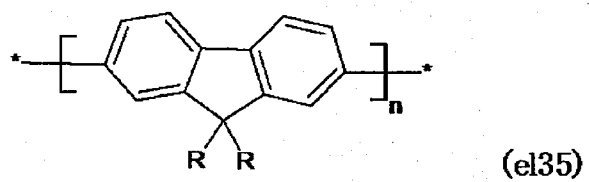
[0146] [化104]



[0147] [化105]

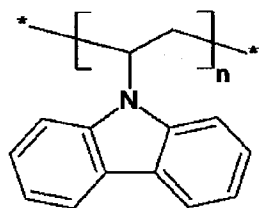


[0148] [化106]



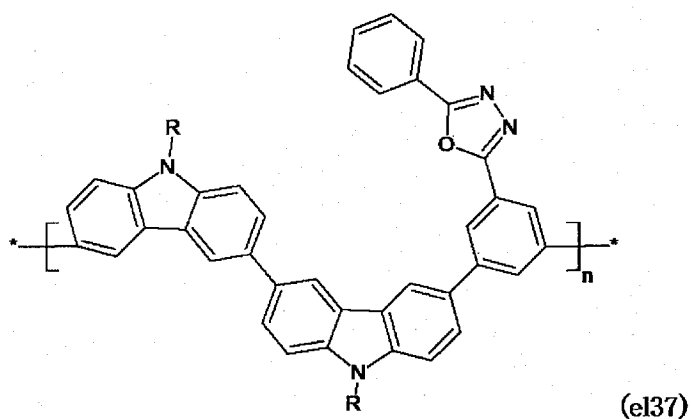
[0149]

[化107]



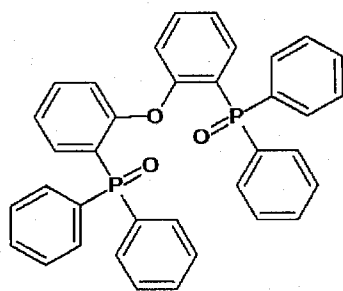
(el36)

[0150] [化108]



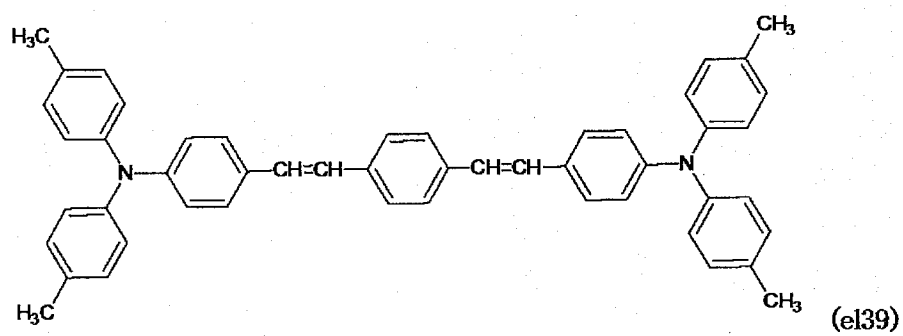
(el37)

[0151] [化109]



(el38)

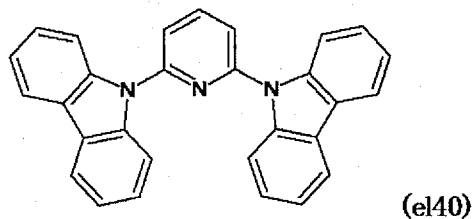
[0152] [化110]



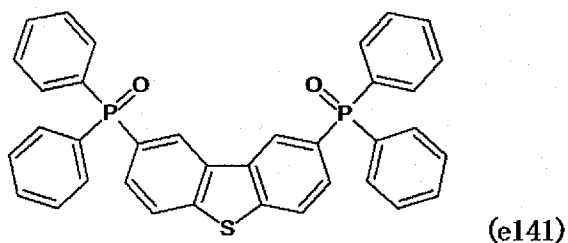
(el39)

[0153]

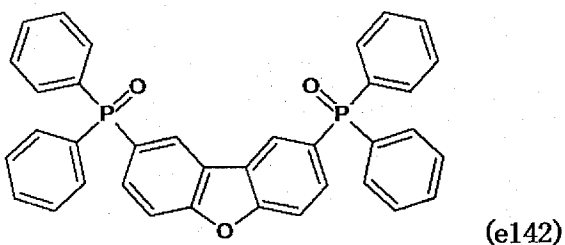
[化111]



[0154] [化112]



[0155] [化113]

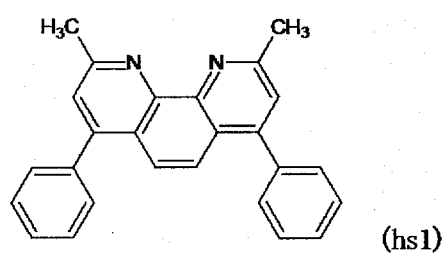


[0156] 必要に応じて設けられる正孔阻止層として、ビピリジル基とオルトターフェニル構造を有する化合物、バソクプロイン（以後、BCPと略称する）などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム（III）ビス（2-メチル-8-キノリナート）-4-フェニルフェノレート（以後、BAIqと略称する）などのキノリノール誘導体の金属錯体、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を挙げることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。正孔阻止層は、単層構造の膜であってもよいし、積層構造の膜であってもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

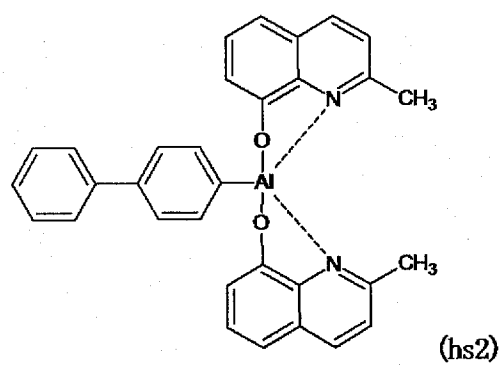
[0157] 正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物（hs1）～（hs11）

を以下に挙げる。

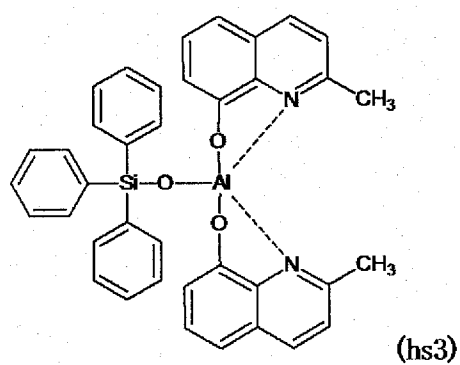
[化114]



[0158] [化115]

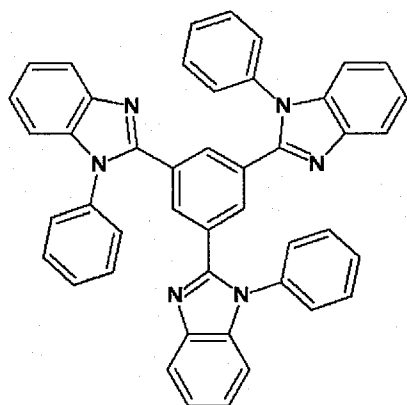


[0159] [化116]



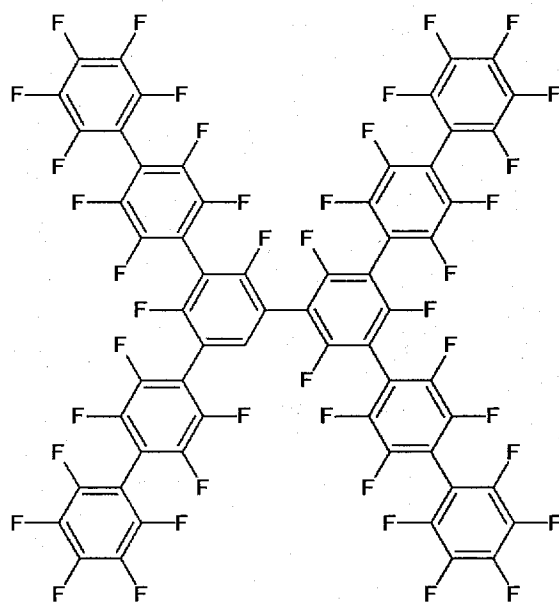
[0160]

[化117]



(hs4)

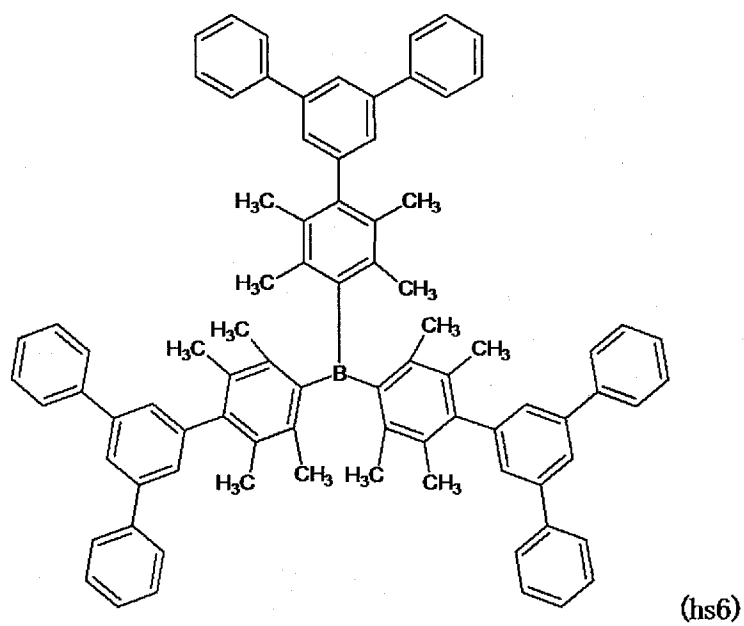
[0161] [化118]



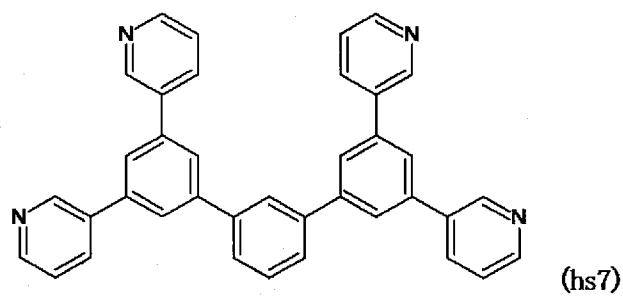
(hs5)

[0162]

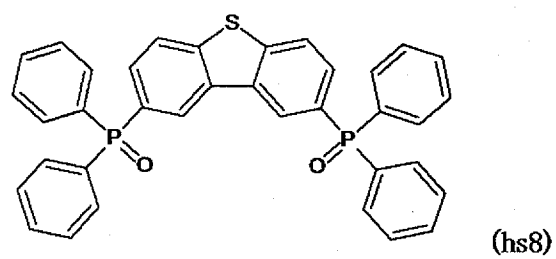
[化119]



[0163] [化120]

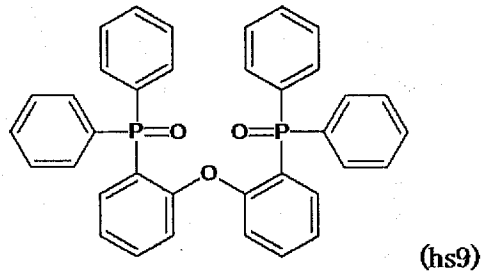


[0164] [化121]

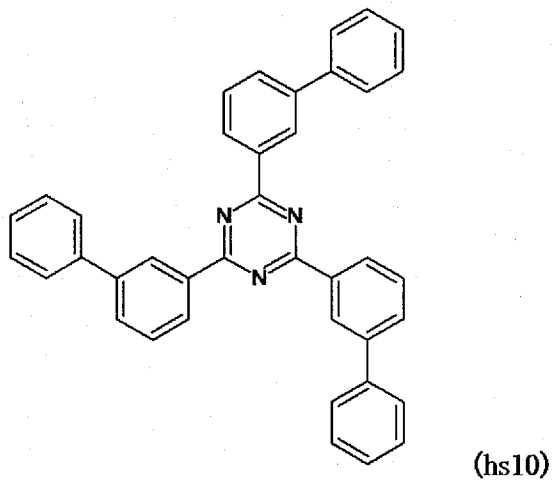


[0165]

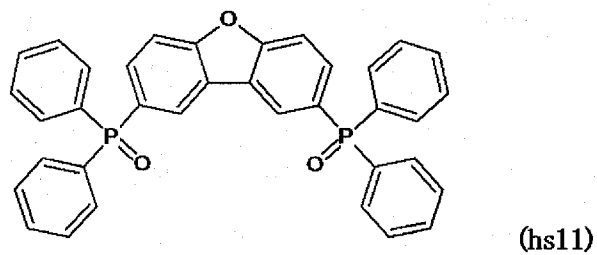
[化122]



[0166] [化123]



[0167] [化124]



[0168] 必要に応じて設けられる電子輸送層として、A1q3、BA1qをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などを用いることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。電子輸送層は、単層構造の膜であってもよいし、積層構造の膜であってもよい。これらの材料は蒸着法の

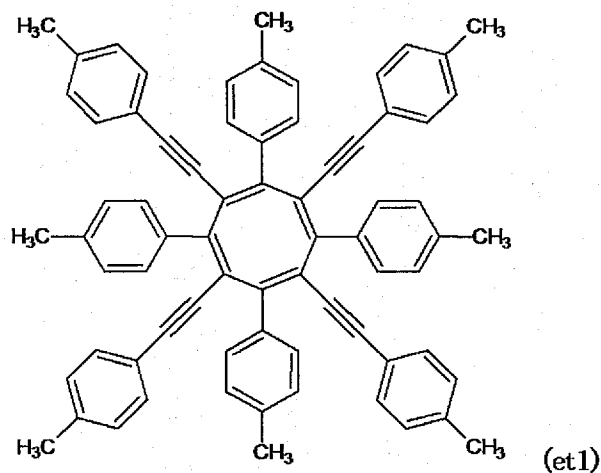
他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0169] 必要に応じて設けられる電子注入層として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物（単に「金属酸化物」で良いです）などを用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。

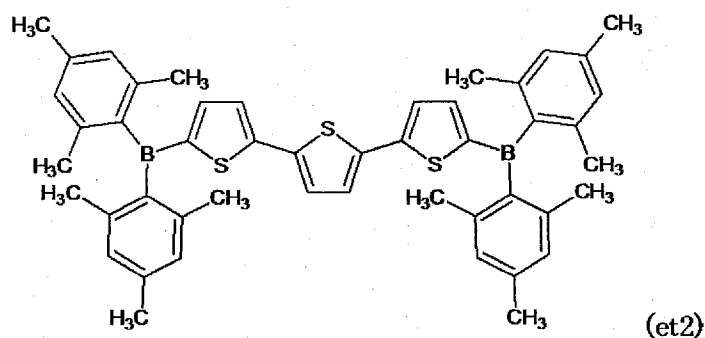
[0170] 電子注入層あるいは電子輸送層において、前記層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属をNドーピングしたものを用いることができる。

[0171] 電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物 (et1) ~ (et30) を以下に挙げる。

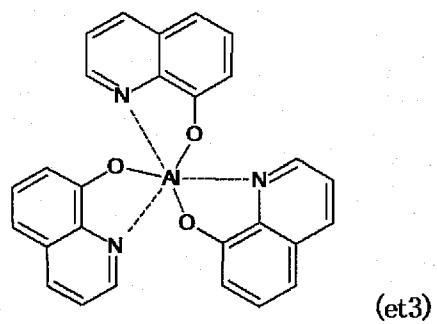
[0172] [化125]



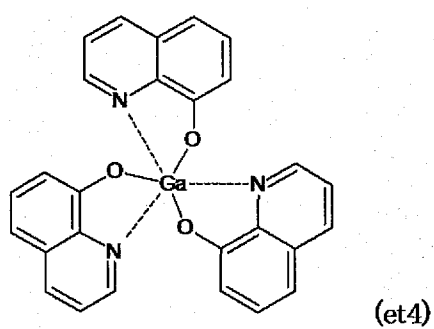
[0173] [化126]



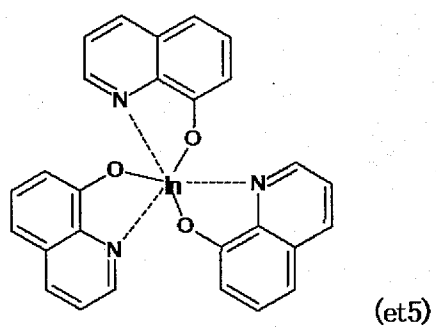
[0174] [化127]



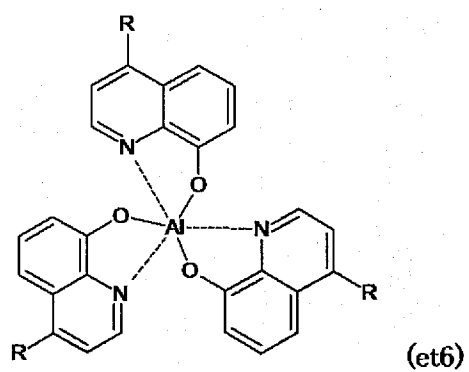
[0175] [化128]



[0176] [化129]

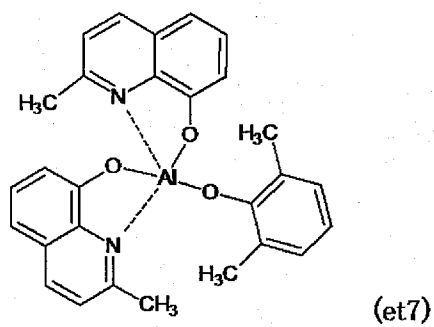


[0177] [化130]

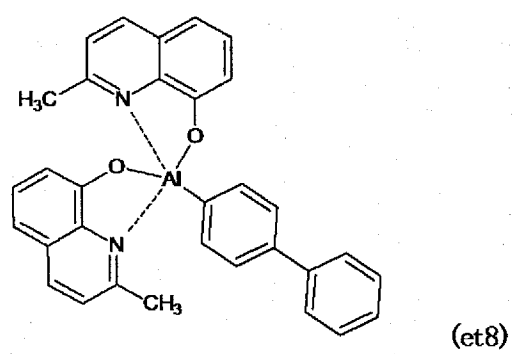


[0178]

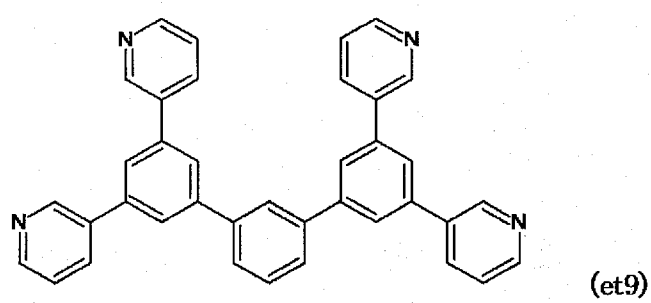
[化131]



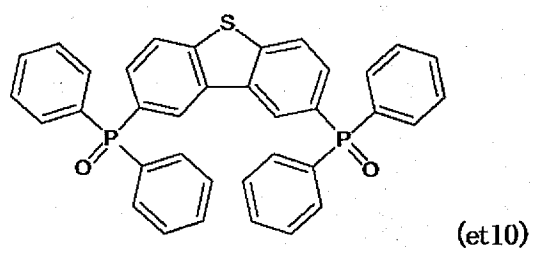
[0179] [化132]



[0180] [化133]

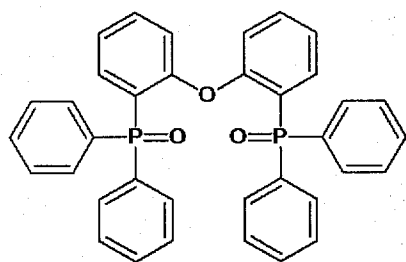


[0181] [化134]



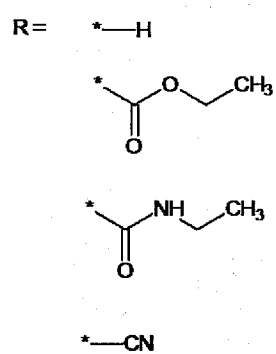
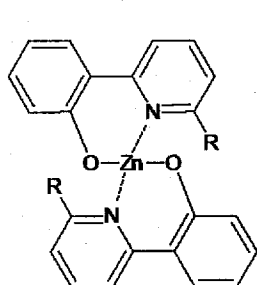
[0182]

[化135]



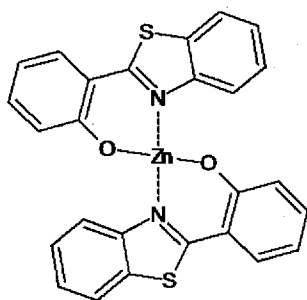
(et11)

[0183] [化136]



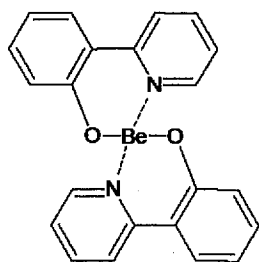
(et12)

[0184] [化137]



(et13)

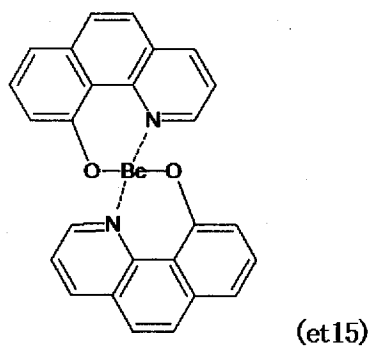
[0185] [化138]



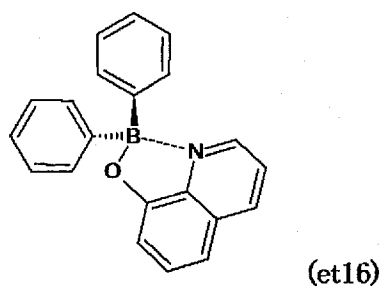
(et14)

[0186]

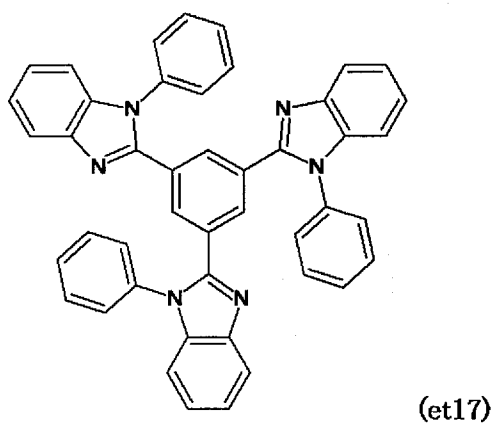
[化139]



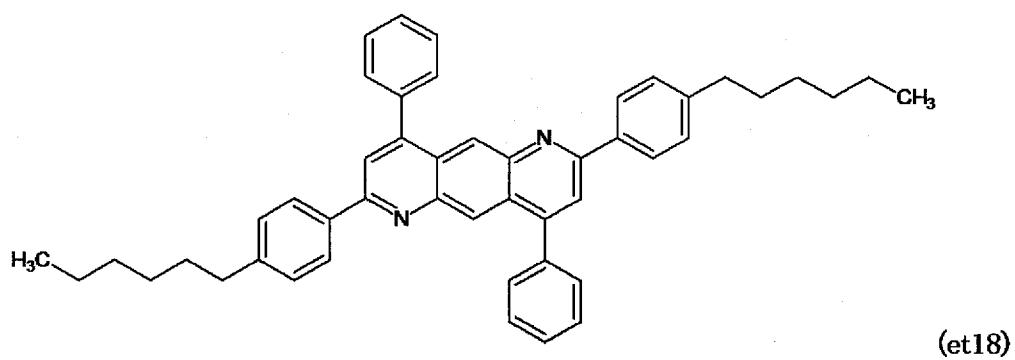
[0187] [化140]



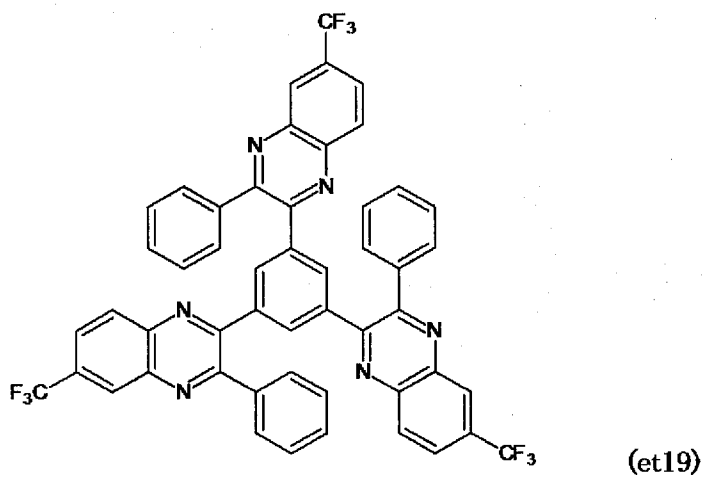
[0188] [化141]



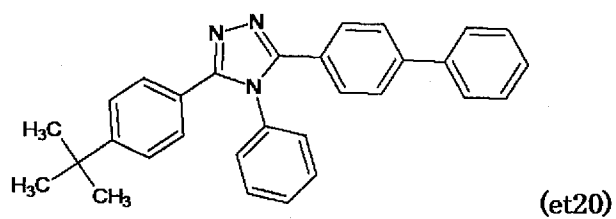
[0189] [化142]



