

(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
2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)

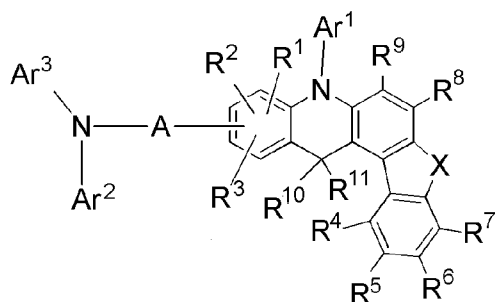


(10) 国際公開番号
WO 2014/065300 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078632
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 22 日(22.10.2013)
- (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 2012-233439 2012 年 10 月 23 日(23.10.2012) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 紀昌(YOKOYAMA, Norimasa); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 4 番 1 号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 神田 大三(KANDA, Daizou); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 4 番 1 号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 秀一(HAYASHI, Shuichi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 4 番 1 号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.
- (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND HAVING ACRIDAN RING STRUCTURE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: アクリダン環構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子



(1)

(57) Abstract: The present invention provides a compound having acridan ring structure represented by general formula (1), and an organic electroluminescence element having a pair of electrodes and at least one organic layer held therebetween, wherein said compound is used as a constituent material of the organic layer. This compound, as a material for use in this high-efficiency, high-durability organic electroluminescence element, has excellent hole injection and transport performance, has an electron blocking capability, high stability in a thin film state, and excellent heat resistance properties.

(57) 要約: 本発明によれば、一般式(1)で表されるアクリダン環構造を有する化合物、及び、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該化合物が、該有機層の構成材料として用いられている有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。本発明の化合物は、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高く、耐熱性に優れた特性を有する。



WO 2014/065300 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリダン環構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した化合物と該素子に関するものであり、詳しくは、アクリダン環構造を有する化合物と、該化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶことがある。）は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能である。そのため、有機EL素子について、活発な研究がなされてきた。

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより、有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは、電子を輸送することのできる蛍光体、即ち、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）と、正孔を輸送することのできる芳香族アミン化合物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度を得た（特許文献1および特許文献2参照）。

[0004] 現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされてきた。例えば、各種の役割をさらに細分化し、基板上に順次、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子が知られており、このような素子によって高効率と耐久性が達成されている。

[0005] また発光効率のさらなる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ

、燐光発光体の利用が検討されている。

[0006] さらにまた、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発され、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率が実現されている。

[0007] 発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性化合物に、蛍光体や燐光発光体をドーピングして作製することもできる。有機EL素子における各層を形成する有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える。

[0008] 有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、正孔、電子の両電荷を如何に効率よく発光層に受け渡すかが重要である。例えば、正孔注入性を高め且つ陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高めることによって、正孔と電子が再結合する確率を向上させ、さらには発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高発光効率を得ることができる。そのため、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、さらには電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

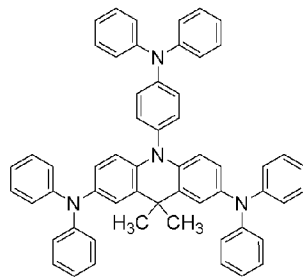
[0009] また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

[0010] これまで有機EL素子に用いられてきた正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)ベンジジン（以後、NPDと略称する）や種々の芳香族アミン誘導体が知られている（特許文献1および特許文献2参照）。NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点（T_g）が96℃と低く、高温条件下では結晶化による素子特性の低下が起こってしまう。また、特許文献1や特許文献2に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上と

優れた移動度を有する化合物があるが、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなどの問題があった。従って、さらなる高効率化のため、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められていた。

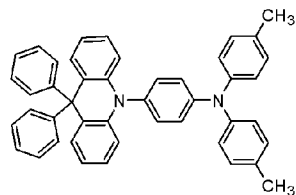
[0011] 耐熱性や正孔注入性、電子阻止性などの特性を改良した化合物として、下記の式で表される置換アクリダン構造を有するアリールアミン化合物（化合物 A～C）が提案されている。（特許文献 3～5 参照）。

[0012] [化1]



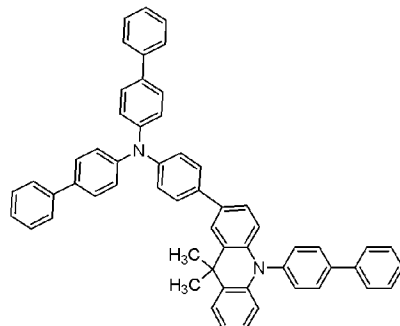
（化合物 A）

[0013] [化2]



（化合物 B）

[0014] [化3]



（化合物 C）

[0015] しかしながら、これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはい

えず、また、低駆動電圧化や電流効率も十分とはいえず、アモルファス性にも問題があった。そのため、アモルファス性を高めつつ、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化を可能とする化合物が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開平8－048656号公報

特許文献2：特許第3194657号公報

特許文献3：WO2006／033563号公報

特許文献4：WO2007／110228号公報

特許文献5：WO2010／147319号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高く、耐熱性に優れた特性を有する有機化合物を提供することである。

本発明の他の目的は、この化合物を用いて、高発光効率、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。

[0018] 本発明が提供しようとする有機化合物が具備すべき物理的な特性として、

(α) 正孔の注入特性がよいこと、

(β) 正孔の移動度が大きいこと、

(γ) 電子阻止能力に優れること、

(δ) 薄膜状態が安定であること、

(ε) 耐熱性に優れていること、

を挙げることができる。また、本発明が提供しようとする有機EL素子が具備すべき物理的な特性としては、

(α) 発光効率および電力効率が高いこと、

(β) 発光開始電圧が低いこと、

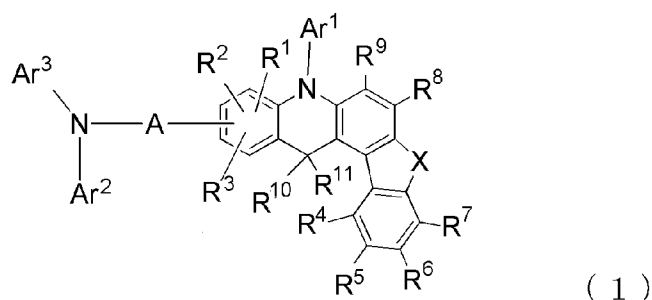
(γ) 実用駆動電圧が低いこと、
を挙げることができる。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは上記の目的を達成するために、芳香族三級アミン構造が高い正孔注入・輸送能力を有していること、所定のアクリダン環構造（ベンゾチエノアクリダン環構造またはベンゾフロアクリダン環構造）が電子阻止性を有していること、及びこの所定のアクリダン環構造が有する耐熱性と薄膜安定性への効果に着目して、アクリダン環構造を有する化合物を設計して化学合成した。更に、該化合物を用いて種々の有機EL素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行った。その結果、本発明を完成するに至った。

[0020] 本発明によれば、下記一般式（１）で表される、アクリダン環構造を有する化合物が提供される。

[化4]



式中、

Xは、酸素原子または硫黄原子を表し、

R¹～R⁹は、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基であって、単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

R^{10} 、 R^{11} は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基であって、単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表し、 Ar^2 と Ar^3 は単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

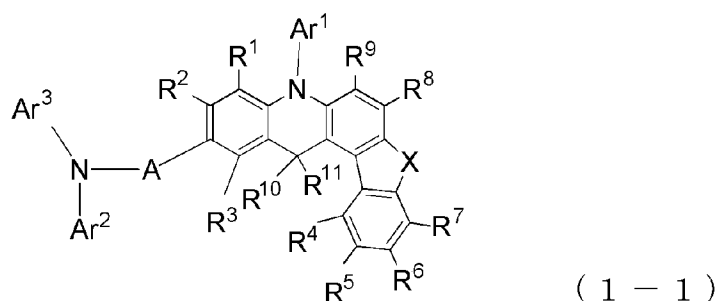
Aは、芳香族炭化水素、芳香族複素環もしくは縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表し、

Aが芳香族炭化水素、芳香族複素環または縮合多環芳香族の2価基である場合、Aと Ar^2 は単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0021] 本発明の化合物においては、以下の態様が好適である。

- (I) Aが結合しているベンゼン環に対して、 R^1 、 R^2 、 R^3 及びAが、下記一般式(1-1)で表される位置で結合していること。

[化5]

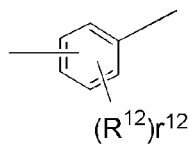


式中、X、 R^1 ～ R^{11} 、 Ar^1 ～ Ar^3 及びAは、前記一般式(1)に記載した通りである。

- (II) Aが芳香族炭化水素または縮合多環芳香族の2価基であること。
 (III) Aが、下記一般式(2)で表される芳香族炭化水素または縮合

多環芳香族の2価基であること。

[化6]



(2)

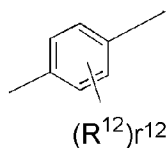
式中、

r^{12} は0～4の整数を表し、

R^{12} は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基もしくはアリールオキシ基、または連結基であって、 R^{12} が複数存在している場合、複数の R^{12} は、互いに環を形成しても良い。

(I V) Aが、下記一般式(2')で表される芳香族炭化水素または縮合多環芳香族の2価基であること。

[化7]

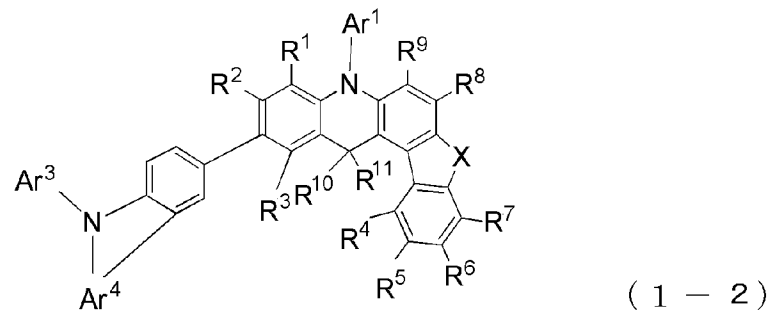


(2')

式中、 r^{12} 及び R^{12} は、前記式(2)に記載した通りの意味である。

(V) 下記一般式(1-2)で表されるように、 $r^{12}=1$ であり、 R^{12} が連結基であり、 R^{12} の結合位置が決まっていること。

[化8]



式中、

X 、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 Ar^1 、 Ar^3 及び A は、前記一般式(1)

また(1-1)に記載した通りの意味であり、

Ar^4 は、前記一般式(1)または(1-1)に記載した Ar^2 に属する基のうちの2価基を表し、

Ar^3 と Ar^4 は単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

(VI) A が単結合であること。

[0022] また、本発明によれば、一対の電極と該一対の電極の間に挟まれた少なくとも一層の有機層とを有する有機EL素子において、上記アクリダン環構造を有する化合物が、該有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

[0023] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、

(VII) 前記有機層が正孔輸送層であること、

(VIII) 前記有機層が電子阻止層であること、

(IX) 前記有機層が正孔注入層であること、

(X) 前記有機層が発光層であること、

が好適である。

発明の効果

[0024] 本発明のアクリダン環構造を有する化合物は新規な化合物であり、所定のアクリダン環構造（ベンゾチエノアクリダン環構造またはベンゾフロアクリダン環構造）が電子阻止性を有しており、且つこの所定のアクリダン環構造が耐熱性と薄膜安定性を有している。そのため、本発明のアクリダン環構造を有する化合物は、

- (A) 優れた電子の阻止能力を有し、
- (B) 優れたアモルファス性を有し、かつ
- (C) 薄膜状態が安定である。

[0025] 特に（C）薄膜状態に関し、本発明の化合物では、耐熱性の指標となるガラス転移点（ T_g ）が高く、具体的には 100°C 以上、特に 140°C 以上の T_g を有している。従って、本発明の化合物を用いて形成される薄膜は、高温条件下でも結晶化されにくい。

[0026] 本発明の化合物は、例えば、有機EL素子の正孔注入層および／または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。本発明の化合物は、従来の材料に比べて

- (a) 正孔の注入性が高く、
- (b) 正孔の移動度が大きく、
- (c) 電子阻止性が高く、しかも
- (d) 電子に対する安定性が高い

ので、本発明の化合物を構成材料として用いることによって得られる正孔注入層および／または正孔輸送層では、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができ、さらに正孔と電子が再結合する確率が向上し、高発光効率を得ることができると共に、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという作用が付与される。

[0027] また、本発明の化合物は、有機EL素子の電子阻止層の構成材料としても使用することができる。本発明の化合物は、

- (e) 優れた電子の阻止能力を有しており、
- (f) 従来の材料に比べて正孔輸送性に優れ、かつ

(g) 薄膜状態の安定性が高い

ので、本発明の化合物を構成材料として用いることにより得られる電子阻止層は、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、有機EL素子の最大発光輝度が向上するという作用を有する。

[0028] さらに、本発明の化合物は、有機EL素子の発光層の構成材料としても使用することができる。本発明の化合物は、

(h) 従来の材料に比べて正孔輸送性に優れ、かつ

(i) バンドギャップが広い

ので、本発明の化合物を発光層のホスト材料として用い、ドーパントと呼ばれている蛍光発光体や燐光発光体を担持させて発光層を得ることにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機EL素子を実現できる。

[0029] 本発明の有機EL素子は、従来の正孔輸送材料より正孔の移動度が大きく、優れた電子の阻止能力を有し、優れたアモルファス性を有し、かつ薄膜状態が安定な、アクリダン環構造を有する化合物を用いているため、高効率、高耐久性を実現させる。

[0030] 以上より、本発明のアクリダン環構造を有する化合物は、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層あるいは発光層の構成材料として有用であり、電子阻止能力に優れ、優れた電子の阻止能力を有し、かつアモルファス性が良好であり、薄膜状態が安定で、耐熱性に優れている。本発明の有機EL素子は発光効率および電力効率が高く、このことにより素子の実用駆動電圧を低くさせることができる。発光開始電圧を低くさせ、耐久性を改良することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例1の化合物(化合物2)の¹H-NMRチャート図。

