

(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  
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

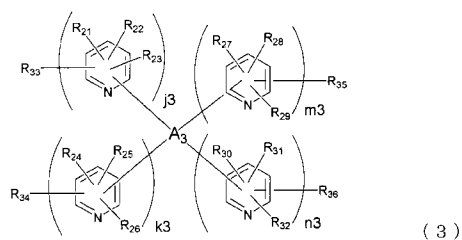
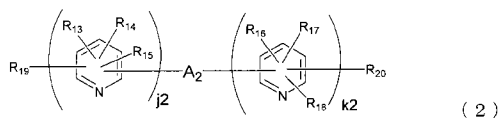
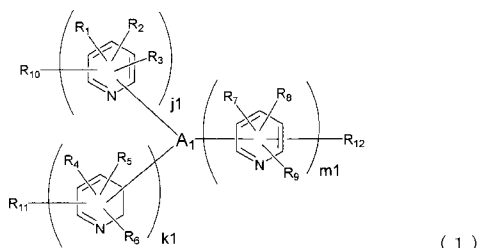
(10) 国際公開番号  
WO 2011/105373 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 213/22 (2006.01) C07D 401/14 (2006.01)  
C07D 213/26 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 213/85 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053849
- (22) 国際出願日: 2011年2月22日(22.02.2011)
- (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 2010-039565 2010年2月25日(25.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 横山 紀昌(YOKOYAMA Norimasa). 林 秀一(HAYASHI Shuichi). 市川 結(ICHIKAWA Musubu). 山本 貴之(YAMAMOTO Takayuki).
- (74) 代理人: 内藤 照雄(NAITO Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 信栄特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SUBSTITUTED PYRIDYL COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 置換されたピリジル化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is a substituted pyridyl compound which is represented by general formula (1), (2) or (3). Also disclosed is an organic electroluminescent element, which comprises a pair of electrodes and at least one organic layer interposed between the electrodes, and which is characterized in that the at least one organic layer contains a substituted pyridyl compound represented by general formula (1), (2) or (3).

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物、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、前記少なくとも一層の有機層が下記一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物を含む、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

WO 2011/105373 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

置換されたピリジル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素子に関するものであり、詳しくは置換されたピリジル化合物と、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ため、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エレクトロルミネッセンス素子を実用的なものにした。具体的には、電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、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/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

[0004] 現在まで、有機エレクトロルミネッセンス素子の実用化のために多くの改良がなされ、各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、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によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献1参照）。

[0005] また発光効率の更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（例えば、非特許文献2参照）。

[0006] 発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光体

や燐光発光体をドーピングして作成することもできる。上記の非特許文献1および2に記載されているように、有機エレクトロルミネッセンス素子におけ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。

[0007] 有機エレクトロルミネッセンス素子においては、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、電子の移動速度より正孔の移動速度が速いため、正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことによる効率低下が問題となる。そのため電子の移動速度の速い電子輸送材料が求められている。

[0008] 代表的な発光材料であるトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以後、Alq<sub>3</sub>と略称する）は電子輸送材料としても一般的に用いられるが、正孔阻止性能があるとは言えない。

[0009] 正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことを防ぎ、発光層での電荷再結合の確率を向上させる方策には、正孔阻止層を挿入する方法がある。正孔阻止材料としてはこれまでに、トリアゾール誘導体（例えば、特許文献3参照）やバソクプロイン（以後、BCPと略称する）、アルミニウムの混合配位子錯体（BAIq）（例えば、非特許文献2参照）などが提案されている。

[0010] 例えば、正孔阻止性に優れた電子輸送材料として、3-（4-ビフェニル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール（以後、TAZと略称する）が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

[0011] TAZは仕事関数が6.6 eVと大きく正孔阻止能力が高いため、真空蒸着や塗布などによって作成される蛍光発光層や燐光発光層の、陰極側に積層する電子輸送性の正孔阻止層として使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化に寄与している（例えば、非特許文献3参照）。

[0012] しかし電子輸送性が低いことがTAZにおける大きな課題であり、より電子輸送性の高い電子輸送材料と組み合わせて、有機エレクトロルミネッセンス素子を作成することが必要であった（例えば、非特許文献4参照）。

- [0013] また、BCPにおいても仕事関数が6.7 eVと大きく正孔阻止能力が高いものの、ガラス転移点( $T_g$ )が83°Cと低いことから、薄膜の安定性に乏しく、正孔阻止層として十分に機能しているとは言えない。このため、燐光発光素子においては長寿命化の方策として、BAIqを正孔阻止層として用いることも提案されている。この素子においては、長寿命化は改善されるものの、BAIqの仕事関数は5.8 eVと小さいため、正孔が発光層に効率良く閉じ込められず、BCPを使用した素子に比較し、効率低下が見られ、十分とは言えない。
- [0014] いずれの材料も膜安定性が不足しており、もしくは正孔を阻止する機能が不十分である。有機エレクトロルミネッセンス素子の素子特性を改善させるために、電子の注入・輸送性能と正孔阻止能力に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：日本国特開平8-48656号公報  
特許文献2：日本国特許第3194657号公報  
特許文献3：日本国特許第2734341号公報  
特許文献4：日本国特開2004-284971号公報

### 非特許文献

- [0016] 非特許文献1：応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ（2001）  
非特許文献2：応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ（2001）  
非特許文献3：第50回応用物理学関係連合講演会28p-A-6講演予稿集1413ページ（2003）  
非特許文献4：応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌11巻1号13～19ページ（2000）  
非特許文献5：応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 第9

回講習会 23～31 ページ (2001)

非特許文献6: J. Org. Chem., 60, 7508 (1995)

非特許文献7: Synth. Commun., 11, 513 (1981)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

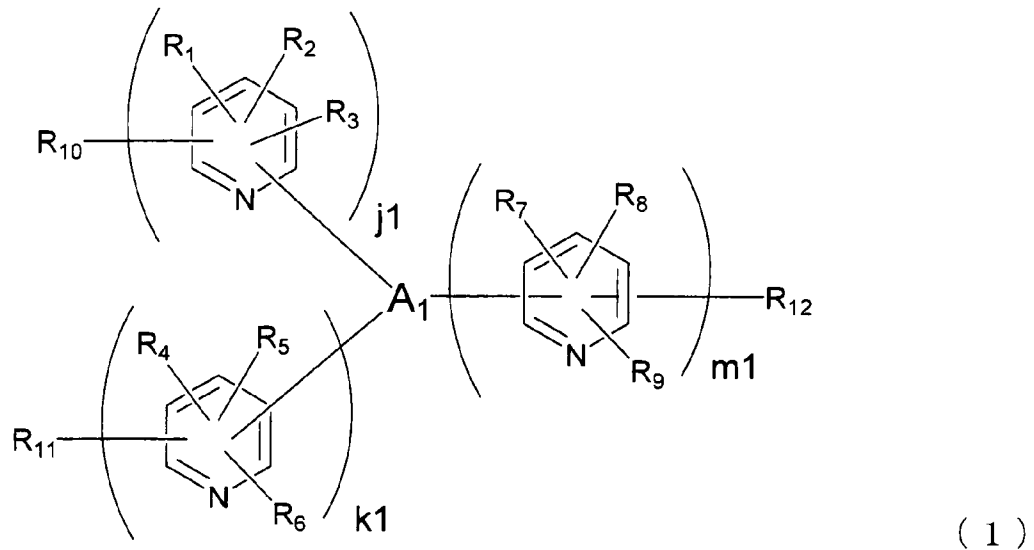
- [0017] 本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、電子の注入・輸送性能に優れ、正孔阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い優れた特性を有する有機化合物を提供し、さらにこの化合物を用いて、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。本発明に適した有機化合物の物理的な特性としては、(1) 電子の注入特性が良いこと、(2) 電子の移動速度が速いこと、(3) 正孔阻止能力に優れること、(4) 薄膜状態が安定であること (5) 耐熱性に優れていることをあげることができる。また、本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1) 発光効率が高いこと、(2) 発光開始電圧が低いこと、(3) 実用駆動電圧が低いこと、をあげることができる。

### 課題を解決するための手段

- [0018] そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、電子親和性であるピリジン環の窒素原子が金属に配位する能力を有していることと、耐熱性に優れているということに着目して、置換されたピリジル化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。
- [0019] すなわち本発明は、一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物；及び、一对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であって、前記少なくとも一層の有機層が一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物を含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

[0020]

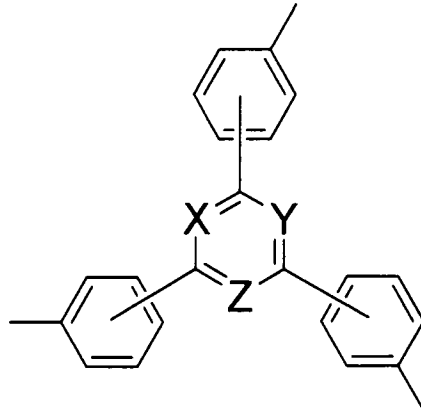
[化1]



[0021] (式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ は1ないし4の整数を表す。ここで、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の3価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の3価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の3価基または下記一般式(1-1)で表される3価基

[0022]

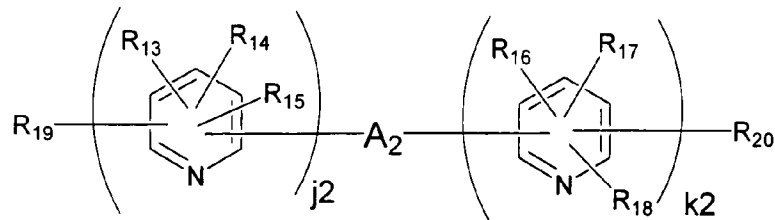
[化2]



( 1 - 1 )

[0023] (式中、X、Y、およびZは炭素原子または窒素原子を表す。)を表す。)

[0024] [化3]

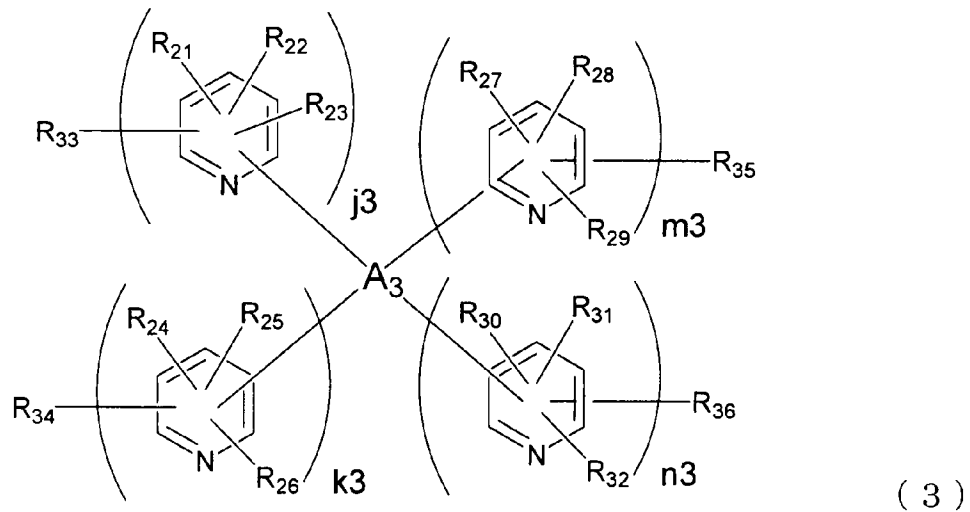


( 2 )

[0025] (式中、 $R_{13} \sim R_{20}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_2$ および $k_2$ は3ないし5の整数を表す。ここで、 $j_2$ および $k_2$ は同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_{13} \sim R_{18}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_2$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の2価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表す。)



[0026] [化4]



[0027] (式中、 $R_{21} \sim R_{36}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_3$ 、 $k_3$ 、 $m_3$ 、および $n_3$ は1ないし4の整数を表す。ここで、 $j_3$ 、 $k_3$ 、 $m_3$ 、および $n_3$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_{21} \sim R_{32}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_3$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の4価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の4価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の4価基を表す。)

[0028] 一般式(1)、(2)または(3)中の $A_1$ 、 $A_2$ 、または $A_3$ で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族」の「芳香族炭化水素」、「芳香族複素環」または「縮合多環芳香族」としては、具体的には、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、ピロン、

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、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、およびアクリジニンなどをあげることができる。そして、一般式(1)、(2)または(3)中の $A_1$ 、 $A_2$ 、または $A_3$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2~4価基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環の2~4価基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2~4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」に対応する2価、3価、4価の基を表す。

[0029] 一般式(1)、(2)または(3)中の $A_1$ 、 $A_2$ 、または $A_3$ で表される、「置換芳香族炭化水素」、「置換芳香族複素環」または「置換縮合多環芳香族」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ステリル基、ピリジル基、ピリドインドリル基、キノリル基、およびベンゾチアゾリル基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに置換されていても良い。