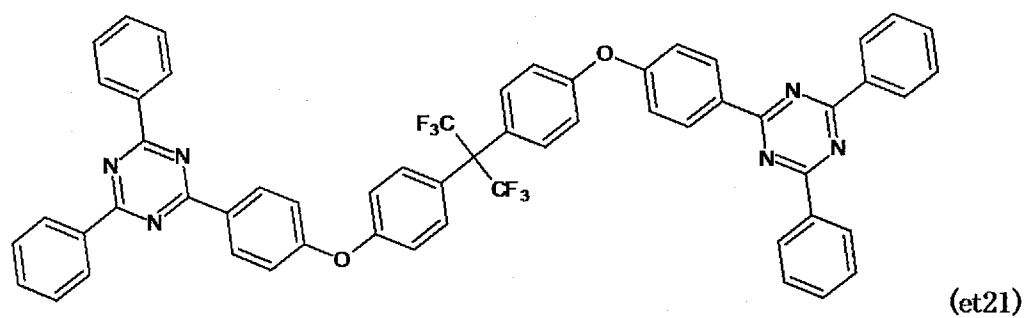
[0190] [化143]



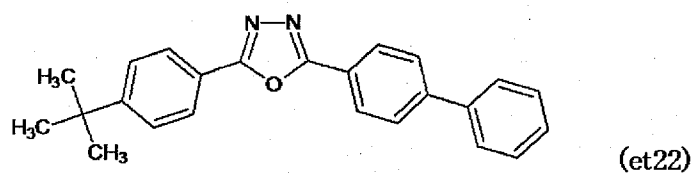
[0191] [化144]



[0192] [化145]

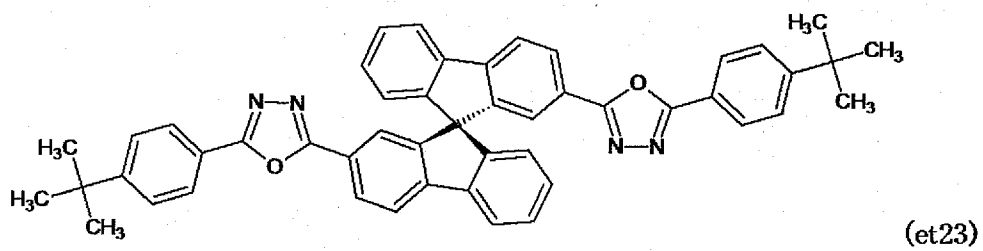


[0193] [化146]

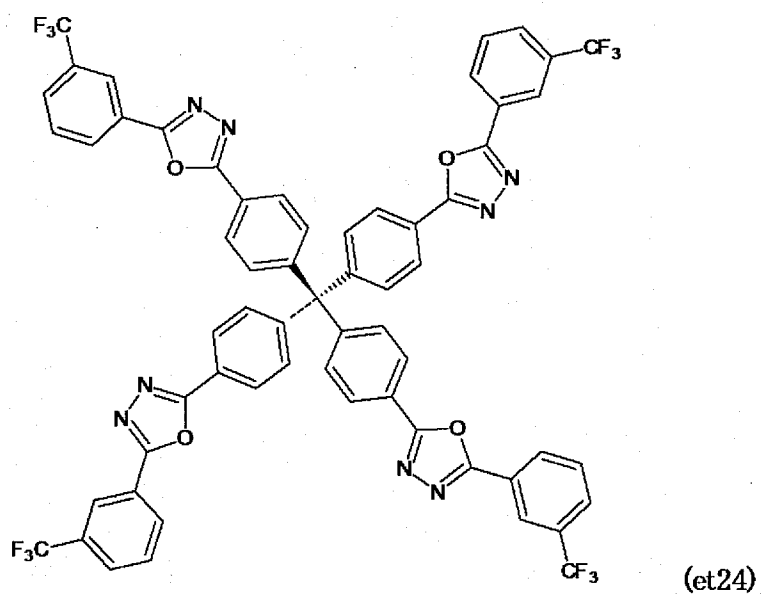


[0194]

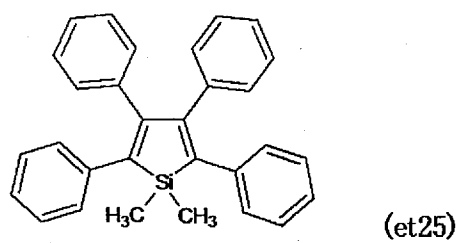
[化147]



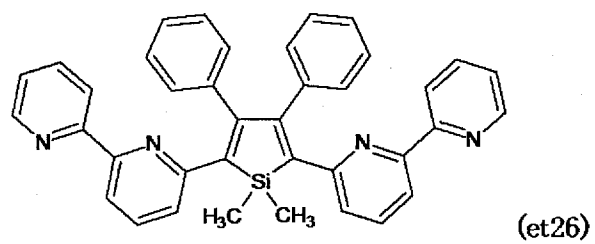
[0195] [化148]



[0196] [化149]

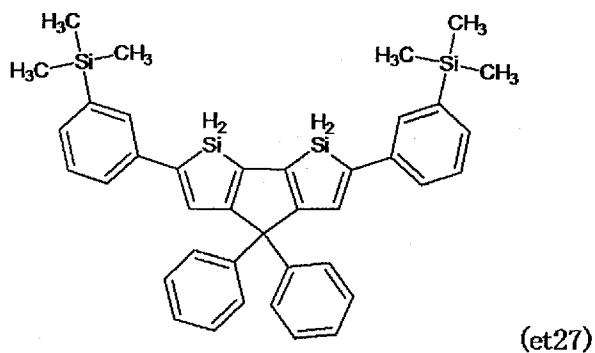


[0197] [化150]

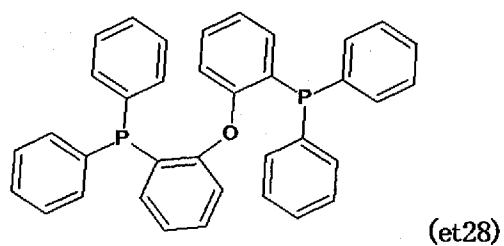


[0198]

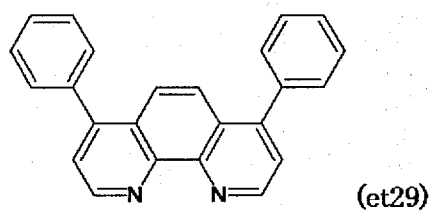
[化151]



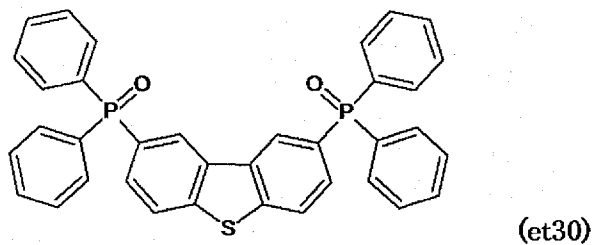
[0199] [化152]



[0200] [化153]

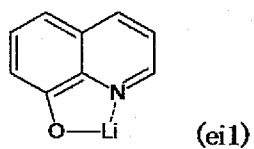


[0201] [化154]

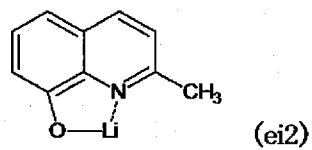


[0202] 電子注入材料として用いることができる好ましい化合物 (ei1) ~ (ei4) を以下に挙げる。

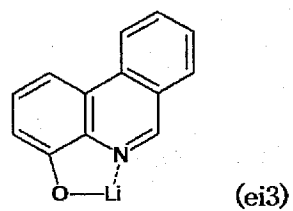
[0203] [化155]



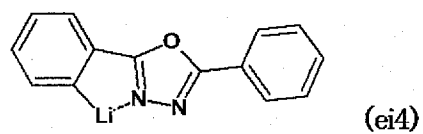
[0204] [化156]



[0205] [化157]

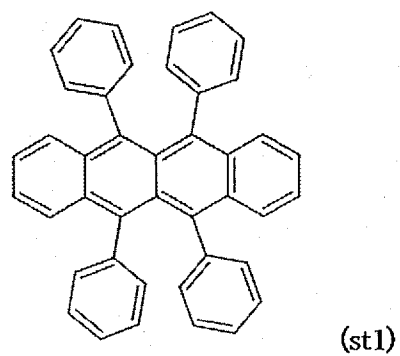


[0206] [化158]

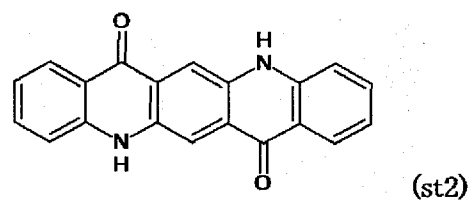


[0207] 安定化材料として用いることができる好ましい化合物 (st1) ~ (st5) を以下に挙げる。

[0208] [化159]

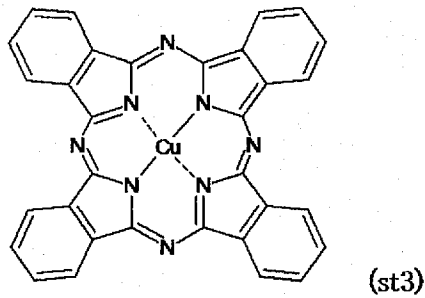


[0209] [化160]

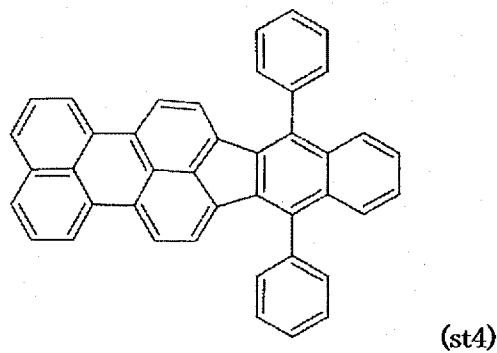


[0210]

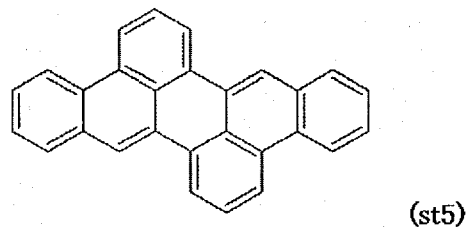
[化161]



[0211] [化162]



[0212] [化163]



[0213] 陰極には仕事関数の小さい材料が一般に用いられる。陰極用材料として、例えば、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム、スズ、マグネシウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀、リチウム／アルミニウム混合物、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金などが用いられる。透明導電性材料を用いることによって透明または半透明な陰極を得ることができる。陰極の厚さは、通常、10～5000 nm、好ましくは50～200 nmである。陰極のシート抵抗は数百Ω

／□以上であることが好ましい。

[0214] 低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性を増すため好ましい。また、陰極と、隣接する有機層（例えば電子輸送層や、電子注入層）とのコンタクトを向上させるために、両者の間に陰極界面層を設けてもよい。陰極界面層に用いられる材料としては、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナフタセン誘導体、有機シリコン化合物、有機リン化合物、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物、N-ビニルカルバゾール重合体などを挙げることができる。

[0215] 本発明の発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

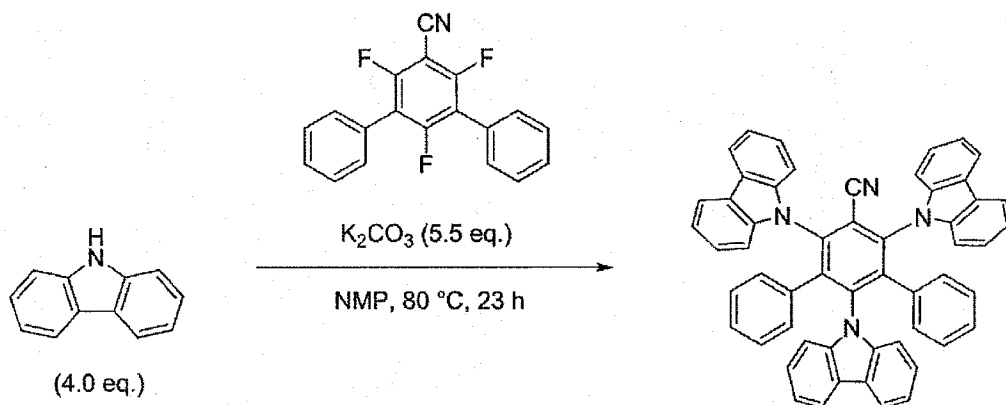
## 実施例

[0216] 以下、本発明化合物の合成の一例を示し、本発明化合物の奏する効果の例を示す。

[0217] (実施例1)

[2, 4, 6-トリ(9H-カルバゾール-9-イル)-3, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3Cz-2PBN-A)の合成]

[化164]



[0218] 炭酸カリウム (15.36 g, 111.1 mmol)、および9H-カルバ

ゾール（13.5 g, 80.8 mmol）を窒素置換した100 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン100 mLを加えて、1時間室温で攪拌した。これに、窒素気流下で、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ジフェニルベンゾニトリル（6.25 g, 20.2 mmol）を加え、80℃で23時間攪拌した。次いで、室温に戻し、メタノールを加え、ろ過により固体を取り除いた。その後、ろ液に水を加え、析出した結晶をアセトンとヘキサンで洗浄し、減圧下乾燥して目的物(3Cz-2PBN-A)の黄色固体を収量1.40 g、収率9.2%で得た。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ) : 8.07(d, J=8.0Hz, 4H), 7.81-7.78(m, 8H), 7.49(td, J=8.0Hz, 0.8Hz, 4H), 7.37(td, J=7.2Hz, 0.8Hz, 2H), 7.23(t, J=7.6Hz, 4H), 7.06(t, J=8.0Hz, 2H), 6.81(dd, J=7.2Hz, 1.2Hz, 4H), 6.55(tt, J=7.6Hz, 1.6Hz, 2H), 6.44(t, J=7.6Hz, 4H)

#### [0219] [発光評価]

膜厚50 nmのインジウム・スズ酸化物（ITO）からなる陽極が形成されたガラス基板上に10 nm厚のHAT-CN層、40 nm厚のTAPC層、10 nm厚のCCP層、10 nm厚のmCP層、および20 nm厚の発光層をこの順で真空蒸着法（ $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下）によって積層させた。

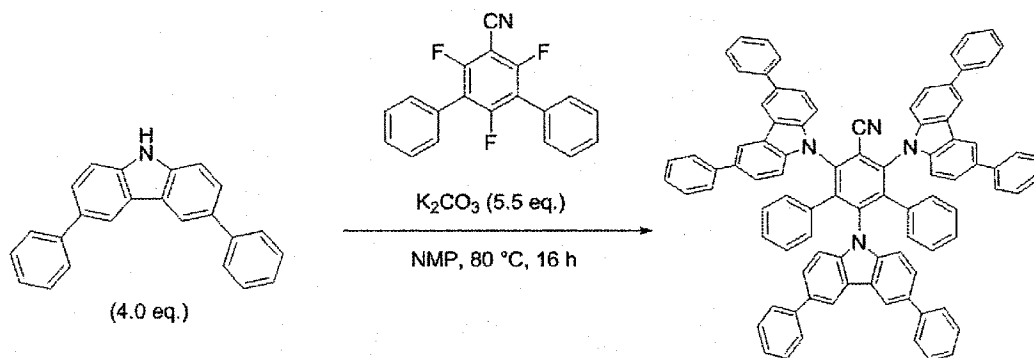
発光層のホスト材料としてPPFを用い、ドーブ材料として2, 4, 6-トリ（9H-カルバゾール-9-イル）-3, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3Cz-2PBN-A)を用いた。ドーブ材料濃度を12.0重量%に設定した。

次いで、10 nm厚のPPF層、40 nm厚のB3PyPB層、1 nm厚の8-ヒドロキシキノリトリチウム膜、および100 nm厚のアルミニウム膜をこの順で真空蒸着法にて積層させることにより陰極を形成させて、有機発光ダイオード(OLED)を得た。結果を図1および2に示す。この有機発光ダイオードは、外部量子効率の最大値(EQE<sub>Max</sub>)が13.1%であった。

#### [0220] (実施例2)

[2, 4, 6-トリ（3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル）-3, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PCz-2PBN-A)の合成]

## [化165]



[0221] 炭酸カリウム (2.50 g, 17.8 mmol)、および3,6-ジフェニル-9H-カルバゾール (4.10 g, 12.9 mmol) を窒素置換した100 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン16.2 mLを加えて1時間室温で撹拌した。これに、窒素気流下で、2,4,6-トリフルオロ-3,5-ジフェニルベンゾニトリル (1.00 g, 3.23 mmol) を加え、80 °Cで16時間撹拌した。次いで、室温に戻し、メタノールを加え、ろ過により固体を取り除いた。その後、ろ液に水を加え、析出した結晶をアセトンとヘキサンで洗浄し、固体を減圧下乾燥して目的物(3PCz-2PBN-A)の緑色固体を収量1.20 g、収率30.8%で得た。  
 $^1H$ -NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 8.59(d, J=1.6Hz, 4H), 8.37(d, J=2.0Hz, 2H), 8.02-7.99(m, 6H), 7.87-7.75(m, 18H), 7.52-7.45(m, 12H), 7.37-7.30(m, 6H), 7.03(dd, J=7.0Hz, 1.2Hz, 4H), 6.66-6.58(m, 6H)

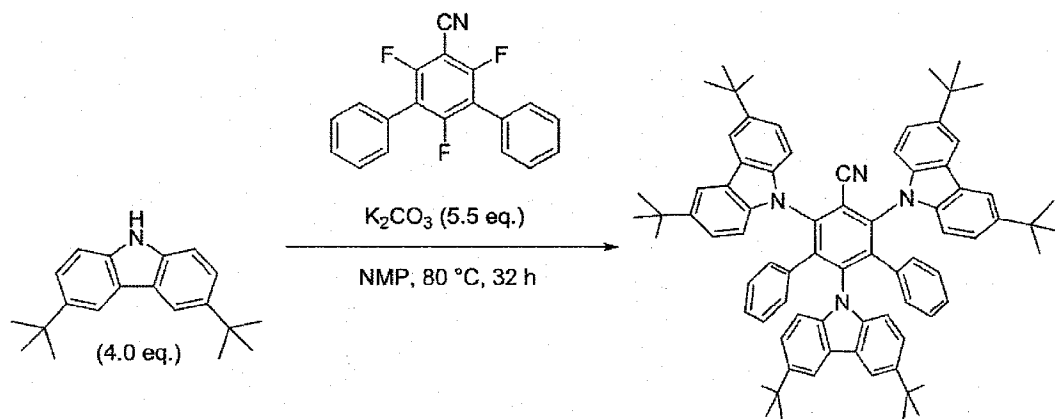
## [0222] [発光評価]

ドーパ材料を2,4,6-トリ(3,6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-3,5-ジフェニルベンゾニトリル(3PCz-2PBN-A)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図1および2に示す。EQE<sub>Max</sub>は28.1%であった。

## [0223] (実施例3)

[2,4,6-トリ(3,6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-3,5-ジフェニルベンゾニトリル(3BuCz-2PBN-A)の合成]

[化166]



[0224] 炭酸カリウム (2.83 g, 20.5 mmol)、および3,6-ジ-*t*-ブチルーカルバゾール (4.16 g, 14.9 mmol) を窒素置換した100 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチルー2-ピロリドン20 mLを加えて1時間室温で撹拌した。これに、窒素気流下で、2,4,6-トリフルオロ-3,5-ジフェニルベンゾニトリル (1.15 g, 3.72 mmol) を加え、80 °Cで32時間撹拌した。次いで、室温に戻し、メタノールを加え、ろ過により固体を取り除いた。その後、ろ液に水を加え、析出した結晶をクロロホルムに溶解し、水洗した。その後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 19/1) にて精製し、目的物(3BuCz-2PBN-A)の淡黄色固体を収量1.20 g、収率29.7%で得た。

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 7.94 (d,  $J=2.0$  Hz, 4H), 7.73 (d,  $J=1.6$  Hz, 2H), 7.42 (dd,  $J=8.8$  Hz, 1.6 Hz, 4H), 7.27 (dd,  $J=8.6$  Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.13 (d,  $J=8$  Hz, 4H), 6.98 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 6.63 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H), 6.50 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H), 6.38 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 1.39 (s, 36H), 1.31 (s, 18H)

[0225] [発光評価]

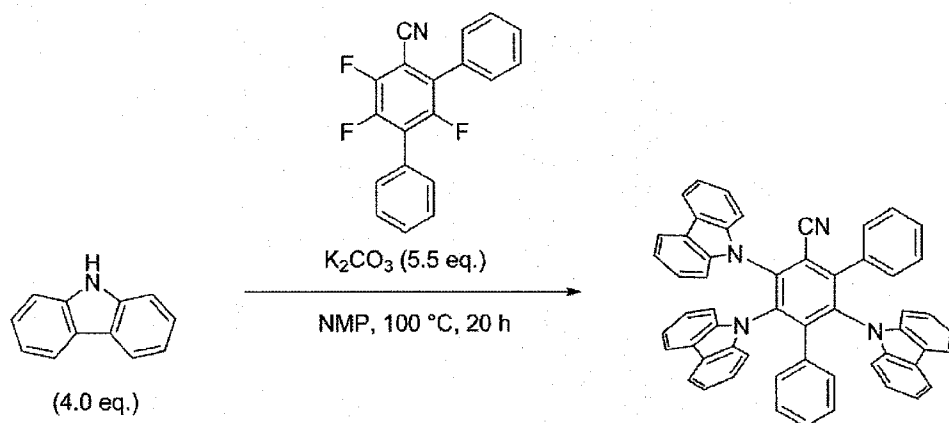
ドーブ材料を2,4,6-トリ (3,6-ジ-*t*-ブチルー9H-カルバゾール-9-イル) -3,5-ジフェニルーベンゾニトリル(3BuCz-2PBN-A) に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図1および2に示す。EQE<sub>Max</sub>は22.6%であった。

[0226] 同じ 2, 3-フェニル置換の骨格である、実施例 1、実施例 2 および実施例 3 を対比すると、本発明化合物（実施例 2 および実施例 3）は E Q E Max が相対的に高く、発光材料として有用であることがわかる。

[0227] （実施例 4）

〔2, 3, 5-トリ（9H-カルバゾール-9-イル）-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル(3Cz-2PBN-B)の合成〕

[化167]



[0228] 炭酸カリウム（2.76 g, 20.0 mmol）、および9H-カルバゾール（2.42 g, 14.5 mmol）を窒素置換した100 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン18 mLを加えて1時間室温で撹拌した。これに、窒素気流下で、2, 3, 5-トリフルオロ-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル（1.12 g, 3.6 mmol）を脱水N-メチル-2-ピロリドン18 mLに溶解して加え、100℃で20時間撹拌した。次いで、室温に戻し、水と酢酸エチルを加え、有機層を分液した。更に水層を酢酸エチルで2回抽出し、混合した有機層を水で3回洗浄し、次いで飽和食塩水で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過して、ろ液を濃縮することで粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル）で精製することで粗精製物を得た。さらに、粗精製物にアセトン／n-ヘキサンを加え、超音波照射した。その後、ろ過してn-ヘキサンで洗浄することで目的物(3Cz-2PBN-B)の淡黄色固体を2.46 g、収率90.5%で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 7.88(d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.85(d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.82(d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.80(d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.64(d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 2H), 7.60(d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H), 7.41–7.37(m, 2H), 7.35–7.32(m, 2H), 7.25–7.21(m, 2H), 7.12–7.03(m, 9H), 6.89(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H), 6.68(d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H), 6.42(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H), 6.27(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H)

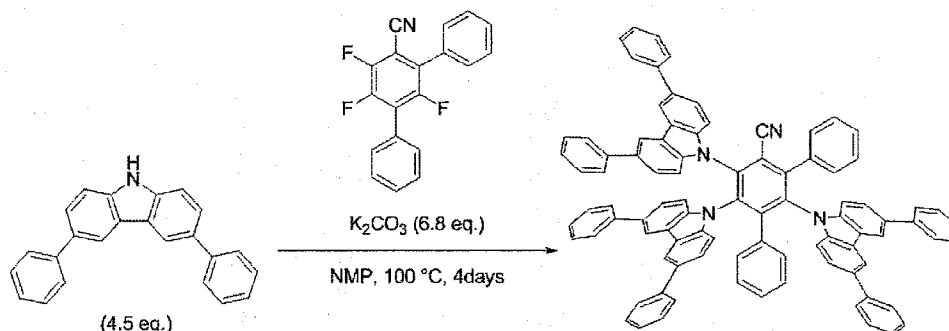
[0229] 〔発光評価〕

ドーパ材料を2, 3, 5-トリ(9H-カルバゾール-9-イル)-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル(3Cz-2PBN-B)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図3および4に示す。EQE<sub>Max</sub>は16.7%であった。

[0230] (実施例5)

〔2, 3, 5-トリ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル(3PCz-2PBN-B)の合成〕

[化168]



[0231] 炭酸カリウム (0.74 g, 5.4 mmol)、および3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール (1.12 g, 3.5 mmol) を窒素置換した100 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン8.0 mLを加えて1時間室温で撹拌した。これに、窒素気流下で、2, 3, 5-トリフルオロ-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル (0.24 g, 0.8 mmol) を加え、100 °Cで4日間撹拌した。次いで、室温に戻し、水と酢酸エチルを加え、有機層を分液した。更に水層を酢酸エチルで2回抽出し、混合した有機層を水で3回洗浄し、次いで飽和食塩水で2回洗浄した。有