[図2]実施例2の化合物(化合物20)の¹H-NMRチャート図。

[図3]実施例3の化合物(化合物27)の¹H-NMRチャート図。

[図4]実施例4の化合物(化合物4)の¹H-NMRチャート図。

[図5]実施例5の化合物(化合物25)の¹H-NMRチャート図。

[図6]実施例6の化合物（化合物41）の¹H-NMRチャート図。

[図7]実施例7の化合物（化合物42）の¹H-NMRチャート図。

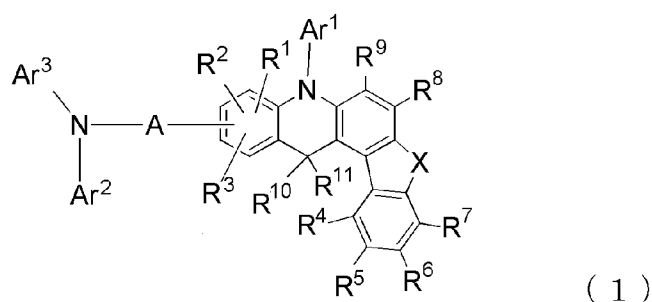
[図8]実施例8の化合物（化合物23）の¹H-NMRチャート図。

[図9]実施例11～18、比較例1のEL素子構成を示した図。

発明を実施するための形態

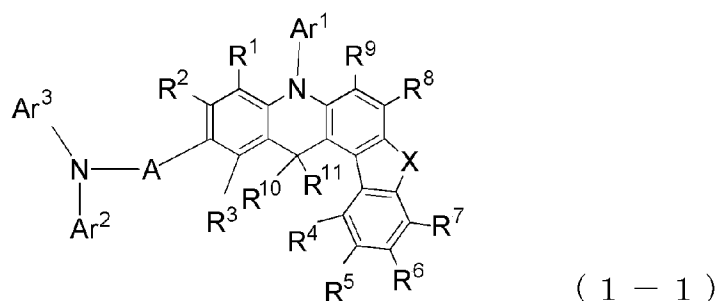
[0032] 本発明の化合物は、下記一般式（1）で表されるものであり、所定のアクリダン環構造と、芳香族3級アミン構造を有している。

[化9]



上記一般式（1）で表される本発明の化合物のうち、Aが結合しているベンゼン環において、R¹、R²、R³及びAが、下記一般式（1-1）で表される位置で結合している化合物が好適である。

[化10]



[0033] <X>

Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。Xが硫黄原子のとき、本発明の化合物は、ベンゾチエノアクリダン環構造を有する。また、Xが酸素原子のとき、本発明の化合物は、ベンゾフロアクリダン環構造を有する。

[0034] <R¹～R⁹>

R¹～R⁹は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基を表す。これらの基は、単結合または、置換基を有してよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0035] R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基としては、以下の例を挙げることができる。

メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基など。

上記の例示から理解される通り、R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基や炭素原子数2～6のアルケニル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0036] R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基は置換基を有してもよい。置換基としては、以下の例を挙げることができる。

重水素原子；

シアノ基；

ニトロ基；

ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、例

例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基；

アルケニル基、例えばアリル基；

アリールオキシ基、例えばフェニルオキシ基、トリルオキシ基；

アリールアルキルオキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基；

芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基、例えばフェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基；

芳香族複素環基、例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基；

これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としては、上記の置換基と同じ例を挙げることができる。また、置換基同士が単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0037] $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基としては、以下の例を挙げることができる。

メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基など。

上記の例示から理解される通り、 $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0038] $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基は置換基を有してもよい。置換基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有しても良い置換基と同じ例を挙げることができる。また、これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有しても良い置換基と同じ例を挙げることができる。上記で例示した置換基は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0039] $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、以下の例を挙げることができる。

フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基など。

$R^1 \sim R^9$ で表される芳香族複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基が好ましい。

[0040] $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基は置換基を有してもよい。置換基としては、以下の例を挙げることが

できる。

重水素原子；

トリフルオロメチル基；

シアノ基；

ニトロ基；

ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*tert*－ブチル基、*n*－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*－ヘキシル基；

炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基；

アルケニル基、例えばアリル基；

アラルキル基、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基；

アリールオキシ基、例えばフェニルオキシ基、トリルオキシ基；

アリールアルキルオキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基；

芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、例えばフェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基；

芳香族複素環基、例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル

基；

アリールビニル基、例えばスチリル基、ナフチルビニル基；

アシル基、例えばアセチル基、ベンゾイル基；

ジアルキルアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基

；

芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基、例えばジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基；

ジアラルキルアミノ基、例えばジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基；

芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基、例えばジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基；

ジアルケニルアミノ基、例えばジアリルアミノ基；

アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基；

これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基等が有する上記の置換基と同じ例を挙げることができる。また、置換基同士が単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0041] $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシ基としては、以下の例を挙げることができる。

フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基など。

[0042] $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシ基は置換基を有してもよい。置換基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合

多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 R^{10} ～ R^{11} で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。置換基同士が単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0043] $\langle R^{10}, R^{11} \rangle$

R^{10} 、 R^{11} は、相互に同一でも異なってもよく、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基を表す。これらの基は、単結合または、置換基を有してよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0044] R^{10} 、 R^{11} で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基としては、 R^{10} ～ R^{11} で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基と同じ例を挙げることができる。

例示された基から理解される通り、 R^{10} 、 R^{11} で表される炭素原子数1～6のアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0045] R^{10} 、 R^{11} で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基は置換基を有してもよい。置換基としては、 R^{10} ～ R^{11} で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 R^{10} ～ R^{11}

～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有しても良い置換基と同じ例を挙げることができる。置換基同士は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0046] R¹⁰、R¹¹で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基としては、R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基と同じ例を挙げることができる。

例示された基から理解される通り、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0047] R¹⁰、R¹¹で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基は置換基を有してもよい。置換基としては、R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有しても良い置換基と同じ例を挙げることができる。また、これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、R¹～R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基が有しても良い置換基と同じ例を挙げることができる。上記で例示した置換基は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0048] R¹⁰、R¹¹で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、R¹～R⁹で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基と同じ例を挙げることができる。

R¹⁰、R¹¹で表される芳香族複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基が好ましい。

[0049] R^{10} 、 R^{11} で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基は置換基を有してもよい。置換基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。置換基同士は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0050] R^{10} 、 R^{11} で表されるアリールオキシ基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシ基と同じ例を挙げることができる。

[0051] R^{10} 、 R^{11} で表されるアリールオキシ基は置換基を有してもよい。置換基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。置換基同士は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0052] $\langle Ar^1, Ar^2, Ar^3 \rangle$

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、相互に同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 の基は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、例えば、 Ar^2 と Ar^3 は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子若しくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0053] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族

複素環基または縮合多環芳香族基と同じ例を挙げることができる。

$A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ で表される芳香族複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基等の含硫黄芳香族複素環基；または、フリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基などの含酸素芳香族複素環；が好ましい。

[0054] $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基は置換基を有してもよい。置換基としては、以下の例を挙げることができる。

重水素原子；

シアノ基；

ニトロ基；

ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基；

炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基；

アルケニル基、例えばアリル基；

アリールオキシ基、例えばフェニルオキシ基、トリルオキシ基；

アリールアルキルオキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基；

芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、例えばフェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基など；

芳香族複素環基、例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロ

リル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基など；

アリールビニル基、例えばスチリル基、ナフチルビニル基など；

アシル基、例えばアセチル基、ベンゾイル基など；

また、これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ で表される芳香族炭化水素基などが有する置換基と同じ例を挙げることができる。

置換基同士または置換基と $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ とは、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0055] $A r^1$ としては、芳香族炭化水素基、含硫黄芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が好ましく、特に、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基、フルオレニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基が最も好ましい。

$A r^2$ 、 $A r^3$ としては、芳香族炭化水素基、含酸素芳香族複素環基、含硫黄芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が好ましく、特に、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、フリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、フリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基が最も好ましい。

[0056] <A>

Aは、芳香族炭化水素、芳香族複素環もしくは縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表す。かかる芳香族炭化水素、芳香族複素環および縮合多環芳香族としては、以下の例を挙げることができる。

ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、テトラキスフェニル、スチレン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、フルオレン、フェナントレン、インダン、ピレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フラン、ピロール、チオフェン、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリン、カルバゾール、カルボリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ナフチリジン、フェナントロリン、アクリジニンなど。

Aで表される2価基は、上記芳香族炭化水素、芳香族複素環または縮合多環芳香族から水素原子を2個取り除いてできる。

芳香族複素環としては、チオフェン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、ジベンゾチオフェンなどの含硫黄芳香族複素環；または、フラン、ベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、ジベンゾフランなどの含酸素芳香族複素環；が好ましい。

[0057] 芳香族炭化水素、芳香族複素環または縮合多環芳香族は置換基を有してもよい。置換基としては、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ で表される芳香族炭化水素、芳香族複素環または縮合多環芳香族が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。

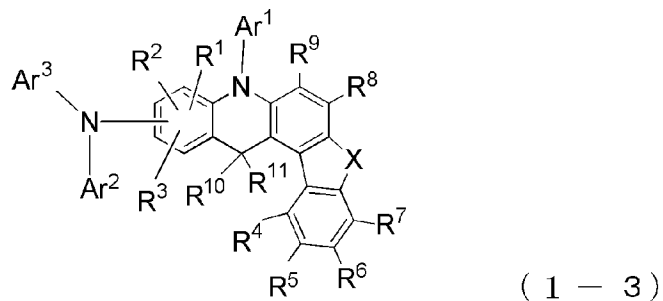
これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。更に有する置換基としても、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基と同じ例を挙げることができる。また、置換基同士は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0058] Aとしては、芳香族炭化水素の2価基、縮合多環芳香族の2価基または単結合が好ましく、特にベンゼンから誘導される2価基または単結合が好まし

い。

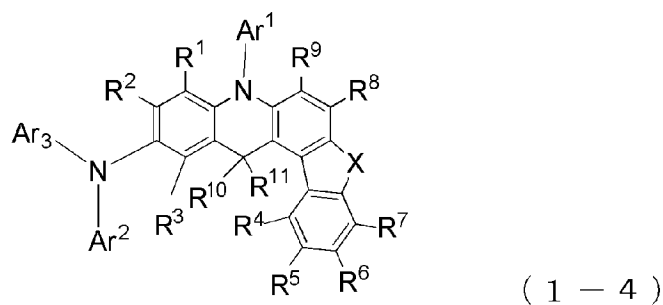
[0059] Aが単結合のとき、本発明のアクリダン環構造を有する化合物は、具体的には、下記一般式（１－３）；

[化11]



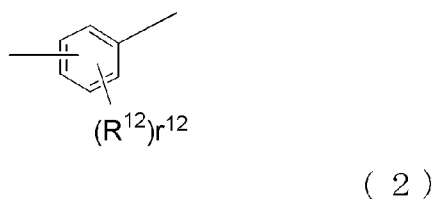
で表され、好適には、下記一般式（１－４）で表されるように、R¹～R³およびAr³Ar²N-の結合位置が決まっている。

[化12]



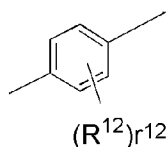
[0060] ベンゼンから誘導される２価基は、具体的には、下記式（２）；

[化13]



で表され、好適には、下記式（２´）；

[化14]



(2')

で表される。

[0061] r^{12} は、後で詳述する基 R^{12} の数を表し、0～4の整数である。 r^{12} が0とは、式(2)や式(2')中のベンゼン環が R^{12} で置換されていない(R^{12} の位置に水素が存在する)ことを意味する。

[0062] R^{12} は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基もしくはアリールオキシ基または連結基を表す。 R^{12} が複数個存在する場合(r^{12} が2以上のとき)、複数の R^{12} は、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0063] R^{12} で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基として示したものと同一例を挙げることができる。これらの基が有してもよい置換基としても、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基に関して示したものと同一例を挙げることができる。また、好ましい態様も、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロア

ルキル基または炭素原子数 2 ～ 6 のアルケニル基に関して示したのと同じである。

[0064] R^{12} で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルオキシ基または炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルオキシ基または炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基と同じ例を挙げることができる。これらの基が有してもよい置換基としても、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルオキシ基または炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基に関して示したのと同じ例を挙げることができる。また、好ましい態様も、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルオキシ基または炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基に関して示したのと同じである。

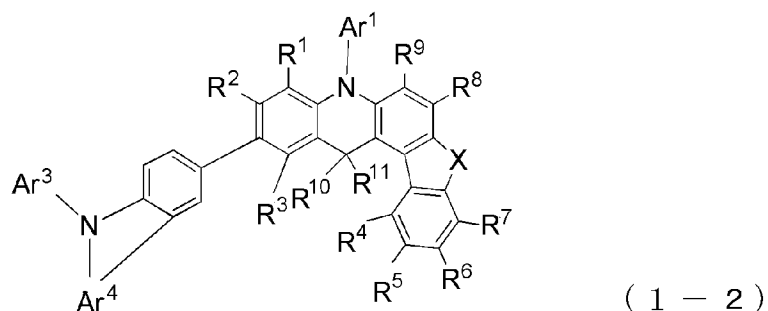
[0065] R^{12} で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基として示したのと同じ例を挙げることができる。これらの基が有してもよい置換基としても、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基に関して示したのと同じ例を挙げることができる。また、好ましい態様も、上記の $R^1 \sim R^9$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基に関して示したのと同じである。

[0066] R^{12} で表されるアリールオキシ基としては、 $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシとして示したのと同じ例を挙げることができる。これらの基が有してもよい置換基としても、上記の $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシに関して示したのと同じ例を挙げることができる。また、好ましい態様も、上記の $R^1 \sim R^9$ で表されるアリールオキシに関して示したのと同じである。