[0030] 一般式(1)、(2)または(3)中の $R_1$ ~ $R_{36}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、具体的に、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、および*n*-ヘキシル基などをあげることができる。また、これらの基同士が互いに結合し、環を形成していてもよい。

[0031] 一般式(1)、(2)または(3)中の $R_1 \sim R_{36}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、ステリル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ビピリジル基、トリアジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、ピリドインドリル基、カルバゾリル基、キノキサリル基、およびピラゾリル基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに置換されていても良い。

[0032] 一般式(1)、(2)または(3)中の $R_1 \sim R_{36}$ で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「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、具体的に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、ステリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ビピリジル基、トリアジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、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、ピリドインドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、およびアクリジニル基のような基をあげることができる。また、これらの基同士が互いに結合し、環を形成していてもよい。

- [0033] 一般式（１）、（２）または（３）中の $R_1 \sim R_{36}$ で表される、「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数１ないし６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素原子数１ないし６の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素原子数１ないし６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、ステリル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ビピリジル基、トリアジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、ピリドインドリル基、カルバゾリル基、キノキサリル基、およびピラゾリル基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに置換されていても良い。
- [0034] 本発明の一般式（１）中の $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の組合せとしては、（ $j_1$ 、 $k_1$ 、 $m_1$ ）＝（２，２，３）又は（３，３，２）が好ましい。
- [0035] 本発明の一般式（１）中の $A_1$ としては、「無置換の芳香族炭化水素の３価基」、「無置換の芳香族複素環の３価基」または「上記一般式（１－１）で表される３価基」が好ましく、特にベンゼン、トリアジン、または２，４，６－トリフェニルピリジンから誘導される３価基が好ましい。
- [0036] 本発明の一般式（１）、（２）または（３）で表される、置換されたピリジル化合物は新規な化合物であり、従来の電子輸送材料より電子の移動が速く、優れた正孔の阻止能力を有し、かつくずれた対称性を有しているため、薄膜状態が特に安定である。本発明の一般式（１）、（２）または（３）で表される、置換されたピリジル化合物は安定な薄膜状態を維持できるため、有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機ＥＬ素子と略称する。）の構成材料として用いた場合に、発光効率が向上すると共に、駆動電圧が低下するという作用を奏する。
- [0037] 本発明の一般式（１）、（２）または（３）で表される、置換されたピリ

ジル化合物は、有機EL素子の電子注入層および／または電子輸送層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べて電子の注入・移動速度の高い材料を用いることにより、電子輸送層から発光層への電子輸送効率が向上して、発光効率が向上すると共に、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を奏する。

[0038] 本発明の一般式(1)、(2)または(3)で表される、置換されたピリジル化合物は、有機EL素子の正孔阻止層の構成材料としても使用することができる。優れた正孔の阻止能力と共に従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつ薄膜状態の安定性の高い材料を用いることにより、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奏する。

[0039] 本発明の一般式(1)、(2)または(3)で表される、置換されたピリジル化合物は、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。従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつバンドギャップの広い本発明の材料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体や燐光発光体を担持させて、発光層として用いることにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機EL素子を実現できるという作用を奏する。

[0040] 本発明の有機EL素子は、従来の電子輸送材料より電子の移動が速く、優れた正孔の阻止能力を有し、かつ薄膜状態が安定な、置換されたピリジル化合物を用いているため、高効率、高耐久性を実現することが可能となった。

### 発明の効果

[0041] 本発明の置換されたピリジル化合物は、電子の移動が速く、優れた正孔の阻止能力を有し、薄膜状態が安定であるので、有機EL素子の電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層あるいは発光層の構成材料として有用である。置換されたピリジル化合物を用いて作製した有機EL素子は発光効率が向上すると共に駆動電圧が低下して、耐久性を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0042] [図1]図1は、本発明実施例1の化合物（化合物13）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

[図2]図2は、本発明実施例2の化合物（化合物37）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

[図3]図3は、実施例5、実施例6および比較例1のEL素子構成を示した図である。

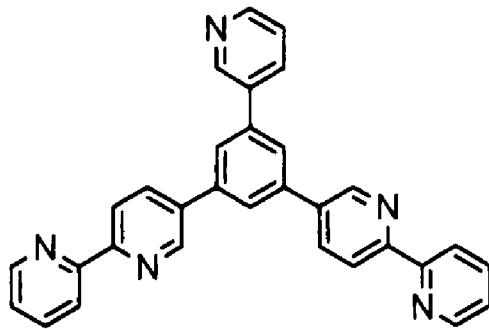
### 発明を実施するための形態

[0043] 本発明の置換されたピリジル化合物は、新規な化合物であり、これらの化合物は例えば、種々の芳香族炭化水素化合物、縮合多環芳香族化合物または芳香族複素環化合物のハライドとピナコールボランやビス(ピナコラート)ジボロンとの反応で合成されたボロン酸またはボロン酸エステル（例えば、非特許文献6参照）と、種々のハロゲノピリジンとをSuzukiカップリングなどのクロスカップリング反応（例えば、非特許文献7参照）を行うことによって、合成することができる。また、ニトリル基を有する種々の芳香族炭化水素化合物、縮合多環芳香族化合物または芳香族複素環化合物に対し水素化ナトリウムを用いたトリアジン環形成反応（例えば、特許文献4参照）を行うことによって、トリアジン環が連結した置換されたピリジル化合物を合成することができる。

[0044] 一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

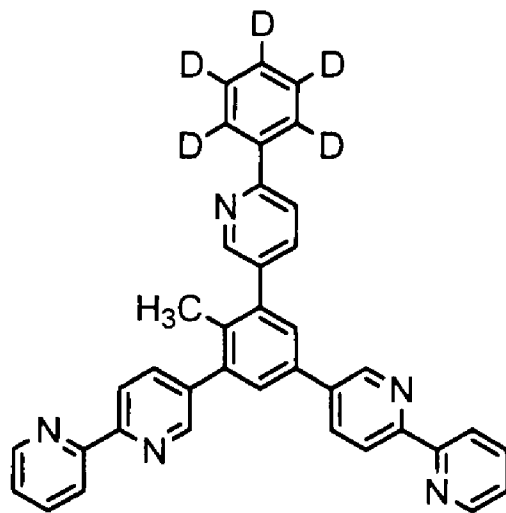
[0045]

[化5]



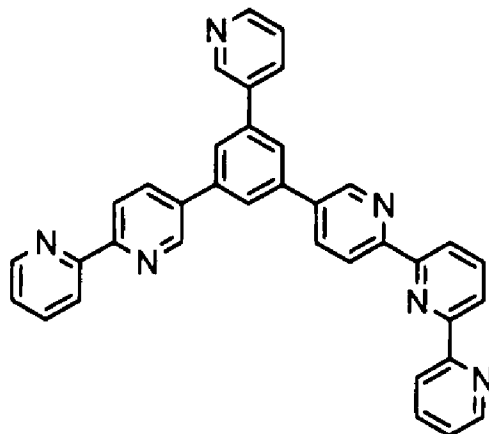
(化合物 4)

[0046] [化6]



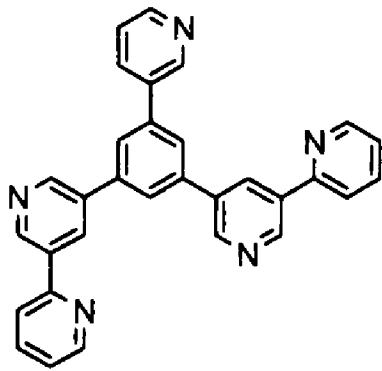
(化合物 5)

[0047] [化7]



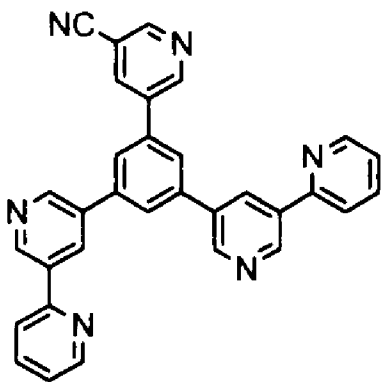
(化合物 6)

[0048] [化8]



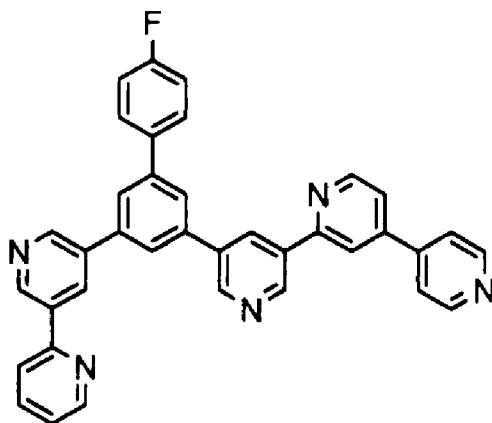
(化合物 7)

[0049] [化9]



(化合物 8)

[0050] [化10]

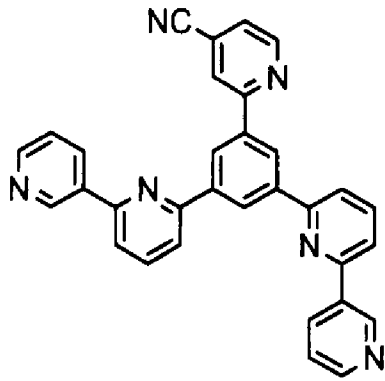


(化合物 9)

[0051]

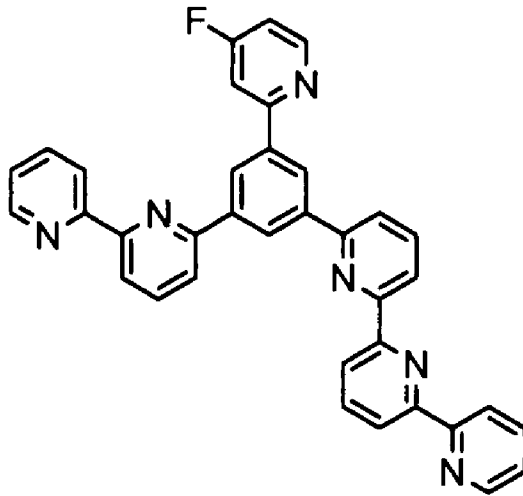


[化11]



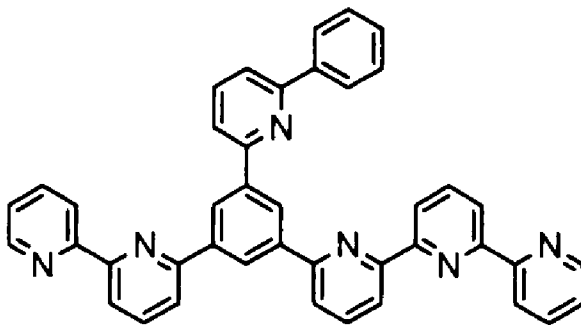
(化合物 1 0)

[0052] [化12]



(化合物 1 1)

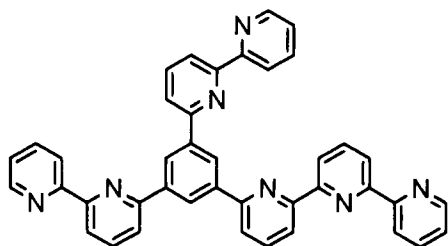
[0053] [化13]



(化合物 1 2)

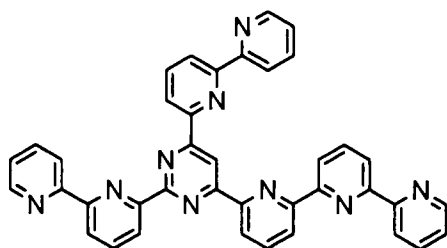
[0054]

[化14]



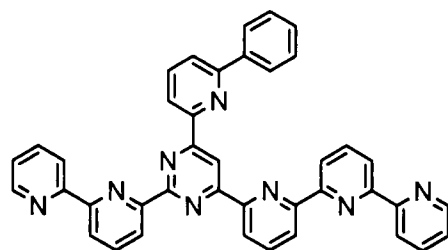
(化合物 1 3)

[0055] [化15]



(化合物 1 4)

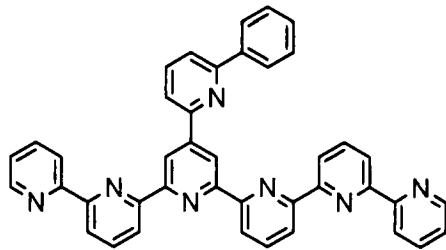
[0056] [化16]



(化合物 1 5)

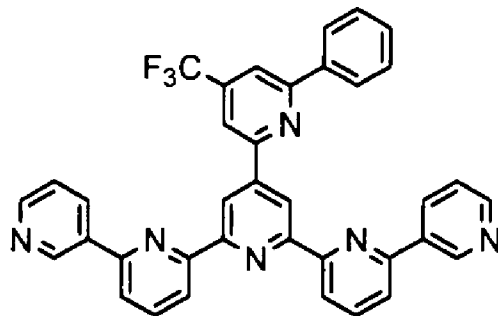
[0057]