機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過して、ろ液を濃縮することで粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／ジクロロメタン）で精製するこ

とで粗精製物を得た。さらに、粗精製物にジクロロメタン／ジエチルエーテル／n-ヘキサンを加え、超音波照射した。その後、ろ過してn-ヘキサンで洗浄することで目的物(3PCz-2PBN-B)の黄色固体を0.90g、収率96.1%で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 8.44(d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 8.27(d,  $J=1.6\text{Hz}$ , 2H), 8.05(d,  $J=1.6\text{Hz}$ , 2H), 8.00(d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 2H), 7.89(d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 2H), 7.82-7.79(m, 6H), 7.73(d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 2H), 7.63(d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 4H), 7.56(d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 4H), 7.53-7.47(m, 8H), 7.43-7.26(m, 16H), 7.19-7.15(m, 3H), 6.97(d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H), 6.58-6.48(m, 3H)

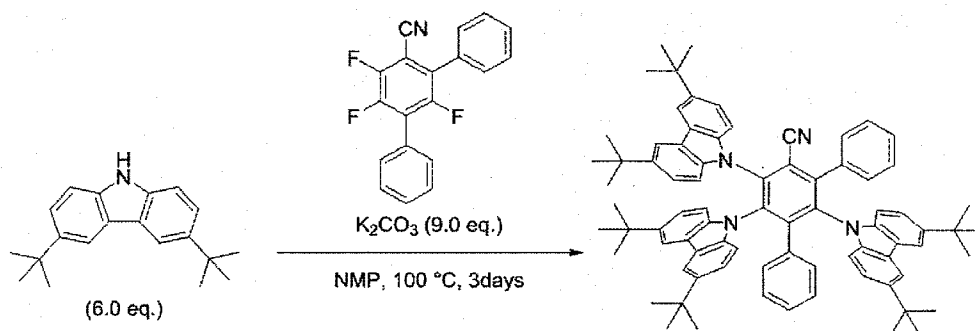
#### [0232] [発光評価]

ドーパ材料を2, 3, 5-トリ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-4, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PCz-2PBN-B)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図3および4に示す。EQE<sub>Max</sub>は35.1%であった。

#### [0233] (実施例6)

[2, 3, 5-トリ(3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3BuCz-2PBN-B)の合成]

[化169]



[0234] 炭酸カリウム (4.04g, 29.2mmol)、および3, 6-ジフェニ

ルー 9 H-カルバゾール (5.47 g, 19.6 mmol) を窒素置換した 200 mL の三口フラスコに加え、さらに、脱水 N-メチルー 2-ピロリドン 32.0 mL を加えて 1 時間室温で攪拌した。これに、窒素気流下で、2, 3, 5-トリフルオロ-4, 6-ジフェニルベンゾニトリル (1.00 g, 3.2 mmol) を加え、100℃で 3 日間攪拌した。次いで、室温に戻し、水と酢酸エチルを加え、有機層を分液した。更に水層を酢酸エチルで 2 回抽出し、混合した有機層を水で 3 回洗浄し、次いで飽和食塩水で 2 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過して、ろ液を濃縮することで粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: n-ヘキサン/ジクロロメタン) で精製することで粗精製物を得た。さらに、粗精製物に n-ヘキサンを加え、超音波照射した。

その後、ろ過して n-ヘキサンで洗浄することで目的物 (3BuCz-2PBN-B) の淡黄白色固体を 2.79 g、収率 79.3% で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 7.90 (d, J=2.0 Hz, 2H), 7.74 (d, J=2.0 Hz, 2H), 7.58 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.50 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.39 (td, J=8.8 Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.27 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.18 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.11-7.05 (m, 5H), 6.97 (dd, J=8.8 Hz, 2.0 Hz, 2H), 6.78 (d, 7.2 Hz, 2H), 6.47 (t, J=8.0 Hz, 1H), 6.36 (t, J=8.0 Hz, 2H), 1.35 (s, 18H), 1.31 (s, 18H), 1.22 (s, 18H)

#### [0235] [発光評価]

ドーパ材料を 2, 3, 5-トリ (3, 6-ジ-tert-ブチルー 9 H-カルバゾール-9-イル)-4, 6-ジフェニルーベンゾニトリル (3BuCz-2PBN-B) に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 3 および 4 に示す。EQE<sub>Max</sub> は 24.4% であった。

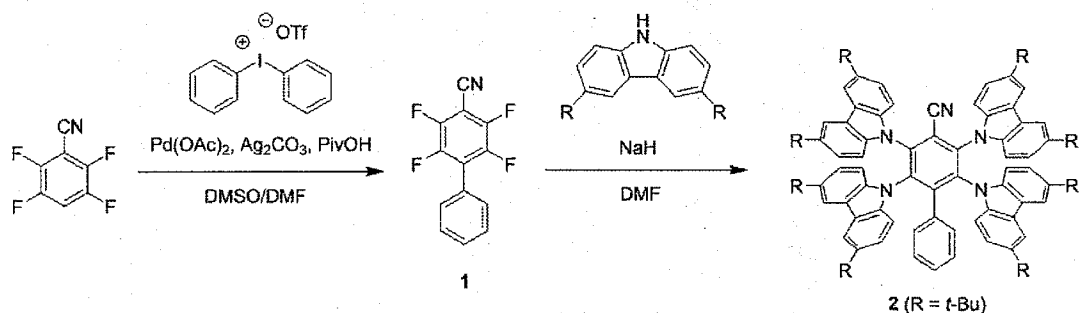
[0236] 同じ 1, 4-フェニル置換の骨格である、実施例 4、実施例 5 および実施例 6 を対比すると、本発明化合物 (実施例 5 および実施例 6) は EQE<sub>Max</sub> が相対的に高く、発光材料として有用であることがわかる。

#### [0237] (実施例 7)

[2, 3, 5, 6-テトラ (3, 6-ジ-tert-ブチルー 9 H-カルバゾール

－ 9 － イル) － 4 － フェニルーベンゾニトリル(4BuCz-1PBN-A)の合成]

[化170]



[0238] 窒素置換したフラスコに 酢酸パラジウム(II) (0.64 g, 2.85 mmol)、炭酸銀 (15.8 g, 57.3 mmol)、およびジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (16.0 g, 37.2 mmol) を加えて、3回脱気した。その後、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゾニトリル (5.0 g, 28.6 mmol)、ピバル酸 (2.92 g, 28.6 mmol)、ジメチルスルホキシド (2 mL)、およびN,N-ジメチルホルムアミド (40 mL) を加え、130℃で10時間攪拌した。次いで、室温に戻し、セライトを用いて不純物を取り除いた。その後、酢酸エチルを加え抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥させて、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン=1:9) により精製し、白色固体の化合物 1 (2.94 g, 41%) を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56–7.52 (m, 3H), 7.48–7.45 (m, 2H).

[0239] 窒素置換したフラスコに 3, 6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (1.37 g, 4.90 mmol)、およびN,N-ジメチルホルムアミド (10 mL) を加えた。その後、室温でカリウム tert-ブトキシド (0.55 g, 4.90 mmol) を加えたN,N-ジメチルホルムアミド (5 mL) を加えて、室温で30分間攪拌した。その後、化合物 1 (0.3 g, 1.19 mmol) を加えたN,N-ジメチルホルムアミド (10 mL) を10分間かけて滴下した。その後80℃で10時間攪拌した。室温に戻し、水 (20 mL) を加え、30分間経過後にクロロホルムを加え抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを

加え乾燥させて、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝１：９）により精製し、黄色い固体の化合物 2 (4BuCz-1PBN-A) (1.32 g, 86%) を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  7.76 (d,  $J = 1.2\text{Hz}$ , 4H), 7.56 (d,  $J = 1.2\text{Hz}$ , 4H), 7.46 (d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 4H), 7.42 (d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 4H), 7.09 (dd,  $J = 8.8, 1.2\text{Hz}$ , 6H), 7.02 (dd,  $J = 8.4, 1.6\text{Hz}$ , 4H), 6.60–6.57 (m, 3H), 1.32 (s, 36H), 1.26 (s, 36H)

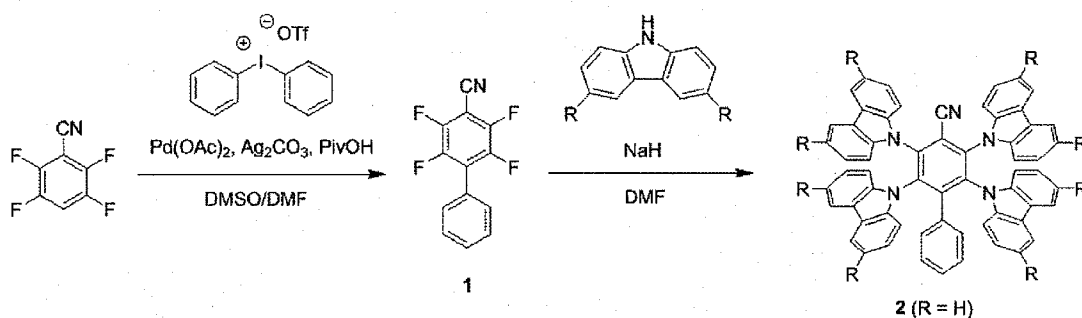
#### [0240] 〔発光評価〕

ドーパ材料を 2, 3, 5, 6-テトラ (3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-フェニル-ベンゾニトリル (4BuCz-1PBN-A) に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 5 および 6 に示す。EQE<sub>Max</sub>は 40.1% であった。

#### [0241] (実施例 8)

〔2, 3, 5, 6-テトラ (9H-カルバゾール-9-イル)-4-フェニル-ベンゾニトリル (4Cz-1PBN-A) の合成〕

[化171]



[0242] 窒素置換したフラスコに、酢酸パラジウム(II) (0.64 g, 2.85 mmol)、炭酸銀 (15.8 g, 57.3 mmol)、およびジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (16.0 g, 37.2 mmol) を加えて、3回脱気した。その後、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゾニトリル (5.0 g, 28.6 mmol)、ピバル酸 (2.92 g, 28.6 mmol)、ジメチルスルホキシド (2 mL)、および N,N-ジメチルホ

ホルムアミド（40 mL）を加え、130℃で10時間攪拌した。次いで、室温に戻し、セライトを用いて不純物を取り除いた。その後、酢酸エチルを加え抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥させて、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン=1：9）により精製し、白色固体の化合物1（2.94 g, 41%）を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56–7.52 (m, 3H), 7.48–7.45 (m, 2H).

窒素置換したフラスコにカルバゾール（1.09 g, 6.52 mmol）、およびN,N-ジメチルホルムアミド（10 mL）を加えた。その後、室温でカリウムtert-ブトキシド（0.73 g, 6.52 mmol）を加えたN,N-ジメチルホルムアミド（5 mL）を加えて、室温で30分間攪拌した。その後、化合物1（0.4 g, 1.59 mmol）を加えたN,N-ジメチルホルムアミド（10 mL）を10分間かけて滴下した。その後、80℃で10時間攪拌した。次いで、室温に戻し、水（20 mL）を加え、30分間経過した後クロロホルムを加え抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥させて、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン=1：9）により精製し、黄色い固体の化合物2（4Cz-1PBN-A）（1.18 g, 88%）を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.92 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.89–7.87 (m, 8H), 7.65 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.24 (td, J = 7.2, 1.2 Hz, 4H), 7.15–7.08 (m, 8H), 6.94 (td, J = 7.4, 0.8 Hz, 4H), 6.72 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 6.44 (tt, J = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 6.31 (t, J = 7.8 Hz, 2H).

[0243] [発光評価]

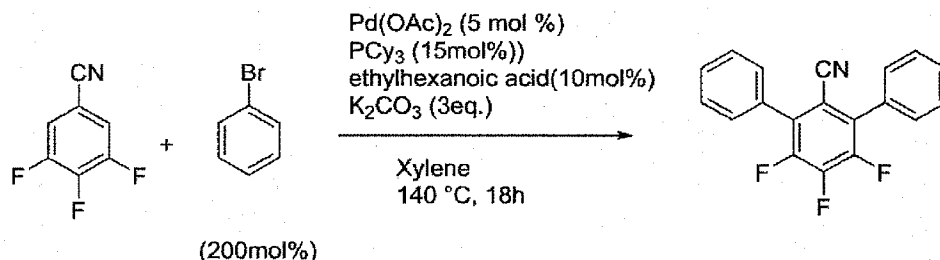
ドーパ材料を2, 3, 5, 6-テトラ（9H-カルバゾール-9-イル）-4-フェニル-ベンゾニトリル（4Cz-1PBN-A）に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図5および6に示す。EQE<sub>Max</sub>は26.1%であった。

[0244] 同じ4-フェニル置換の骨格である実施例7および実施例8を対比すると、本発明化合物（実施例7）はEQE<sub>Max</sub>が相対的に高く、発光材料として有用であることがわかる。

## [0245] (合成例 9)

[4', 5', 6' -トリフルオロ- [1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル] -2' -カルボニトリル(2PBN-C)の合成]

[化172]



[0246] 200mlナスフラスコに3, 4, 5-トリフルオロベンゾニトリル (3.00g, 19.1mmol)、ブロムベンゼン (6.00g, 38.2mmol)、2-エチルヘキサン酸 (280mg, 1.91mmol)、炭酸カリウム (7.91g, 57.3mmol)、およびキシレン45mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った。それにトリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液5.10ml, 2.87mmol)、および酢酸パラジウム (214mg, 0.96mmol)を加え、140℃で18時間攪拌した。室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。ろ液を水洗した。その後、硫酸マグネシウムを加え乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。

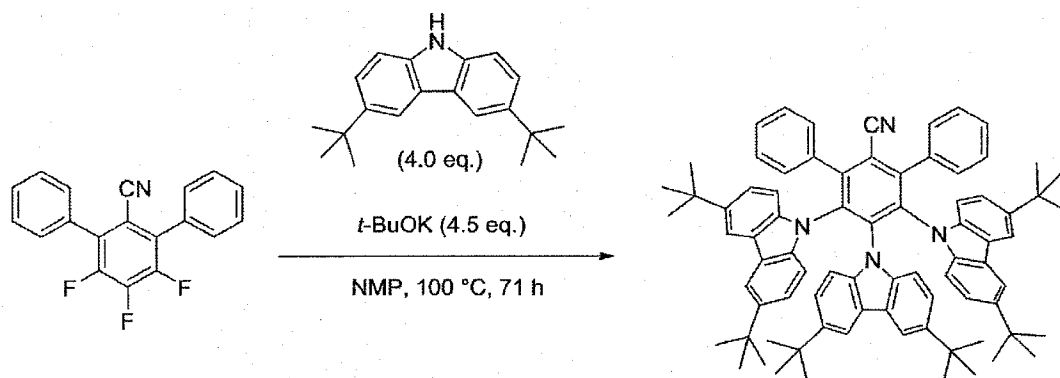
濃縮物をn-ヘキサン/酢酸エチル=9/1で洗浄し、目的物(2PBN-C)の白色結晶を4.43g得た。(収率75.1%)

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.55~7.47(m, 10H)

## [0247] (実施例 9)

[3, 4, 5-トリ (3, 6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル) -2, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3BuCz-2PBN-C)の合成]

[化173]



[0248] 100 mLの三口フラスコに4', 5', 6'-トリフルオロ-[1, 1' : 3', 1''-テルフェニル]-2'-カルボニトリル (0.75 g, 2.43 mmol)、3, 6-ジ(tert-ブチル)カルバゾール (2.71 g, 9.70 mmol)、カリウムtert-ブトキシド (1.33 g, 10.9 mmol)、およびN-メチル-2-ピロリドン15 mLを加えて100℃で71時間攪拌した。それに氷水100 mLを加え、析出物をろ過した。ろ物をエーテルに溶解し、水洗した。その後、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=19/1) にて分離精製を行い、目的物(3BuGz-2PBN-C)を1.25 g (収率47.3%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.45(d, 4H), 7.30(d, 2H), 7.28(d, 2H), 7.13(d, 2H), 7.04(m, 6H), 6.88(d, 4H), 6.87(d, 4H), 6.67(d, 2H), 6.49(dd, 2H), 1.24(s, 36H), 1.17(s, 18H)

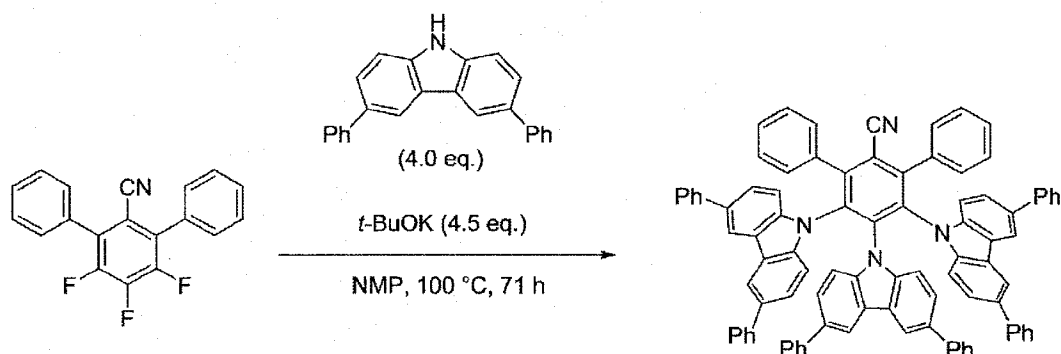
[0249] [発光評価]

ドープ材料を3, 4, 5-トリ(3, 6-ジtert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3BuGz-2PBN-C)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図7および8に示す。EQE<sub>Max</sub>は12.0%であった。

[0250] (実施例10) [3, 4, 5-トリ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PGz-2PBN-C)の合

成]

[化174]



[0251] 50 mLの三口フラスコに4', 5', 6'-トリフルオロ-[1, 1' : 3', 1''-テルフェニル]-2'-カルボニトリル(0.36 g, 1.17 mmol)、3, 6-ジフェニルカルバゾール(1.50 g, 4.70 mmol)、カリウムt-ブトキシド(0.64 g, 5.24 mmol)、およびN-メチル-2-ピロリドン8 mLを加えて140℃で18.5時間攪拌した。それに氷水100 mLを加え、析出物をろ過した。ろ物をクロロホルムに溶解し、水洗した。その後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/ベンゼン=2/3)にて分離精製を行い、目的物(3PCz-2PBN-C)を0.75 g(収率53.2%)得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.80(s, 4H), 7.47-7.41(m, 14H), 7.36-7.32(m, 8H), 7.28-7.21(m, 22H), 7.16-7.14(m, 6H), 7.09(d, 2H), 6.86(dd, 2H)

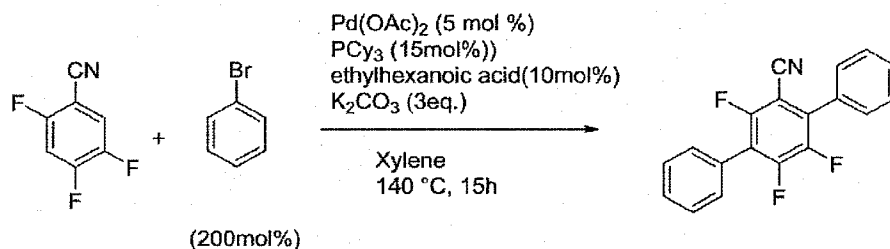
[0252] [発光評価]

ドープ材料を3, 4, 5-トリ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 6-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PCz-2PBN-C)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図7および8に示す。EQE<sub>Max</sub>は21.6%であった。

[0253] (合成例11)

[3', 5', 6'-トリフルオロ-[1, 1' : 4', 1''-テルフェニル]-2'-カルボニトリル(2PBN-D)の合成]

## [化175]



[0254] 200mlナスフラスコに2, 4, 5-トリフルオロベンゾニトリル (3.00g, 19.1mmol)、ブロムベンゼン (6.00g, 38.2mmol)、2-エチルヘキサン酸 (280mg, 1.91mmol)、炭酸カリウム (7.91g, 57.3mmol)、およびキシレン45mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った。それにトリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液5.10ml, 2.87mmol)、および酢酸パラジウム (214mg, 0.96mmol)を加え、140℃で15時間攪拌した。室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。ろ液を水洗した。その後、硫酸マグネシウムを加え乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。

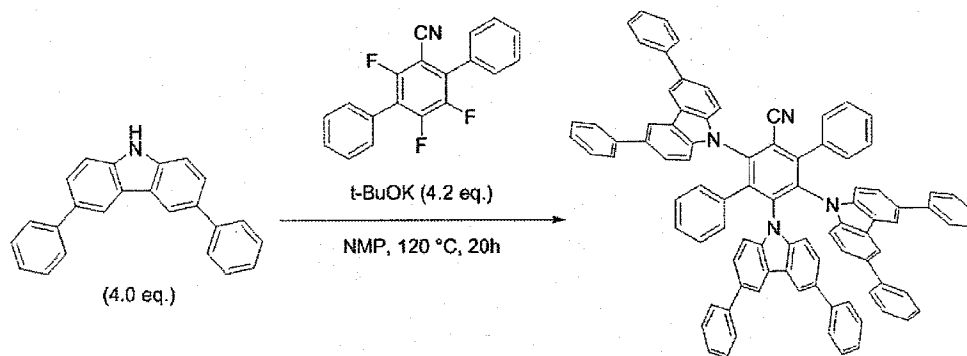
濃縮物にクロロホルム150mlを加えて加熱溶解した。それにn-ヘキサン300mlを加えて冷却した。析出した白色固体をろ過し、目的物(2PBN-D)を4.40g (収率74.6%)得た。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.54~7.47(m, 10H)

[0255] (実施例11)

[3, 4, 6-トリ(3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PGz-2PBN-D)の合成]

## [化176]



[0256] 3, 6-ジフェニルカルバゾール (1.75 g, 5.5 mmol) を窒素置換した100 mLの二口フラスコに加え、N-メチル-2-ピロリドン10 mLに溶解した。それにカリウムt-ブトキシド (0.65 g, 5.8 mmol) を加えて室温で1時間攪拌した。それに窒素気流下で3', 5', 6'-トリフルオロ[1, 1': 4', 1''-テルフェニル]-2'-カルボニトリル (0.42 g, 1.4 mmol) をN-メチル-2-ピロリドン10 mLに懸濁して加え、120 °Cで20時間攪拌した。次いで、室温に戻し、水と酢酸エチルを加え、有機層を分液した。更に水層を酢酸エチルで2回抽出し、混合した有機層を水で3回洗浄し、次いで飽和食塩水で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過・濃縮することで粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: n-ヘキサン/ジクロロメタン) で精製し粗精製物を得た。粗精製物を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: n-ヘキサン/トルエン) で精製することで目的物(3PCz-2PBN-D)を0.93 g、収率56.7%で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.32 (d,  $J=2.0\text{ Hz}$ , 2H), 7.33-7.70 (m, 8H), 7.66 (d,  $J=2.0\text{ Hz}$ , 2H), 7.53-7.26 (m, 30H), 7.26-7.21 (m, 5H), 7.13 (dd,  $J=8.4\text{ Hz}$ ,  $2.0\text{ Hz}$ , 2H), 7.05 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 2H), 6.99 (d,  $J=8.8\text{ Hz}$ , 2H), 6.91-6.89 (m, 2H), 6.67-6.57 (m, 3H)

## [0257] [発光評価]

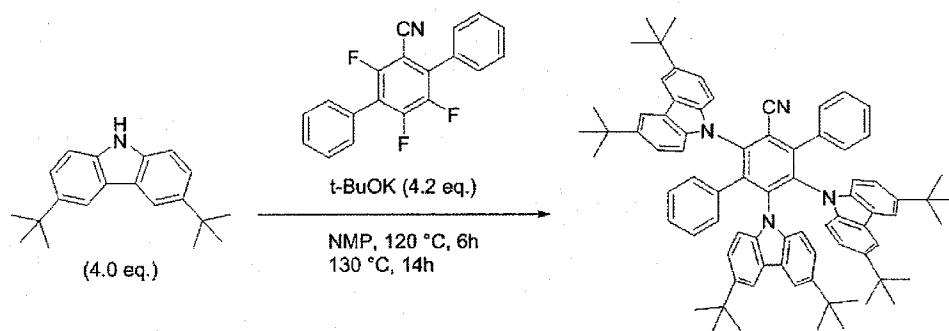
ドーブ材料を3, 4, 6-トリ (3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル)-2, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3PCz-2PBN-D)に換え

た以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 7 および 8 に示す。EQE<sub>Max</sub>は20.7%であった。

[0258] (実施例 1 2)

[3, 4, 6-トリ(3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル)-2, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3BuGz-2PBN-D)の合成]

[化177]



[0259] 3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール (3.62 g, 13.0 mmol) を窒素置換した300 mLの四口フラスコに加え、*N*-メチル-2-ピロリドン65 mLに溶解した。

それにカリウム-*t*-ブトキシド (1.58 g, 14.1 mmol) を加えて室温で1時間攪拌した。それに窒素気流下で3', 5', 6'-トリフルオロ-[1, 1' : 4', 1''-テルフェニル]-2'-カルボニトリル (1.00 g, 3.2 mmol) を加え、120 °Cで6時間攪拌した。その後、130 °Cで14時間攪拌した。次いで、室温に戻し、水と酢酸エチルを加え、有機層を分液した。更に水層を酢酸エチルで2回抽出し、混合した有機層を水で3回洗浄し、次いで飽和食塩水で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過・濃縮することで粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: *n*-ヘキサン/ジクロロメタン、*n*-ヘキサン/トルエン) で精製することで目的物(3BuGz-2PBN-D)を1.73 g、収率49.2%で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.03(d, J=1.2 Hz, 2H), 7.44-7.40(m, 6H), 7.35(d, J=1.6 Hz, 2H), 7.17(d, J=8.4 Hz, 2H), 7.10-7.06(m, 3H), 6.83-6.76(m, 6H), 6.6