[0067] R^{12} が連結基のとき、 R^{12} が結合しているベンゼン環と Ar^2 とは、単結合または、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成し、好適には、下記一般式 (1-2) で表されるように、 R^{12} が結合しているベンゼン環と Ar^4 とが単結合を介して互いに

結合して環を形成している。

[化15]



[0068] Ar^4 は、 Ar^2 の2価基を表す。すなわち、 Ar^4 としては、 Ar^2 に関して示したものと同様の基から誘導される2価基を挙げることができる。 Ar^4 を構成する基が有してもよい置換基としても、上記の Ar^2 に関して示したものと同様のものを挙げることができる。また、好ましい芳香族複素環基としても、上記の Ar^2 に関して示したものと同様のものを挙げることができる。 Ar^4 は、 Ar^3 と単結合、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0069] <製造方法>

本発明のアクリダン環構造を有する化合物は新規な化合物であり、例えば、以下のように合成できる。

本発明の化合物のうち、特に、ベンゾチエノアクリダン環構造を有する化合物（Xが硫黄原子のもの）を合成する方法について説明する。

まず、2-アミノ安息香酸メチルと2-ブロモジベンゾチオフエンとの反応によって、2-（ジベンゾチオフエン-2-イル）アミノ安息香酸メチルを合成する。

次に、得られた2-（ジベンゾチオフエン-2-イル）アミノ安息香酸メチルとメチルマグネシウムクロライドとを反応させることによって、2- { 2-（ジベンゾチオフエン-2-イル）アミノ } フェニル } プロパン-2-オールを合成し、続いて環化反応を行うことによって、1,3,13-ジメチル-8,13-ジヒドロベンゾチエノ [3,2-a] アクリジン合成する

。

この13, 13-ジメチル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ [3, 2-a] アクリジンとアリールハライドとの縮合反応、例えばブッフバルト・ハートウィッグ反応を行うことによって、8位がアリール基で置換されたベンゾチエノアクリダン誘導体を合成することができる。

続いて、N-ブロモコハク酸イミドなどによるブロモ化を行うことによって、11位がブロモ化されたベンゾチエノアクリダン誘導体を合成することができる。尚、このときブロモ化の試薬や条件を変更すると、置換位置の異なるブロモ置換体を得ることができる。

さらに、このブロモ置換体と種々のボロン酸またはボロン酸エステル {J. Org. Chem., 60, 7508 (1995) 参照} とのクロスカップリング反応、例えばSuzukiカップリング {Synth. Commun., 11, 513 (1981) 参照} を行うことによって、本発明のベンゾチエノアクリダン環構造を有する化合物を合成することができる。

[0070] 一方、本発明の化合物のうち、ベンゾフロアクリダン環構造を有する化合物(Xが酸素原子のものは、上述の本発明のベンゾチエノアクリダン環構造を有する化合物の合成方法のうち、2-アミノ安息香酸メチルと2-ブロモジベンゾチオフェンとの反応において、2-ブロモジベンゾチオフェンの代わりに2-ブロモジベンゾフランを用い、その後は同様の合成反応を行うことによって合成することができる。

[0071] また、本発明のアクリダン環構造を有する化合物は以下の方法によって合成することもできる。即ち、本発明のベンゾチエノアクリダン環構造は、前記した8位がアリール基で置換されたベンゾチエノアクリダン誘導体のブロモ置換体と種々のジアリールアミンとでブッフバルト・ハートウィッグ反応等のクロスカップリング反応を行うことによって、合成することができる。

同じく、本発明のベンゾフロアクリダン環構造を有する化合物は、前記した8位がアリール基で置換されたベンゾフロアクリダン誘導体のブロモ置換体と種々のジアリールアミンとでブッフバルト・ハートウィッグ反応などの

クロスカップリング反応を行うことによって、合成することができる。

[0072] 得られた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。得られた化合物の同定は、NMR分析によって行なわれる。

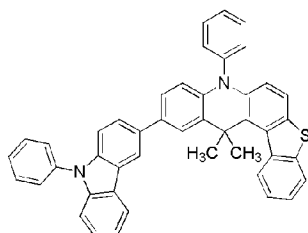
[0073] 得られた化合物の物性値としては、ガラス転移点（ T_g ）と仕事関数を測定する。ガラス転移点（ T_g ）は薄膜状態の安定性の指標となるものである。仕事関数は正孔輸送性の指標となるものである。

ガラス転移点（ T_g ）は、例えば粉体を用いて高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって求められる。

[0074] 仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業製、PYS-202型）を用いて測定される。

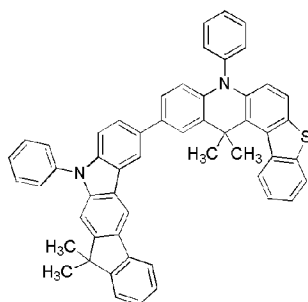
[0075] 上述した一般式（1）で表される本発明のアクリダン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示す。尚、化合物1は、欠番である。

[0076] [化16]



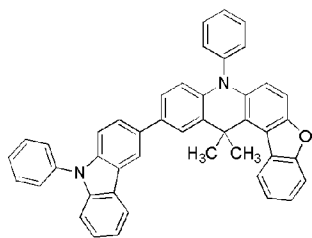
（化合物2）

[0077] [化17]



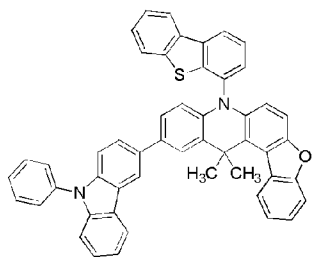
（化合物3）

[0078] [化18]



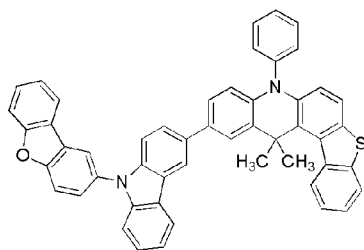
(化合物 4)

[0079] [化19]



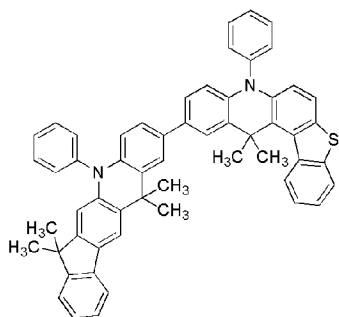
(化合物 5)

[0080] [化20]



(化合物 6)

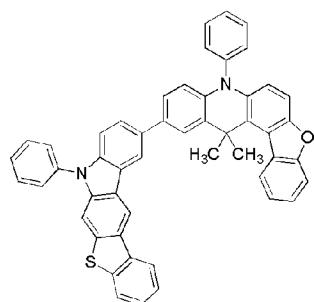
[0081] [化21]



(化合物 7)

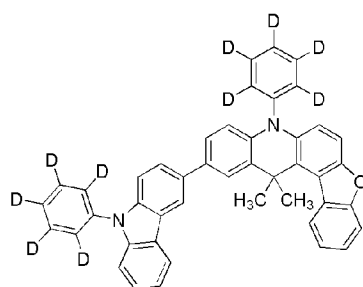
[0082]

[化22]



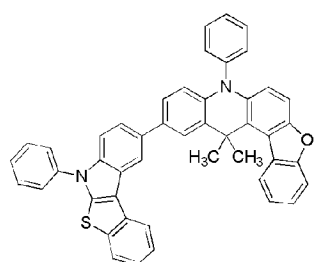
(化合物 8)

[0083] [化23]



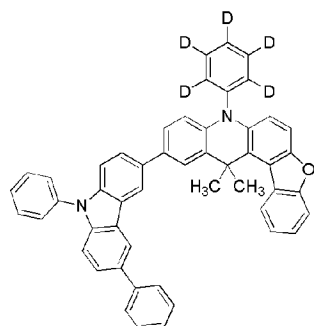
(化合物 9)

[0084] [化24]



(化合物 10)

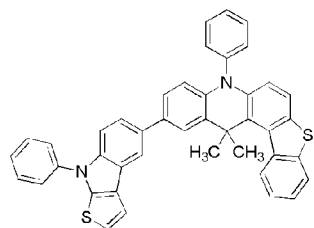
[0085] [化25]



(化合物 11)

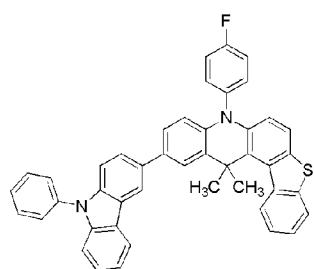
[0086]

[化26]



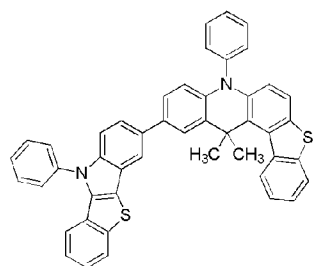
(化合物 1 2)

[0087] [化27]



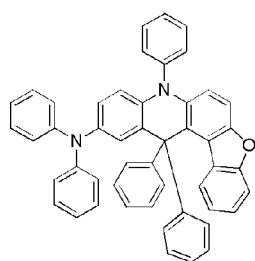
(化合物 1 3)

[0088] [化28]



(化合物 1 4)

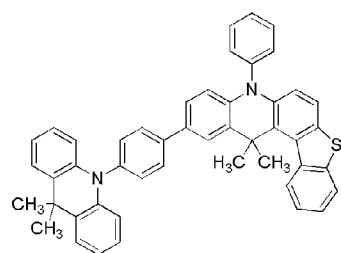
[0089] [化29]



(化合物 1 5)

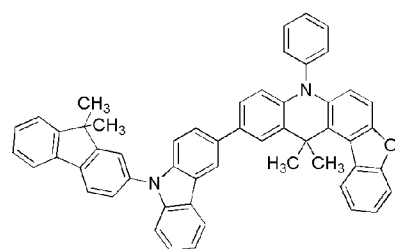
[0090]

[化30]



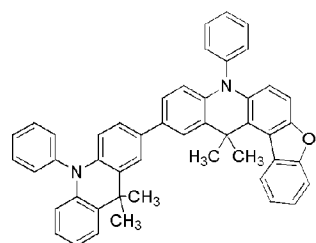
(化合物 16)

[0091] [化31]



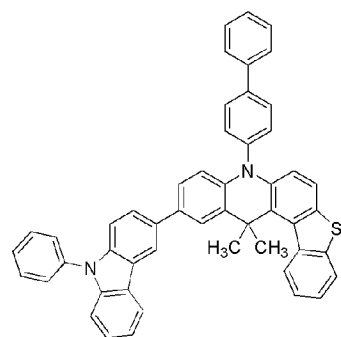
(化合物 17)

[0092] [化32]



(化合物 18)

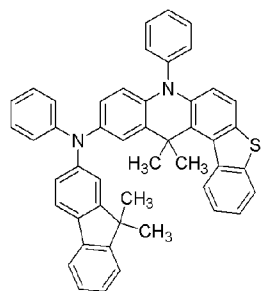
[0093] [化33]



(化合物 19)

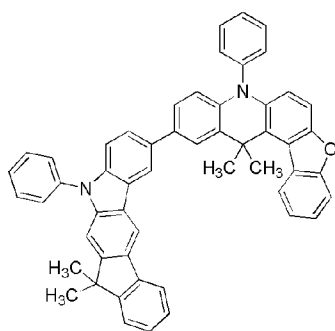
[0094]

[化34]



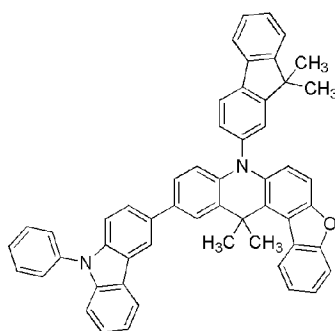
(化合物 20)

[0095] [化35]



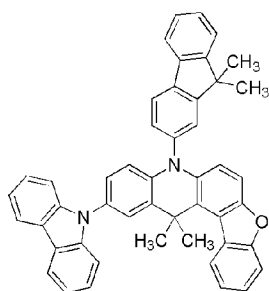
(化合物 21)

[0096] [化36]



(化合物 22)

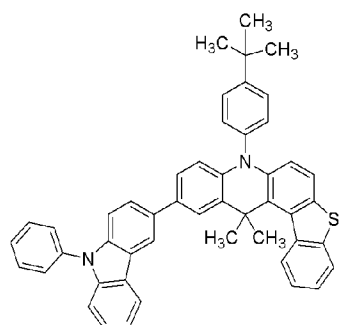
[0097] [化37]



(化合物 23)

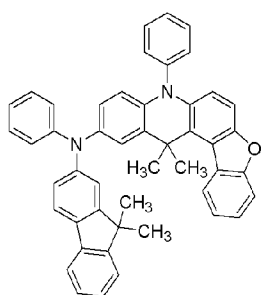
[0098]

[化38]



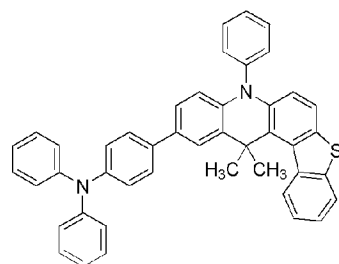
(化合物 24)

[0099] [化39]



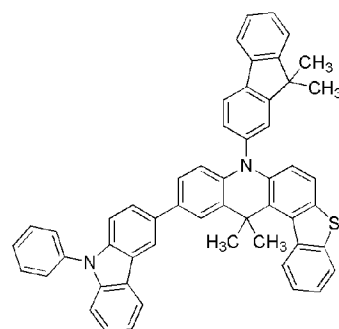
(化合物 25)

[0100] [化40]



(化合物 26)

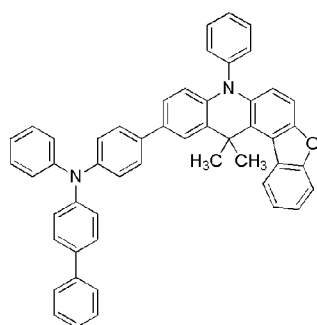
[0101] [化41]