[化17]



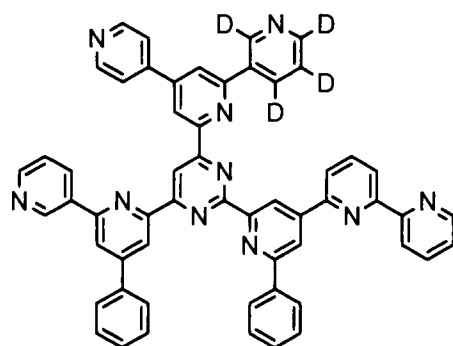
(化合物 16)

[0058] [化18]



(化合物 17)

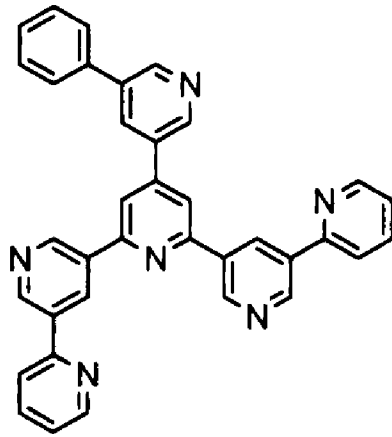
[0059] [化19]



(化合物 18)

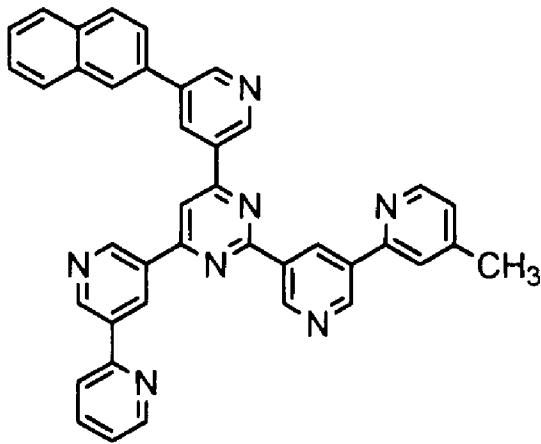
[0060]

[化20]



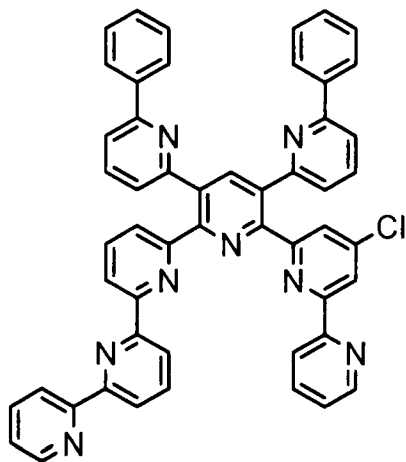
(化合物 19)

[0061] [化21]



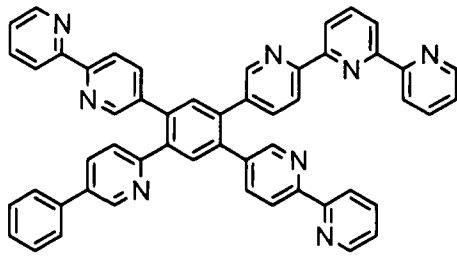
(化合物 20)

[0062] [化22]



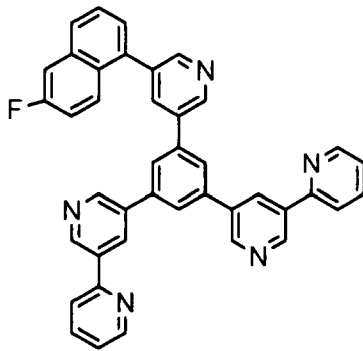
(化合物 21)

[0063] [化23]



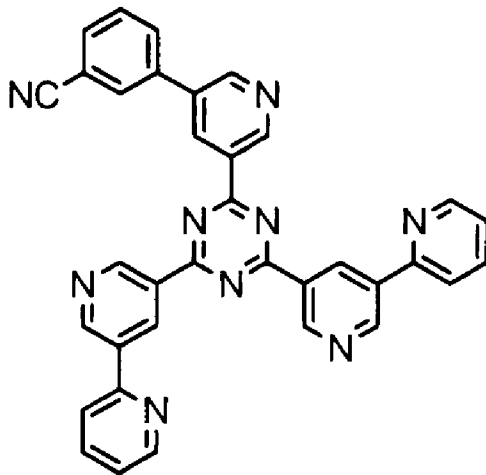
(化合物 2 2)

[0064] [化24]



(化合物 2 3)

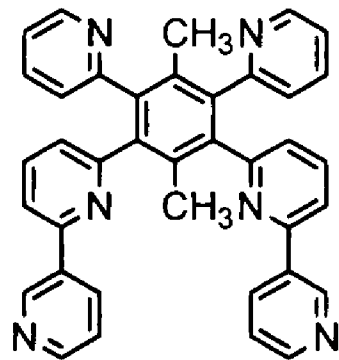
[0065] [化25]



(化合物 2 4)

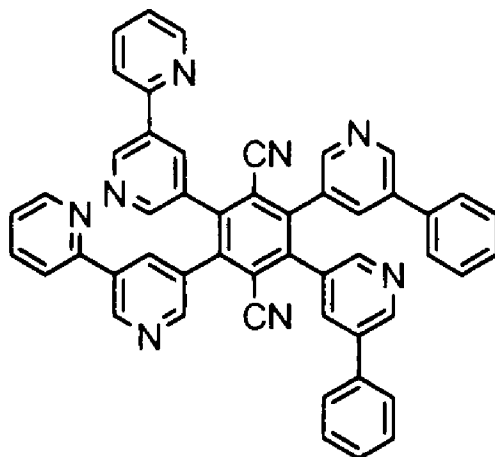
[0066]

[化26]



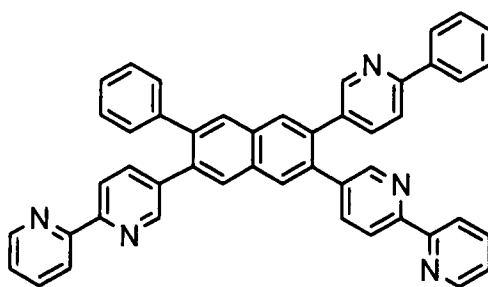
(化合物 2 5)

[0067] [化27]



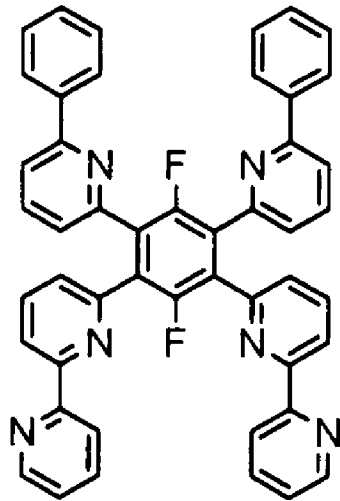
(化合物 2 6)

[0068] [化28]



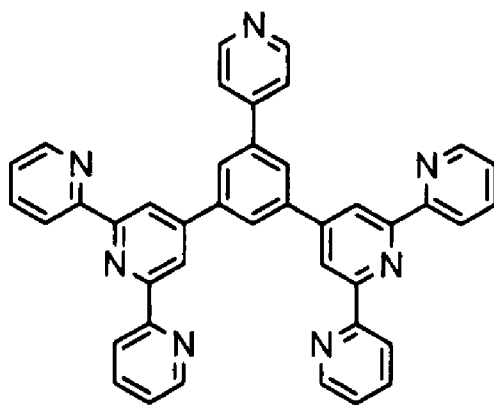
(化合物 2 7)

[0069] [化29]



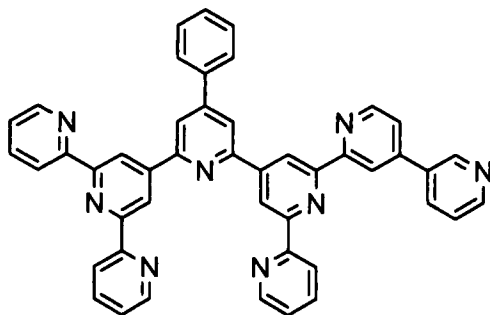
(化合物 28)

[0070] [化30]



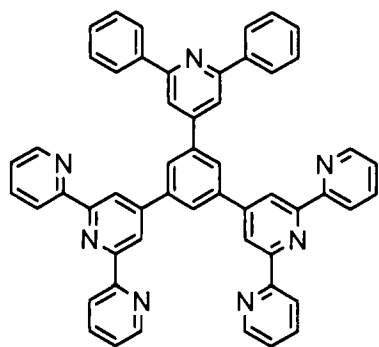
(化合物 29)

[0071] [化31]



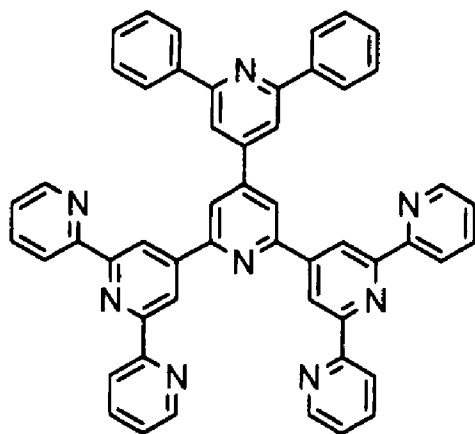
(化合物 30)

[0072] [化32]



(化合物 3 1)

[0073] [化33]

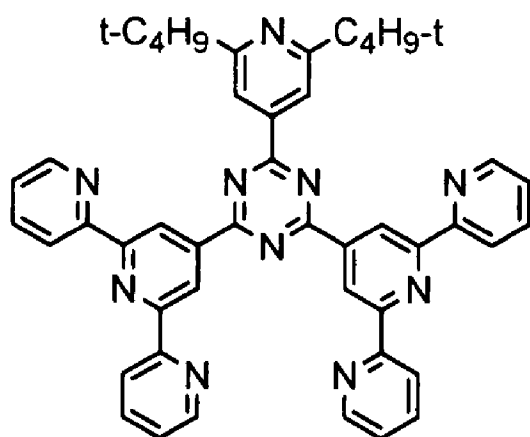


(化合物 3 2)

[0074]

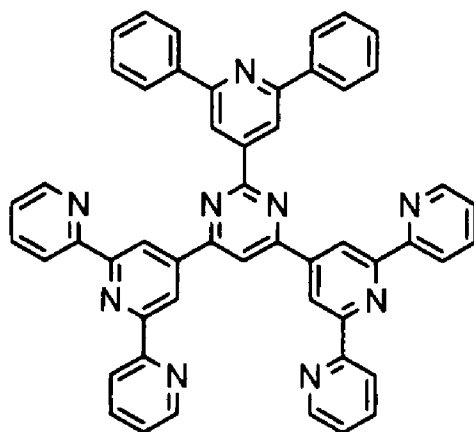


[化34]



(化合物 3 3)

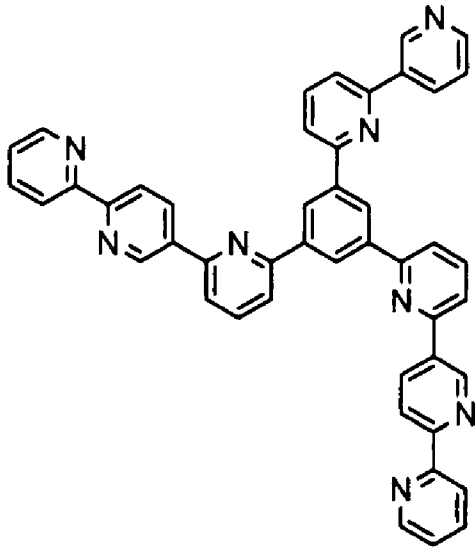
[0075] [化35]



(化合物 3 4)

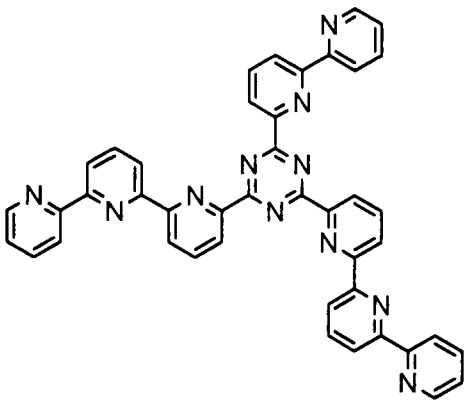
[0076]

[化36]



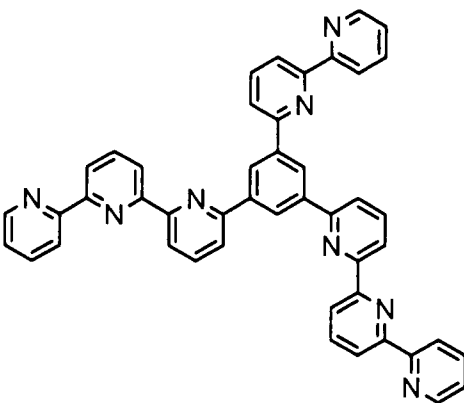
(化合物 3 5)

