



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102648268 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201080055404. 0

(22) 申请日 2010. 12. 02

(30) 优先权数据

2009-277838 2009. 12. 07 JP

2010-040036 2010. 02. 25 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/071568 2010. 12. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02011/070963 JA 2011. 06. 16

(71) 申请人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

申请人 国立大学法人九州大学

(72) 发明人 远藤礼隆 安达千波矢 吉村和明

川田敦志 宫崎浩 甲斐孝弘

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 519/00(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

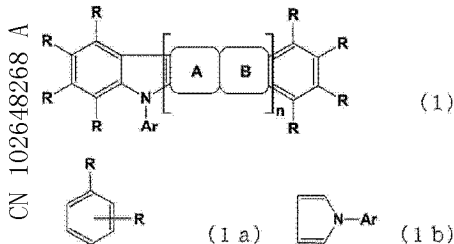
权利要求书 2 页 说明书 131 页 附图 1 页

(54) 发明名称

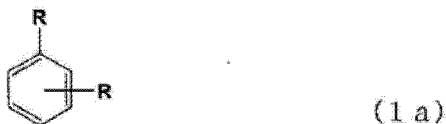
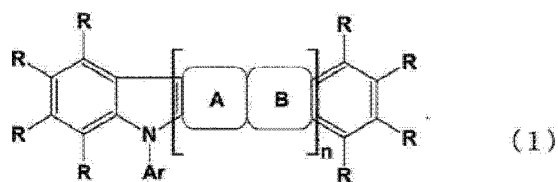
有机发光材料及有机发光元件

(57) 摘要

本发明提供一种改善有机 EL 元件、有机 PL 元件等的有机发光元件的发光效率的荧光发光材料及使用其的有机发光元件。本发明的荧光发光材料包含具有由下述通式 (1) 表示的吡啶并咪唑骨架的化合物。作为本发明的有机发光元件，有如下有机 EL 元件：在层叠于基板上的阳极和阴极之间具有发光层、在该发光层中含有上述有机发光材料和作为主体材料的具有比该有机发光材料更高的激发三重态能量的有机化合物。在通式 (1) 中，环 A 表示与邻接环缩合的由式 (1a) 表示的芳香环，环 B 为与邻接环缩合的由式 (1b) 表示的杂环，Ar 表示芳香族烃基或芳香族杂环基，R 表示氢或 1 价的取代基，n 表示 1 ~ 4 的整数。



1. 一种有机发光材料,其发射荧光及延迟荧光,其特征在于,包含由下述通式(1)表示的化合物,



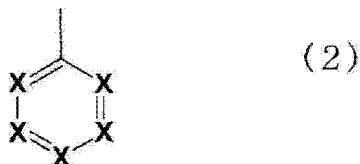
其中,环 A 表示与相邻环在任意位置进行缩合的由式(1a)表示的芳香环,环 B 表示与相邻环在任意位置进行缩合的由式(1b)表示的杂环;式(1)、(1b)中的 Ar 独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基;式(1)、(1a)中的 R 独立地为氢或 1 价的取代基,邻接的取代基也可以成为一体而形成环;n 表示 1 以上且 4 以下的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料,其特征在于,发射荧光及延迟荧光的有机发光材料的激发单重态能量和激发三重态能量的差为 0.2eV 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料,其特征在于,在通式(1)中,n 为 1。

4. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料,其特征在于,在通式(1)中,Ar 的至少 1 个为芳香族杂环基。

5. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料,其特征在于,在通式(1)中,Ar 的至少 1 个为由下述通式(2)表示的基团,



其中,X 独立地表示 N、C-H 或 C-Ar₁,至少一个为 N;Ar₁ 独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基;在 X 为 C-Ar₁ 的情况下,Ar₁ 和含有 X 的环可以形成共有一边的稠环。

6. 一种荧光及延迟荧光型有机发光元件,其特征在于,在基板上具有至少一个发光层,所述发光层含有权利要求 1~5 的任一项中所述的有机发光材料。

7. 根据权利要求 6 所述的有机发光元件,其特征在于,其为在基板上具有阳极和阴极、在阳极和阴极之间夹持至少一个发光层而成的有机电致发光元件,所述发光层含有权利要求 1~5 的任一项中所述的有机发光材料。

8. 根据权利要求 6 所述的有机发光元件,其特征在于,在发光层中含有权利要求 1~5 的任一项中所述的有机发光材料、和激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一方比该有机发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量高的主体材料。

9. 根据权利要求 7 所述的有机发光元件,其特征在于,在发光层中含有权利要求 1~5 的任一项中所述的有机发光材料、和激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一方比该有机发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量高的主体材料。

10. 一种有机发光材料,其发射荧光及延迟荧光,其特征在于,该有机发光材料的激发单重态能量和激发三重态能量的差为 0.2eV 以下。

11. 一种荧光及延迟荧光型的有机发光元件,其特征在于,在基板上具有至少一个发光层,所述发光层含有权利要求 10 中所述的有机发光材料。

12. 根据权利要求 11 所述的有机发光元件,其特征在于,在发光层中含有权利要求 10 中所述的有机发光材料、和激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一方比该有机发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量高的主体材料。

有机发光材料及有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的放出荧光及延迟荧光的有机发光材料及使用其的有机发光元件。

背景技术

[0002] 通常,有机发光元件,作为其最简单的结构由在基板上含有有机发光材料的薄膜构成。为了使该有机发光元件发光,进行利用光及电的激发,其结果,从有机发光元件放出光。在进行利用光的激发的PL元件(Photo luminescence element)的情况下,只要至少满足上述的元件的构成,就作为有机发光元件起作用。即,在PL元件中,利用以下现象:通过照射对应于有机发光材料的光吸收波长的光来进行有机发光材料的激发,然后以从导带返回价带时的能量的形式放出光。另一方面,在进行利用电的激发的有机电致发光元件(以下,称为有机EL元件。)中,具有发光层及夹持该层的一对对电极成为其最简单的结构。即,在有机EL元件中,利用以下现象:在两电极之间施加电场时,从阴极注入电子,从阳极注入空穴,这些电子和空穴在发光层中在复合能级从导带返回至价带时以能量的形式放出光。

[0003] 近年来,特别是有机EL元件,在节能型的显示器、照明用途方面的实用化的期待正不断提高,已经积极进行了使用有机薄膜的有机EL元件的开发。作为这样的有机EL元件材料而使用的荧光性有机化合物,已知有茈、噻唑衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯、二苯甲酮衍生物、香豆素衍生物等。但是,在以往的荧光性有机化合物中,由于与化合物的激发效率相关的原理性问题、即在有机EL元件的发光层中电子与空穴复合时作为进行荧光发光的激子的单重态激子仅形成全部激子的25%,因此内部量子效率最大仅为25%,有机EL元件的发光效率最大也仅停留在5%左右(非专利文献1)。

[0004] 最近,发现通过将作为荧光性有机化合物的特定的卟啉系金属配合物作为有机EL元件的发光材料使用,该卟啉系金属配合物显示热活化延迟荧光,其激子生成效率提高(专利文献1、2,非专利文献1)。

[0005] 专利文献1及2公开如下内容。在有机EL元件中,从正负两电极向发光物质注入载流子,生成激发状态的发光物质,使其发光。通常可以说:载流子注入型的有机EL元件的情况下,在生成的激子中,被激发成激发单重态的为25%,剩余75%被激发成激发三重态。因此认为:利用从激发三重态的发光即磷光的能量利用效率高。但是,对磷光而言,由于激发三重态的寿命长,因此发生激发状态的饱和、与激发三重态的激子的相互作用而引起的能量失活,因此一般多为量子收率不高。因此,考虑利用显示延迟荧光材料的有机EL元件。某种荧光物质,在通过系间窜越等使能量迁移至激发三重态后,通过三重态-三重态消灭或者热能的吸收,反向系间窜越至激发单重态,放出荧光。认为:在有机EL元件中,后者的热活化型的显示延迟荧光材料特别有用。在此,在将延迟荧光材料用于有机EL元件的情况下,激发单重态的激子与通常一样放出荧光。另一方面,激发三重态的激子,吸收器件所发出的热而向激发单重态进行系间窜越,放出荧光。此时,由于为从激发单重态的发光,因此虽然为与荧光同波长下的发光,但产生光的寿命即发光寿命因从激发三重态向激发单

重态的反向系间窜越而变得比通常的荧光、磷光长,因此作为与它们相比延迟了的荧光而被观察到。可以将其定义为延迟荧光。通过使用这样的热活化型的激子迁移机制、即在载流子注入后经过热能的吸收,通常可以将仅生成 25% 的激发单重态的化合物的比率提高至 25% 以上。若使用即使在低于 100°C 的低温下也发出强的荧光及延迟荧光的化合物,则因器件的热而充分产生从激发三重态向激发单重态的系间窜越,放出延迟荧光,因此发光效率飞跃性提高。

[0006] 基于这样的假设,在专利文献 1 及 2、非专利文献 1 中,公开有特定的卟啉系金属配合物放出延迟荧光,但对于其发光效率和激发单重态能量和激发三重态能量之差的关系完全没有示出,而且,也没有记载或教导用卟啉系金属配合物以外的不含有金属原子的有机化合物的延迟荧光的可能性。另外,在该报告的有机 EL 元件中得到的发光效率与理论值相比非常低,在实际的显示器、显示元件、背光、照明等用途中期望进一步的改良。

[0007] 专利文献 3 及 4 公开将具有吡啶并咪唑骨架的化合物用于有机 EL 元件,但并没有公开使该化合物自身发光而带来延迟荧光。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :特开 2004-241374 号公报

[0011] 专利文献 2 :特开 2006-24830 号公报

[0012] 专利文献 3 :W02007/063754 号公报

[0013] 专利文献 4 :特开平 11-162650 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1 :Adv. Funct. Mat. 21, 4802-4806 (2009)

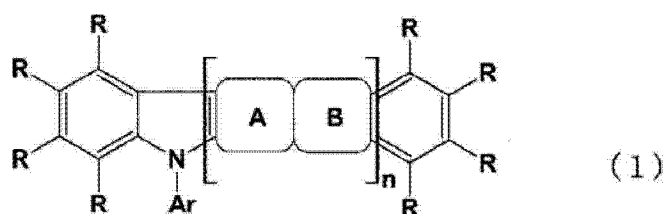
发明内容

[0016] 本发明的目的在于提供高效率的实用上有用的有机发光元件及适于其的有机发光材料。

[0017] 本发明人等进行了潜心研究,结果发现放出荧光及延迟荧光的有机发光材料,发现通过将其在有机发光元件中使用,可以得到有机 PL 元件及、高效率的有机 EL 元件,以至完成了本发明。

[0018] 本发明涉及有机发光材料,其为放出荧光及延迟荧光的有机发光材料,其特征在于,包含下述通式 (1) 表示的化合物。

[0019]



[0020] 其中,环A表示与邻接环在任意的位置上进行缩合的由式(1a)表示的芳香环,环B表示与邻接环在任意的位置上进行缩合的由式(1b)表示的杂环。式(1)、(1b)中的Ar独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基。式(1)、(1a)中的R独立地为氢或一价的取代基,邻接的取代基也可以成为一体而形成环。n表示1以上且4以下的整数。

[0021] 另外本发明涉及上述由通式(1)表示的有机发光材料,其特征在于,放出荧光及延迟荧光的有机发光材料的激发单重态能量和激发三重态能量之差为0.2eV以下。

[0022] 另外,本发明涉及荧光及延迟荧光型的有机发光元件,其特征在于,在基板上具有至少一个含有上述有机发光材料的发光层。

[0023] 在上述通式(1)中,优选满足以下的任1个以上:n=1、Ar的至少1个为芳香族杂环基、或Ar的至少1个为由下述通式(2)表示的基团。

[0024]



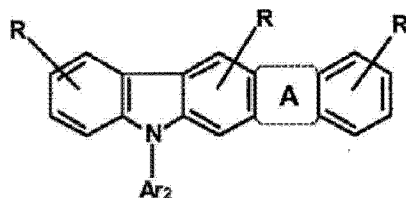
[0025] 其中,X独立地表示N、C-H或C-Ar₁,至少1个为N。Ar₁独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基。在X为C-Ar₁的情况下,可以由Ar₁与含有X的环形成共有一边的稠环。

[0026] 上述荧光及延迟荧光型的有机发光元件中,有以下的有机电致发光元件:在基板上具有阳极和阴极、在阳极和阴极之间夹持至少一个发光层而成,所述发光层含有上述的有机发光材料。

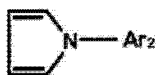
[0027] 在上述荧光及延迟荧光型的有机发光元件或有机电致发光元件的发光层中,含有上述有机发光材料、和激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一方比该有机发光材料高的主体材料是有利的。

[0028] 另外,作为包含由上述通式(1)表示的化合物的有机发光材料,优选为由下述通式(11)表示的化合物。

[0029]



(11)



(11b)

[0030] 其中,环 A 表示与邻接环在任意的位置进行缩合的由式 (11b) 表示的杂环。Ar₂ 独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基。R 独立地表示氢或 1 价的取代基。

[0031] 在上述通式 (11) 中,优选 Ar₂ 的至少任一方为芳香族杂环基或由上述通式 (2) 表示的基团。

附图说明

[0032] 图 1 表示显示有机 EL 元件的一个例子的示意剖面图。

具体实施方式

[0033] 本发明的有机发光材料,为放出荧光及延迟荧光的由通式 (1) 表示的化合物。另外,本发明的有机发光材料,为放出荧光及延迟荧光的有机发光材料,其有机发光材料的激发单重态能量和激发三重态能量之差为 0.2eV 以下,优选为 0.15eV 以下。

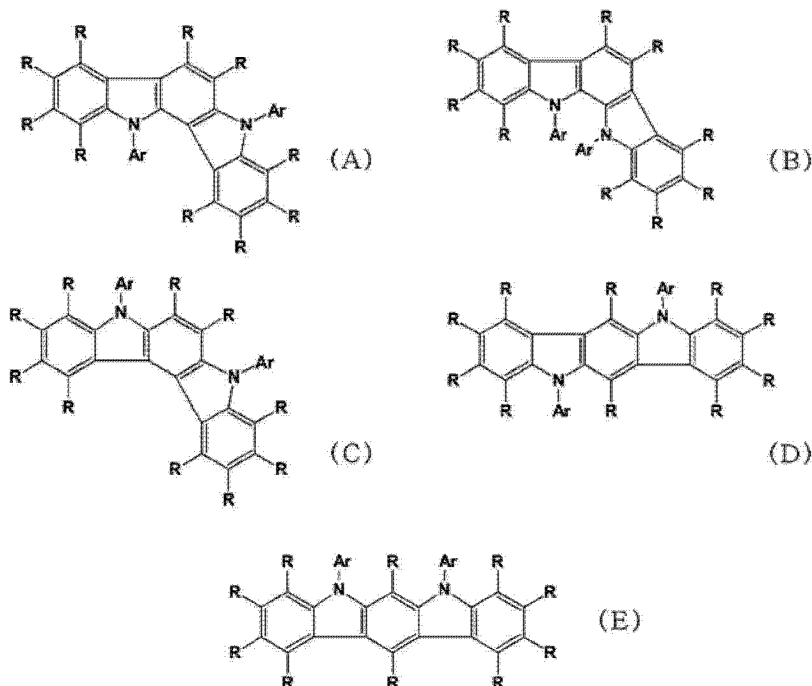
[0034] 本发明的有机发光材料,优选为放出荧光及延迟荧光的由通式 (1) 表示的化合物,且该化合物的激发单重态能量和激发三重态能量之差为 0.2eV 以下。另外,本发明的有机发光材料,优选为在分子内不具有金属原子的有机化合物。

[0035] 由通式 (1) 所表示的化合物,具有吲哚并咪唑骨架、或在吲哚并咪唑环上进一步连接 1~3 个吲哚环而缩合了的骨架。而且,具有 Ar 键合于吲哚并咪唑环及吲哚环的 N 上、R 键合于不含 N 的环上的结构。

[0036] 即,在通式 (1) 中,环 A 为由式 (1a) 表示的芳香环,环 B 为由式 (1b) 表示的杂环。而且,环 A 与环 B 缩合了的环成为吲哚环。该环 A 与环 B 缩合了的环,可以以环 A-环 B-环 A-环 B 的方式连续进行缩合,环 A-环 B 的组合可存在 n 个。在通式 (1) 中,n 表示 1~4 的整数。

[0037] 由通式 (1) 表示的化合物的骨架,从左开始具有吲哚环、n 个环 A 与环 B 缩合了的环及苯环连接了的稠环结构。例如,在 n=1 的情况下,若使由环 A 和环 A 的左侧的吲哚环构成的 3 环的稠环为咪唑环、由环 B 和环 B 右侧的苯环构成的 2 环的稠环为吲哚环,则可以在咪唑环的 1,2-位、2,3-位或 3,4-位的位置与吲哚环的 2,3-位或 3,2-位的位置进行缩合,因此有由式 (1b) 表示的杂环中的 N 的方向不同的异构体。因此,在 n=1 的情况下,在由通式 (1) 表示的化合物的骨架即吲哚并咪唑环中有由下式 (A)~(E) 表示的 5 种异构体。需要说明的是,n 增加时异构体数增加,但由于结构上可缩合的位置被限定,因此而受限。

[0038]



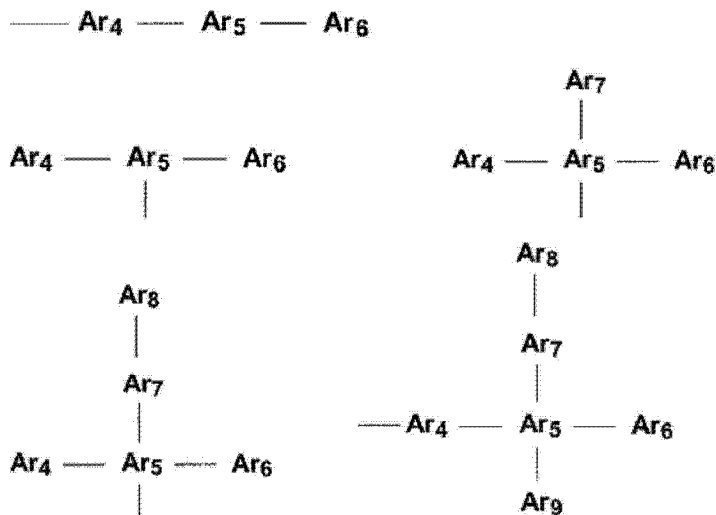
[0039] 在通式 (1) 及式 (1b) 中, Ar 独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基, 优选为碳数 6 ~ 100 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 100 的芳香族杂环基, 更优选碳数 5 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。进一步优选为碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。在这些芳香族烃基或芳香族杂环基具有 1 个以上的取代基的情况下, 在碳数的计算中包含这些取代基的碳数。

[0040] 作为优选的芳香族烃基或芳香族杂环基, 可以举出从苯、戊搭烯、茛、萘、萘、庚搭烯、辛搭烯、苯并二茛、茛烯、非那烯、菲、蒽、三茛、茛、茛、醋菲、醋蒽烯、9, 10- 苯并菲、茛、1, 2- 苯并菲、丁苯、丁省、七曜烯、茛、茛、五苯、并五苯、亚四苯基、胆蒽、螺烯、己芬、玉红省、晕苯、联三萘、庚芬、皮蒽、卵苯、心环烯(コラヌレン)、フルミネン(fulminene)、蒽嵌蒽、ゼトレン(zethrene)、特丽纶(テリレン)、フタセノナフタセン(naphthacenonaphthacene)、三聚茛、呔喃、苯并呔喃、异苯并呔喃、氧杂蒽、噁唑啉、二苯并呔喃、迫咕吨并咕吨、噁吩、噁吨、噁蒽、吩噁噻、硫茛、异硫茛、并噁吩、萘并噁吩、二苯并噁吩、吡咯、吡唑、碲唑、硒唑、噻唑、异噻唑、噁唑、呔喃、吡啶、吡嗪、噻啶、哒嗪、三嗪、吡啶、吡啶、异吡啶、吡啶、噁吩、噁吩、异噁吩、咪唑、萘啶、酞嗪、喹啉、苯二氮卓、喹啉、噁吩、噁吩、蝶啶、菲啶、吡啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、咪唑、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、アンチリジン(anthryridine)、テベニジン(thebenidine)、喹啉、キノンドリン(quinindoline)、アクリンドリン(acrindoline)、酞吡啶(phthaloperine)、三苯二噁吩、三苯二噁吩、フェナントラジン(phenanthrazine)、蒽吡啶、苯并噁吩、苯并咪唑、苯并噁吩、苯并异噁吩、苯并异噁吩或连接了多个这些芳香环的芳香族化合物中除去 1 个氢而产生的基团等。更优选的是可举出从苯、萘、蒽、吡啶、吡嗪、噻啶、哒嗪、三嗪、异吡啶、吡啶、噁吩、噁吩、异噁吩、咪唑、萘啶、酞嗪、喹啉、苯二氮卓、喹啉、噁吩、噁吩、蝶啶、菲啶、吡啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、咪唑、吡啶、噁吩、吩噻嗪或连接了多个这些芳香环的芳香族化合物中除去一个氢而产生的基团。需要说明的是, 在由连接有多个芳香环的芳香族化合物产生的基团的情况下, 优选连接的数为 2 ~ 10, 更优选为 2 ~ 7, 所连接的芳香环可以相同也可以不同。此时, 与 N 键合的 Ar 的键合位置没有限定, 可以为所连接的芳香环的末端部的环也可以为中央部的环。另外,

在 Ar 中,在从连接有多个芳香环的芳香族化合物中除去 1 个氢而产生的基团的情况下,最初与通式 (1) 及 (1b) 中的 N 键合的芳香环为芳香族烃环的情况包含在芳香族烃基中,最初与 N 键合的芳香环为芳香族杂环的情况包含在芳香族杂环基中。在此,芳香环是指芳香族烃环及芳香族杂环的总称。

[0041] 在此,连接有多个芳香环而生成的基团,例如由下述式表示。

[0042]



[0043] (Ar₄ ~ Ar₉ 表示取代或无取代的芳香环)

[0044] 作为连接多个上述芳香环而产生的基团的具体例,可以举出例如从联苯、三联苯、联吡啶、联嘧啶、联三嗪、三联吡啶、双三嗪基苯、二咪唑基苯、咪唑基联苯、二咪唑基联苯、咪唑并咪唑基三嗪、苯基三联苯、咪唑基三联苯、联萘、苯基吡啶、苯基咪唑、二苯基咪唑、二苯基吡啶、苯基嘧啶、二苯基嘧啶、苯基三嗪、二苯基三嗪、苯基萘、二苯基萘、咪唑并咪唑基苯、咪唑并咪唑基吡啶或咪唑并咪唑基三嗪等中除去 1 个氢而产生的基团。

[0045] 上述芳香族烃基或芳香族杂环基也可以具有取代基,取代基的总数为 1 ~ 10,优选为 1 ~ 6,更优选为 1 ~ 4。需要说明的是,由连接了多个芳香环的芳香族化合物产生的基团也同样地可以具有取代基。作为优选的取代基,可以举出碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、碳数 1 ~ 20 的烷硫基、碳数 1 ~ 20 的烷基取代氨基、碳数 2 ~ 20 的酰基、碳数 12 ~ 24 的二芳基氨基、碳数 2 ~ 10 的烯基、碳数 2 ~ 10 的炔基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 10 的烷基磺酰基、碳数 1 ~ 10 的卤代烷基、酰胺基、碳数 2 ~ 10 的烷基酰胺基、碳数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基、碳数 4 ~ 20 的三烷基甲硅烷基烷基、碳数 5 ~ 20 的三烷基甲硅烷基烯基、碳数 5 ~ 20 的三烷基甲硅烷基炔基、氰基、硝基或羟基等。更优选地,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基或二苯基氨基。在具有 2 个以上取代基的情况下,取代基可以相同也可以不同。

[0046] 上述通式 (1) 及 (1b) 中的 Ar 的至少一个优选为芳香族杂环基,更优选为由通式 (2) 表示的基团。优选理由的详细情况尚未明确,但可认为通过在由通式 (1) 表示的咪唑并咪唑骨架的 N 上键合至少一个芳香族杂环基、其分子中的电子状态相对于延迟荧光的发光成为优选的状态,同时可认为对于其分子间构象也形成适当的位置关系。其结果,推定从本发明的有机发光材料中有效地发出延迟荧光,通过将本发明的有机发光材料元件化,可以得到高效率的有机发光元件。

[0047] 在通式 (2) 中, X 独立地表示 N、C-H 或 C-Ar₁, X 的至少 1 个为 N。优选 N 为 1 ~ 3 个, 更优选 N 为 2 ~ 3 个, 进一步优选 N 为 3 个。

[0048] 在此, 在通式 (2) 中的 X 为 C-Ar₁ 的情况下, Ar₁ 独立地表示芳香族烃基或芳香族杂环基, 可以由 Ar₁ 和含 X 的环形成共有一边的稠环。优选的 Ar₁ 的具体例, 与 Ar 中说明的芳香族烃基或芳香族杂环基相同。另外, 优选的取代基也相同。

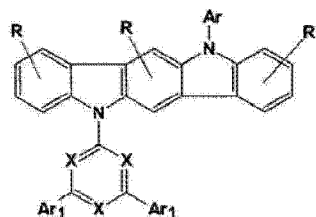
[0049] 作为由上述通式 (2) 表示的基团的具体例, 可以举出由吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪或三嗪产生的基团。作为通式 (2) 的由 Ar₁ 和含 X 的环形成共有一边的稠环时的具体例, 可以举出从吲哚、嘌呤、喹啉、异喹啉、茶啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、噌啉、喹啉、蝶啶、菲啶、吡啶、呋啶、菲咯啉、吩嗪、吡啶、アンチリジン (anthrydine)、テベニジン (thebenidine)、喹啉、キノンドリン (quinindoline)、アクリンドリン (acrindoline) 或酞吡啶 (phthaloperine) 中除去 1 个氢而产生的基团。优选的是, 为从吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、嘌呤、喹啉、茶啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、噌啉、蝶啶或アンチリジン (anthrydine) 中除去 1 个氢而产生的基团。

[0050] 上述通式 (1) 及 (1a) 中的 R 独立地表示氢或 1 价的取代基。作为 R, 可例示氢或碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 20 的烯基、碳数 2 ~ 20 的炔基、氰基、碳数 2 ~ 20 的二烷基氨基、碳数 12 ~ 20 的二芳基氨基、碳数 12 ~ 20 的二芳烷基氨基、氨基、硝基、碳数 2 ~ 20 的酰基、碳数 2 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、碳数 1 ~ 20 的烷基磺酰基、羟基、酰胺基、取代或者未取代的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃基或取代或者未取代的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基、碳数 1 ~ 10 的卤代烷基、碳数 2 ~ 10 的烷基酰胺基、碳数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基、碳数 4 ~ 20 的三烷基甲硅烷基烷基、碳数 5 ~ 20 的三烷基甲硅烷基烯基或碳数 5 ~ 20 的三烷基甲硅烷基炔基。优选可举出氢、碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基、碳数 1 ~ 10 的烷基氨基、碳数 2 ~ 10 的酰基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、取代或者未取代的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃基或取代或者未取代的碳数 3 ~ 30 的芳香族 6 元杂环基等。更优选 R 为氢或碳数 1 ~ 3 的烷基、碳数 1 ~ 3 的烷氧基、碳数 2 ~ 4 的酰基、苯基或吡啶基。

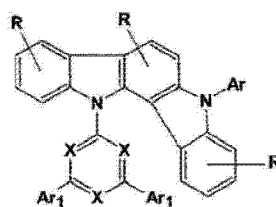
[0051] 在上述由通式 (1) 表示的化合物中, 作为优选的化合物, 有由上述通式 (11) 表示的化合物。在通式 (11) 中, 环 A 为由式 (11b) 表示的杂环, 这对应于通式 (1) 的式 (1b), Ar₂ 对应于通式 (1) 的 Ar。因此, 可以由通式 (1) 中的这些的说明来理解通式 (11) 及式 (11b)。

[0052] 在上述由通式 (1) 表示的化合物中, 作为优选的化合物, 有由下述通式 (3) ~ (8) 表示的化合物。

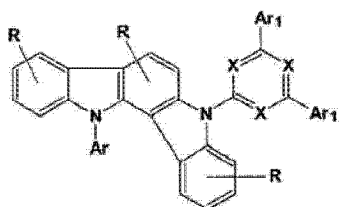
[0053]



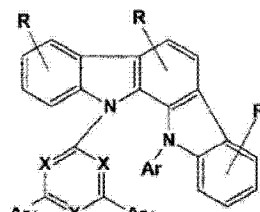
(3)



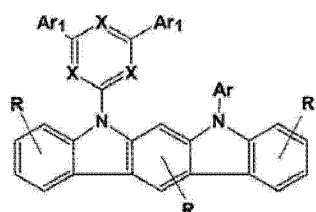
(4)



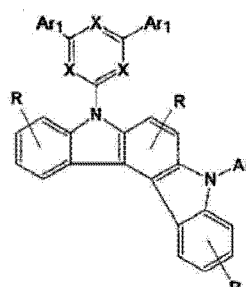
(5)



(6)



(7)



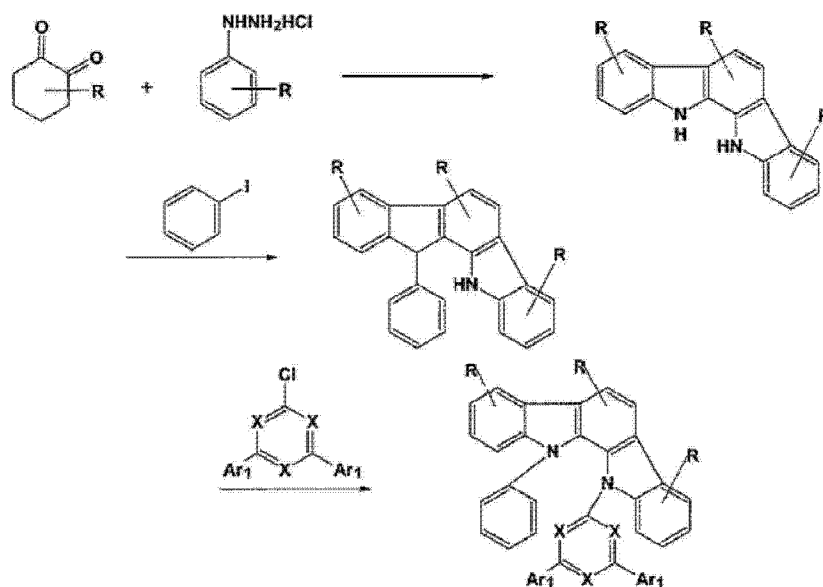
(8)

[0054] 在上述通式 (3) ~ (8) 中, X 及 Ar₁ 与通式 (2) 中的含义相同。另外, Ar 与通式 (1) 中的含义相同。在由通式 (3) ~ (8) 表示的化合物中, 作为更优选的化合物, 可以举出全部的 X 为 N 的情况。

[0055] 上述通式 (3) ~ (8) 中的 Ar 及 R, 与通式 (1)、式 (1a) 及 (1b) 中的 Ar 及 R 的含义相同。另外, Ar₁ 与通式 (2) 中的 X 为 C-Ar₁ 时的 Ar₁ 的含义相同。对于优选的 Ar、Ar₁ 及 R 也相同。需要说明的是, 含义相同是指这些符号的定义相同, 在存在多个这些符号的情况下, 可以在上述定义的范围內互相变化。

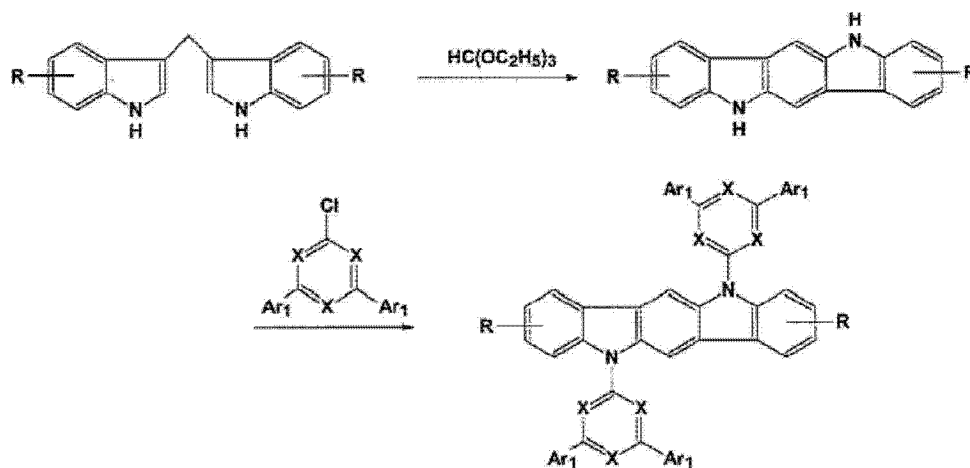
[0056] 本发明的由通式 (1) 表示的化合物, 可以用公知的方法容易地制造。例如, 在通式 (6) 中, Ar 为苯基且全部的 X 为 N 所表示的化合物, 可以以 Synlett, 2005 (1), 42 中所示的合成例为参考通过以下反应式来进行制造。

[0057]



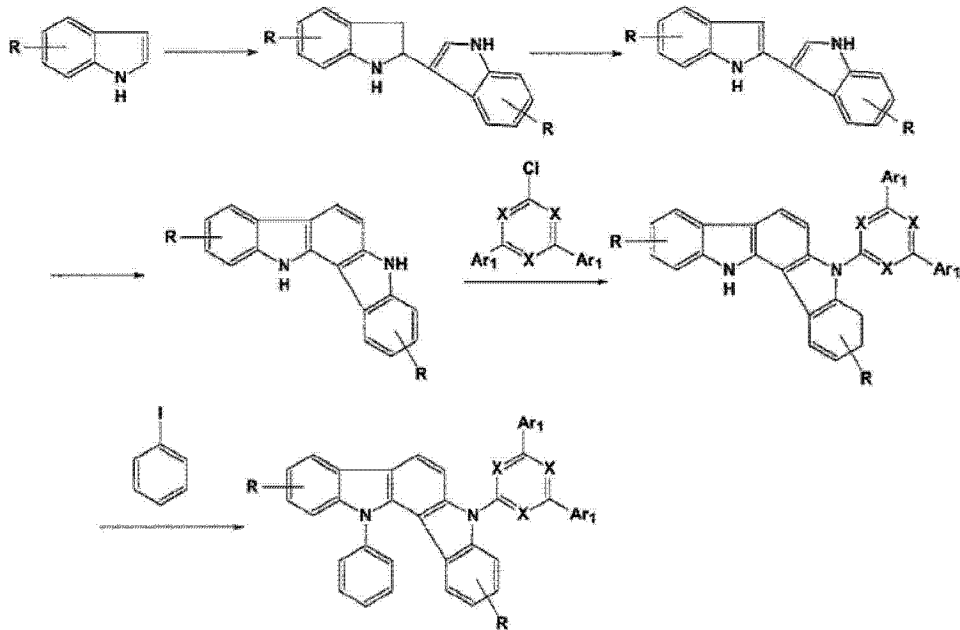
[0058] 另外,在通式(3)中全部的X由N表示的化合物,可以以Archiv der Pharmazie(Weinheim, Germany), 1987, 320(3), 280中所示的合成例为参考通过以下的反应式来进行制造。

[0059]



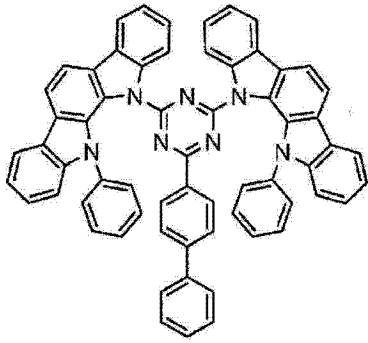
[0060] 另外,在通式(5)中,Ar为苯基、且全部的X由N表示的化合物,可以以The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(15)5886以及Tetrahedron, 1999, 55, 2371中所示的合成例为参考通过以下的反应式来进行合成。

[0061]

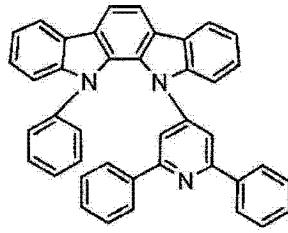


[0062] 将由通式 (1) 表示的化合物的优选具体例示于以下,但不限定于这些。

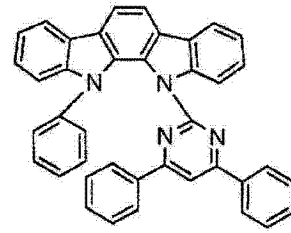
[0063]



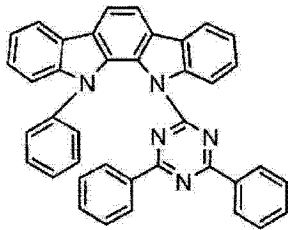
(11)



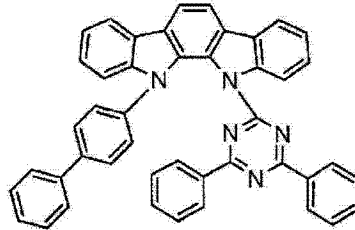
(12)



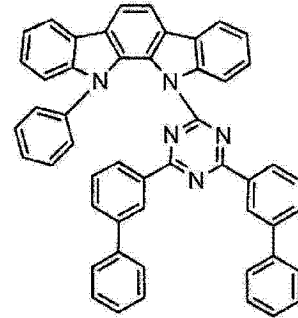
(13)



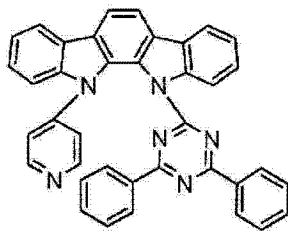
(14)



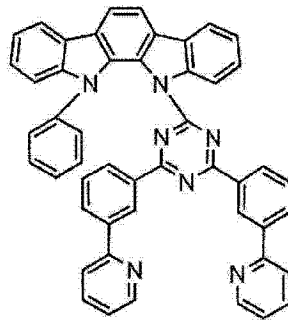
(15)



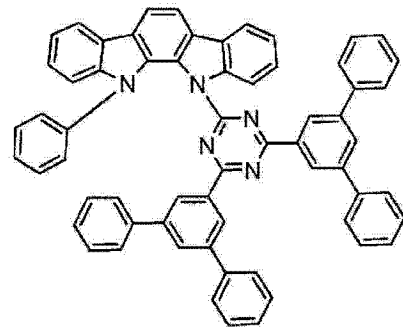
(16)



(17)

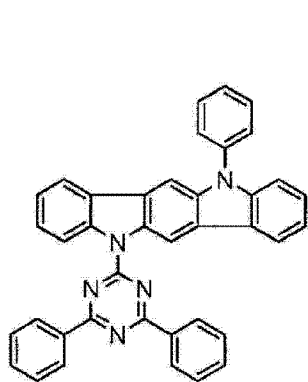


(18)

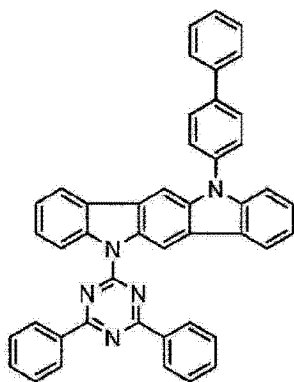


(19)

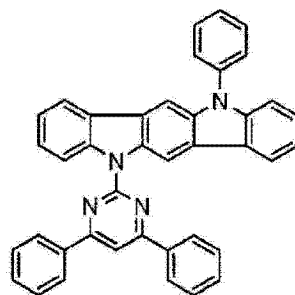
[0064]



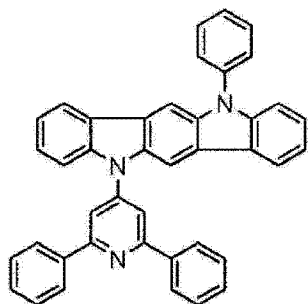
(20)



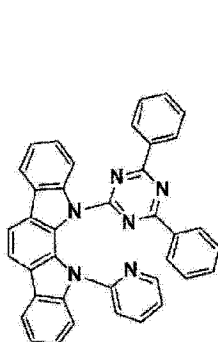
(21)



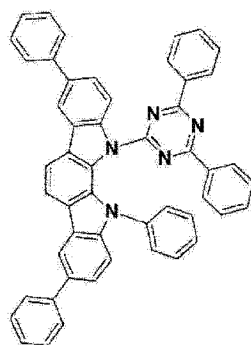
(22)



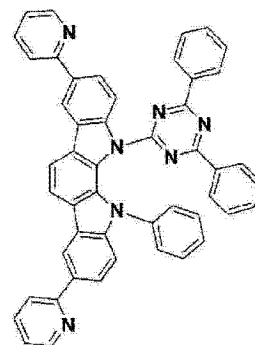
(23)



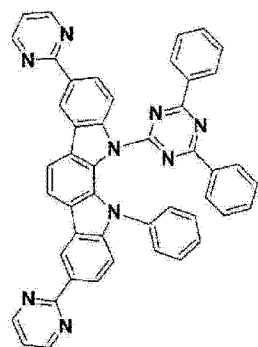
(24)



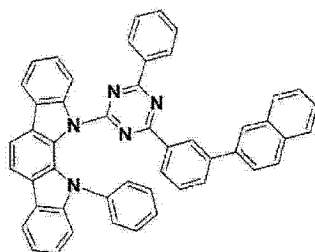
(25)



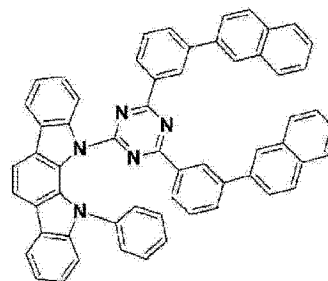
(26)



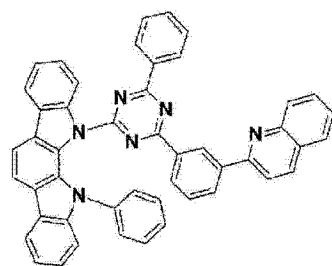
(27)



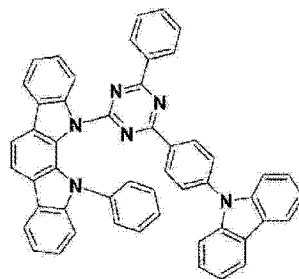
(28)



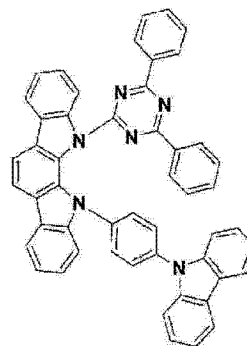
(29)



(30)

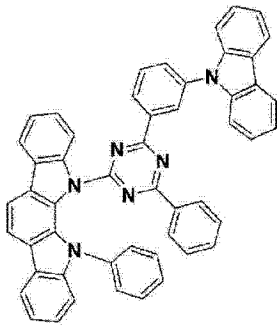


(31)

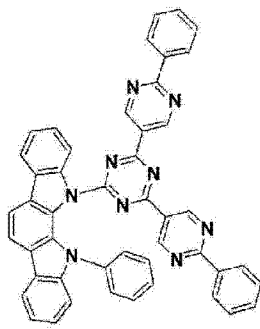


(32)

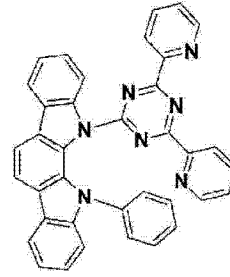
[0065]



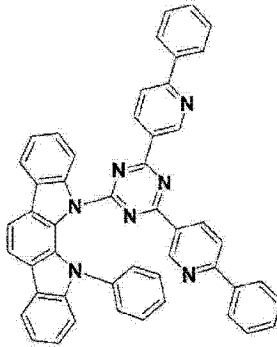
(33)



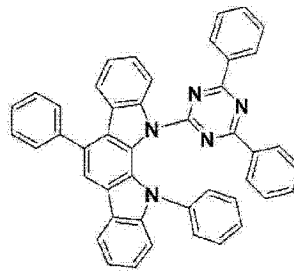
(34)



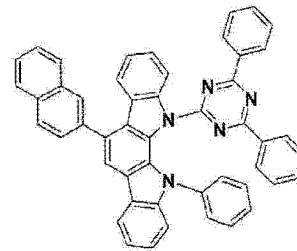
(35)



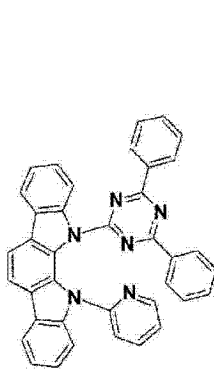
(36)



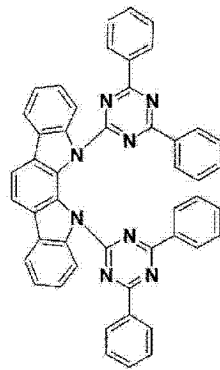
(37)



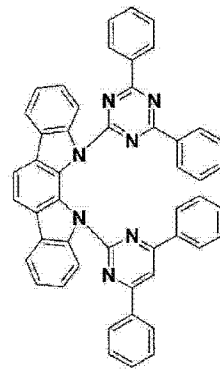
(38)



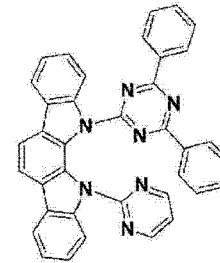
(39)



(40)

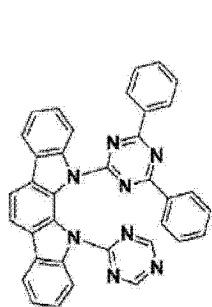


(41)

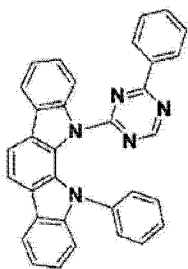


(42)

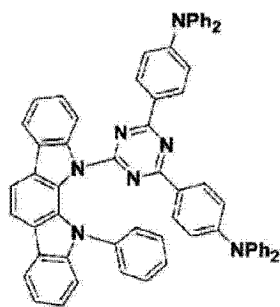
[0066]



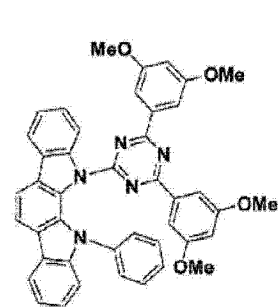
(43)



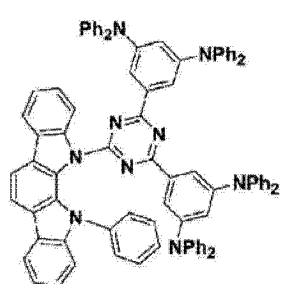
(44)



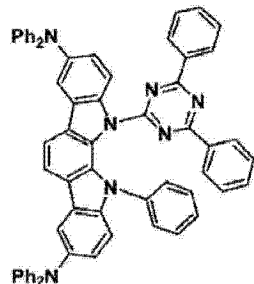
(45)



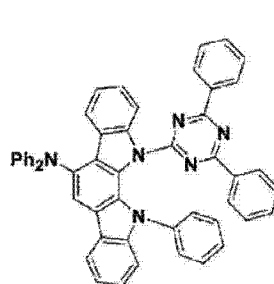
(46)



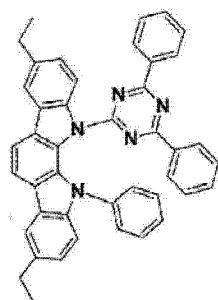
(47)



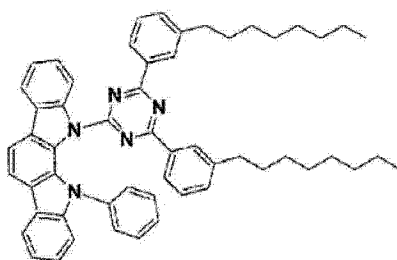
(48)



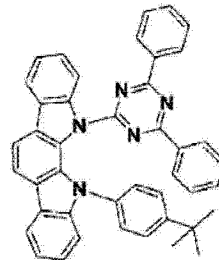
(49)



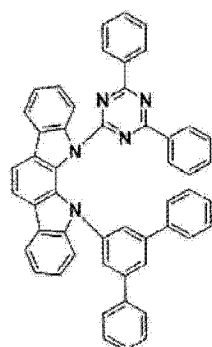
(50)



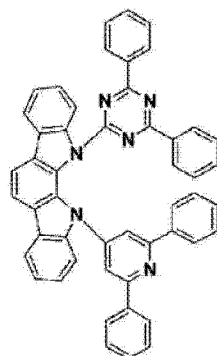
(51)



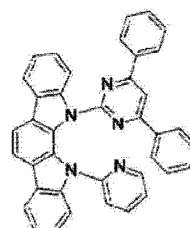
(52)



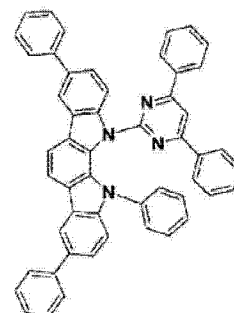
(53)



(54)

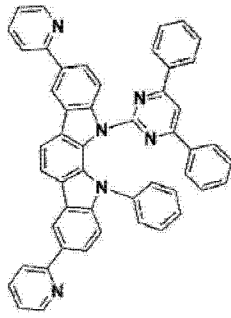


(55)

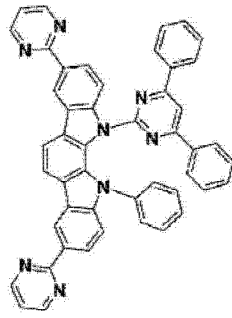


(56)

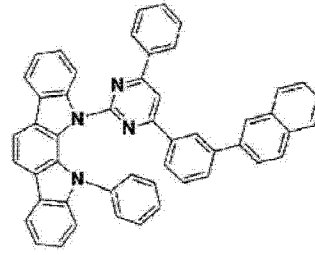
[0067]



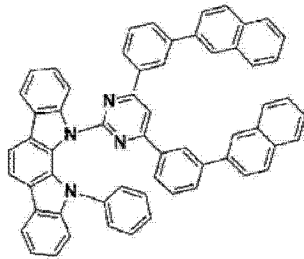
(57)



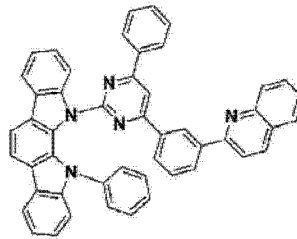
(58)



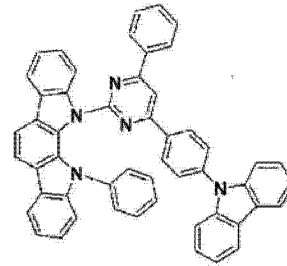
(59)



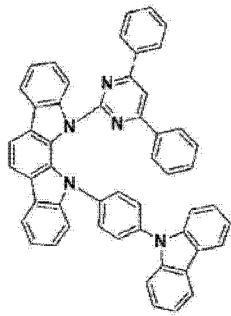
(60)



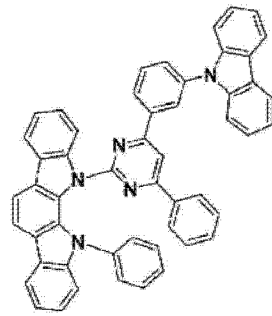
(61)



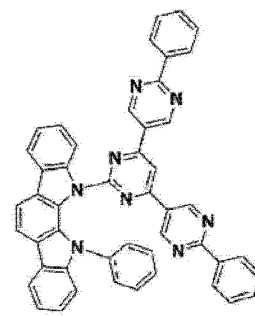
(62)



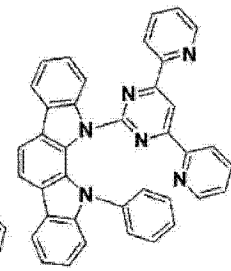
(63)



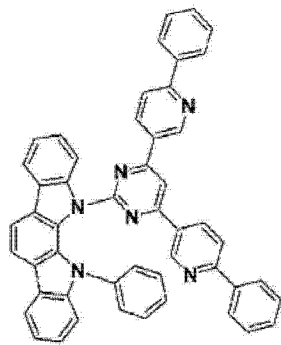
(64)



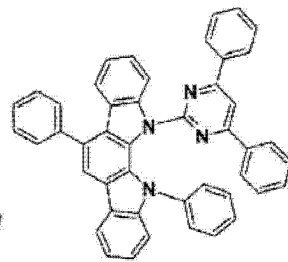
(65)



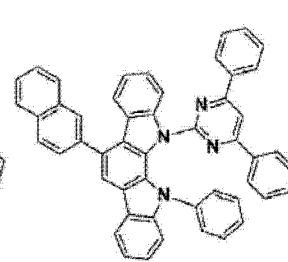
(66)



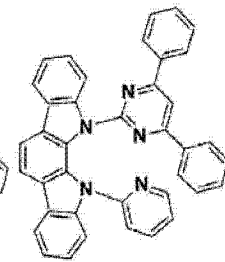
(67)



(68)