(化合物 27)

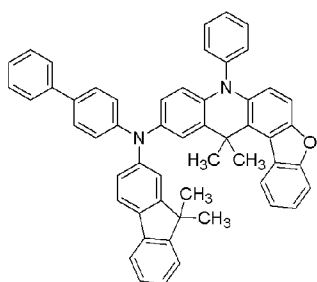
[0102]

[化42]



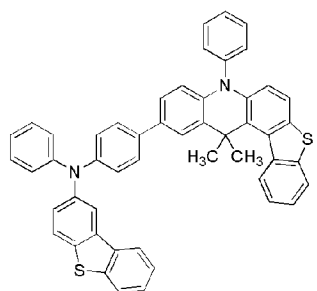
(化合物 28)

[0103] [化43]



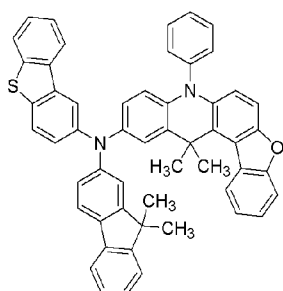
(化合物 29)

[0104] [化44]



(化合物 30)

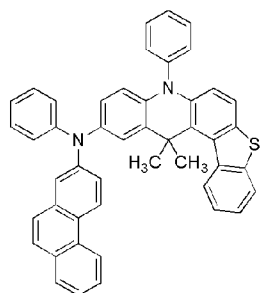
[0105] [化45]



(化合物 31)

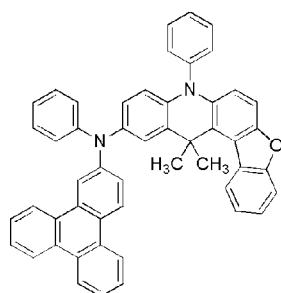
[0106]

[化46]



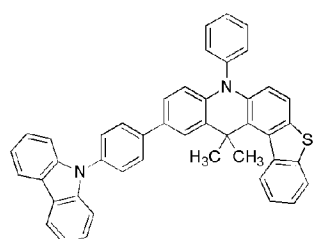
(化合物 3 2)

[0107] [化47]



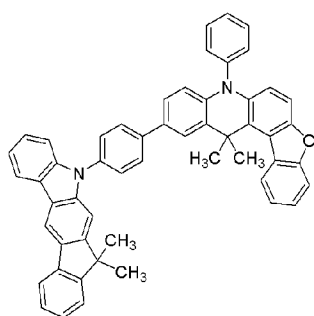
(化合物 3 3)

[0108] [化48]



(化合物 3 4)

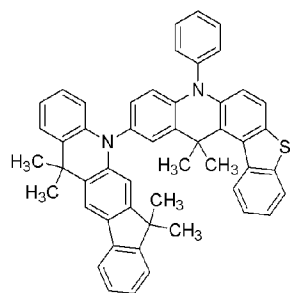
[0109] [化49]



(化合物 3 5)

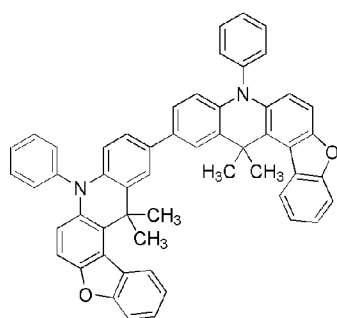
[0110]

[化50]



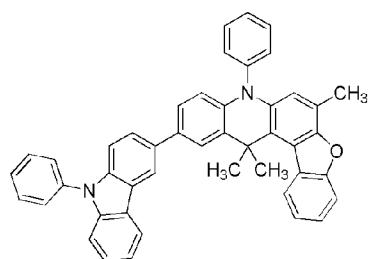
(化合物 3 6)

[0111] [化51]



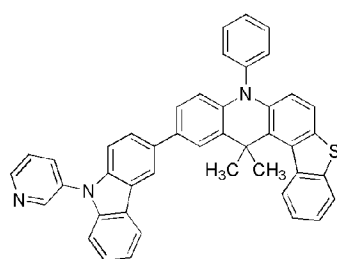
(化合物 3 7)

[0112] [化52]



(化合物 3 8)

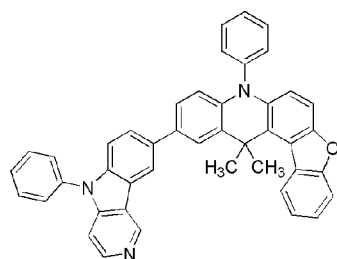
[0113] [化53]



(化合物 3 9)

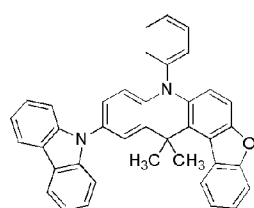
[0114]

[化54]



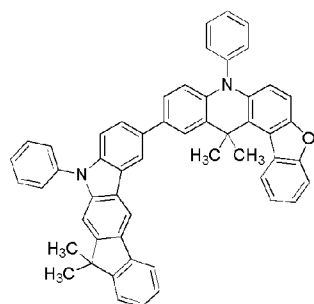
(化合物 40)

[0115] [化55]



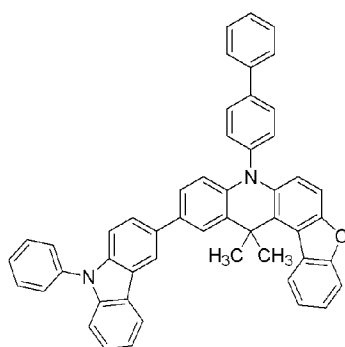
(化合物 41)

[0116] [化56]



(化合物 42)

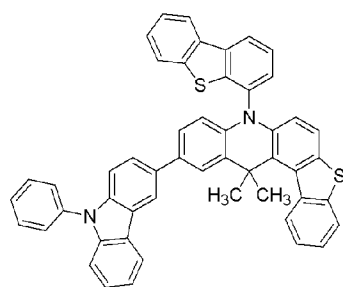
[0117] [化57]



(化合物 43)

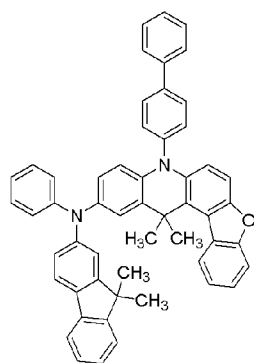
[0118]

[化58]



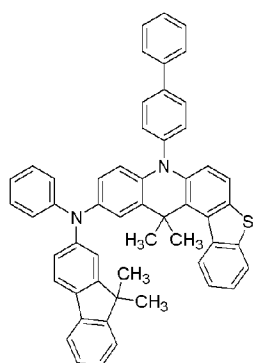
(化合物 4 4)

[0119] [化59]



(化合物 4 5)

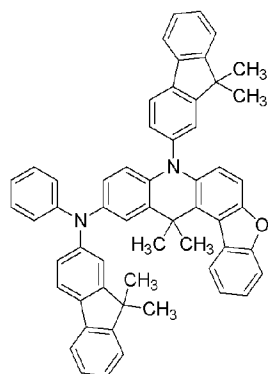
[0120] [化60]



(化合物 4 6)

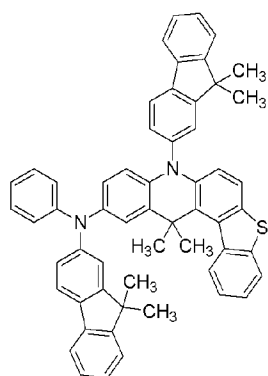
[0121]

[化61]



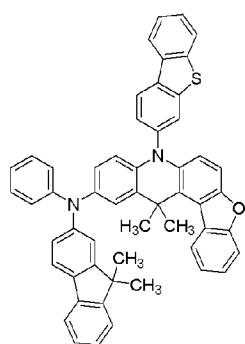
(化合物 47)

[0122] [化62]



(化合物 48)

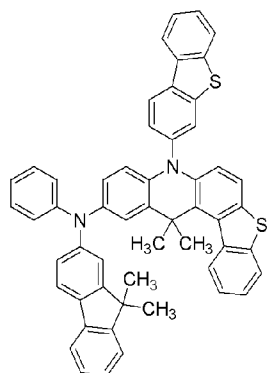
[0123] [化63]



(化合物 49)

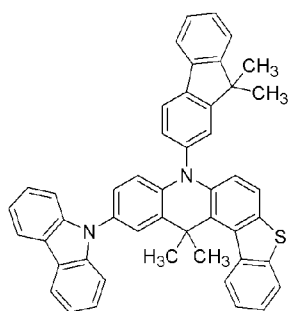
[0124]

[化64]



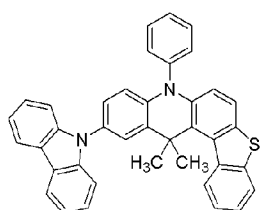
(化合物 5 0)

[0125] [化65]



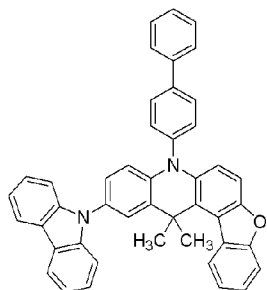
(化合物 5 1)

[0126] [化66]



(化合物 5 2)

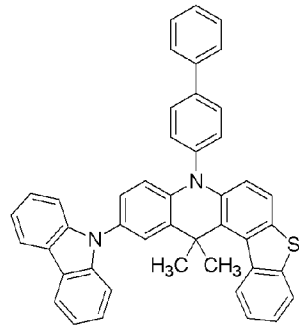
[0127] [化67]



(化合物 5 3)

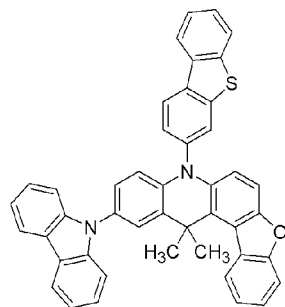
[0128]

[化68]



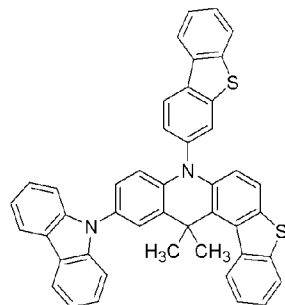
(化合物 5 4)

[0129] [化69]



(化合物 5 5)

[0130] [化70]



(化合物 5 6)

[0131] <有機EL素子>

上述した本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子は、例えば図9に示す層構造を有している。

[0132] 即ち、ガラス基板1（透明樹脂基板など、透明基板であればよい）の上に、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7及び陰極8が設けられている。

勿論、本発明のアクリダン環構造を有する化合物が適用される有機EL素

子は、上記の層構造に限定されるものではなく、たとえば、正孔輸送層 4 と発光層 5 との間に電子阻止層（図示せず）を設けることもできる。また、これらの多層構造において有機層を何層か省略してもよい。即ち、透明陽極 2 と正孔輸送層 4 の間の正孔注入層 3 や、電子輸送層 6 と陰極 8 との間の電子注入層 7 を省略して、基板 1 上に、陽極 2、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6、陰極 8 を有するシンプルな構成とすることもできる。

[0133] 本発明のアクリダン環構造を有する化合物は、上記の透明陽極 2 と陰極 8 との間に設けられる有機層（例えば正孔注入層 3、正孔輸送層 4、図示されていない電子阻止層、あるいは発光層 5）の形成材料として好適に使用される。

[0134] 上記の有機 EL 素子において、透明陽極 2 は、それ自体公知の電極材料で形成されてよく、例えば ITO や金のような仕事関数の大きな電極材料を基板 1（ガラス基板等の透明基板）上に蒸着することにより形成される。

[0135] また、透明陽極 2 上に設けられる正孔注入層 3 は、上述した本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いて形成できるほか、従来公知の材料、例えば以下の材料を用いて形成することもできる。

銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；

スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体；

単結合或いはヘテロ原子を含まない 2 価基により、複数のトリフェニルアミン骨格が連結された構造を有するアリールアミン（例えばトリフェニルアミンの 4 量体など）；

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；

塗布型の高分子材料、例えば、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）；

上記の材料を用いての層（薄膜）形成は、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行うことができる。以下に述べ

る各種の層も同様に、蒸着やスピコート、インクジェットなどにより成膜することができる。

[0136] 上記の正孔注入層3の上に設けられている正孔輸送層4も、本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いて形成することができ、また、従来公知の正孔輸送材料を用いて形成することもできる。このような従来公知の正孔輸送材料として代表的なものは、次の通りである。

ベンジジン誘導体、例えば

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(α -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 ;

アミン誘導体、例えば、

1, 1'-ビス[4-(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 ;

正孔の注入層用としても使用される上述の塗布型高分子材料 ;

[0137] このような正孔輸送材料として用いられる化合物は、それぞれ単独で成膜してもよいが、2種以上混合して成膜することもできるし、また、上記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を正孔輸送層4とすることもできる。

[0138] また、正孔注入層3と正孔輸送層4とを兼ねた層とすることもでき、このような正孔注入・輸送層は、PEDOTなどの高分子材料を用いてのコーティングにより形成することができる。

[0139] また、正孔輸送層4(正孔注入層3も同様)において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスブROMフェニルアミンヘキサクロルアンチモンなどをPドーピングしたものを使用することができる。また、TPDの基本骨格を有する高分子化合物などを用いて正孔輸送層4(正孔注入層3も同

様)を形成することもできる。

[0140] さらに、図示されていない電子阻止層(発光層5と正孔輸送層4との間に設けることができる)は、電子阻止作用を有する本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いて形成することができるが、公知の電子阻止性化合物、例えば、カルバゾール誘導体や、トリフェニルシリル基を有し且つトリアリールアミン構造を有する化合物などを用いて形成することもできる。カルバゾール誘導体及びトリアリールアミン構造を有する化合物の具体例は、以下の通りである。

(カルバゾール誘導体)

4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン
(以後、TC TA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)；

(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)