[0077] [化37]



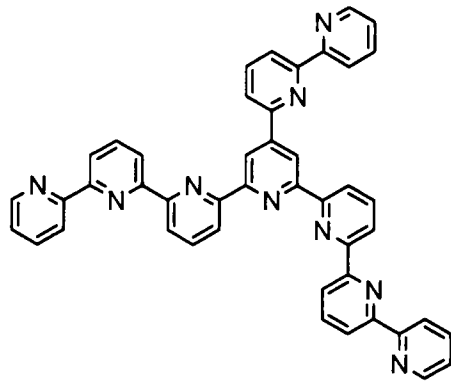
(化合物 3 6)

[0078] [化38]



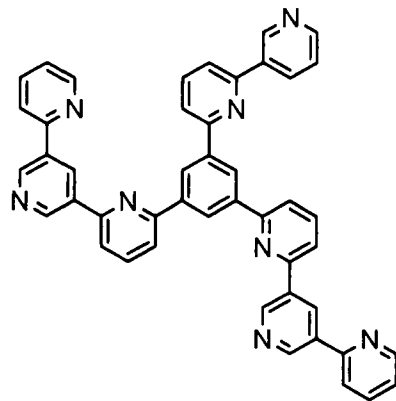
(化合物 3 7)

[0079] [化39]



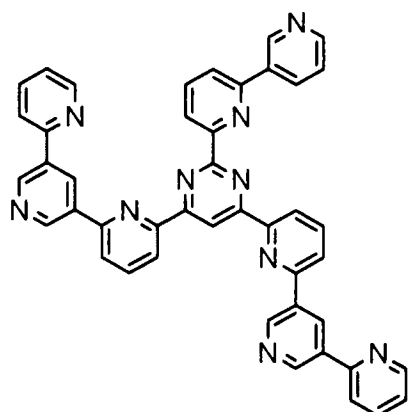
(化合物 38)

[0080] [化40]



(化合物 39)

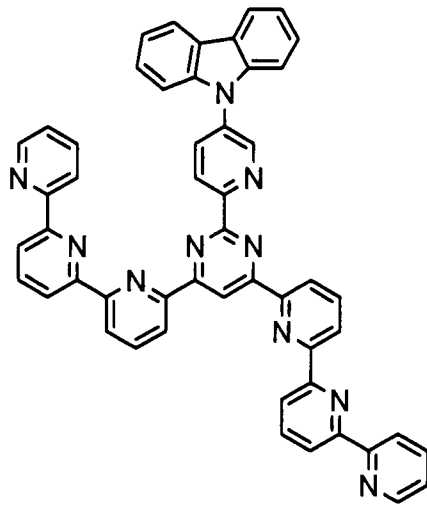
[0081] [化41]



(化合物 40)

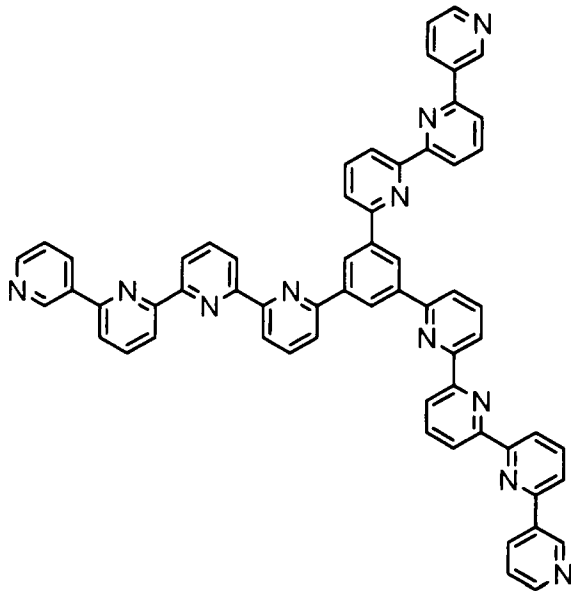
[0082]

[化42]



(化合物 4 1)

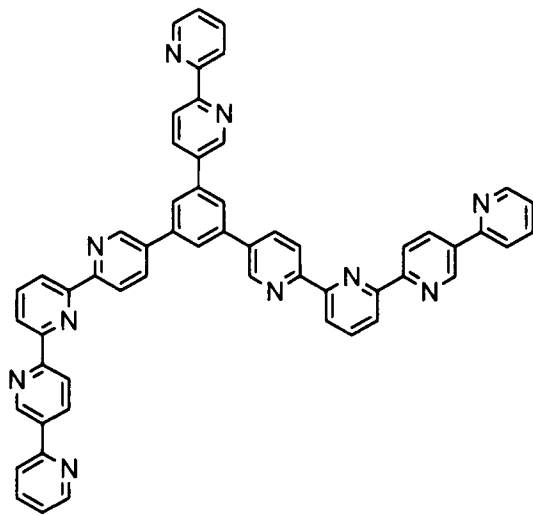
[0083] [化43]



(化合物 4 2)

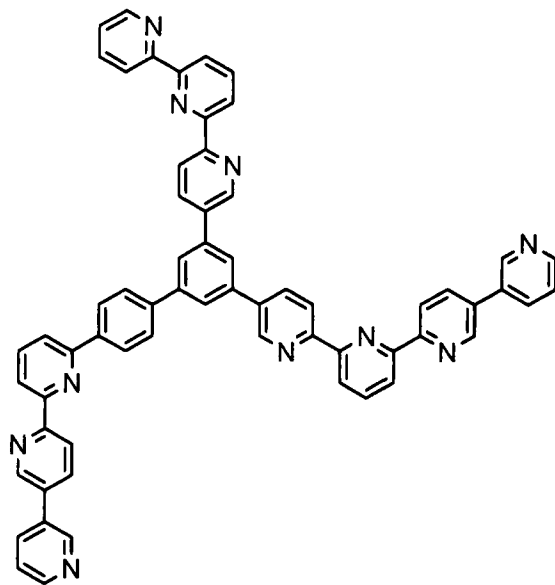
[0084]

[化44]



(化合物 4 3)

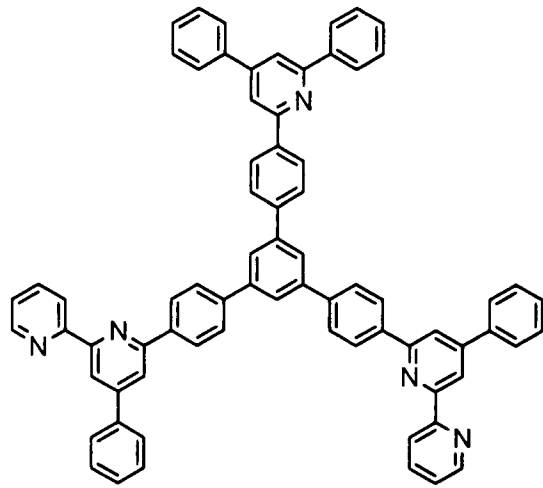
[0085] [化45]



(化合物 4 4)

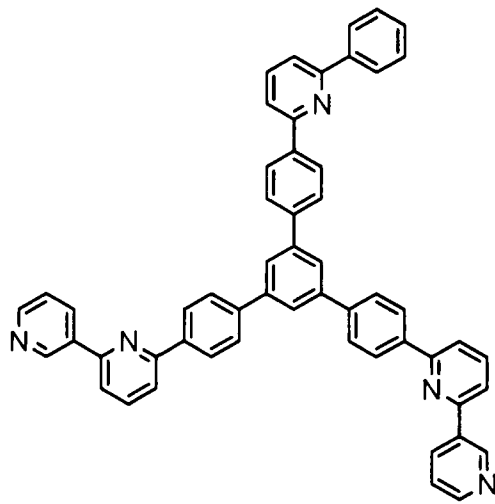
[0086]

[化46]



(化合物 4 5)

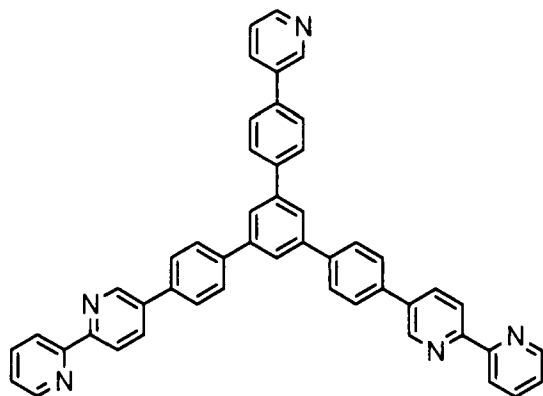
[0087] [化47]



(化合物 4 6)

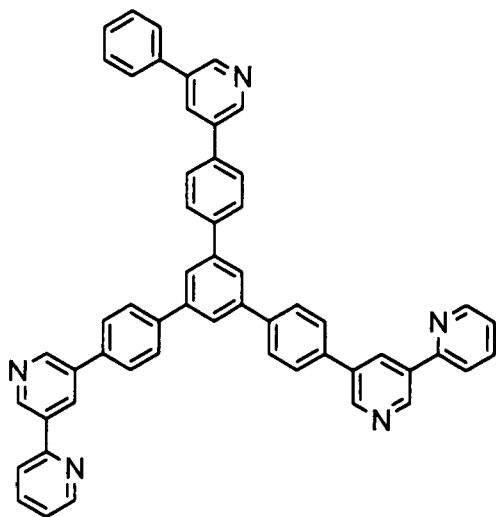
[0088]

[化48]



(化合物 47)

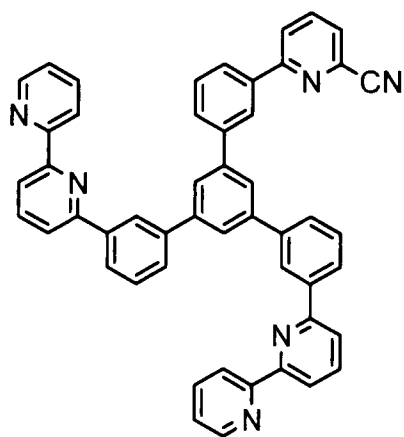
[0089] [化49]



(化合物 48)

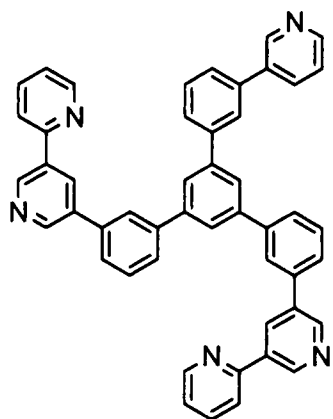
[0090]

[化50]



(化合物 49)

[0091] [化51]

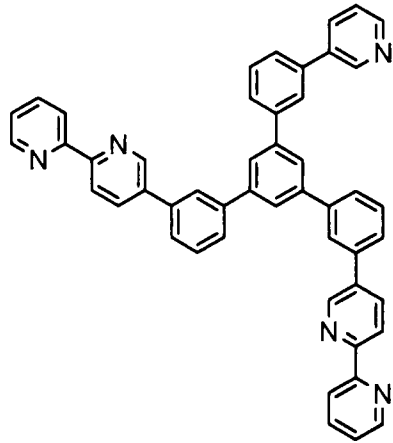


(化合物 50)

[0092]

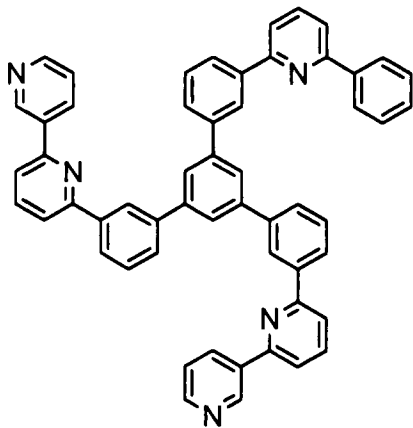


[化52]



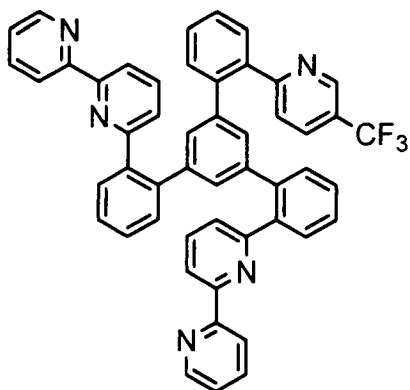
(化合物 5 1)

[0093] [化53]



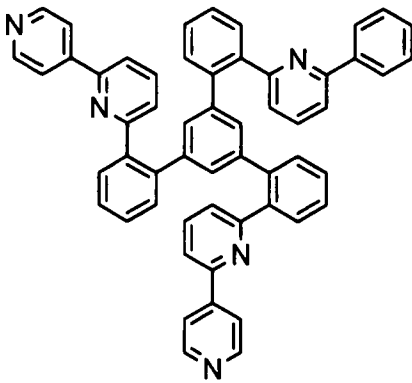
(化合物 5 2)