6(d, J=8.4Hz, 2H), 6.62(d, J=8.8Hz, 2H), 6.56–6.46(m, 3H), 1.43(s, 18H), 1.29(s, 18H), 1.25(s, 18H)

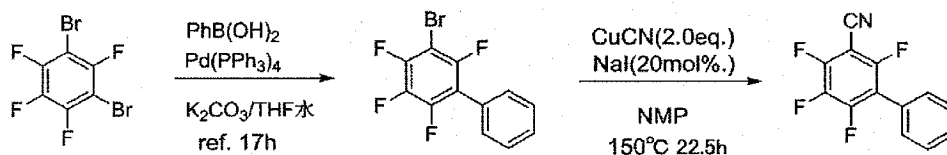
[0260] [発光評価]

ドーパ材料を3, 4, 6-トリ(3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル)-2, 5-ジフェニル-ベンゾニトリル(3BuCz-2PBN-D)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図7および8に示す。EQE<sub>Max</sub>は15.6%であった。

[0261] (合成例13)

[2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-カルボニトリル(1PBN-C)の合成]

[化178]



[0262] 300 ml ナスフラスコに1, 3-ジブロモテトラフロロベンゼン (6.50 g, 21.1 mmol)、フェニルボロン酸 (2.73 g, 22.4 mmol)、炭酸カリウム (8.74 g, 63.3 mmol)、水 26 ml、およびテトラヒドロフラン 65 mlを加えた。脱気し、次いでアルゴン置換を行った。その後、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.56 g, 0.63 mmol)を加え、加熱還流下17時間攪拌した。得られた液を室温に戻し、ジエチルエーテル100 mlを加え抽出した。その後、50 mlの水で2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン) にて分離精製し、3-ブロモ-2, 4, 5, 6-テトラフロロ-1, 1'-ビフェニルを2.93 g (収率45.5%) 得た。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ):7.50~7.38(m, 5H)

[0263] 200 ml ナスフラスコに3-ブロモ-2, 4, 5, 6-テトラフロロ-1, 1'-ビフェニル (2.97 g, 9.74 mmol)、シアン化銅 (

1.74 g, 19.4 mmol)、ヨウ化ナトリウム(0.29 g, 1.93 mmol)、およびN-メチル-2-ピロリドン30 mlを加え、150℃で22.5時間攪拌した。室温まで冷却した。

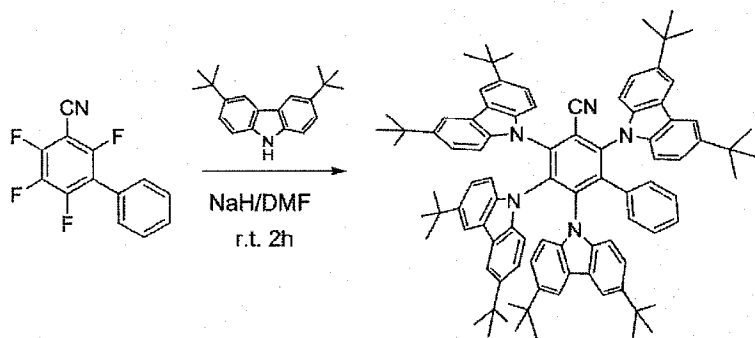
これにジエチルエーテル50 mlを加え、10%アンモニア水で洗浄し、次いで水で洗浄した。その後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/ベンゼン=2/1)にて分離精製し、目的物2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-カルボニトリルを2.05 g(収率83.3%)得た。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.51-7.48(m, 3H), 7.40-7.37(m, 2H)

[0264] (実施例13)

[2, 4, 5, 6-テトラキス(3, 6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1, 1'-ビフェニル]-3-カルボニトリル(4BuCz-1PBN-C)の合成]

[化179]



[0265] 50 mLのナスフラスコに2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-カルボニトリル(0.25 g, 1.00 mmol)、3, 6-ジ-tert-ブチル-カルバゾール(1.25 g, 4.47 mmol)、および脱水DMF 10 mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.20 g, 5.00 mmol)を少しずつ加えた。その後、室温で2時間攪拌した。得られた液を氷水に注加し、析出物をろ過した。ろ物をエーテルにて溶解させ、水洗した。その後、硫酸マグネシウムで乾

乾燥させ、次いで濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ $n$ -ヘキサン／ベンゼン＝２／１）にて分離精製した。得られた精製物を２-プロパノールで洗浄し、目的物（４BuCz-1PBN-C）を１．１４ｇ（収率８８．９％）得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.01(d, 2H), 7.59(s, 2H), 7.46~7.44(m, 4H), 7.18(dd, 4H), 6.98(d, 4H), 6.91(dd, 4H), 6.67~6.64(m, 4H), 6.55~6.52(3H, m), 6.43(dd, 2H), 1.43(s, 18H), 1.30(s, 18H), 1.22(s, 18H), 1.21(s, 18H)

#### [0266] [発光評価]

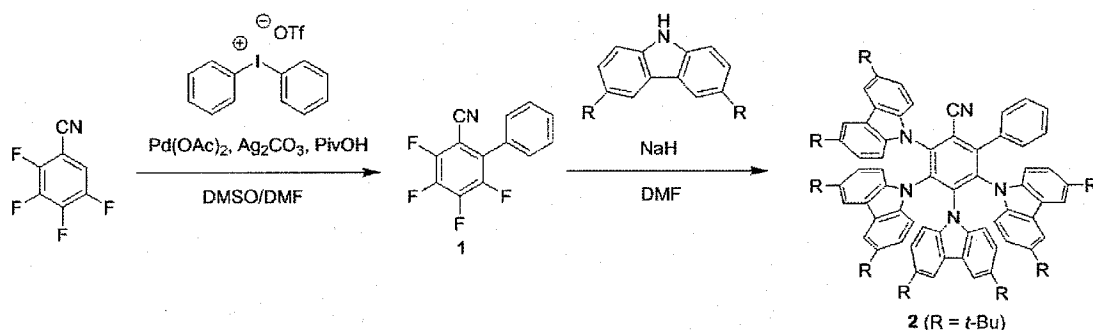
ドーパ材料を２，４，５，６-テトラキス（３，６-ジ-*tert*-ブチル-９H-カルバゾール-９-イル）-〔１，１'-ビフェニル〕-３-カルボニトリル（４BuCz-1PBN-C）に換えた以外は実施例１と同じ方法で発光評価を行った。結果を図９および１０に示す。

EQE<sub>Max</sub>は２６．０％であった。

#### [0267] (実施例１４)

〔３，４，５，６-テトラキス（３，６-ジ-*tert*-ブチル-９H-カルバゾール-９-イル）-〔１，１'-ビフェニル〕-２-カルボニトリル（４BuCz-1PBN-B）の合成〕

#### [化180]



[0268] 窒素置換したフラスコに 酢酸パラジウム（II）（０．１３ｇ，０．５８mmol）、炭酸銀（３．１５ｇ，１１．４mmol）、およびジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸（３．１９ｇ，７．４２mmol）を加えて、３回脱気した。その後、２，３，４，５-テトラフル

オロベンゾニトリル (1.0 g, 5.71 mmol)、ピバル酸 (0.58 g, 5.68 mmol)、ジメチルスルホキシド (0.5 mL)、およびN, N-ジメチルホルムアミド (8 mL) を加えて、130℃で10時間攪拌した。その後、室温に戻し、セライトを用いて不純物を取り除いた。その後、酢酸エチルを加えて、抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥させて、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン=1:9) により精製し、白色固体の化合物1を (0.49 g, 34%) 得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.58–7.53 (m, 3H), 7.51–7.45 (m, 3H)

[0269] 窒素置換したフラスコに3, 6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (1.37 g, 4.90 mmol)、およびN, N-ジメチルホルムアミド (10 mL) を加えた。その後、室温でカリウム tert-ブトキシド (0.55 g, 4.90 mmol) とN, N-ジメチルホルムアミド (5 mL) との混合物を加えて、室温で30分間攪拌した。

その後、化合物1 (0.30 g, 1.19 mmol) とN, N-ジメチルホルムアミド (10 mL) との混合物を10分間かけて滴下した。その後、80℃で10時間攪拌した。その後、室温に戻し、水 (20 mL) を加え、30分後にクロロホルムを加え抽出を行った。有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥させ、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン=1:9) により精製し、黄色い固体の化合物2 (4BuCz-1PBN-B) を (1.24 g, 81%) 得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7.73 (d,  $J = 1.0\text{Hz}$ , 2H), 7.52 (d,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 4H), 7.32–7.27 (m, 4H), 7.21–7.11 (m, 11H), 6.99 (d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 2H), 6.87 (d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 2H), 6.63–6.59 (m, 4H), 1.33 (s, 18H), 1.27 (s, 18H), 1.16 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 36H)

[0270] [発光評価]

ドーパ材料を3, 4, 5, 6-テトラキス (3, 6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル) - [1, 1'-ビフェニル] - 2-カ

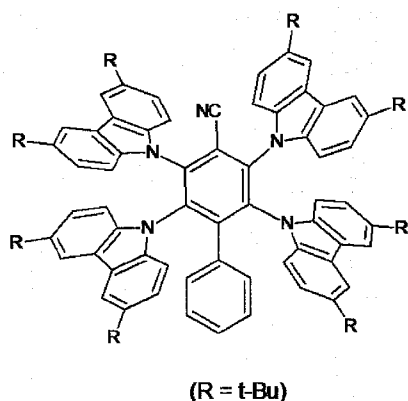
ルボニトリル (4BuCz-1PBN-B) に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 9 および 10 に示す。EQE<sub>Max</sub>は 22.3%であった。

[0271] (実施例 15)

[2, 3, 5, 6-テトラキス (3, 6-ジ-*tert*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル) - [1, 1'-ビフェニル] - 4-カルボニトリル (4BuCz-1PBN-A) の合成]

実施例 7 と同様の方法にて目的物 (4BuCz-1PBN-A) を得た。

[化181]

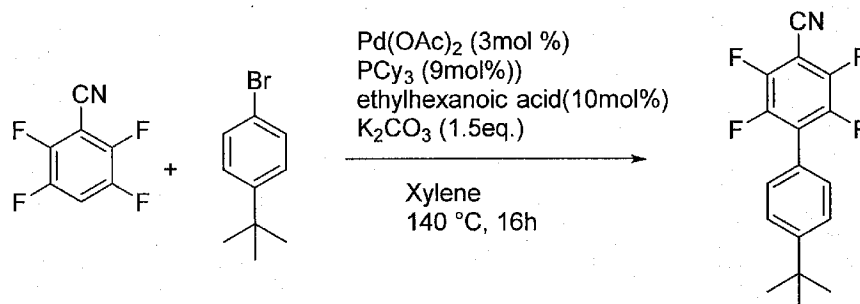


[発光評価]

ドーパ材料を 2, 3, 5, 6-テトラキス (3, 6-ジ-*tert*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル) - [1, 1'-ビフェニル] - 4-カルボニトリル (4BuCz-1PBN-A) に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 9 および 10 に示す。

[0272] (合成例 16) 4'-(*tert*-ブチル)-2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリルの合成

## [化182]

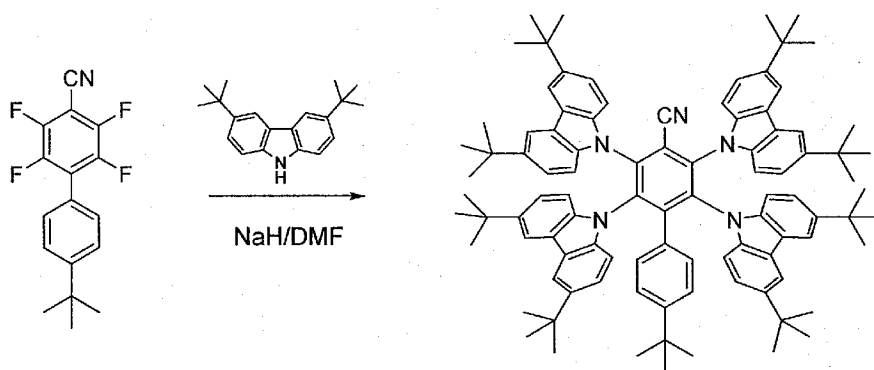


[0273] 50ml ナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.50g, 2.86mmol)、4-tert-ブチルブROMベンゼン (0.64g, 3.00mmol)、2-エチルヘキサン酸 (41.0mg, 0.29mmol)、炭酸カリウム (0.59g, 4.29mmol)、キシレン10mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液0.45ml, 0.25mmol)、酢酸パラジウム (19.2mg, 0.09mmol)を加え、140℃で16時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=2/1) で分離精製を行い、目的物の結晶を0.50g得た。(収率56.8%)

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.53(d, 2H)、7.40(d, 2H)、1.36(s, 9H)

[0274] (実施例16) 4'-(tert-ブチル)-2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PB N-Bu)

## [化183]



[0275] 100mLのナスフラスコに4'-(tert-ブチル)-2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (0.50g, 1.63mmol)、3,6-ジtert-ブチルカルバゾール (2.05g, 7.34mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.33g, 8.15mmol)を少しずつ加えた後、室温で5時間攪拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=2/1) にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物1.66g (収率75.8%)を得た。

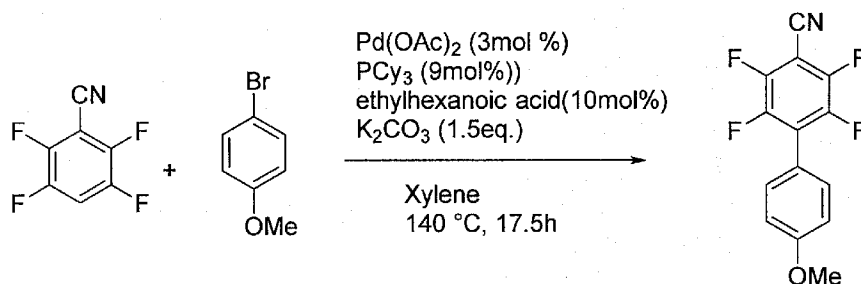
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.55(d, 4H)、7.42(d, 4H)、6.94(dd, 4H)、6.88(d, 4H)、6.78(dd, 6H)、6.62(d, 4H)、6.48(d, 2H)、1.35(s, 36H)、1.39(s, 36H)、0.71(s, 9H)

[0276] [発光評価]

ドーパ材料を4'-(tert-ブチル)-2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジtert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PB N-Bu)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図11および12に示す。EQE<sub>Max</sub>は26.5%であった。

[0277] (合成例17) 4'-メトキシ-2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリルの合成

[化184]



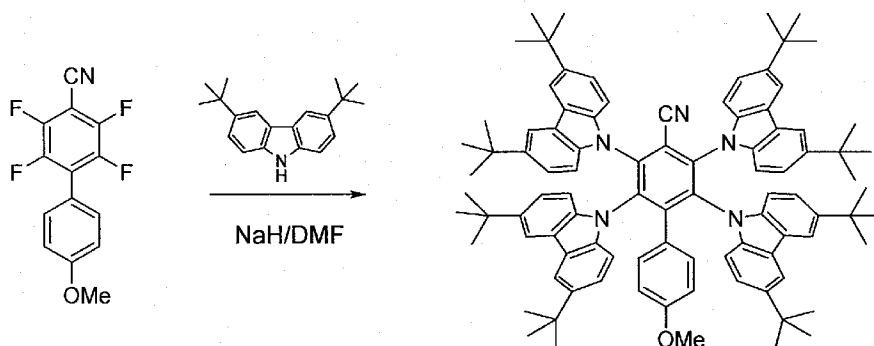
[0278] 50mLナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.80g, 4.57mmol)、4-メトキシブロムベンゼン (0.90g, 4.80mmol)、2-エチルヘキサン酸 (66.0mg, 0.46mmol)、炭酸カリウム (0.95g, 6.86mmol)、キシレン10m

lを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン（20%トルエン溶液0.72ml, 0.41mmol）、酢酸パラジウム（31.0mg, 0.14mmol）を加え、140℃で17.5時間撹拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン/ベンゼン=2/1）で分離精製を行い、目的物の結晶を0.63 g 得た。（収率49.2%）

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.41(d, 2H)、7.03(d, 2H)、3.87(s, 3H)

[0279] (実施例 17) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4'-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PBN-OMe)

[化185]



[0280] 100 mL のナスフラスコに4'-メトキシ-2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (0.50g, 1.78mmol)、3,6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (2.24 g, 8.01mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.36g, 8.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で3時間さらに80℃で2時間撹拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン/ベンゼン=2/1）にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物1.93 g（収率82.5%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.54(d, 4H)、7.43(d, 4H)、6.93(dd, 4H)、6.8

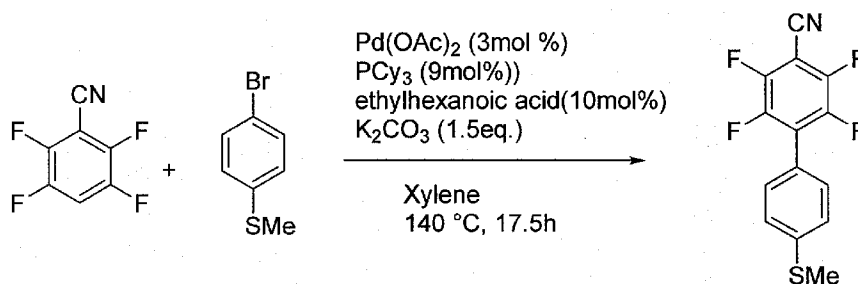
6(d, 4H)、6.81(dd, 6H)、6.63(d, 4H)、6.06(d, 2H)、3.23(s, 3H)、1.34(s, 36H)、1.30(s, 36H)

[0281] 〔発光評価〕

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4'-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PBN-OMe) に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図11および12に示す。EQE<sub>Max</sub>は28.5%であった。

[0282] (合成例18) 4'-メチルチオ-2,3,5,6-テトラフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリルの合成

[化186]



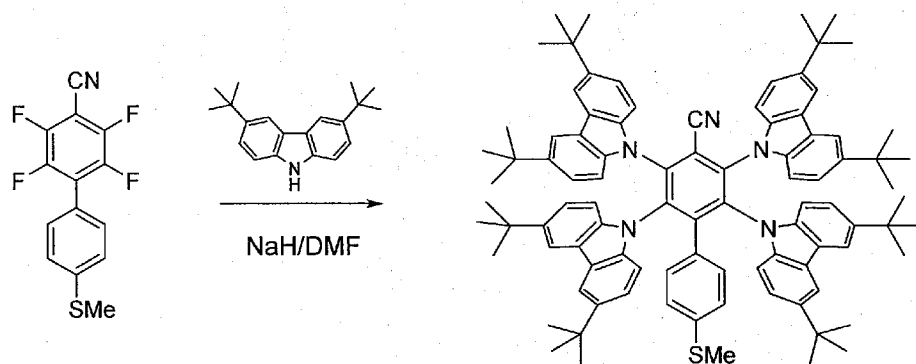
[0283] 50 ml ナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.80g, 4.57mmol)、4-メチルチオブROMベンゼン (0.97g, 4.80mmol)、2-エチルヘキサノ酸 (66.0mg, 0.46mmol)、炭酸カリウム (0.95g, 6.86mmol)、キシレン10mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液0.72ml, 0.41mmol)、酢酸パラジウム (31.0mg, 0.14mmol) を加え、140℃で17.5時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=2/1) で分離精製を行い、目的物の結晶を0.68 g 得た。(収率50.0%)

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.37(d, 2H)、7.34(d, 2H)、2.53(s, 3H)

[0284] (実施例18) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4'-メチルチオ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PBN-

SMe)

[化187]



[0285] 100 mL のナスフラスコに4'-メチルチオ-2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (0.50g, 1.68mmol)、3,6-ジ-tert-ブチルーカルバゾール (2.12g, 7.56mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.34g, 8.40mmol)を少しずつ加えた後、室温で4時間攪拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=19/1) にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物2.08g (収率92.9%)を得た。

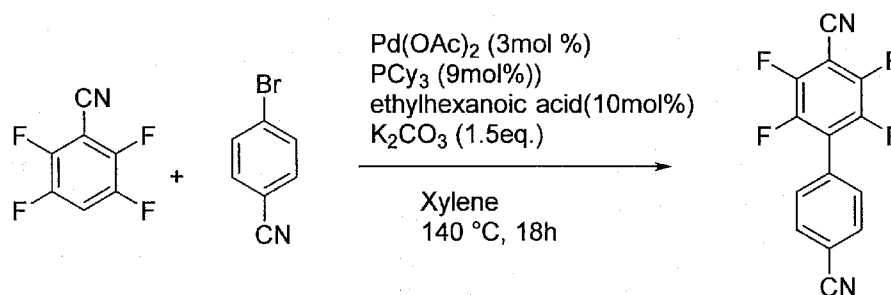
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.56(d, 4H)、7.44(d, 4H)、6.95(dd, 4H)、6.85(d, 4H)、6.83(dd, 6H)、6.64(d, 4H)、6.42(d, 2H)、1.96(s, 3H)、1.36(s, 36H)、1.32(s, 36H)

[0286] [発光評価]

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチルー9H-カルバゾール-9-イル)-4'-メチルチオ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリル (4X-BCz-PBN-SMe)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図11および12に示す。EQE<sub>Max</sub>は29.0%であった。

[0287] (合成例19) 2,3,5,6-テトラフロロ-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボニトリルの合成

[化188]

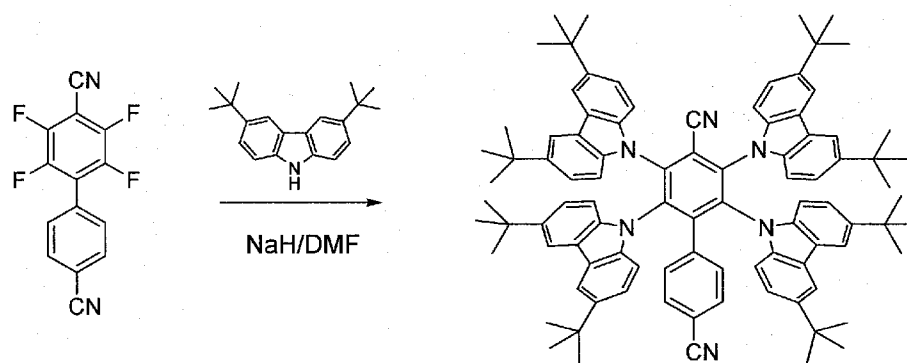


[0288] 50ml ナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.80g, 4.57mmol)、4-シアノブロムベンゼン (0.87g, 4.80mmol)、2-エチルヘキサン酸 (66.0mg, 0.46mmol)、炭酸カリウム (0.95g, 6.86mmol)、キシレン15mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液0.72ml, 0.41mmol)、酢酸パラジウム (31.0mg, 0.14mmol)を加え、140℃で18時間撹拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=1/1) で分離精製を行い、目的物の結晶を0.79g得た。(収率62.7%)

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.83(d, 2H)、7.58(d, 2H)

[0289] (実施例19) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボニトリル (4X-BGz-PBN-CN)

[化189]



[0290] 50mLのナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-

ジカルボニトリル (0.25g, 0.91mmol)、3,6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (1.27g, 4.55mmol)、脱水DMF10mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.18g, 4.53mmol)を少しずつ加えた後、室温で2時間さらに80℃で5時間撹拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=1/1) にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物1.12g (収率94.1%)を得た。

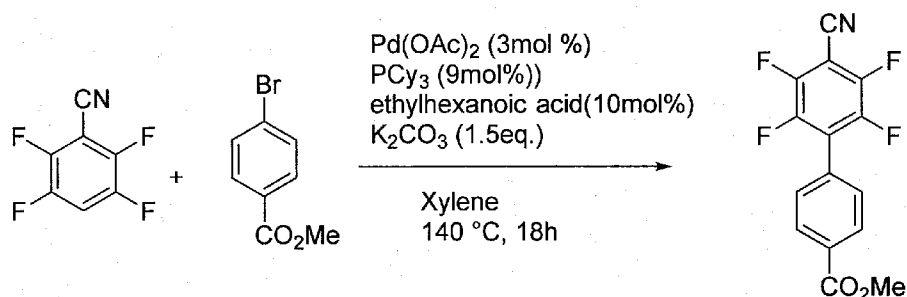
<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.57(d, 4H)、7.46(d, 4H)、7.03 (d, 2H)、6.96(dd, 4H)、6.87(d, 4H)、6.84(dd, 6H)、6.59(d, 4H)、1.35(s, 36H)、1.31(s, 36H)

#### [0291] [発光評価]

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボニトリル (4X-BCz-PBN-CN)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図11および12に示す。EQE<sub>Max</sub>は31.6%であった。