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；

[0141] 電子阻止層は、本発明のアクリダン環構造を有する化合物や上記のような公知の材料を1種単独あるいは2種以上を用いて形成されうる。また、これらの材料の1種あるいは複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を電子阻止層とすることもできる。

[0142] 本発明の有機EL素子の発光層5は、例えば以下の発光材料を用いて形成することができる。

Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体；

亜鉛やベリリウム、アルミニウム等の各種の金属錯体；

アントラセン誘導体；
ビス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；

[0143] また、発光層 5 をホスト材料とドーパント材料とで構成することもできる。

ホスト材料としては、上記の発光材料に加え、本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いることもできるし、前記発光材料に加え、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用いることができる。

ドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、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；などを用いることができる。

[0144] 発光層 5 も、各種発光材料の 1 種或いは 2 種以上を用いた単層構成とすることもできるし、複数の層を積層した多層構造とすることもできる。

[0145] さらに、発光材料として燐光発光材料を使用して発光層 5 を形成することもできる。

燐光発光材料としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体、 FIrpic 、 FIr6 などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などを用いることができ、これらの燐光発光体は、正孔注入・輸送性のホスト材料や電子輸送性のホスト材料にドーピングして使用される。

[0146] 正孔注入・輸送性のホスト材料としては、本発明のアクリダン環構造を有する化合物や、4, 4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)やTCDA、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。

電子輸送性のホスト材料としては、p-ビス（トリフェニルシリル）ベンゼン（以後、UGH2と略称する）や2, 2', 2''-（1, 3, 5-フェニレン）-トリス（1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール）（以後、TPBIと略称する）などを用いることができる。これらを用いることで、高性能の有機EL素子を作製することができる。

[0147] 尚、燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピングは、濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1～30重量パーセントの範囲で、共蒸着によって行うことが好ましい。

[0148] また、発光材料としてPIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である {Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011) 参照}。

[0149] 発光層5と電子輸送層6との間に設けることができる正孔阻止層（図9において図示せず）は、それ自体公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いて形成することができる。このような正孔阻止作用を有する公知化合物の例としては、以下を挙げることができる。

フェナントロリン誘導体、例えばバソクプロイン（以後、BCPと略称する）；

キノリノール誘導体の金属錯体、例えばアルミニウム（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）；

各種の希土類錯体；

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；

これらの材料は、以下に述べる電子輸送層6の形成にも使用することができ、更に、この正孔阻止層と電子輸送層6とを兼用させることもできる。

[0150] このような正孔阻止層も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、

各層は、上述した正孔阻止作用を有する化合物の１種或いは２種以上を用いて成膜される。

[0151] 電子輸送層 6 は、それ自体公知の電子輸送性の化合物、例えば、

A I q₃、B A I q などのキノリノール誘導体の金属錯体；

亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種金属錯体；

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；

などを用いて形成される。

この電子輸送層 6 も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した電子輸送性化合物の１種或いは２種以上を用いて成膜される。

[0152] さらに、電子注入層 7 も、それ自体公知のもの、例えば、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；などを用いて形成することができる。

[0153] 有機 EL 素子の陰極 8 については、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、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のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0154] 本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いて有機層の少なくとも１つ（例えば正孔注入層 3、正孔輸送層 4、電子阻止層あるいは発光層 5）が形成されている有機 EL 素子は、発光効率および電力効率が高く、実用駆動電圧が低く、発光開始電圧も低く、極めて優れた耐久性を有している。

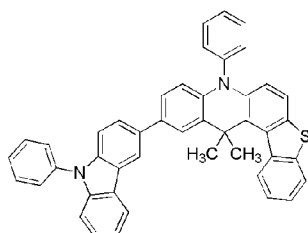
実施例

[0155] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0156] <実施例 1（化合物 2 の合成）>

1,3-ジメチル-8-フェニル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8,13-ジヒドロベンゾチエノ[3,2-a]アクリジンの合成；

[化71]



(化合物 2)

以下の化合物を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

2-アミノ安息香酸メチル	10.0 g
2-ブロモジベンゾチオフェン	8.6 g
tert-ブトキシナトリウム	5.48 g
キシレン	100 ml

次いで、

トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）
0.7 g

トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液（50%、w/v）
0.9 g

を加えて加熱し、115℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。

採取した有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

得られた粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：トルエン／*n*-ヘキサン）によって精製し、2-〔（ジベンゾチオフェン-2-イル）アミノ〕安息香酸メチルの黄色粉体5.1 g（収率40%）を得た。

[0157] 2- { (ジベンゾチオフェン-2-イル) アミノ } 安息香酸メチル
5.0 g

THF 50 ml

を窒素置換した反応容器に加え、メチルマグネシウムクロライドのTHF溶液（3 mol/L）18 mlを滴下した。室温で1時間攪拌した後、20%塩化アンモニウム水溶液50 mlを加え、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって、2-[2-{(ジベンゾチオフェン-2-イル)アミノ}フェニル]プロパン-2-オールの薄黄色オイル5.0 g（収率100%）を得た。

[0158] 2- [2- { (ジベンゾチオフェン-2-イル) アミノ} フェニル
] プロパン-2-オール 5.0 g
りん酸 10 ml

を窒素置換した反応容器に加え、室温で1時間攪拌した。トルエン50 ml、水50 mlを加え、攪拌した後、析出物をろ過によって採取し、1,3,13-ジメチル-8,13-ジヒドロベンゾチエノ[3,2-a]アクリジンの薄黄色粉末2.3 g (収率49%)を得た。

[0159]	1 3, 1 3-ジメチル-8, 1 3-ジヒドロベンゾチエノ [3, 2	
-a]	アクリジン	20. 0 g
	ヨードベンゼン	13. 6 g
	t e r t-ブトキシナトリウム	9. 1 g
	キシレン	200 m l

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）

1. 2 g

トリ-tert-ブチルホスフィンの50% (w/v) トルエン溶液
1. 5 g

を加えて加熱し、115℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、水200 mlを加えた後、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：トルエン／n-ヘキサン）によって精製し、13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a]アクリジンの白色粉体17.9 g（収率72%）を得た。

[0160] 13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a]アクリジン 17.9 g
N, N-ジメチルホルムアミド 540 ml
N-ブロモコハク酸イミド 8.1 g

を窒素置換した反応容器に加え、冷却しながら15℃で4時間攪拌した。水へ注加した後、析出物をろ過によって採取した。析出物にメタノールを加え、攪拌した後、ろ過によって11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a]アクリジンの白色粉体21.0 g（収率98%）を得た。

[0161] 11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a]アクリジン 11.0 g
9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸 7.0 g
2 M炭酸カリウム水溶液 35 ml
トルエン 88 ml
エタノール 22 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス（

トリフェニルホスフィン) パラジウム 0. 8 g を加えて加熱し、72℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体: シリカゲル、溶離液: トルエン/ n-ヘキサン) によって精製し、13, 13-ジメチル-8-フェニル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a] アクリジン(化合物2) の白色粉体10. 8 g (収率73%) を得た。

[0162] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図1に示した。

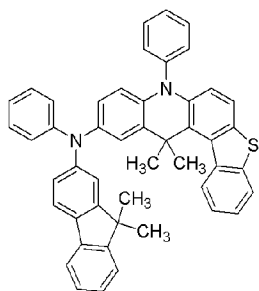
[0163] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の32個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8. 69 (1H)
8. 43 (1H)
8. 26 (1H)
7. 96 (1H)
7. 95 (1H)
7. 65-7. 80 (7H)
7. 45-7. 65 (10H)
7. 25-7. 35 (2H)
6. 54 (1H)
6. 23 (1H)
2. 43 (6H)

[0164] <実施例2 (化合物20の合成)>

N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-N-(13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ[3, 2-a] アクリジン-11-イル)-フェニルアミンの合成;

[化72]



(化合物 20)

実施例 1 と同様に、11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ [3, 2-a] アクリジンを合成した。

次に、

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾチエノ [3, 2-a] アクリジン

10.0 g

N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-フェニルアミン

6.4 g

tert-ブトキシナトリウム

3.1 g

キシレン

100 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)

0.4 g

トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液 (50%、w/v)

0.5 g

を加えて加熱し、115℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: トルエン/n-ヘキサン) によって精製し、N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-N-(13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒド

ロベンゾチエノ [3, 2-a] アクリジン-11-イル)-フェニルアミン
(化合物20)の白色粉体12.8g (収率89%)を得た。

[0165] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR
測定結果を図2に示した。

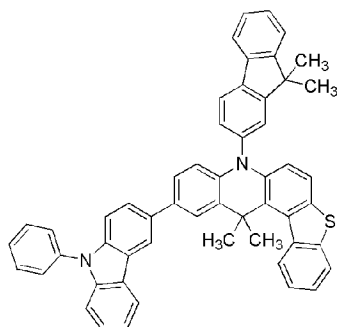
[0166] ¹H-NMR (THF-d₈)で以下の38個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.51 (1H)
7.91 (1H)
7.60-7.75 (4H)
7.56 (1H)
7.40-7.50 (6H)
7.20-7.48 (6H)
7.10-7.20 (2H)
7.06 (1H)
6.96 (1H)
6.71 (1H)
6.51 (1H)
6.09 (1H)
2.20 (6H)
1.43 (6H)

[0167] <実施例3 (化合物27の合成)>

8-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-13,13-ジ
メチル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8,1
3-ジヒドロベンゾチエノ [3, 2-a] アクリジンの合成;

[化73]



(化合物 27)

実施例 1 と同様にして、11-ブロモ-8-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-13,13-ジメチル-8,13-ジヒドロベンゾチエノ[3,2-a]アクリジンを合成した。

次に、

11-ブロモ-8-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-13,13-ジメチル-8,13-ジヒドロベンゾチエノ[3,2-a]アクリジン 3.0 g

9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸

1.2 g

2 M炭酸カリウム水溶液

8 ml

トルエン

24 ml

エタノール

6 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.2 gを加えて加熱し、72℃で18時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、8-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-13,13-ジメチル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8,13-ジヒドロベンゾチエノ[3,2-a]アクリジン(化合物27)の白色粉

体 2. 8 g (収率 72%) を得た。

[0168] 得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。 ^1H -NMR 測定結果を図 3 に示した。

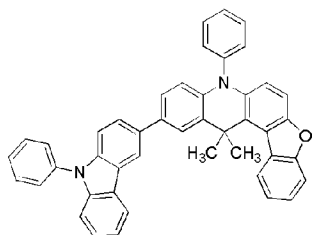
[0169] ^1H -NMR (THF- d_8) で以下の 40 個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.70 (1H)
 8.44 (1H)
 8.26 (1H)
 8.13 (1H)
 7.90–8.00 (3H)
 7.63–7.75 (5H)
 7.38–7.63 (12H)
 7.25–7.38 (2H)
 6.66 (1H)
 6.50 (1H)
 2.45 (6H)
 1.60 (6H)

[0170] <実施例 4 (化合物 4 の合成)>

13, 13-ジメチル-8-フェニル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンの合成;

[化74]



(化合物 4)

実施例 1 と同様にして、11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンを合成した

。

次に、

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン

10.0 g

9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸

6.6 g

2 M炭酸カリウム水溶液 33 ml

トルエン 80 ml

エタノール 20 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.8 gを加えて加熱し、72℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、13, 13-ジメチル-8-フェニル-11-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン(化合物4)の白色粉体11.3 g(収率84%)を得た。

[0171] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図4に示した。

[0172] ¹H-NMR (THF-d₈)で以下の32個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.42 (1H)

8.38 (1H)

8.26 (1H)

7.93 (1H)

7.20-7.80 (20H)

6.48 (1H)

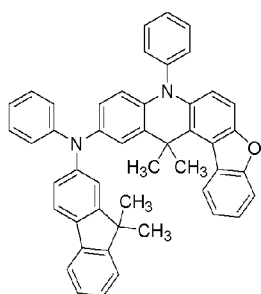
6. 2 3 (1 H)

2. 3 2 (6 H)

[0173] <実施例 5 (化合物 2 5 の合成)>

N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-N-(13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン-11-イル)-フェニルアミンの合成;

[化75]



(化合物 2 5)

実施例 1 と同様にして、11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンを合成した。

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン

10.0 g

N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-フェニルアミン

6.6 g

tert-ブトキシナトリウム

3.2 g

キシレン

100 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)

0.4 g

トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液(50%、w/v)

0.5 g

を加えて加熱し、115℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：トルエン／*n*-ヘキサン）によって精製し、N-（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）-N-（13,13-ジメチル-8-フェニル-8,13-ジヒドロベンゾフロ[3,2-a]アクリジン-11-イル）-フェニルアミン（化合物25）の白色粉体9.5g（収率66%）を得た。

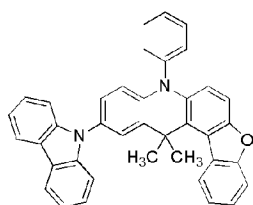
[0174] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図5に示した。

[0175] ¹H-NMR（THF-*d*₈）で以下の38個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.21 (1H)
 6.90–7.75 (22H)
 6.71 (1H)
 6.43 (1H)
 6.09 (1H)
 2.10 (6H)
 1.43 (6H)

[0176] <実施例6（化合物41の合成）>

13,13-ジメチル-8-フェニル-11-（9H-カルバゾール-9-イル）-8,13-ジヒドロベンゾフロ[3,2-a]アクリジンの合成；
 [化76]



（化合物41）

実施例1と同様にして、11-ブロモ-13,13-ジメチル-8-フェニル-8,13-ジヒドロベンゾフロ[3,2-a]アクリジンを合成した

。

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ [3, 2-a] アクリジン

8.0 g

9H-カルバゾール 3.1 g

tert-ブトキシナトリウム 2.5 g

キシレン 80 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)

0.3 g

トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液 (50%、w/v) 0.4 g

を加えて加熱し、115℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: トルエン/n-ヘキサン) によって精製し、13, 13-ジメチル-8-フェニル-11-(9H-カルバゾール-9-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ [3, 2-a] アクリジン (化合物41) の白色粉体6.5 g (収率68%) を得た。