[0094] [化54]



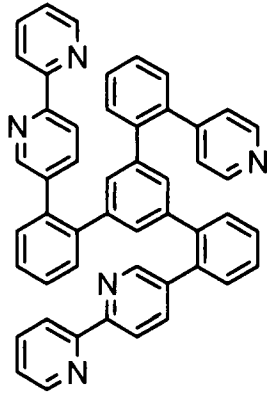
(化合物 5 3)

[0095] [化55]



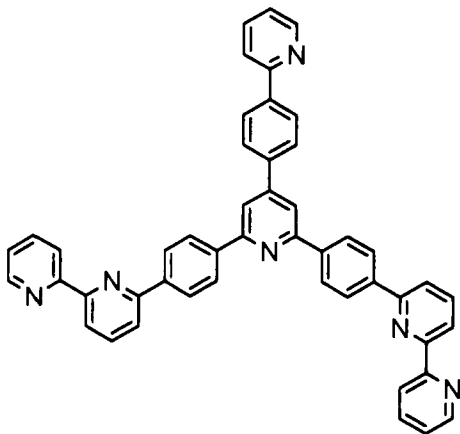
(化合物 5 4)

[0096] [化56]



(化合物 5 5)

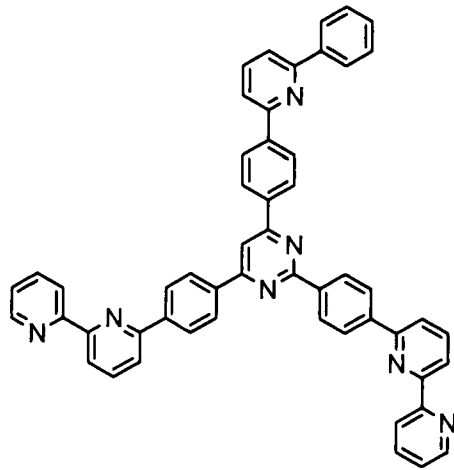
[0097] [化57]



(化合物 5 6)

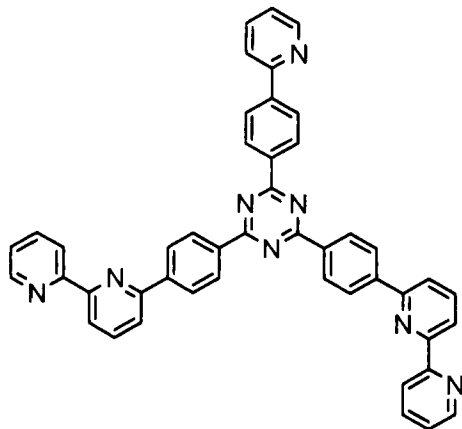
[0098]

[化58]



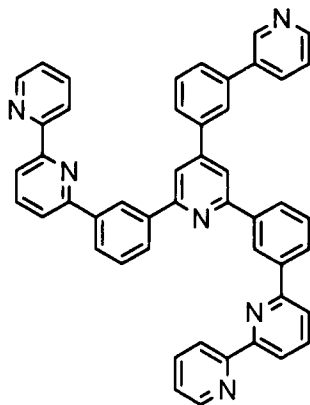
(化合物 57)

[0099] [化59]



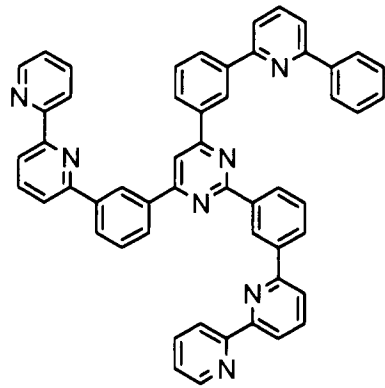
(化合物 58)

[0100] [化60]



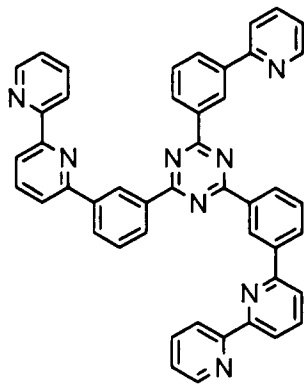
(化合物 59)

[0101] [化61]



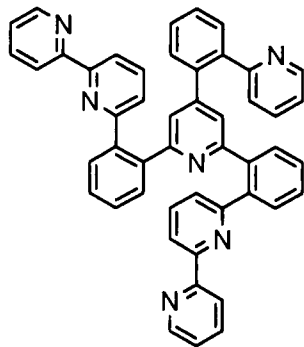
(化合物 6 0)

[0102] [化62]



(化合物 6 1)

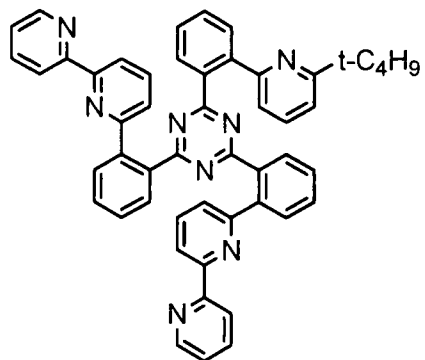
[0103] [化63]



(化合物 6 2)

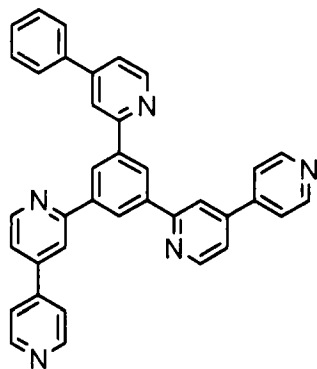
[0104]

[化64]



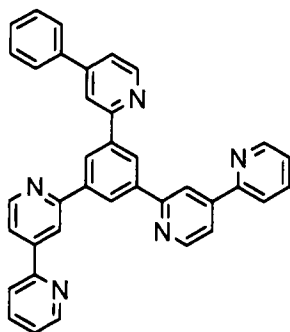
(化合物 6 3)

[0105] [化65]



(化合物 6 4)

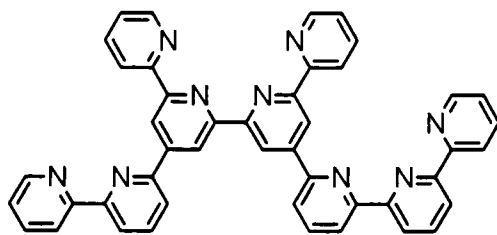
[0106] [化66]



(化合物 6 5)

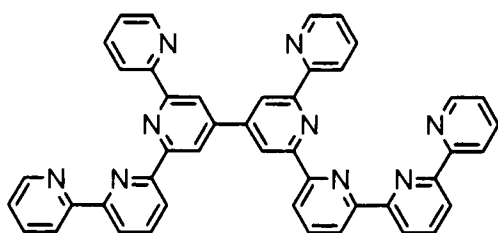
[0107]

[化67]



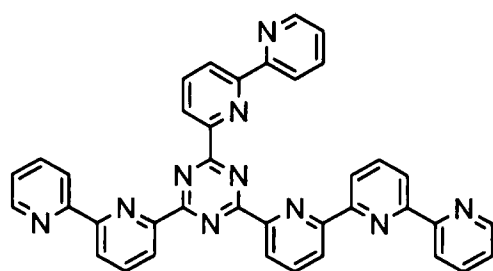
(化合物 66)

[0108] [化68]



(化合物 67)

[0109] [化69]



(化合物 68)

[0110] これらの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った。化合物の同定は、NMR分析によって行なった。物性値として、融点、ガラス転移点（ $T_g$ ）と仕事関数の測定を行った。融点は蒸着性の指標となるものであり、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り、仕事関数は正孔阻止能力の指標となるものである。

[0111] 融点とガラス転移点（ $T_g$ ）は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計（セ

イコーインスツルメンツ社製、DSC6200)によって測定した。

[0112] また仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、大気中光電子分光装置(理研計器製、AC-3型)を用いて測定した。

[0113] 本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極からなるもの、また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を有するもの、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有するもの、発光層と正孔輸送層の間に電子阻止層を有するものがあげられる。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、陰極を有する構成とすることもできる。

[0114] 前記発光層、前記正孔輸送層、前記電子輸送層においては、それぞれが2層以上積層された構造であっても良い。

[0115] 本発明の有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。本発明の有機EL素子の正孔注入層としては、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、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ー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、または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。

[0116] 本発明の有機EL素子の正孔輸送層としては、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)、または種々のトリフェニル

アミン3量体および4量体などを用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。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。

[0117] また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、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ドーピングしたものや、TPD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。

[0118] 本発明の有機EL素子の電子阻止層として、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、または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、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。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。

[0119] 本発明の有機EL素子の発光層として、本発明の置換されたピリジル化合



物のほか、 $Alq_3$ をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の金属錯体、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、またはポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成しても良く、ホスト材料として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、または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。また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、またはアミノチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。

[0120] また、発光材料として燐光性の発光材料を使用することも可能である。燐光性の発光体としては、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。 $Ir(ppy)_3$ などの緑色の燐光発光体、 $FIrpic$ 、 $FIr6$ などの青色の燐光発光体、および $Btp_2Ir(acac)$ などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては正孔注入・輸送性のホスト材料として、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)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。電子輸送性のホスト材料として、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)ートリス(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。

[0121] 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、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

[0122] 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。

- [0123] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、本発明の置換されたピリジル化合物のほか、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、BAIqなどのキノリノール誘導体の金属錯体のほか、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、またはトリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。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、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。これらの材料は蒸着法の他、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。
- [0124] 本発明の有機EL素子の電子輸送層として、本発明の置換されたピリジル化合物のほか、AIq<sub>3</sub>、BAIq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、またはシロール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。これらの材料は蒸着法の他、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。
- [0125] 本発明の有機EL素子の電子注入層として、本発明の置換されたピリジル化合物のほか、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、または酸化アルミニウムなどの金属酸化物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。
- [0126] さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該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を用いるこ

とができる。

[0127] 本発明の有機EL素子の陰極として、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、または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。

[0128] 以下、本発明の実施の形態について、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。

### 実施例 1

[0129] <1, 3-ビス(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-5-(2, 2'; 6', 2''-ターピリジン-6-イル)ベンゼン(化合物13)の合成>

窒素置換した反応容器に、3, 5-ジブロモフェニルボロン酸4.5g、6-ブロモ-[2, 2'; 6', 2'']-ターピリジン5.0g、2M炭酸カリウム水溶液24.1ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.9g、トルエン200ml、およびエタノール50mlを加え、攪拌しながら10時間加熱還流した。室温まで冷却し、水100mlおよびトルエン100mlを加えて分液し、有機層をさらに水100mlで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、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: NHシリカゲル、溶離液: トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、1, 3-ジブロモ-5-(2, 2'; 6', 2'']-ターピリジン-6-イル)ベンゼン5.7g(収率75%)の白色粉末を得た。

[0130] 得られた1, 3-ジブロモ-5-(2, 2'; 6', 2'']-ターピリジン-6-イル)ベンゼン8.0g、ビス(ピナコラート)ジボロン10.4g、酢酸カリウム10.1g、予めモレキュラーシーブス4Aで脱水した1, 4-ジオキサン240ml、およびPdCl<sub>2</sub>(dppf)-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>0.9gを窒素置換した反応容器に加えて加熱し、80°Cで9時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を水1500mlに加え、30分攪拌した。ろ過によって析出物を採取し、析出物をメタノールで洗浄して粗製物を得た。

粗製物をトルエン200mlに溶解した後、不溶物をろ過によって除き、ろ液を濃縮し、ヘキサン晶析することによって1, 3-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチルー[1, 3, 2]ジオキサポロラン-2-イル)-5-(2, 2'; 6', 2''-ターピリジン-6-イル)ベンゼン7. 8 g (収率81%)の黄白色粉体を得た。

[0131] 得られた1, 3-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチルー[1, 3, 2]ジオキサポロラン-2-イル)-5-(2, 2'; 6', 2''-ターピリジン-6-イル)ベンゼン7. 5 g、6-ブロモ-[2, 2']-ビピリジン7. 0 g、2M炭酸カリウム水溶液20. 1 ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0. 8 g、トルエン120 mlおよびエタノール30 mlを窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら24時間加熱還流した。室温まで冷却し、水100 mlおよびトルエン100 mlを加えて分液し、有機層をさらに水100 mlで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、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: NHシリカゲル、溶離液: クロロホルム/n-ヘキサン)によって精製し、1, 3-ビス(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-5-(2, 2'; 6', 2''-ターピリジン-6-イル)ベンゼン(化合物13) 5. 9 g (収率71%)の白色粉末を得た。