#### [0292] (合成例20) 4'-シアノ-2',3',5',6'-テトラフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボン酸メチルエステルの合成

##### [化190]



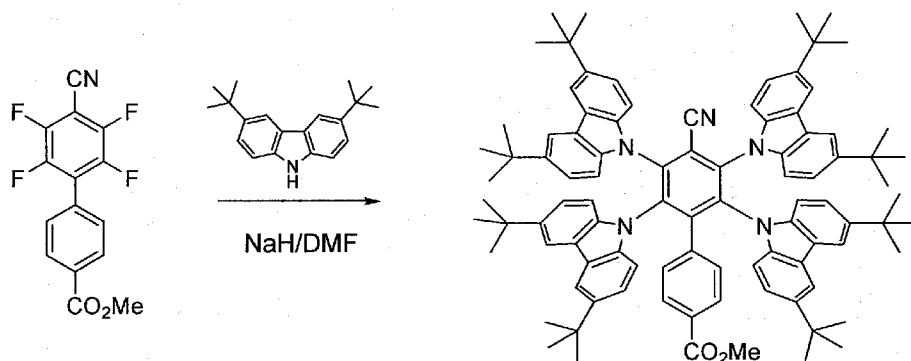
[0293] 100mlナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (1.00g, 5.71mmol)、4-メトキシカルボニルブロムベンゼン (1.29g, 6.00mmol)、2-エチルヘキサン酸 (82.0mg, 0.57mmol)、炭酸カリウム (1.18g, 8.56mmol)、キシレン20mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキ

シルホスフィン（20%トルエン溶液0.90ml, 0.51mmol）、酢酸パラジウム（38.5mg, 0.17mmol）を加え、140℃で18時間撹拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン/ベンゼン=1/1）で分離精製を行い、目的物の結晶を1.29 g 得た。（収率72.9%）

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 8.18(d, 2H)、7.54(d, 2H)、3.96(s, 3H)

[0294]（実施例20） 4'-シアノ-2',3',5',6'-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボン酸メチルエステル (4X-BCz-PBN-CO<sub>2</sub>Me)

[化191]



[0295] 100 mL のナスフラスコに4- (4-メトキシカルボニルフェニル) -2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.50g, 1.78mmol)、3,6-ジ t-ブチル-カルバゾール (2.24 g, 8.01mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.36g, 8.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で3時間さらに80℃で2時間撹拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン/ベンゼン=2/1）にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物1.93 g（収率82.5%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.54(d, 4H)、7.43(d, 4H)、6.93(dd, 4H)、6.86(d, 4H)、6.81(dd, 6H)、6.63(d, 4H)、6.06(d, 2H)、3.23(s, 3H)、1.34(s, 36H)

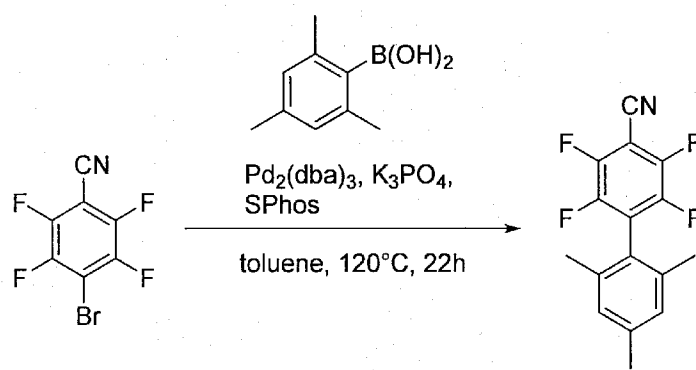
、1.30(s, 36H)

[0296] [発光評価]

ドーパ材料を4'-シアノ-2',3',5',6'-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボン酸メチルエステル (4X-BCz-PBN-CO<sub>2</sub>Me)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図13および14に示す。EQE<sub>Max</sub>は30.4%であった。

[0297] (実施例21) 4X-BCz-PBN-MesBNの合成

[化192]

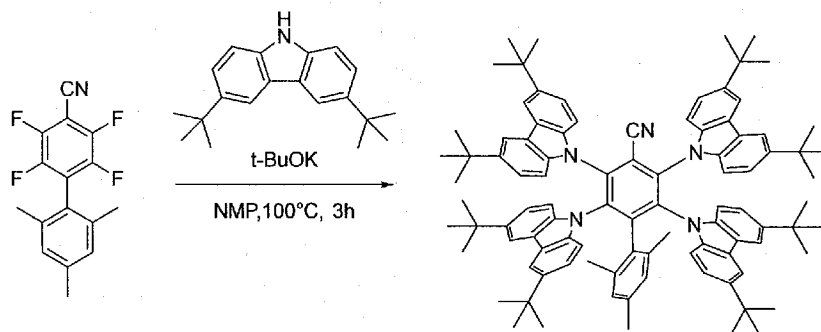


[0298] 200 mLの三口フラスコに2,4,6-トリメチルフェニルボロン酸 (2.62 g, 16.0 mmol)、4-ブromo-2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (2.03 g, 8.0 mmol)、リン酸カリウム (6.80 g, 32.0 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.37 g, 0.40 mmol)、SPhos (0.66 g, 1.61 mmol)、脱水トルエン100 mLを加え、脱気・窒素置換を行った後、120°Cで22時間撹拌した。反応液を室温に戻し、トルエンを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ジクロロメタン) で精製し、無色油状物の前駆体を1.09 g得た (収率46.5%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.01 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.05 (s, 6H)

[0299]

## [化193]



[0300] 窒素置換した200mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール(2.12g, 7.6mmol)を加え、脱水*N*-メチル-2-ピロリドン30mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム(0.82g, 7.3mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体(0.50g, 1.70mmol)を脱水*N*-メチル-2-ピロリドン5mLに溶解して加え、100℃で3時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣に酢酸エチルを加え超音波照射し、析出した固体を濾取して溶媒を留去することで淡黄緑色固体の目的物を2.05g得た(収率90.3%)。

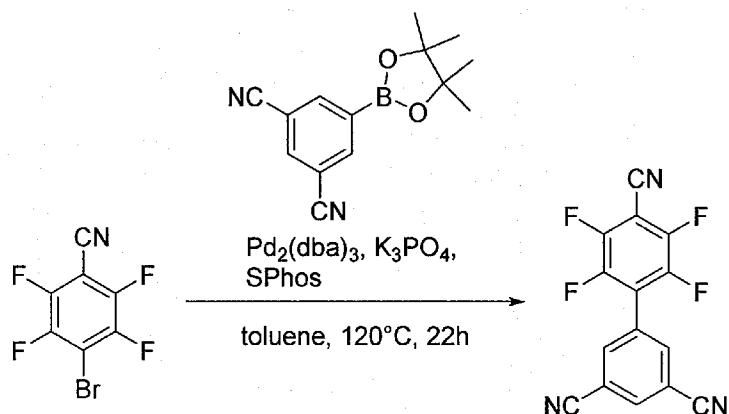
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.52 (d,  $J=1.6\text{ Hz}$ , 4H), 7.38 (s, 4H), 6.89 (dd,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 2.0Hz, 4H), 6.81 (d,  $J=8.8\text{ Hz}$ , 4H), 6.73–6.68 (m, 8H), 6.26 (s, 2H), 2.17 (s, 6H), 1.70 (s, 3H), 1.35 (s, 36H), 1.30 (s, 36H)

## [0301] [発光評価]

ドーパ材料を4X-BCz-PBN-MesBNに換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図13および14に示す。EQE<sub>Max</sub>は29.5%であった。

## [0302] (実施例22) 4X-BCz-PBN-IPNの合成

[化194]

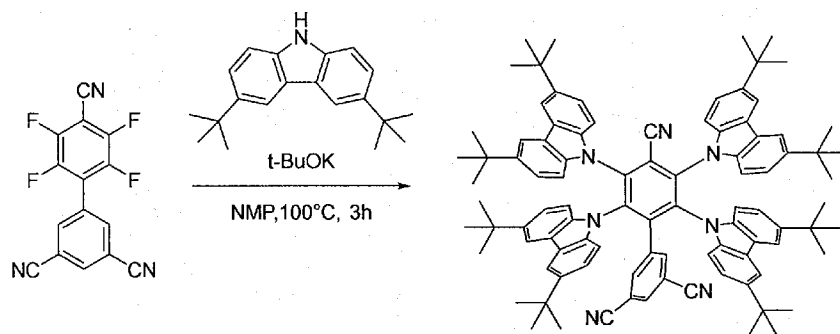


[0303] 200 mLの三口フラスコに3, 5-ジシアノフェニルボロン酸ピナコールエステル (0.51 g, 2.0 mmol)、4-ブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.62 g, 2.4 mmol)、リン酸カリウム (1.69 g, 8.0 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (90.2 mg, 0.10 mmol)、SPhos (162.8 mg, 0.40 mmol)、脱水トルエン25 mLを加え、脱気・窒素置換を行った後、 $120^\circ\text{C}$ で22時間攪拌した。反応液を室温に戻し、トルエンを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル) で精製し、前駆体を微黄白色固体として0.18 g得た (収率30.4%)

。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 8.12 (t,  $J=1.2$  Hz, 1H), 8.00 (d,  $J=1.2$  Hz, 2H)

[0304] [化195]



[0305] 窒素置換した200 mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール(1.84 g, 6.6 mmol)を加え、脱水N-メチル-2-ピロリドン27 mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム(0.71 g, 6.3 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体(0.45 g, 1.49 mmol)を脱水N-メチル-2-ピロリドン5 mLに溶解して加え、100℃で3時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(*n*-ヘキサン/ベンゼン)で精製し、粗精製物を得た。粗精製物に*n*-ヘキサンを加え超音波照射し、析出した固体を濾取して溶媒を留去することで黄色固体の目的物を1.24 g得た(収率62.0%)。

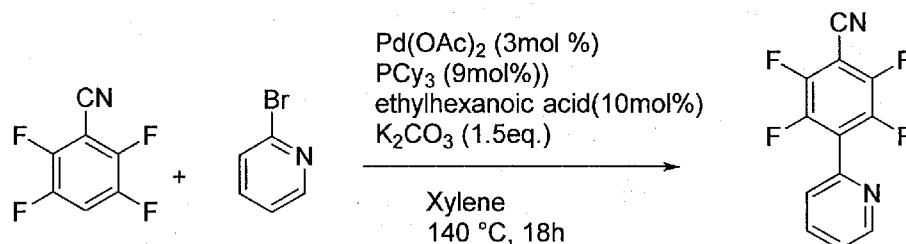
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.64 (d,  $J=1.6$  Hz, 4H), 7.50 (d,  $J=1.6$  Hz, 4H), 7.12 (d,  $J=1.2$  Hz, 2H), 7.07 (dd,  $J=8.8$  Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.02–6.96 (m, 9H), 6.67 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 1.36 (s, 36H), 1.32 (s, 36H)

[0306] [発光評価]

ドーパ材料を4X-BCz-PBN-IPNに換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図13および14に示す。EQE<sub>Max</sub>は31.0%であった。

[0307] (合成例23) 2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリジン-2-イル)ベンゾニトリルの合成

[化196]

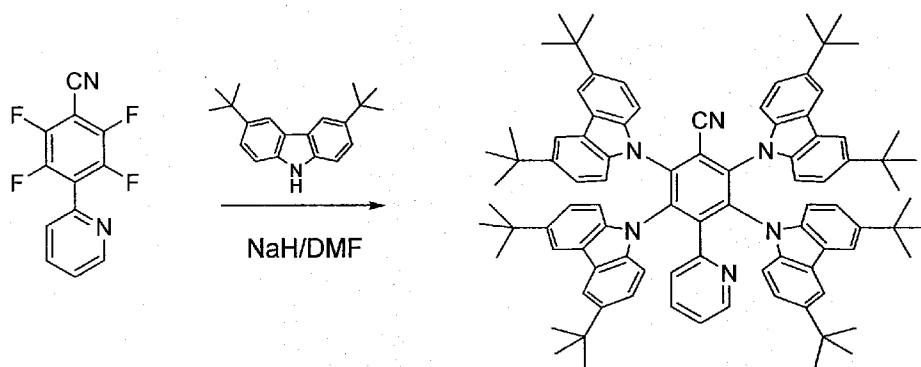


[0308] 50 mL ナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.50g, 2.86mmol)、2-ブロムピリジン (0.47g, 3.0mmol)、2-エチルヘキサン酸 (41.0 mg, 0.29mmol)、炭酸カリウム (0.59g, 4.29mmol)、キシレン10mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液0.45ml, 0.25mmol)、酢酸パラジウム (19.2mg, 0.09mmol) を加え、140℃で18時間撹拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=7/3) で分離精製を行い、目的物の結晶を0.56 g 得た。(収率77.8%)

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 8.80(d, 1H)、7.88(m, 1H)、7.51(d, 1H)、7.45(m, 1H)

[0309] (実施例23) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-2-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-2-Py)

[化197]



[0310] 100 mL のナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリジン-2-イル)ベンゾニトリル (0.50g, 1.98mmol)、3,6-ジ-tert-ブチル-カルバゾール (2.49 g, 8.91mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.40g, 9.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で5時間撹拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=2/1) にて分離精製を行った。得られた

結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物2.26 g (収率89.0%)を得た。

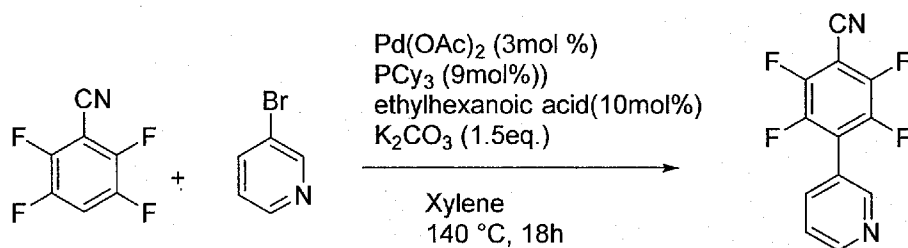
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.84(d, 1H)、7.56(d, 4H)、7.42(d, 4H)、6.98–6.95(m, 5H)、6.92(d, 4H)、6.86–6.83(m, 5H)、6.77(d, 4H)、6.43(dd, 1H)、1.36(s, 36H)、1.30(s, 36H)

[0311] 〔発光評価〕

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-2-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-2-Py)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図15および16に示す。EQE<sub>Max</sub>は24.4%であった。

[0312] (合成例24) 2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリジン-3-イル)ベンゾニトリルの合成

[化198]

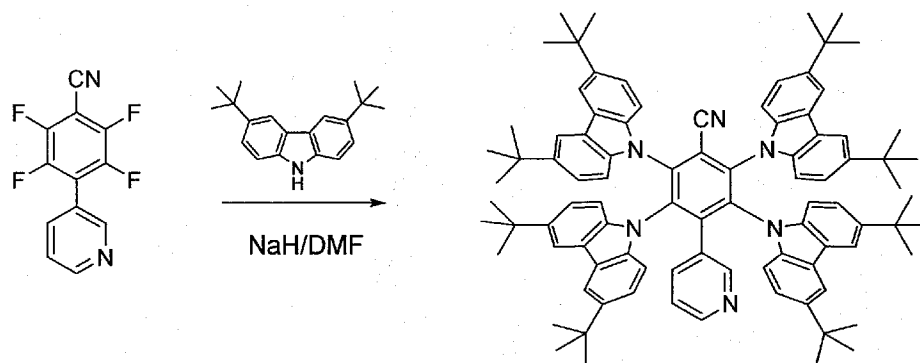


[0313] 100mlナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (1.15g, 6.57mmol)、3-ブロムピリジン (1.09g, 6.90mmol)、2-エチルヘキサン酸 (95mg, 0.66mmol)、炭酸カリウム (1.36g, 9.86mmol)、キシレン20mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液1.04ml, 0.59mmol)、酢酸パラジウム (44.0mg, 0.18mmol)を加え、140℃で18時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=7/3) で分離精製を行い、目的物の結晶を1.16 g得た。(収率69.9%)

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 8.76–8.73(m, 2H)、7.80(d, 1H)、7.50–7.47(t, 1H)

[0314] (実施例 24) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-3-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-3-Py)

[化199]



[0315] 100 mL のナスフラスコに2,3,5,6-テトラフロロ-4-(ピリジン-3-イル)ベンゾニトリル (0.50g, 1.98mmol)、3,6-ジ-tert-ブチル-カルバゾール (2.49 g, 8.91mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.40g, 9.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で4.5時間攪拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=2/3) にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物2.18 g (収率85.8%)を得た。

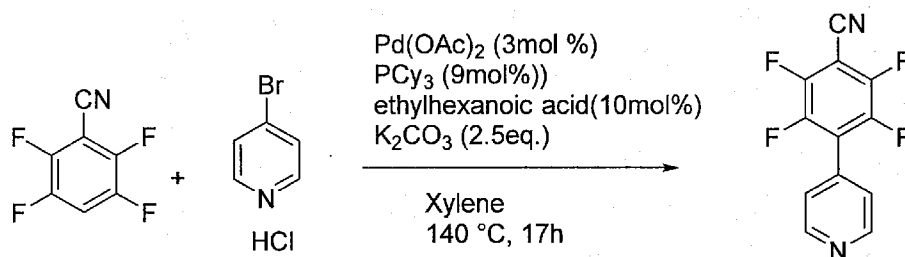
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 8.22(d, 1H)、7.81(d, 1H)、7.57(d, 4H)、7.45(d, 4H)、7.23(d, 1H)、6.96(dd, 4H)、6.89(d, 4H)、6.84(dd, 4H)、6.62(d, 4H)、6.49(dd, 1H)、1.36(s, 36H)、1.31(s, 36H)

[0316] [発光評価]

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-3-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-3-Py)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図15および16に示す。EQE<sub>Max</sub>は33.6%であった。

[0317] (合成例 25) 2,3,5,6-テトラフロロ-4-(ピリジン-4-イル)ベンゾニトリルの合成

## [化200]

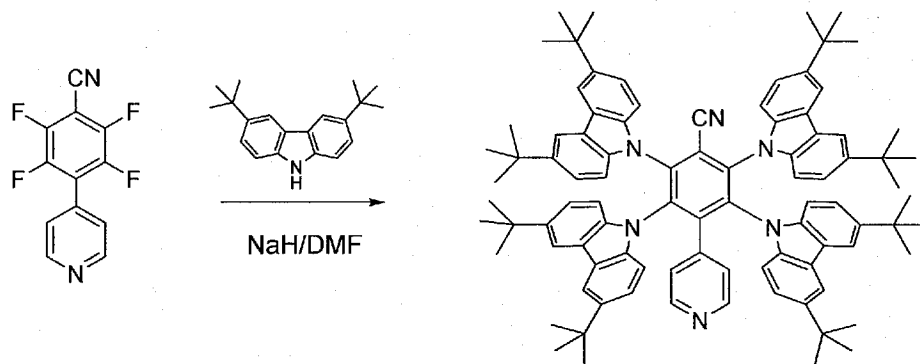


[0318] 50 mL ナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル (0.80g, 4.57mmol)、4-ブロムピリジン塩酸塩 (0.93g, 4.80mmol)、2-エチルヘキサン酸 (66.0mg, 0.46mmol)、炭酸カリウム (1.58g, 11.4mmol)、キシレン15mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液0.72ml, 0.41mmol)、酢酸パラジウム (31.0mg, 0.14mmol)を加え、140℃で17時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン=1/4) で分離精製を行い、目的物の結晶を0.70 g 得た。(収率60.9%)

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 8.81(d, 2H)、7.38(d, 2H)

[0319] (実施例 25) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-4-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-4-Py)

## [化201]



[0320] 100 mL のナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリジン-4-イル)ベンゾニトリル (0.50g, 1.98mmol)、3,6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (2.49 g

, 8.91mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.40g, 9.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で5時間攪拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物2.24g(収率88.2%)を得た。

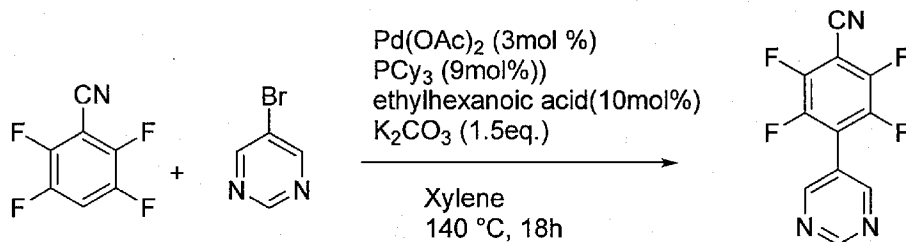
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.82(d, 2H)、7.56(d, 4H)、7.45(d, 4H)、6.95(dd, 4H)、6.87-6.82(m, 10H)、6.62(d, 4H)、1.35(s, 36H)、1.31(s, 36H)

[0321] [発光評価]

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリジン-4-イル)ベンゾニトリル(4X-BCz-PBN-4-Py)に換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図15および16に示す。EQE<sub>Max</sub>は30.9%であった。

[0322] (合成例26) 2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリミジン-5-イル)ベンゾニトリルの合成

[化202]



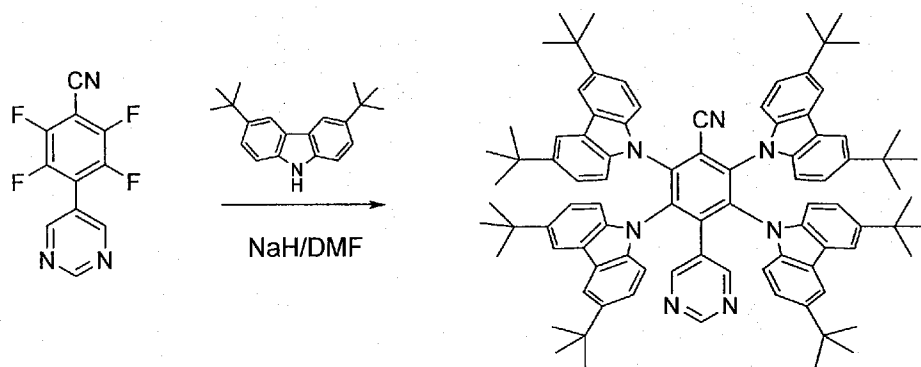
[0323] 100mlナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル(1.00g, 5.71mmol)、5-ブロムピリミジン(0.95g, 6.00mmol)、2-エチルヘキサン酸(82.0mg, 0.57mmol)、炭酸カリウム(1.18g, 8.57mmol)、キシレン20mlを加えた。脱気・アルゴン置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン(20%トルエン溶液0.90ml, 0.50mmol)、酢酸パラジウム(38.52mg, 0.18mmol)を加え、 $140^\circ\text{C}$ で18時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥しロータリ

ーエバポレーターで濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン/酢酸エチル=7/3）で分離精製を行い、目的物の結晶を0.96 g 得た。（収率66.5%）

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9.35(s, 1H)、8.91(s, 2H)

[0324] (実施例 26) 2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-*tert*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリミジン-5-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-5-Pm)

[化203]



[0325] 100 mL のナスフラスコに2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ピリミジン-5-イル)ベンゾニトリル (0.50g, 1.98mmol)、3,6-ジ-*tert*-ブチル-カルバゾール (2.48 g, 8.91mmol)、脱水DMF20mlを加え、氷水バスで冷却した。60%水素化ナトリウム(0.40g, 9.90mmol)を少しずつ加えた後、室温で4時間攪拌した。反応液を氷水に注加し、析出した結晶をろ過した。結晶をエーテルに溶解し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン/ベンゼン=2/3）にて分離精製を行った。得られた結晶を2-プロパノールで洗浄し目的物2.23 g（収率87.8%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 8.39(s, 1H)、8.27(s, 2H)、7.57(d, 4H)、7.47(d, 4H)、6.97(dd, 4H)、6.90(d, 4H)、6.86(dd, 4H)、6.59(d, 4H)、1.36(s, 36H), 1.31(s, 36H)

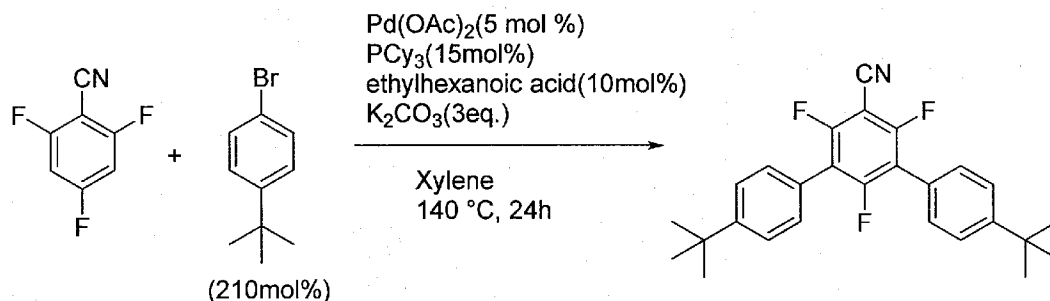
[0326] [発光評価]

ドーパ材料を2,3,5,6-テトラキス(3,6-ジ-*tert*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-4-(ピリミジン-5-イル)ベンゾニトリル (4X-BCz-PBN-5-Pm)に換えた

以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 15 および 16 に示す。EQE<sub>Max</sub>は30.3%であった。

[0327] (実施例 27) 3Y-BCz-PBN-tBuの合成

[化204]