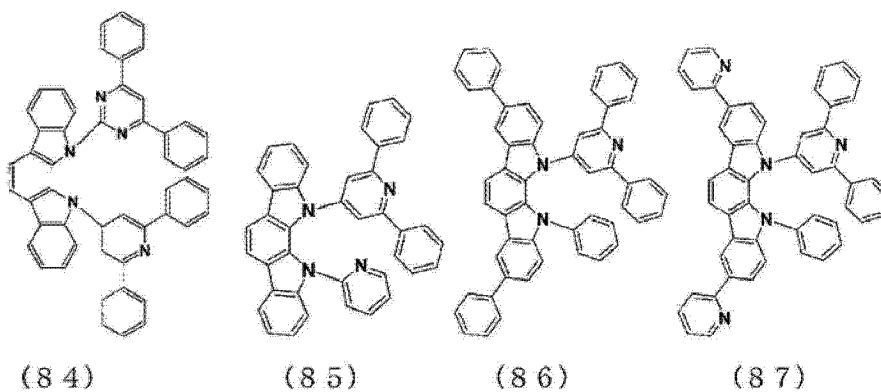
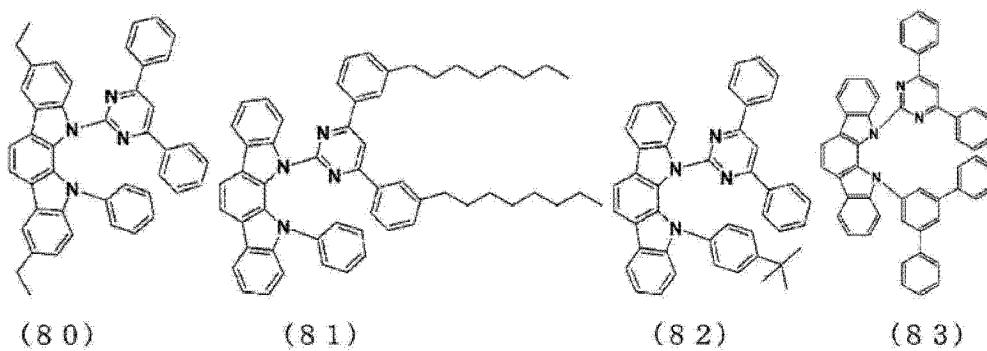
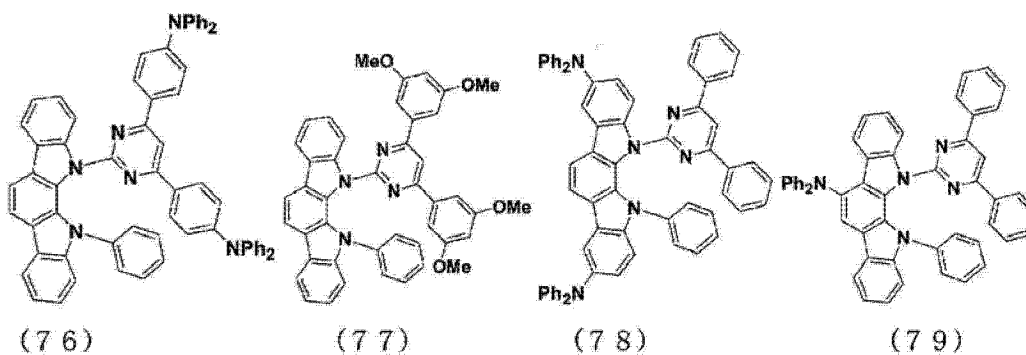
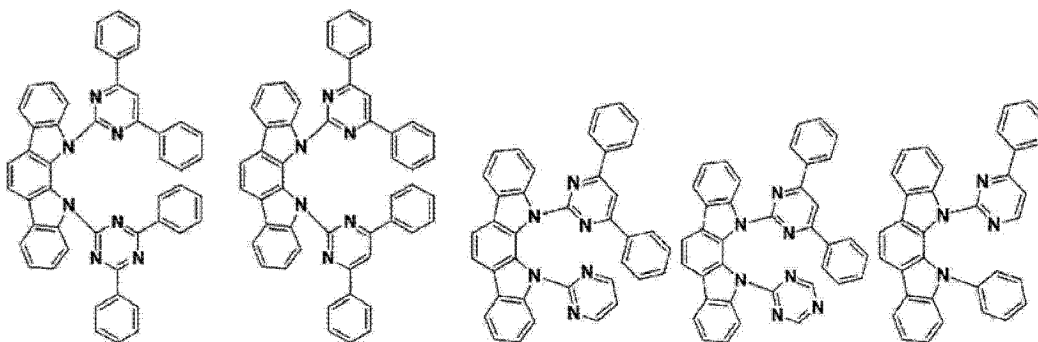


(69)

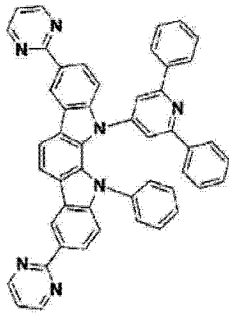


(70)

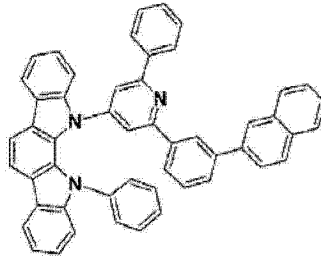
[0068]



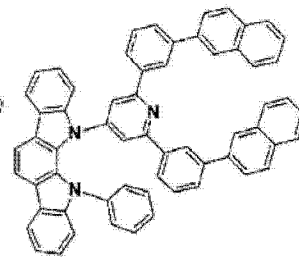
[0069]



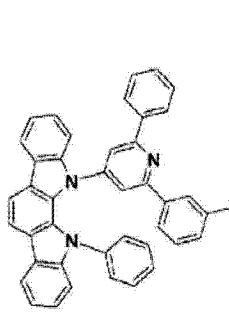
(88)



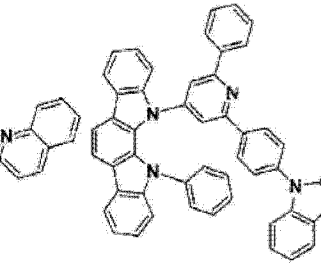
(89)



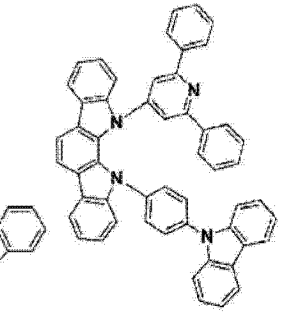
(90)



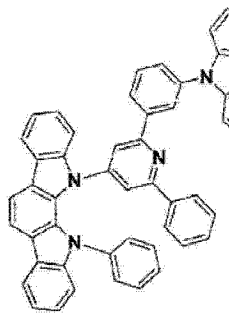
(91)



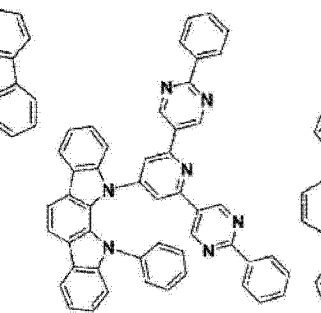
(92)



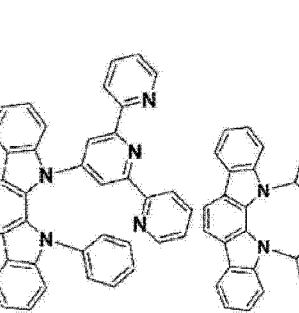
(93)



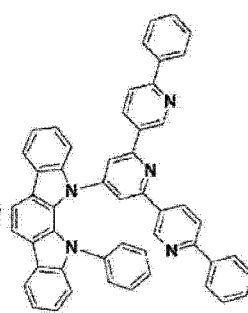
(94)



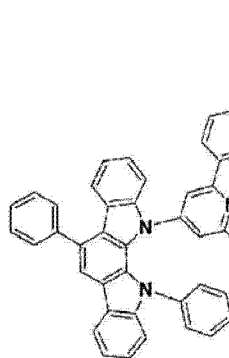
(95)



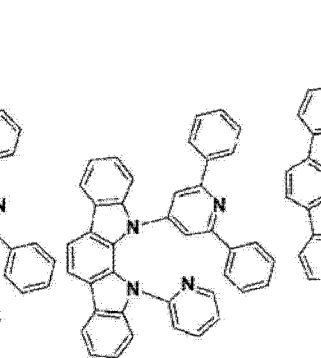
(96)



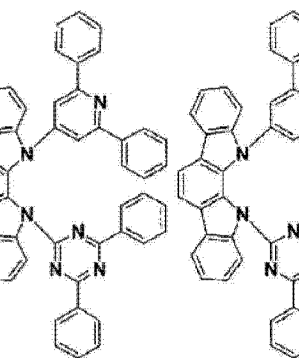
(97)



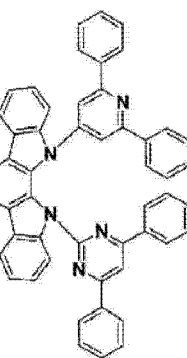
(98)



(99)

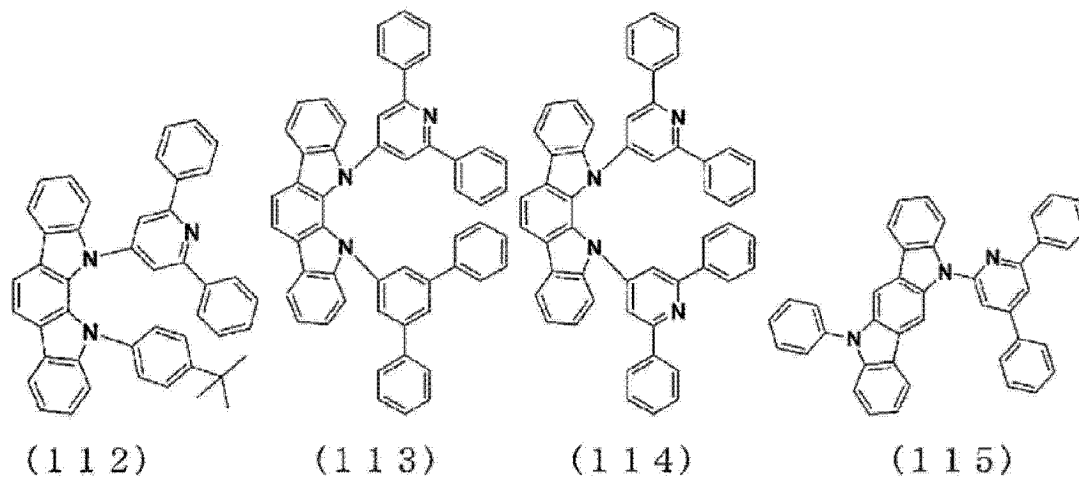
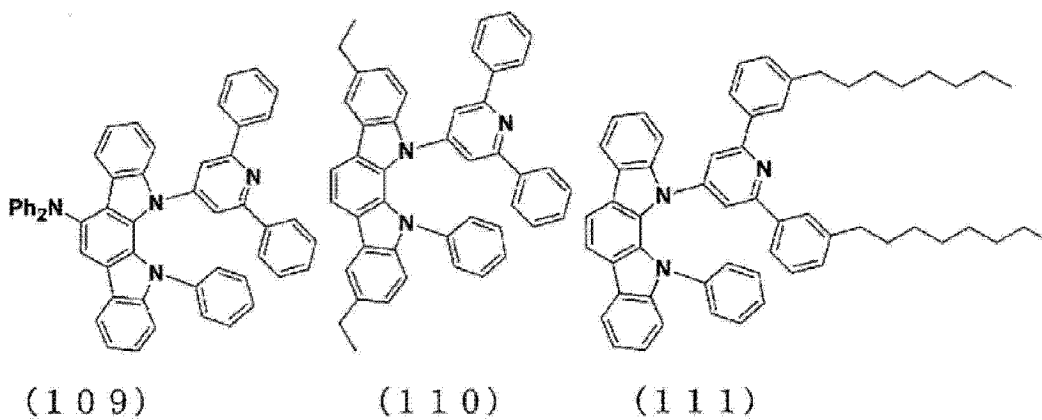
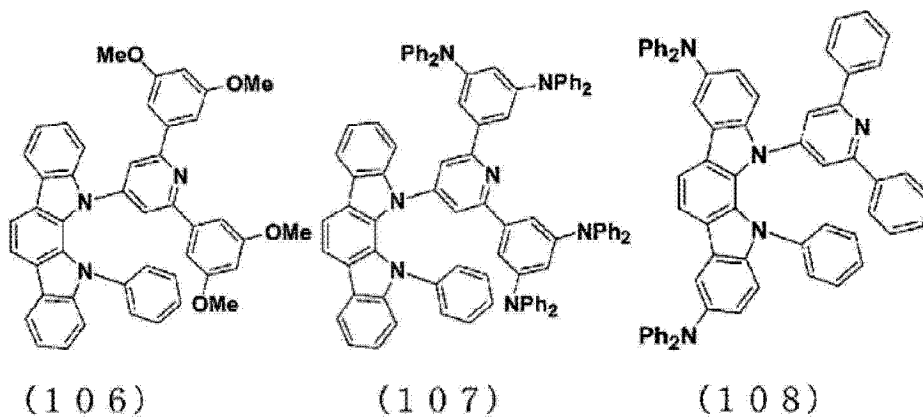
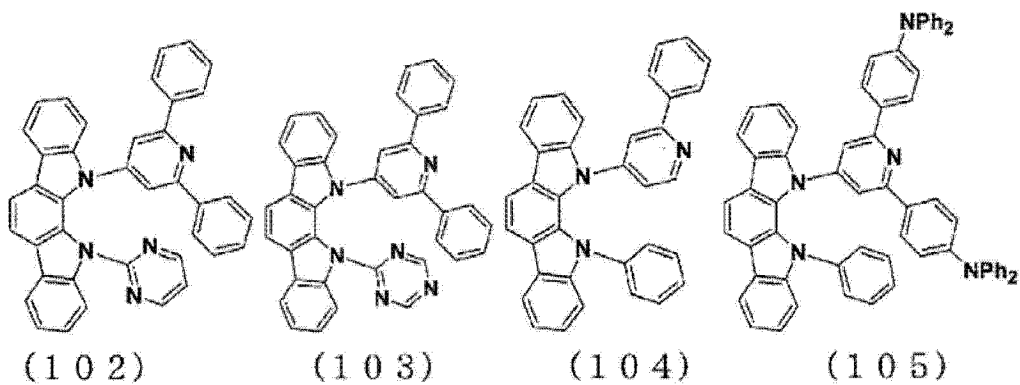


(100)

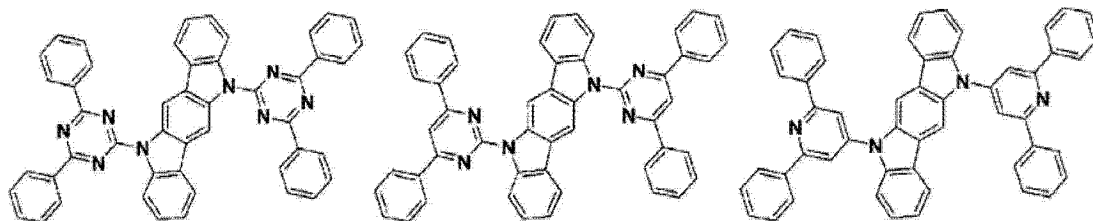


(101)

[0070]



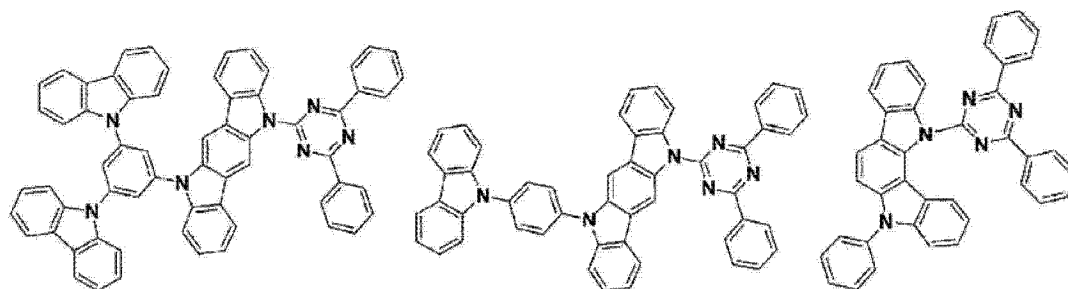
[0071]



(116)

(117)

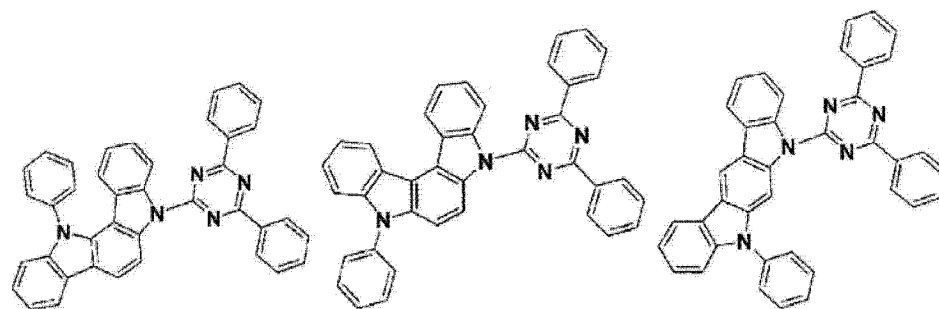
(118)



(119)

(120)

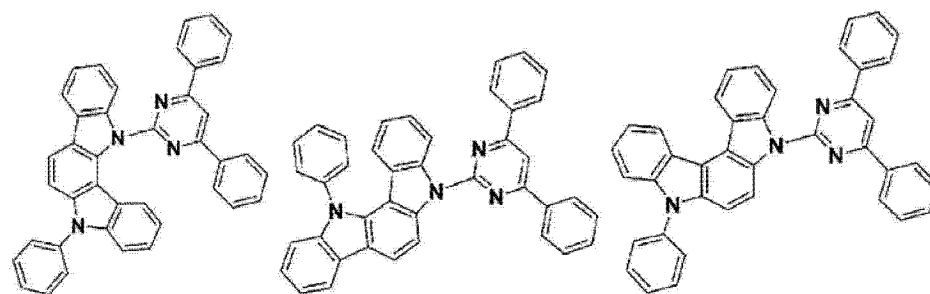
(130)



(131)

(132)

(133)

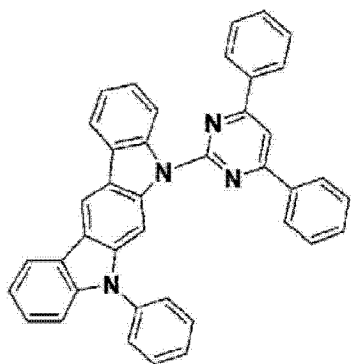


(134)

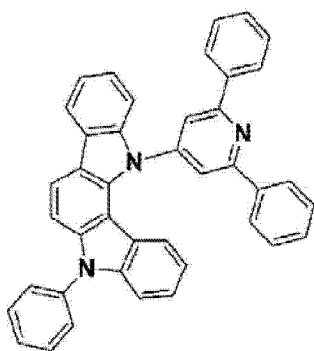
(135)

(136)

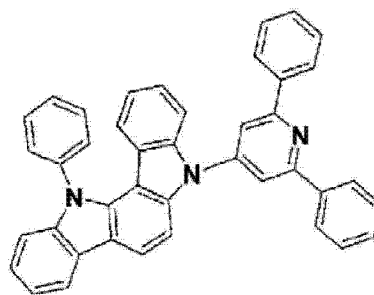
[0072]



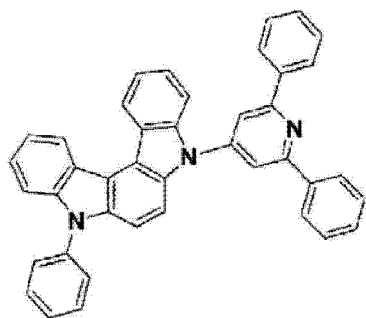
(137)



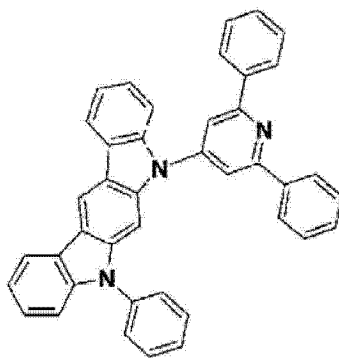
(138)



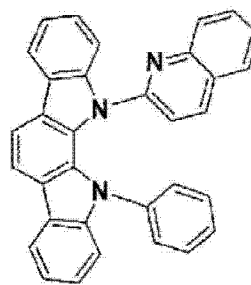
(139)



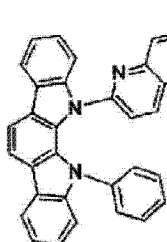
(140)



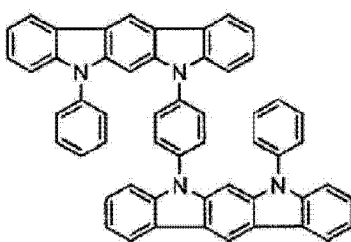
(141)



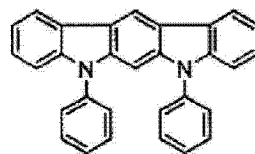
(142)



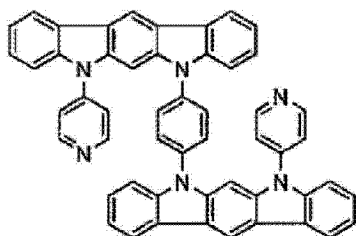
(143)



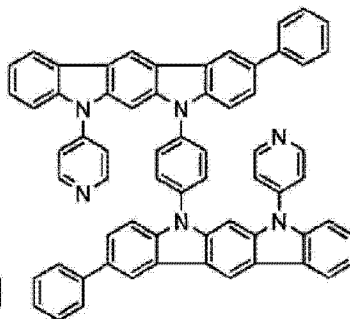
(144)



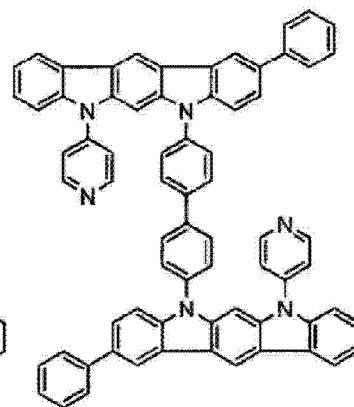
(145)



(146)

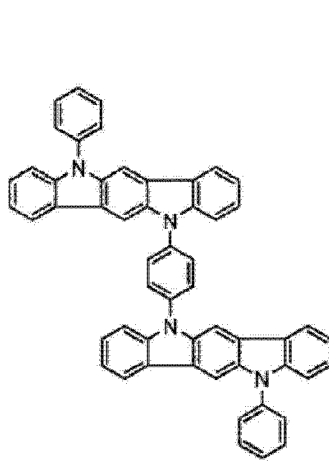


(147)

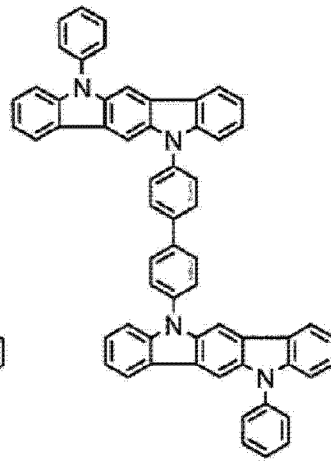


(148)

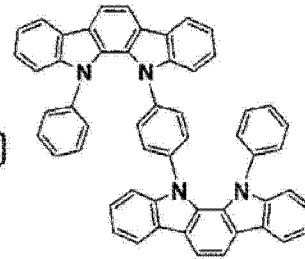
[0073]



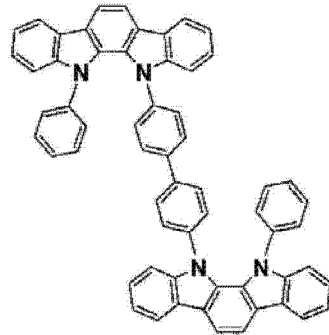
(149)



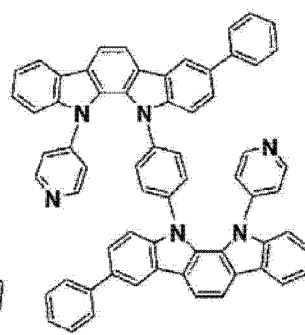
(150)



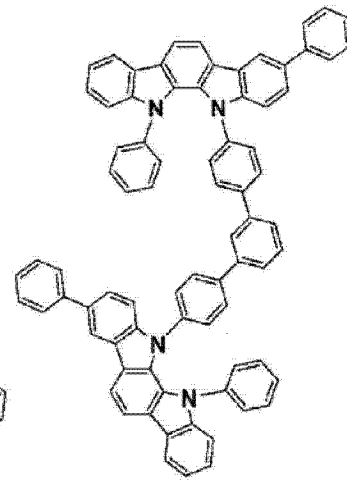
(151)



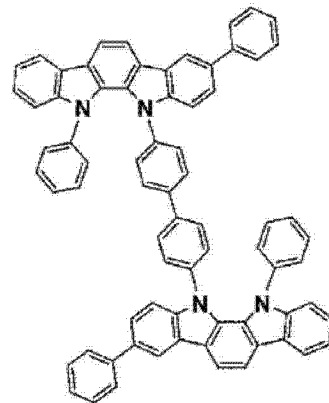
(152)



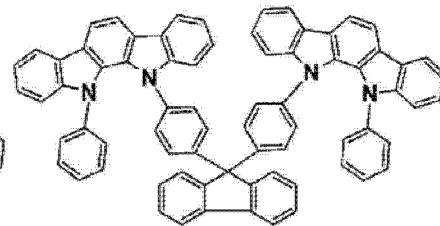
(153)



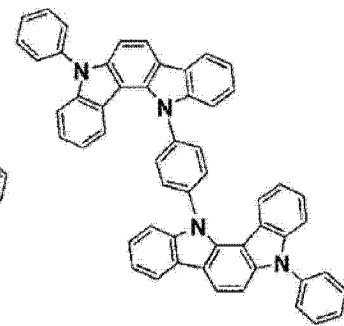
(154)



(155)

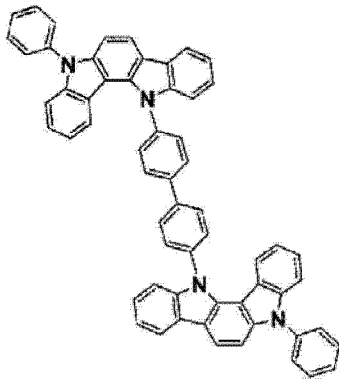


(156)

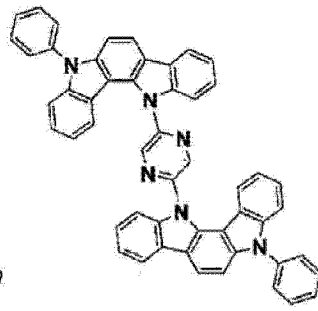


(157)

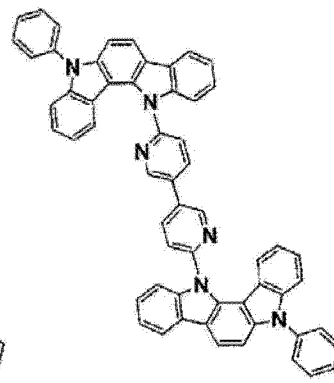
[0074]



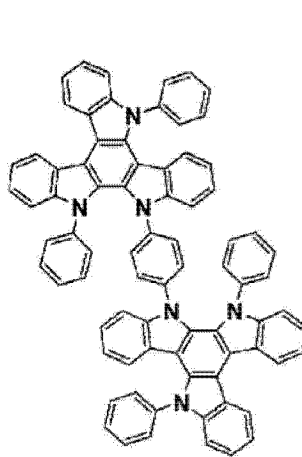
(158)



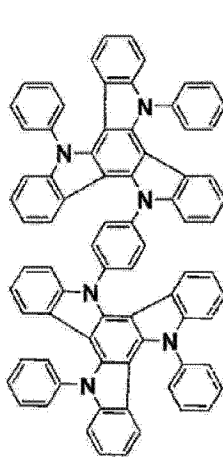
(159)



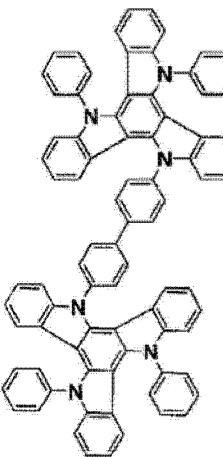
(160)



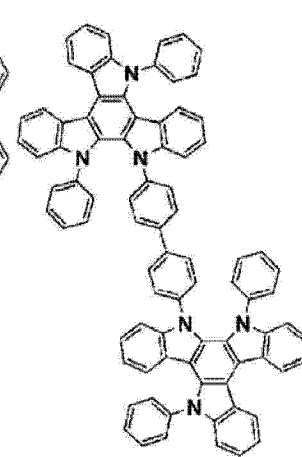
(161)



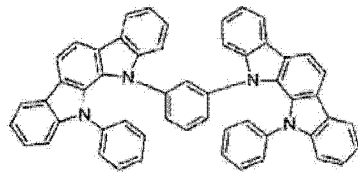
(162)



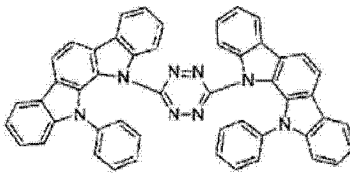
(163)



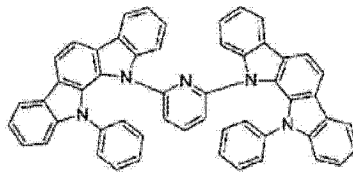
(164)



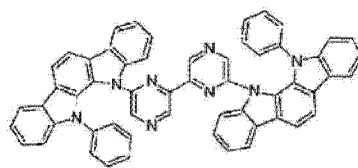
(165)



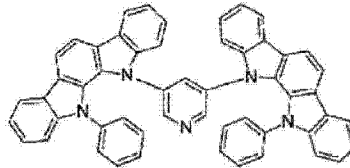
(166)



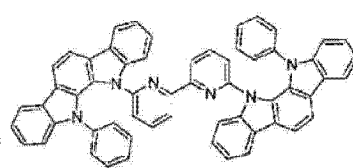
(167)



(168)

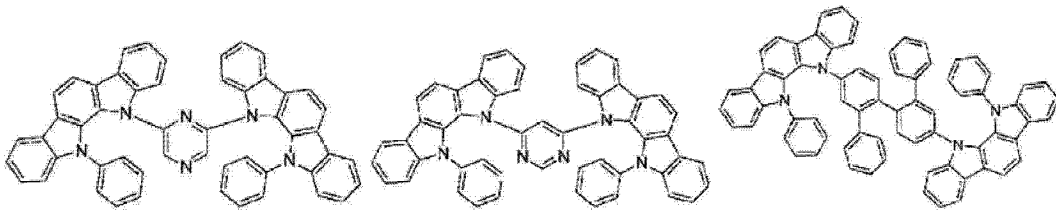


(169)



(170)

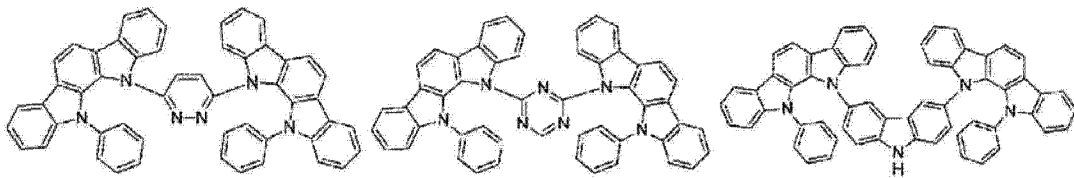
[0075]



(171)

(172)

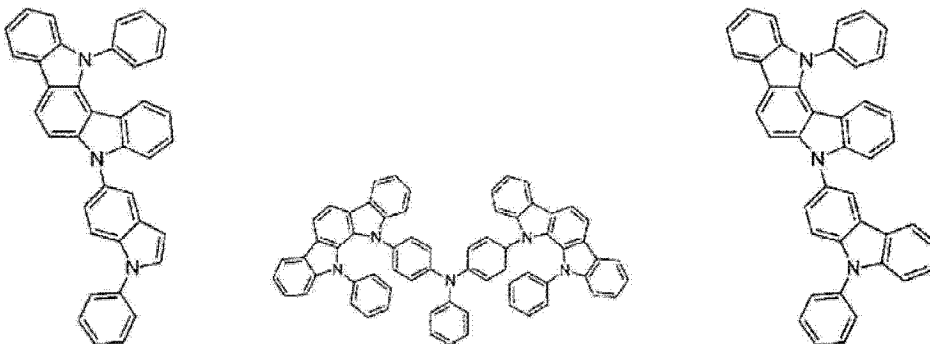
(173)



(174)

(175)

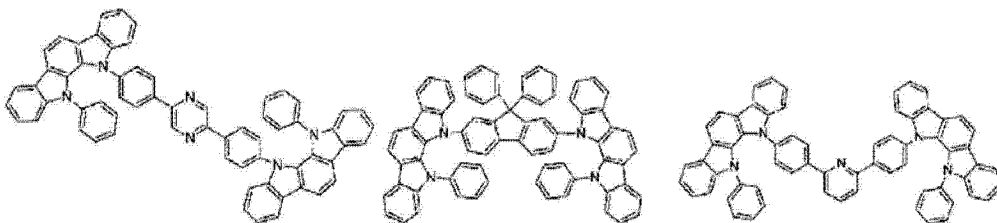
(176)



(177)

(178)

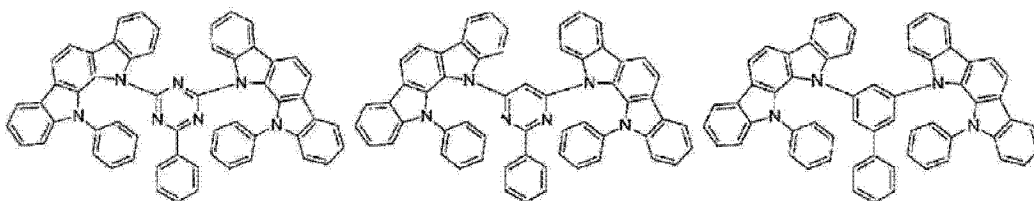
(179)



(180)

(181)

(182)

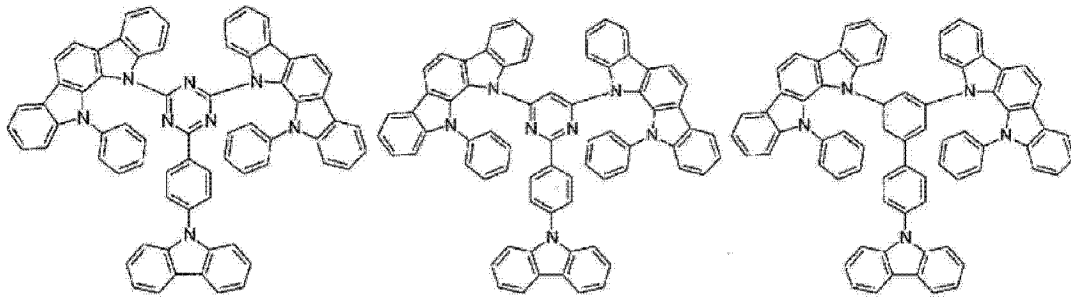


(183)

(184)

(185)

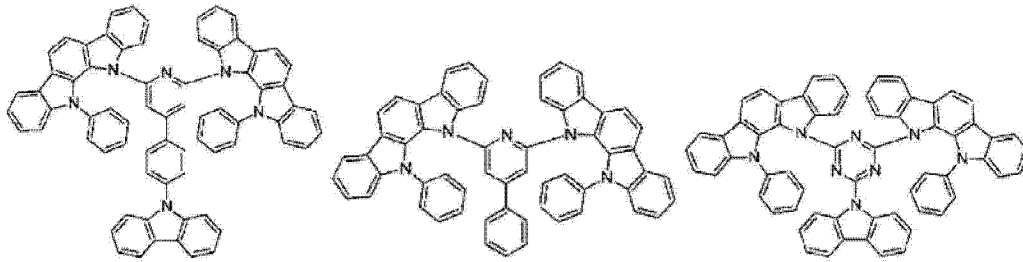
[0076]



(186)

(187)

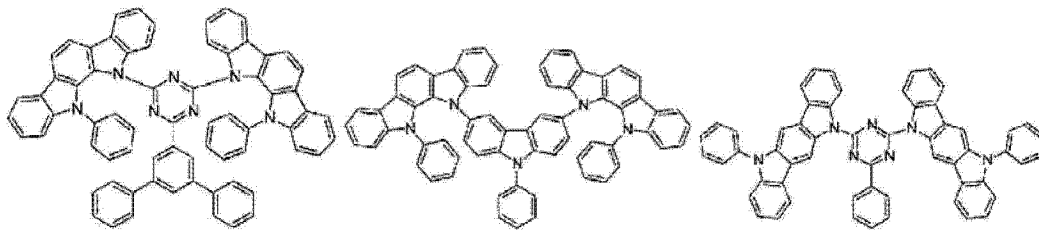
(188)



(189)

(190)

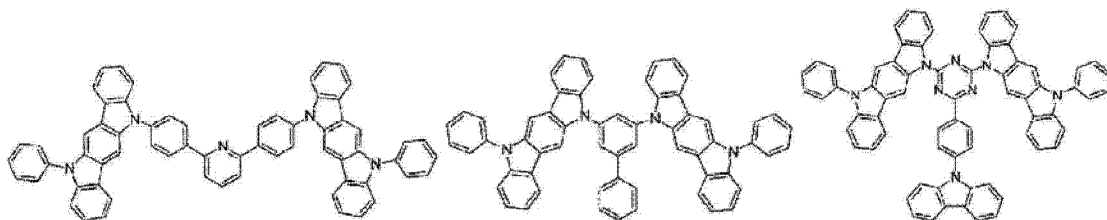
(191)



(192)

(193)

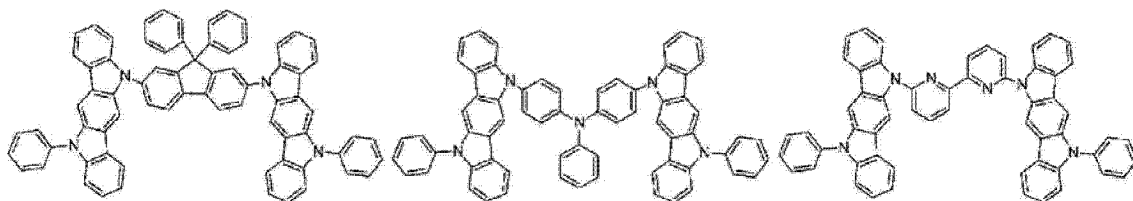
(194)



(195)

(196)

(197)

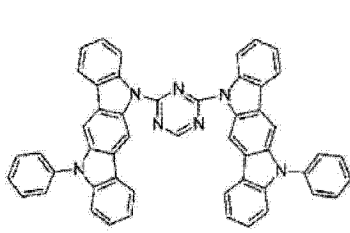


(198)

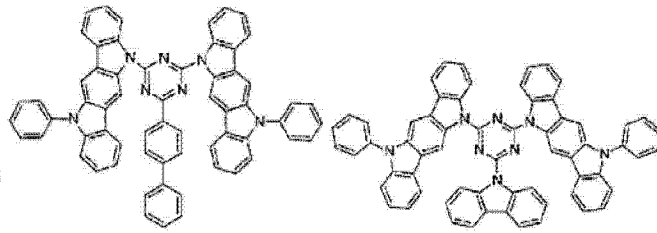
(199)

(200)

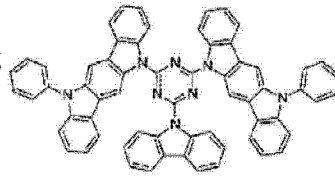
[0077]



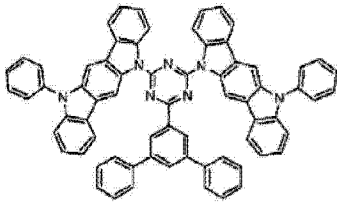
(201)



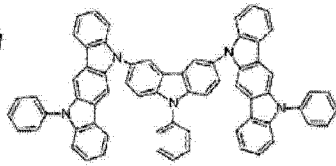
(202)



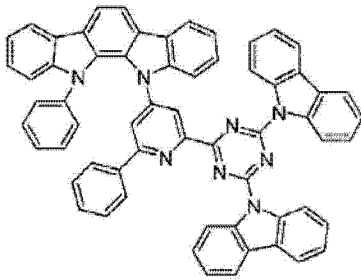
(203)



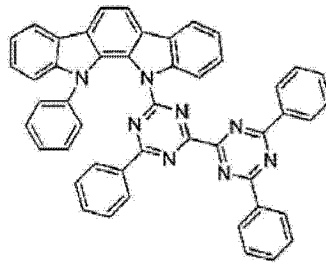
(204)



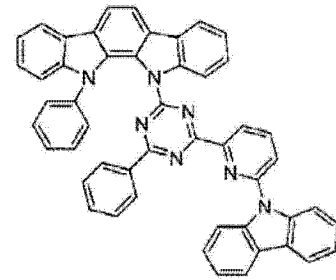
(205)



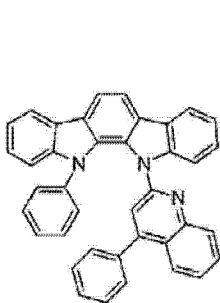
(206)



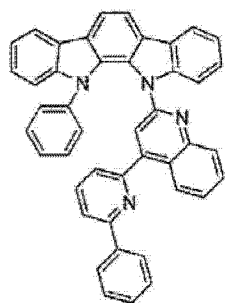
(207)



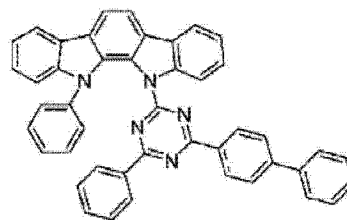
(208)



(209)

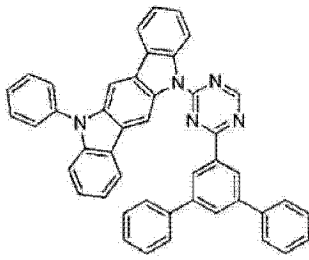


(210)

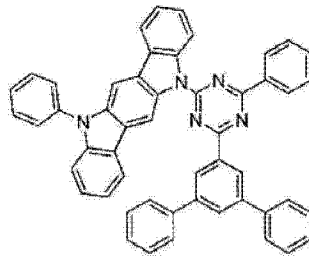


(211)

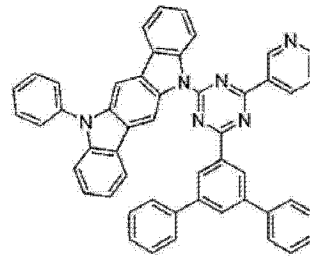
[0078]



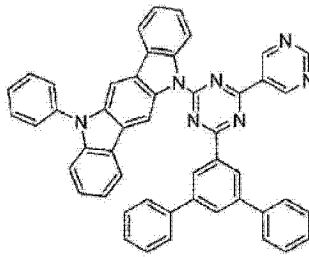
(211)



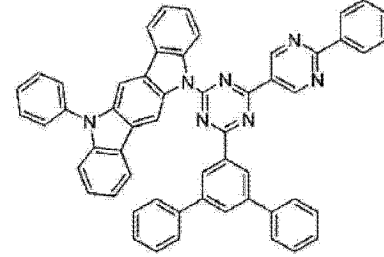
(212)



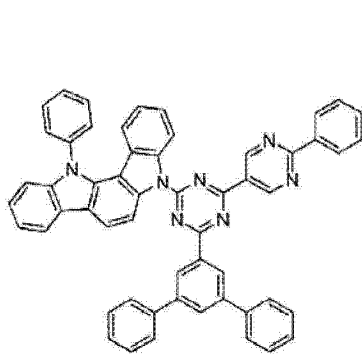
(213)



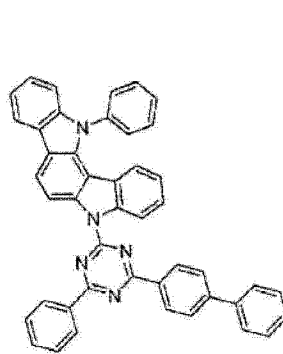
(214)



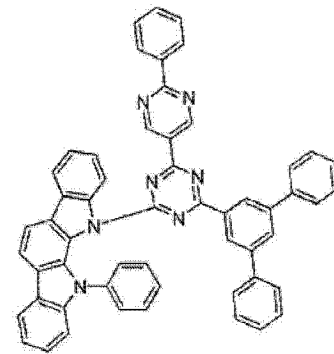
(215)



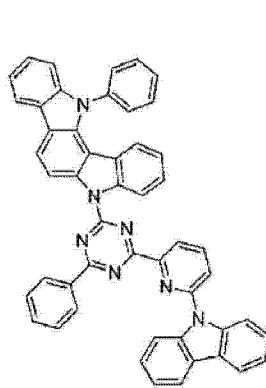
(216)



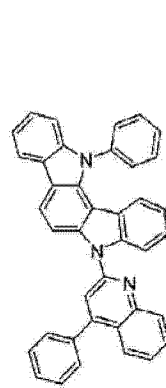
(217)



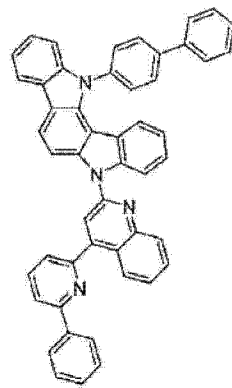
(218)



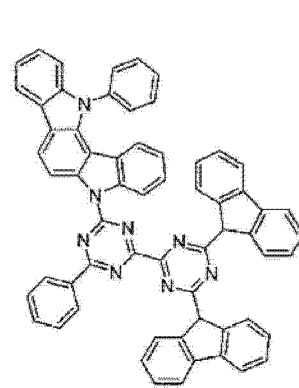
(219)



(220)

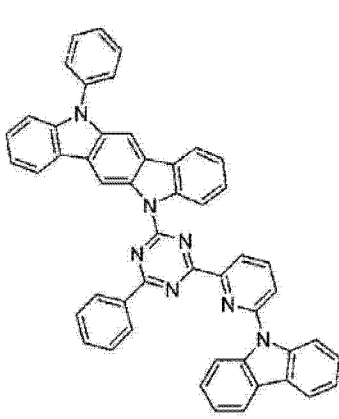


(221)

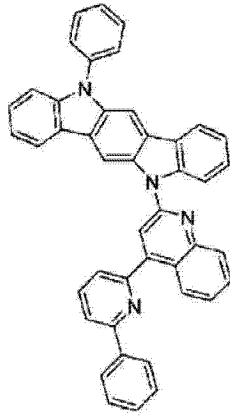


(222)

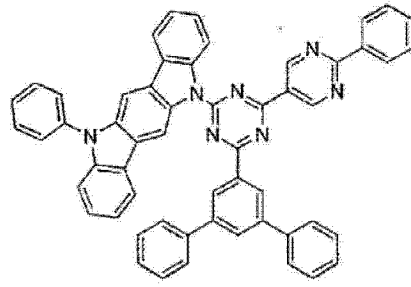
[0079]



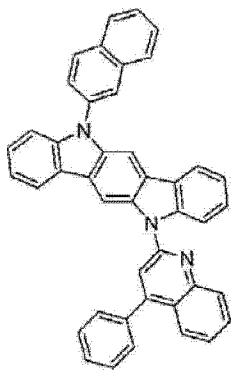
(223)



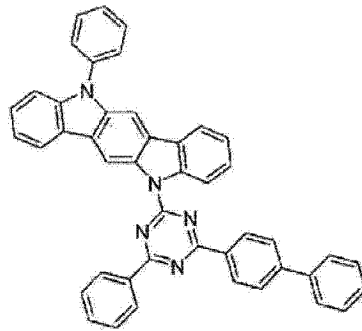
(224)



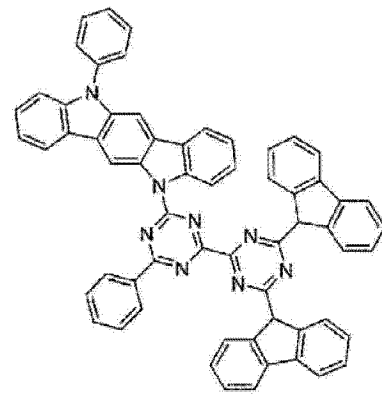
(225)



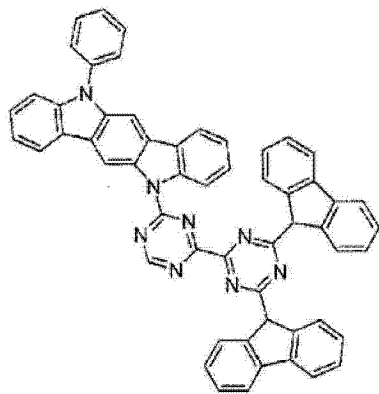
(226)



(227)

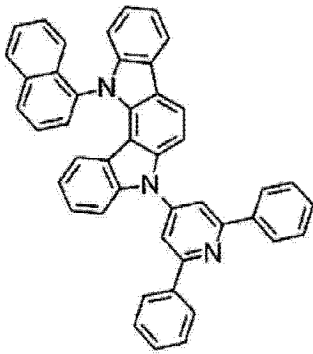


(228)

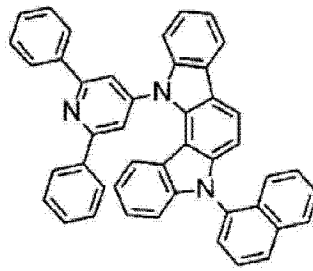


(229)

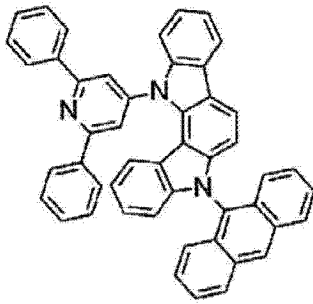
[0080]



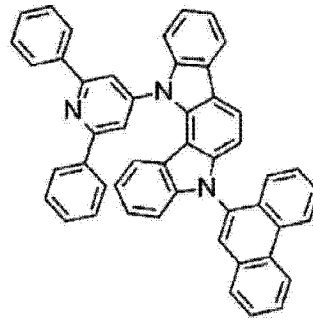
(230)



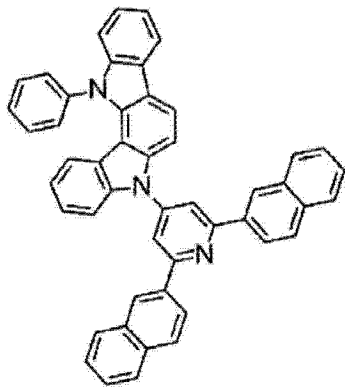
(231)



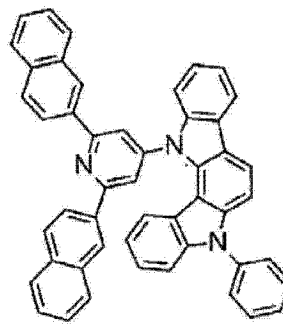
(232)



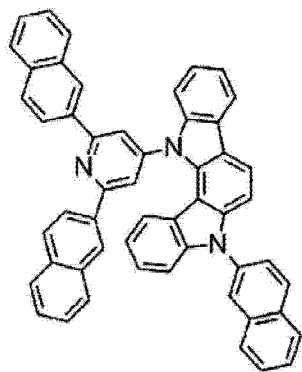
(233)



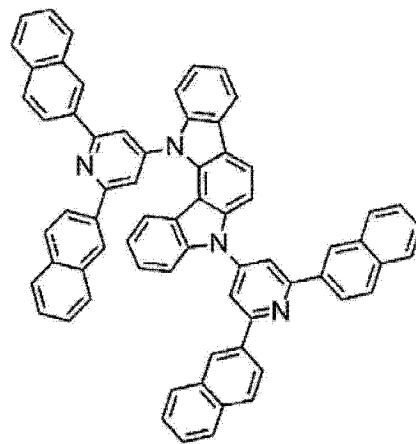
(234)



(235)

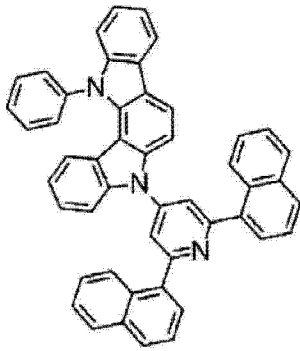


(236)

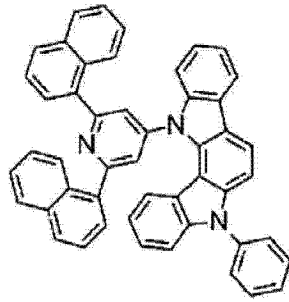


(237)

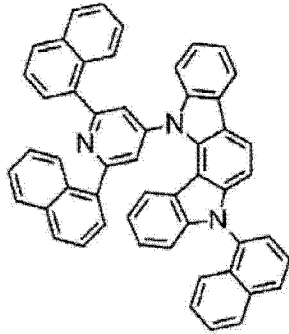
[0081]



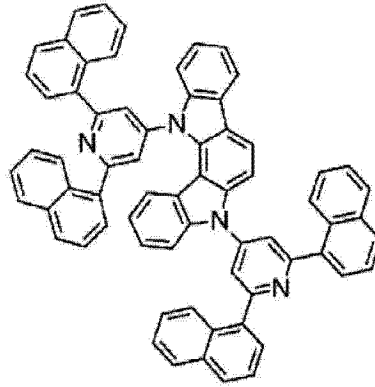
(238)



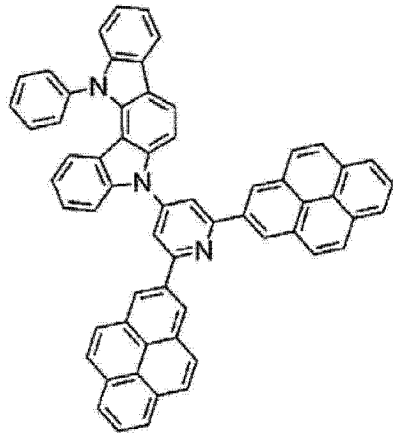
(239)



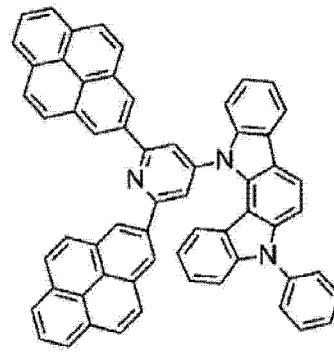
(240)



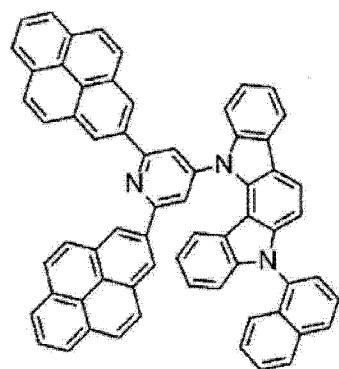
(241)



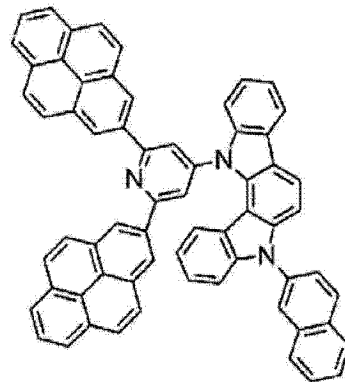
(242)