[0132] 得られた白色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図1に示した。

[0133] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の27個の水素のシグナルを検出した。  
δ (ppm) = 9. 03 (2H)、9. 00 (1H)、8. 79 (1H)、8. 76 (2H)、8. 73 (3H)、8. 66 (2H)、8. 49 (1H)、8. 46 (2H)、7. 96-8. 03 (7H)、7. 88 (3H)、7. 35 (3H)。

## 実施例 2

[0134] <1, 3-ビス(2, 2'; 6', 2''-ターピリジン-6-イル)-5-(2, 2'-ビピリジン-6-イル)ベンゼン(化合物37)の合成>

実施例 1 と同様の操作を行い、3, 5-ジブロモフェニルボロン酸と 6-ブロモ-2, 2'-ビピリジンより 1, 3-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチルー [1, 3, 2] ジオキサポロラン-2-イル) -5-(2, 2'-ビピリジン-6-イル) ベンゼンを合成した。得られた 1, 3-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチルー [1, 3, 2] ジオキサポロラン-2-イル) -5-(2, 2'-ビピリジン-6-イル) ベンゼン 5.0 g、6-ブロモ-[2, 2' ; 6', 2'']-ターピリジン 7.1 g、2M 炭酸カリウム水溶液 15.5 ml、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.6 g、トルエン 40 ml、およびエタノール 10 ml を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 27 時間加熱還流した。室温まで冷却し、水 100 ml およびトルエン 100 ml を加えて分液し、有機層をさらに水 100 ml で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、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: NH シリカゲル、溶離液: トルエン) によって精製し、1, 3-ビス (2, 2' ; 6', 2'']-ターピリジン-6-イル) -5-(2, 2'-ビピリジン-6-イル) ベンゼン (化合物 37) 2.0 g (収率 28%) の白色粉末を得た。

[0135] 得られた白色粉末について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 2 に示した。

[0136] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 30 個の水素のシグナルを検出した。  
δ (ppm) = 9.07 (1H)、9.05 (2H)、8.82 (2H)、8.79 (1H)、8.74 (3H)、8.69 (4H)、8.51 (2H)、8.48 (1H)、7.99-8.06 (8H)、7.90 (3H)、7.36 (3H)。

### 実施例 3

[0137] 本発明の化合物について、高感度示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製、DSC 6200) によって融点とガラス転移点を求めた。

融点	ガラス転移点
----	--------

本発明実施例 1 の化合物	226 °C	96 °C
本発明実施例 2 の化合物	235 °C	108 °C

[0138] 本発明の化合物は80 °C以上のガラス転移点を有している。このことは、本発明の化合物において薄膜状態が安定であることを示すものである。また、本発明の化合物は、200 °C以上の融点を有している。このことは、本発明の化合物が蒸着性に優れていることを示すものである。

#### 実施例 4

[0139] 本発明の化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100 nmの蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3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	6.33 eV
本発明実施例 2 の化合物	6.50 eV

[0140] このように本発明の化合物はNPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.4 eVより深い値を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

#### 実施例 5

[0141] 有機EL素子は、図3に示すように、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、正孔輸送層3、発光層4、正孔阻止層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。

[0142] 具体的には、膜厚150 nm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、UVオゾン処理にて表面を洗浄した。その後、このITO電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け0.001 Pa以下まで減圧した。続いて、透明陽極2を覆うように正孔輸送層3として、NPDを蒸着速度6 nm/minで膜厚50 nmとなるように形成した。この正孔輸送層3の上に、発光層4としてAlq<sub>3</sub>を蒸着速度6 nm/minで膜厚30 nmとなるように形成した。この発光層4の上に、正孔阻止層5兼電子輸送層6

として本発明実施例1の化合物（化合物13）を蒸着速度6 nm/minで膜厚20 nmとなるように形成した。この正孔阻止層5兼電子輸送層6の上に、電子注入層7としてフッ化リチウムを蒸着速度0.6 nm/minで膜厚0.5 nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚200 nmとなるように蒸着して陰極8を形成した。このように作製した有機EL素子は、真空デシケータ中に保存し、大気中、常温で特性測定を行なった。

[0143] 本発明の実施例1の化合物（化合物13）を使用して作製した有機EL素子に電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

### 実施例 6

[0144] 実施例5において、正孔阻止層5兼電子輸送層6の材料を本発明実施例2の化合物（化合物37）に代え、実施例5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、大気中、常温で特性測定を行なった。

作製した有機EL素子に電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0145] [比較例1]

比較のために、実施例5における正孔阻止層5兼電子輸送層6の材料を電子輸送層6としてAlq<sub>3</sub>に代え、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子に電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0146] [表1]

		駆動電圧[V] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	輝度[cd/m <sup>2</sup> ] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	発光効率[cd/A] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	電力効率[lm/W] (@10mA/cm <sup>2</sup> )
実施例5	化合物13	3.91	303	3.03	2.43
実施例6	化合物37	3.80	294	2.94	2.41
比較例1	Alq <sub>3</sub>	4.95	297	2.97	1.88

[0147] 表1に示す様に、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの駆動電圧

は、A1q<sub>3</sub>を電子輸送層に用いた場合の4.95Vに対して本発明の実施例1の化合物（化合物13）を正孔阻止層5兼電子輸送層6に用いた場合では3.91V、本発明の実施例2の化合物（化合物37）を正孔阻止層5兼電子輸送層6に用いた場合では3.80Vと低電圧化した。また、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの輝度、発光効率はほぼ同等の値を示した。そして、電力効率はA1q<sub>3</sub>を電子輸送層に用いた場合の1.88lm/Wに対して本発明の実施例1の化合物（化合物13）を正孔阻止層5兼電子輸送層6に用いた場合では2.43lm/W、本発明の実施例2の化合物（化合物37）を正孔阻止層5兼電子輸送層6に用いた場合では2.41lm/Wと大きく向上した。

[0148] これらの結果から明らかなように、本発明の置換されたピリジル化合物を用いた有機EL素子は、一般的な電子輸送材料として用いられているA1q<sub>3</sub>を用いた素子と比較して、電力効率の大きな向上や、実用駆動電圧の顕著な低下を達成できることがわかった。

[0149] このように本発明の置換されたピリジル化合物を用いた有機EL素子における顕著な駆動電圧の低下から、本発明の置換されたピリジル化合物の電子移動の速度は、一般的な電子輸送材料であるA1q<sub>3</sub>より各段に速いものと予測される。

[0150] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年2月25日付本願の日本特許出願2010-039565に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0151] 本発明の置換されたピリジル化合物は、電子の注入・輸送性能が良く、正孔阻止能力にも優れ、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。

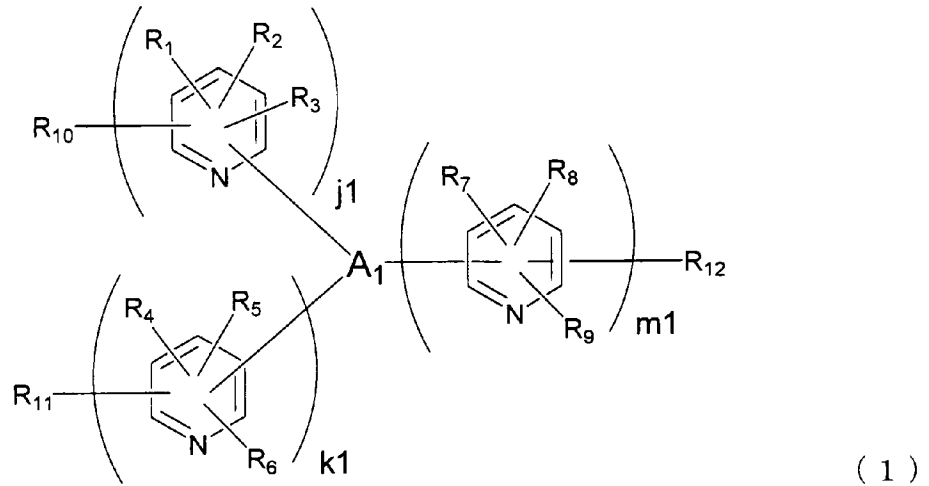
### 符号の説明

- [0152] 1 ガラス基板  
2 透明陽極  
3 正孔輸送層  
4 発光層  
5 正孔阻止層  
6 電子輸送層  
7 電子注入層  
8 陰極

## 請求の範囲

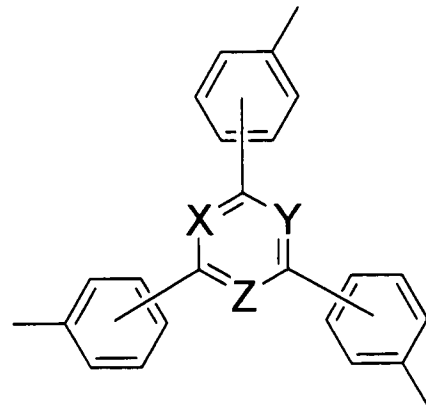
[請求項1] 下記一般式（１）、（２）または（３）で表される置換されたピリジル化合物。

[化1]



（式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ は1ないし4の整数を表す。ここで、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の3価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の3価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の3価基または下記一般式（1-1）で表される3価基

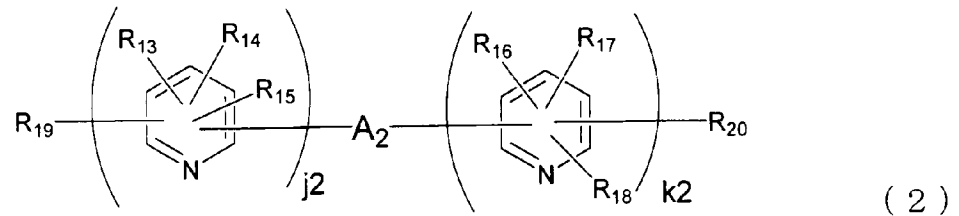
[化2]



( 1 - 1 )

(式中、X、Y、およびZは炭素原子または窒素原子を表す。)を表す。)

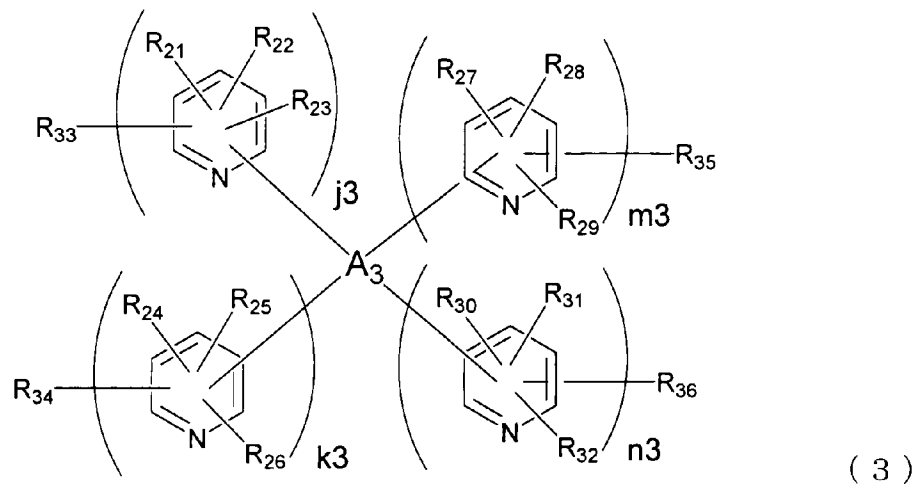
[化3]



( 2 )

(式中、 $R_{13} \sim R_{20}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_2$ および $k_2$ は3ないし5の整数を表す。ここで、 $j_2$ および $k_2$ は同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_{13} \sim R_{18}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_2$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の2価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表す。)

[化4]

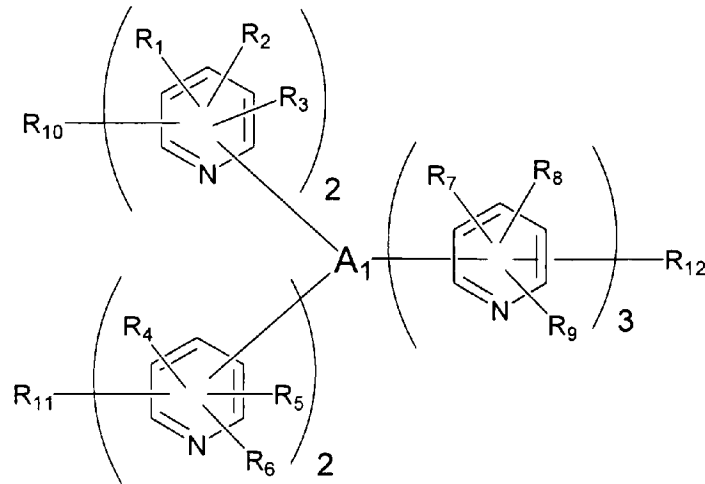


(式中、 $R_{21} \sim R_{36}$ は、同一でも異なってもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_3$ 、 $k_3$ 、 $m_3$ 、および $n_3$ は1ないし4の整数を表す。ここで、 $j_3$ 、 $k_3$ 、 $m_3$ 、および $n_3$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_{21} \sim R_{36}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_3$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の4価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の4価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の4価基を表す。)