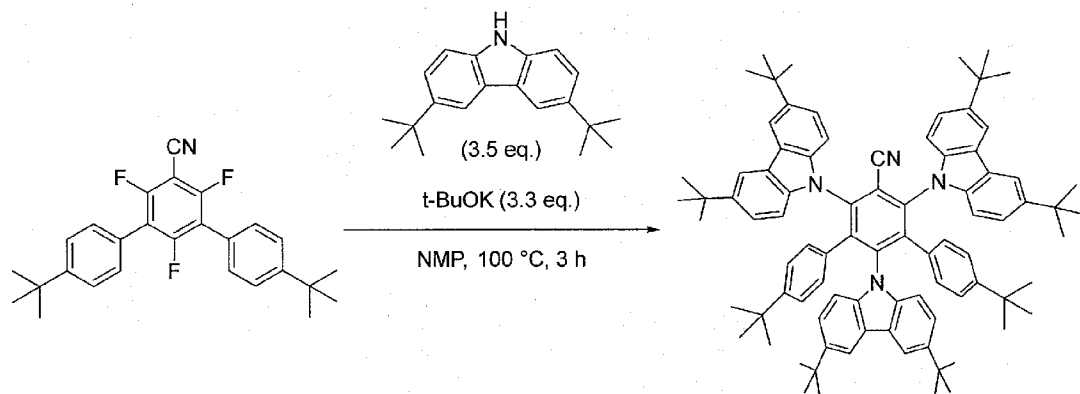


[0328] 100 mL ナスフラスコに2, 4, 6-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、1-ブromo-4-tert-ブチルベンゼン (2.86 g, 13.4 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (93.8 mg, 0.65 mmol)、炭酸カリウム (2.64 g, 19.1 mmol)、脱水キシレン 20 mL を加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20% トルエン溶液 1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (72.6 mg, 0.32 mmol) を加え、140 °C で24時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン) で精製し、淡茶白色固体の前駆体を1.44 g 得た (収率53.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.51 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.37 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 1.37 (s, 18H)

[0329]

[化205]



[0330] 窒素置換した200 mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール (1.16 g, 4.2 mmol) を加え、脱水*N*-メチル-2-ピロリドン24 mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム (0.44 g, 3.9 mmol) を加えて室温で1時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体 (0.50 g, 1.19 mmol) を加え、100 °Cで3時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン/酢酸エチル) で精製し、目的物の粗結晶を0.81 g得た。同様の方法により得られた粗結晶3.28 gに酢酸エチルを加え、超音波照射して析出した結晶を濾取し、溶媒を留去して淡黄緑色固体の目的物を2.25 g得た (収率57.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.94 (d,  $J=1.2$  Hz, 4H), 7.71 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.38 (dd,  $J=8.8$  Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.21 (dd,  $J=8.8$  Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.10 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H), 6.93 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.43 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 6.33 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H), 1.39 (s, 36H), 1.31 (s, 18H), 0.77 (s, 18H)

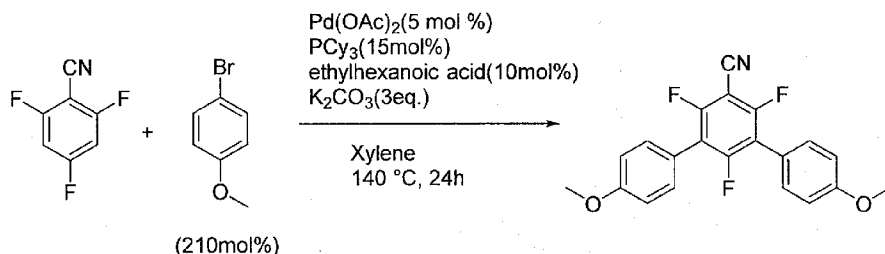
[0331] [発光評価]

ドーパ材料を3Y-BCz-PBN-*t*Buに換えた以外は実施例1と同

じ方法で発光評価を行った。結果を図17および18に示す。EQE<sub>Max</sub>は24.6%であった。

[0332] (実施例28) 3Y-BCz-PBN-OMeの合成

[化206]

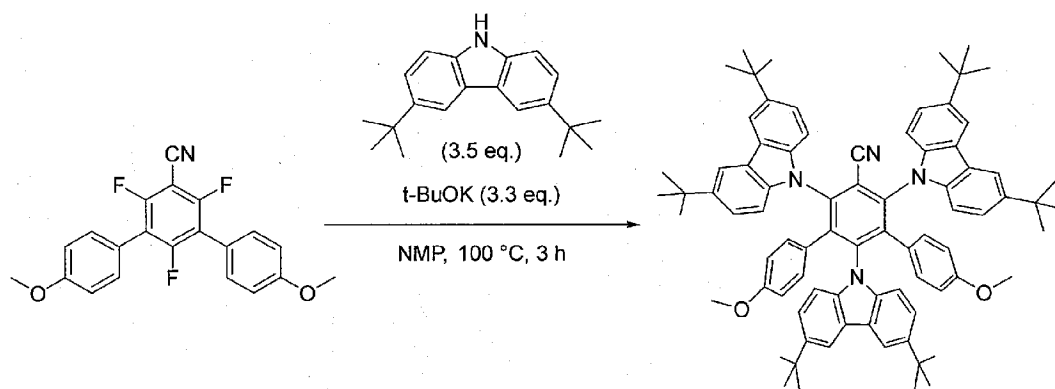


[0333] 100 mLナスフラスコに2, 4, 6-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、4-ブromoアニソール (2.51 g, 13.4 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (92.9 mg, 0.64 mmol)、炭酸カリウム (2.64 g, 19.1 mmol)、脱水キシレン20 mLを加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (72.4 mg, 0.32 mmol)を加え、140℃で24時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン)で精製し、白色固体の前駆体を0.52 g得た (収率22.1%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.37 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.03–7.00 (m, 4H), 3.87 (s, 6H)

[0334]

[化207]



[0335] 窒素置換した200 mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール (1.33 g, 4.8 mmol) を加え、脱水*N*-メチル-2-ピロリドン20 mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム (0.44 g, 3.9 mmol) を加えて室温で1時間撹拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体 (0.51 g, 1.35 mmol) を脱水*N*-メチル-2-ピロリドン7 mLに溶解して加え、100 °Cで3時間撹拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン/ベンゼン) で精製し、目的物の粗精製物を1.63 g得た。同様の方法により得られた粗精製物3.33 gに*n*-ヘキサン/酢酸エチルを加え、超音波照射して析出した結晶を濾取し、溶媒を留去して淡々黄白色固体として目的物を2.37 g得た (収率74.1%)。

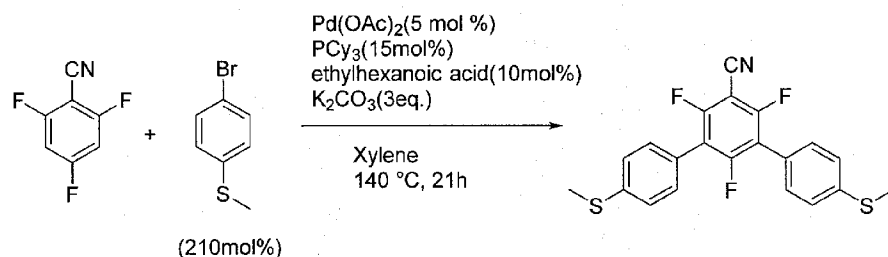
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.96 (d,  $J=2.0$  Hz, 4H), 7.76 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.41 (dd,  $J=8.8$  Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.27 (dd, 2H), 7.11 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 6.96 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 6.52 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H), 5.92 (d,  $J=9.2$  Hz, 4H), 3.29 (s, 6H), 1.40 (s, 36H), 1.33 (s, 18H)

[0336] [発光評価]

ドーパ材料を 3Y-BCz-PBN-OMe に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 17 および 18 に示す。EQE<sub>Max</sub>は 21.5% であった。

[0337] (実施例 29) 3Y-BCz-PBN-SMe の合成

[化208]



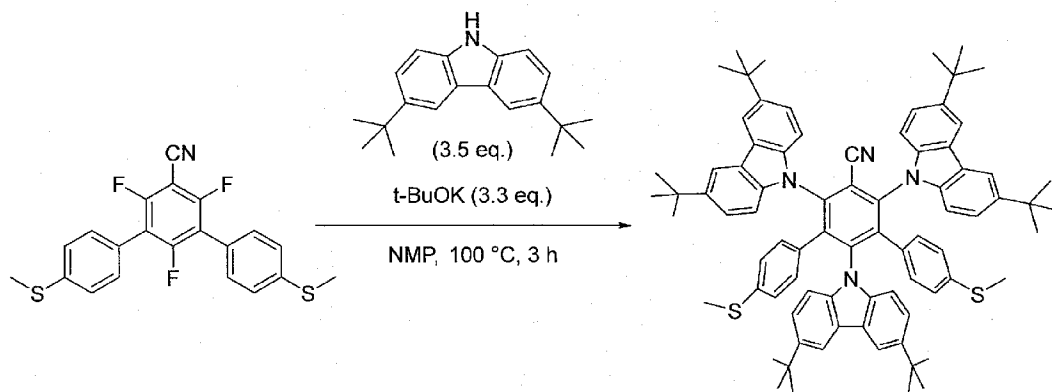
[0338] 100 mL ナスフラスコに 2, 4, 6-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、4-ブロモチオアニソール (2.71 g, 13.3 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (94.3 mg, 0.65 mmol)、炭酸カリウム (2.66 g, 19.2 mmol)、脱水キシレン 20 mL を加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20% トルエン溶液 1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (75.6 mg, 0.34 mmol) を加え、140 °C で 21 時間攪拌した。

反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル) で精製した後、n-ヘキサン/酢酸エチルで洗浄して白色固体の前駆体を 1.43 g 得た (収率 56.0%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.35 (s, 8H), 2.53 (s, 6H)

[0339]

[化209]



[0340] 窒素置換した200 mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール (1.95 g, 7.0 mmol) を加え、脱水*N*-メチル-2-ピロリドン32 mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム (0.76 g, 6.8 mmol) を加えて室温で1時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体 (0.80 g, 2.00 mmol) を加え、100 °Cで3時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン/ベンゼン) で精製し、目的物の粗精製物を2.25 g得た。粗精製物に*n*-ヘキサンを加え、超音波照射して析出した結晶を濾取し、溶媒を留去して微黄白色固体の目的物を1.52 g得た (収率64.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.96 (d,  $J=2.0$  Hz, 4H), 7.77 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.41 (dd,  $J=8.4$  Hz, 2.0 Hz, 4H), 7.26 (dd,  $J=8.4$  Hz, 2.0 Hz, 2H), 6.93 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 6.50 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 6.28 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 1.99 (s, 6H), 1.40 (s, 36H), 1.34 (s, 18H)

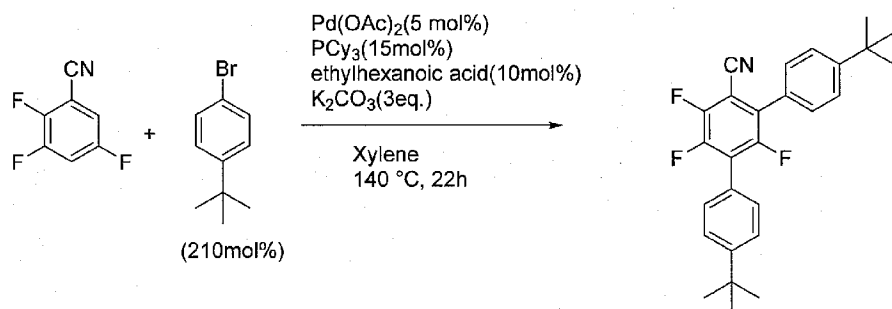
[0341] [発光評価]

ドーパ材料を3Y-BCz-PBN-SMeに換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図17および18に示す。EQE<sub>Max</sub>は2

0.9%であった。

[0342] (実施例30) 3F-BCz-PBN-tBuの合成

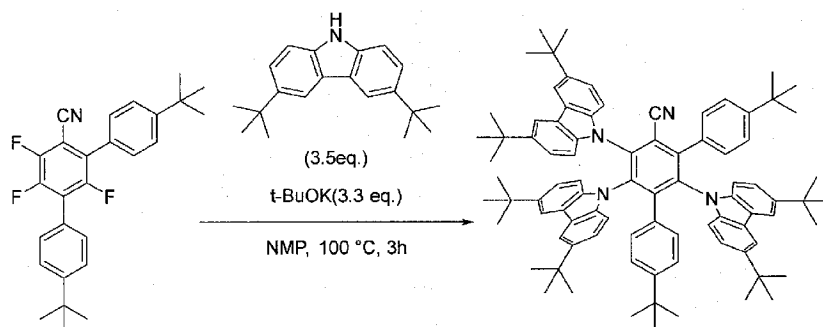
[化210]



[0343] 100 mLナスフラスコに2,3,5-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン (2.85 g, 13.4 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (94.7 mg, 0.66 mmol)、炭酸カリウム (2.64 g, 19.1 mmol)、脱水キシレン20 mLを加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20%トルエン溶液1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (72.4 mg, 0.32 mmol)を加え、140℃で22時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン) で精製し白色固体の前駆体を2.54 g得た (収率94.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.53 (d,  $J=10.4$  Hz, 4H), 7.45–7.43 (m, 4H), 1.37 (s, 18H)

[0344] [化211]



[0345] 窒素置換した200 mLの三口フラスコに3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール(1.16 g, 4.2 mmol)を加え、脱水*N*-メチル-2-ピロリドン24 mLに溶解し、*t*-ブトキシカリウム(0.44 g, 3.9 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体(0.50 g, 1.19 mmol)を加え、100℃で3時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(*n*-ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、粗精製物を0.76 g得た。同様の方法により得られた粗結晶1.44 gを酢酸エチルに溶かして混合、溶媒を留去して淡黄緑白色固体の目的物を1.41 g得た(収率49.5%)。

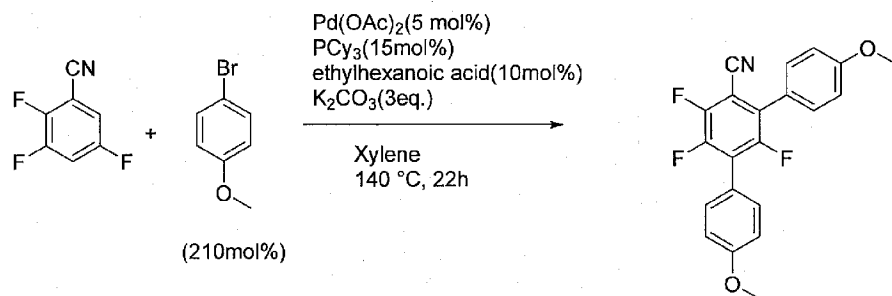
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.80 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 7.26 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.15 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.99 (t,  $J=8.0$  Hz, 4H), 6.91 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H), 6.85 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.76 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 6.59 (dd,  $J=10.4$  Hz, 8.8 Hz, 4H), 6.38 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 1.37 (s, 18H), 1.34 (s, 18H), 1.27 (s, 18H), 1.09 (s, 9H), 0.73 (s, 9H)

[0346] [発光評価]

ドープ材料を3F-BCz-PBN-*t*Buに換えた以外は実施例1と同じ方法で発光評価を行った。結果を図19および20に示す。EQE<sub>Max</sub>は26.5%であった。

[0347] (実施例31) 3F-BCz-PBN-OMeの合成

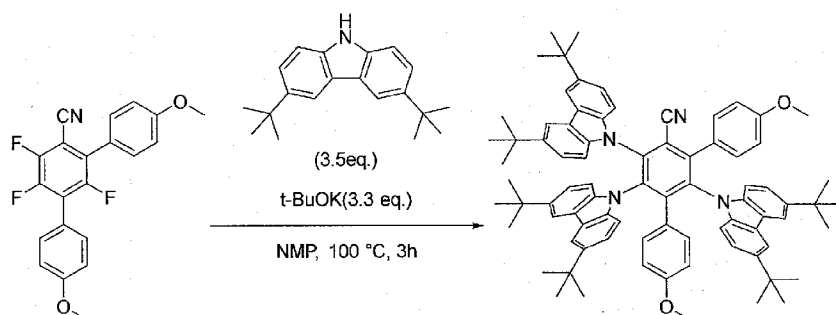
## [化212]



[0348] 100 mL ナスフラスコに 2, 3, 5-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、4-ブromoアニソール (2.50 g, 13.4 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (96.5 mg, 0.67 mmol)、炭酸カリウム (2.64 g, 19.1 mmol)、脱水キシレン 20 mL を加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20% トルエン溶液 1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (72.3 mg, 0.32 mmol) を加え、140 °C で 22 時間攪拌した。反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン) で精製し白色固体の前駆体を 1.51 g 得た (収率 64.2%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.46–7.42 (m, 4H), 7.05–7.02 (m, 4H), 3.87 (s, 6H)

## [0349] [化213]



[0350] 窒素置換した 200 mL の三口フラスコに 3, 6-ジ-*t*-ブチルカルバゾール (1.51 g, 5.4 mmol) を加え、脱水 *N*-メチル-2-ピロリ

ドン 25 mL に溶解し、*t*-ブトキシカリウム (0.58 g, 5.2 mmol) を加えて室温で 1 時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体 (0.57 g, 1.54 mmol) を脱水 *N*-メチル-2-ピロリドン 6 mL に溶解して加え、100℃で 3 時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体を酢酸エチルに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン/ベンゼン) で精製し、粗精製物を 0.80 g 得た。同様の方法により得られた粗精製物 2.07 g に *n*-ヘキサン/酢酸エチルを加え超音波照射して析出した結晶を濾取し、溶媒を留去して微黄白色固体として目的物を 1.82 g 得た (収率 64.7%)。

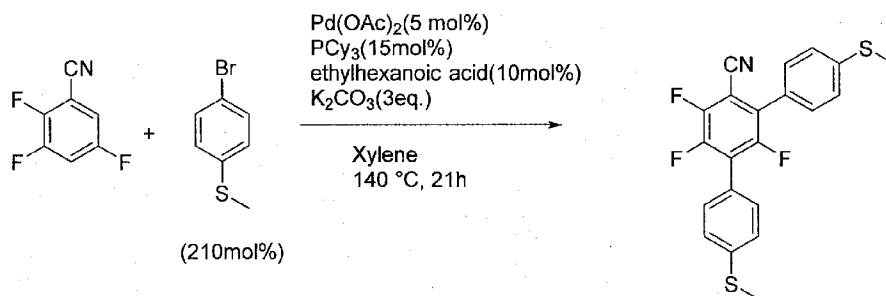
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.85 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.90 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.6 Hz, 2H), 6.81–6.77 (m, 4H), 6.64–6.55 (m, 6H), 5.94 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.62 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 1.39 (s, 18H), 1.34 (s, 18H), 1.28 (s, 18H)

[0351] [発光評価]

ドーパ材料を 3F-BCz-PBN-OMe に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 19 および 20 に示す。EQE<sub>Max</sub> は 25.2% であった。

[0352] (実施例 32) 3F-BCz-PBN-SMe の合成

## [化214]

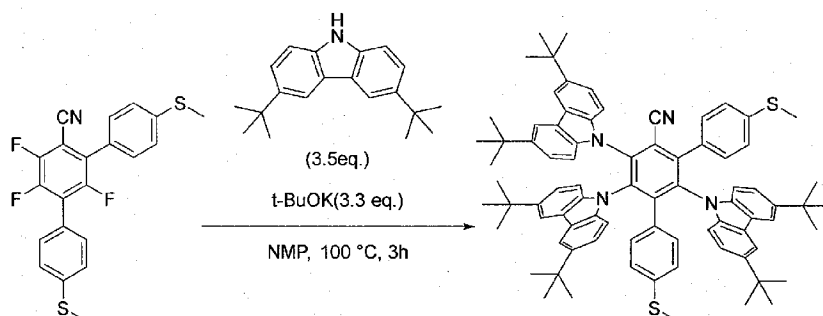


[0353] 100 mL ナスフラスコに 2, 3, 5-トリフルオロベンゾニトリル (1.00 g, 6.4 mmol)、4-ブロモチオアニソール (2.72 g, 13.4 mmol)、2-エチルヘキサン酸 (95.0 mg, 0.66 mmol)、炭酸カリウム (2.65 g, 19.2 mmol)、脱水キシレン 20 mL を加えた。脱気・窒素置換を行った後、トリシクロヘキシルホスフィン (20% トルエン溶液 1.6 mL, 0.95 mmol)、酢酸パラジウム (73.0 mg, 0.33 mmol) を加え、140 °C で 21 時間攪拌した。

反応液を室温に戻し、酢酸エチルを加えセライトを用いて不溶物を濾別した。濾液を水洗後、硫酸マグネシウムを加え乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ベンゼン) で精製した後、n-ヘキサン/酢酸エチルで洗浄して白色固体として前駆体を 2.05 g 得た (収率 80.2%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.42–7.34 (m, 8 H), 2.54 (s, 6 H)

## [0354] [化215]



[0355] 窒素置換した 200 mL の三口フラスコに 3, 6-ジ-tert-ブチルカルバゾ

ール (1.95 g, 7.0 mmol) を加え、脱水 N-メチル-2-ピロリドン 32 mL に溶解し、t-ブトキシカリウム (0.76 g, 6.8 mmol) を加えて室温で 1 時間攪拌した。この混合物を氷水冷し、窒素気流下で前駆体 (0.80 g, 2.00 mmol) を加え、100℃で 3 時間攪拌した。反応液を氷水冷し、冷水を加え析出した固体を濾取した。固体をジクロロメタンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/ジクロロメタン) で精製し、粗精製物を得た。粗精製物に n-ヘキサン/ジエチルエーテルを加え超音波照射して析出した結晶を濾取し、溶媒を留去して淡黄色固体として目的物を 1.85 g 得た (収率 78.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.85 (d,  $J=1.6$  Hz, 2H), 7.53 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.38 (d,  $J=1.2$  Hz, 2H), 7.31 (dd,  $J=8.8$  Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.18 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.99 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 6.92–6.89 (m, 4H), 6.80–6.77 (m, 4H), 6.60 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.57 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.29 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.39 (s, 18H), 1.34 (s, 18H), 1.28 (s, 18H)

[0356] [発光評価]

ドープ材料を 3F-BCz-PBN-SMe に換えた以外は実施例 1 と同じ方法で発光評価を行った。結果を図 19 および 20 に示す。EQE<sub>Max</sub> は 22.0% であった。

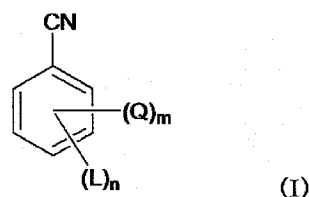
### 産業上の利用可能性

[0357] 発光特性に優れる、2, 3, 4, 5, 6-ペンタ置換ベンゾニトリル化合物、発光材料およびそれを用いた発光素子を提供することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 式(I)で表される化合物。

[化1]



式(I)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、

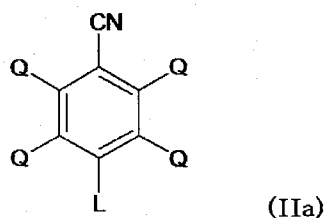
nは、Lの数を表し、1または2であり、

Qは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基、置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基、または置換若しくは無置換の3-フェニル-6-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基であり、且つ

mは、Qの数を表し、5-nである。

[請求項2] 式(IIa)で表される請求項1に記載の化合物。

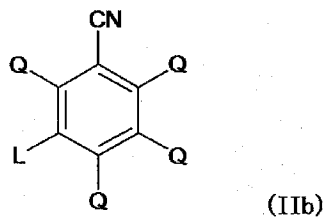
[化2]



式(IIa)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項3] 式(IIb)で表される請求項1に記載の化合物。

[化3]

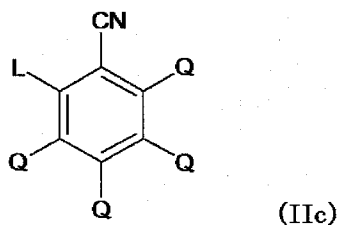


式(IIb)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項4]

式(IIc)で表される請求項1に記載の化合物。

[化4]

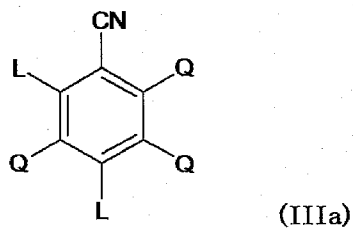


式(IIc)中、Lは、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項5]

式(IIIa)で表される請求項1に記載の化合物。

[化5]

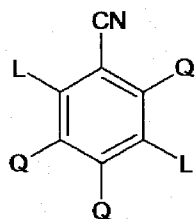


式(IIIa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQ

は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の 3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の 3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項6] 式(IIIb)で表される請求項 1 に記載の化合物。

[化6]

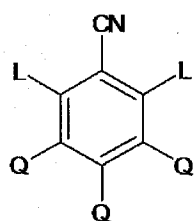


(IIIb)

式(IIIb)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の 3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の 3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項7] 式(IIIc)で表される請求項 1 に記載の化合物。

[化7]

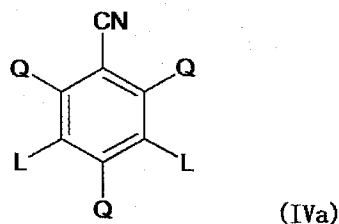


(IIIc)

式(IIIc)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の 3, 6-ジ-*t*-ブチル-9*H*-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の 3, 6-ジフェニル-9*H*-カルバゾール-9-イル基である。

[請求項8] 式(IVa)で表される請求項 1 に記載の化合物。

[化8]



式(IVa)中、Lは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、または置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、且つQは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の3, 6-ジ-*t*-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル基または置換若しくは無置換の3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール-9-イル基である。