(243)

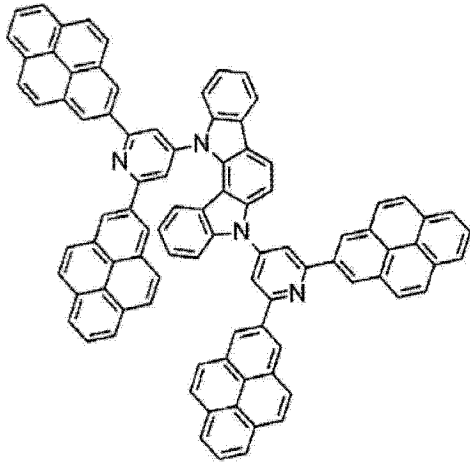


(244)

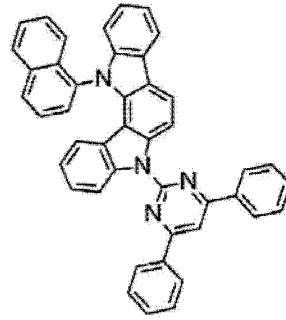


(245)

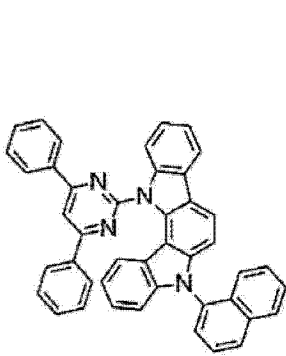
[0082]



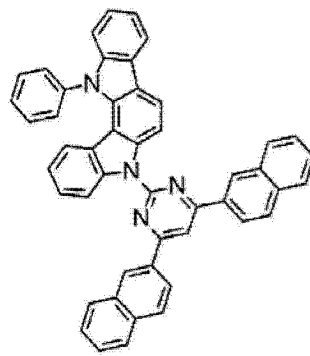
(246)



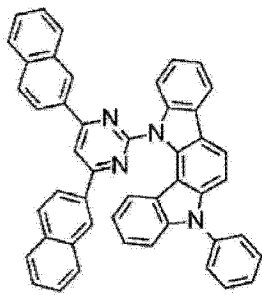
(247)



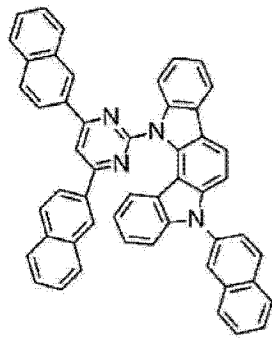
(248)



(249)

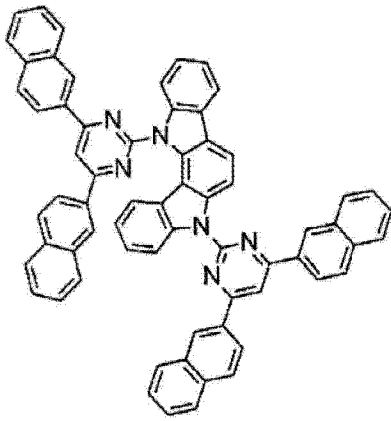


(250)

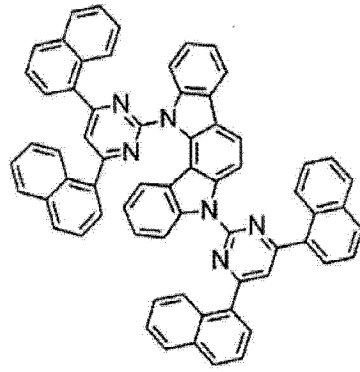


(251)

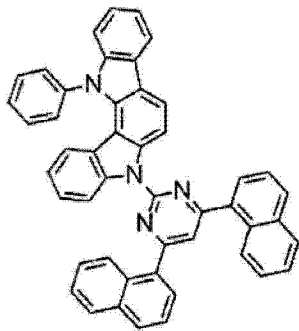
[0083]



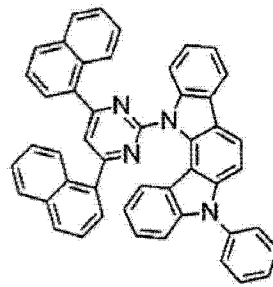
(252)



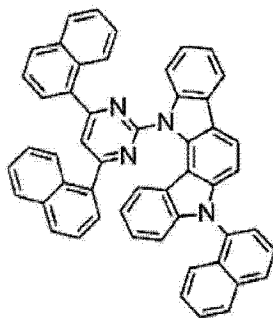
(253)



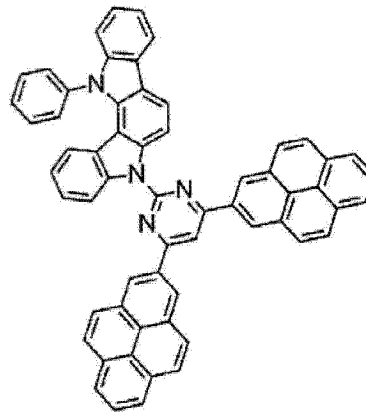
(254)



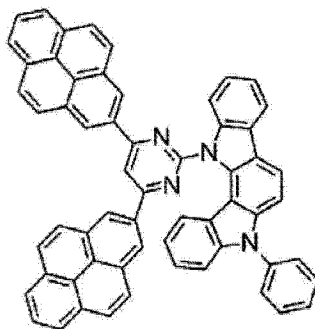
(255)



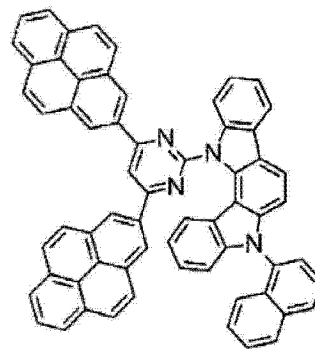
(256)



(257)

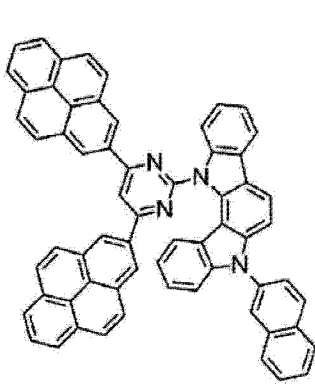


(258)

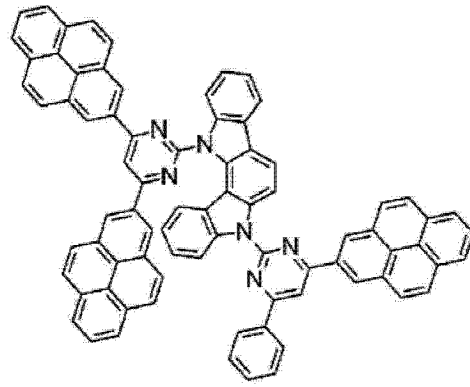


(259)

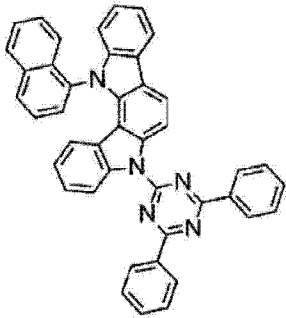
[0084]



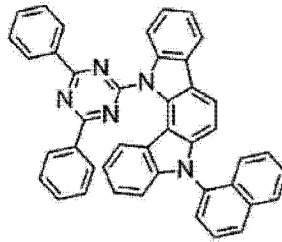
(260)



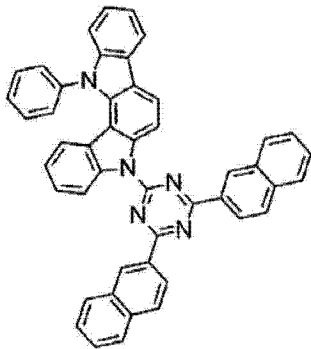
(261)



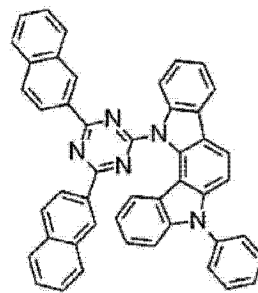
(262)



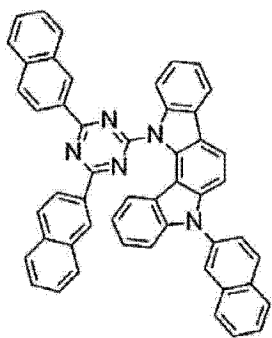
(263)



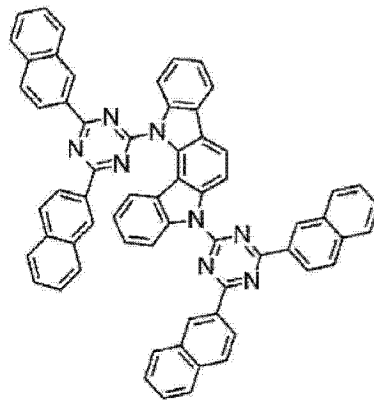
(264)



(265)

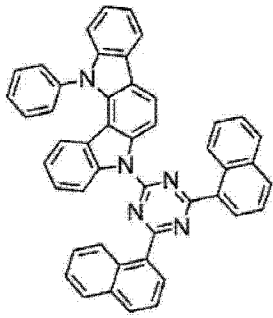


(266)

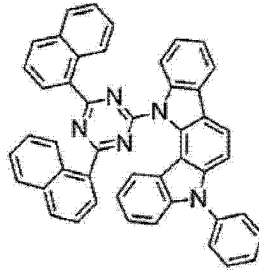


(267)

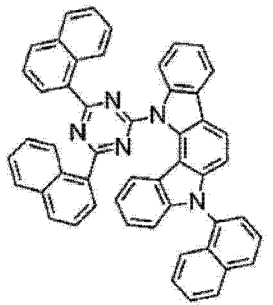
[0085]



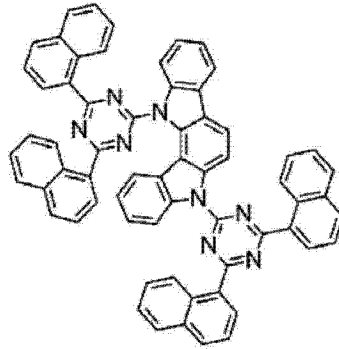
(268)



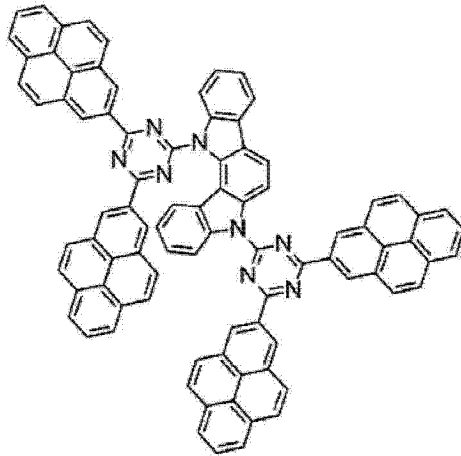
(269)



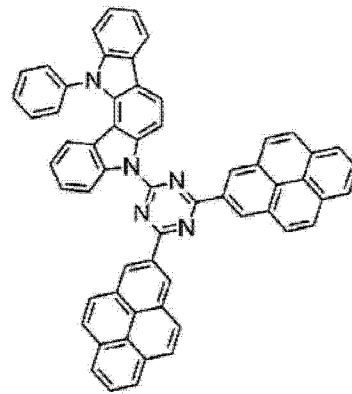
(270)



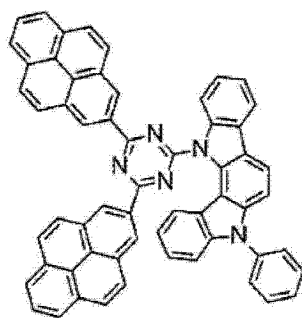
(271)



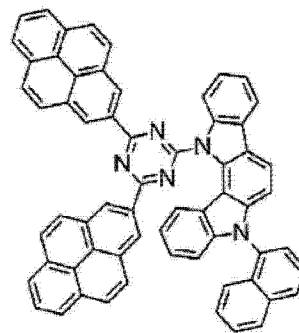
(272)



(273)

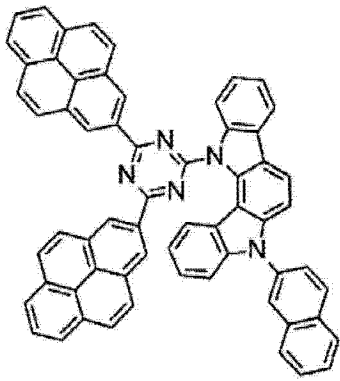


(274)

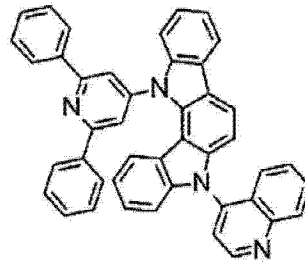


(275)

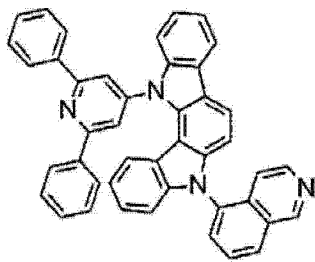
[0086]



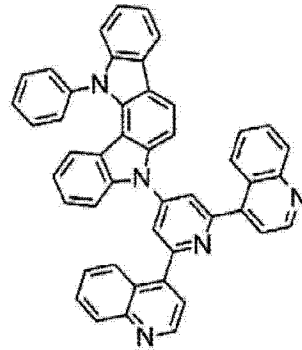
(276)



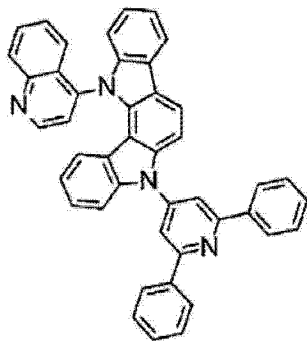
(277)



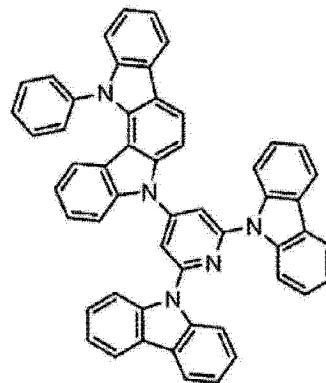
(278)



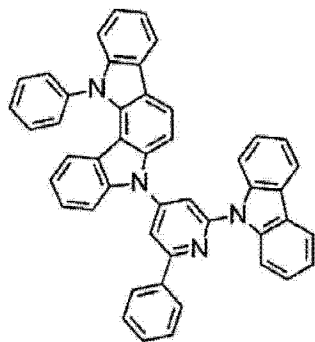
(279)



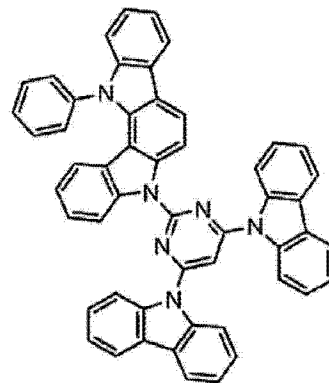
(280)



(281)

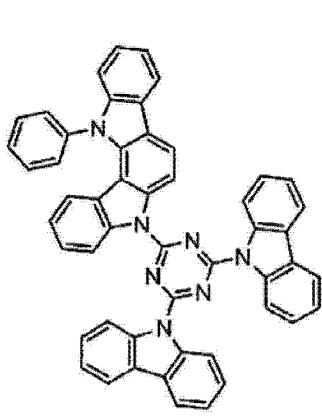


(282)

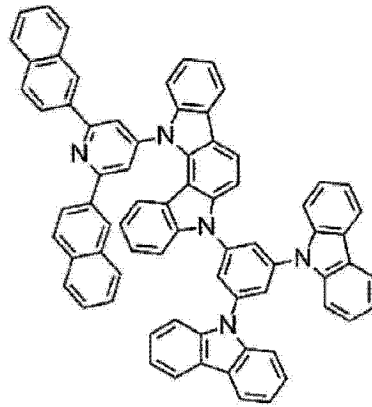


(283)

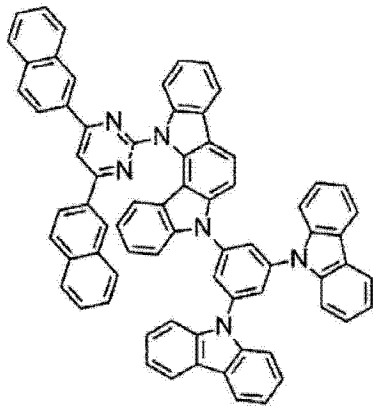
[0087]



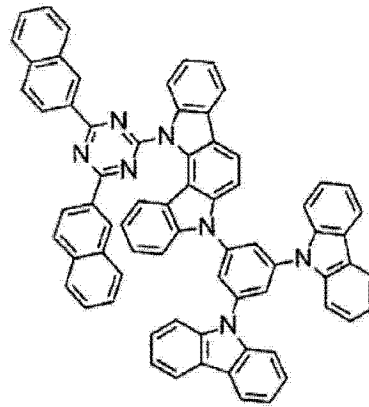
(284)



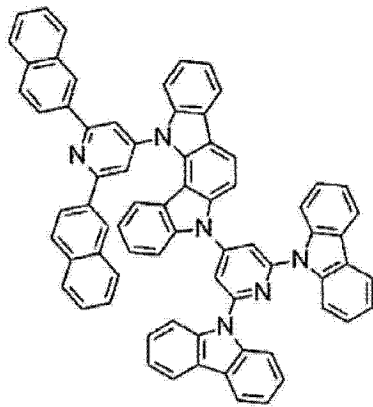
(285)



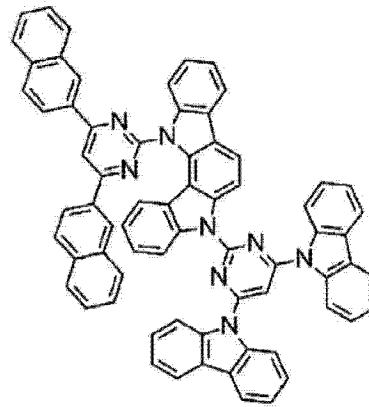
(286)



(287)

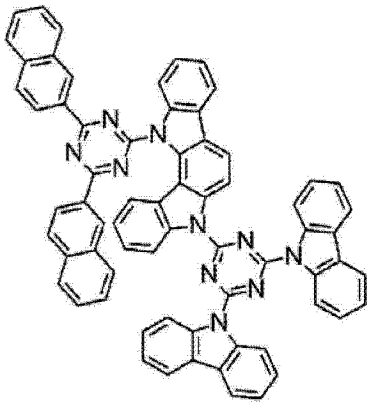


(288)

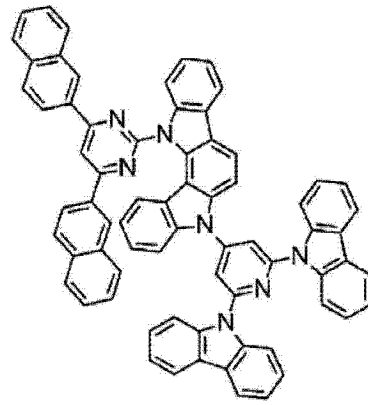


(289)

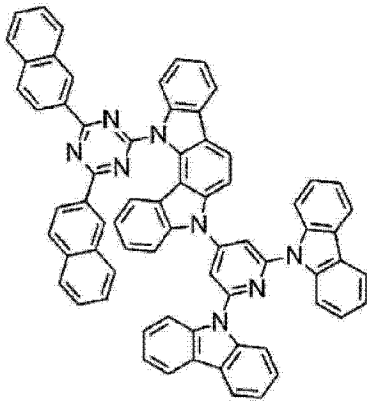
[0088]



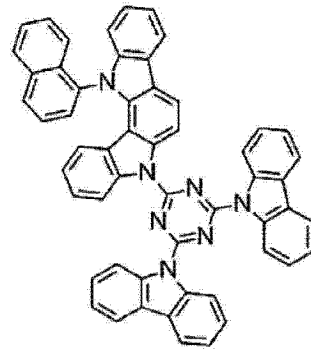
(290)



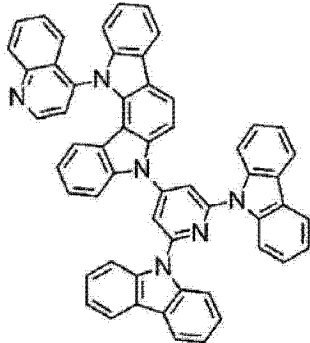
(291)



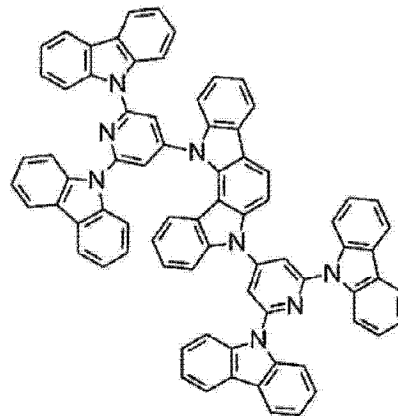
(292)



(293)

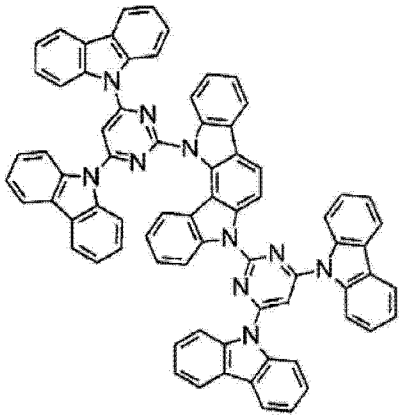


(294)

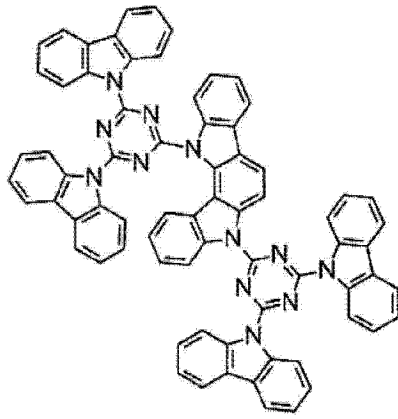


(295)

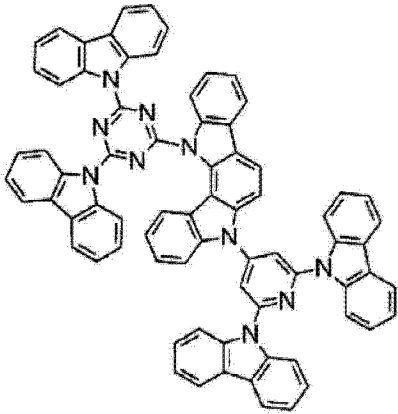
[0089]



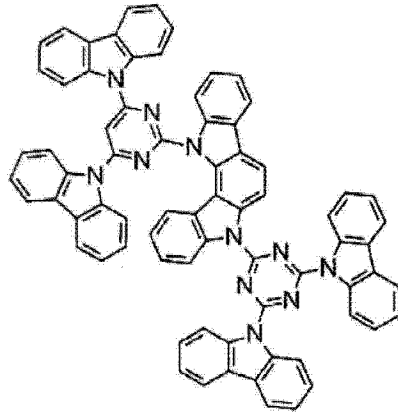
(296)



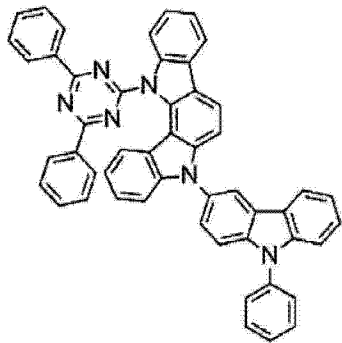
(297)



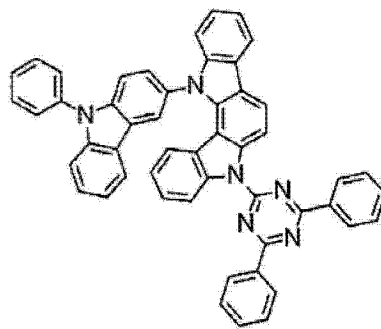
(298)



(299)

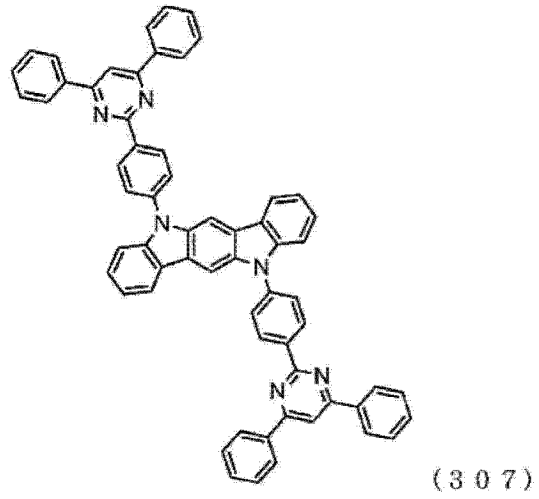
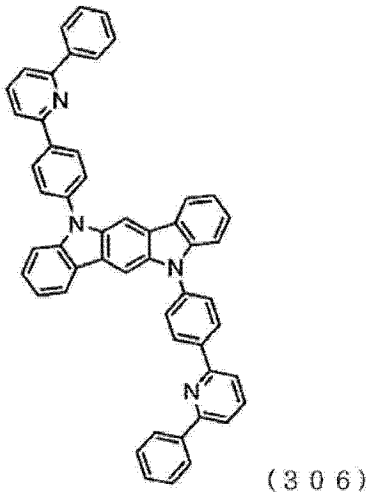
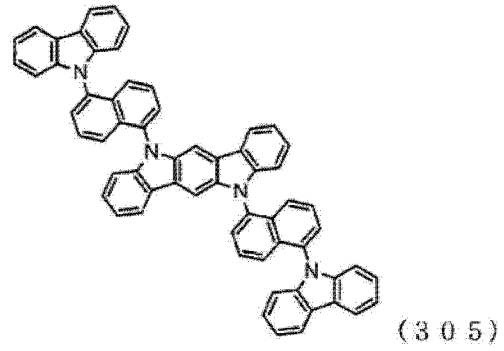
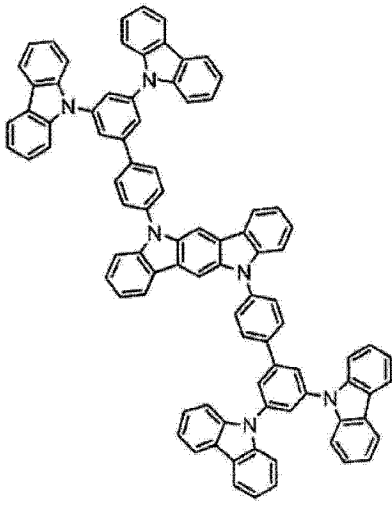
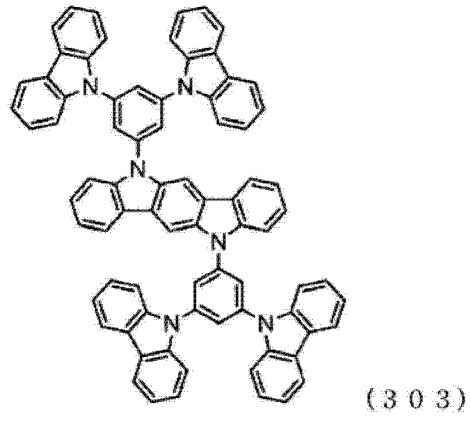
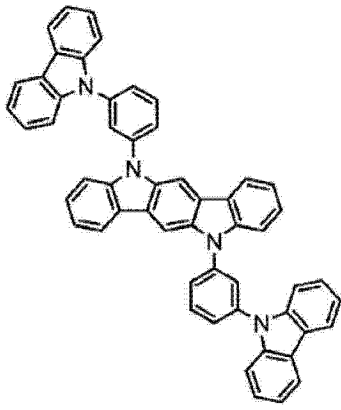


(300)

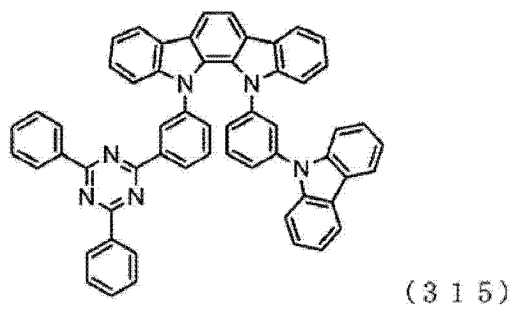
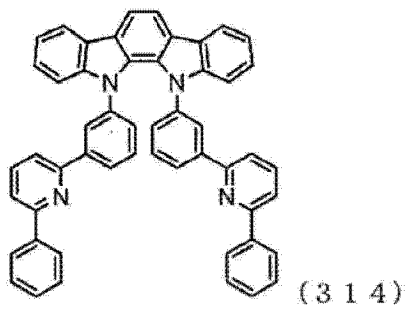
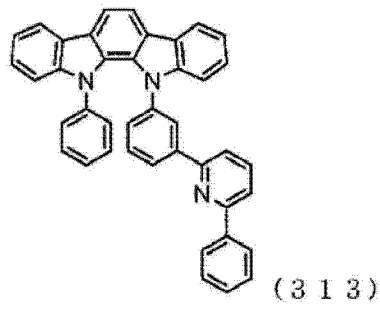
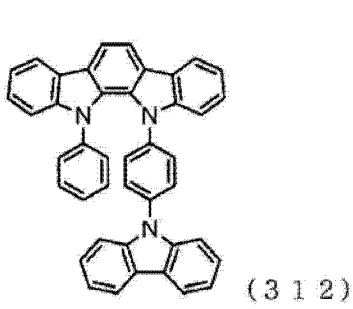
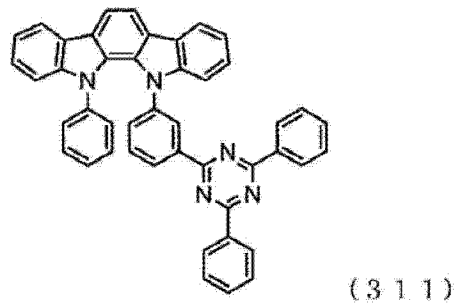
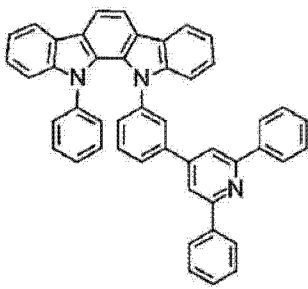
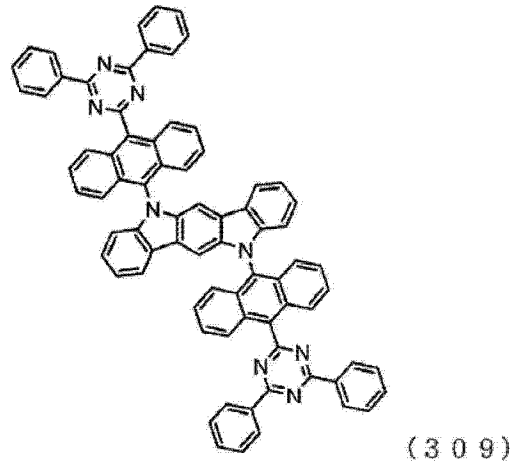
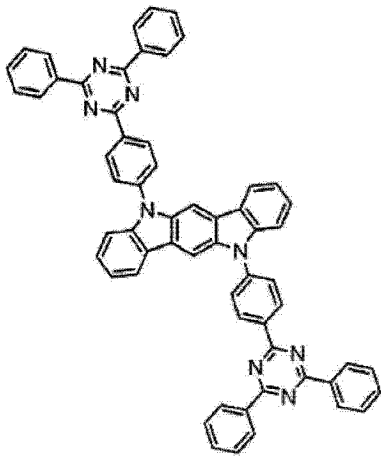


(301)

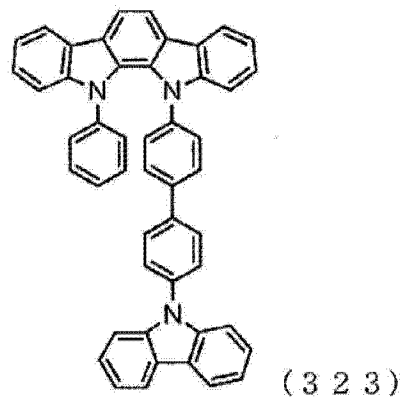
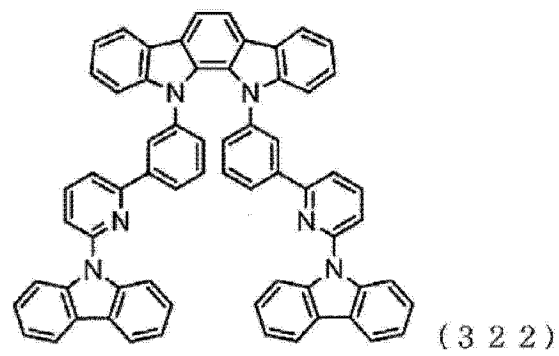
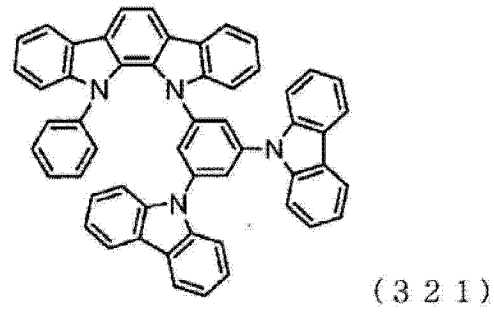
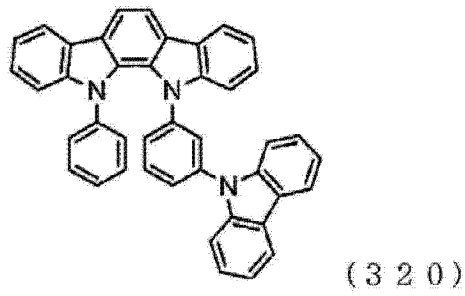
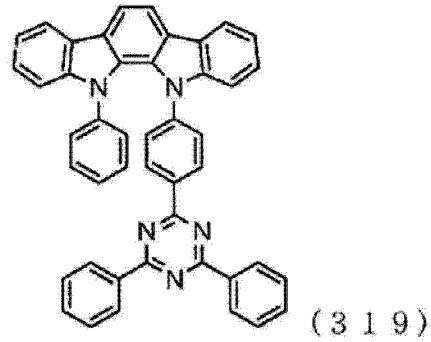
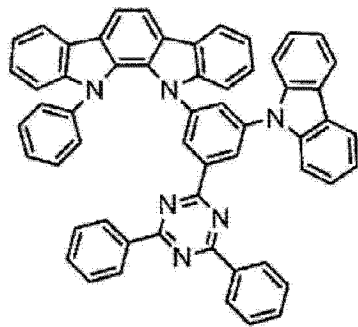
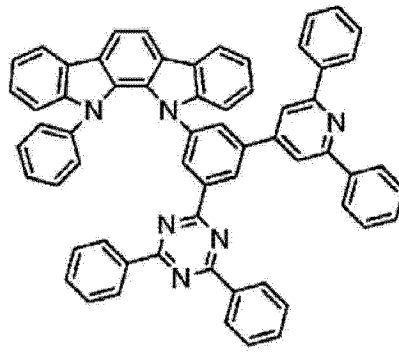
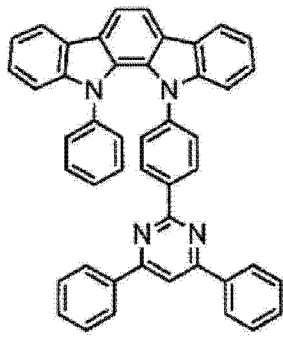
[0090]



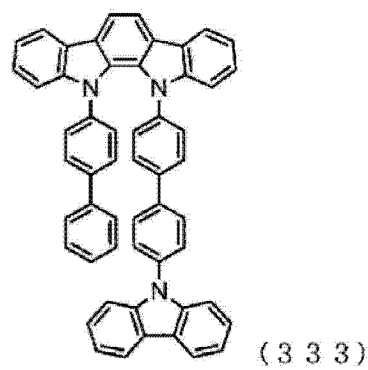
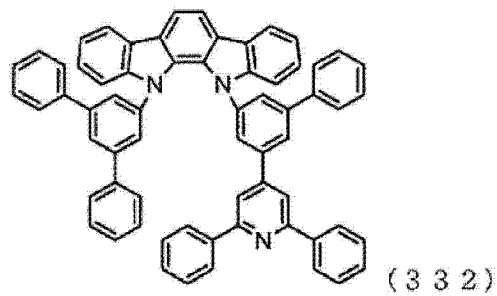
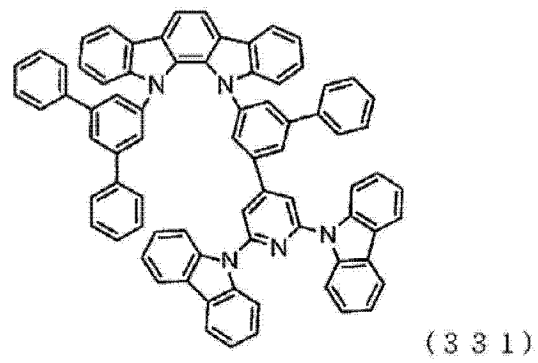
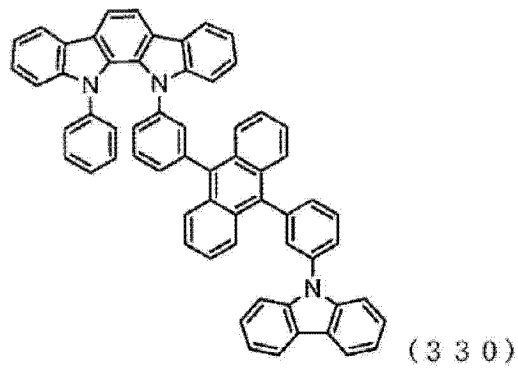
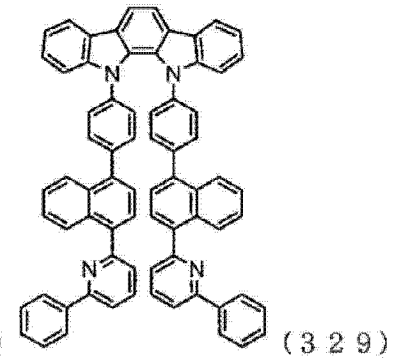
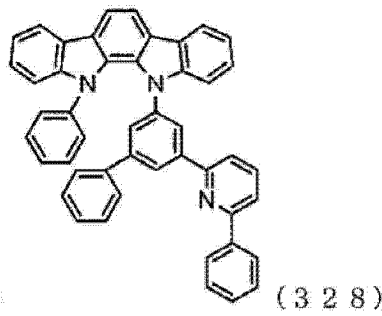
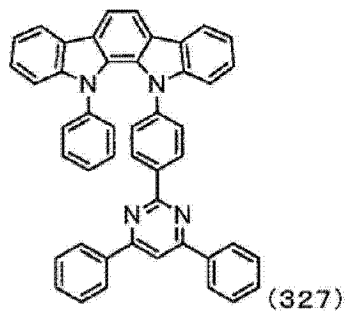
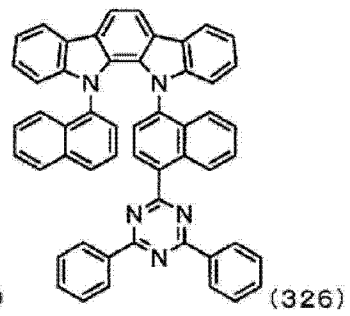
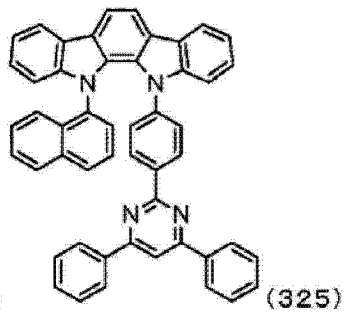
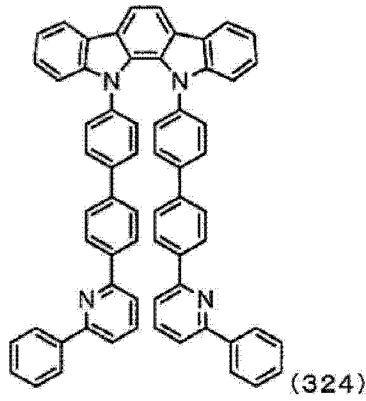
[0091]



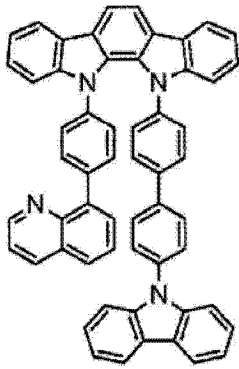
[0092]



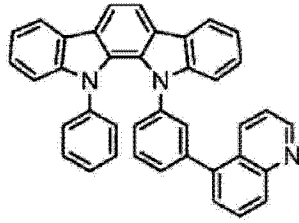
[0093]



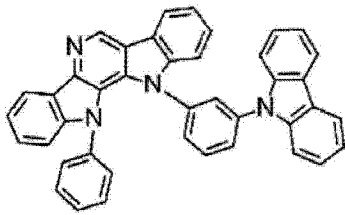
[0094]



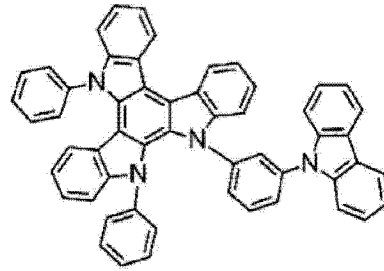
(334)



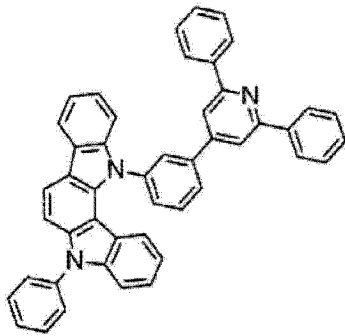
(335)



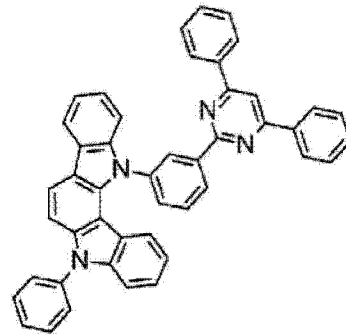
(336)



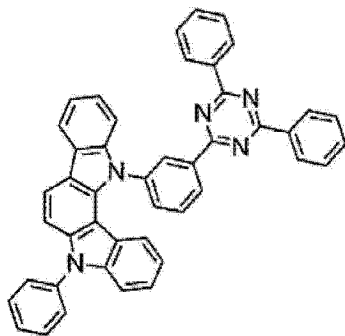
(337)



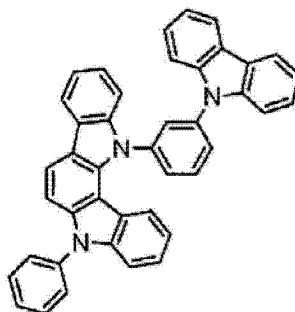
(338)



(339)

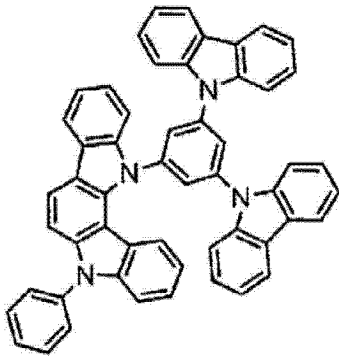


(340)

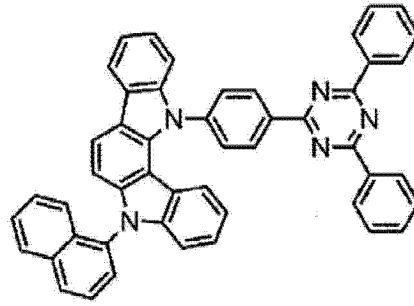


(341)

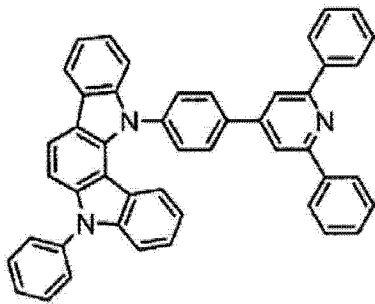
[0095]



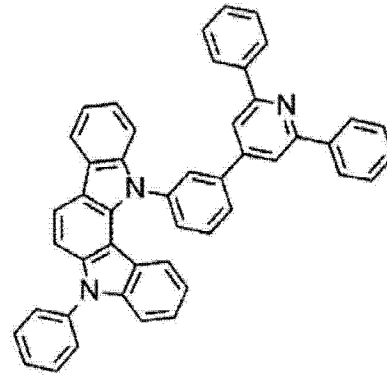
(342)



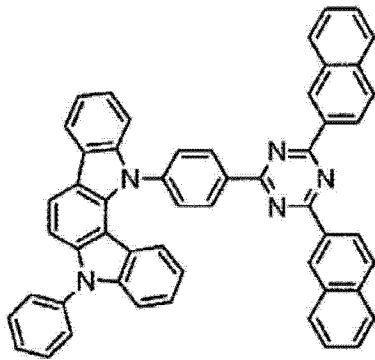
(343)



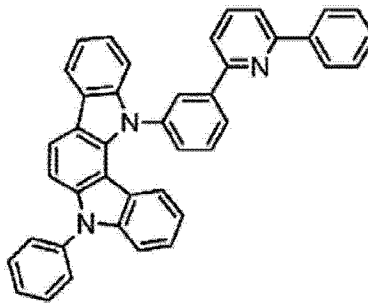
(344)



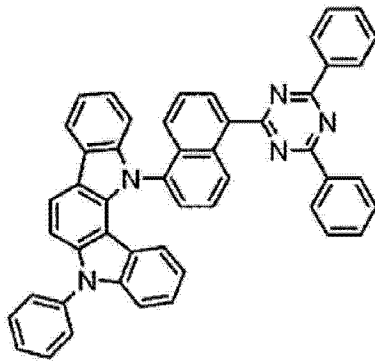
(345)



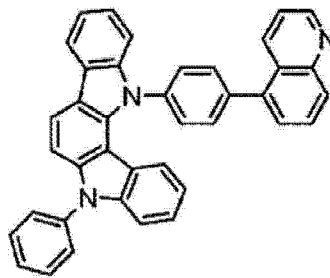
(346)



(347)

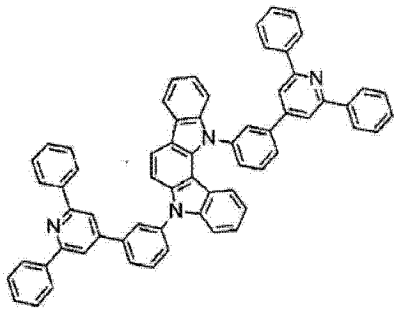


(348)

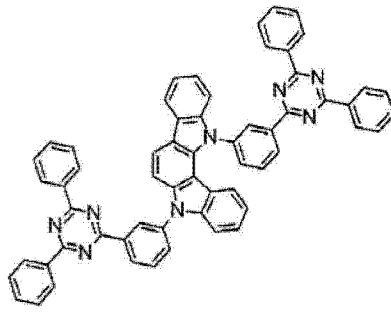


(349)

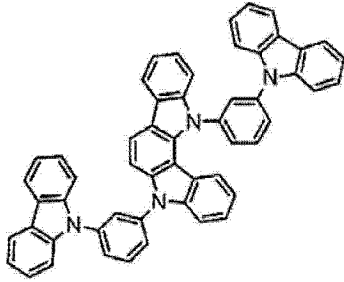
[0096]



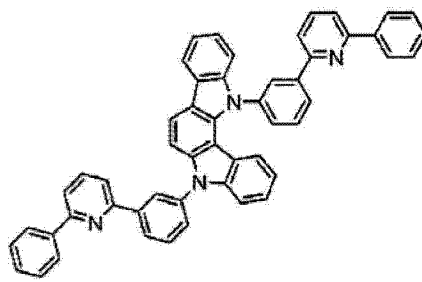
(350)



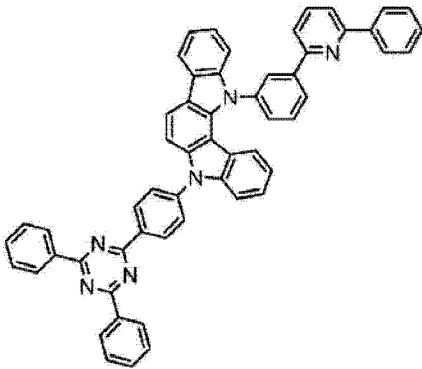
(351)



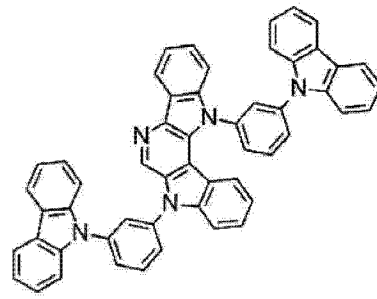
(352)



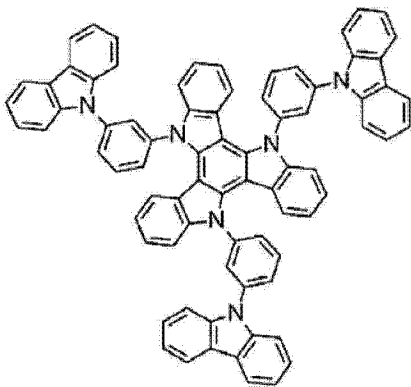
(353)



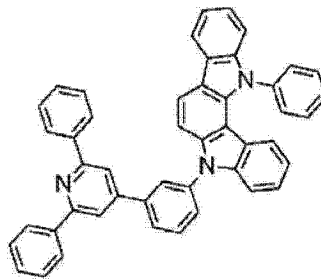
(354)



(355)

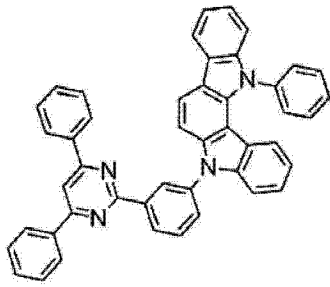


(356)

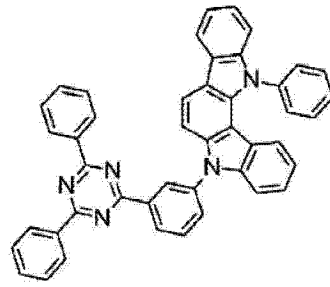


(357)

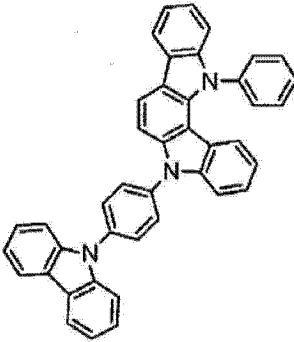
[0097]



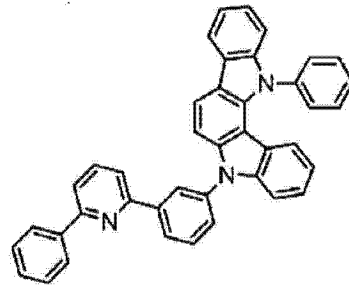
(358)



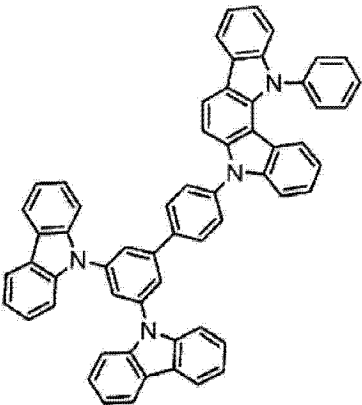
(359)



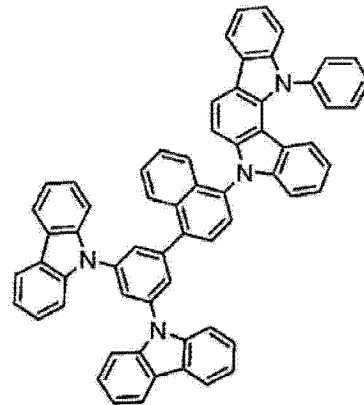
(360)



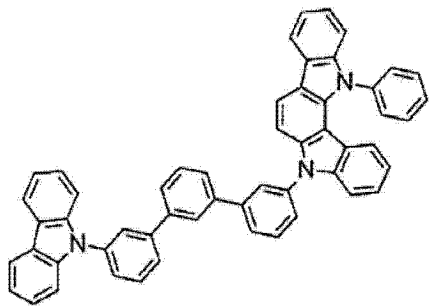
(361)



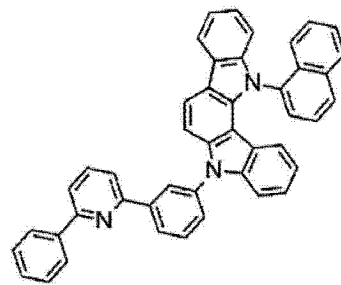
(362)



(363)