。

[0177] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図6に示した。

[0178] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の28個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.29 (1H)

8.18 (2H)

7.10-7.80 (17H)

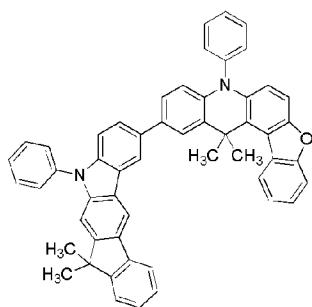
6.52 (1H)

6.38 (1H)

2. 28 (6H)

[0179] <実施例7 (化合物42の合成)>

13, 13-ジメチル-8-フェニル-11-(3, 3-ジメチル-1-フェニル-1, 3-ジヒドロインデノ[2, 1-b]カルバゾール-10-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンの合成;
[化77]



(化合物42)

実施例1と同様にして、11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンを合成した。

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-フェニル-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン

7.0 g

3, 3-ジメチル-1-フェニル-1, 3-ジヒドロインデノ[2, 1-b]カルバゾール-10-イルボロン酸

7.5 g

2M炭酸カリウム水溶液

23 ml

トルエン

60 ml

エタノール

15 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.5 gを加えて加熱し、72℃で5時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下

で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：トルエン／*n*-ヘキサン）によって精製し、13, 13-ジメチル-8-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-11-(9H-カルバゾール-9-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン（化合物42）の白色粉体8.7g（収率77%）を得た。

[0180] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図7に示した。

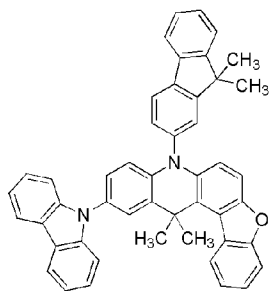
[0181] ¹H-NMR（THF-d₈）で以下の40個の水素シグナルを検出した。

δ（ppm）= 8.64（1H）
8.51（1H）
8.38（1H）
7.98（1H）
7.92（1H）
7.20-7.80（21H）
6.49（1H）
6.24（1H）
2.35（6H）
1.50（6H）

[0182] <実施例8（化合物23の合成）>

13, 13-ジメチル-8-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-11-(9H-カルバゾール-9-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンの合成；

[化78]



(化合物 23)

実施例 1 と同様に、11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジンを合成した。

11-ブロモ-13, 13-ジメチル-8-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン	10.0 g
9H-カルバゾール	3.1 g
tert-ブトキシナトリウム	2.5 g
キシレン	80 ml

を窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)
0.3 g

トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液(50%、w/v)
0.4 g

を加えて加熱し、115℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、13, 13-ジメチル-8-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-11-(9H-カルバゾール-9-イル)-8, 13-ジヒドロベンゾフロ[3, 2-a]アクリジン(化合物23)の白色粉体11.5 g(収率54%)を得た。

[0183] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 ^1H -NMR測定結果を図8に示した。

[0184] ^1H -NMR (THF- d_8) で以下の36個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.61 (1H)
8.12–8.20 (3H)
7.88–8.00 (2H)
7.77 (1H)
7.66 (1H)
7.35–7.60 (11H)
7.24 (2H)
7.16 (1H)
6.68 (1H)
6.50 (1H)
2.37 (6H)
1.60 (6H)

[0185] <実施例9 (ガラス転移点の測定)>

実施例1～8で得られたアクリダン環構造を有する化合物について、高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA) によってガラス転移点を求めた。結果は以下の通りである。

	ガラス転移点
本発明実施例1の化合物	154℃
本発明実施例2の化合物	146℃
本発明実施例3の化合物	173℃
本発明実施例4の化合物	149℃
本発明実施例5の化合物	141℃
本発明実施例6の化合物	145℃
本発明実施例7の化合物	201℃
本発明実施例8の化合物	177℃

このことから、本発明の化合物は100℃以上のガラス転移点を有しており、安定な薄膜状態を示すことがわかる。

[0186] <実施例10（仕事関数の評価）>

実施例1～8で得られた化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業製、PYS-202型）で仕事関数を測定した。

	仕事関数
本発明実施例1の化合物	5.38 eV
本発明実施例2の化合物	5.29 eV
本発明実施例3の化合物	5.37 eV
本発明実施例4の化合物	5.52 eV
本発明実施例5の化合物	5.29 eV
本発明実施例6の化合物	5.61 eV
本発明実施例7の化合物	5.42 eV
本発明実施例8の化合物	5.54 eV

上記の結果から、本発明の化合物はNPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.54 eVと同様に、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

[0187]（有機EL素子の特性評価）

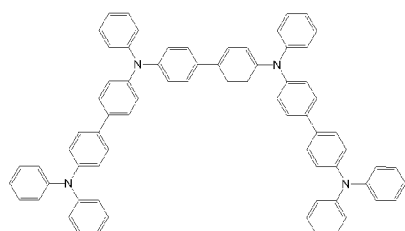
<実施例11>

実施例1で得られたアクリダン環構造を有する化合物（化合物2）を用いて形成された正孔輸送層4を備えた、図9に示す構造の有機EL素子を作製した。この有機EL素子は、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7、陰極（アルミニウム電極）8の順に蒸着して作製した。

[0188] 具体的には、膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。その後、このITO

O電極付きガラス基板1を真空蒸着機内に取り付け、0.001Pa以下まで蒸着機内を減圧した。続いて、下記構造式の化合物57を用いて、透明陽極2を覆うように膜厚20nmの正孔注入層3を形成した。

[化79]

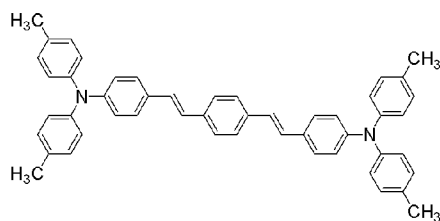


(化合物57)

[0189] この正孔注入層3の上に、実施例1の化合物(化合物2)を蒸着して膜厚40nmの正孔輸送層4を形成した。

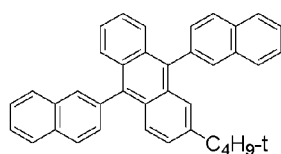
この正孔輸送層4の上に、下記構造式の化合物58と下記構造式の化合物59とを使用し、蒸着速度比が化合物58:化合物59=5:95となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚30nmの発光層5を形成した。

[化80]



(化合物58)

[化81]



(化合物59)

[0190] Alq₃を用いて、この発光層5の上に、膜厚30nmの電子輸送層6を形成した。

この電子輸送層6の上に、フッ化リチウムを用いて、膜厚0.5nmの電子注入層7を形成した。

最後に、アルミニウムを膜厚 150 nm となるように蒸着して陰極 8 を形成した。

[0191] 上記のようにして作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 に示した。

[0192] <実施例 1 2>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 2 の化合物（化合物 20）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0193] <実施例 1 3>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 3 の化合物（化合物 27）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0194] <実施例 1 4>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 4 の化合物（化合物 4）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0195] <実施例 1 5>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 5 の化合物（化合物 25）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0196] <実施例 1 6>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 6 の化合物（化合物 41）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、実施例 1 1 と同様にし

て発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0197] <実施例 1 7>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 7 の化合物（化合物 4 2）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

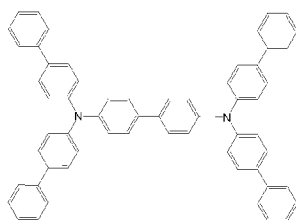
[0198] <実施例 1 8>

実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて実施例 8 の化合物（化合物 2 3）を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[0199] <比較例 1>

比較のために、実施例 1 の化合物（化合物 2）に代えて下記構造式の化合物 6 0 を用いて正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 1 と同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、実施例 1 1 と同様にして発光特性の測定を行い、結果を表 1 に示した。

[化82]



（化合物 6 0）

[0200]

[表1]

	化合物	電圧 [V] (@ 10 mA / cm ²)	輝度 [cd / m ²] (@ 10 mA / cm ²)	発光効率 [cd / A] (@ 10 mA / cm ²)	電力効率 [lm / W] (@ 10 mA / cm ²)
実施例 1 1	化合物 2	4.96	1024	10.25	6.50
実施例 1 2	化合物 20	4.78	968	9.68	6.37
実施例 1 3	化合物 27	5.03	1001	10.02	6.26
実施例 1 4	化合物 4	4.90	1010	10.10	6.78
実施例 1 5	化合物 25	4.65	962	9.62	6.50
実施例 1 6	化合物 41	5.05	950	9.50	5.91
実施例 1 7	化合物 42	4.70	986	9.86	6.59
実施例 1 8	化合物 23	4.93	993	9.93	6.33
比較例 1	化合物 60	5.17	902	9.03	5.49

[0201] 表 1 に示す様に、電流密度 10 mA / cm² の電流を流したときの駆動電圧は、比較例 1 の有機 EL 素子では 5.17 V であるのに対して、本発明の実施例 1 ～ 8 の化合物を用いた有機 EL 素子では、4.70 ～ 5.05 V であり、即ち、いずれも低電圧化した。また、電力効率に関しても、比較例 1 の有機 EL 素子の電力効率は 5.49 lm / W であるのに対して、本発明の実施例 1 ～ 8 の化合物を用いた有機 EL 素子では、5.91 ～ 6.78 lm / W であり、いずれも大きく向上した。

[0202] 以上の結果から明らかなように、本発明のアクリダン環構造を有する化合物を用いた有機 EL 素子は、公知材料である化合物 60 を用いた有機 EL 素子と比較しても、電力効率の向上や、実用駆動電圧の低下を達成できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明のアクリダン環構造を有する化合物は、正孔輸送能力が高く、電子阻止能力に優れており、アモルファス性に優れ、薄膜状態が安定であるため、有機 EL 素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて有機 EL 素子を作製することにより、高い発光効率および電力効率を得ることができると共に、実用駆動電圧を低下させることができ、耐久性を改善させることが

できる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

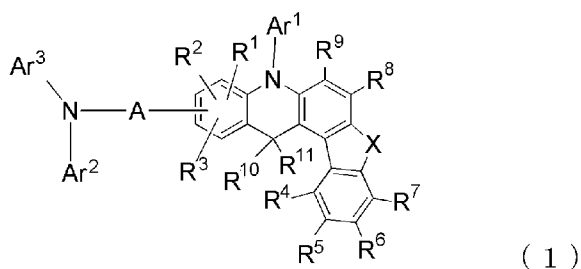
符号の説明

- [0204] 1 ガラス基板
2 透明陽極
3 正孔注入層
4 正孔輸送層
5 発光層
6 電子輸送層
7 電子注入層
8 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される、アクリダン環構造を有する化合物。

[化1]



式中、

Xは酸素原子または硫黄原子を表し、

R¹～R⁹は、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基であって、単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

R¹⁰、R¹¹は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基であって、単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

Ar¹、Ar²、Ar³は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表し、Ar²とAr³は単結合または、メチレン基、酸素原子若しくは硫黄原子を介して互いに結合

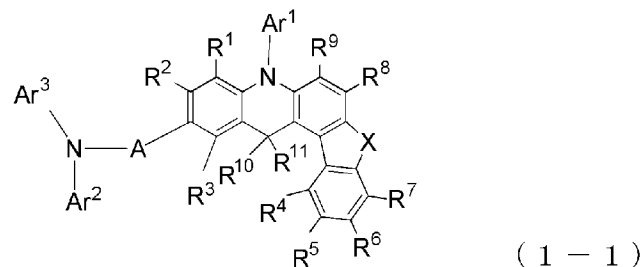
して環を形成してもよく、

A は、芳香族炭化水素、芳香族複素環若しくは縮合多環芳香族の 2 価基、または単結合を表し、

A が芳香族炭化水素、芳香族複素環または縮合多環芳香族の 2 価基である場合、A と A^{r2} は単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項2] A が結合しているベンゼン環に対して、R¹、R²、R³ 及び A が、下記一般式 (1-1) で表される位置で結合している、請求項 1 記載のアクリダン環構造を有する化合物。

[化2]



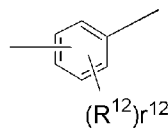
式中、

X、R¹～R¹¹、A^{r1}、A^{r2}、A^{r3} 及び A は、前記一般式 (1) に記載した通りの意味である。

[請求項3] A が芳香族炭化水素または縮合多環芳香族の 2 価基である、請求項 1 または 2 に記載のアクリダン環構造を有する化合物。

[請求項4] A が、下記一般式 (2) で表される芳香族炭化水素又は縮合多環芳香族の 2 価基である、請求項 3 記載のアクリダン環構造を有する化合物。

[化3]



(2)

式中、

 r^{12} は、0～4の整数を表し、

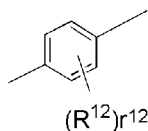
R^{12} は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基もしくはアリールオキシ基または連結基であって、

R^{12} が複数存在している場合は、複数の R^{12} は、互いに結合して環を形成しても良い。

[請求項5]

Aが、下記一般式(2')で表される芳香族炭化水素又は縮合多環芳香族の2価基である、請求項4記載のアクリダン環構造を有する化合物。

[化4]



(2')

式中、

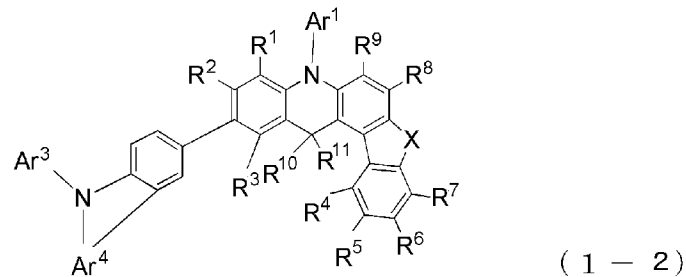
 r^{12} 及び R^{12} は前記式(2)に記載した通りの意味である。

[請求項6]

下記一般式(1-2)で表される請求項5記載のアクリダン環構造

を有する化合物。

[化5]