[請求項2]

下記一般式(1-2)で表される、請求項1記載の置換されたピリジル化合物。

[化5]

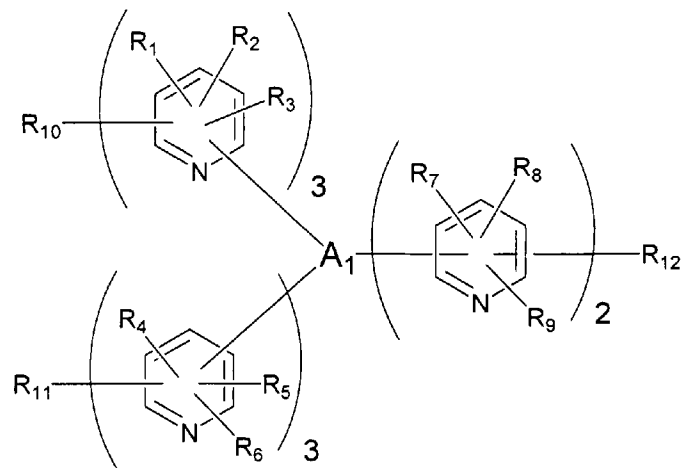


(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、同一でも異なってもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の3価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の3価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の3価基を表す。)

[請求項3]

下記一般式(1-3)で表される、請求項1記載の置換されたピリジル化合物。

[化6]



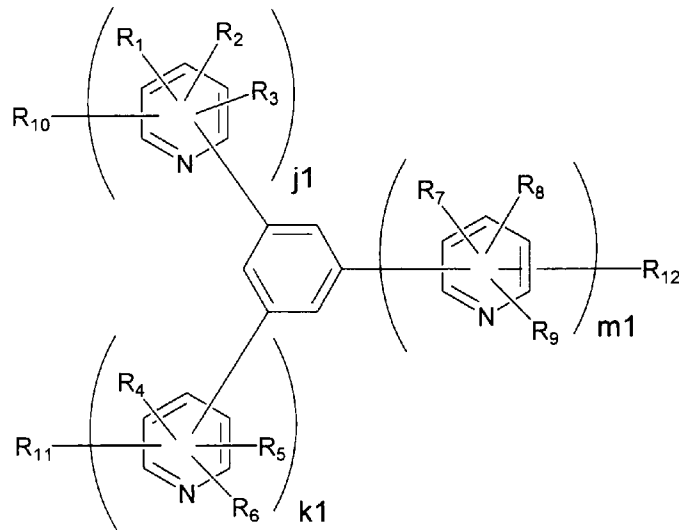
(1-3)

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の3価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の3価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の3価基を表す。)

[請求項4]

下記一般式(1-4)で表される、請求項1記載の置換されたピリジル化合物。

[化7]

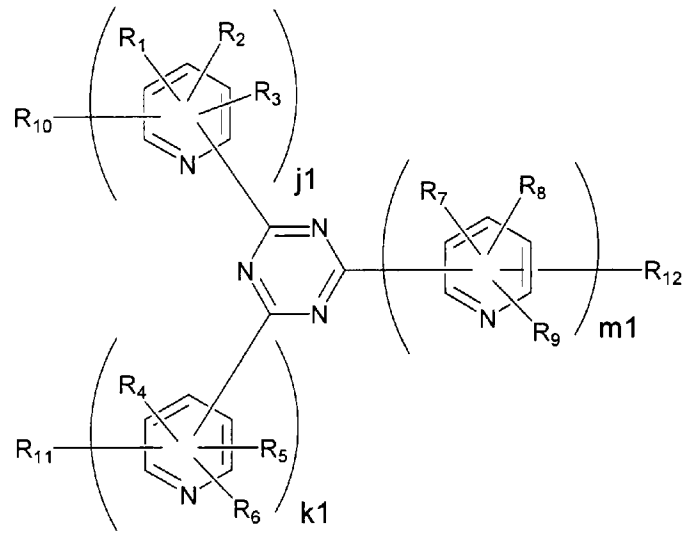


(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、同一でも異なってもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ は2または3の整数を表す。ここで、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $A_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の3価基、置換もしくは無置換の芳香族複素環の3価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の3価基を表す。)

[請求項5]

下記一般式(1-5)で表される、請求項1記載の置換されたピリジル化合物。

[化8]



( 1 - 5 )

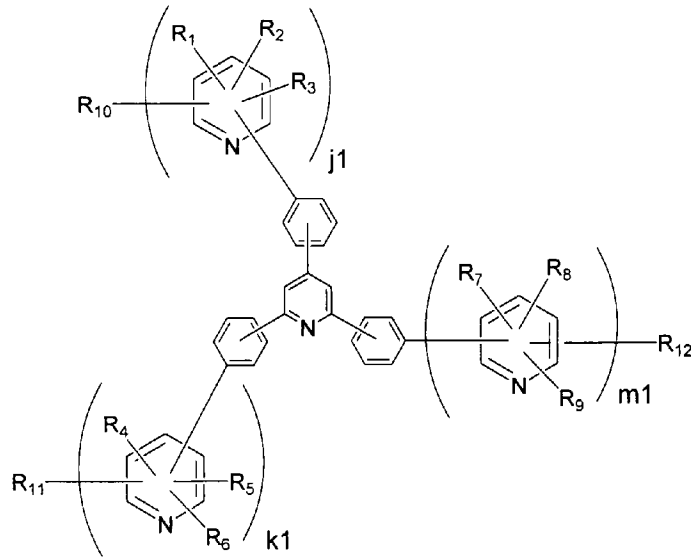
(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、同一でも異なってもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ は2または3の整数を表す。ここで、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[請求項6]

下記一般式(1-6)で表される、請求項1記載の置換されたピリジル化合物。



[化9]



( 1 - 6 )

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、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、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ は2または3の整数を表す。ここで、 $j_1$ 、 $k_1$ 、および $m_1$ の全てが同時に同一の値をとることはないものとする。一分子中に複数存在する $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[請求項7] 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、前記少なくとも一層の有機層が上記一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物を含む、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8] 前記少なくとも一層の有機層が電子輸送層を含み、上記一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物が、該電子輸送層中に存在する、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

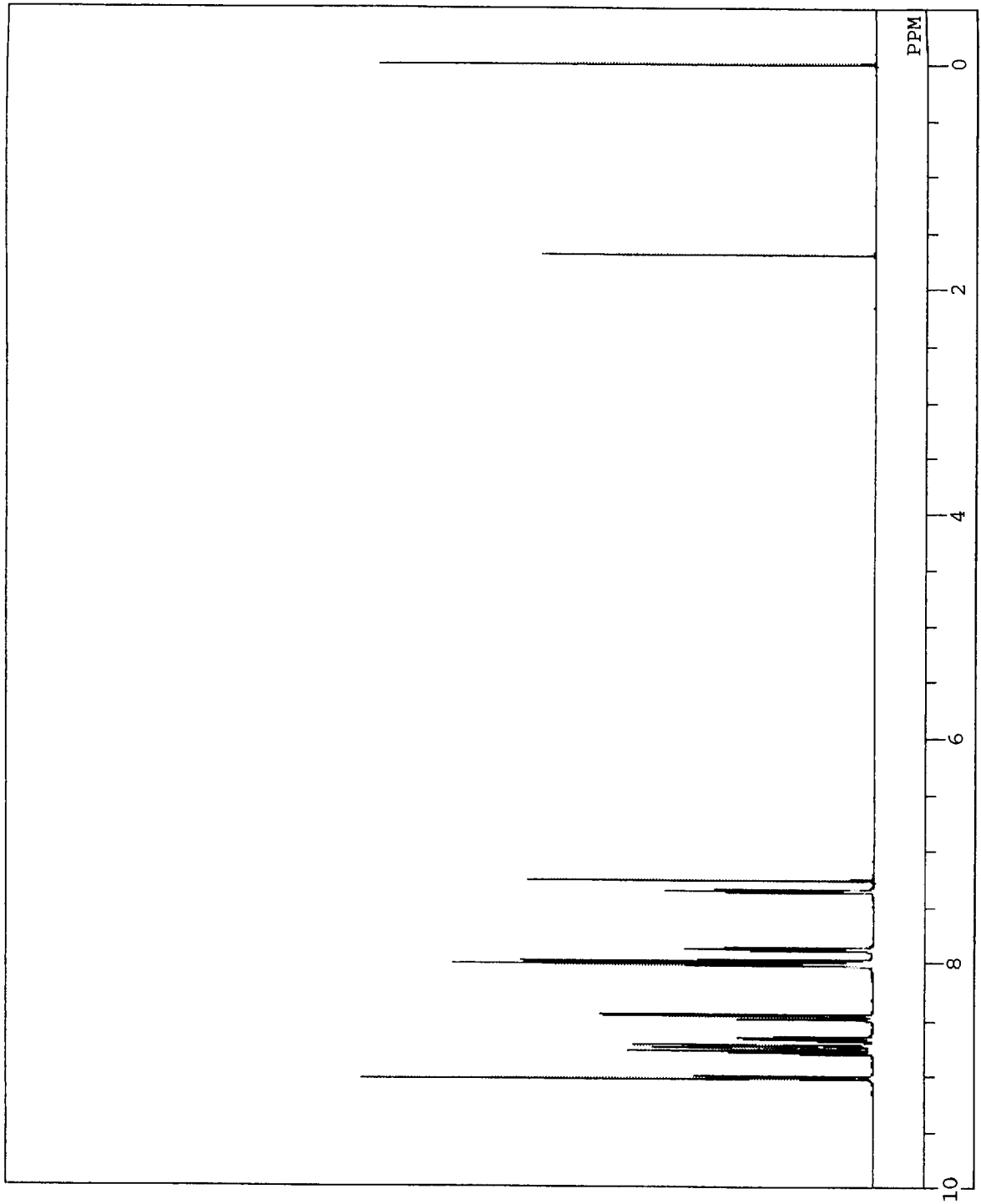
[請求項9] 前記少なくとも一層の有機層が正孔阻止層を含み、上記一般式(1)

）、（２）または（３）で表される化合物が、該正孔阻止層中に存在する、請求項７記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

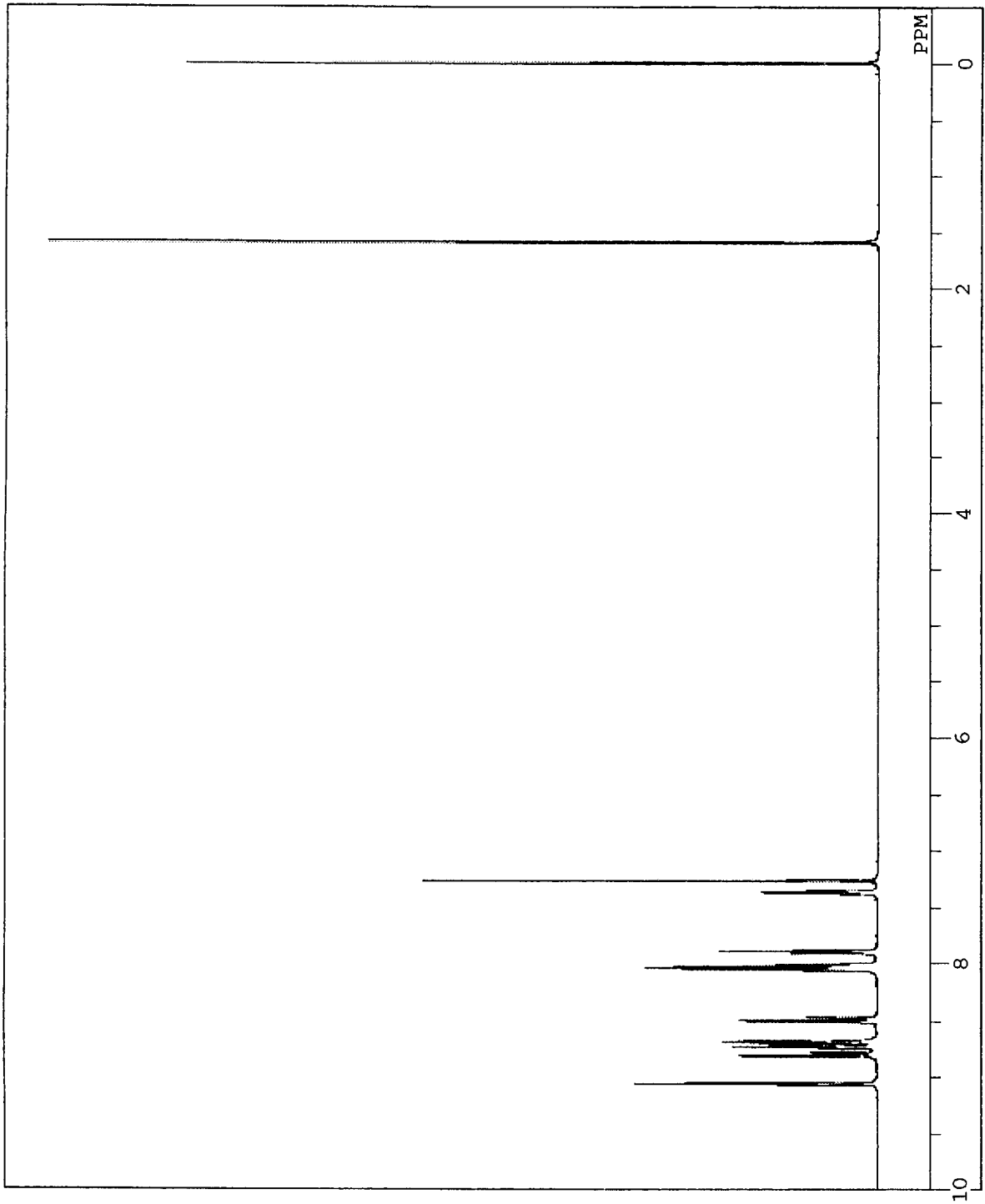
[請求項10] 前記少なくとも一層の有機層が発光層を含み、上記一般式（１）、（２）または（３）で表される化合物が、該発光層中に存在する、請求項７記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11] 前記少なくとも一層の有機層が電子注入層を含み、上記一般式（１）、（２）または（３）で表される化合物が、該電子注入層中に存在する、請求項７記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