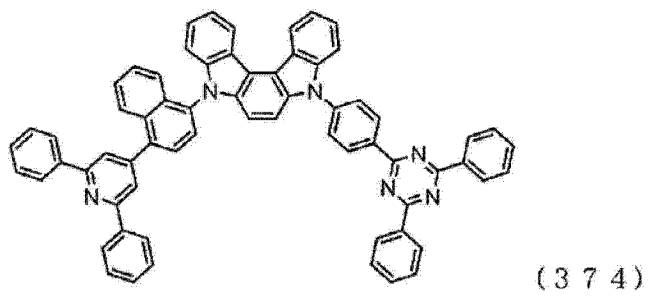
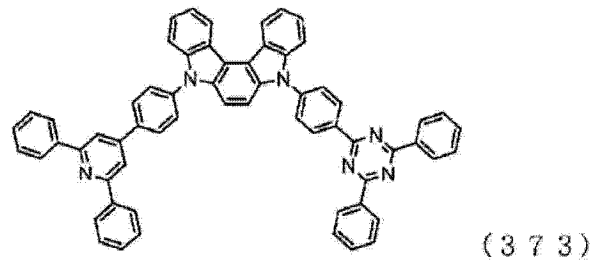
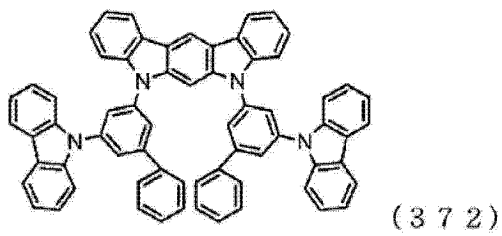
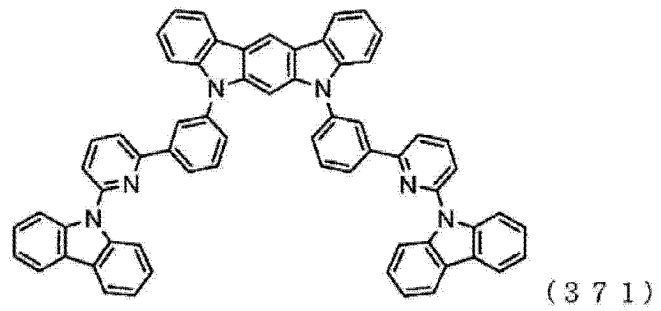
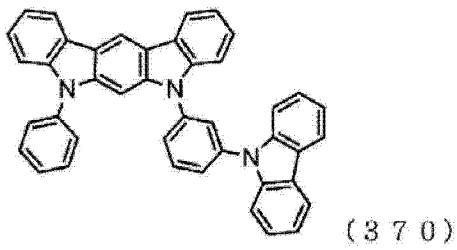
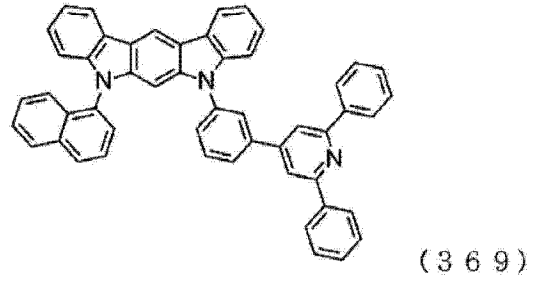
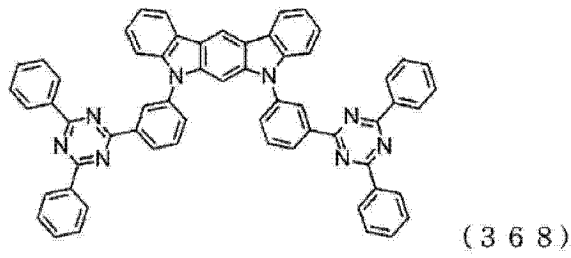
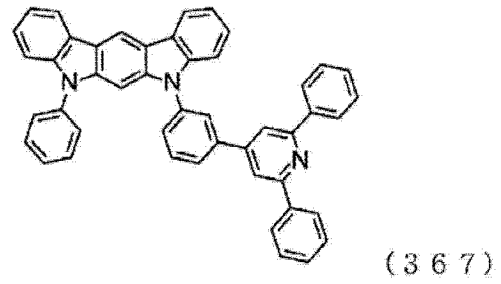
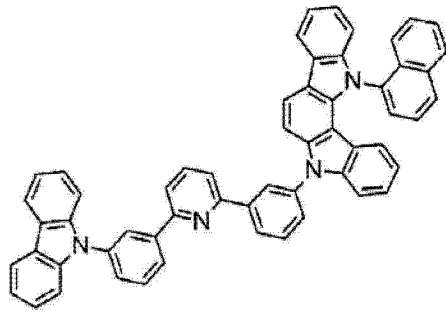


(364)

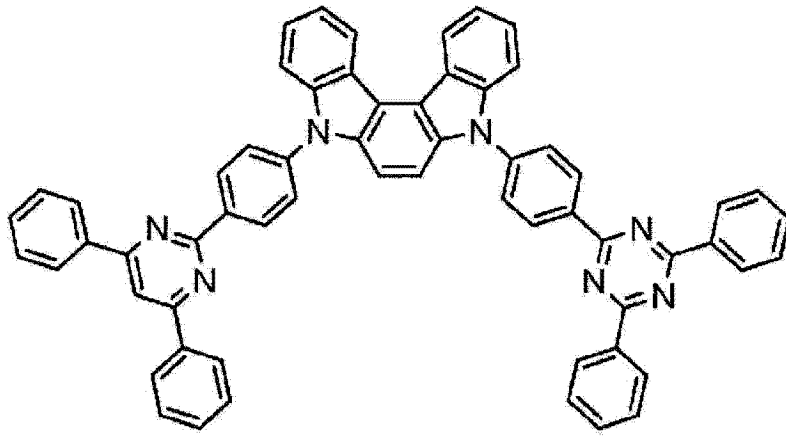


(365)

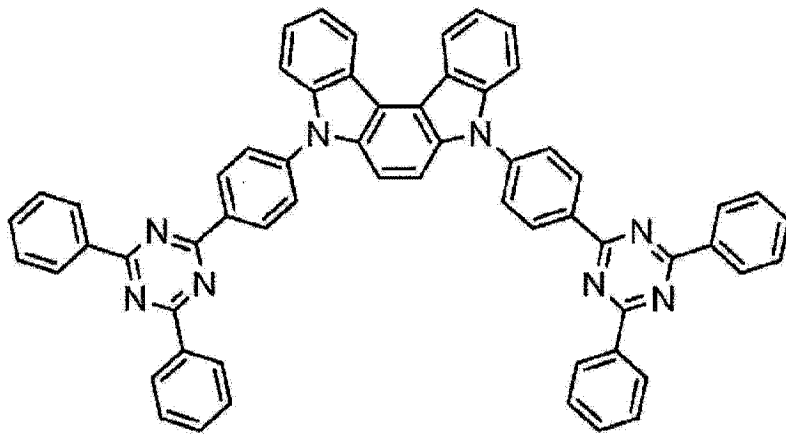
[0098]



[0099]

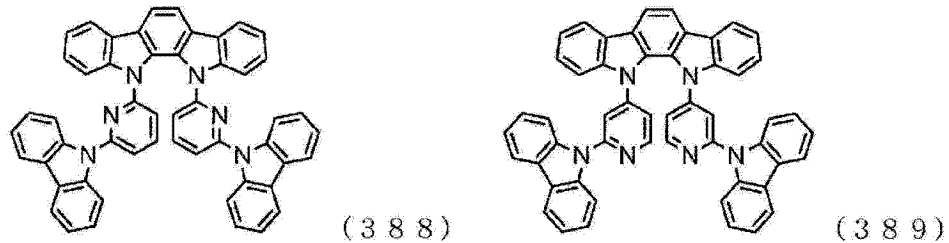
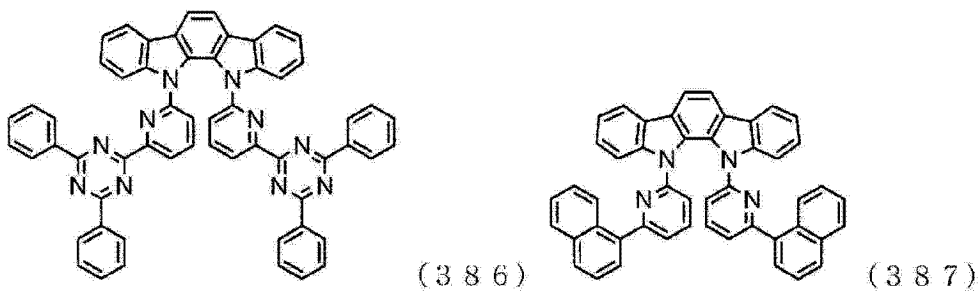
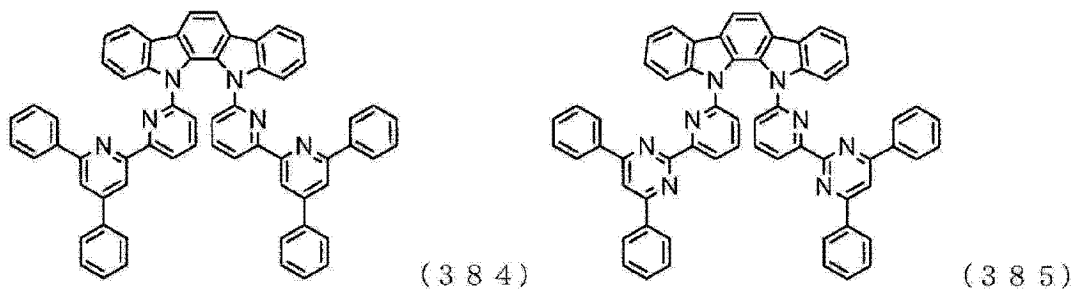
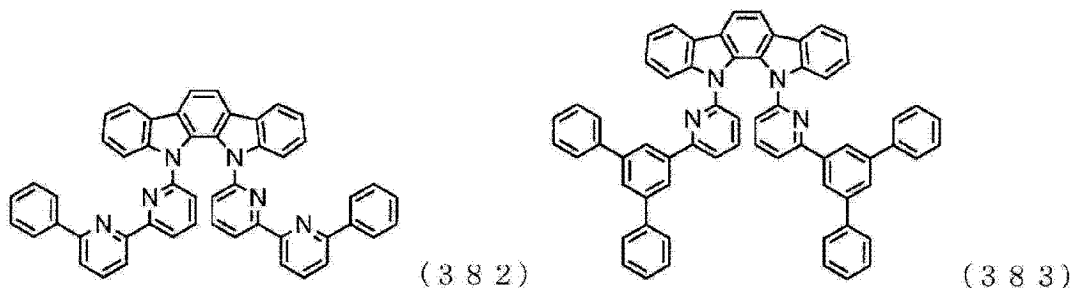
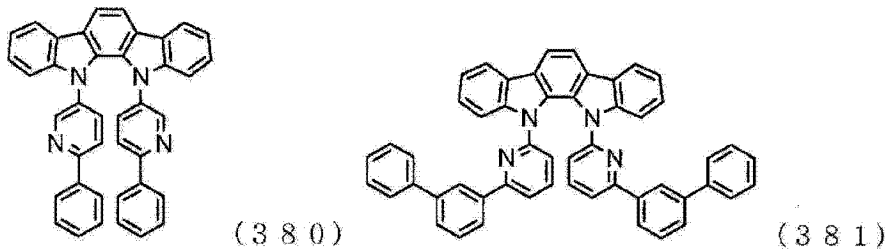
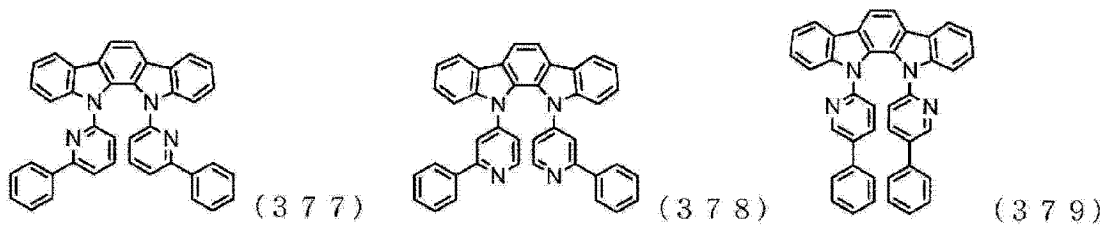


(375)

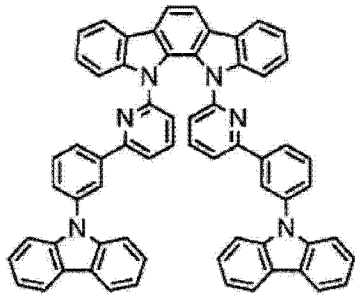


(376)

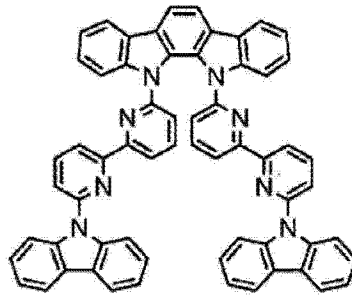
[0100]



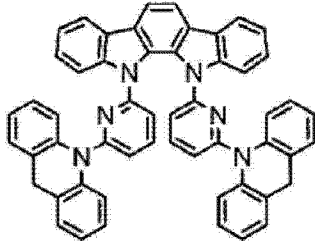
[0101]



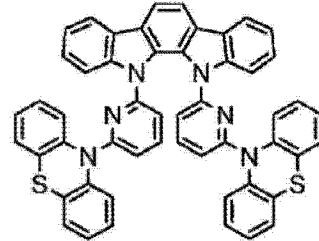
(390)



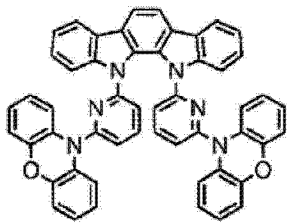
(391)



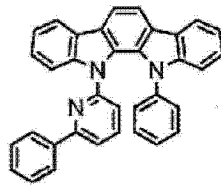
(392)



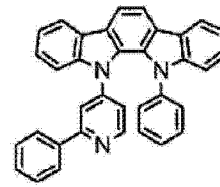
(393)



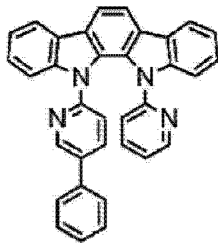
(394)



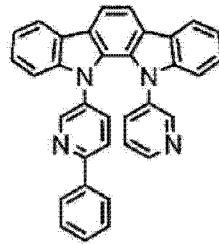
(395)



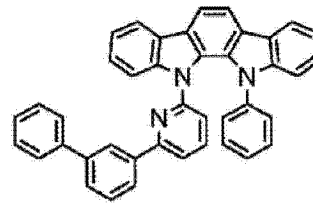
(396)



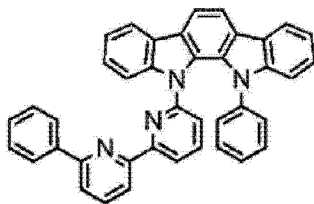
(397)



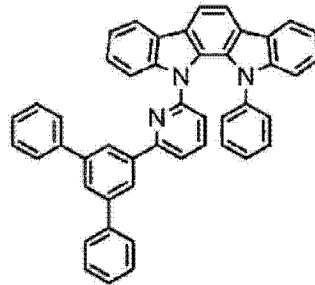
(398)



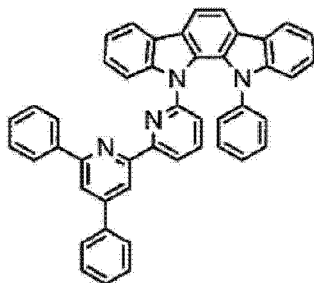
(399)



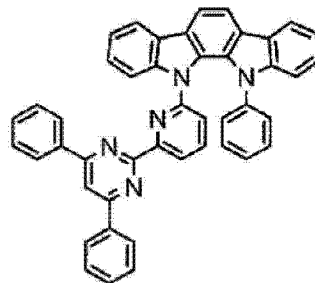
(400)



(401)

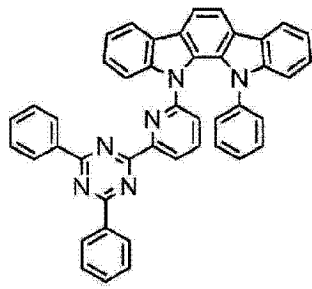


(402)

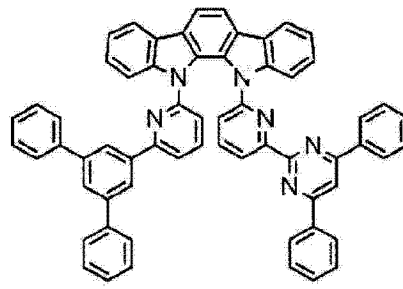


(403)

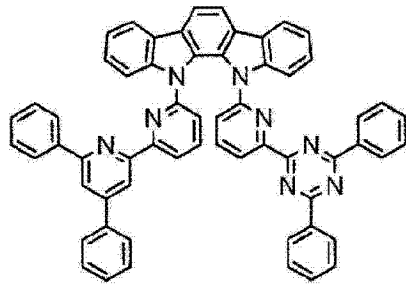
[0102]



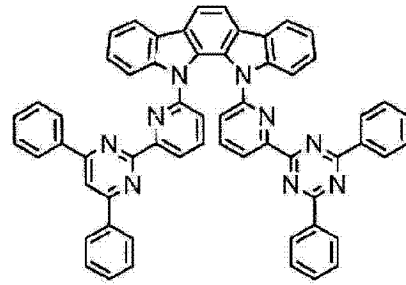
(404)



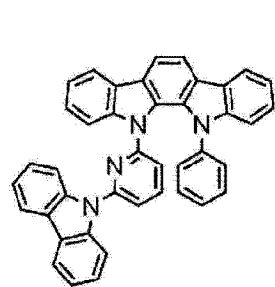
(405)



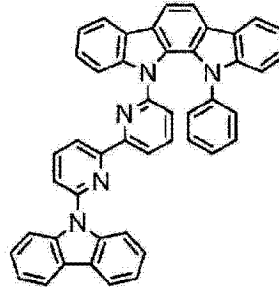
(406)



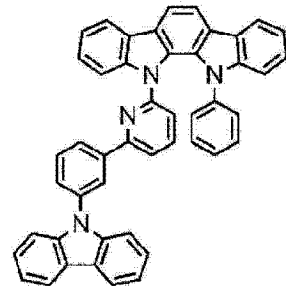
(407)



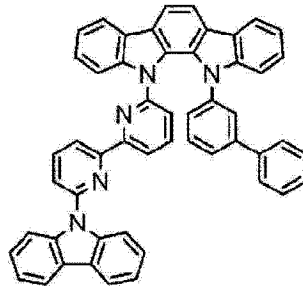
(408)



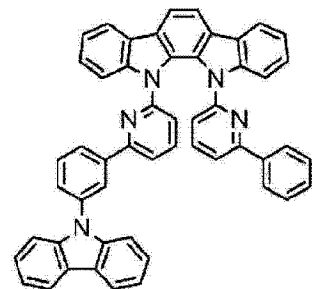
(409)



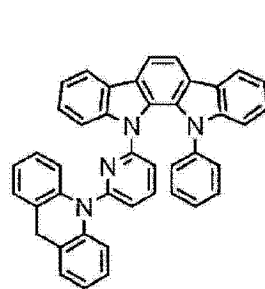
(410)



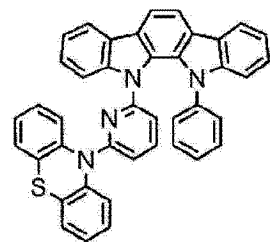
(411)



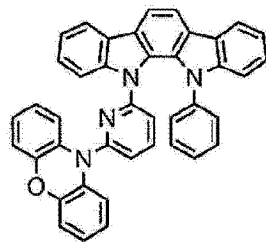
(412)



(413)

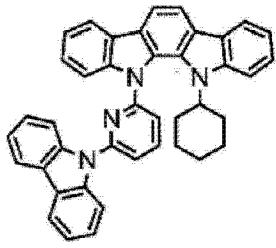


(414)

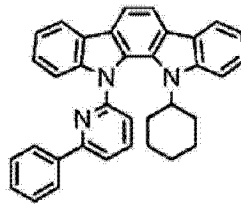


(415)

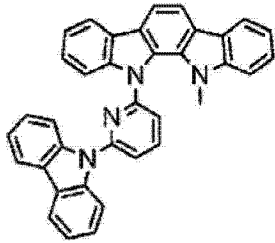
[0103]



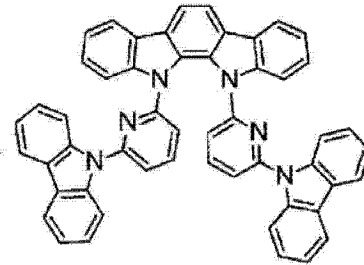
(416)



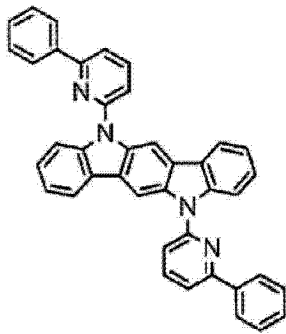
(417)



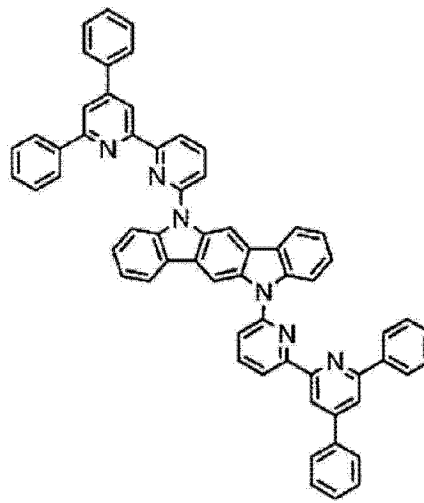
(418)



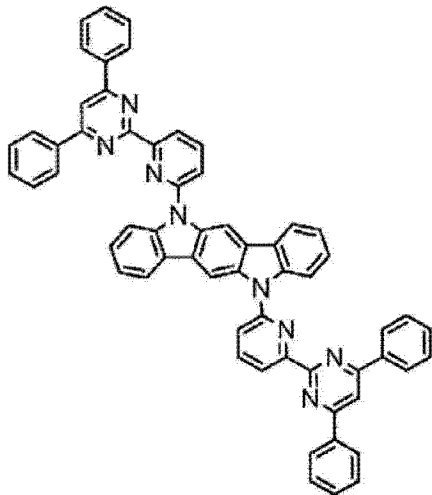
(419)



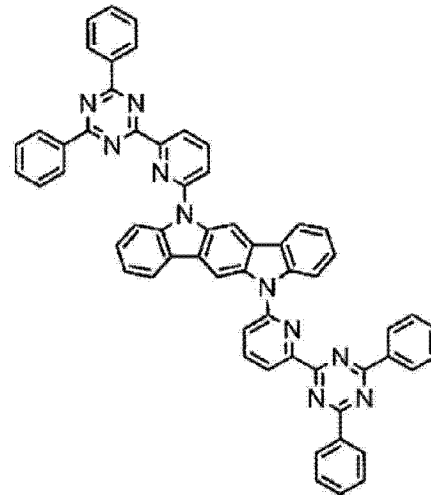
(420)



(421)

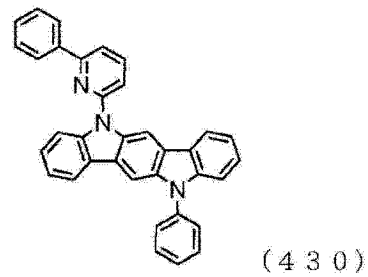
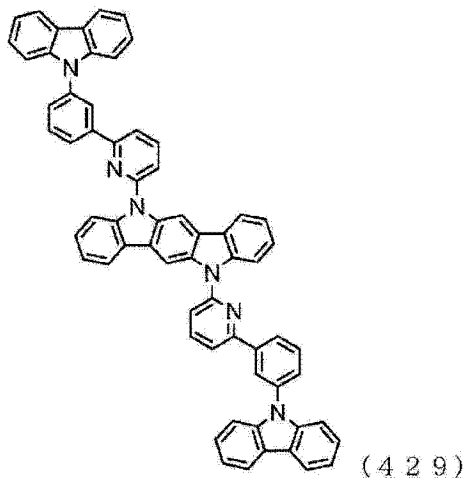
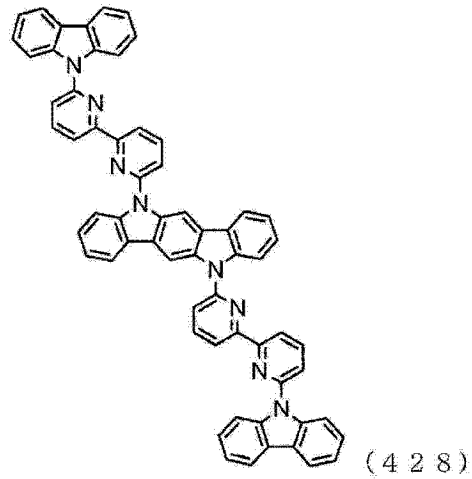
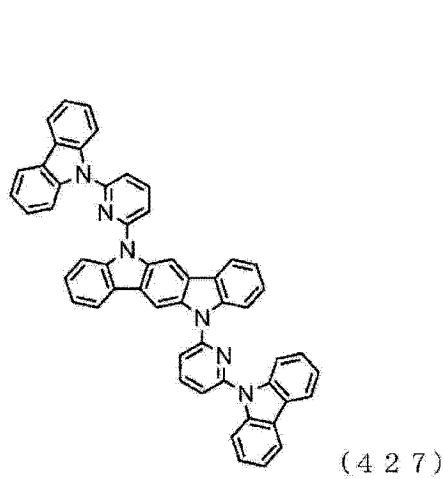
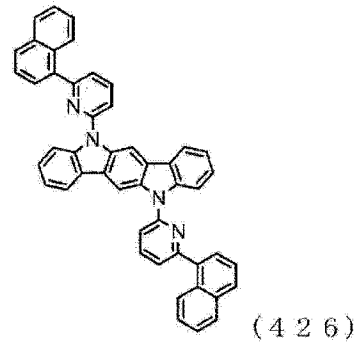
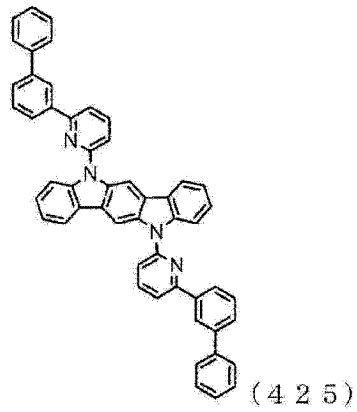
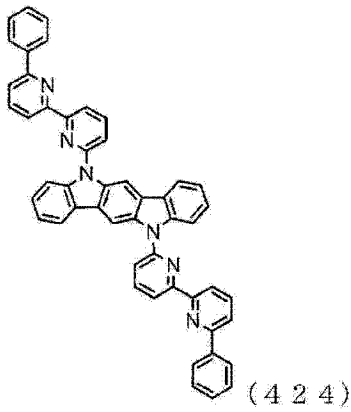


(422)

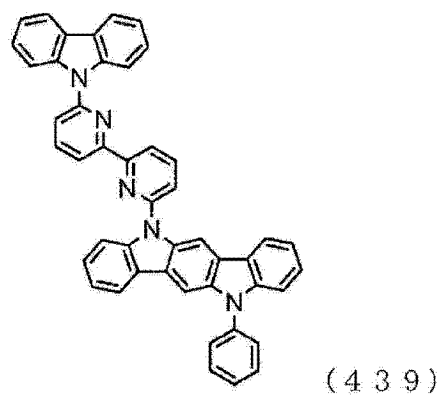
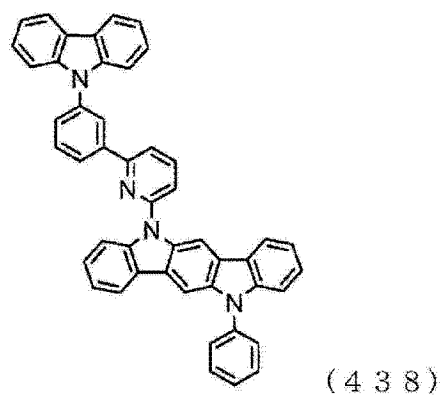
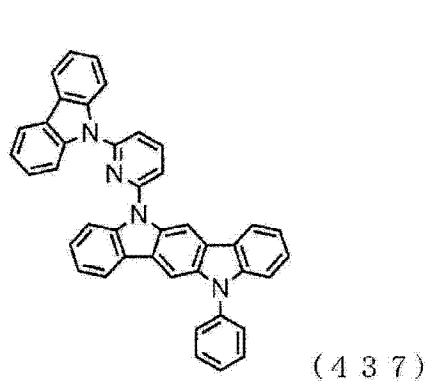
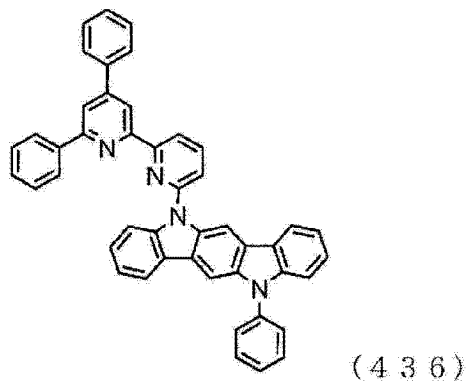
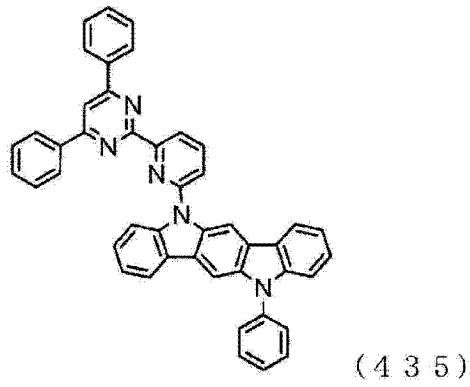
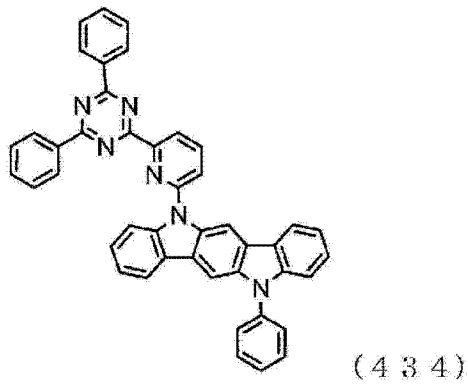
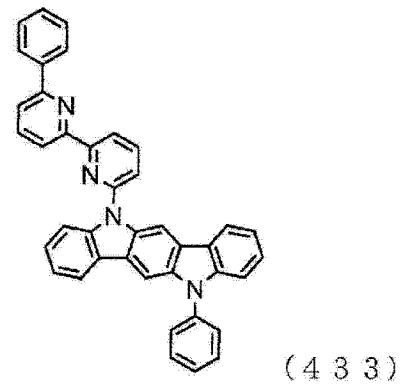
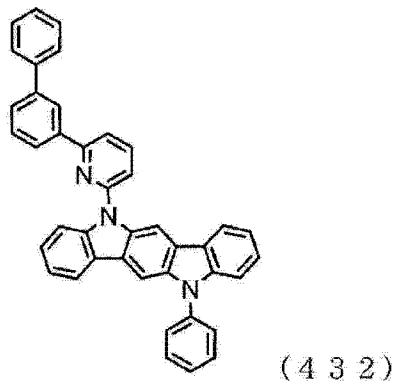
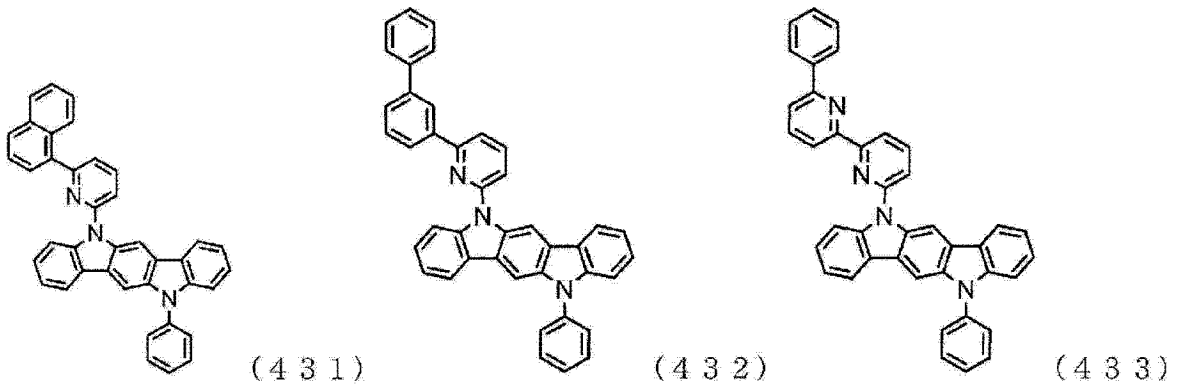


(423)

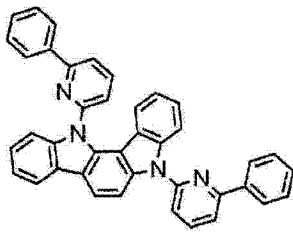
[0104]



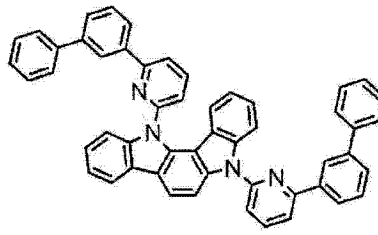
[0105]



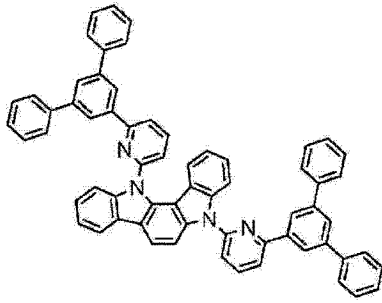
[0106]



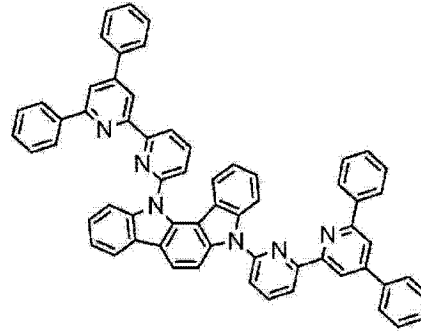
(440)



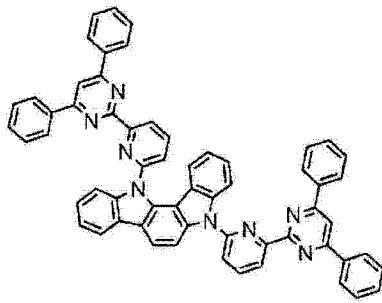
(441)



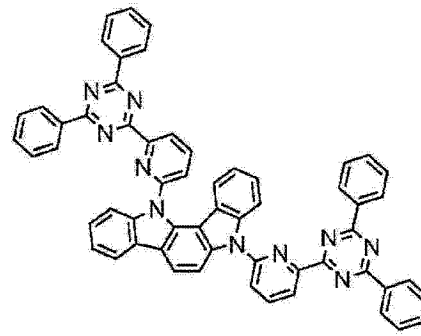
(442)



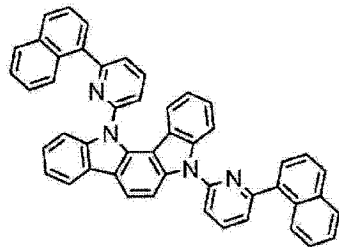
(443)



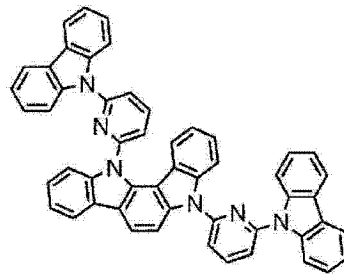
(444)



(445)

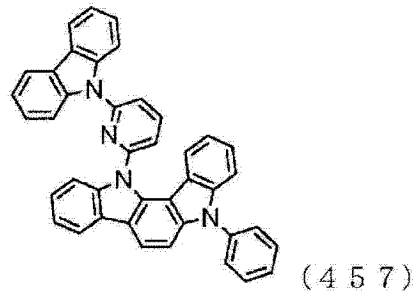
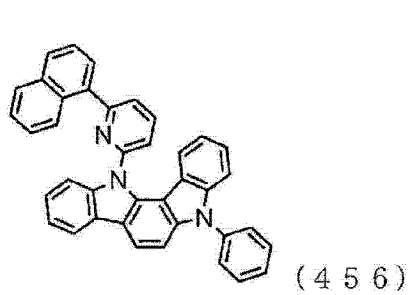
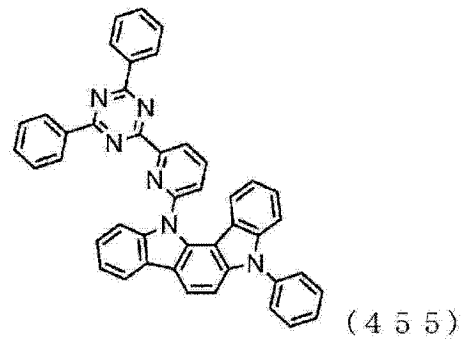
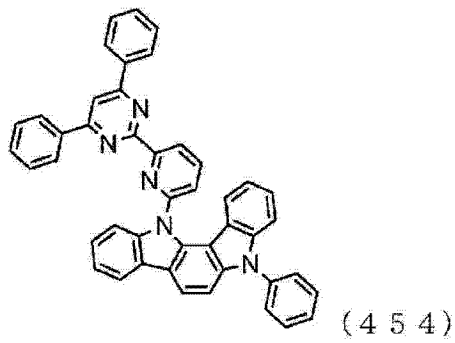
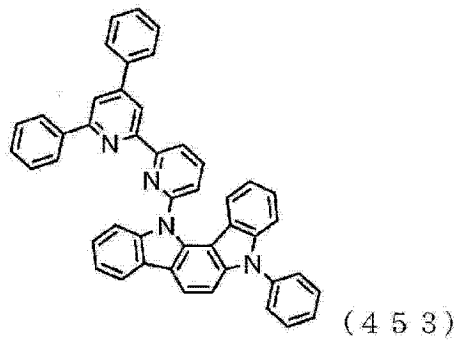
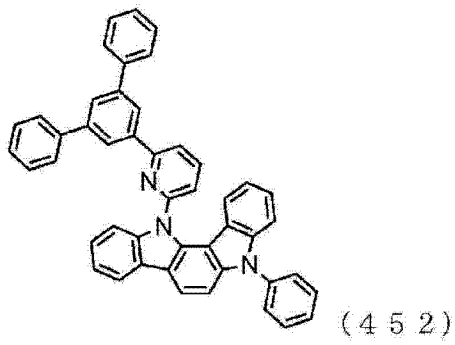
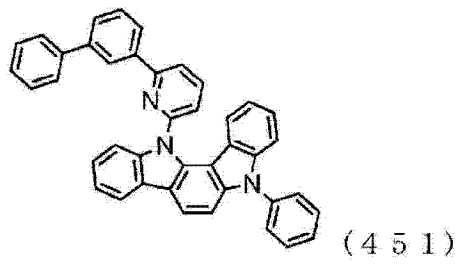
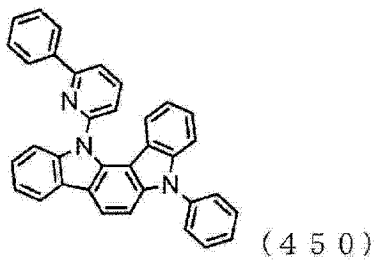
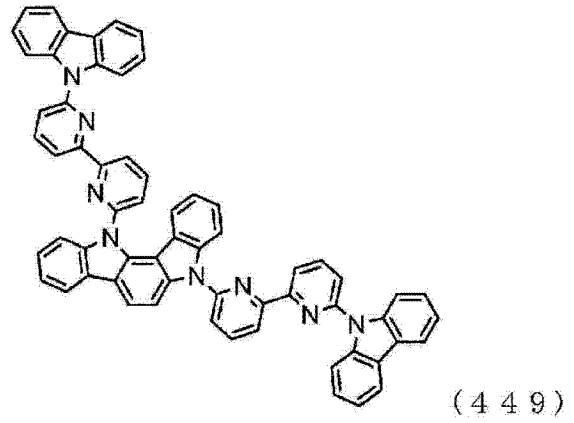
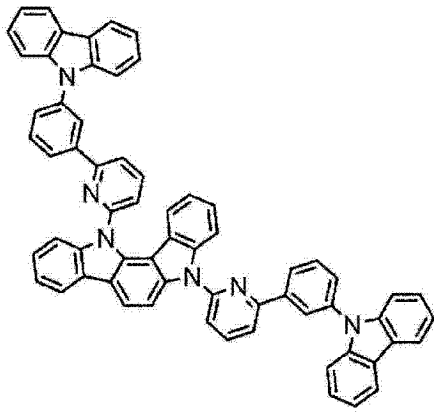


(446)

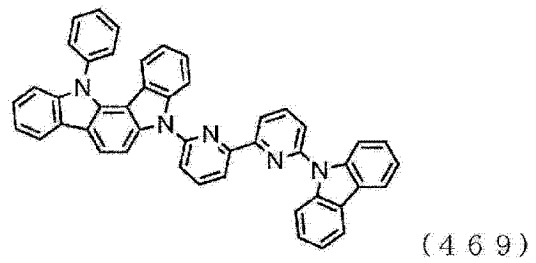
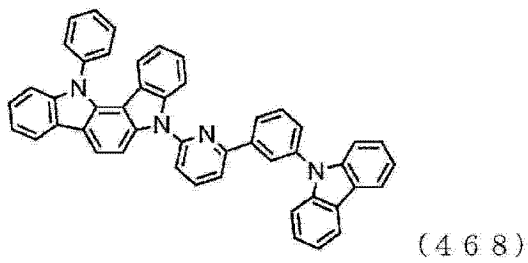
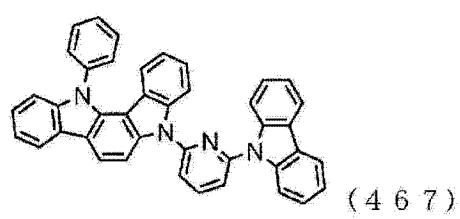
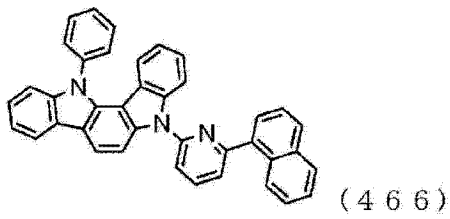
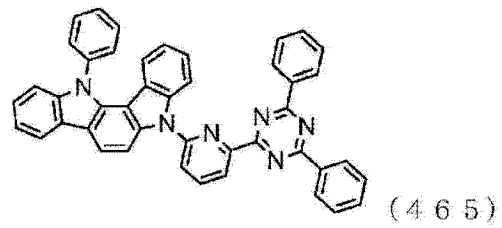
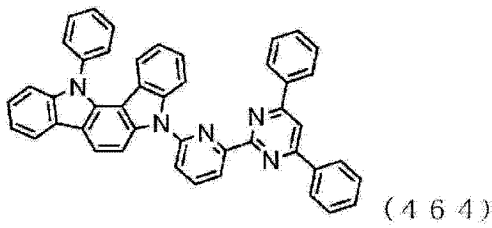
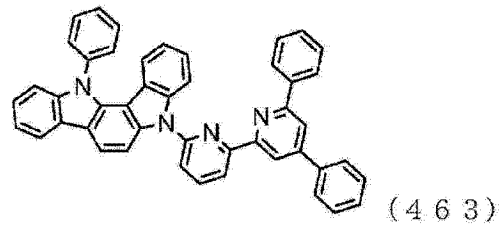
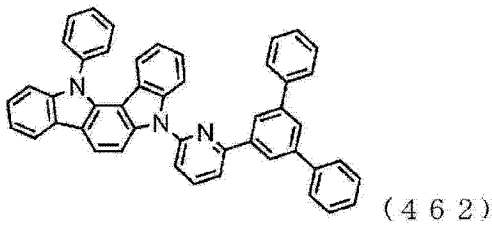
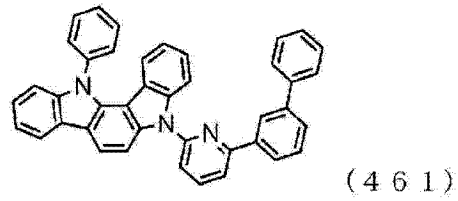
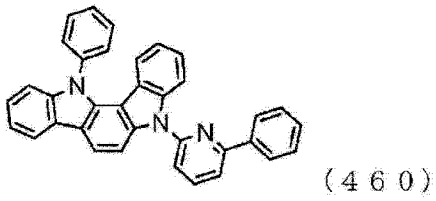
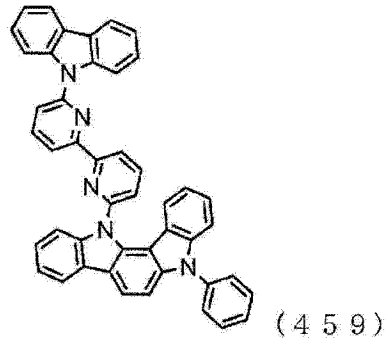
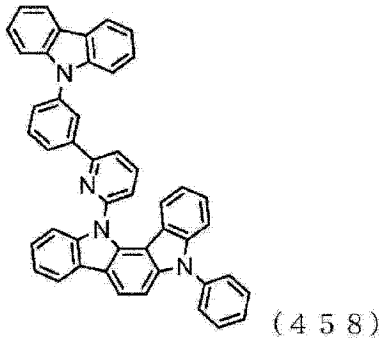


(447)

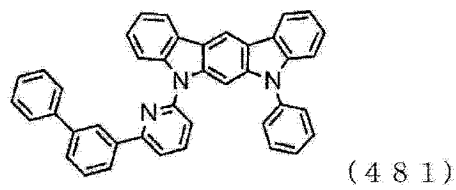
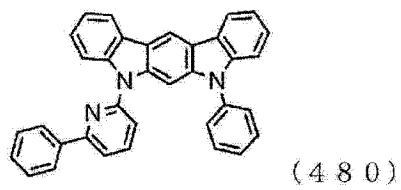
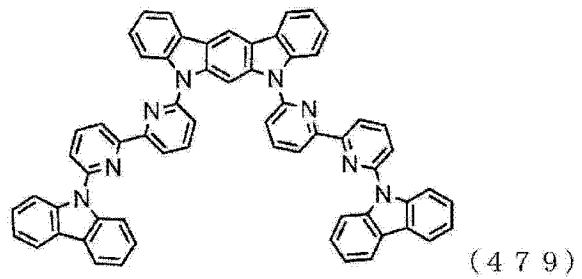
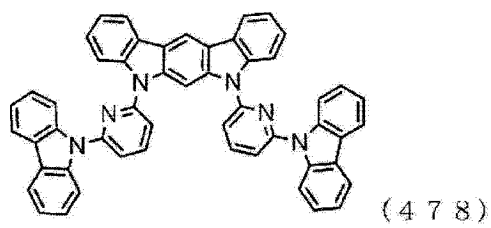
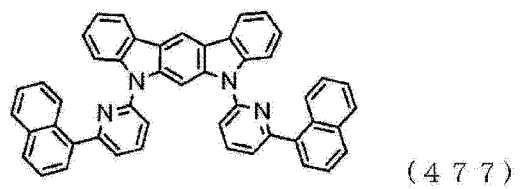
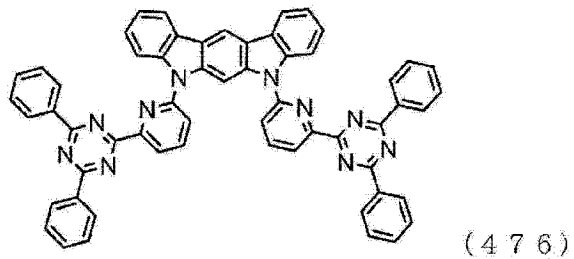
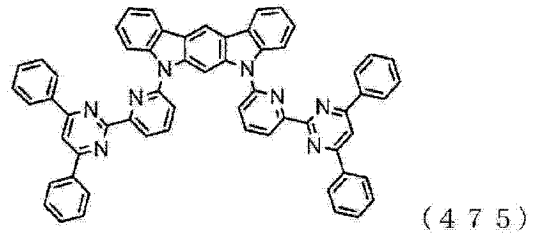
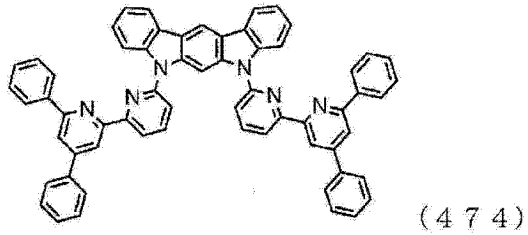
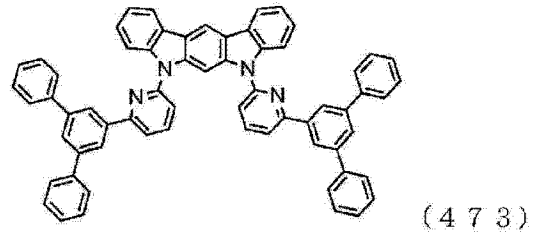
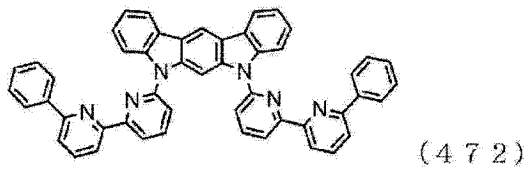
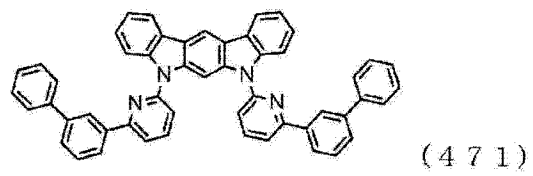
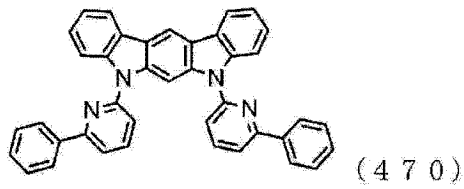
[0107]



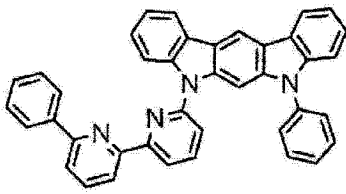
[0108]



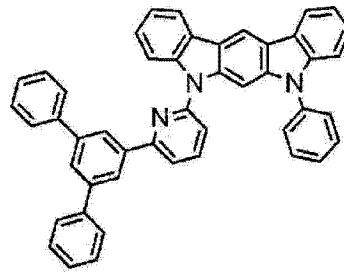
[0109]



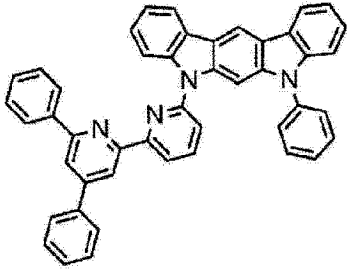
[0110]



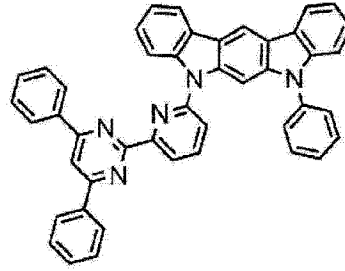
(482)



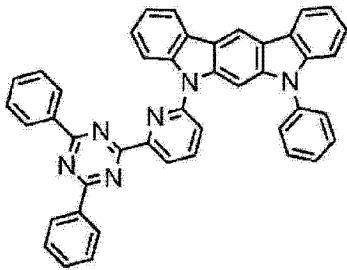
(483)



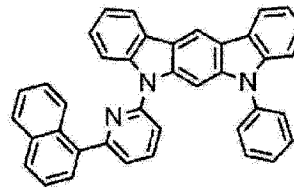
(484)



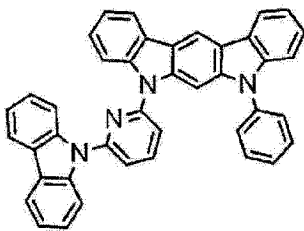
(485)



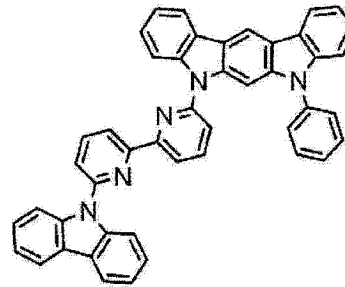
(486)



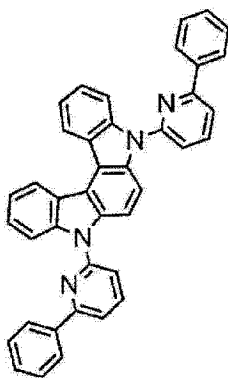
(487)



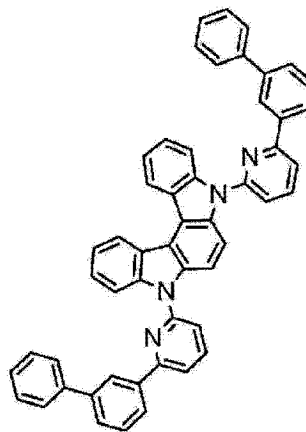
(488)



(489)

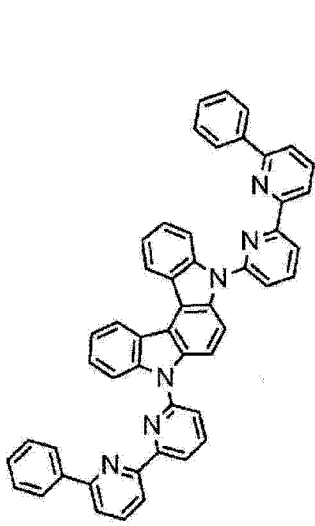


(490)

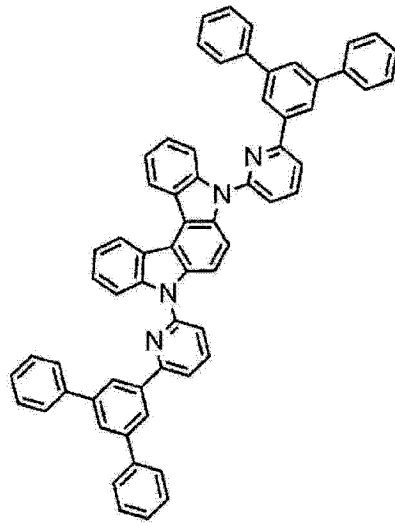


(491)

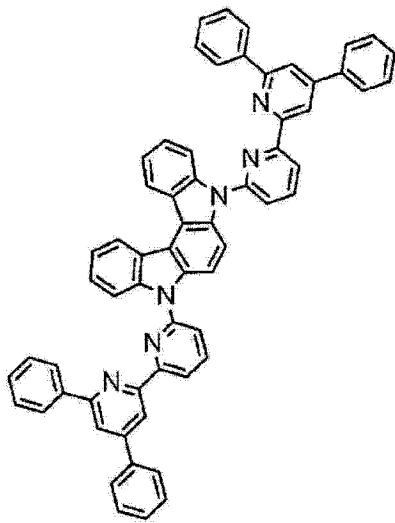
[0111]