式中、

X、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 Ar^1 、 Ar^3 及びAは、前記一般式(1)または(1-1)に記載した通りの意味であり、

Ar^4 は、前記一般式(1)または(1-1)に記載した Ar^2 に属する基の2価基を表し、

Ar^3 と Ar^4 は単結合または、メチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項7] Aが単結合である、請求項1または2記載のアクリダン環構造を有する化合物。

[請求項8] 一对の電極と該一对の電極の間に挟まれた少なくとも一層の有機層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項1記載のアクリダン環構造を有する化合物が、該有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 前記有機層が正孔輸送層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

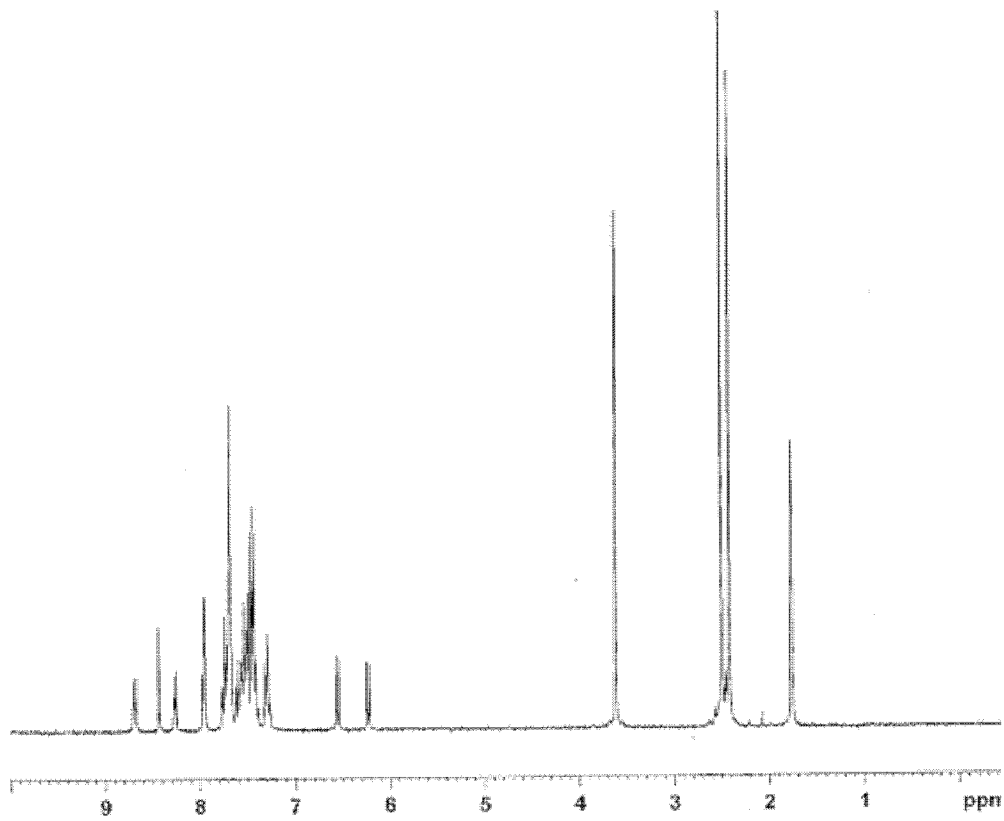
[請求項10] 前記有機層が電子阻止層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11] 前記有機層が正孔注入層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

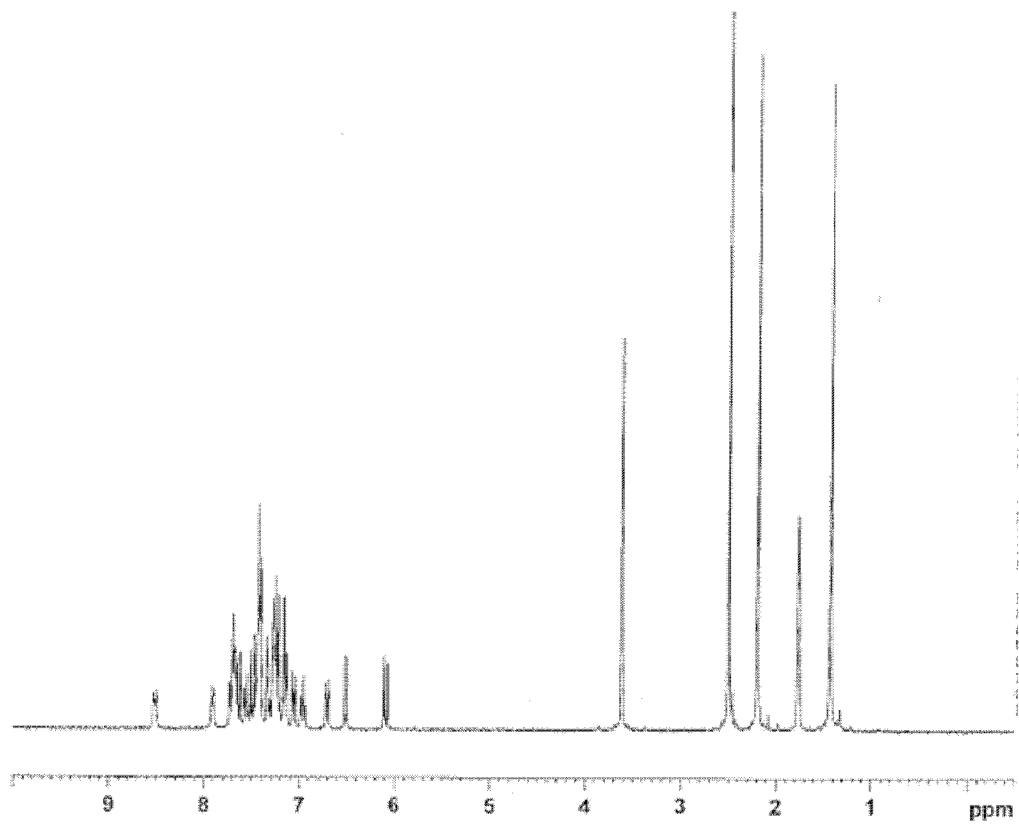
[請求項12] 前記有機層が発光層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッ

センス素子。

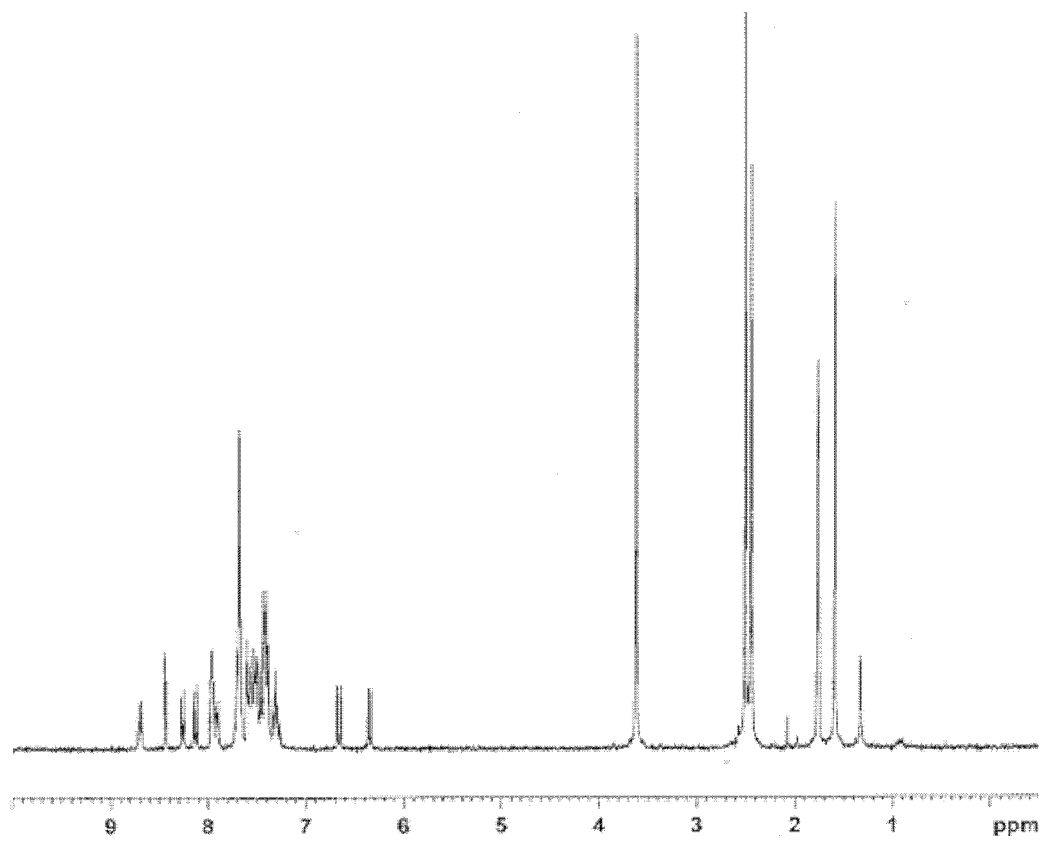
[図1]



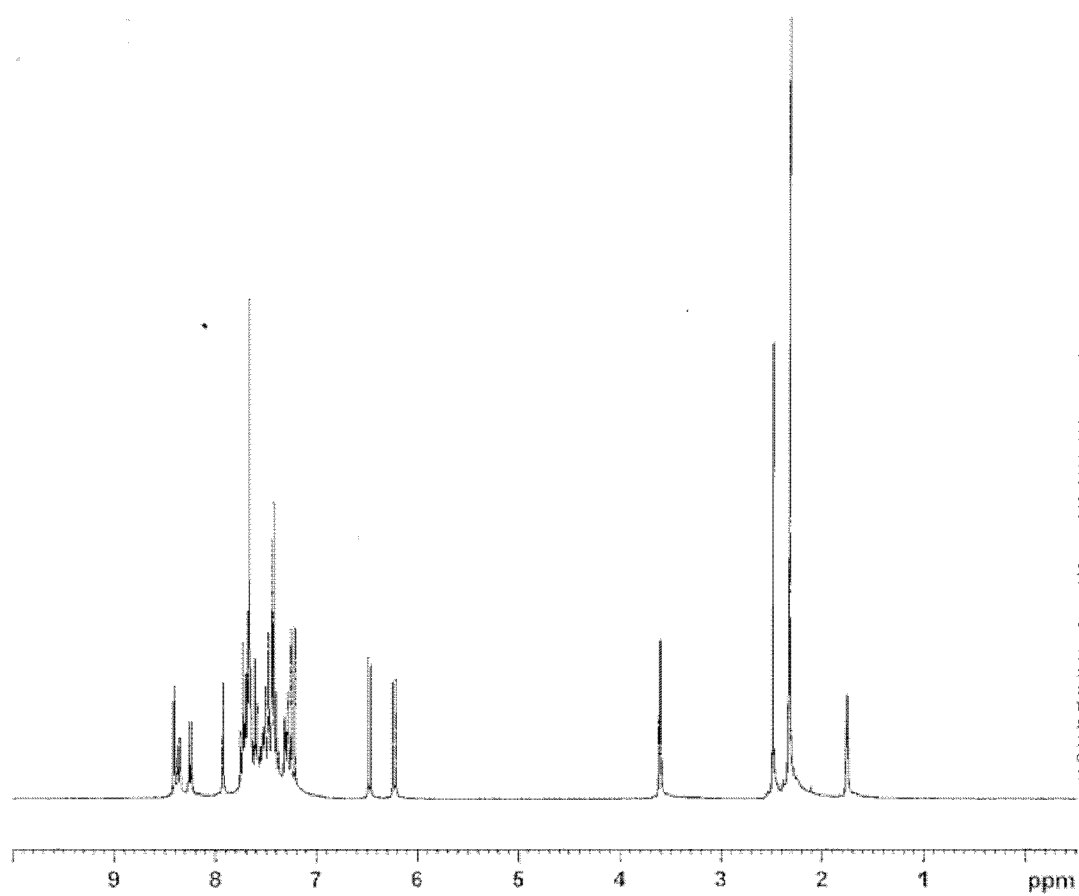
[図2]



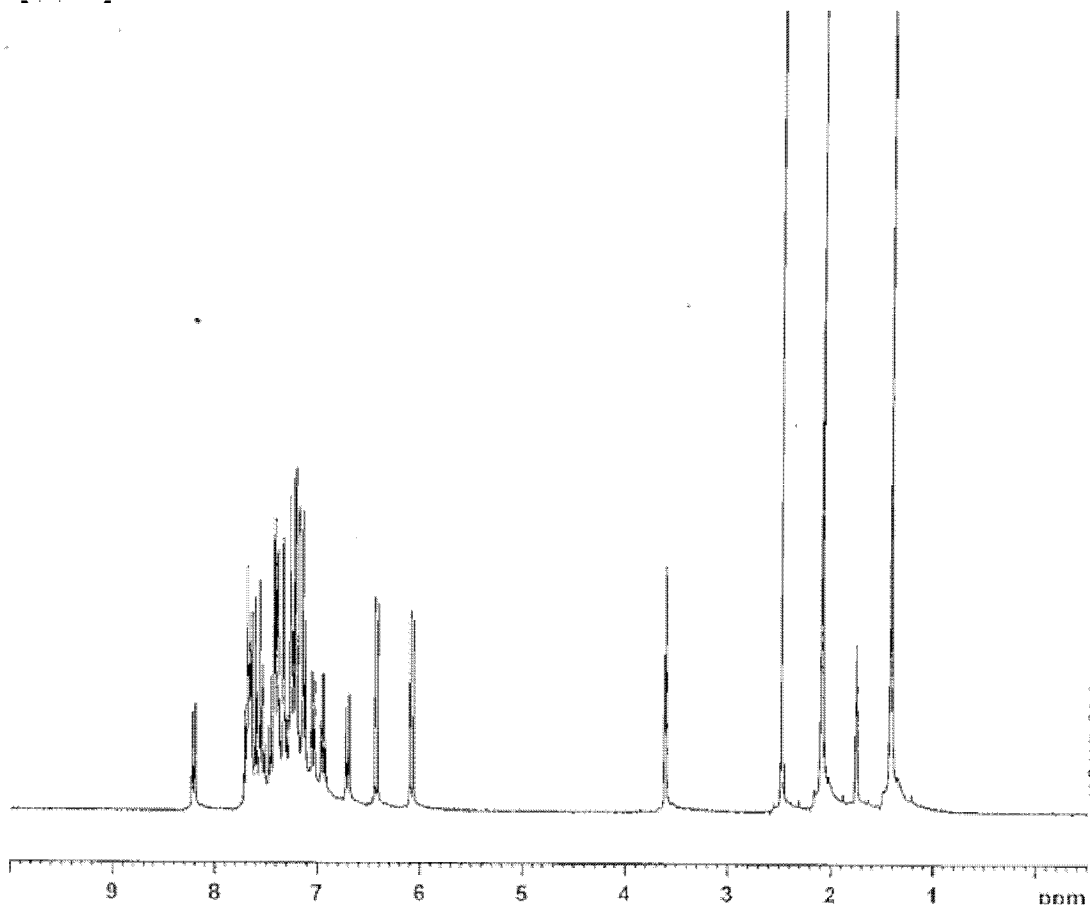
[図3]