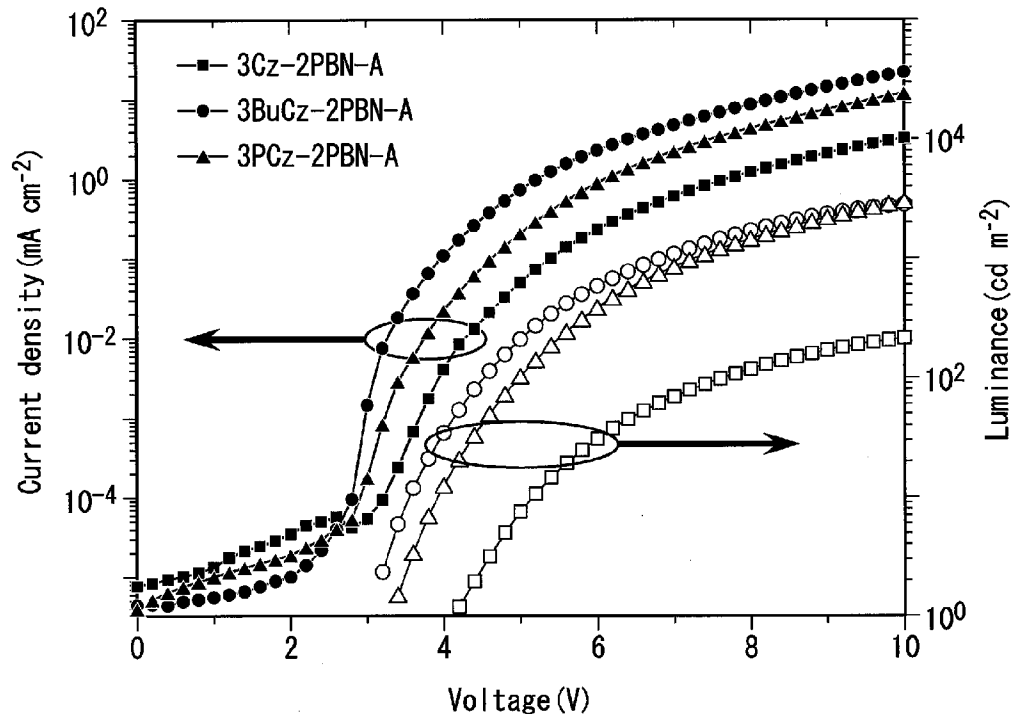
[請求項9] Lが、置換若しくは無置換の含窒素または含酸素の5員環または6員環ヘテロアリールである請求項1～8のいずれかひとつに記載の化合物。

[請求項10] Lが、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のビフェニル基、置換若しくは無置換のナフチル基、置換若しくは無置換のアントリル基、置換若しくは無置換のフェナントリル基、置換若しくは無置換のピリジニル基、置換若しくは無置換のピリミジニル基、置換若しくは無置換のフリル基、置換若しくは無置換のチエニル基、置換若しくは無置換のオキサゾリル基、置換若しくは無置換のチアゾリル基、置換若しくは無置換のイミダゾリル基、置換若しくは無置換のインドリル基、置換若しくは無置換のキノリニル基、置換若しくは無置換のベンゾフラニル基、置換若しくは無置換のベンゾチエニル基、置換若しくは無置換のベンゾオキサゾリル基、置換若しくは無置換のベンゾチアゾリル基、または置換若しくは無置換のベンゾイミダゾリル基である請求項1～8のいずれかひとつに記載の化合物。

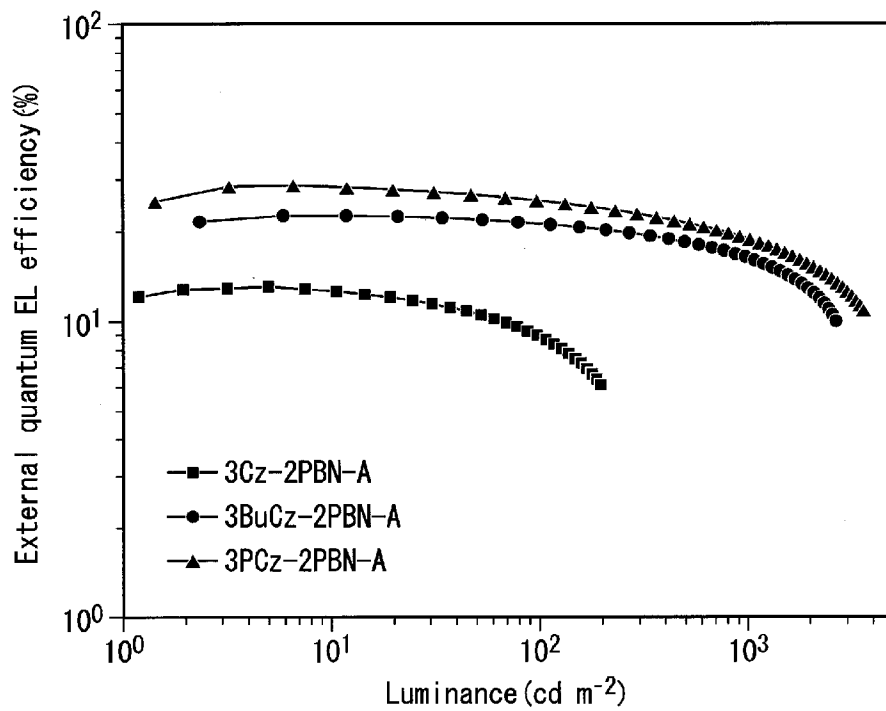
[請求項11] Lが置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のピリジニル基、または置換若しくは無置換のピリミジニル基である、請求項1～8のいずれかひとつに記載の化合物。

- [請求項12]           請求項1～11のいずれかひとつに記載の化合物を含む発光材料。
- [請求項13]           請求項12に記載の発光材料を含有する発光素子。

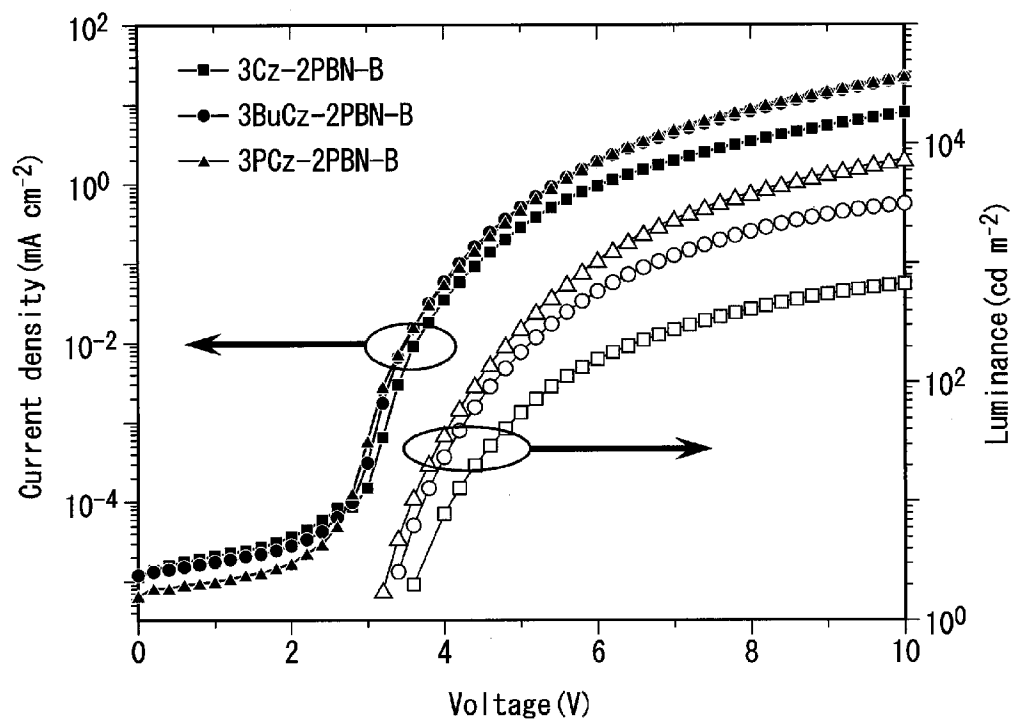
[図1]



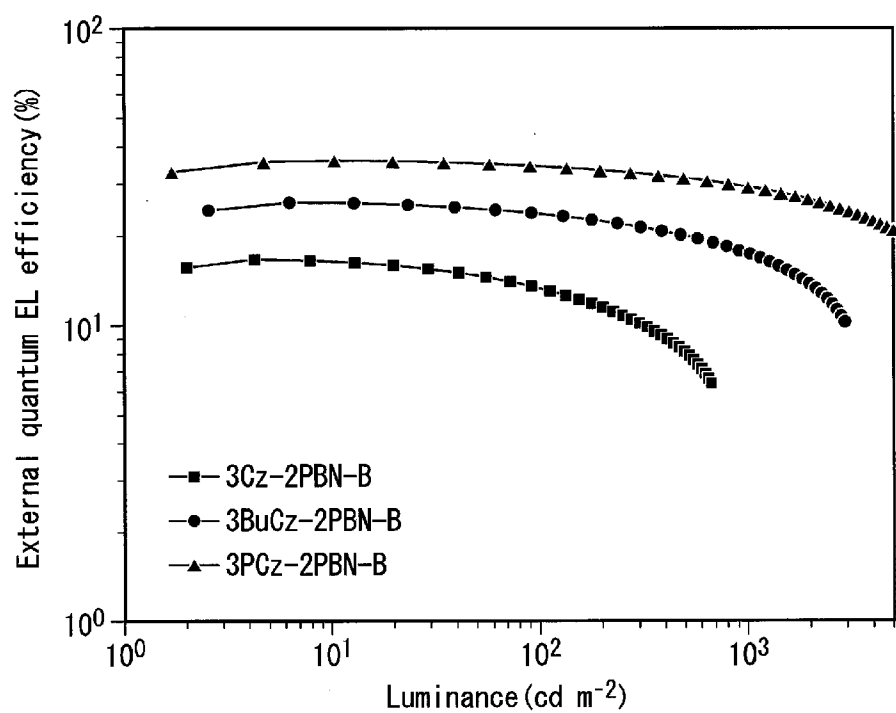
[図2]



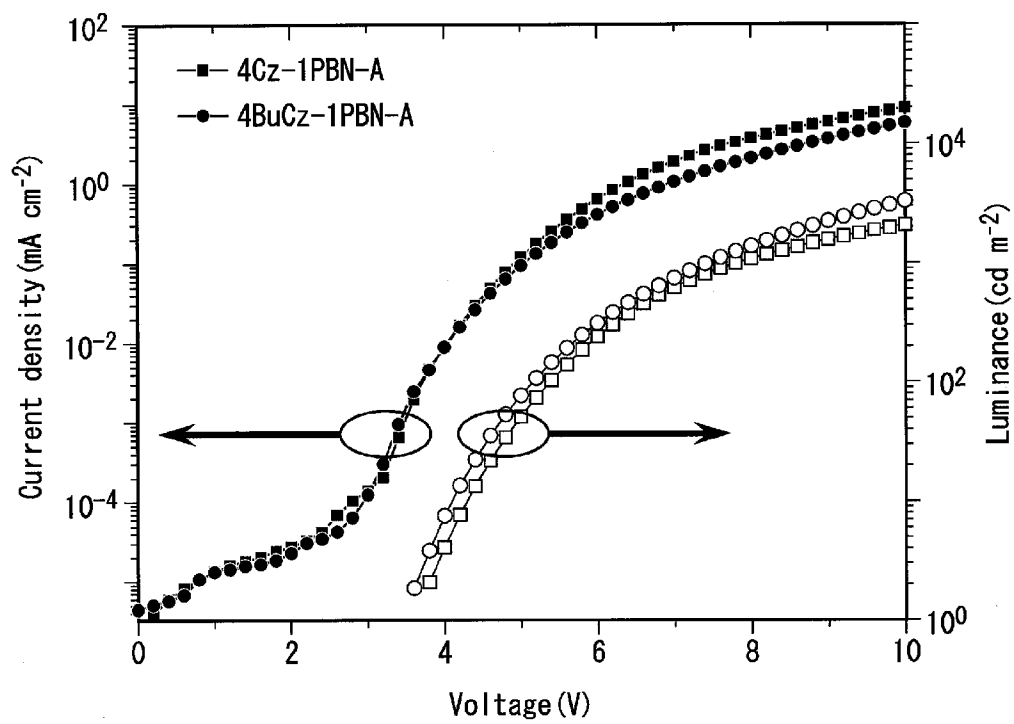
[図3]



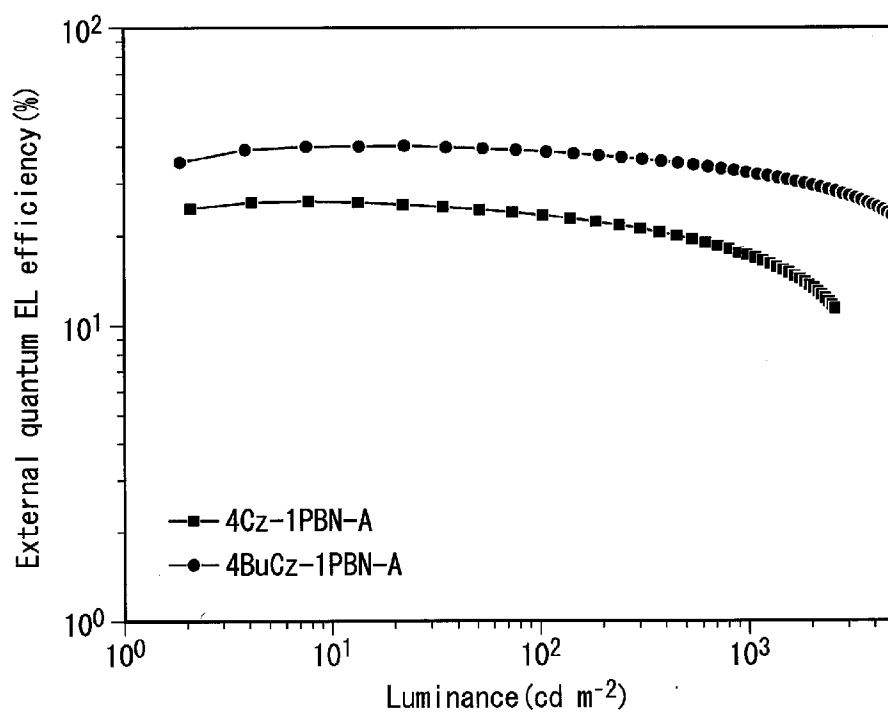
[図4]



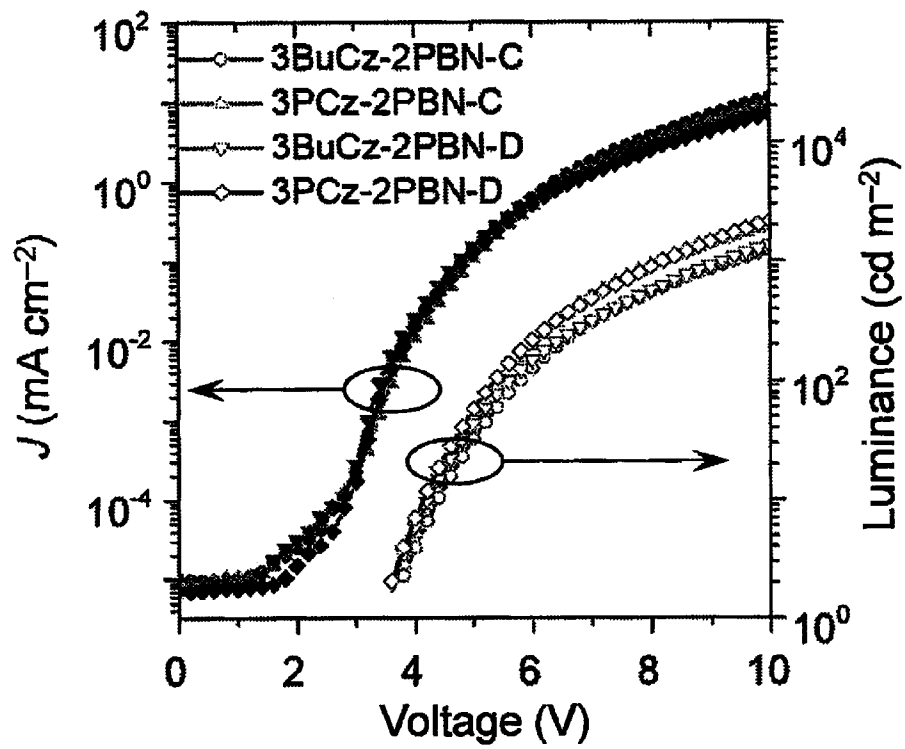
[図5]



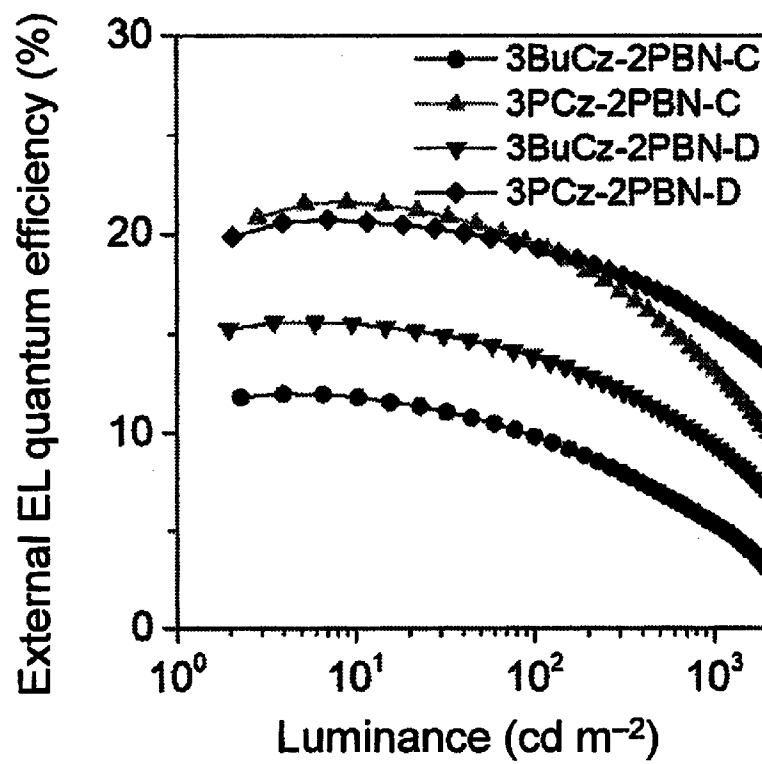
[図6]



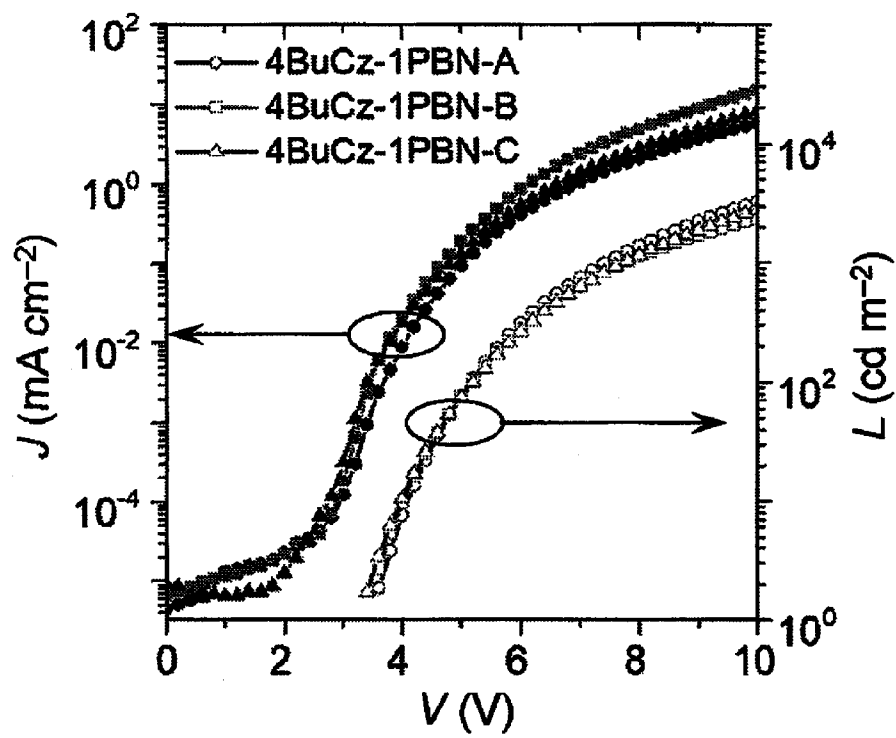
[図7]



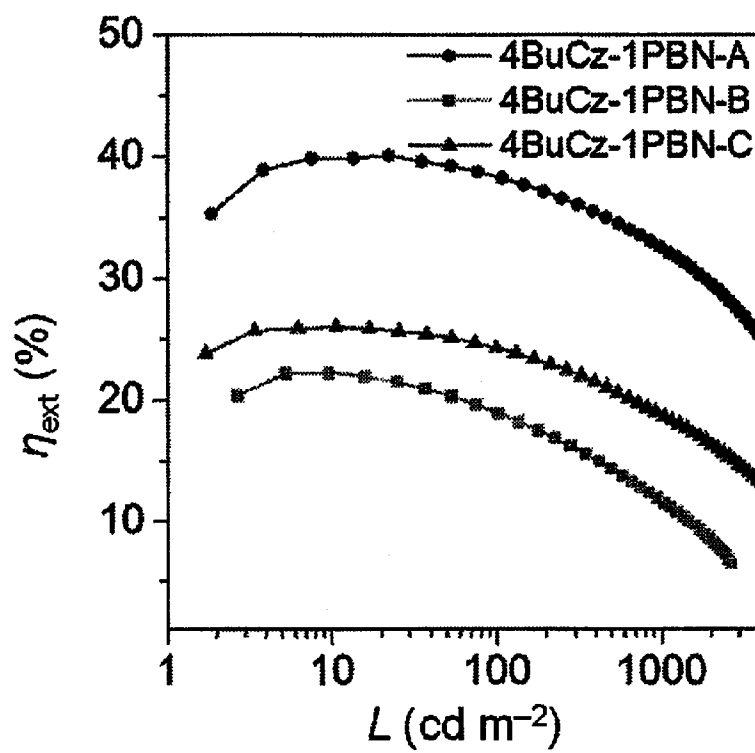
[図8]



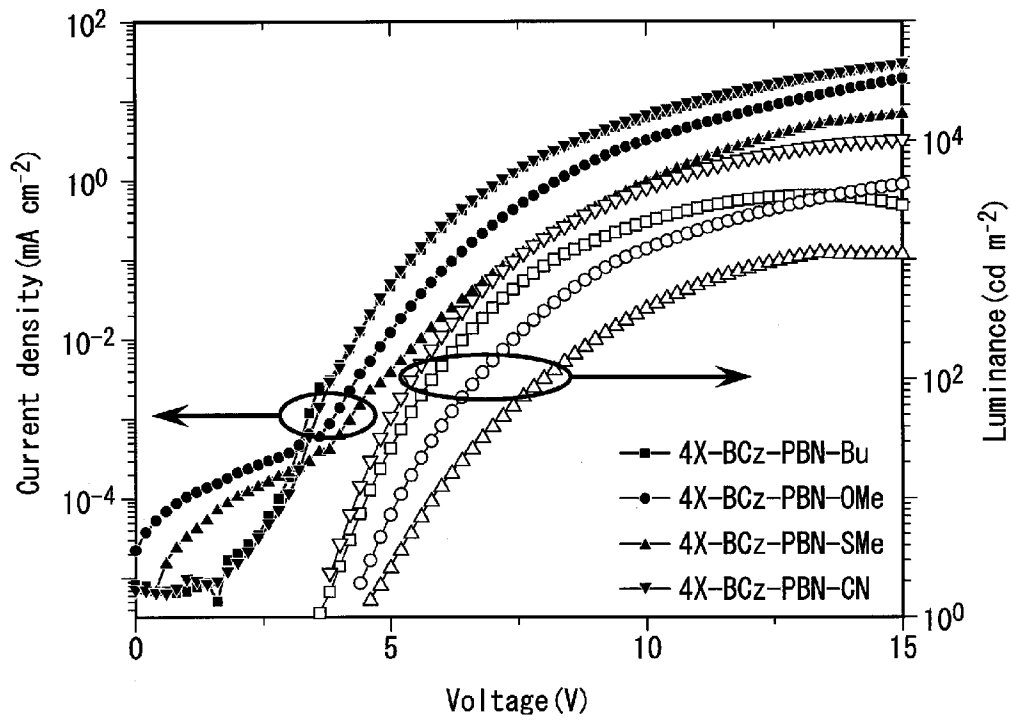
[図9]



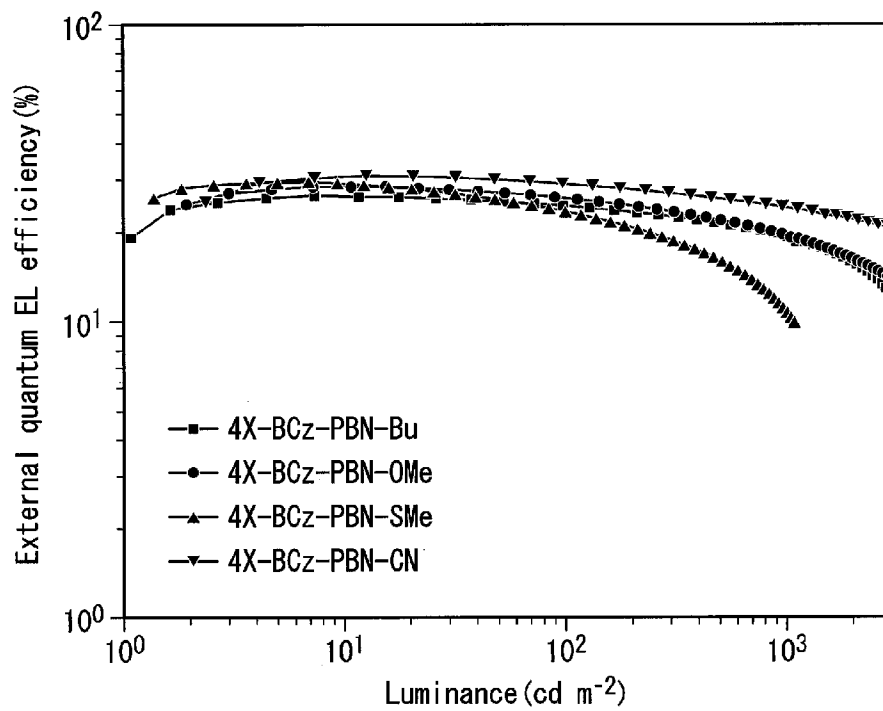
[図10]