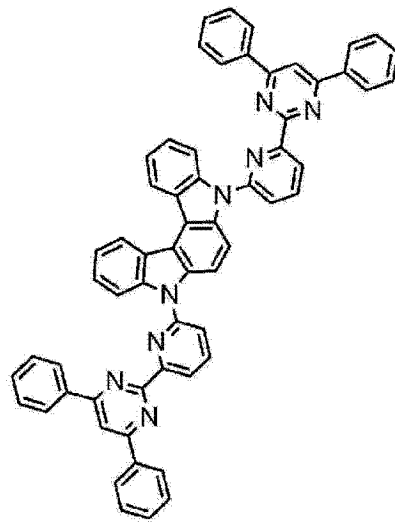
(492)



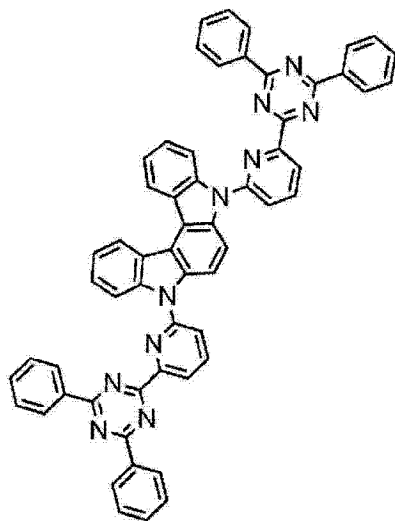
(493)



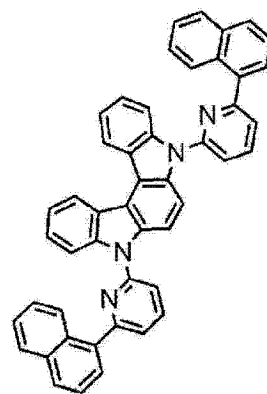
(494)



(495)

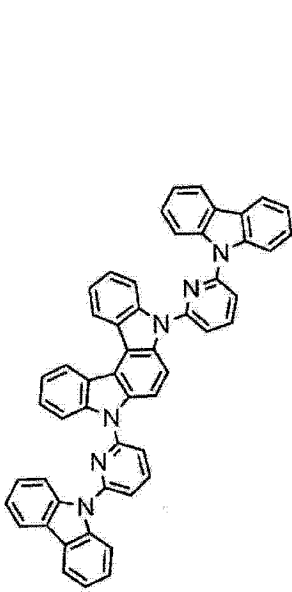


(496)

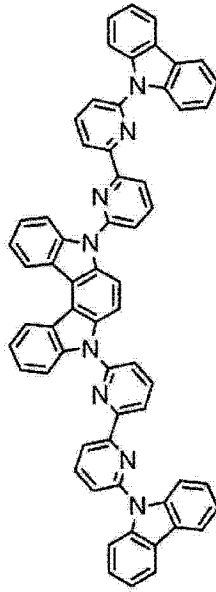


(497)

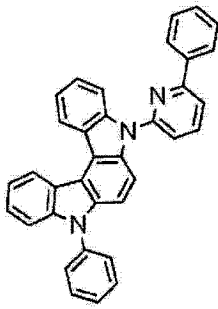
[0112]



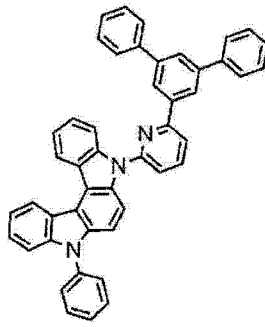
(498)



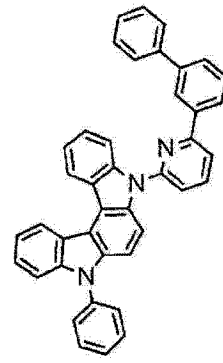
(499)



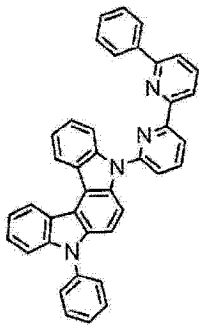
(500)



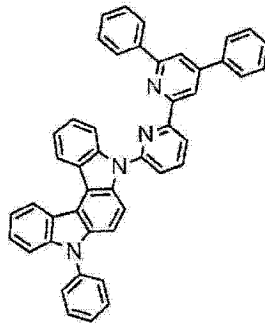
(501)



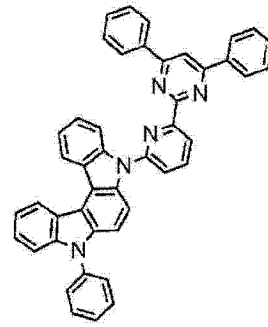
(502)



(503)

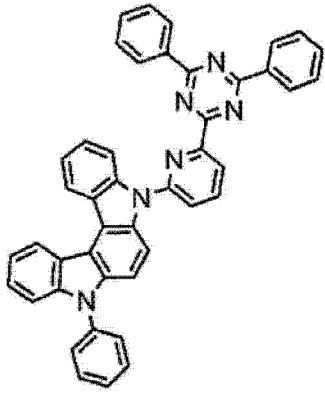


(504)

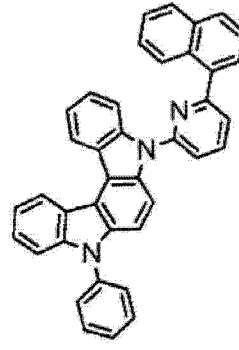


(505)

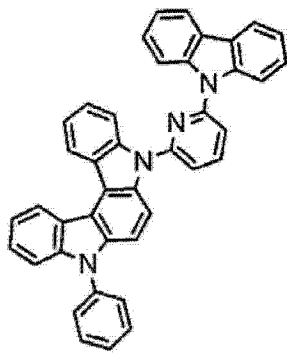
[0113]



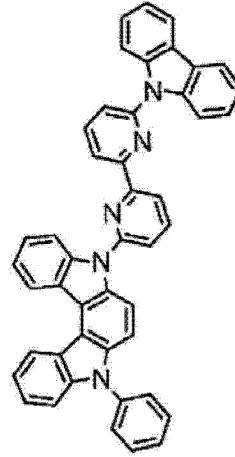
(506)



(507)

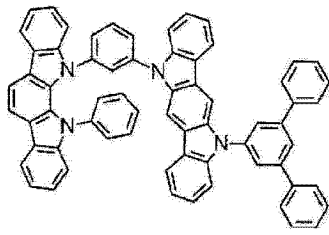


(508)

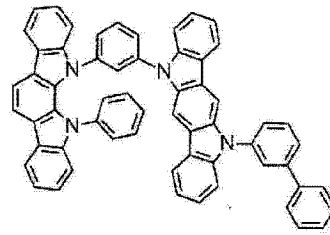


(509)

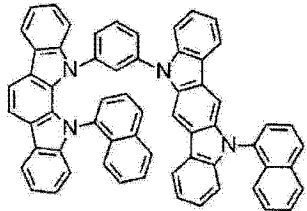
[0114]



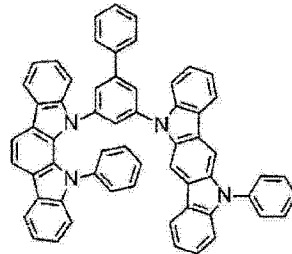
(510)



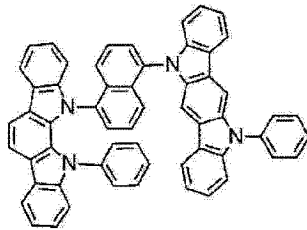
(511)



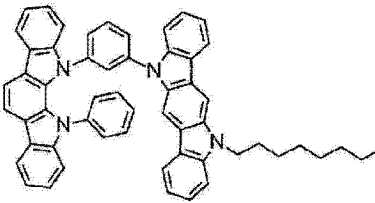
(512)



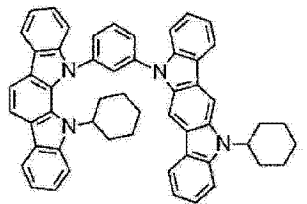
(513)



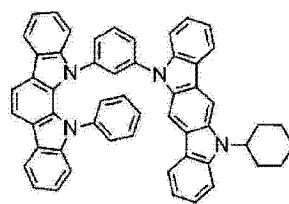
(514)



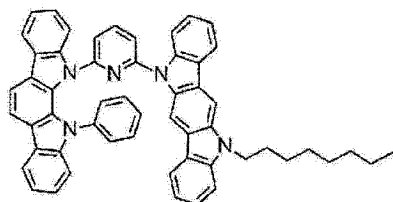
(515)



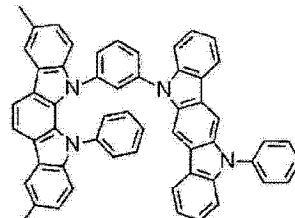
(516)



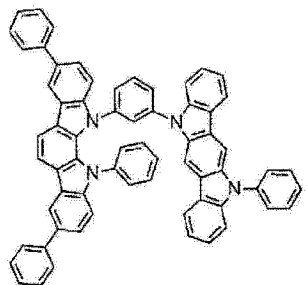
(517)



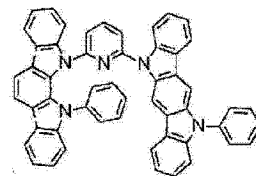
(518)



(519)

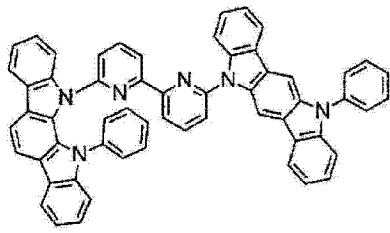


(520)

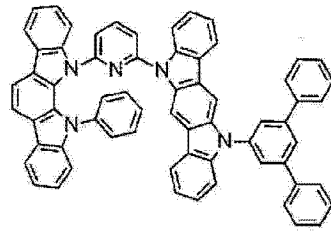


(521)

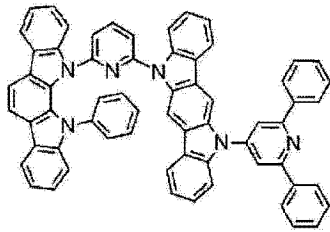
[0115]



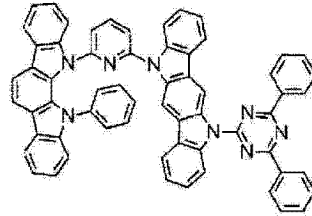
(522)



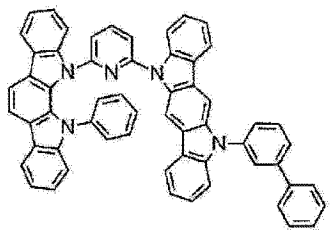
(523)



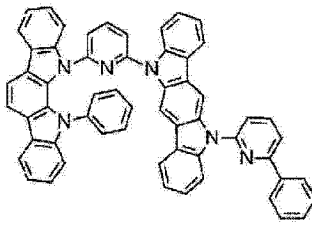
(524)



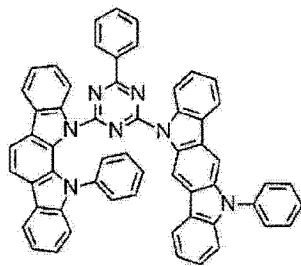
(525)



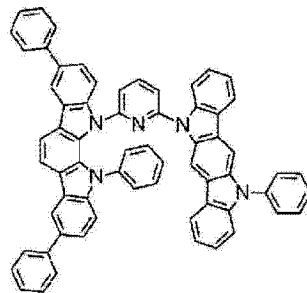
(526)



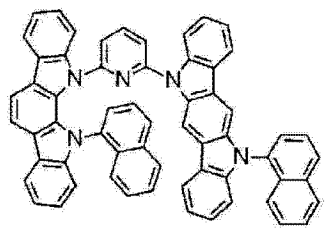
(527)



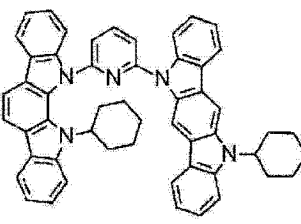
(528)



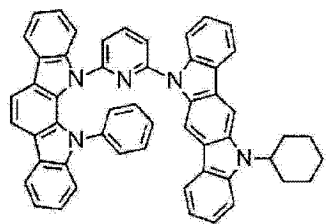
(529)



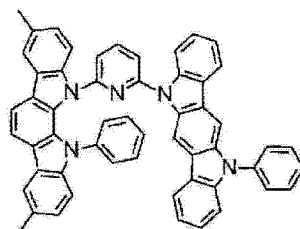
(530)



(531)

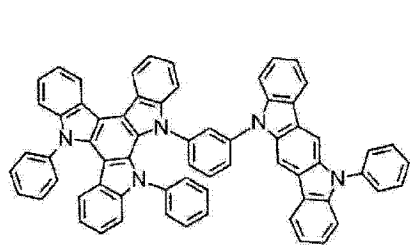


(532)

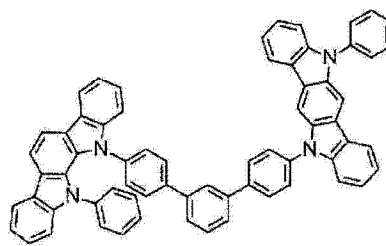


(533)

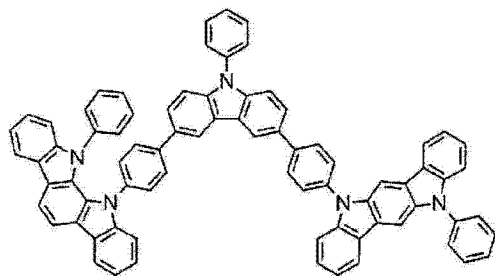
[0116]



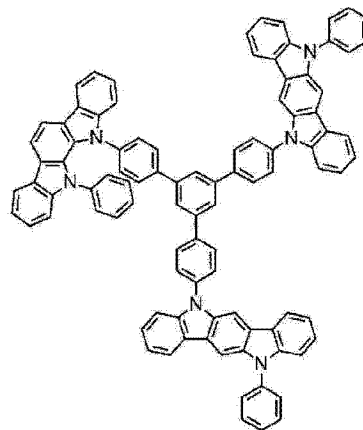
(534)



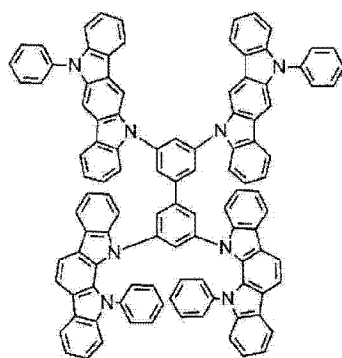
(535)



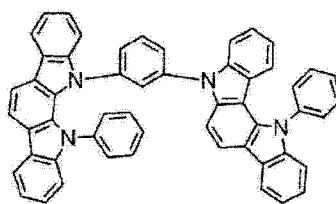
(536)



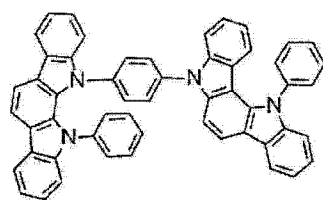
(537)



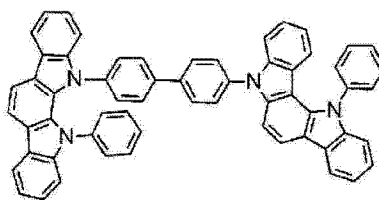
(538)



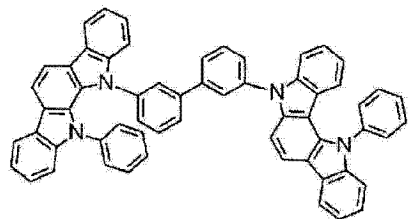
(539)



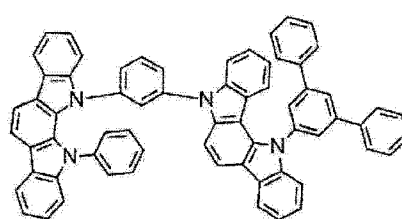
(540)



(541)

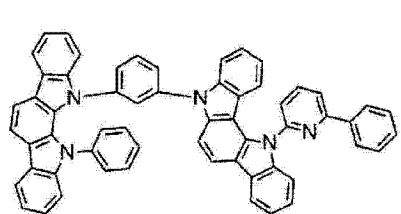


(542)

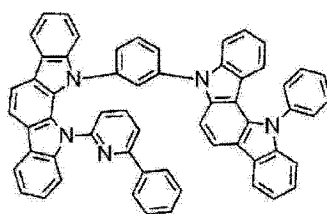


(543)

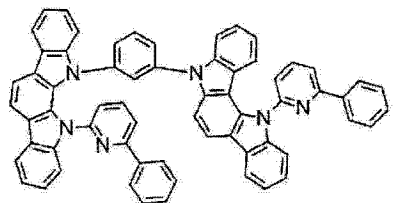
[0117]



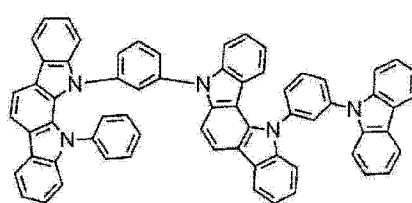
(544)



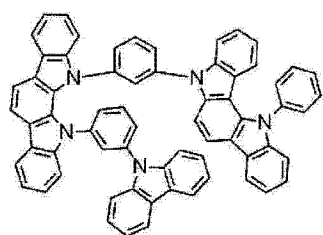
(545)



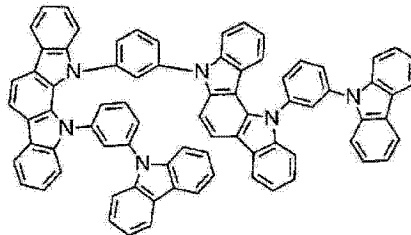
(546)



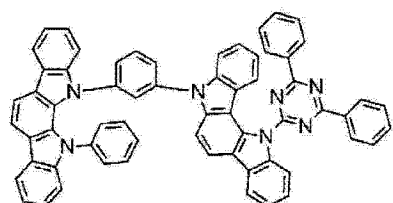
(547)



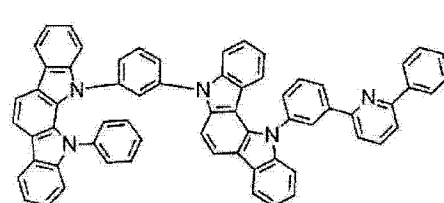
(548)



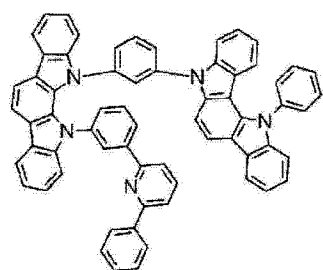
(549)



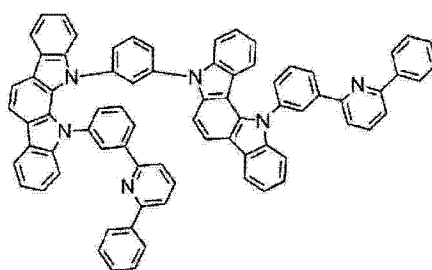
(550)



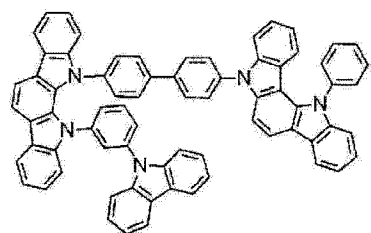
(551)



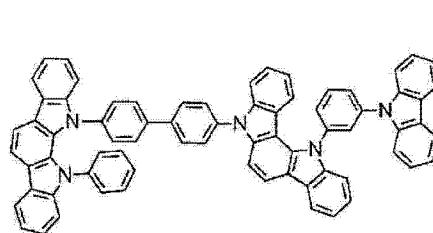
(552)



(553)

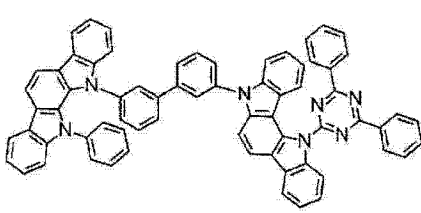


(554)

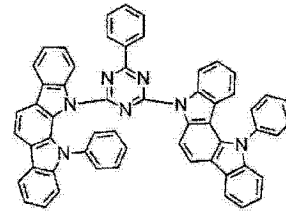


(555)

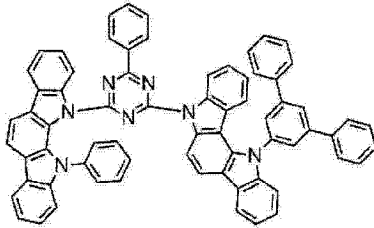
[0118]



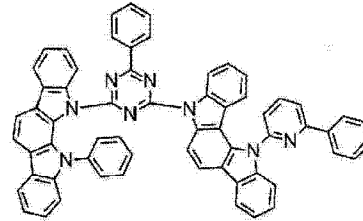
(556)



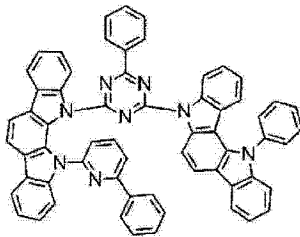
(557)



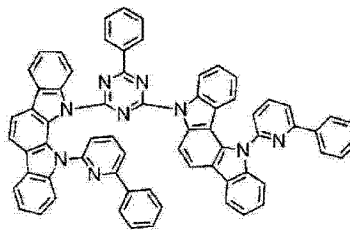
(558)



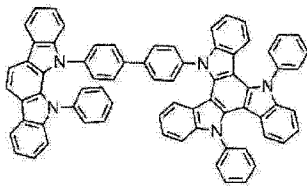
(559)



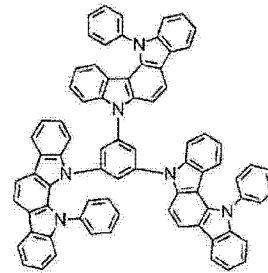
(560)



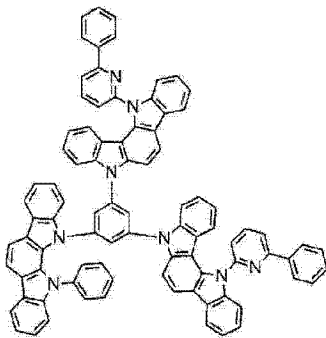
(561)



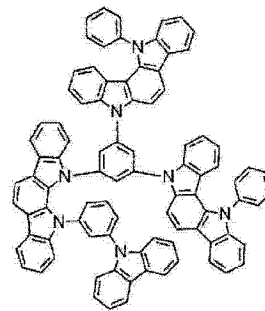
(562)



(563)

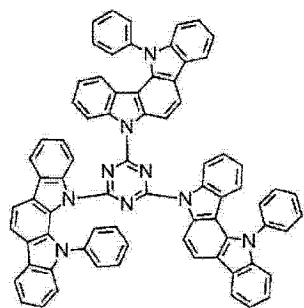


(564)

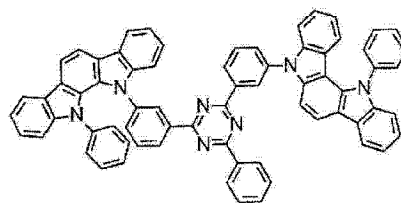


(565)

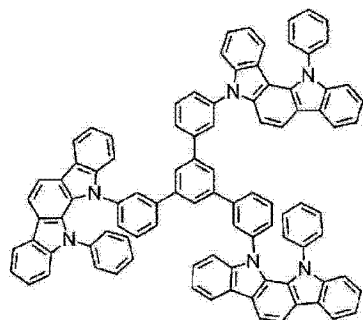
[0119]



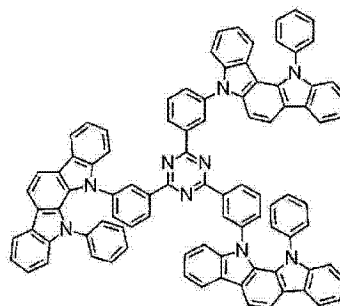
(566)



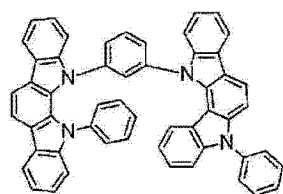
(567)



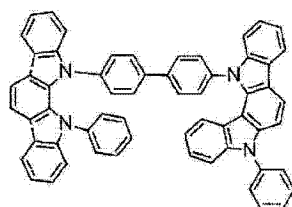
(568)



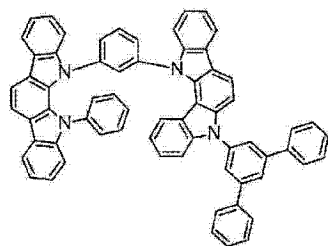
(569)



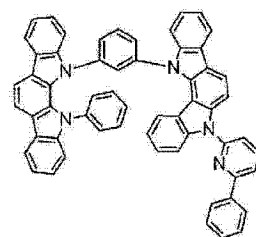
(570)



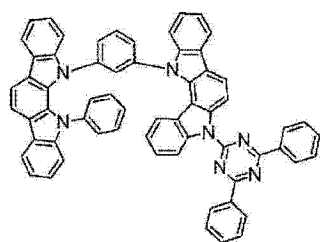
(571)



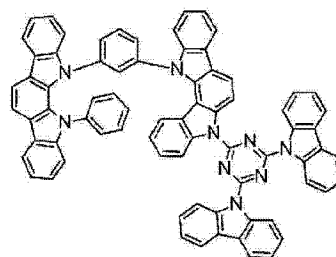
(572)



(573)

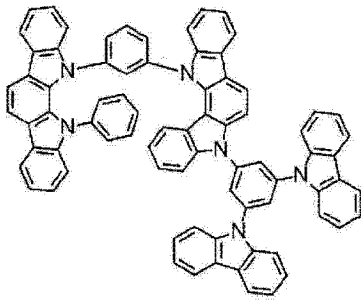


(574)

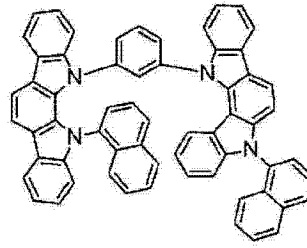


(575)

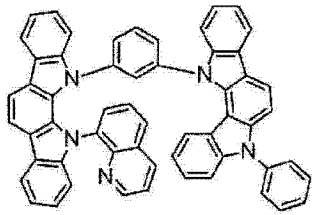
[0120]



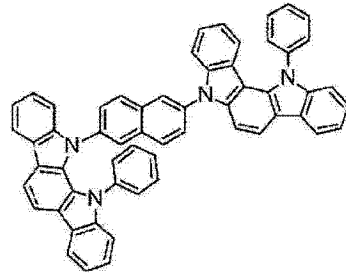
(576)



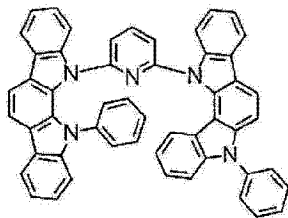
(577)



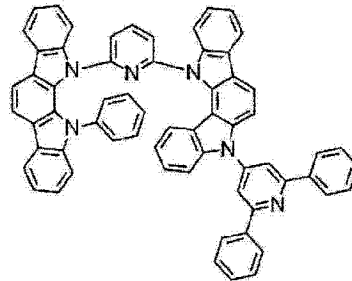
(578)



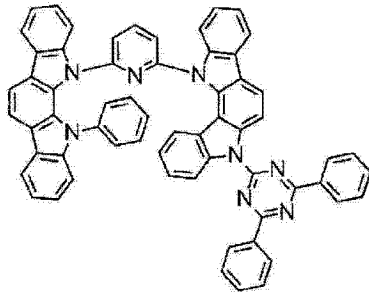
(579)



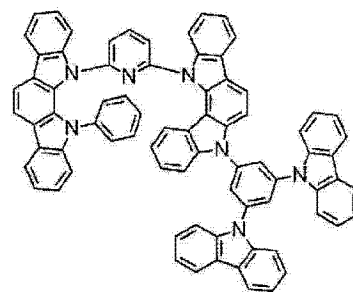
(580)



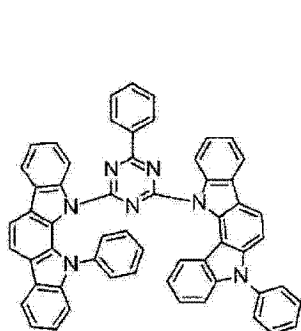
(581)



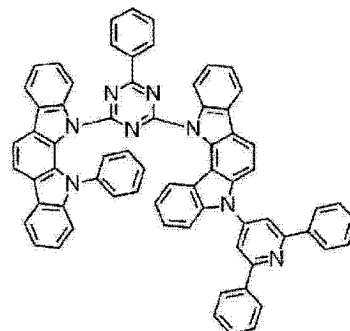
(582)



(583)

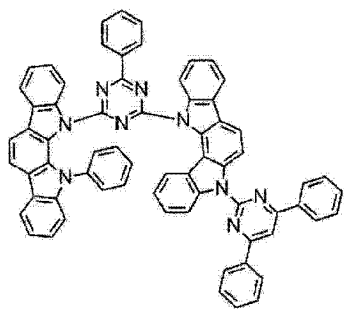


(584)

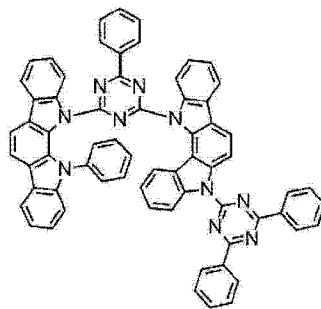


(585)

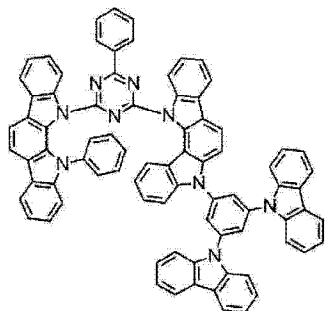
[0121]



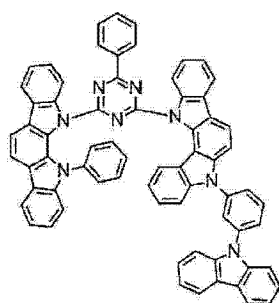
(586)



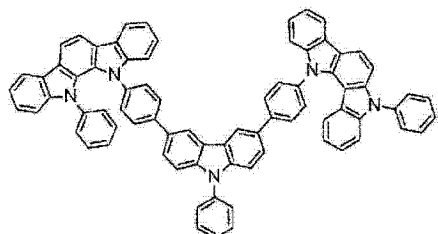
(587)



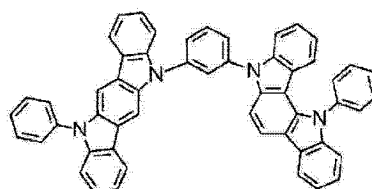
(588)



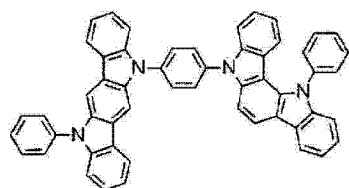
(589)



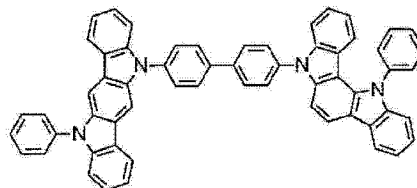
(590)



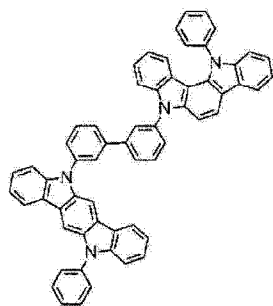
(591)



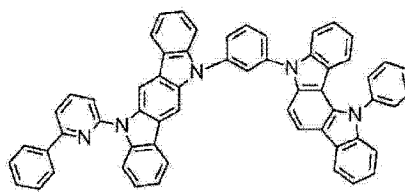
(592)



(593)

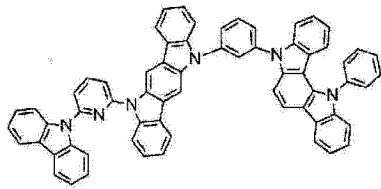


(594)

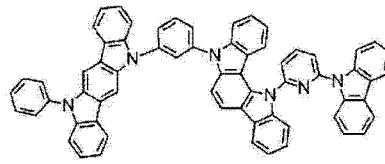


(595)

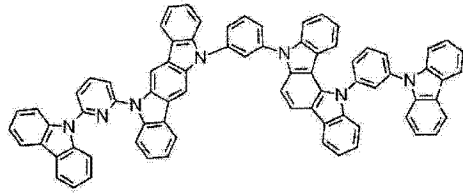
[0122]



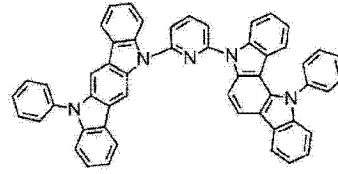
(609)



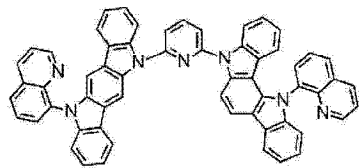
(610)



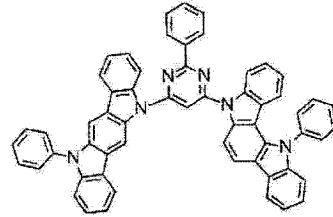
(611)



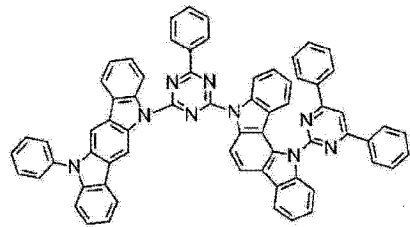
(612)



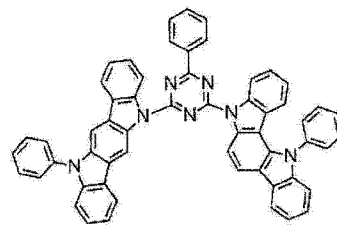
(613)



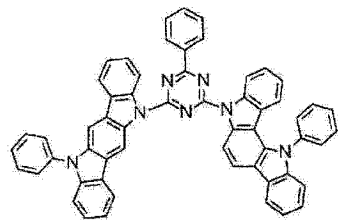
(614)



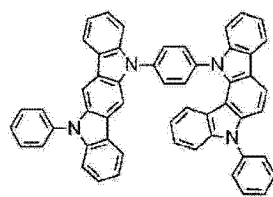
(615)



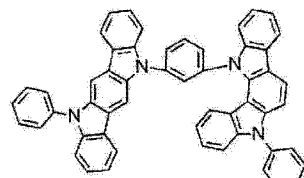
(616)



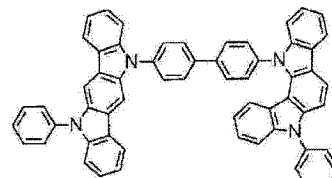
(617)



(618)

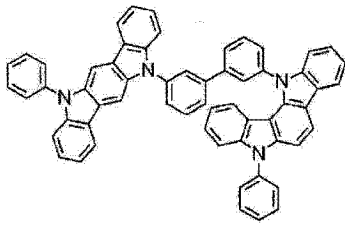


(619)

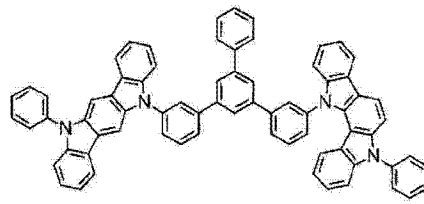


(620)

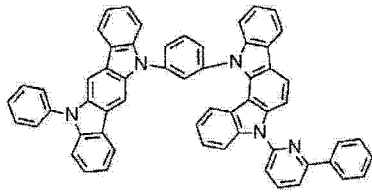
[0124]



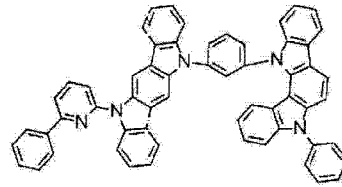
(621)



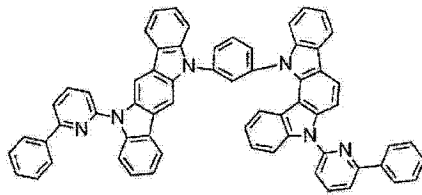
(622)



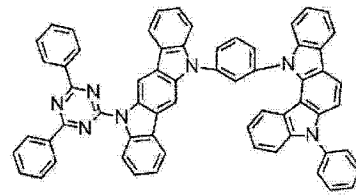
(623)



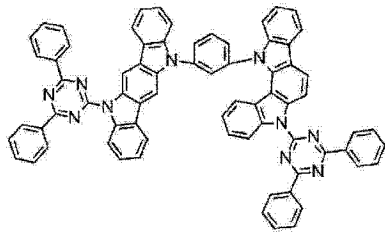
(624)



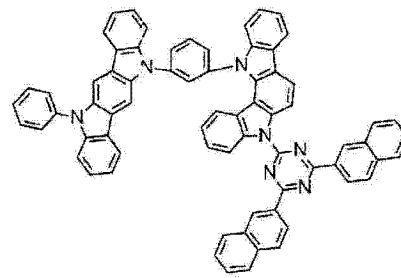
(625)



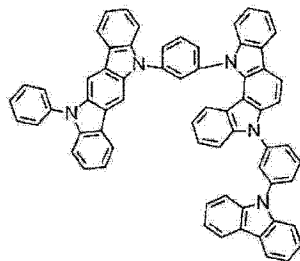
(626)



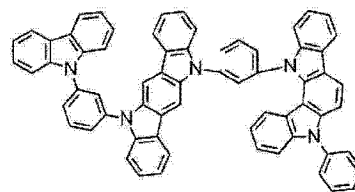
(627)



(628)

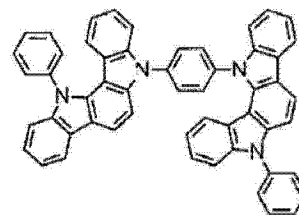
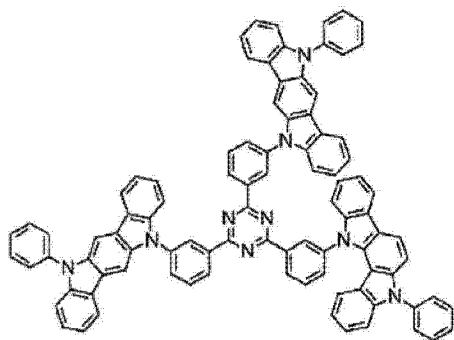
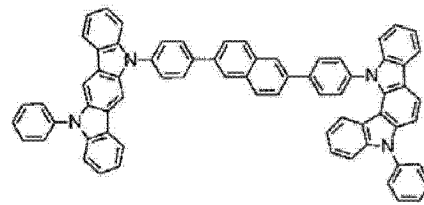
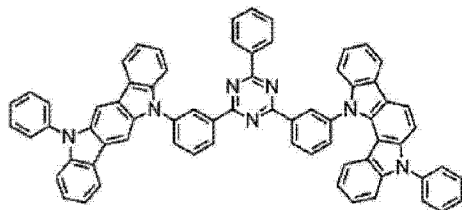
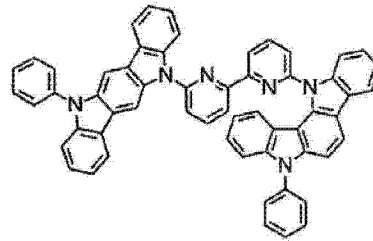
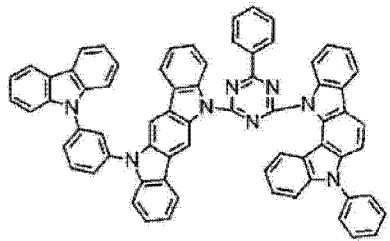
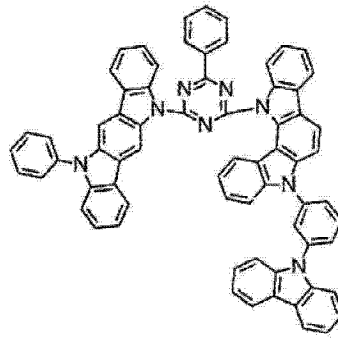
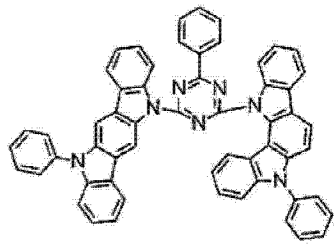
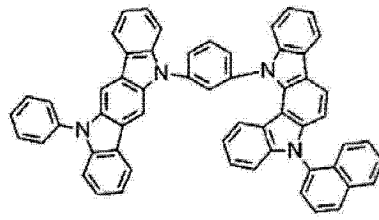
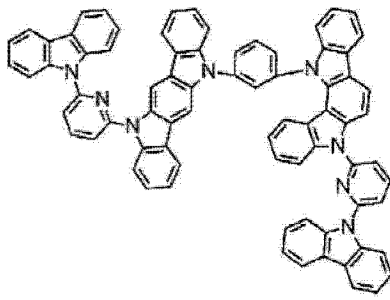


(629)

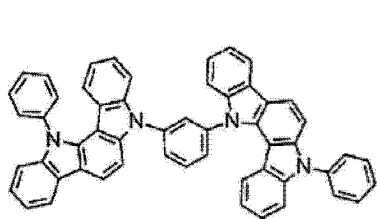


(630)

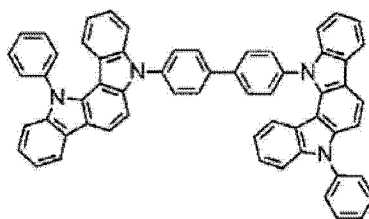
[0125]



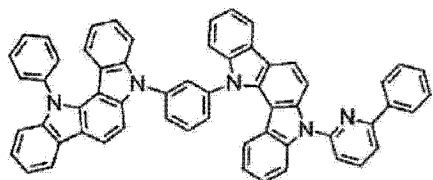
[0126]



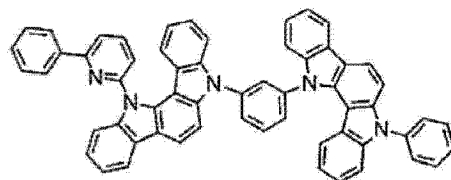
(641)



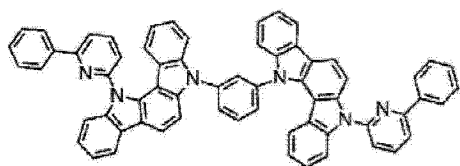
(642)



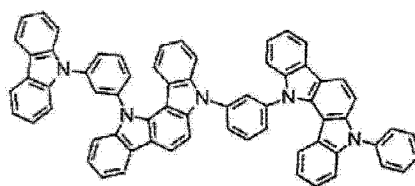
(643)



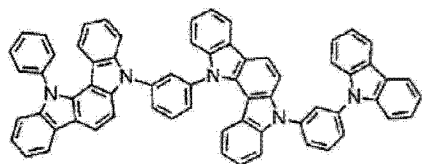
(644)



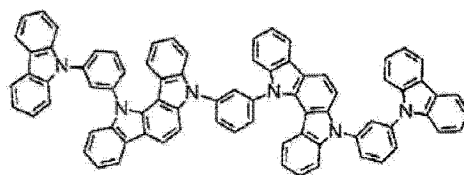
(645)



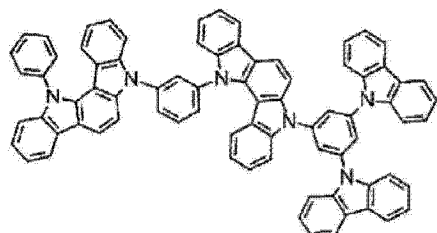
(646)



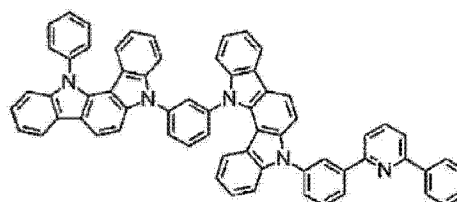
(647)



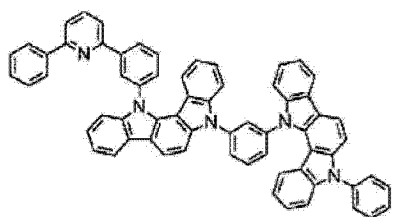
(648)



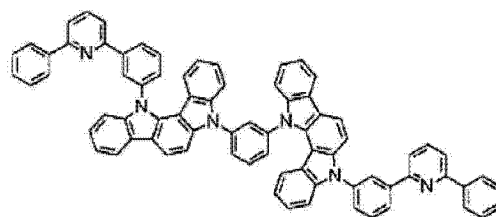
(649)



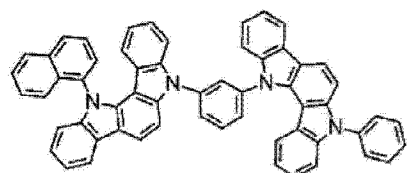
(650)



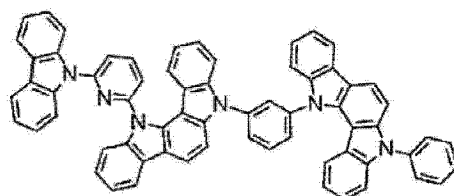
(651)



(652)

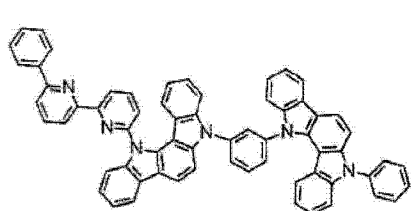


(653)

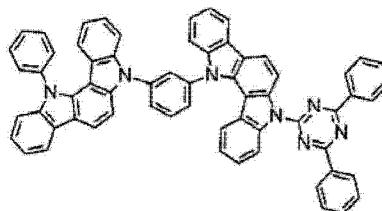


(654)

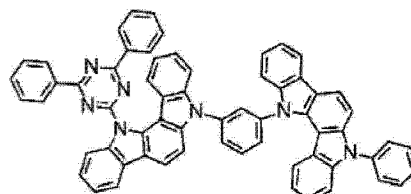
[0127]



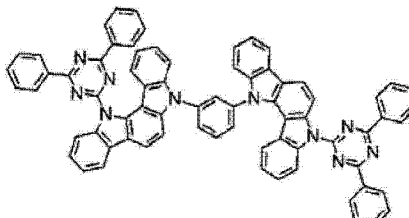
(655)



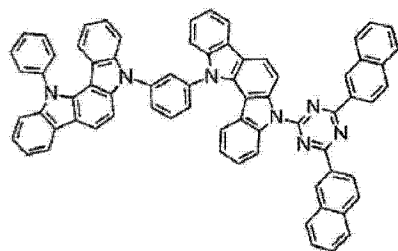
(656)



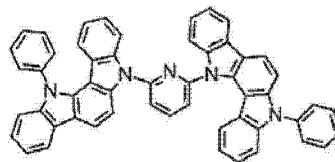
(657)



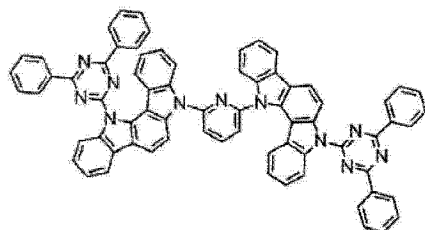
(658)



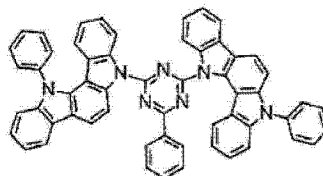
(659)



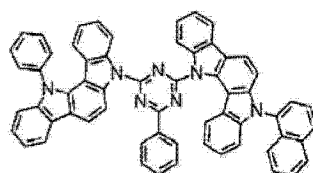
(660)



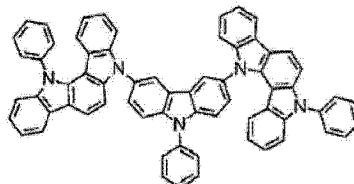
(661)



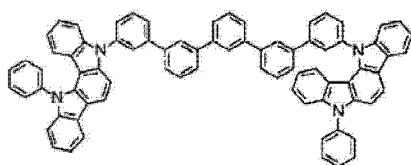
(662)



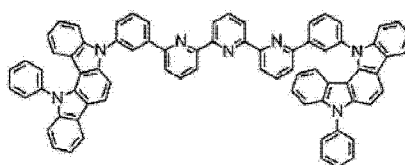
(663)



(664)

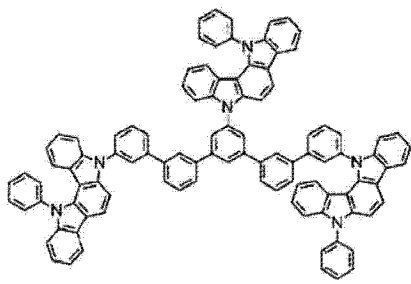


(665)

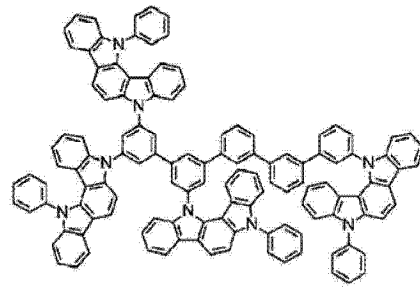


(666)

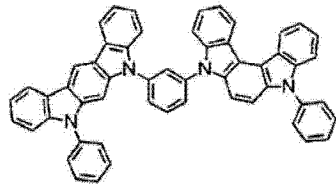
[0128]



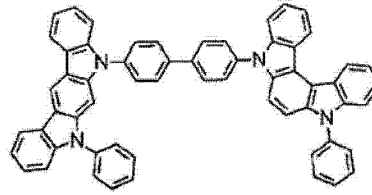
(667)



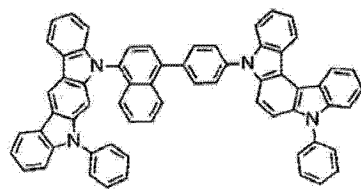
(668)



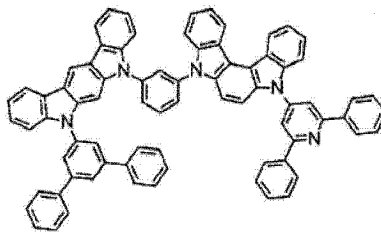
(669)



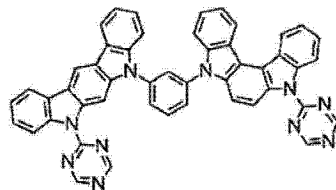
(670)



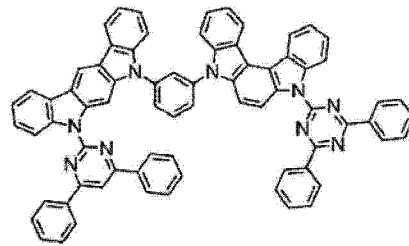
(671)



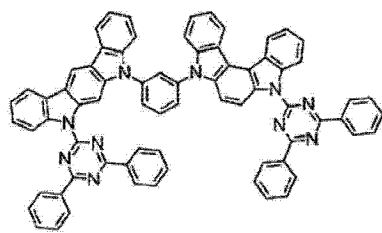
(672)



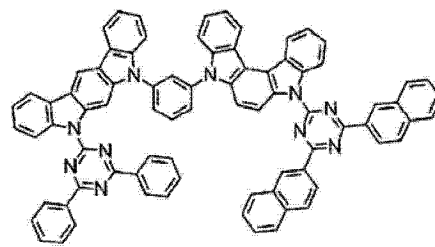
(673)



(674)

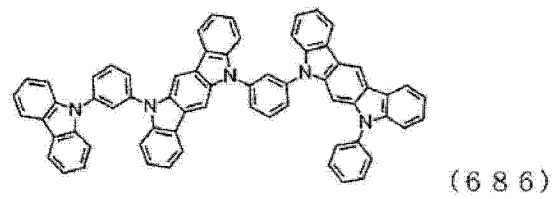
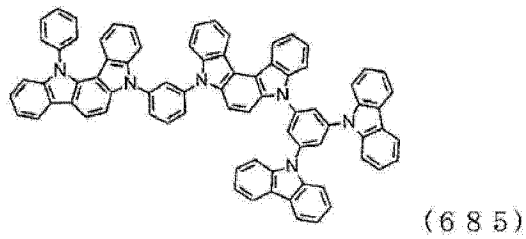
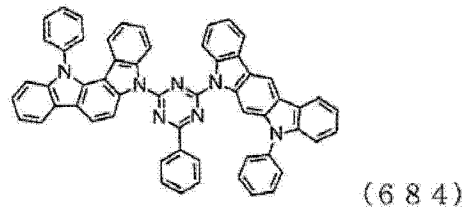
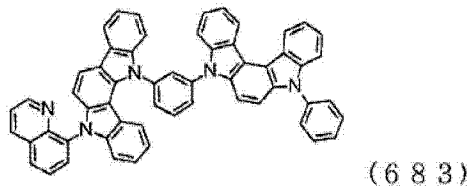
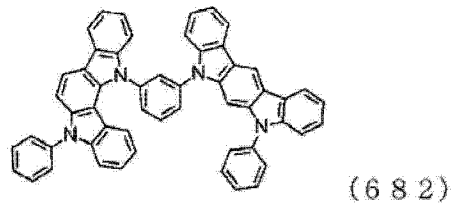
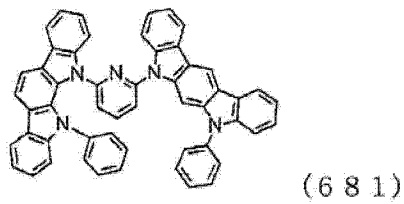
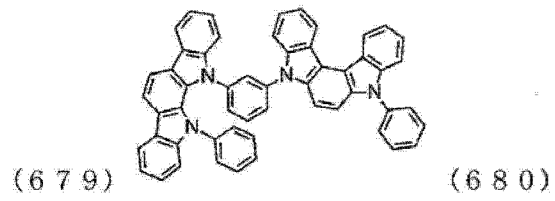
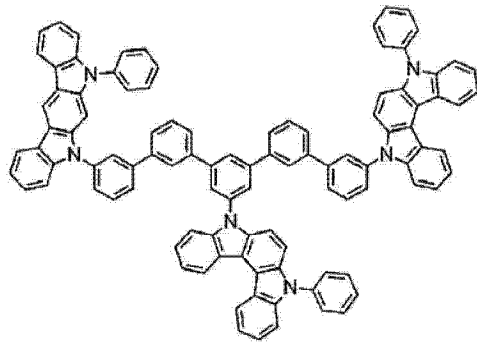
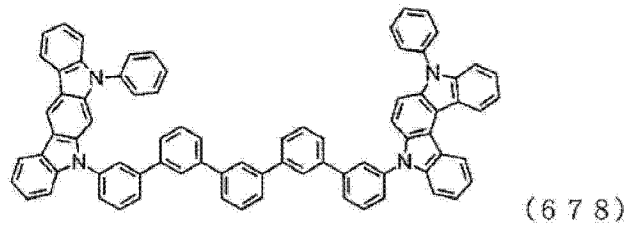
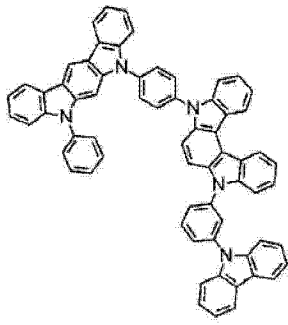