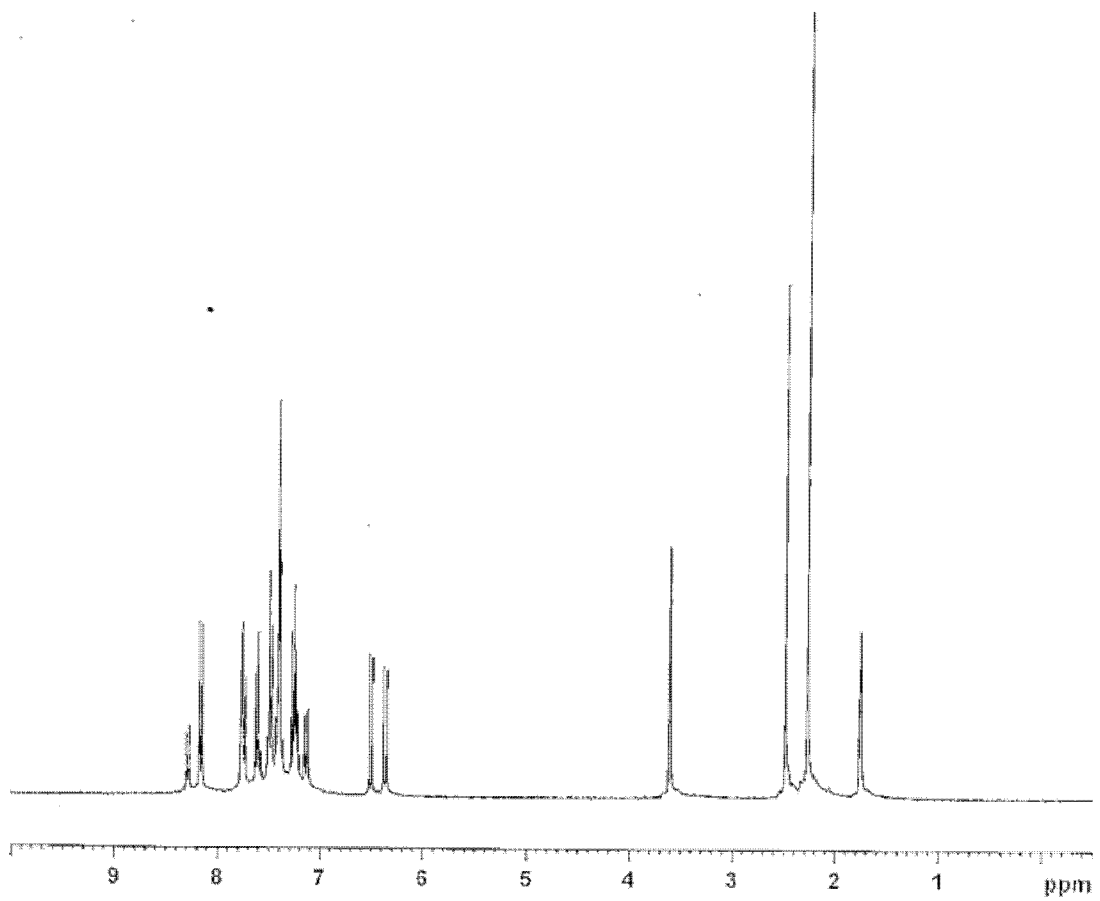
[図4]



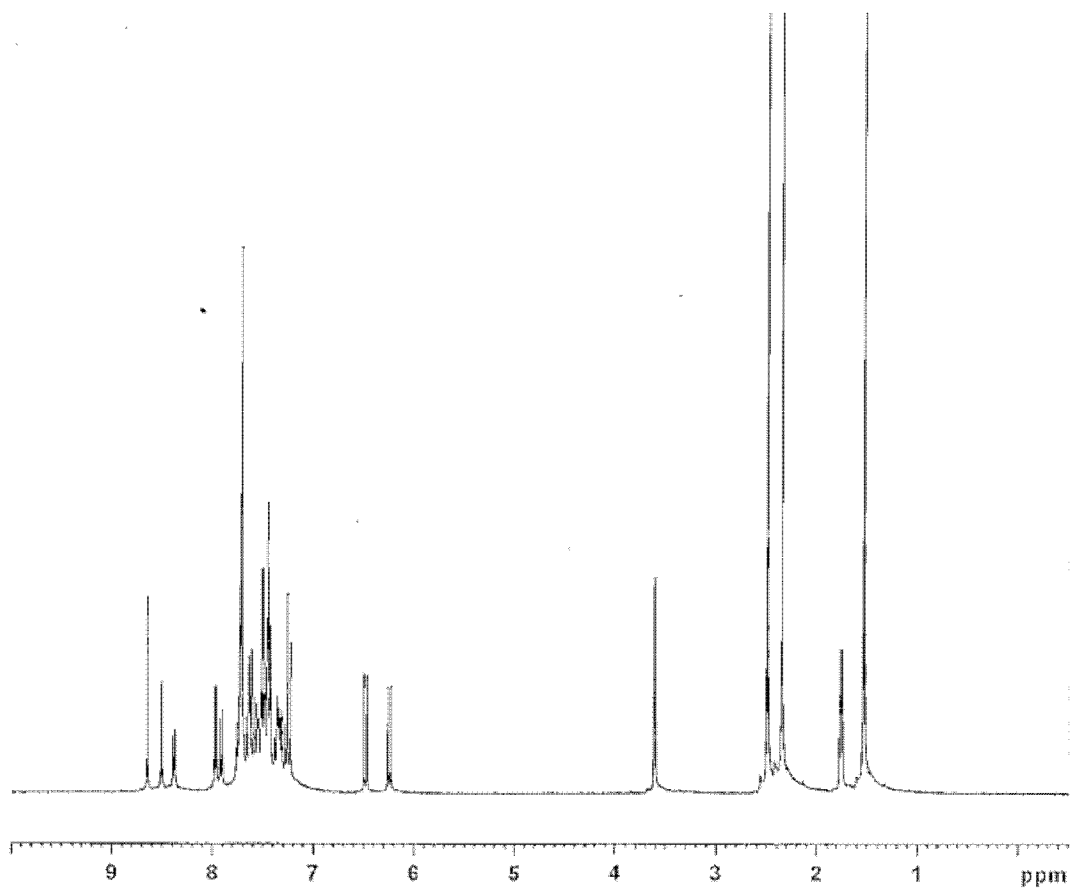
[図5]



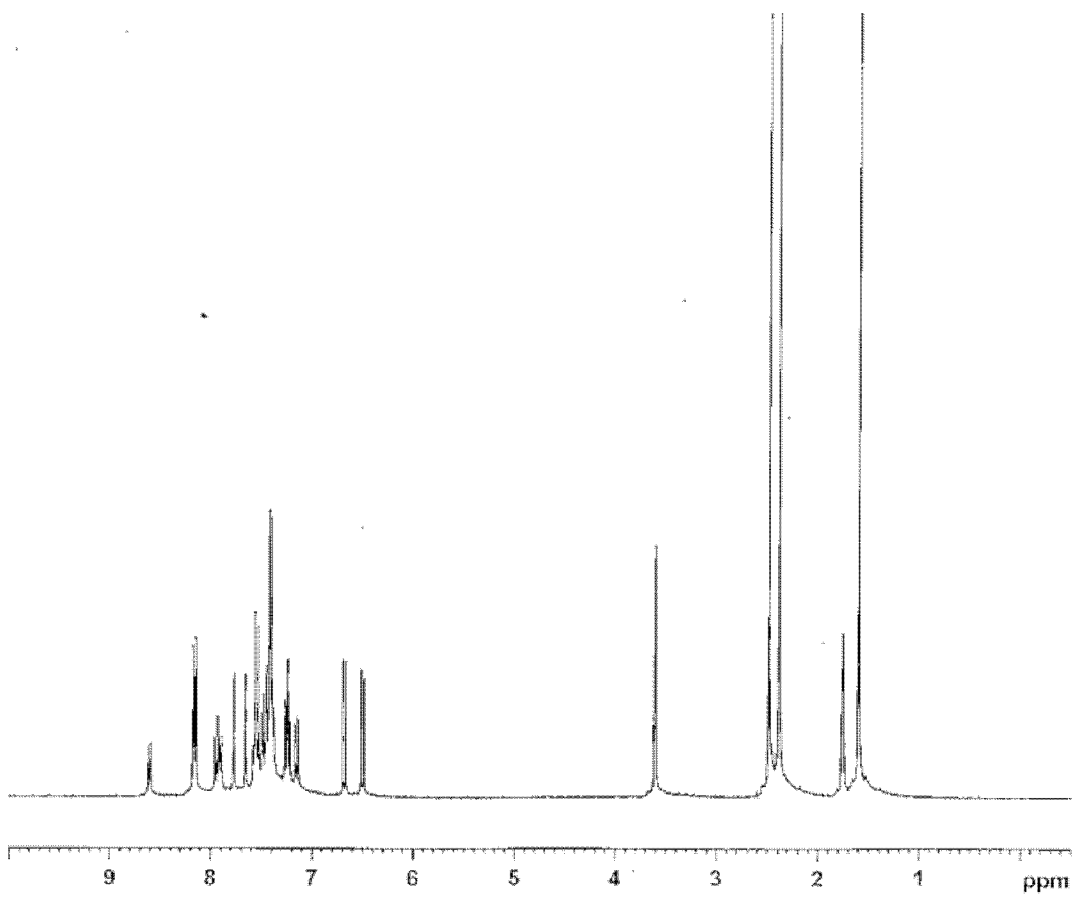
[図6]



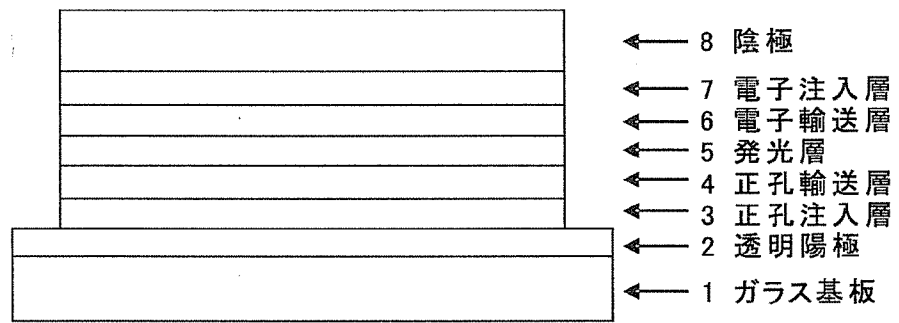
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, C07D491/048(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)

C07D495/04, C07D491/048, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-116784 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text; particularly, paragraphs [0030], [0038] (Family: none)	1-12
A	WO 2011/155169 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), entire text; particularly, claim 1 & US 2013/0075715 A1 & EP 2578572 A1 & CN 102933552 A & TW 201211202 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2014 (06.01.14)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/147319 A2 (DOOSAN CORP.), 23 December 2010 (23.12.2010), entire text; particularly, claim 1 & JP 2012-530696 A & US 2012/0168730 A1 & KR 10-2010-0136681 A	1-12
A	JP 2012-507590 A (Gracel Display Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text; particularly, page 28, compounds 269, 273 & EP 2182039 A2 & WO 2010/050779 A1 & KR 10-2010-0048210 A & CN 102203213 A	1-12
A	WO 2011/093609 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text; particularly, claims 1, 2 & KR 10-2011-0088118 A & TW 201139609 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D495/04(2006.01)i, C07D491/048(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（I P C））

Int.Cl. C07D495/04, C07D491/048, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 2012-116784 A（出光興産株式会社）2012.06.21, 全文、特に、【0030】、【0038】 （ファミリーなし）	1-12
A	WO 2011/155169 A1（保土谷化学工業株式会社）2011.12.15, 全文、特に、請求項1 & US 2013/0075715 A1 & EP 2578572 A1 & CN 102933552 A & TW 201211202 A	1-12

☒ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

鳥居 福代

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

3 4 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
A	WO 2010/147319 A2 (DOOSAN CORPORATION) 2010. 12. 23, 全文、特に、請求項 1 & JP 2012-530696 A & US 2012/0168730 A1 & KR 10-2010-0136681 A	1-12
A	JP 2012-507590 A (グレイセル・ディスプレイ・インコーポレーテ ッド) 2012. 03. 29, 全文、特に、第 2 8 頁化合物 2 6 9、2 7 3 & EP 2182039 A2 & WO 2010/050779 A1 & KR 10-2010-0048210 A & CN 102203213 A	1-12
A	WO 2011/093609 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2011. 08. 04, 全文、特に、Claim 1, 2 & KR 10-2011-0088118 A & TW 201139609 A	1-12