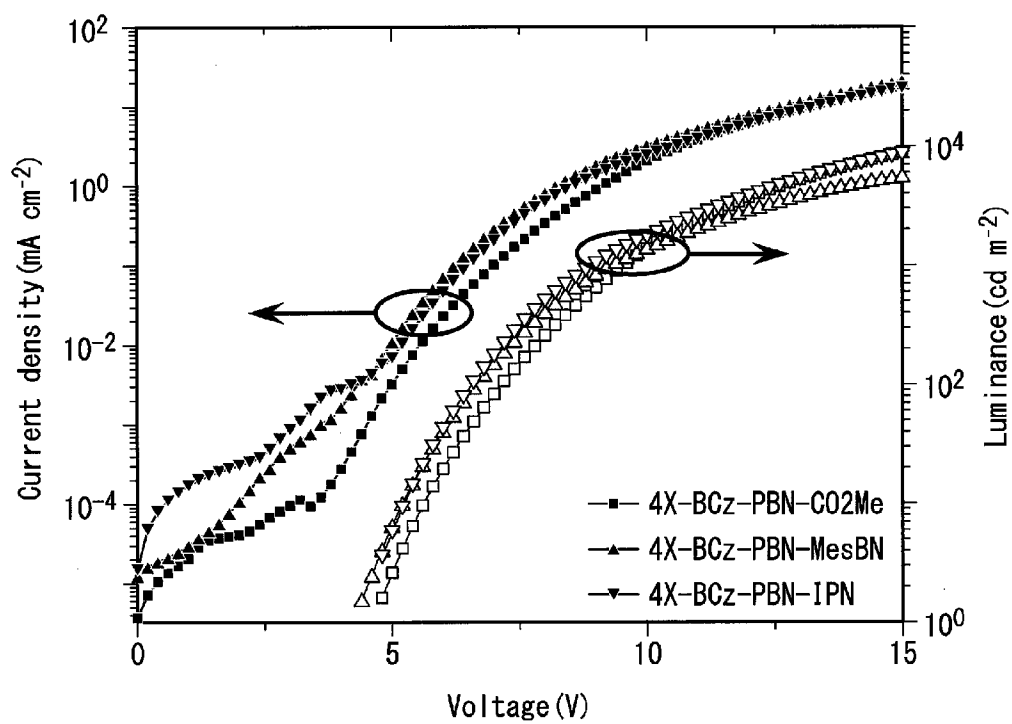
[図11]



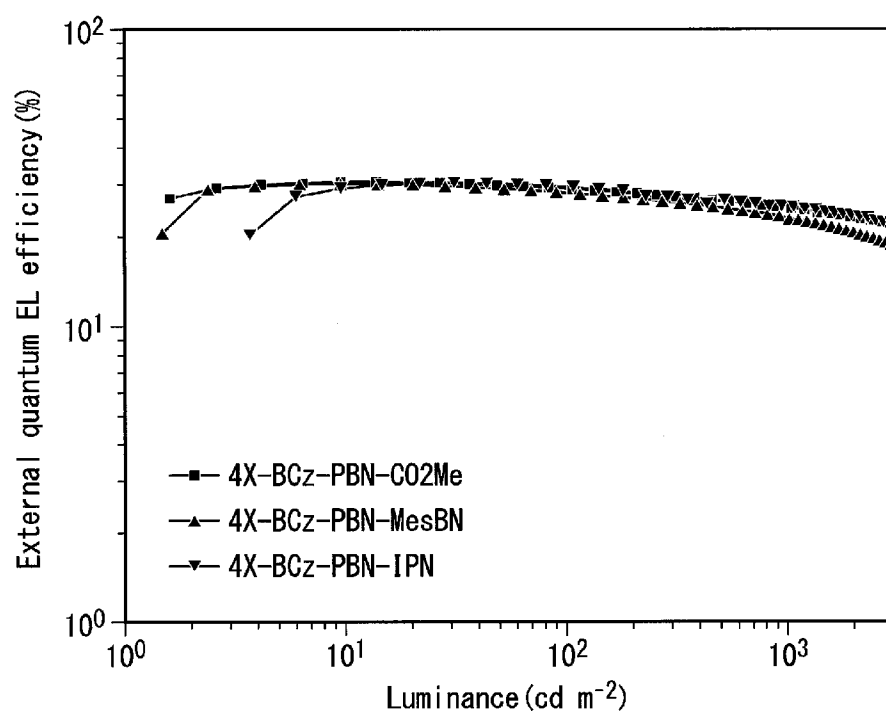
[図12]



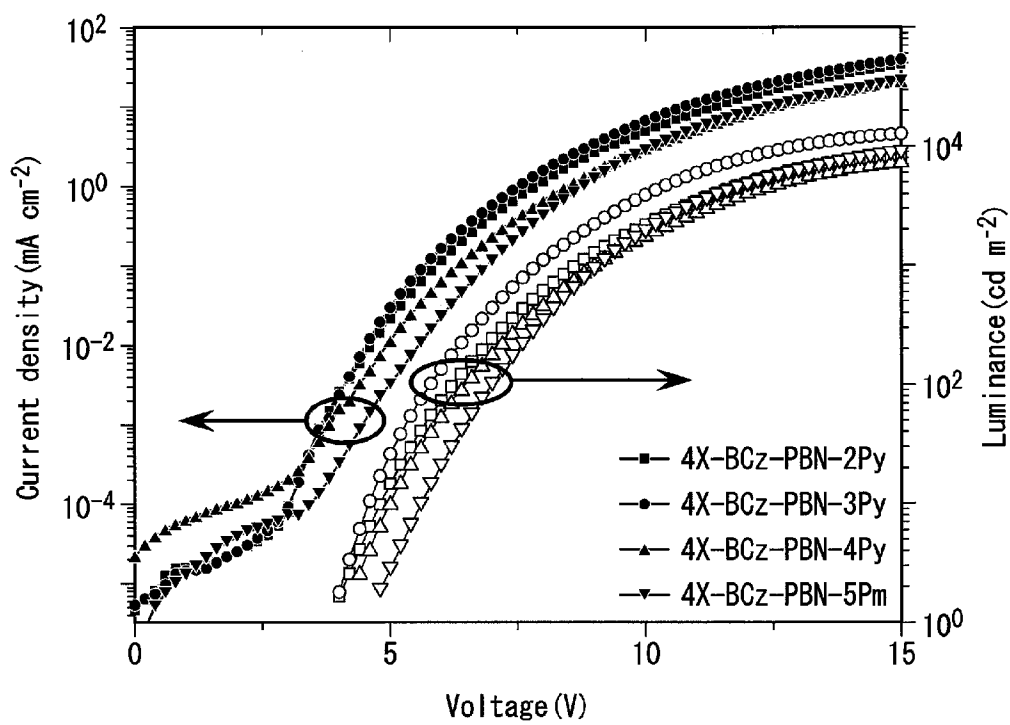
[図13]



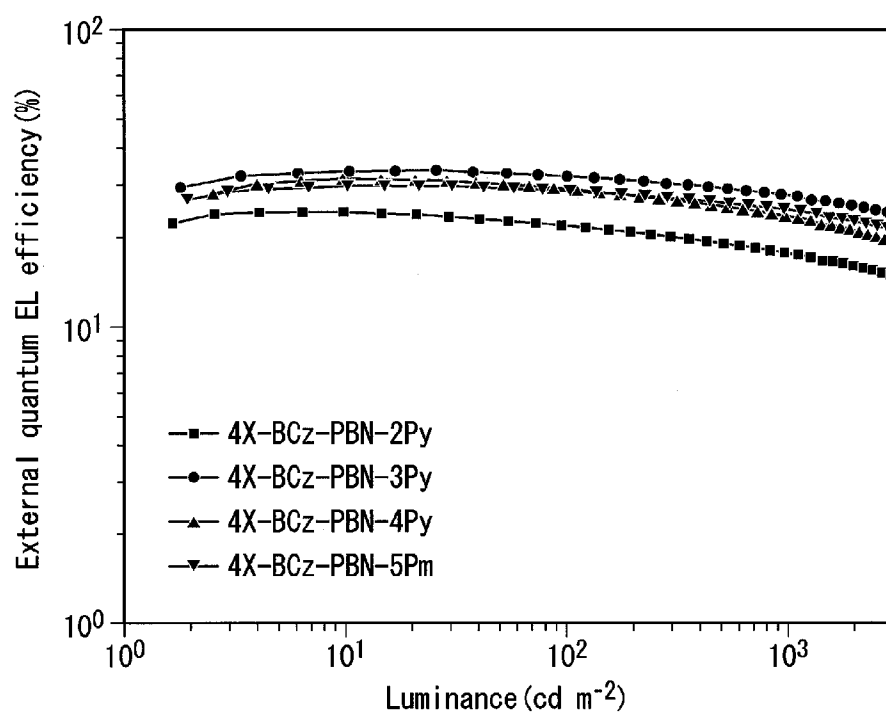
[図14]



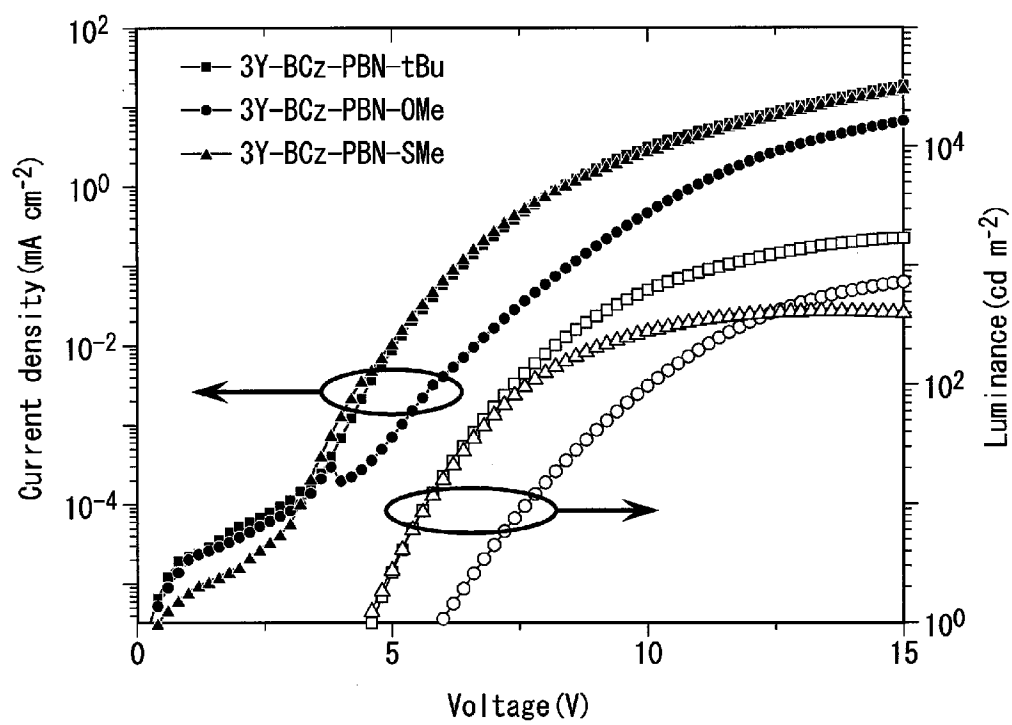
[図15]



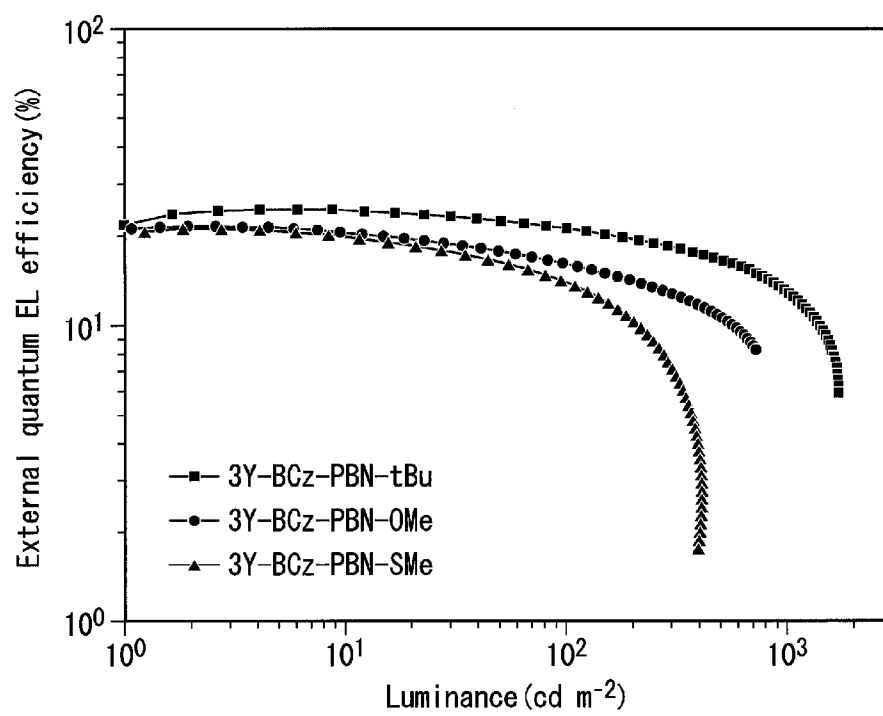
[図16]



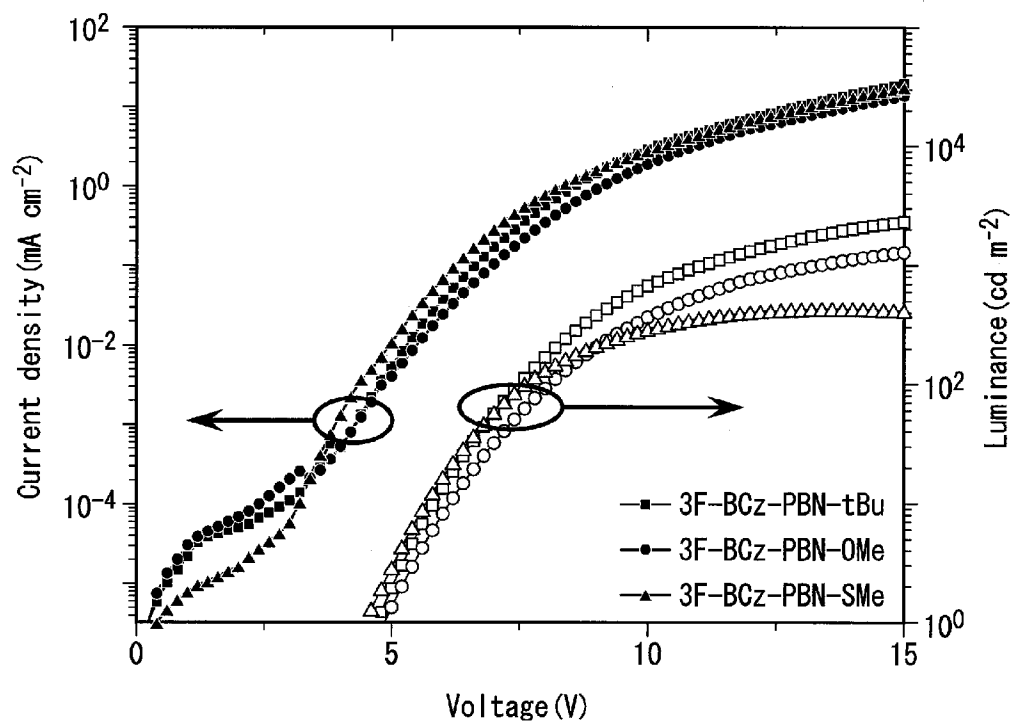
[図17]



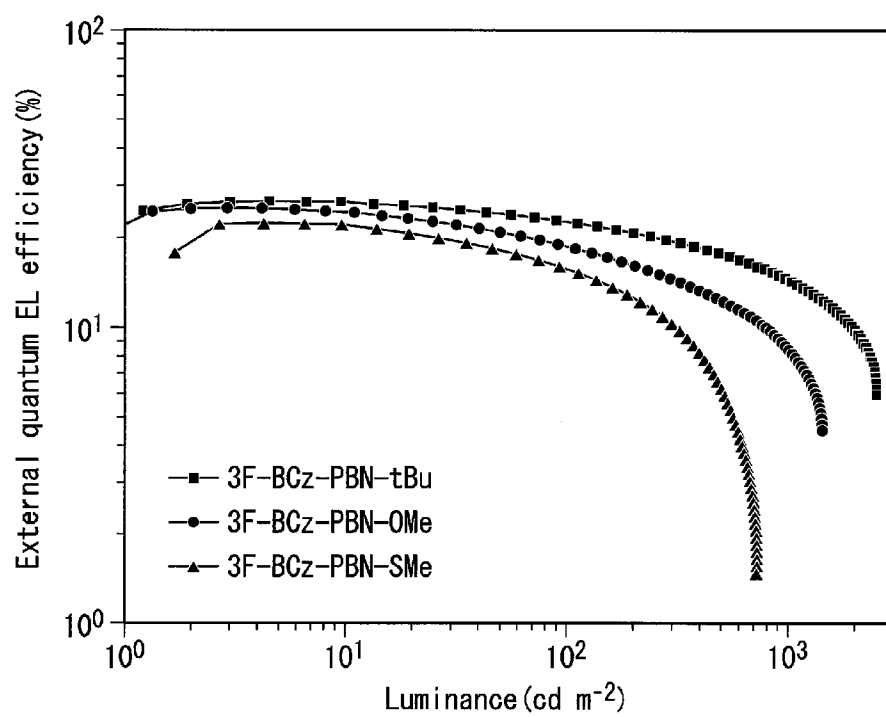
[図18]



[図19]



[図20]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033913

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D209/86(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07D209/86, C07D209/82, C07D401/14, C08D403/14, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2018-519663 A (KUNSHAN GO-VISIONOX OPTO-ELECTRONICS CO., LTD.) 19 July 2018, claims, formulas 1-88, 1-89, compound, examples, tables 6-7, devices 62, 63 & US 2018/0175294 A1, claims, formulas 1-88, 1-89, compound, examples, table 6, devices 62, 63 & WO 2016/202251 A1 & EP 3312897 A1 & CN 106328816 A & TW 201701727 A & KR 10-2018-0015242 A | 1-8, 12-13            |
| X<br>Y    | WO 2018/155642 A1 (KYUSHU UNIVERSITY) 30 August 2018, claims, paragraphs [0056]-[0057], [0084]-[0086], compound no. 20, 23, 130, 141, 144, 149, examples, tables 5-1 to 8, compound having A1-A7, tables 9-11, fig. 1-9 & TW 201835044 A                                                                                                                | 1-13<br>2-4, 12-13    |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
01 November 2019 (01.11.2019)

Date of mailing of the international search report  
19 November 2019 (19.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033913

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2016-526025 A (NITTO DENKO CORP.) 01 September 2016, claims, compounds EM-9, EM-16, EM-18 to EM-23, examples, table 1 & US 2016/0126478 A1, claims, compounds EM-9, EM-16, EM-18 to EM-23, examples, table 1 & WO 2014/183080 A1 & KR 10-2016-0030094 A & CN 106488965 A              | 1, 5-13<br>2-4, 12-13 |
| X         | WO 2016/138077 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 01 September 2016, claims, EM-9, EM-16, EM-18 to EM-19, EM-22 to EM-23, EM-29, EM-40, EM-43, examples, table 1 (Family: none)                                                                                                                | 1, 5-11               |
| A         | JP 2016-539182 A (NITTO DENKO CORP.) 15 December 2016, entire text & US 2016/0301015 A1, entire text & WO 2015/066354 A1 & CN 107302844 A                                                                                                                                                | 1-13                  |
| A         | WO 2018/047948 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 15 March 2018, entire text & US 2019/0194131 A1, entire text & EP 3511321 A1 & KR 10-2019-0065277 A & TW 201815761 A                                                                                                                                | 1-13                  |
| A         | WO 2017/115834 A1 (KYULUX, INC.) 06 July 2017, entire text & US 2019/0013481 A1, entire text & JP 2017-119663 A & CN 108473424 A & TW 201736346 A                                                                                                                                        | 1-13                  |
| A         | WO 2016/152605 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 29 September 2016, entire text & US 2018/0108857 A1, entire text & EP 3275969 A1                                                                                                                                                         | 1-13                  |
| P,X       | WO 2018/237389 A1 (KYULUX INC.) 27 December 2018, claims, compounds 5, 6, page 73, line 5, page 75, lines 22-24, page 76, lines 7-8, 13-14, page 78, lines 13-14, page 80, lines 14-15, page 81, line 1, page 82, lines 24-25, page 86, examples & WO 2018/237393 A1 & WO 2018/237385 A1 | 1-2, 7-13             |
| P,X       | US 2019/0241549 A1 (KYULUX INC.) 08 August 2019, claims, paragraphs [0109]-[0118], Formula (I), compound where C is C4, R1 is t-butyl, and D is one among D1-D40, page 21, compounds 3, 4 from the top (Family: none)                                                                    | 1-2, 5, 12-13         |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D209/86(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D209/86, C07D209/82, C07D401/14, C07D403/14, C09K11/06, H01L51/50

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                    | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2018-519663 A (昆山国顯光電有限公司) 2018.07.19, 特許請求の範囲、式 1-88, 1-89 の化合物、実施例、表 6-7、装置 62, 63 & US 2018/0175294 A1, 請求の範囲、式 1-88, 1-89 の化合物、実施例、表 6、装置 62, 63 & WO 2016/202251 A1 & EP 3312897 A1 & CN 106328816 A & TW 201701727 A & KR 10-2018-0015242 A | 1-8, 12-13     |
| X               | WO 2018/155642 A1 (国立大学法人九州大学) 2018.08.30, 請求の範囲、段落[0056]-[0057], [0084]-[0086]、化合物番号 20, 23, 130,                                                                                                                                                   | 1-13           |
| Y               |                                                                                                                                                                                                                                                      | 2-4, 12-13     |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2019

国際調査報告の発送日

19.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早乙女 智美

4 P

3759

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                               |                       |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                             | 関連する<br>請求項の番号        |
|                       | 141, 144, 149、実施例、表 5-1～表 8、A1～A7 を有する化合物、表 9～11、図 1～9<br>& TW 201835044 A                                                                                                                                                    |                       |
| X<br>Y                | JP 2016-526025 A (日東電工株式会社) 2016.09.01, 特許請求の範囲、化合物 EM-9, EM-16, EM-18～EM-23、実施例、表 1<br>& US 2016/0126478 A1, 特許請求の範囲、化合物 EM-9, EM-16, EM-18～EM-23、実施例、表 1<br>& WO 2014/183080 A1 & KR 10-2016-0030094 A & CN 106488965 A     | 1, 5-13<br>2-4, 12-13 |
| X                     | WO 2016/138077 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 2016.09.01, 請求の範囲、EM-9, EM-16, EM-18～EM-19, EM-22～EM-23, EM-29, EM-40, EM-43、実施例、表 1 (ファミリーなし)                                                                                    | 1, 5-11               |
| A                     | JP 2016-539182 A (日東電工株式会社) 2016.12.15, 全文<br>& US 2016/0301015 A1, 全文<br>& WO 2015/066354 A1 & CN 107302844 A                                                                                                                | 1-13                  |
| A                     | WO 2018/047948 A1 (東洋紡株式会社) 2018.03.15, 全文<br>& US 2019/0194131 A1, 全文<br>& EP 3511321 A1 & KR 10-2019-0065277 A & TW 201815761 A                                                                                             | 1-13                  |
| A                     | WO 2017/115834 A1 (株式会社K y u l u x) 2017.07.06, 全文<br>& US 2019/0013481 A1, 全文<br>& JP 2017-119663 A & CN 108473424 A & TW 201736346 A                                                                                        | 1-13                  |
| A                     | WO 2016/152605 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2016.09.29, 全文<br>& US 2018/0108857 A1, 全文<br>& EP 3275969 A1                                                                                                                                 | 1-13                  |
| P, X                  | WO 2018/237389 A1 (KYULUX INC.) 2018.12.27, 請求の範囲、化合物 5, 6、第 73 頁第 5 行、第 75 頁第 22-24 行、第 76 頁第 7-8, 13-14 行、第 78 頁第 13-14 行、第 80 頁第 14-15 行、第 81 頁第 1 行、第 82 頁第 24-25 行、第 86 頁、実施例<br>& WO 2018/237393 A1 & WO 2018/237385 A1 | 1-2, 7-13             |
| P, X                  | US 2019/0241549 A1 (KYULUX INC.) 2019.08.08, 請求の範囲、段落 [0109]-[0118]、式(I)の C が C4 であり、R1 が t-ブチルであり、D が D1-D40 のいずれかである化合物、第 21 頁上から 3, 4 番目の化合物 (ファミリーなし)                                                                     | 1-2, 5, 12-13         |