(675)

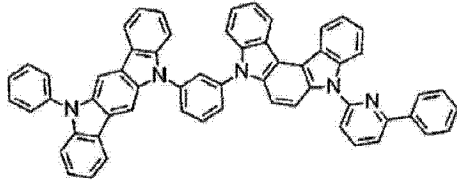


(676)

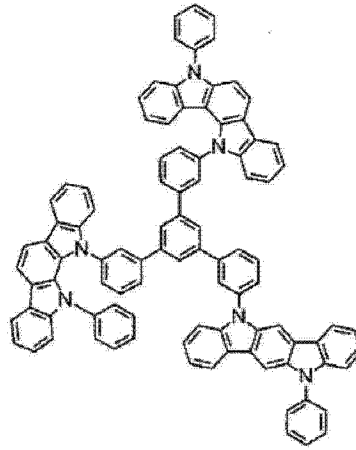
[0129]



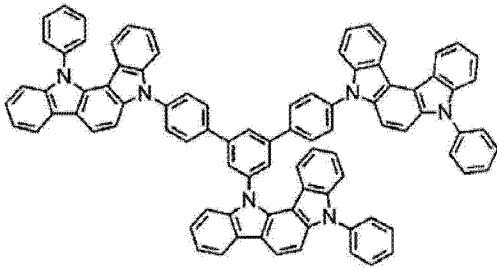
[0130]



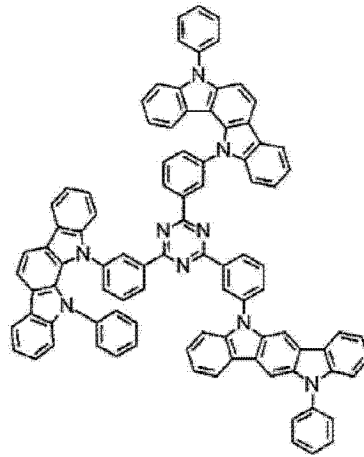
(687)



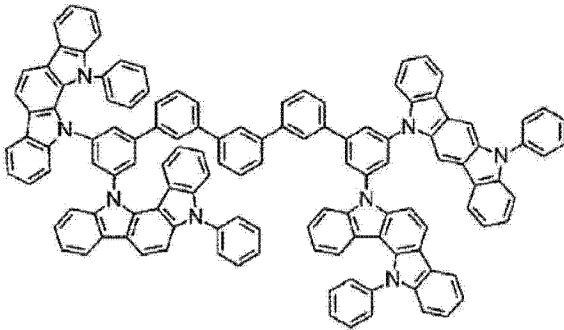
(688)



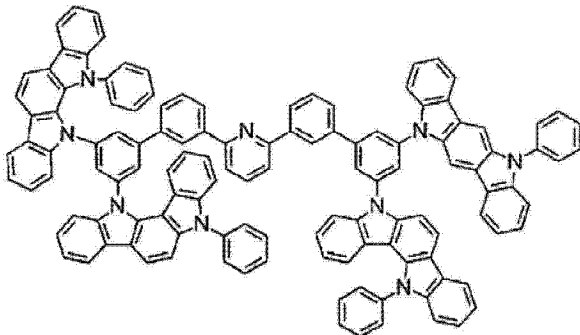
(689)



(690)

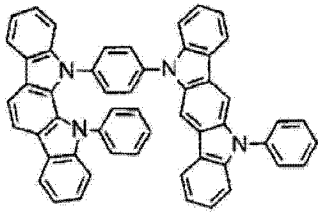


(691)

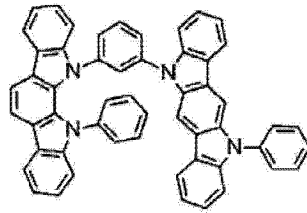


(692)

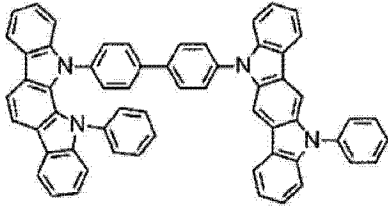
[0131]



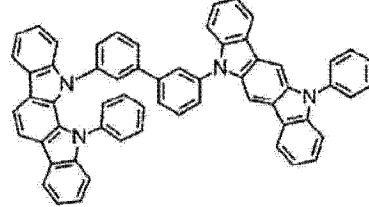
(693)



(694)

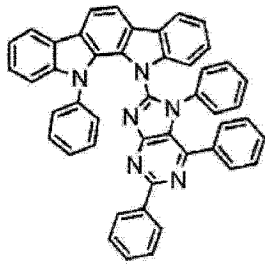


(695)

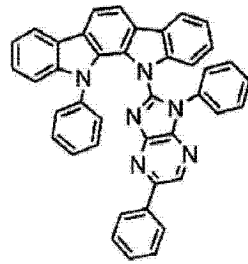


(696)

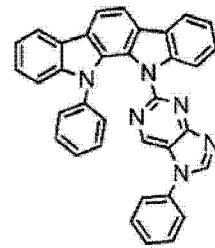
[0132]



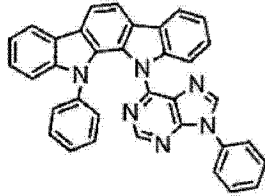
(697)



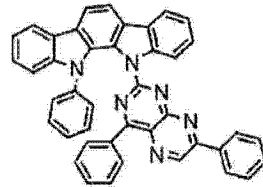
(698)



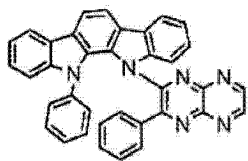
(699)



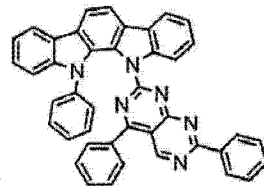
(700)



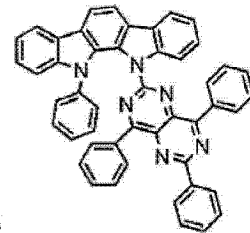
(701)



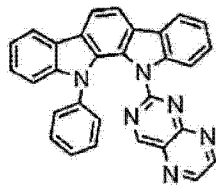
(702)



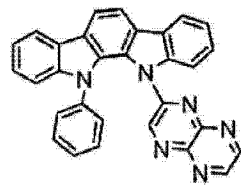
(703)



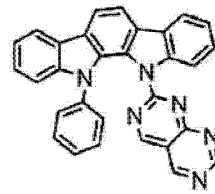
(704)



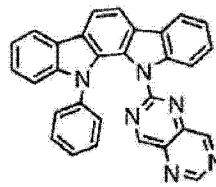
(705)



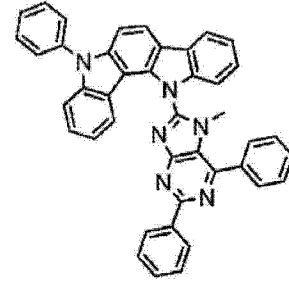
(706)



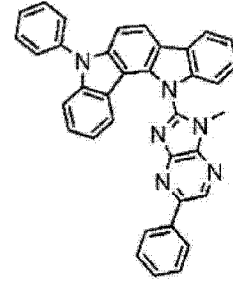
(707)



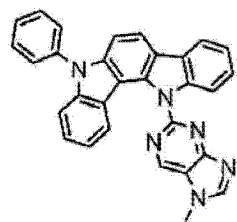
(708)



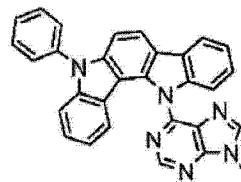
(709)



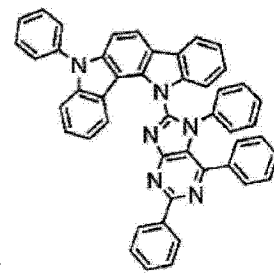
(710)



(711)

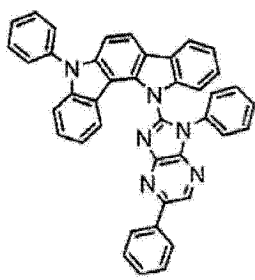


(712)

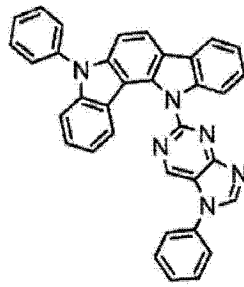


(713)

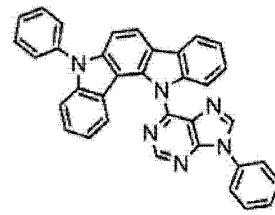
[0133]



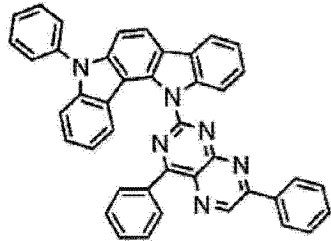
(714)



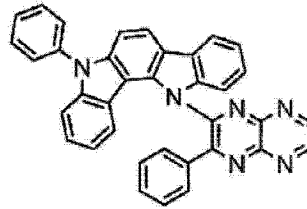
(715)



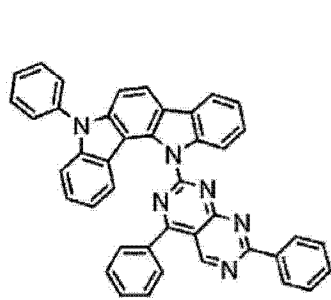
(716)



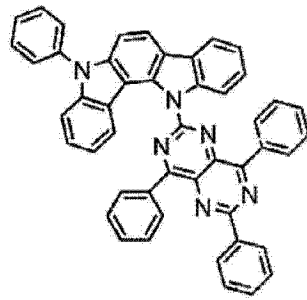
(717)



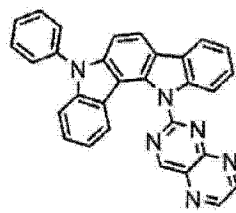
(718)



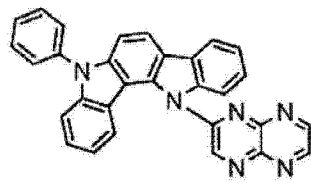
(719)



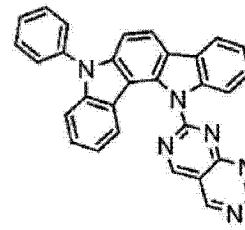
(720)



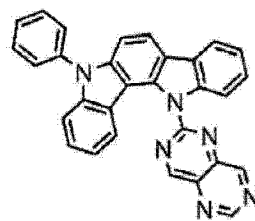
(721)



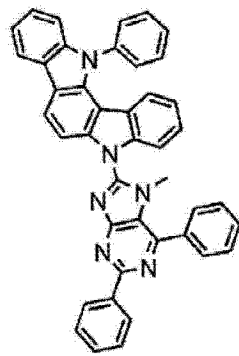
(722)



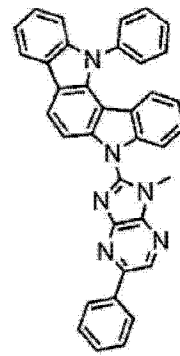
(723)



(724)

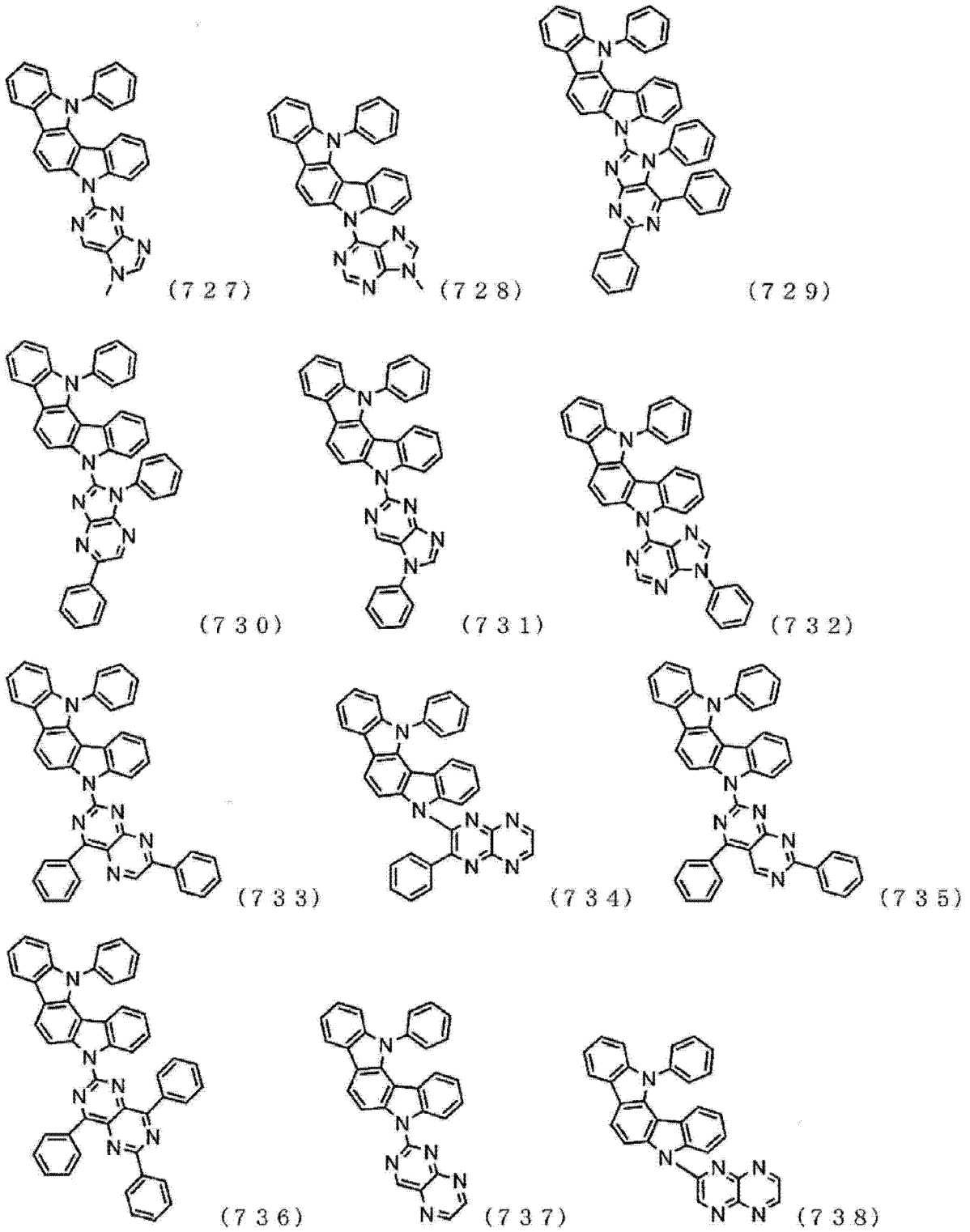


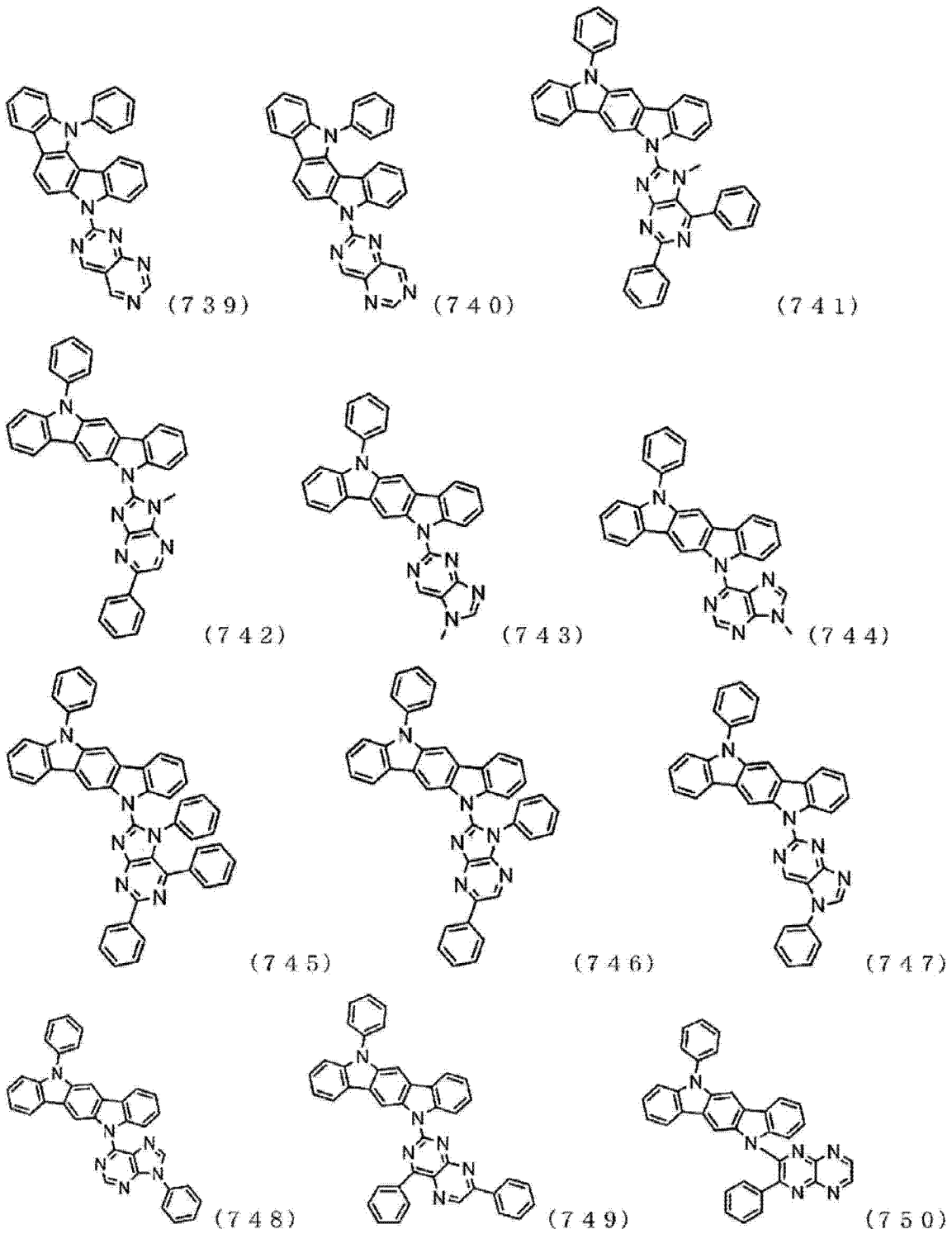
(725)



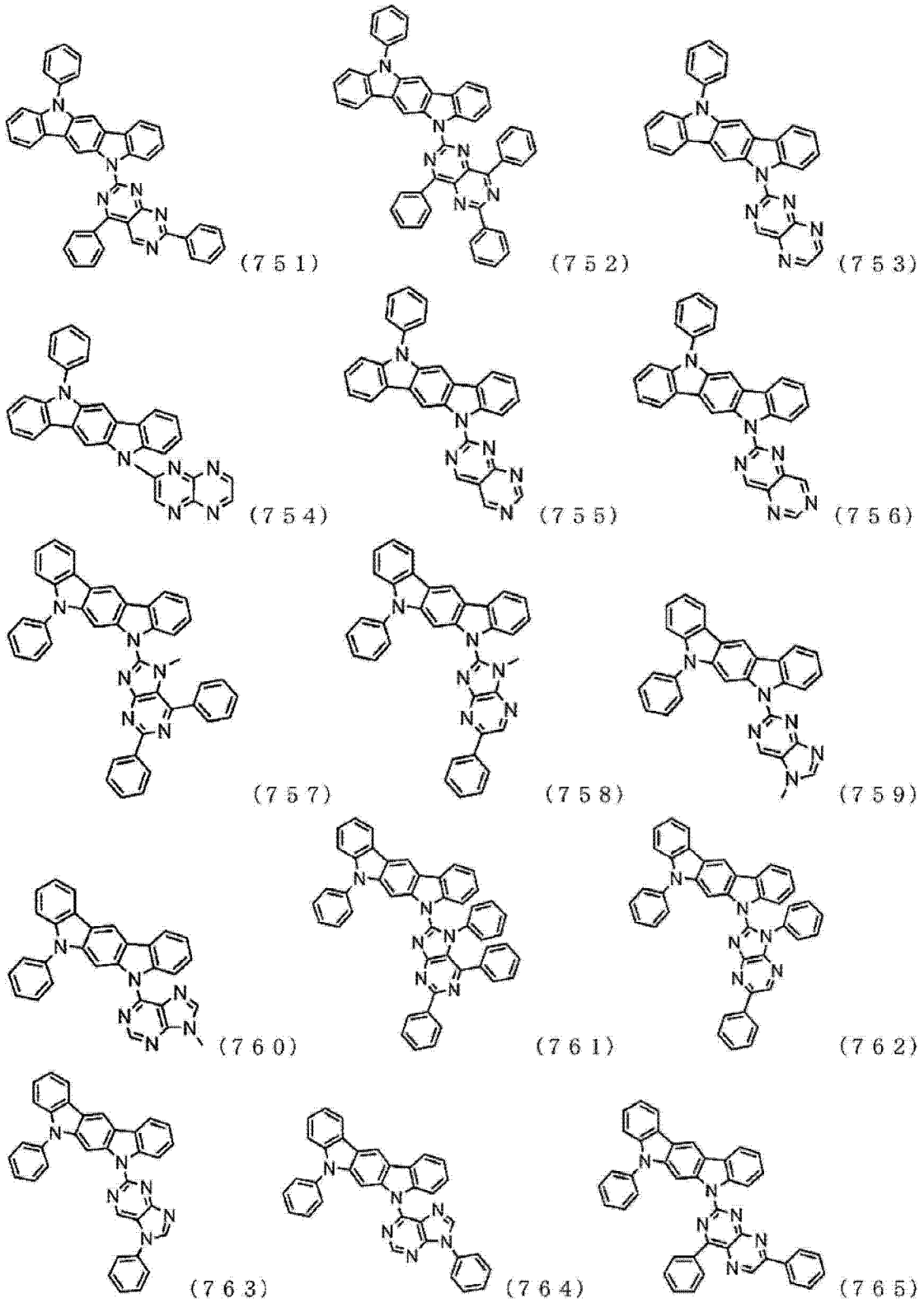
(726)

[0134]

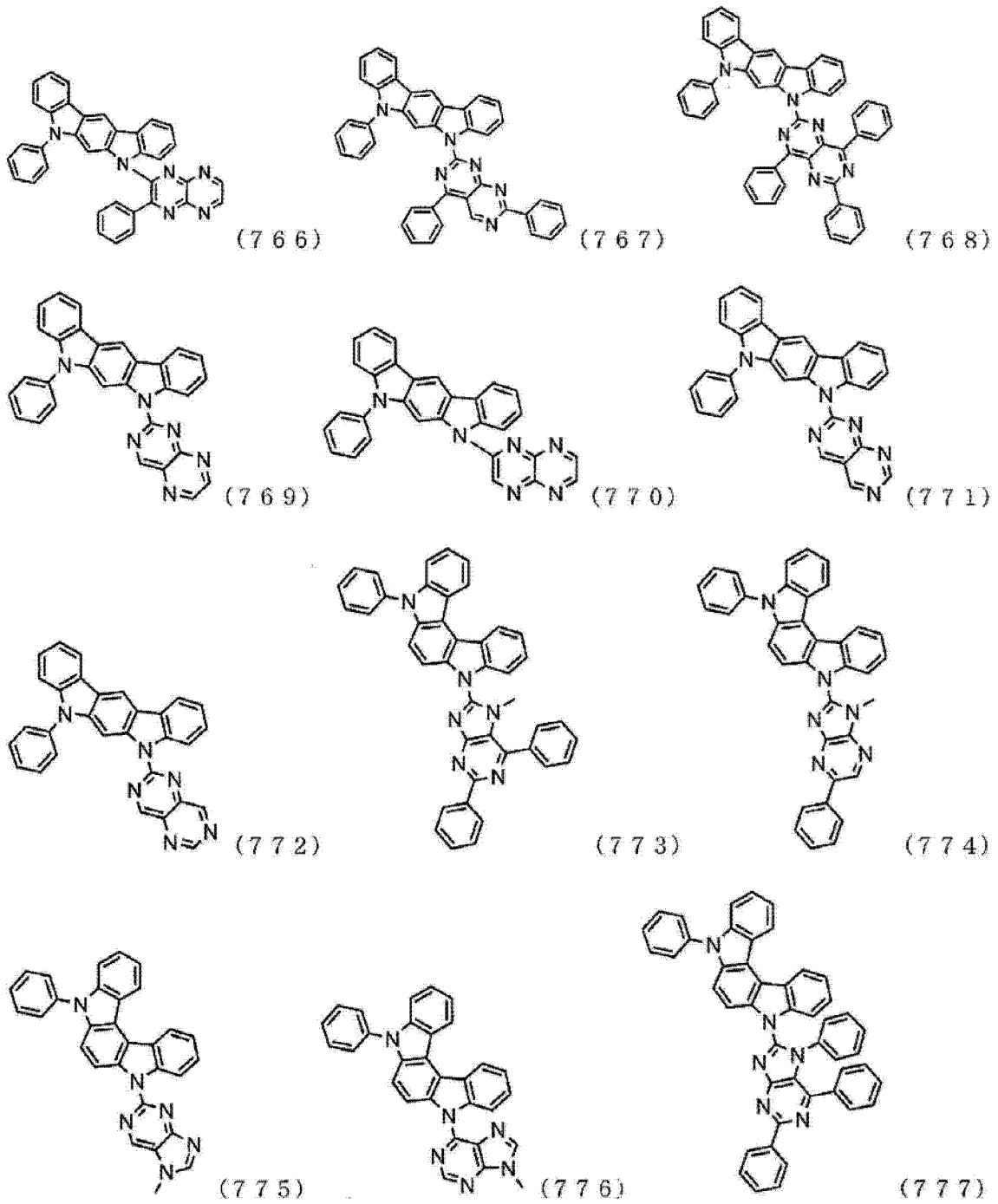




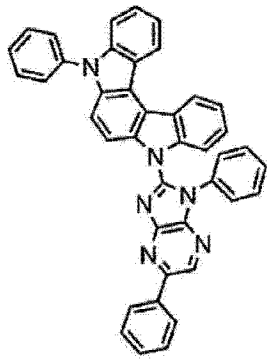
[0136]



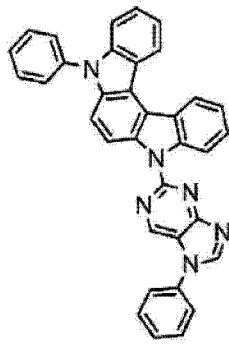
[0137]



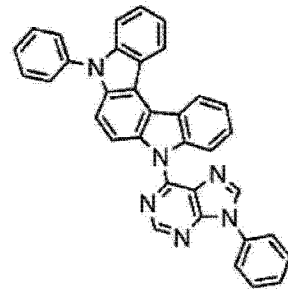
[0138]



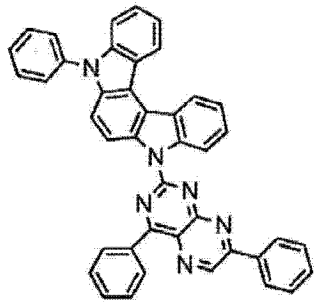
(778)



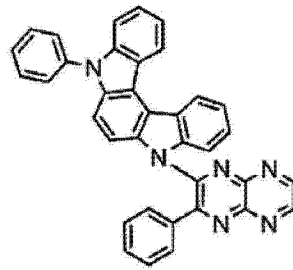
(779)



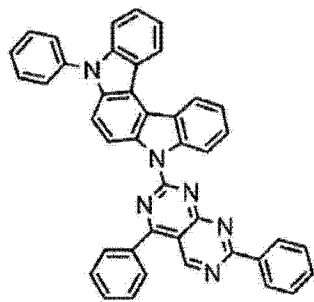
(780)



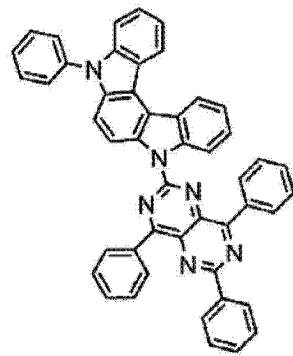
(781)



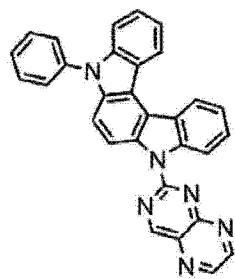
(782)



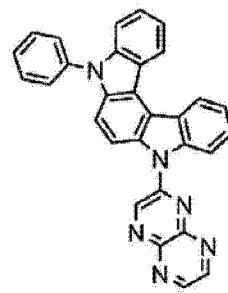
(783)



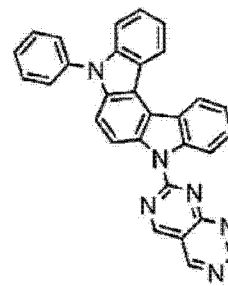
(784)



(785)

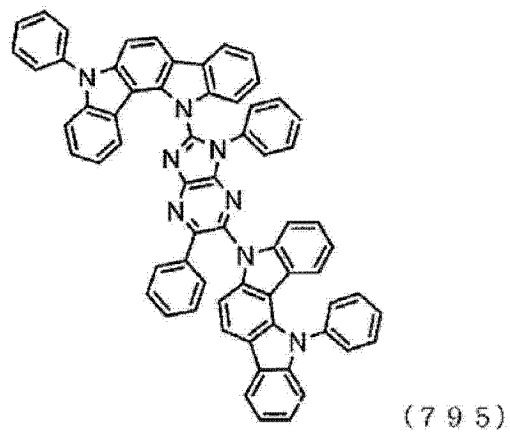
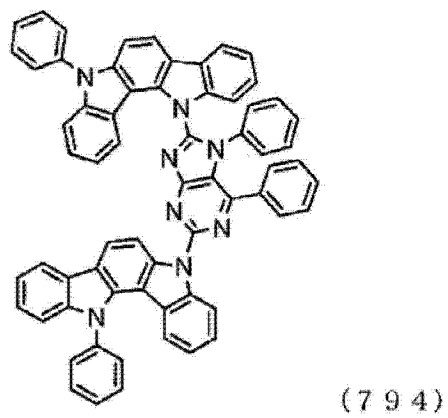
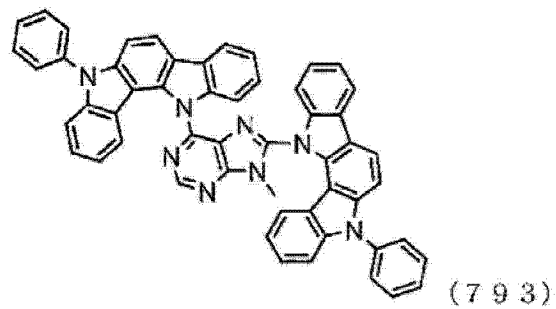
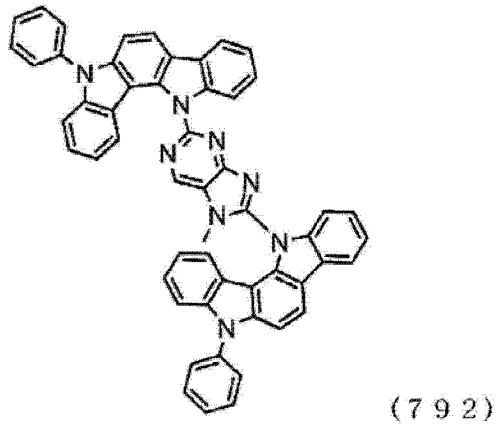
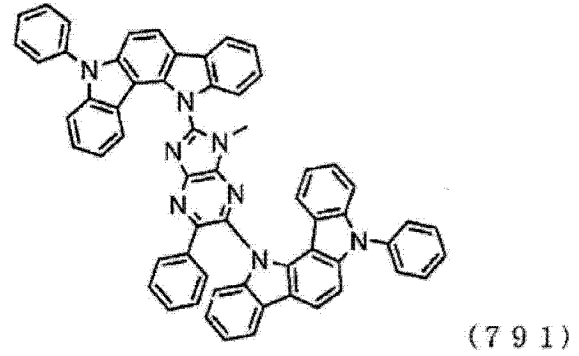
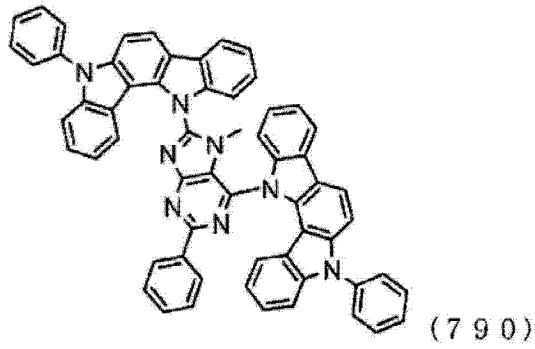
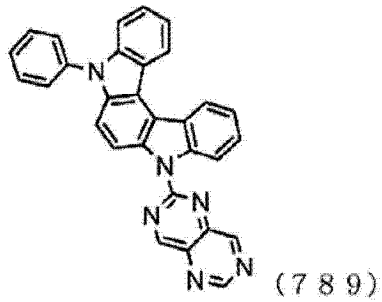
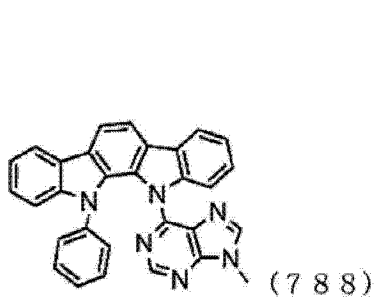


(786)

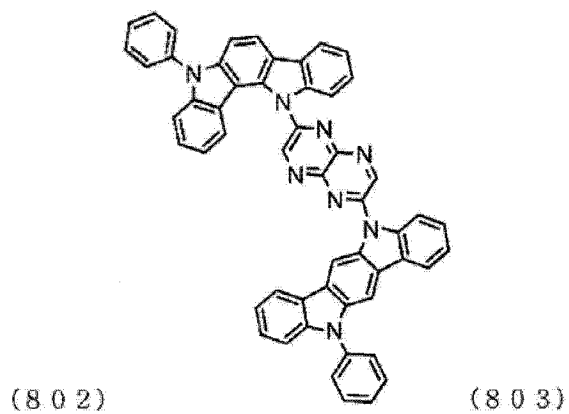
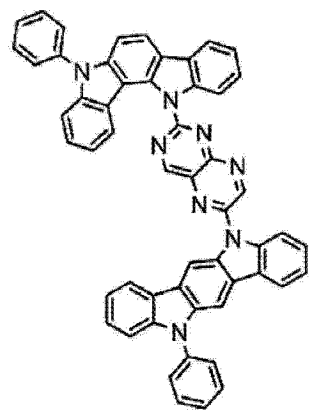
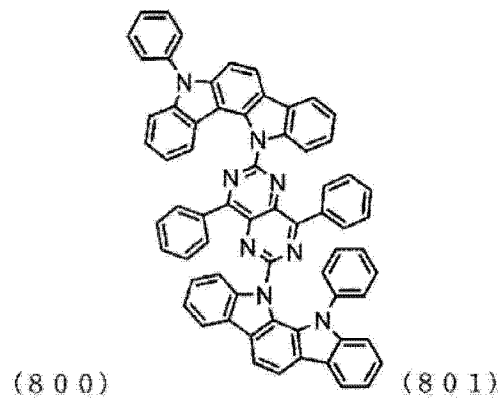
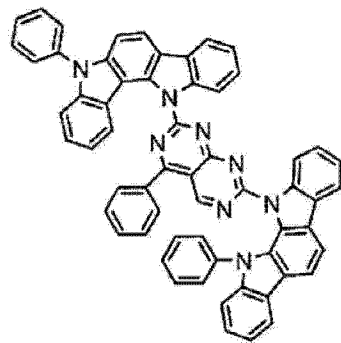
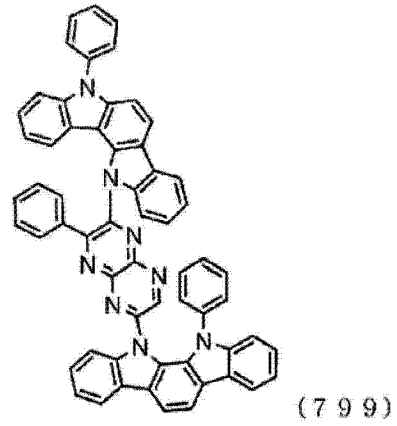
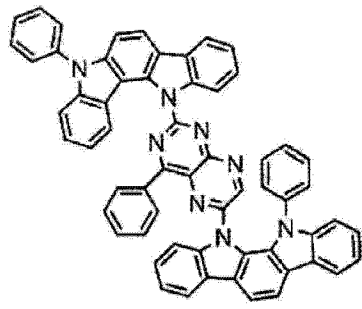
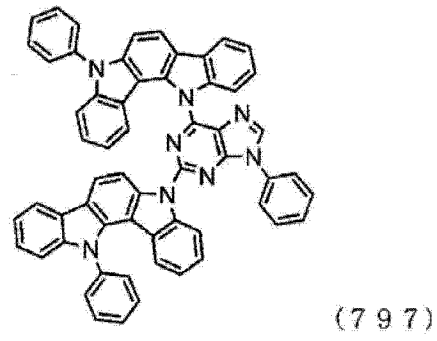
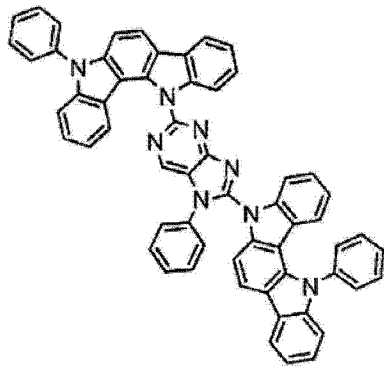


(787)

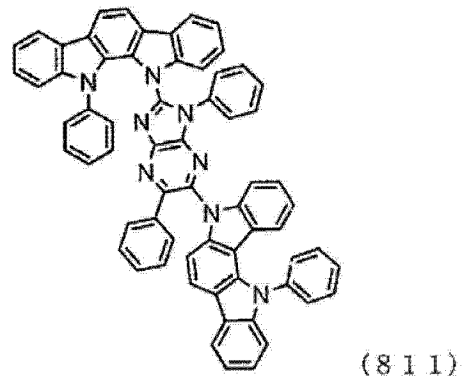
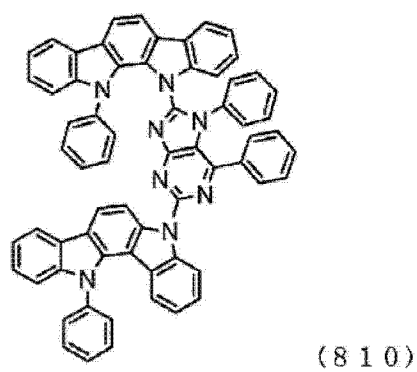
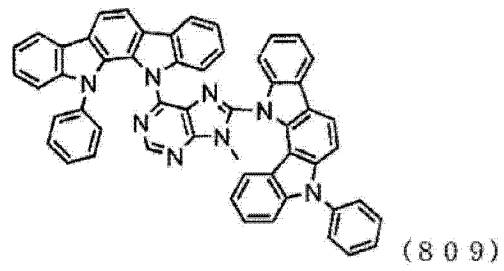
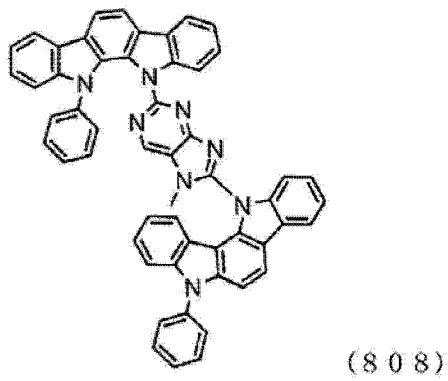
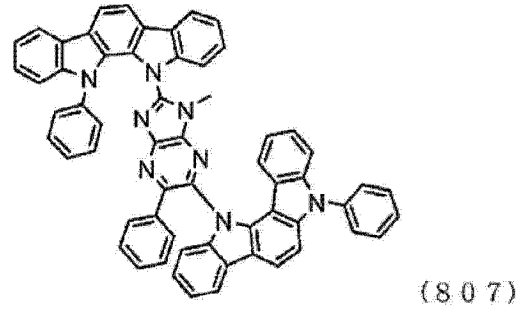
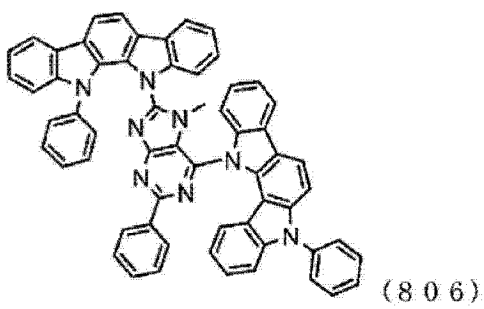
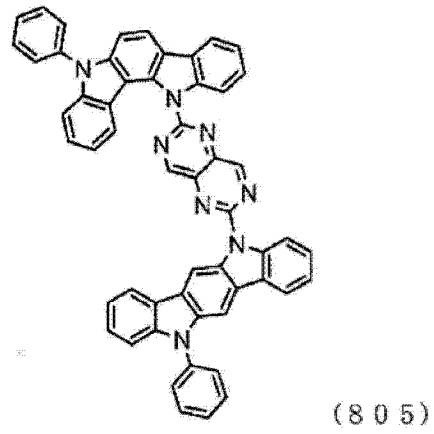
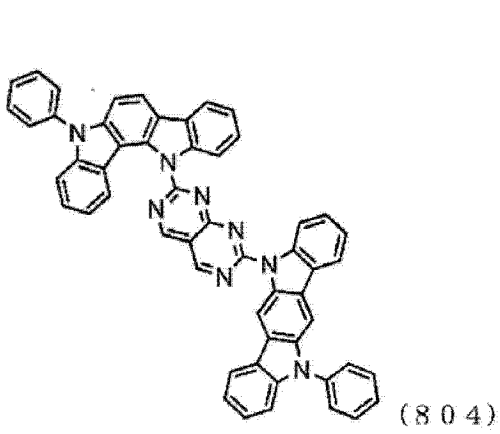
[0139]



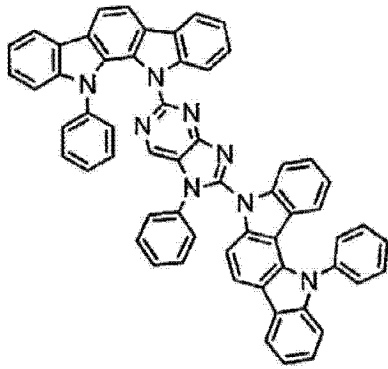
[0140]



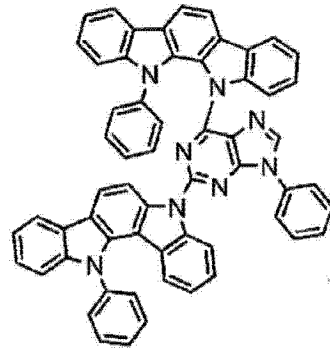
[0141]



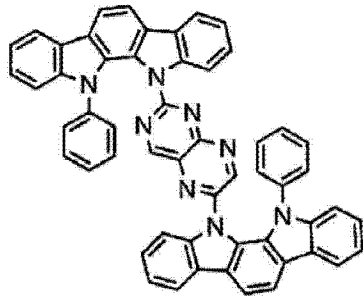
[0142]



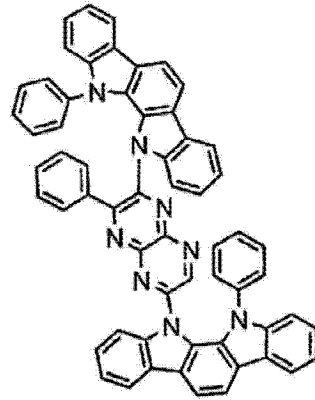
(812)



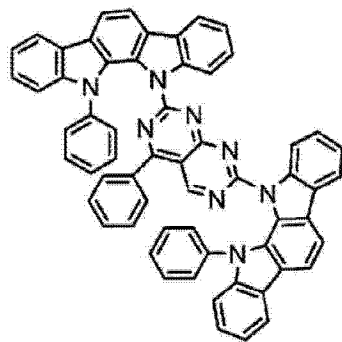
(813)



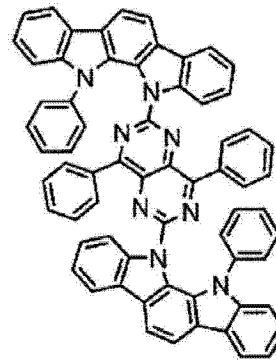
(814)



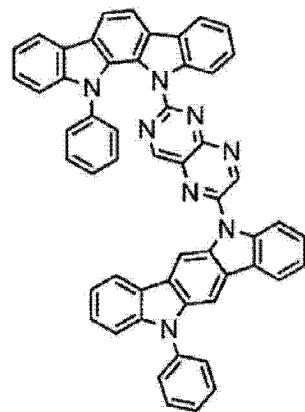
(815)



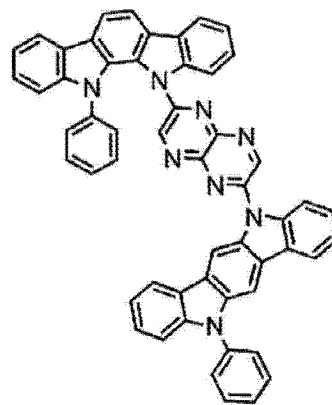
(816)



(817)

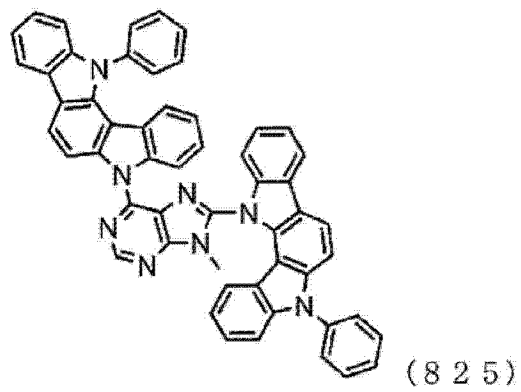
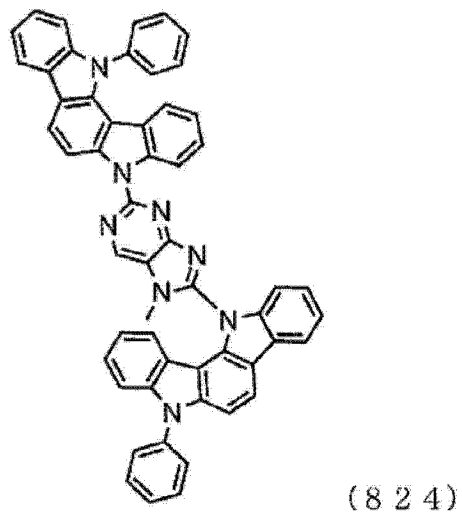
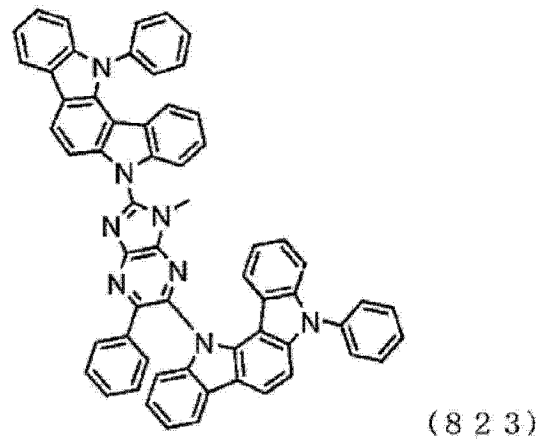
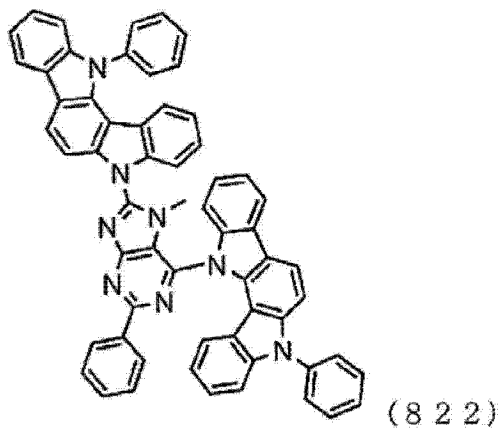
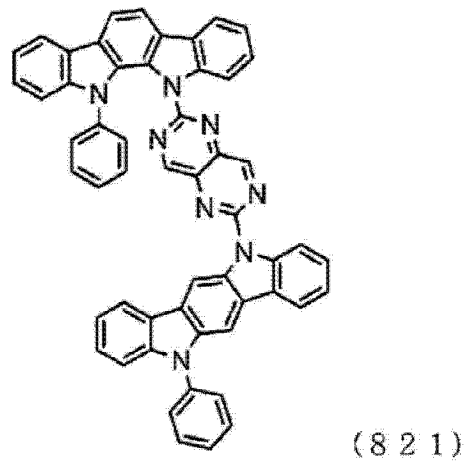
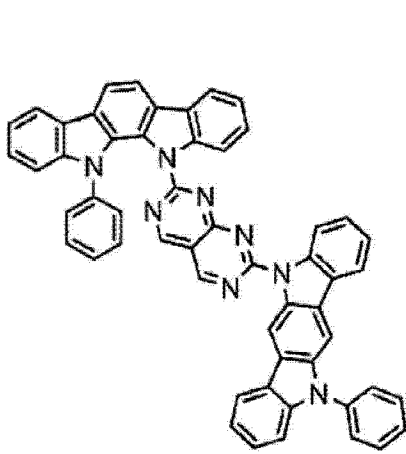


(818)

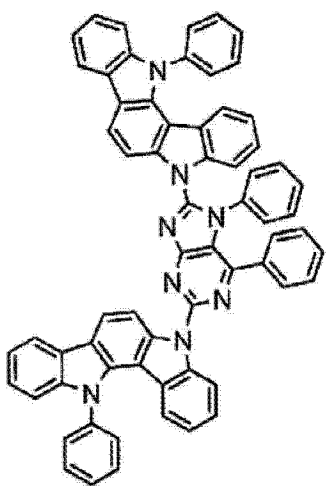


(819)

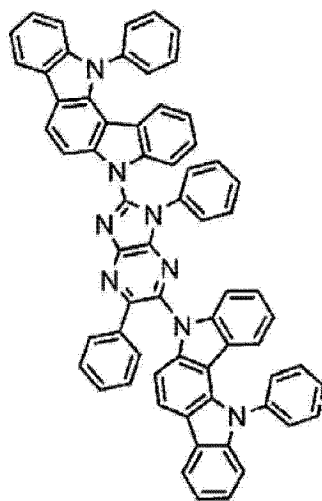
[0143]



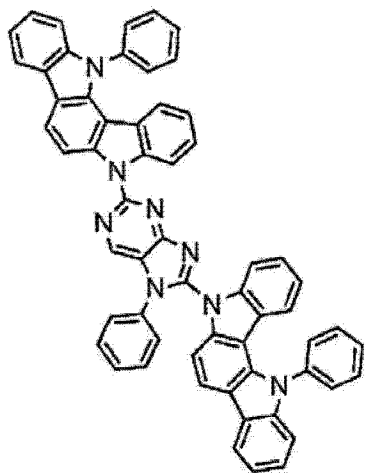
[0144]



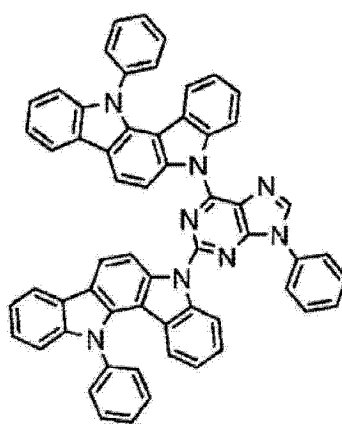
(826)



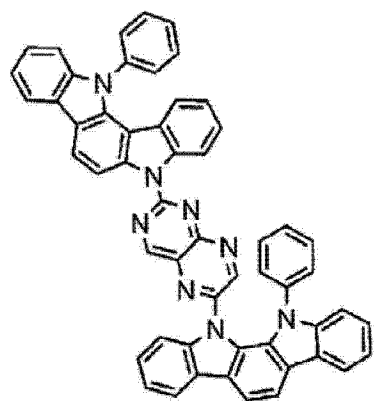
(827)



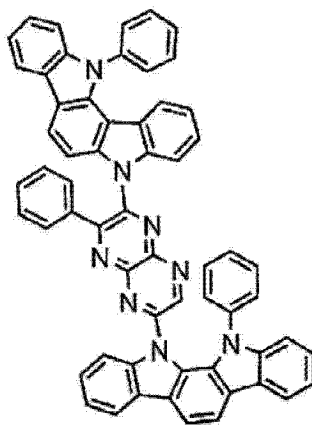
(828)



(829)