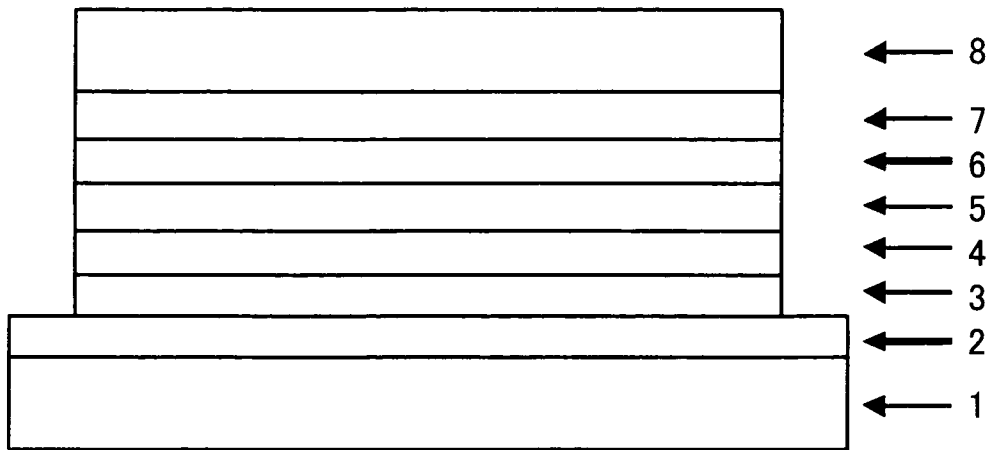
[1]



[ 2 ]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053849

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D213/22(2006.01)i, C07D213/26(2006.01)i, C07D213/85(2006.01)i,  
C07D401/14(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)

C07D213/22, C07D213/26, C07D213/85, C07D401/14, C09K11/06, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PABST, G.R. et al., The new and simple 'LEGO' system: its application to the synthesis of superbranched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol.39, No.48, pp.8817-8820	1, 2
X	WO 2009/054253 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 April 2009 (30.04.2009), entire text; particularly, claims; compounds 340 to 343; paragraph [0070] (Family: none)	1-11
X	WO 2009/142867 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text; particularly, claims; example 22; paragraph [0018] & US 2009/0289224 A1 & WO 2009/142870 A1	1, 7-11

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  
10 May, 2011 (10.05.11)

Date of mailing of the international search report  
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053849

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PABST, G.R. et al., The new and simple "LEGO" system: its application to the synthesis of 4-stannyl-, 4-bromo- and branched oligopyridines, <i>Tetrahedron</i> , 1999, Vol.55, No.16, pp.5067-5088	1
X	PABST, G.R. et al., A new and simple "LEGO" system for the synthesis of branched oligopyridines, <i>Tetrahedron Letters</i> , 1998, Vol.39, No.37, pp.6691-6694	1
X	CASE, F.H., Preparation of triazines related to 6-cyano-2,2'-bipyridine, <i>Journal of Organic Chemistry</i> , 1966, Vol.31, No.7, pp.2398-2400	1
X	PATOUX, C. et al., Long-Range Electronic Coupling in Bis(cyclometalated) Ruthenium Complexes, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 1998, Vol.120, No.15, pp.3717-3725	1
X	CONSTABLE, E.C. et al., Conventional and metal-directed synthesis of homodinuclear and heterotrinnuclear complexes of homoditopic and heteroditopic ligands incorporating bpy and tpy metal-binding domains, <i>Polyhedron</i> , 2006, Vol.25, No.2, pp.437-458	1
X	DIRING, S. et al., A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway, <i>Journal of Organic Chemistry</i> , 2007, Vol.72, No.26, pp.10181-10193	1
X	JP 7-325329 A (Mitsubishi Electric Corp.), 12 December 1995 (12.12.1995), entire text; particularly, example 33 (Family: none)	1
X	BAXTER, P.N. et al., The designed self-assembly of multicomponent and multicompartamental cylindrical nanoarchitectures, <i>Chemistry--A European Journal</i> , 1999, Vol.5, No.1, pp.113-120	1
X	GELLING, A. et al., Synthesis and dynamic NMR studies of fluxionality in rhenium(I), platinum (II) and platinum(IV) complexes of 'back-to-back' 2,2':6',2''-terpyridine ligands, <i>Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry</i> , 1998, No.20, pp.3479-3488	1
X	WANG, S. et al., Quantum chemistry studies on properties of poly(2,5-pyridinediyl), <i>Xinan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban</i> , 2007, Vol.29, No.1, pp.25-30	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053849

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/053849

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The invention in claim 1 relates to a substituted pyridyl compound represented by general formula (1), (2) or (3), and the pyridyl compounds represented by general formulae (1) to (3) have such a common technical feature that each of all the afore-said compounds has a pyridine ring. However, compounds each having a pyridine ring are publicly known as described in, for example, the following documents 1 - 10. Consequently, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in those documents 1 - 10.

Furthermore, there is no other same or corresponding special technical feature among those inventions.

The following three inventions are involved in claims.

(Invention 1) the invention relating to a substituted pyridyl compound represented by general formula (1) among claims 1 - 11

(Invention 2) the invention relating to a substituted pyridyl compound represented by general formula (2) among claims 1, 7 - 11

(Invention 3) the invention relating to a substituted pyridyl compound represented by general formula (3) among claims 1, 7 - 11

Document 1: WO 2009/054253 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 April 2009 (30.04.2009)

Document 2: PABST, G.R. et al., The new and simple "LEGO" system: its application to the synthesis of 4-stannyl-, 4-bromo- and branched oligopyridines, Tetrahedron, 1999, Vol.55, No.16, pp.5067-5088

Document 3: PABST, G.R. et al., A new and simple "LEGO" system for the synthesis of branched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol.39, No.37, pp.6691-6694

Document 4: CASE, F.H., Preparation of triazines related to 6-cyano-2,2'-bipyridine, Journal of Organic Chemistry, 1966, Vol.31, No.7, pp.2398-2400

Document 5: PABST, G.R. et al., The new and simple 'LEGO' system: its application to the synthesis of superbranched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol.39, No.48, pp.8817-8820

Document 6: PATOUX, C. et al., Long-Range Electronic Coupling in Bis(cyclometalated) Ruthenium Complexes, Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol.120, No.15, pp.3717-3725

Document 7: CONSTABLE, E.C. et al., Conventional and metal-directed synthesis of homodinuclear and heterotrinnuclear complexes of homoditopic and heteroditopic ligands incorporating bpy and tpy metal-binding domains, Polyhedron, 2006, Vol.25, No.2, pp.437-458

Document 8: DIRING, S. et al., A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway, Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol.72, No.26, pp.10181-10193

Document 9: WO 2009/142867 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.), 26 November 2009 (26.11.2009)

Document 10: JP 7-325329 A (Mitsubishi Electric Corp.), 12 December 1995 (12.12.1995)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/22(2006.01)i, C07D213/26(2006.01)i, C07D213/85(2006.01)i, C07D401/14(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. C07D213/22, C07D213/26, C07D213/85, C07D401/14, 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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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(STN), 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
X	PABST, G. R. et al., The new and simple 'LEGO' system: its application to the synthesis of superbranched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol. 39, No. 48, pp. 8817-8820	1, 2
X	WO 2009/054253 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.04.30, 全文、特に、特許請求の範囲、化合物 340-343、段落[0070] (ファミリーなし)	1-11

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、一般的な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

10.05.2011

国際調査報告の発送日

24.05.2011

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)

新留 素子

4 P

2939

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 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
X	WO 2009/142867 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2009. 11. 26, 全文、特に、Claims、Example 22、段落[0018] & US 2009/0289224 A1 & WO 2009/142870 A1	1, 7-11
X	PABST,G.R. et al., The new and simple "LEGO" system: its application to the synthesis of 4-stannyl-, 4-bromo- and branched oligopyridines, Tetrahedron, 1999, Vol.55, No.16, pp.5067-5088	1
X	PABST,G.R. et al., A new and simple "LEGO" system for the synthesis of branched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol.39, No.37, pp.6691-6694	1
X	CASE,F.H., Preparation of triazines related to 6-cyano-2,2'- bipyridine, Journal of Organic Chemistry, 1966, Vol.31, No.7, pp.2398-2400	1
X	PATOUX,C. et al., Long-Range Electronic Coupling in Bis(cyclometalated) Ruthenium Complexes, Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol.120, No.15, pp.3717-3725	1
X	CONSTABLE,E.C. et al., Conventional and metal-directed synthesis of homodinuclear and heterotrinnuclear complexes of homoditopic and heteroditopic ligands incorporating bpy and tpy metal-binding domains, Polyhedron, 2006, Vol.25, No.2, pp.437-458	1
X	DIRING,S. et al., A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway, Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol.72, No.26, pp.10181-10193	1
X	JP 7-325329 A (三菱電機株式会社) 1995. 12. 12, 全文、特に、実施例 33 (ファミリーなし)	1
X	BAXTER,P.N. et al., The designed self-assembly of multicomponent and multicompartmental cylindrical nanoarchitectures, Chemistry--A European Journal, 1999, Vol.5, No.1, pp.113-120	1

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
X	GELLING, A. et al., Synthesis and dynamic NMR studies of fluxionality in rhenium(I), platinum(II) and platinum(IV) complexes of 'back-to-back' 2,2':6',2''-terpyridine ligands, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, 1998, No. 20, pp. 3479-3488	1
X	WANG, S. et al., Quantum chemistry studies on properties of poly(2,5-pyridinediyl), Xinan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 25-30	1

請求項1に係る発明は、一般式(1)、(2)または(3)で表される置換されたピリジル化合物であり、一般式(1)～(3)で表される化合物は、いずれもピリジン環を有するという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、ピリジン環を有する化合物は、例えば下記文献1-10に記載されるように公知である。してみると、当該技術的特徴はこれら文献の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す3の発明が含まれる。

(発明1) 請求項1-11のうち、一般式(1)で表される置換されたピリジル化合物に係る発明

(発明2) 請求項1, 7-11のうち、一般式(2)で表される置換されたピリジル化合物に係る発明

(発明3) 請求項1, 7-11のうち、一般式(3)で表される置換されたピリジル化合物に係る発明

文献1. WO 2009/054253 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.04.30

文献2. PABST, G. R. et al., The new and simple "LEGO" system: its application to the synthesis of 4-stannyl-, 4-bromo- and branched oligopyridines, Tetrahedron, 1999, Vol. 55, No. 16, pp. 5067-5088

文献3. PABST, G. R. et al., A new and simple "LEGO" system for the synthesis of branched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol. 39, No. 37, pp. 6691-6694

文献4. CASE, F. H., Preparation of triazines related to 6-cyano-2,2'-bipyridine, Journal of Organic Chemistry, 1966, Vol. 31, No. 7, pp. 2398-2400

文献5. PABST, G. R. et al., The new and simple 'LEGO' system: its application to the synthesis of superbranched oligopyridines, Tetrahedron Letters, 1998, Vol. 39, No. 48, pp. 8817-8820

文献6. PATOUX, C. et al., Long-Range Electronic Coupling in Bis(cyclometalated) Ruthenium Complexes, Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol. 120, No. 15, pp. 3717-3725

文献7. CONSTABLE, E. C. et al., Conventional and metal-directed synthesis of homodinuclear and heterotrinnuclear complexes of homoditopic and heteroditopic ligands incorporating bpy and tpy metal-binding domains, Polyhedron, 2006, Vol. 25, No. 2, pp. 437-458

文献8. DIRING, S. et al., A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway, Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol. 72, No. 26, pp. 10181-10193

文献9. WO 2009/142867 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2009.11.26

文献10. JP 7-325329 A (三菱電機株式会社) 1995.12.12

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。