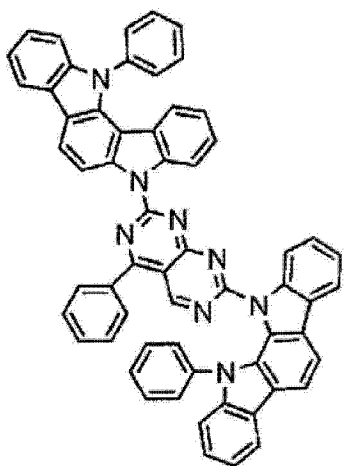


(830)

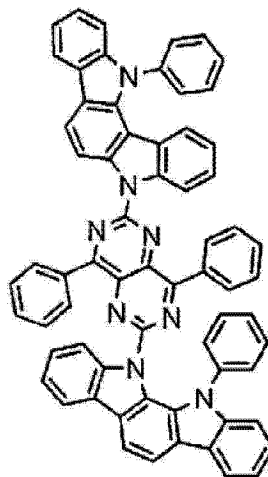


(831)

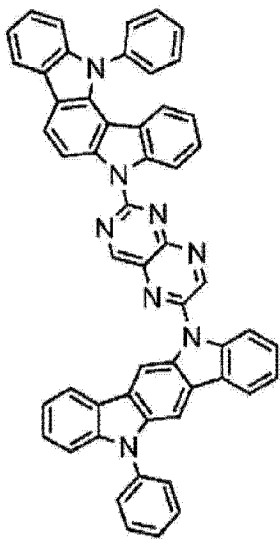
[0145]



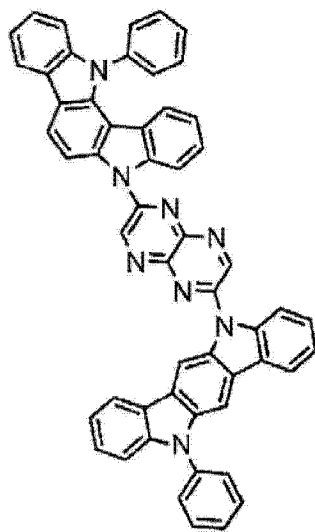
(832)



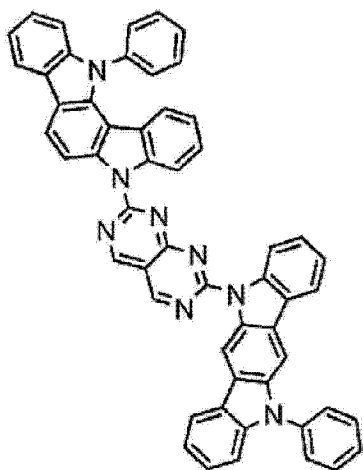
(833)



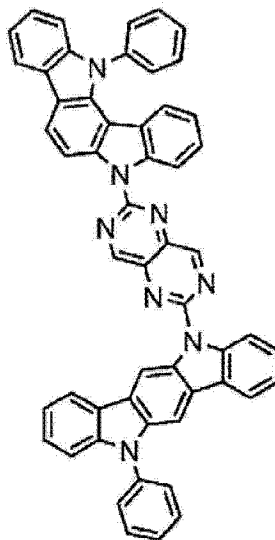
(834)



(835)

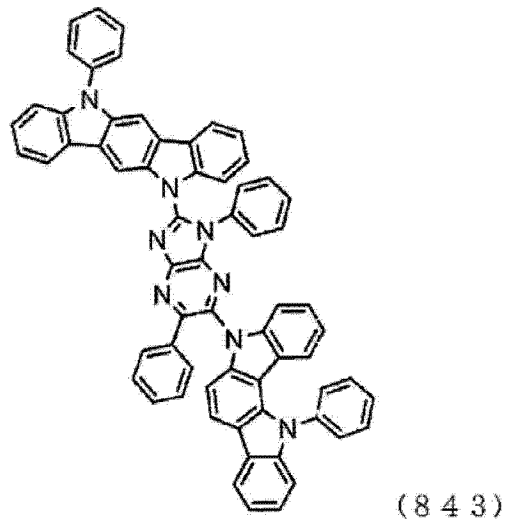
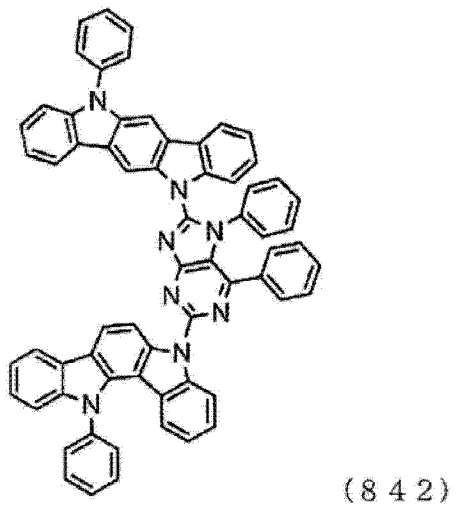
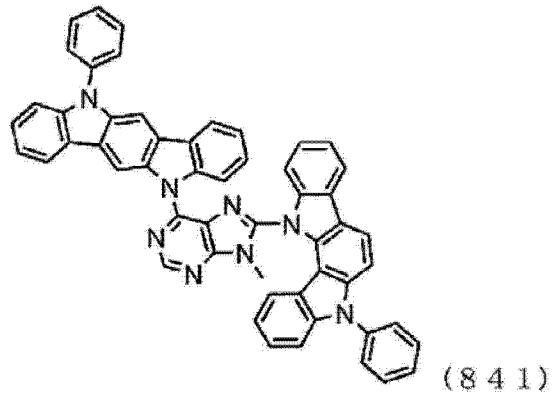
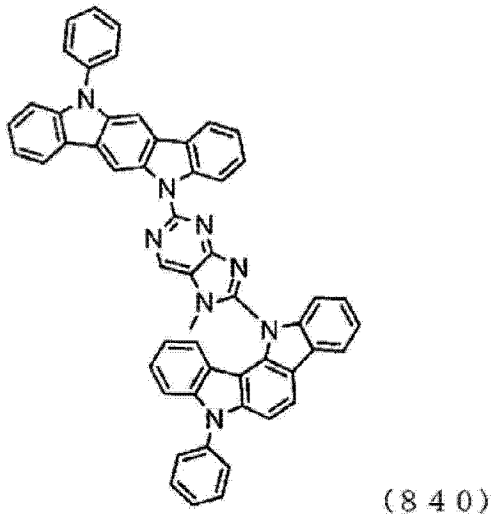
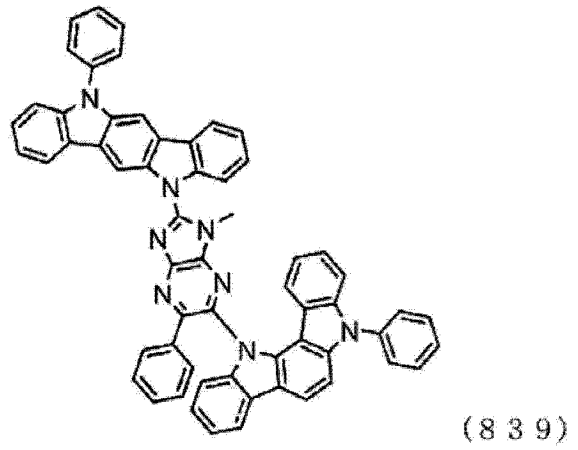
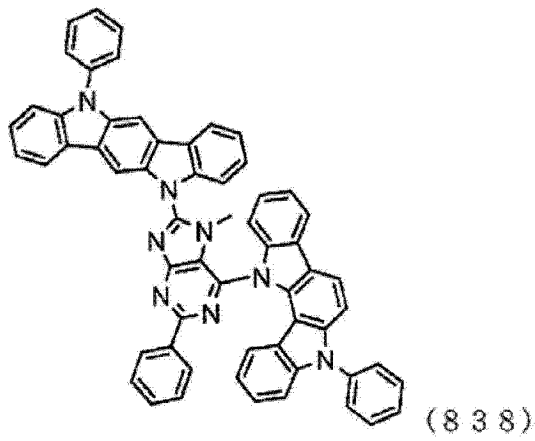


(836)

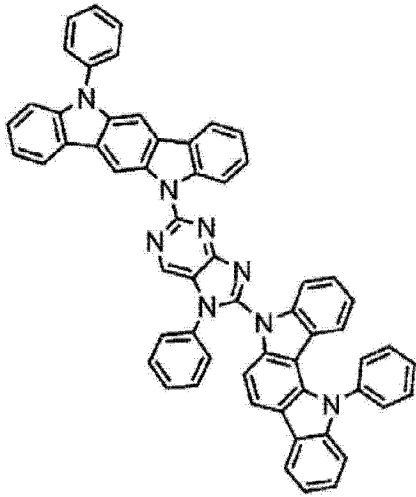


(837)

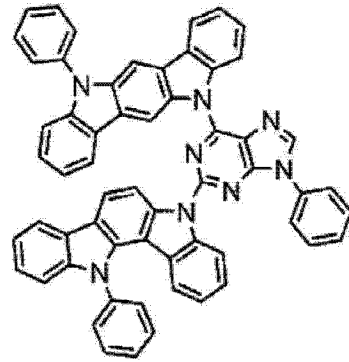
[0146]



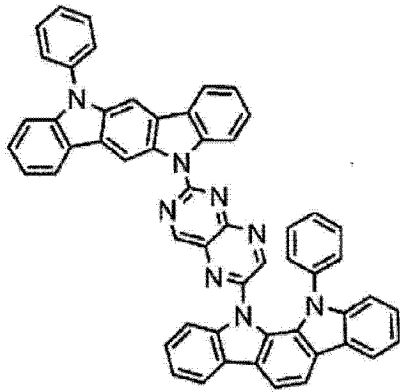
[0147]



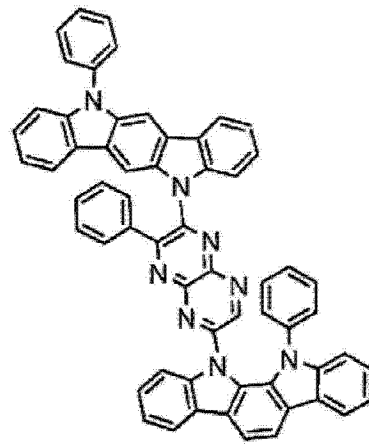
(844)



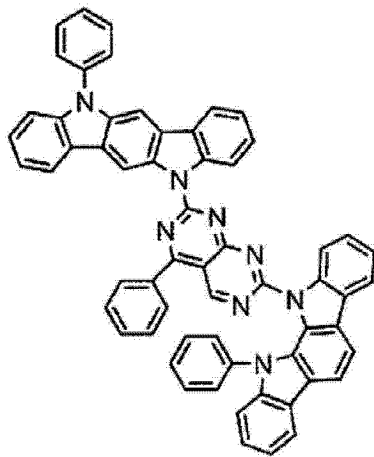
(845)



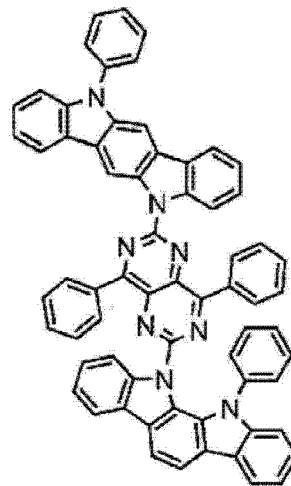
(846)



(847)

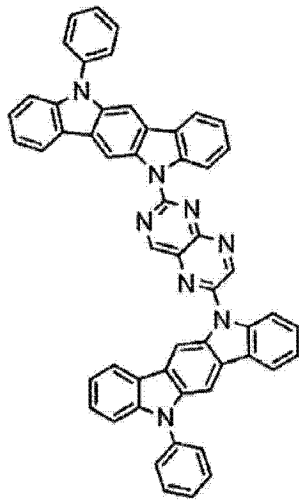


(848)

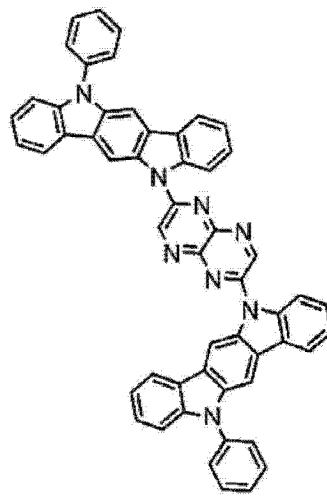


(849)

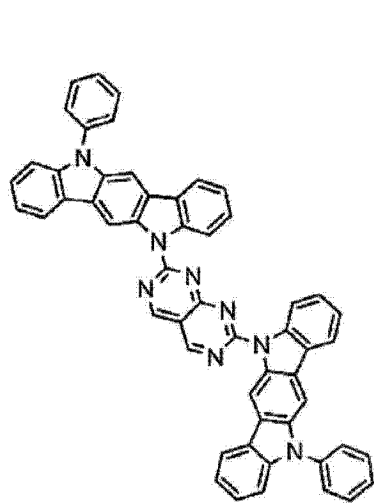
[0148]



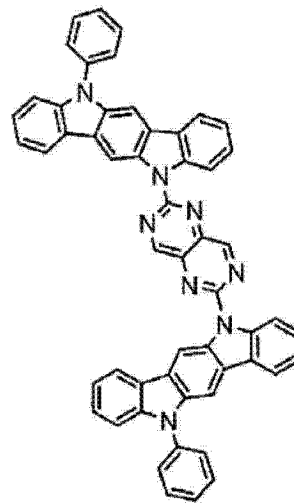
(850)



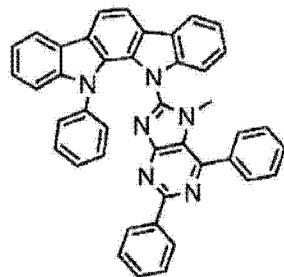
(851)



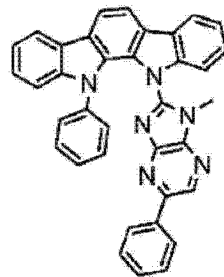
(852)



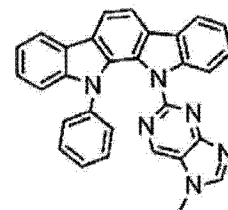
(853)



(854)

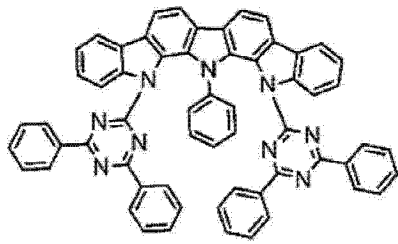


(855)

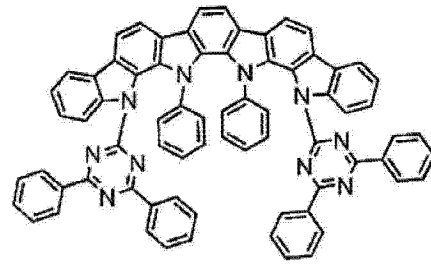


(856)

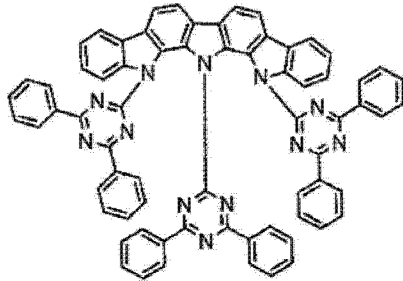
[0149]



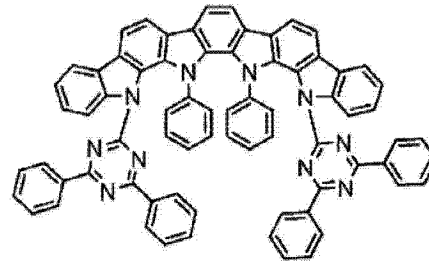
(857)



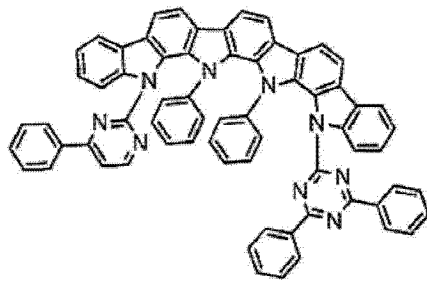
(858)



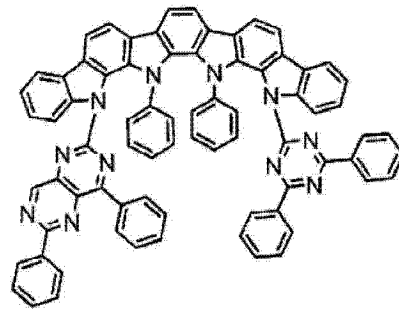
(859)



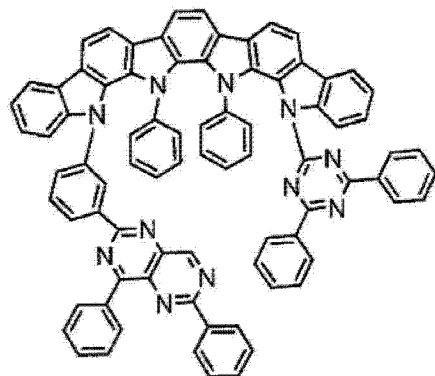
(860)



(861)

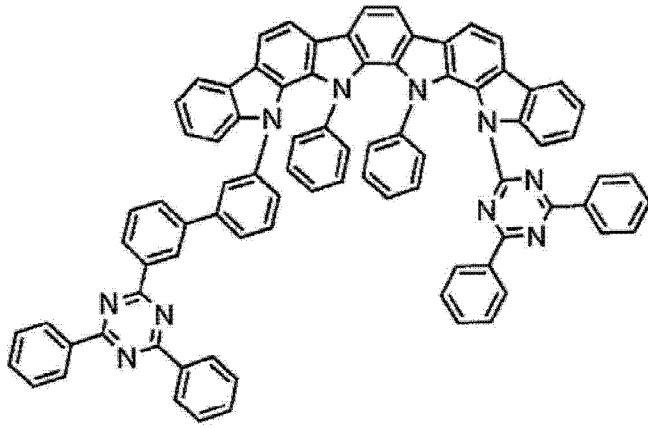


(862)

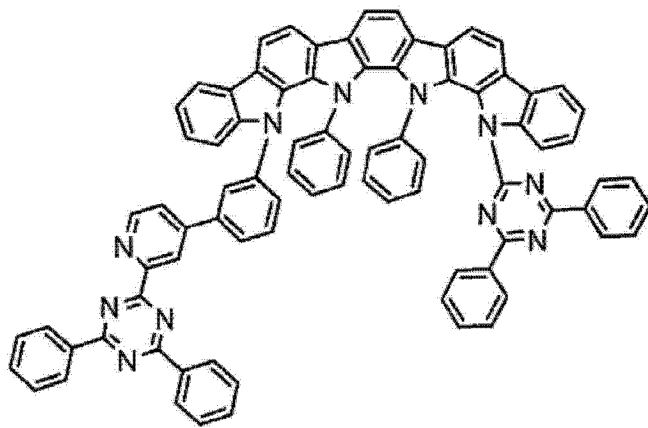


(863)

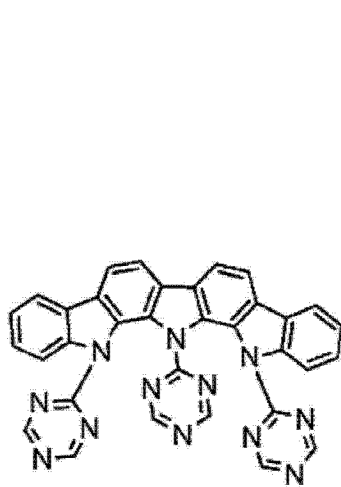
[0150]



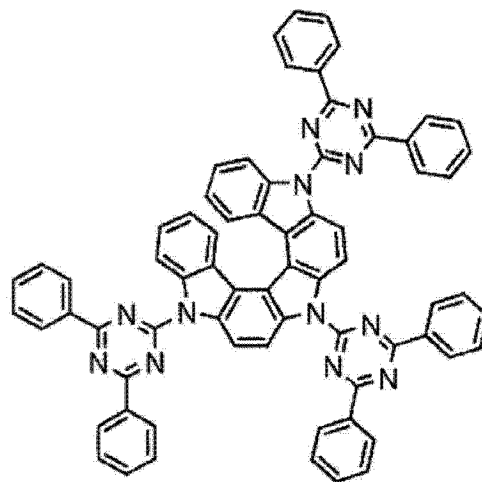
(864)



(865)

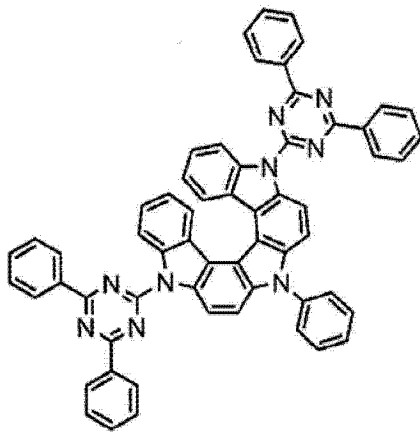


(866)

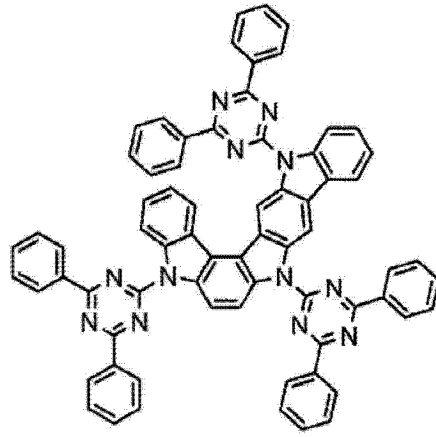


(867)

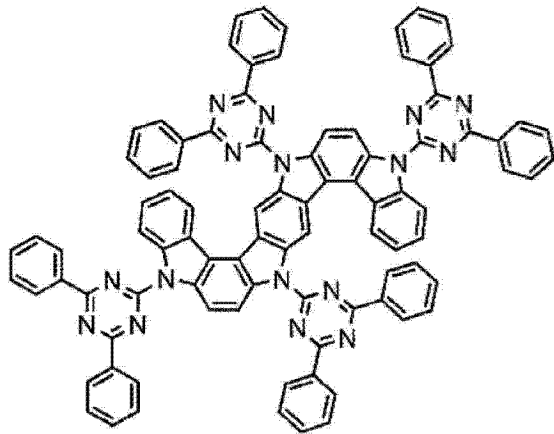
[0151]



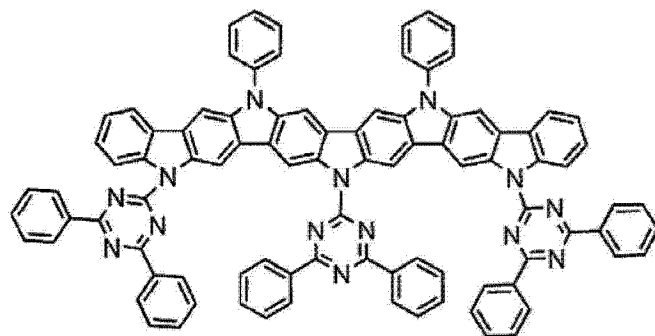
(868)



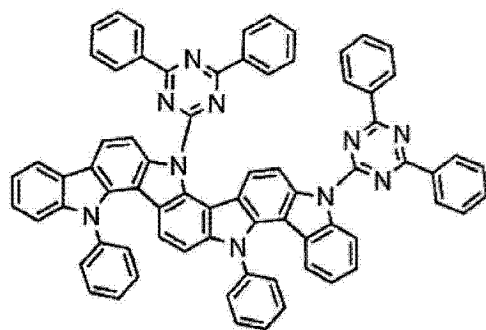
(869)



(870)

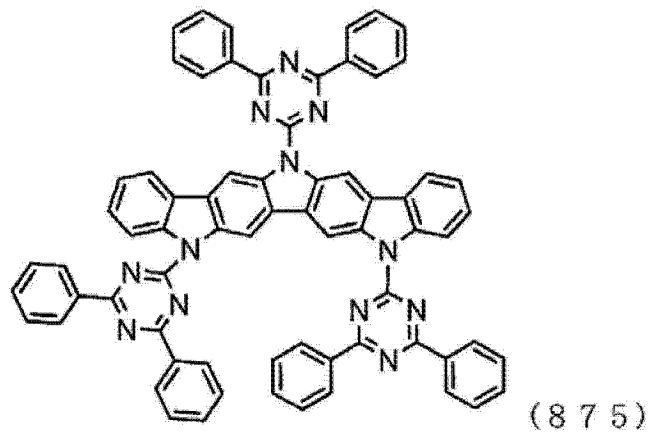
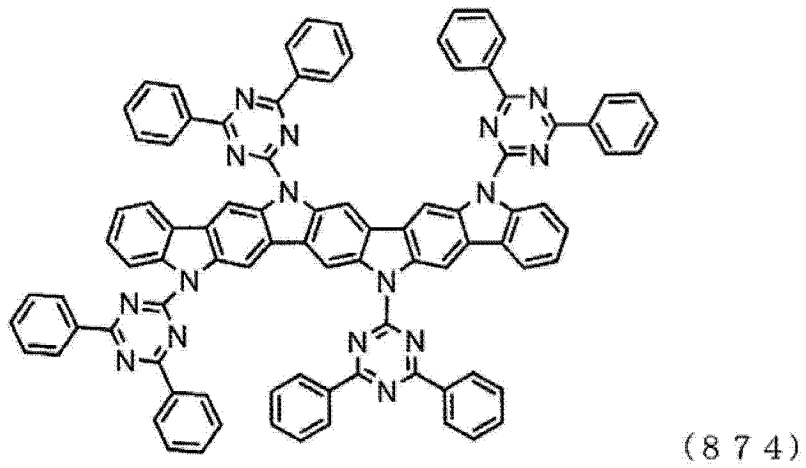
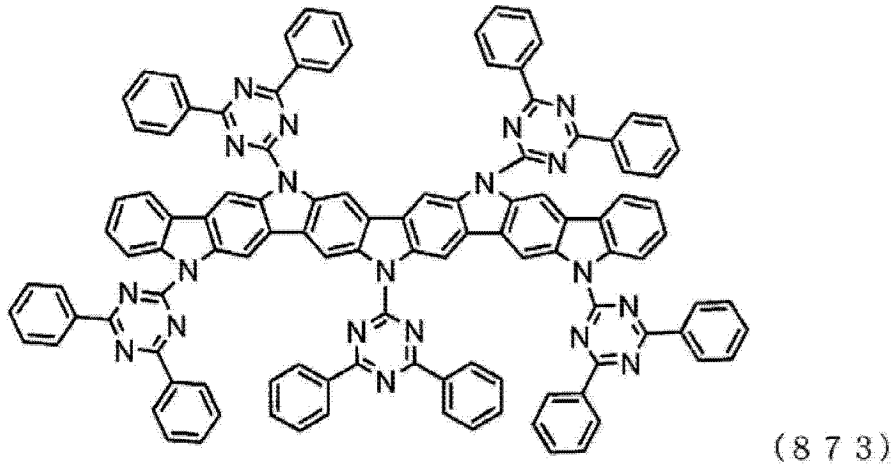


(871)

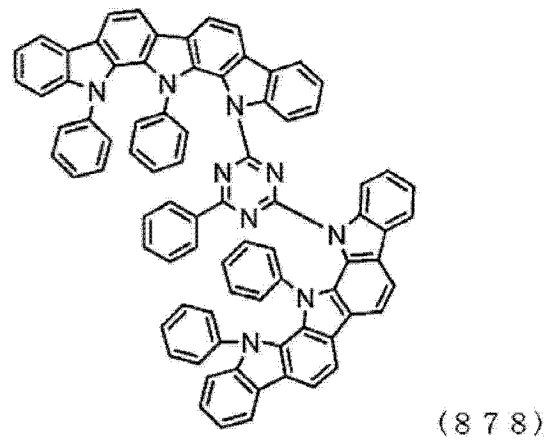
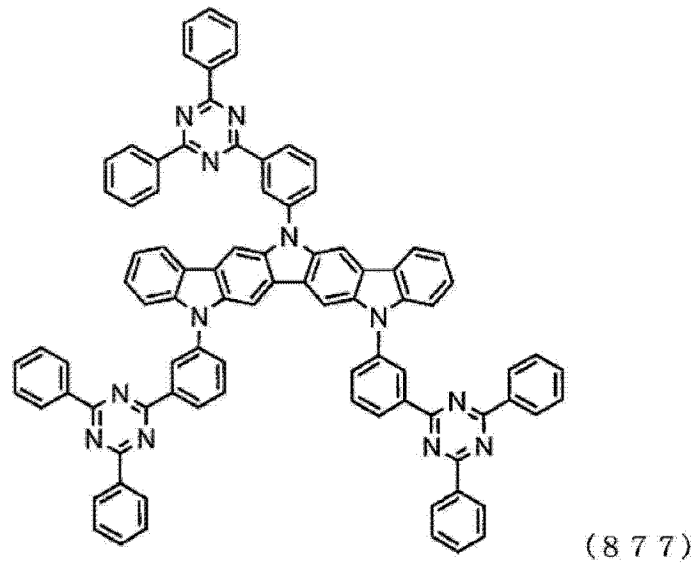
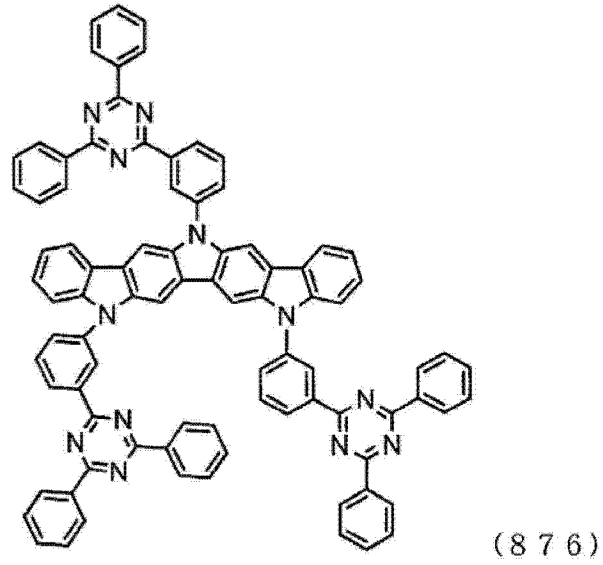


(872)

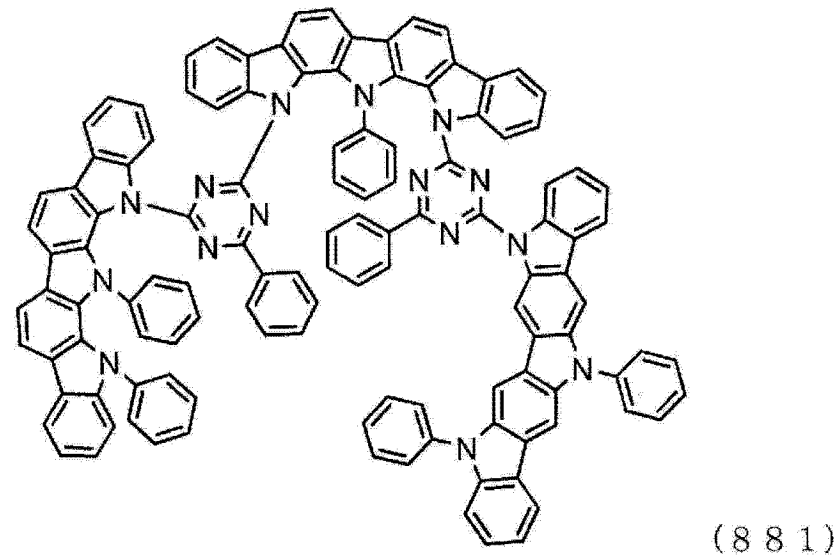
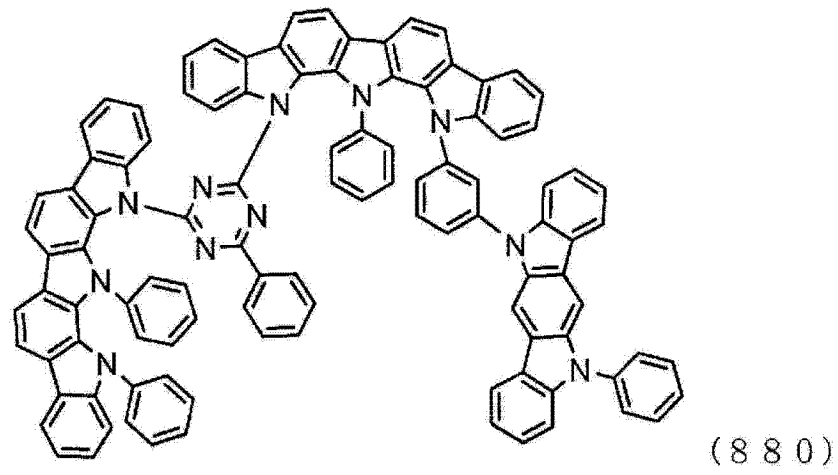
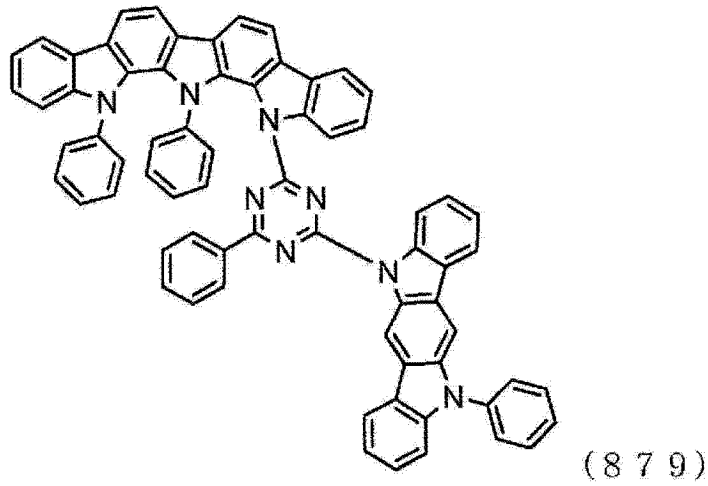
[0152]



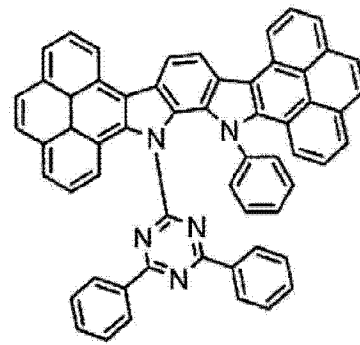
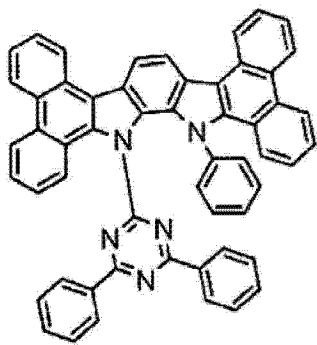
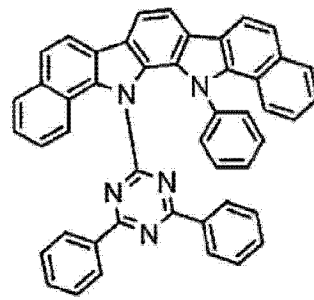
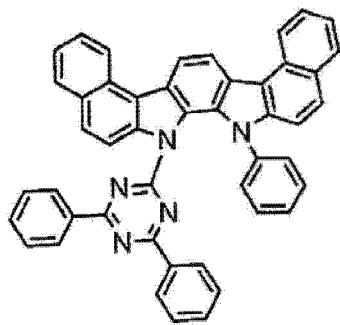
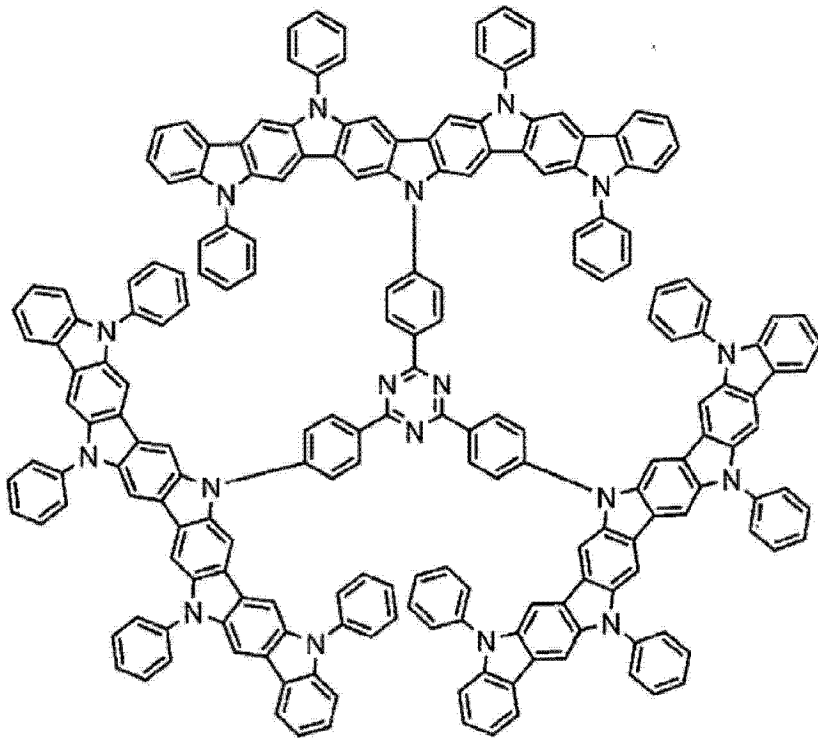
[0153]



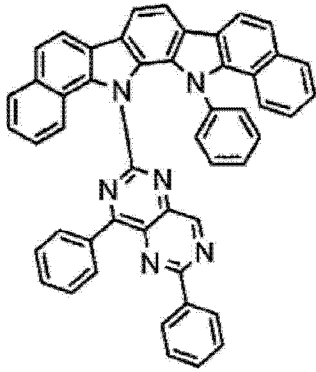
[0154]



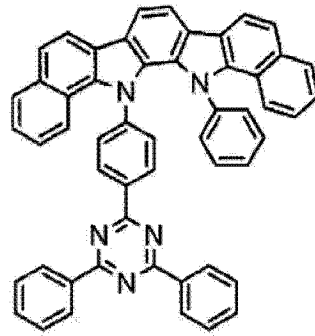
[0155]



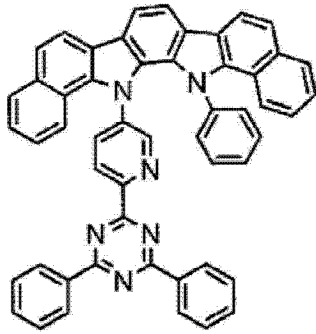
[0156]



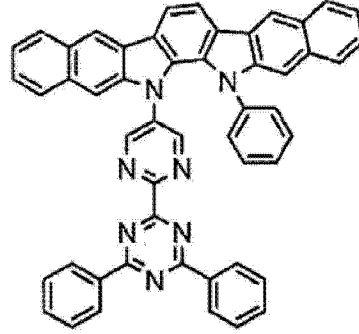
(887)



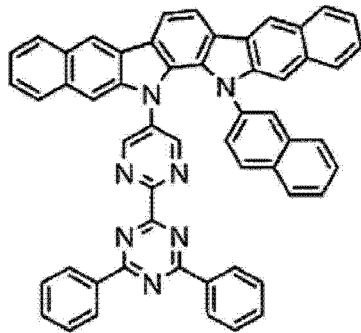
(888)



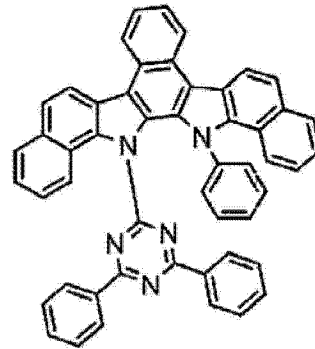
(889)



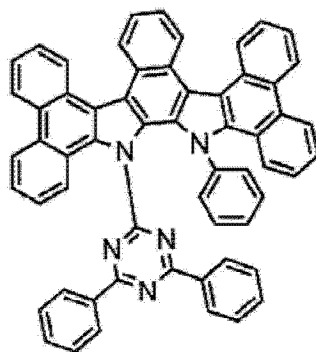
(890)



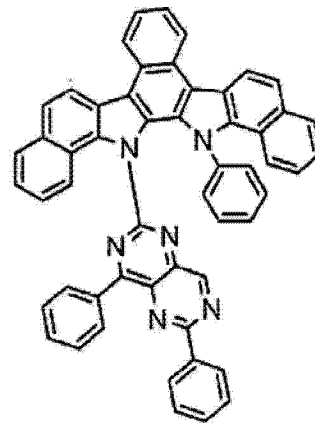
(891)



(892)

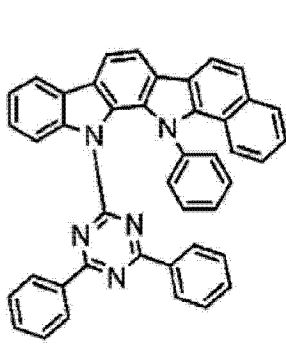


(893)

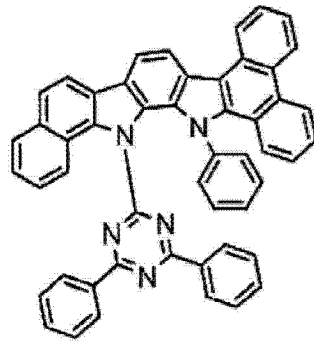


(894)

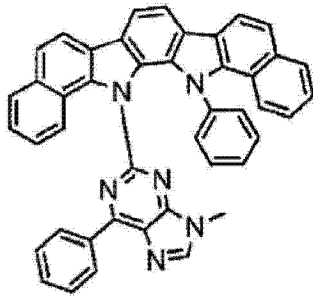
[0157]



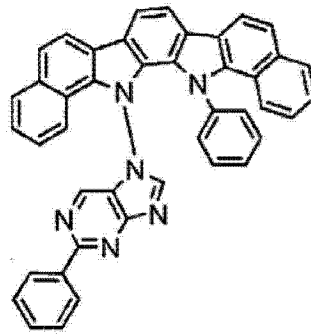
(895)



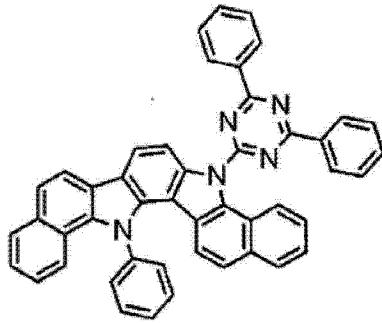
(896)



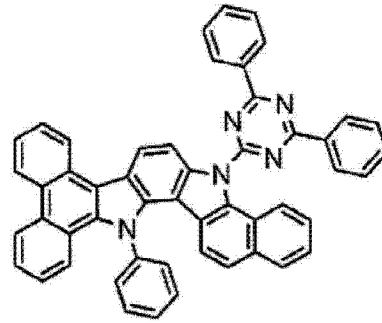
(897)



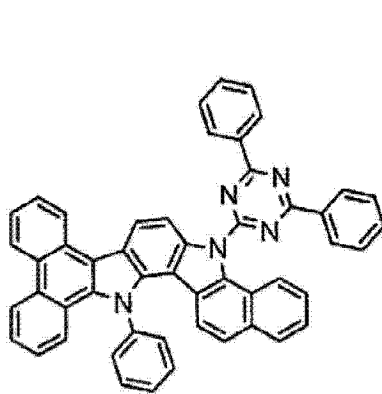
(898)



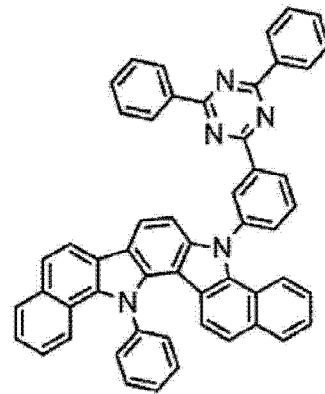
(899)



(900)

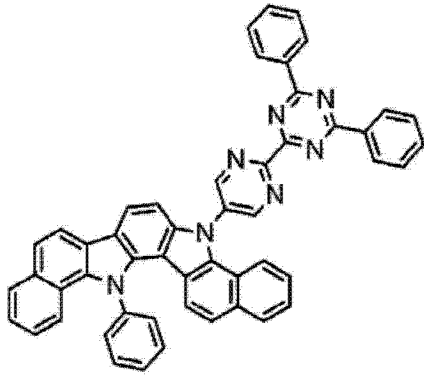


(901)

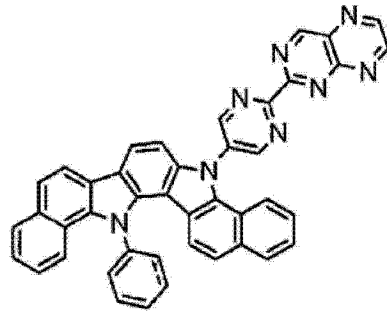


(902)

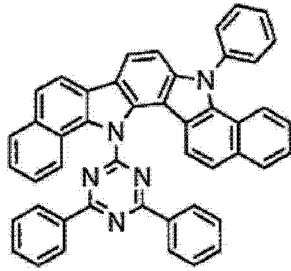
[0158]



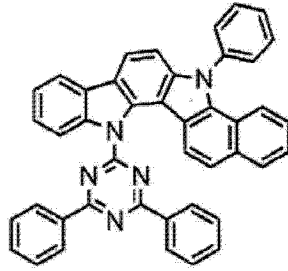
(903)



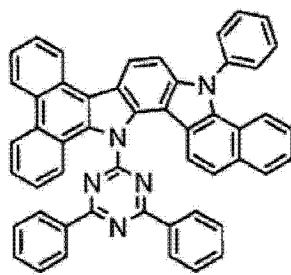
(904)



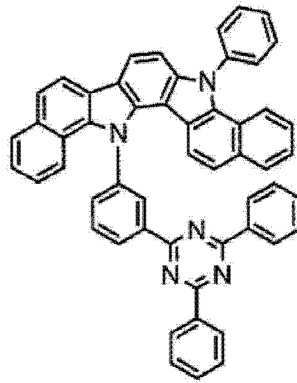
(905)



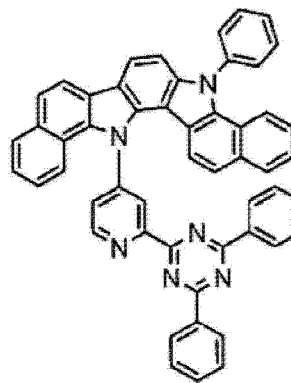
(906)



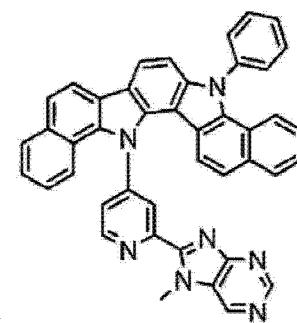
(907)



(908)

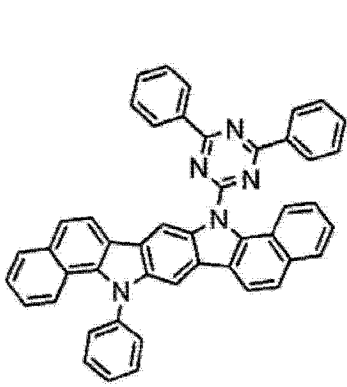


(909)

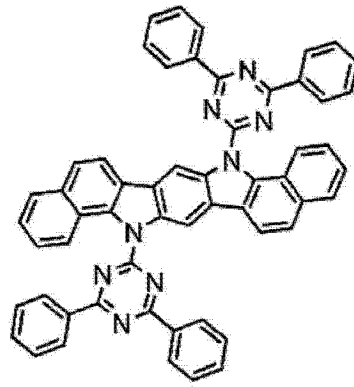


(910)

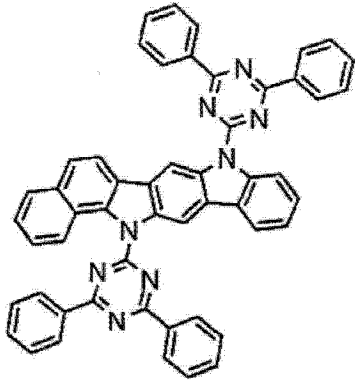
[0159]



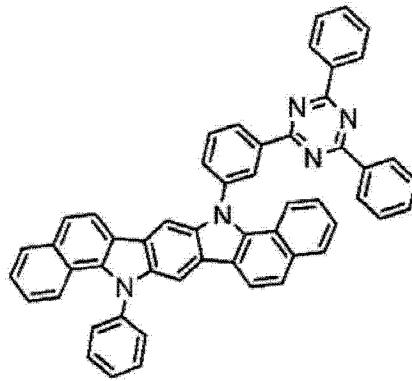
(911)



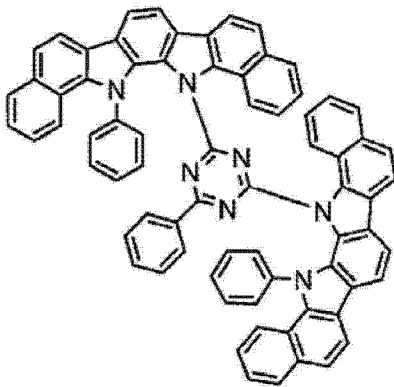
(912)



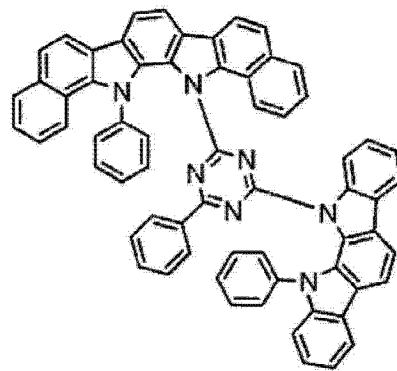
(913)



(914)

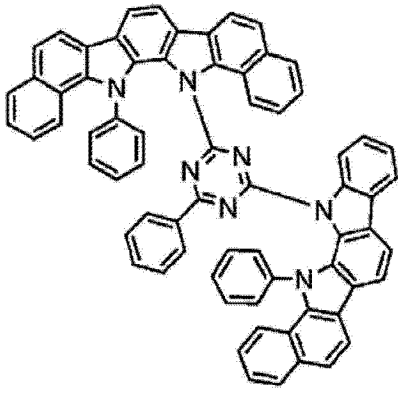


(915)

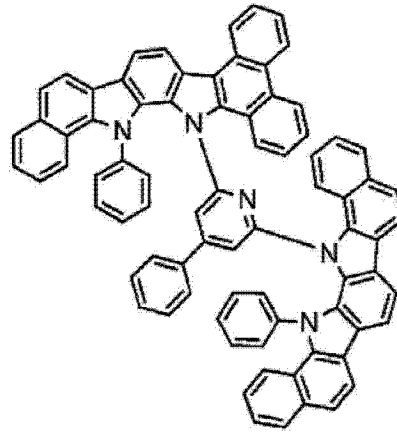


(916)

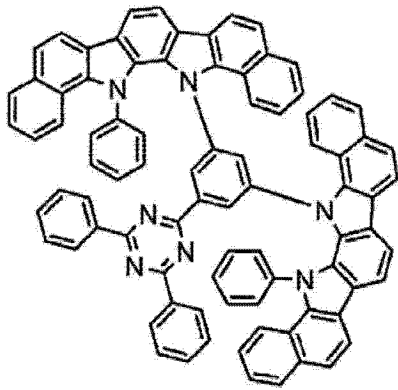
[0160]



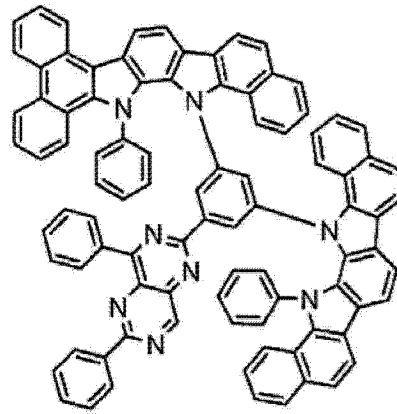
(917)



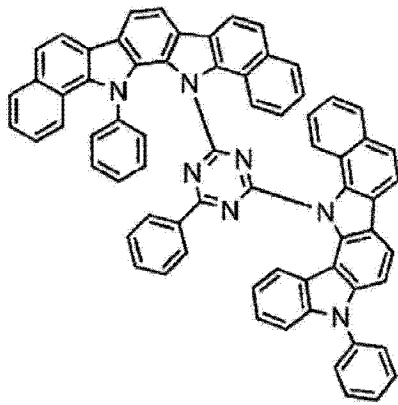
(918)



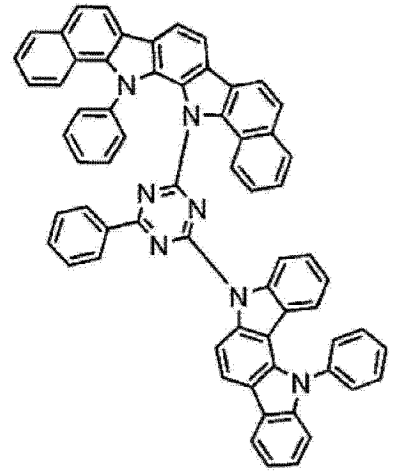
(919)



(920)

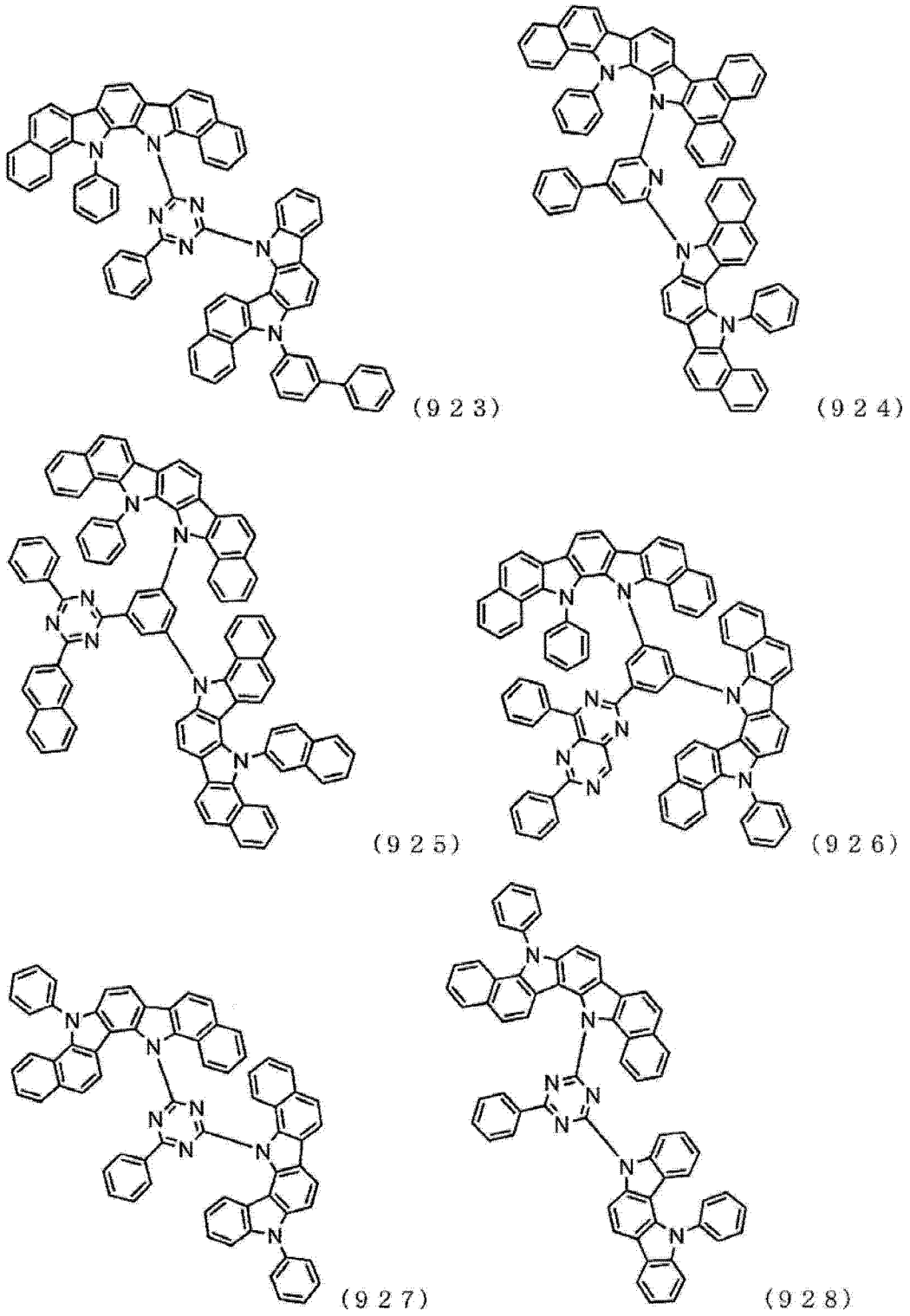


(921)

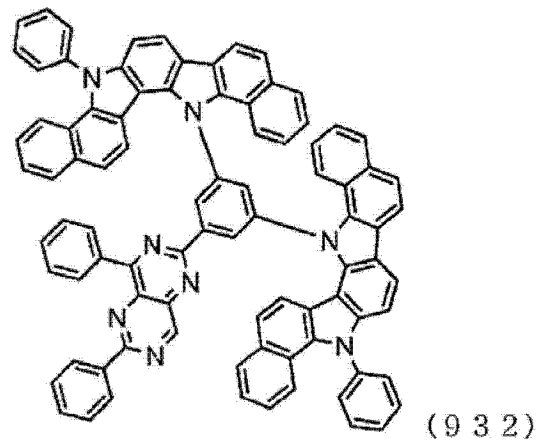
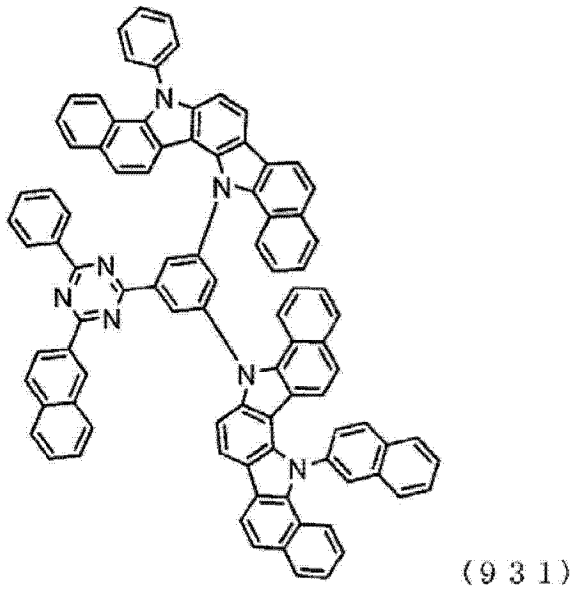
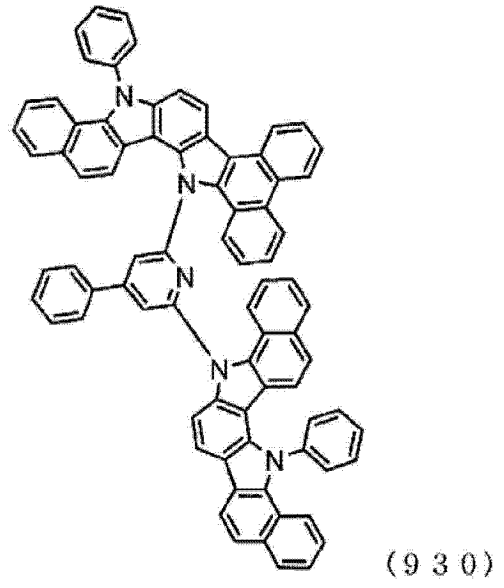
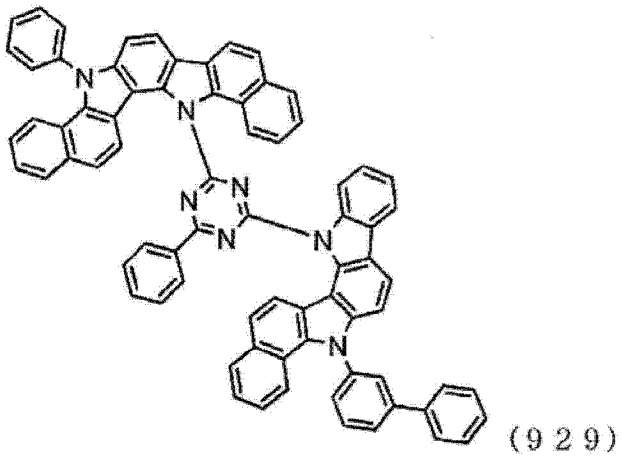


(922)

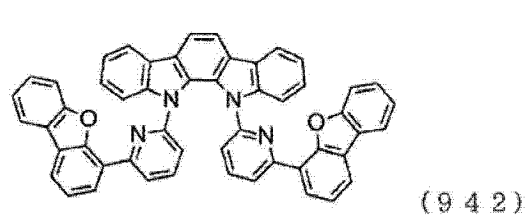
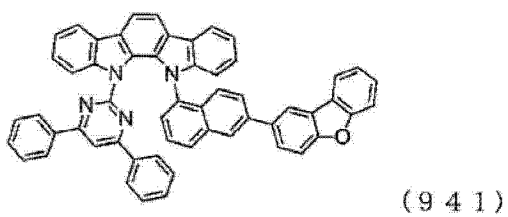
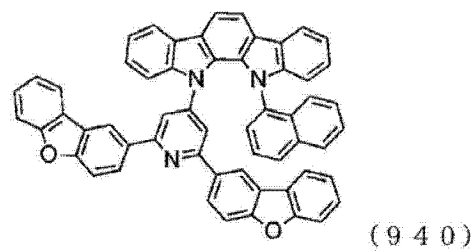
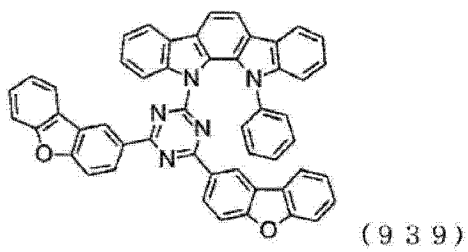
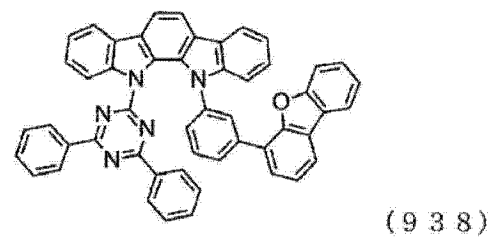
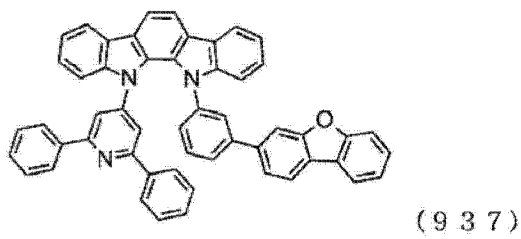
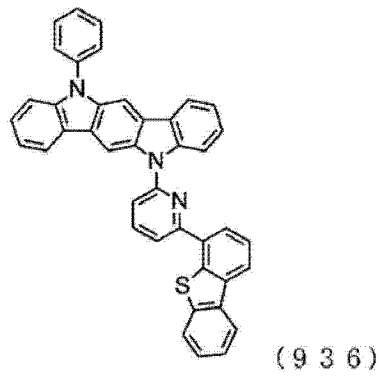
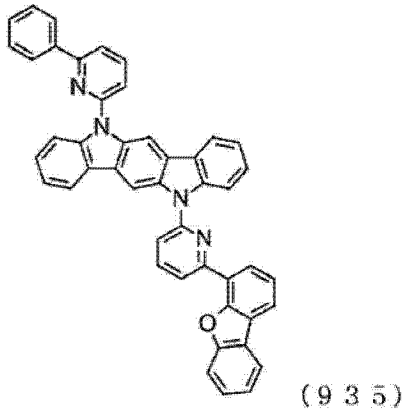
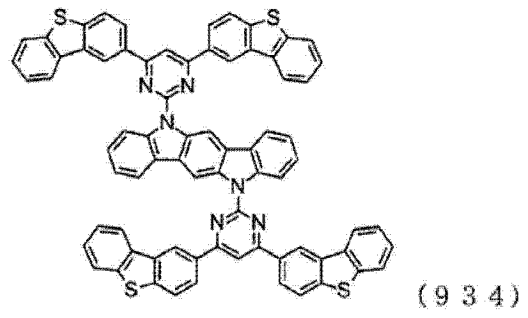
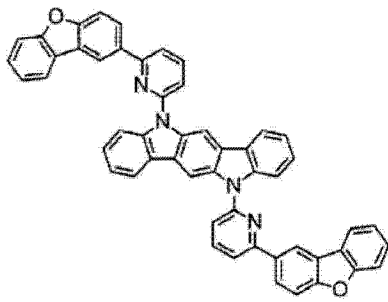
[0161]



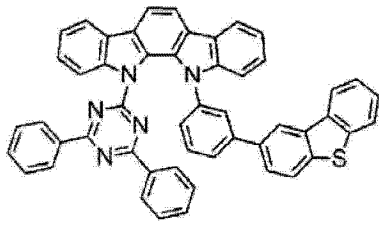
[0162]



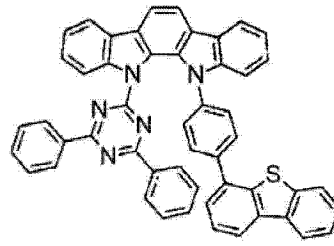
[0163]



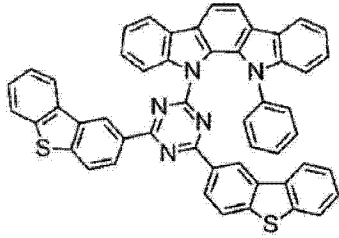
[0164]



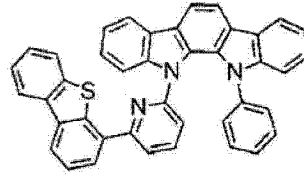
(943)



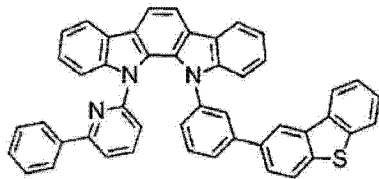
(944)



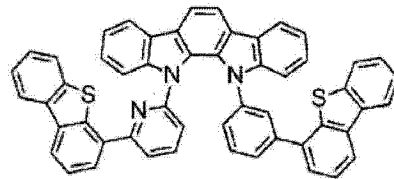
(945)



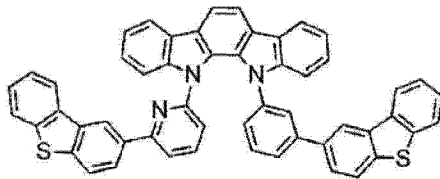
(946)



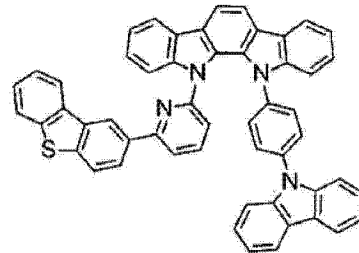
(947)



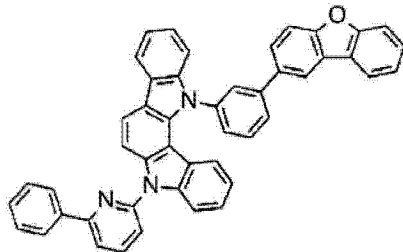
(948)



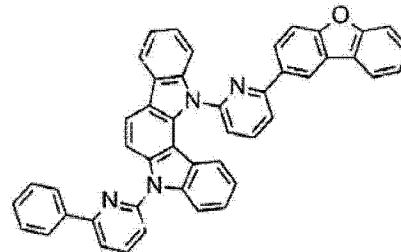
(949)



(950)

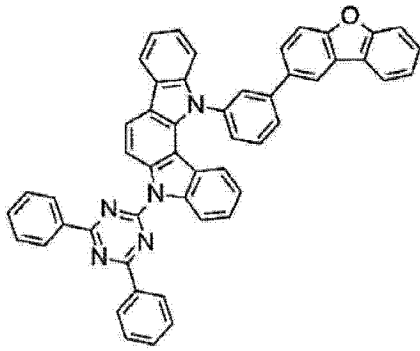


(951)

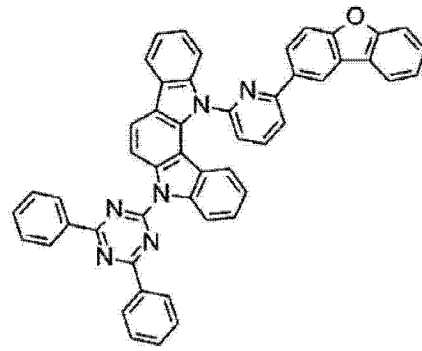


(952)

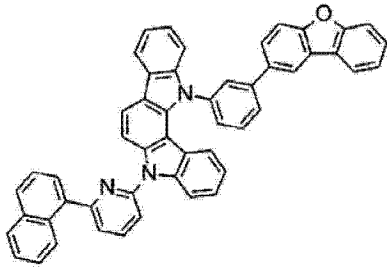
[0165]



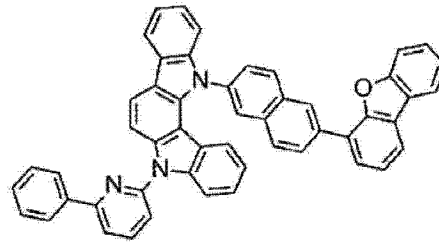
(953)



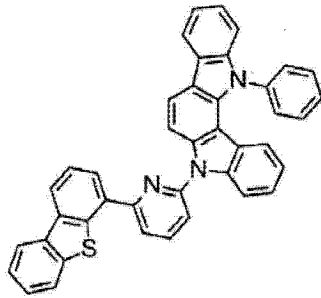
(954)



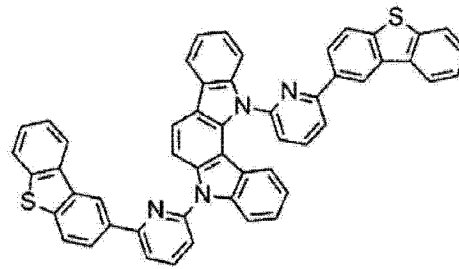
(955)



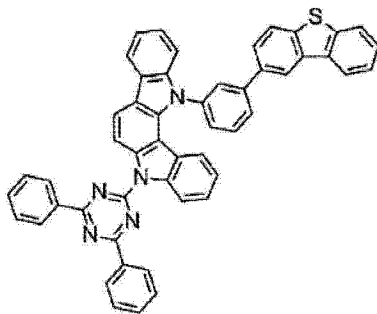
(956)



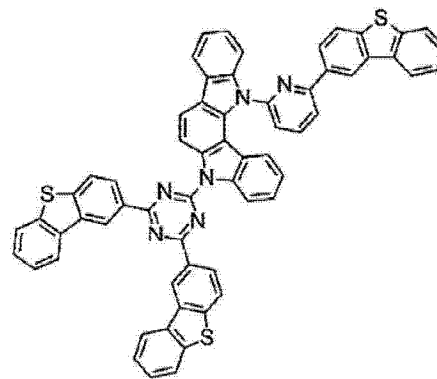
(957)



(958)

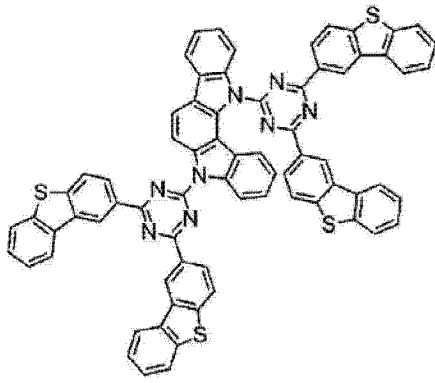


(959)

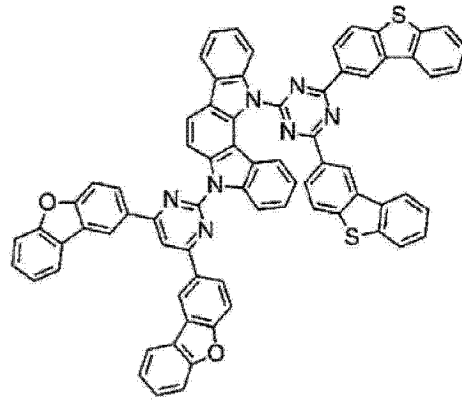


(960)

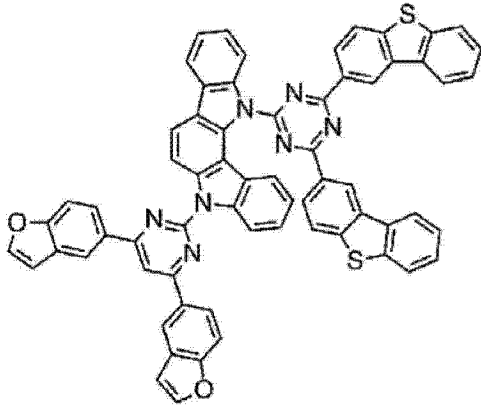
[0166]



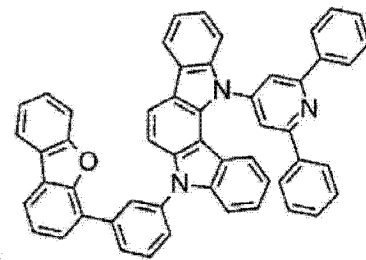
(961)



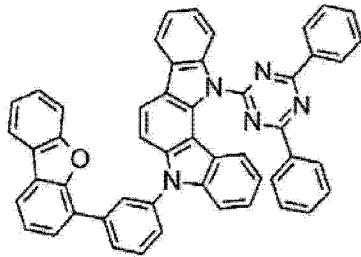
(962)



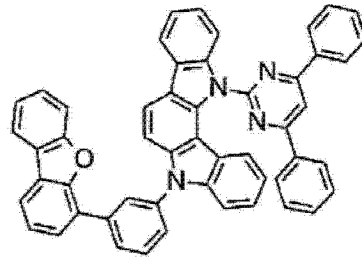
(963)



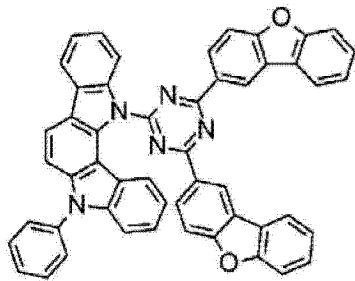
(964)



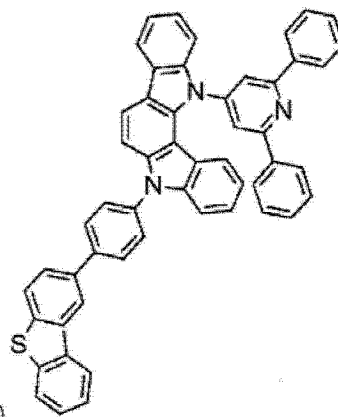
(965)



(966)

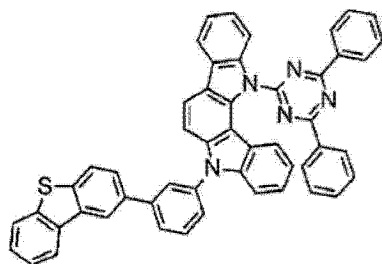


(967)

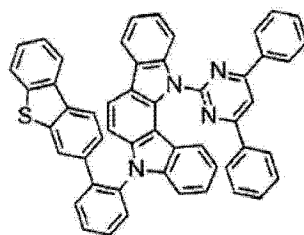


(968)

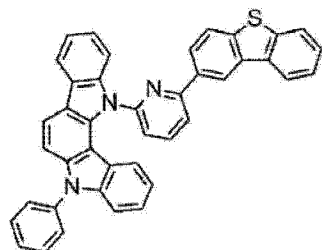
[0167]



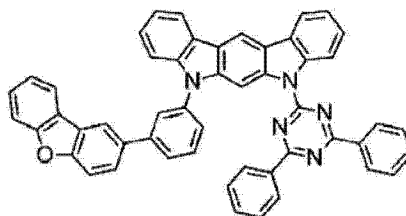
(969)



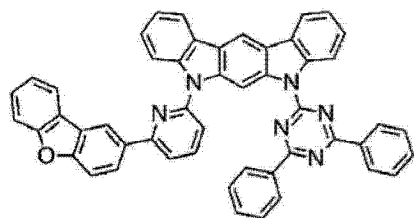
(970)



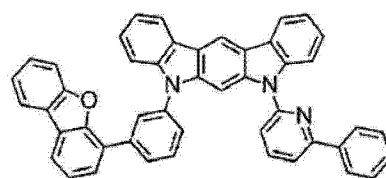
(971)



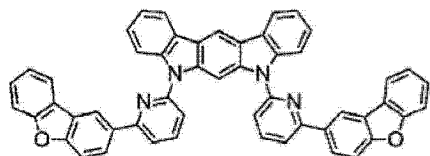
(972)



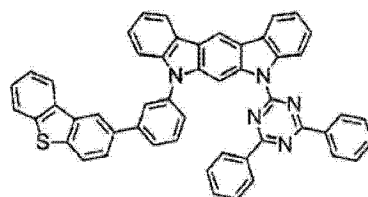
(973)



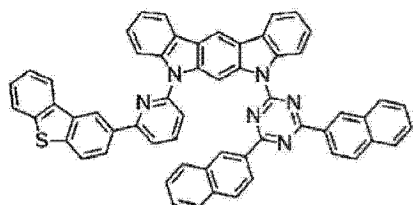
(974)



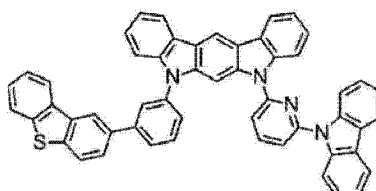
(975)



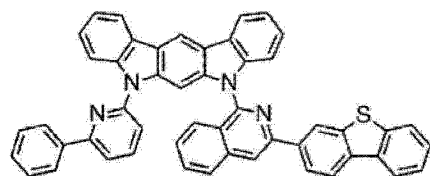
(976)



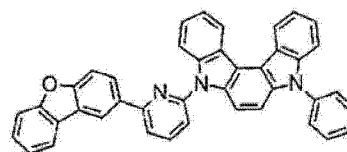
(977)



(978)

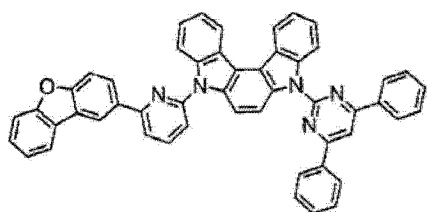


(979)

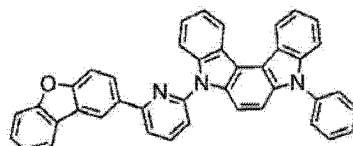


(980)

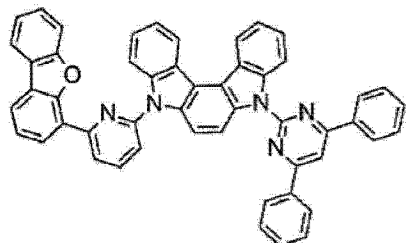
[0168]



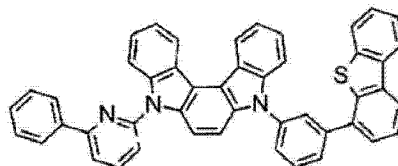
(981)



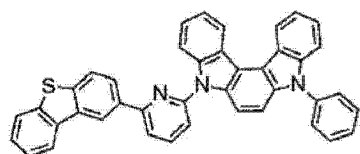
(982)



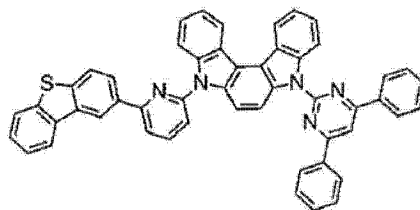
(983)



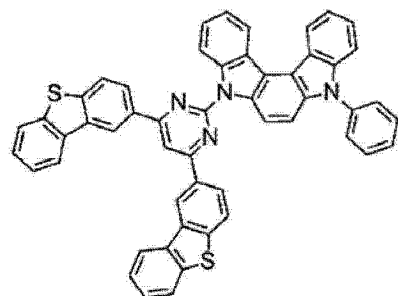
(984)



(985)



(986)



(987)

[0169] 在本发明的有机发光材料,为放出荧光及延迟荧光的有机发光材料,该有机发光材料的激发单重态能量和激发三重态能量之差 (ΔE) 为 0.2eV 以下的情况下,可以由通式 (1) 表示的化合物以外的化合物,但优选为由通式 (1) 表示的化合物。该 ΔE 优选为 0.15eV 以下。另外,在本发明的放出荧光及延迟荧光的有机发光材料为由通式 (1) 表示的化合物的情况下, ΔE 没有限制,优选满足上述情况。

[0170] 本发明的有机发光材料,作为有机发光元件用材料来使用。通过在有机发光元件的发光层中含有该有机发光材料,提供有机 PL 元件、有机 EL 元件等的优异的有机发光元件。也可以单独在发光层中使用该有机发光材料,以根据需要将在有机发光材料中生成的单重态激子及三重态激子约束在有机发光材料中为目的,优选在发光层中使用本发明的有机发光材料、和作为主体材料的激发单重态能量和激发三重态能量中的至少任一方具有比该有机发光材料高的值的有机化合物。该有机化合物的激发单重态能量 (S1h) 及激发三重态能量 (T1h) 中的至少任一方,优选比本发明的有机发光材料的激发单重态能量 (S1g) 及激发三重态能量 (T1g) 高 0.1eV 以上,特别优选高 0.2eV 以上。即,可满足 (S1h)-(S1g) > 0.1eV 及 (T1h)-(T1g) > 0.1eV 中的一者或两者,更优选满足 (S1h)-(S1g) > 0.2eV 及 (T1h)-(T1g) > 0.2eV 中的一者或两者。

[0171] 接着,对本发明的有机发光元件进行说明。作为有机发光元件,有有机 PL 元件和有机 EL 元件。对于有机 EL 元件的结构一边参照附图一边进行说明,但本发明的有机 EL 元

件的结构并不限于任何图示的结构。

[0172] 图 1 是示意性表示用于本发明的一般的有机 EL 元件的结构例的剖面图, 分别为 1 表示基板、2 表示阳极、3 表示空穴注入层、4 表示空穴传输层、5 表示发光层、6 表示电子传输层、7 表示阴极。在本发明的有机 EL 元件中, 具有阳极、空穴传输层、发光层及阴极作为必须的层。

[0173] 另外, 作为有机 PL 元件的结构例, 在图 1 中, 作为最简单的例子, 可以举出由基板 1 和发光层 5 构成的结构。有机 EL 元件中的各层的说明, 可作为有机 PL 元件中的各层来进行替换。但是, 由于有机 PL 元件不具有电极, 因此必须的层不同。

[0174] 另外, 本发明的有机 EL 元件, 除必须的层以外, 也可以具有电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、激子元件层。进而, 空穴传输层可以为具有空穴注入功能的空穴注入传输层, 电子传输层可以为具有电子注入功能的电子注入传输层。

[0175] 需要说明的是, 本发明的有机 EL 元件也可以为与图 1 相反的结构, 即, 可在基板 1 上以阴极 7、电子传输层 6、发光层 5、空穴传输层 4、阳极 2 的顺序进行层叠, 此时, 也可以根据需要追加或省略层。

[0176] 以下, 对有机 EL 元件的各部材及各层进行说明。

[0177] - 基板 -

[0178] 本发明的有机 EL 元件, 优选被支承于基板上。对于该基板, 没有特别的限定, 为以往以来在有机 EL 元件中常用的基板即可, 例如可以使用由玻璃、透明塑料、石英等构成的基板。

[0179] - 阳极 -

[0180] 作为有机 EL 元件中的阳极, 优选使用以功函数大的 (4eV 以上) 金属、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阳极。作为这样的电极物质的具体例, 可以举出 Au 等的金属、CuI、氧化铟锡 (ITO)、SnO₂、ZnO 等的导电性透明材料。另外, 可用 IDIXO (In₂O₃-ZnO) 等的非晶质制作透明导电膜的材料也可以使用。对阳极而言, 可以将这些电极物质通过蒸镀、溅射等方法而形成薄膜、用光刻法而形成期望的形状的图案, 或者, 在不大需要图案精度的情况下 (100 μm 以上左右), 也可以在上述电极物质的蒸镀、溅射时经由期望的形状的掩模而形成图案。或者, 在如有机导电性化合物那样使用可涂布物质的情况下, 还可以使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。由该阳极取出发光的情况下, 希望使透过率大于 10%, 另外, 作为阳极的薄层电阻优选为数百 Ω/□ 以下。进而膜厚也取决于材料, 但通常在 10 ~ 1000nm、优选在 10 ~ 200nm 的范围内选择。

[0181] - 阴极 -

[0182] 另一方面, 作为阴极, 可以使用以功函数小的 (4eV 以下) 金属 (称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这样的电极物质的具体例, 可以举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝 (Al₂O₃) 混合物、铟、锂/铝混合物、稀土类金属等。其中, 从电子注入性及对氧化等的耐久性的观点考虑, 优选电子注入性金属和功函数的值比其大的稳定的金属即第二金属的混合物, 例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝 (Al₂O₃) 混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可以通过将这些电极物质利用蒸镀或溅射等方法形成薄膜来进行制作。另外, 作为阴极的薄层电阻优选为数百 Ω/□ 以下, 膜厚通常在

10nm ~ 5 μm, 优选在 50 ~ 200nm 的范围选择。需要说明的是, 为了使发出的光透过, 有机 EL 元件的阳极或阴极的任一者如果为透明或半透明, 则发光亮度提高, 较为适宜。

[0183] 另外, 通过将在阳极的说明中举出的导电性透明材料用于阴极, 可以制作透明或半透明的阴极, 可以通过应用其来制作阳极和阴极两者具有透射性的元件。

[0184] - 发光层 -

[0185] 发光层为通过分别由阳极及阴极注入的空穴及电子进行复合而生成激子后进行发光的层, 可以在发光层中单独使用有机发光材料, 但优选含有有机发光材料和主体材料。作为有机发光材料, 可以使用选自本发明的有机发光材料中的 1 种或 2 种以上。为了使本发明的有机 EL 元件及有机 PL 元件表现出高发光效率, 重要的是有机发光材料中生成的单重态激子及三重态激子约束在有机发光材料中。因此, 在发光层中除有机发光材料以外优选使用主体材料。作为主体材料, 可以使用激发单重态能量、激发三重态能量中的至少任一方具有比本发明的有机发光材料高的值的有机化合物。其结果, 可以将本发明的有机发光材料中生成的单重态激子及三重态激子约束在本发明的有机发光材料的分子中, 可以充分发挥其发光效率。在本发明的有机发光元件或有机 EL 元件中, 发光由在发光层中所含的本发明的有机发光材料产生。该发光含有荧光发光及延迟荧光发光两者。但是, 发光的一部分或者部分地有来自主体材料的发光也是可以的。

[0186] 在使用主体材料的情况下, 本发明的有机发光材料在发光层中含有的量可在 1 ~ 50 重量% 的范围、优选在 1 ~ 20 重量% 的范围。

[0187] 作为发光层中的主体材料, 优选为具有空穴传输能和电子传输能、且防止发光的长波长化、并且具有玻璃化转变温度的有机化合物。

[0188] - 注入层 -

[0189] 所谓注入层, 是为了驱动电压降低、发光亮度提高而设置在电极和有机层间的层, 有空穴注入层和电子注入层, 可以存在于阳极和发光层或空穴传输层之间、及阴极和发光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要设置。

[0190] - 阻挡层 -

[0191] 阻挡层为可以阻止在发光层中存在的电荷 (电子或者空穴) 及 / 或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可以配置在发光层及空穴传输层之间, 阻挡电子朝向空穴传输层而通过发光层。同样, 空穴阻挡层可以配置在发光层及电子传输层之间, 阻挡空穴朝向电子传输层而通过发光层。阻挡层还可以用于阻挡激子向发光层外侧扩散。即, 电子阻挡层、空穴阻挡层也可以分别兼备作为激子阻挡层的功能。在本说明书中所谓的电子阻挡层或激子阻挡层, 可以以包括在一个层中具有电子阻挡层及激子阻挡层功能的层的意义来使用。

[0192] - 空穴阻挡层 -

[0193] 所谓空穴阻挡层, 广义上具有电子传输层的功能。空穴阻挡层具有在传输电子的同时阻挡空穴到达电子传输层的作用, 由此可以使发光层中的电子与空穴的复合概率提高。作为空穴阻挡层的材料, 可以根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0194] - 电子阻挡层 -

[0195] 作为电子阻挡层, 广义上具有传输空穴的功能。电子阻挡层具有在传输空穴的同时阻挡电子到达空穴传输层的作用, 由此可以使发光层中的电子和空穴的复合概率提高。

[0196] - 激子阻挡层 -

[0197] 所谓激子阻挡层,为用于阻挡因在发光层内空穴和电子进行复合而产生的激子在电荷传输层中扩散的层,通过本层的插入可有效地将激子约束在发光层内,可以使元件的发光效率提高。激子阻挡层可以邻接于发光层而插入阳极侧、阴极侧的任意一侧,也可以同时插入两者。即在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可以在空穴传输层和发光层之间邻接于发光层而插入该层,在阴极侧插入的情况下,可以在发光层和阴极之间邻接于发光层而插入该层。另外,在阳极和邻接发光层的阳极侧的激子阻挡层之间可以具有空穴注入层、电子阻挡层等,在阴极和邻接发光层的阴极侧的激子阻挡层之间可以具有电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。在配置阻挡层的情况下,优选用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少任一方比发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量还高。

[0198] - 空穴传输层 -

[0199] 所谓空穴传输层,包含具有传输空穴的功能的空穴传输材料,空穴传输层可以设置单层或多层。

[0200] 作为空穴传输材料,为具有空穴的注入或传输、电子的阻隔性的任一种的材料,也可以为有机物、无机物的任意。作为可以使用的公知的空穴传输材料,例如可以举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、多(聚)芳基烷烃衍生物、吡啶啉衍生物及吡啶啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基葱衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、还有导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等,但优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0201] - 电子传输层 -

[0202] 所谓电子传输层,包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可以设置单层或多层。

[0203] 作为电子传输材料(也存在兼备空穴阻止材料的情况),只要具有将由阴极注入的电子传达到发光层的功能即可。作为可以使用的电子传输层,例如可以举出硝基取代茚衍生物、二苯基苯醌衍生物、硫代吡喃二氧化物衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、葱醌二甲烷及葱酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹啉啉环的喹啉啉衍生物也可以用作电子传输材料。进而,也可以使用将这些材料导入高分子链、或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0204] 通过上述方法制作的有机 EL 元件,通过在得到的元件的阳极和阴极之间施加电场而进行发光。此时,若为利用激发单重态能量的发光,则对应于其能量水平的波长的光以荧光发光及延迟荧光发光的形式被确认。另外,若为利用激发三重态能量的发光,则对应于其能量水平的波长以磷光的形式被确认。对于荧光,在产生通常的荧光发光的情况下,其发光寿命为 $2\mu\text{S}$ 以下,在产生延迟荧光发光的情况下,观察到其发光寿命比 $2\mu\text{S}$ 长,可以进行区分。

[0205] 另一方面,对于磷光,在如本发明的化合物那样的通常的有机化合物中,激发三重态能量不稳定而转化成热等,寿命短而立即失活,因此在室温下几乎完全无法观测。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,可以通过观测在极低温度的条件下的发光来测定。

[0206] 本发明的有机 EL 元件,可以应用单一元件、由阵列状地配置而成的结构构成的元件、阳极和阴极 X-Y 矩阵状地配置而成的结构中的任意。根据本发明,在发光层中含有本发明的具有特定骨架的有机发光材料,由此可以得到与以往的使用由单重态状态的发光的元件相比发光效率得到大大改善的元件,在全色或多色的面板的应用中,可以发挥优异的性能。另外,在背光、照明等中也可利用。

[0207] 实施例

[0208] 以下,对于本发明通过实施例更详细地进行说明,但本发明当然并不限于这些实施例,只要不超出本发明的主旨,就可以以各种方式实施。需要说明的是,化合物编号对应于上述化学式所带的编号。另外,在实施例编号后面带 (R) 的实施例是指参考例或比较例。

[0209] 合成例 1

[0210] 化合物 (11) 的合成

[0211] 在脱气氮置换了的 2000ml 三颈烧瓶中装入 1, 2- 环己烷二酮 33. 3g (297. 0mmol)、苯肼盐酸盐 86. 0g (594. 7mmol), 加入乙醇 1000ml 而搅拌。然后,在同一烧瓶内经 5 分钟滴加浓硫酸 3. 0g (30. 6mmol) 后,加热至 65℃, 搅拌 4 小时。冷却至室温后,滤取产生的紫褐色结晶,用乙醇 500ml 对滤取的结晶进行两次冲洗清洗。对其进行减压干燥而得到紫褐色粉末 80. 0g (280. 5mmol、收率 96. 3%)。

[0212] 接着,在 1000ml 三颈烧瓶中装入上述紫褐色粉末 72. 0g (261. 5mmol), 在其中加入乙酸 720g、三氟乙酸 72. 0g 而搅拌。然后加热至 100℃, 搅拌 15 小时。冷却至室温后,滤取产生的黄色结晶,然后用乙酸 200ml 对滤取的结晶进行冲洗清洗,然后用己烷 200ml 进行冲洗清洗。对其进行减压干燥而得到白色粉末 28. 0g (109. 4mmol、收率 41. 8%)。

[0213] 接着,在脱气氮置换了的 2000ml 三颈烧瓶中装入上述得到的白色粉末 26. 0g (101. 4mmol)、碘代苯 122. 7g (601. 4mmol)、碘化铜 54. 7g (287. 2mmol), 碳酸钾 66. 7g (482. 6mmol), 在其中加入喹啉 800ml 而搅拌。然后加热至 190℃, 搅拌 72 小时。一旦冷却至室温后,加入水 500ml、二氯甲烷 500ml, 进行搅拌,然后滤取产生的黄色结晶。将滤液移至 2000ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 500ml 水对有机层清洗三次,然后用硫酸镁对得到的有机层进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。然后,用柱层析法进行精制而得到白色固体 12. 7g (38. 3mmol、收率 37. 8%)。

[0214] 接着,在脱气氮置换了的 500ml 三颈烧瓶中装入 55% 氢化钠 2. 16g (49. 5mmol), 加入脱水 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 70ml, 在氮气流中进行搅拌。在同一烧瓶中经 15 分钟滴加上述得到的白色粉末 12. 7g (38. 3mmol) 的脱水 DMF70ml 溶液。滴加结束后,继续搅拌 1 小时。然后,在同一烧瓶中经 15 分钟滴加三聚氰氯 3. 54g (19. 2mmol) 的脱水 DMF70ml 溶液。滴加结束后,继续搅拌 2 小时,然后,加入水 350g, 滤取析出的结晶。用水 300g 对滤取的结晶进行两次冲洗,然后,用甲醇 300g 进行再浆料化 (reslurry)。对其进行减压干燥后,用柱层析法进行精制而得到白色粉末 11. 3g (14. 5mmol、收率 75. 5%)。

[0215] 接着,在 1000ml 三颈烧瓶中装入上述得到的白色粉末 10. 0g (12. 9mmol)、4- 联苯硼酸 3. 25g (16. 4mmol)、四 (三联苯基膦) 钯 (0) 1. 5g (1. 3mmol), 加入乙醇 50ml、甲苯 100ml 而搅拌。然后,将碳酸钠 6. 5g (47. 0mmol) 溶解在水 50ml 中,加入在同一烧瓶内,加热至 85℃, 搅拌 5 小时。一旦冷却至室温后,加入水 100ml、甲苯 100ml, 进行搅拌,然后过滤分离

不溶物。将滤液移至 1000ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 100ml 水对有机层进行三次清洗,然后,用硫酸镁对得到的有机层进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。然后,用柱层析法进行精制而得到黄色固体的化合物 (11) 6.9g (7.7mmol、收率 59.7%)。

[0216] 化合物 (11) 的 EI-MS(M+1) 为 894、未检测到熔点。

[0217] 实施例 1

[0218] 在玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 的条件下由蒸镀源蒸镀化合物 (11),以 0.2nm/秒形成 100nm 厚的薄膜。在温度 5K 下对利用 N2 激光器对作成的薄膜照射 337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行评价,结果确认为 466nm 的荧光发光及 486nm 的磷光发光。由该波长可知化合物 (11) 的激发单重态能量为 2.66eV,激发三重态能量为 2.55eV。另外,激发单重态能量和激发三重态能量之差 (ΔE) 为 0.11eV。

[0219] 实施例 2(R)

[0220] 在玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 的条件下由蒸镀源蒸镀 1,3-二吡啶基苯 (mCP),以 0.2nm/秒形成 100nm 厚的薄膜。在 5K 下对利用 N2 激光器对作成的薄膜照射 337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行评价,结果确认为 375nm 的荧光发光及 420nm 的磷光发光。由该波长可知 mCP 的激发单重态能量为 3.30eV、激发三重态能量为 2.95eV。

[0221] 计算出 mCP 相对于化合物 (11) 的激发单重态能量具有 0.64eV 的高激发单重态能量和 0.4eV 的高激发三重态能量。

[0222] 实施例 3

[0223] 在玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 的条件下由不同的蒸镀源蒸镀化合物 (11) 和 mCP,以 0.3nm/秒形成 100nm 厚的化合物 (11) 浓度为 6.0wt% 的薄膜,形成有机 PL 元件。使用浜松ホトニクス(株)制 C9920-02 型绝对量子收率测定装置在 300K 下对利用 N2 激光器照射 337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行特性评价,结果确认为来自化合物 (11) 的 478nm 的发光,此时的外部发光效率为 41%。接着,使用浜松ホトニクス(株)制 C4334 型条纹相机对利用 N2 激光器对该元件照射 337nm 的光时的时间分辨光谱进行评价。将 2μ S 以下的发光寿命的成分判断为荧光,将发光寿命长于 2μ S 的成分判断为延迟荧光。其结果,在元件发光中,荧光成分为 35%、延迟荧光成分为 65%。

[0224] 将与上述同样地使 PL 元件的评价温度为 150K、200K 或 250K 的结果一并示于表 1。

[0225] [表 1]

[0226]

温度	外部发光效率 (%)	荧光成分 (%)	延迟荧光成分 (%)
300K	41	35	65
250K	39	35	65
200K	43	33	67
150K	24	60	40

[0227] 实施例 4

[0228] 在实施例 3 中得到使化合物 (11) 的浓度为 2.0wt%、10.0wt% 或 14.0wt% 的有机 PL

元件。对于该有机 PL 元件与实施例 3 同样地进行在 150K、200K、250K 及 300K 下的评价。将结果示于表 2。

[0229] [表 2]

温度	浓度 wt%	外部发光效率 (%)	荧光成分 (%)	延迟荧光成分 (%)
300K	2	38	39	61
250K	2	28	44	56
200K	2	30	47	53
150K	2	30	64	36
300K	10	40	24	76
250K	10	43	24	76
200K	10	40	31	69
150K	10	32	35	65
300K	14	39	28	72
250K	14	31	29	71
200K	14	26	33	67
150K	14	24	53	47

[0231] 实施例 5

[0232] 在形成有由膜厚 100nm 的 ITO 构成的阳极的玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 下使各薄膜层叠。首先,在 ITO 上形成 0.7nm 厚的三氧化钼。接着,形成 40nm 厚的二苯基萘基二胺 (NPD)。接着,形成 10nm 厚的 mCP。接着,由不同蒸镀源共蒸镀化合物 (11) 和 mCP,形成 20nm 厚度。此时,化合物 (11) 的浓度为 6.0wt%。接着,形成 40nm 厚的 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BPhen)。进而,形成 0.5nm 厚的铯。最后,形成 70nm 厚度的铝 (Al) 作为电极,作成有机 EL 元件。

[0233] 一边在得到的有机 EL 元件上连接外部电源、施加直流电压、一边使用浜松 ホトニクス (株) 制 C9920-02 型绝对量子收率测定装置,进行 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 (11) 的 478nm 的发光。外部发光效率在 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 3.4%。接着,通过浜松 ホトニクス (株) 制 C4334 型条纹相机进行该元件的时间分辨光谱评价。将 $2\mu\text{S}$ 以下的发光寿命的成分判断为荧光、将发光寿命长于 $2\mu\text{S}$ 的成分判断为延迟荧光。其结果,在元件发光中,荧光成分为 60%,延迟荧光成分为 40%。

[0234] 将对于该有机 EL 元件、除设为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度以外、其余与上述同样地在 150K、200K、250K 及 300K 下进行评价的结果一并示于表 3。

[0235] [表 3]

温度	外部发光效率 (%)	荧光成分 (%)	延迟荧光成分 (%)
300K	2.0	60	40
250K	1.9	52	48
200K	1.7	42	58
150K	1.6	45	55

[0237] 实施例 6 (R)

[0238] 将八乙基卟啉-氟化锡配合物 ($\text{SnF}_2(\text{OEP})$) 10mg 溶解在甲醇 / 二氯甲烷 (重量比 = 1/9) 混合溶液中。使该溶液含浸在滤纸中进行干燥, 然后在 5K 下对利用 N2 激光器照射 337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行评价, 结果确认为 570nm 的荧光发光及 706nm 的磷光发光。由该波长可知 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 的激发单重态能量为 2.17eV, 激发三重态能量为 1.76eV, ΔE 为 0.41eV。

[0239] 实施例 7(R)

[0240] 使用 5wt% 聚乙烯基吡啶 (PVCz) 二氯甲烷溶液, 在玻璃基板上用旋涂法形成 100nm 厚的薄膜。在 5K 下对利用 N2 激光器对作成的薄膜照射 337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行评价, 结果确认为 376nm 的荧光发光及 425nm 的磷光发光。由该波长可知 PVCz 的激发单重态能量为 3.30eV, 激发三重态能量为 2.91eV。

[0241] 若对比实施例 6 中的 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 的激发单重态能量和激发三重态能量的测定结果, 则 PVCz 相对于 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 具有 1.13eV 的高激发单重态能量和 1.15eV 的高激发三重态能量。

[0242] 实施例 8(R)

[0243] 在玻璃基板上用旋涂法、使用 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 10mg 和 PVCz 500mg 的二氯甲烷 10ml 溶液, 在玻璃基板上用旋涂法形成 100nm 厚的 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 和 PVCz 的混合物的薄膜, 形成有机 PL 元件。对于该有机 PL 元件与实施例 3 同样地进行 300K 下的特性评价, 结果, 确认为来自 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 的 570nm 的发光。外部发光效率为 1.4%。另外, 在元件发光中, 荧光成分为 49%, 延迟荧光成分为 51%。

[0244] 实施例 9(R)

[0245] 在形成有由膜厚 100nm 的 ITO 构成的阳极的玻璃基板上用旋涂法或真空蒸镀法将各薄膜、阴极层叠。首先, 在 ITO 上使用聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的混合物的水溶液 (PEDOT:PSS 水溶液) 形成 40nm 厚度。接着, 使用 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 10mg 和 PVCz 500mg 的二氯甲烷 10ml 溶液, 形成 100nm 厚的 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 和 PVCz 的混合物的薄膜。接着, 以 100nm 的厚度对作为电极的镁和银的合金 (Mg/Ag=10/1) 进行制膜, 最后, 形成 10nm 厚的银 (Ag), 做成有机 EL 元件。对于该有机 EL 元件, 与实施例 5 同样地进行 300K 下的特性评价, 结果确认为来自 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 的 570nm 的发光。外部发光效率为 0.01%。另外, 在元件发光中, 荧光成分为 48%, 延迟荧光成分为 52%。

[0246] 实施例 10(R)

[0247] 在玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 的条件下由蒸镀源蒸镀 4,4'-双(吡啶-9-基)联苯 (CBP), 以 0.2nm/秒形成 100nm 厚的薄膜。在 5K 下对利用 N2 激光器对作成的薄膜照射 337nm 的光的发光光谱进行评价, 结果确认为 393nm 的荧光发光及 488nm 的磷光发光。由该波长可知化合物 CBP 的激发单重态能量为 3.15eV, 激发三重态能量为 2.54eV。若对比实施例 1 中的化合物 (11) 的激发单重态能量和激发三重态能量的测定结果, 可知 CBP 相对于化合物 (11) 具有 0.49eV 的高激发单重态能量和 0.01eV 的低激发三重态能量。

[0248] 实施例 11

[0249] 在玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 的条件下由不同的蒸镀源蒸镀化合物 (11) 和 CBP, 以 0.2nm/秒形成 100nm 厚的化合物 (11) 的浓度为 6wt% 的薄膜, 形成

有机 PL 元件。对于该有机 PL 元件,与实施例 3 同样地进行 300K 下的特性评价,结果确认为来自化合物 (11) 的 478nm 的发光。外部发光效率为 17%。另外,在元件发光中,荧光成分为 45%,延迟荧光成分为 55%。

[0250] 将对于该有机 PL 元件与上述同样地在 150K、200K 及 250K 下进行评价的结果一并示于表 4。

[0251] [表 4]

	温度	外部发光效率 (%)	荧光成分 (%)	延迟荧光成分 (%)
[0252]	300K	17	45	55
	250K	14	39	61
	200K	10	41	59
	150K	5	37	63

[0253] 实施例 12

[0254] 在形成有由膜厚 100nm 的 ITO 构成的阳极的玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 5.0×10^{-4} Pa 下使各薄膜层叠。首先,在 ITO 上形成 40nm 厚的二苯基萘基二胺 (NPD)。接着,形成 10nm 厚的 mCP。接着,由不同的蒸镀源共蒸镀化合物 (11) 和 mCP,形成 20nm 厚度。此时,化合物 (11) 的浓度为 6.0wt%。

[0255] 接着,形成 40nm 厚的 3,3',5,5'-四[(间-吡啶基)-苯基-3-基]联苯 (BP4mPy)。进而,形成 0.8nm 厚的氟化锂。最后,形成 70nm 厚的铝 (Al) 作为电极,作成有机 EL 元件。对于该有机 EL 元件,与实施例 5 同样地进行 300K 下的特性评价,结果确认为来自化合物 (11) 的 495nm 的发光。外部发光效率在 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 5.5%。另外,在元件发光中,荧光成分为 60%,延迟荧光成分为 40%。

[0256] 如上可知,激发单重态能量和激发三重态能量之差 ΔE 显示 0.2eV 以下的化合物、或由通式 (1) 表示的本发明的吡啶并咪唑化合物,与作为发出延迟荧光的材料而已知的 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ (ΔE 为 0.41eV) 相比,产生高效率的 PL 发光元件、及 EL 发光元件。

[0257] 合成例 2

[0258] 化合物 (31) 的合成

[0259] 在氮气氛下,将 1,2-环己烷二酮 33.3g (0.30mol)、苯肼盐酸盐 86.0g (0.60mol) 和乙醇 1000ml 一边在室温下进行搅拌一边经 5 分钟滴加浓硫酸 3.0g (0.031mol) 后,在 65°C 下一边加热一边搅拌 4 小时。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,使用乙醇 ($2 \times 500\text{ml}$) 进行清洗,得到紫褐色结晶 80.0g。将该结晶 72.0g (0.26mol)、三氟乙酸 72.0g 和乙酸 720.0g 在 100°C 下一边进行加热一边搅拌 15 小时。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,用乙酸 (200ml) 进行清洗。进行再浆料化精制,以白色结晶的形式得到 (B-1) 30.0g (收率 45%)。

[0260] 在氮气氛下,将 (B-1) 26.0g (0.10mol)、碘代苯 122.7g (0.60mol)、碘化铜 54.7g (0.29mol)、碳酸钾 66.7g (0.48mol) 和喹啉 800ml 在 190°C 下一边加热一边搅拌 72 小时。将反应溶液冷却至室温后,一边搅拌一边加入蒸馏水 (500ml) 和二氯甲烷 (500ml)。滤取析出的结晶后,用蒸馏水 ($3 \times 500\text{ml}$) 对有机层进行清洗。用无水硫酸镁干燥有机层后,过滤分离硫酸镁,减压蒸馏除去溶剂。利用二氧化硅凝胶柱层析法对得到的残渣进行精制,

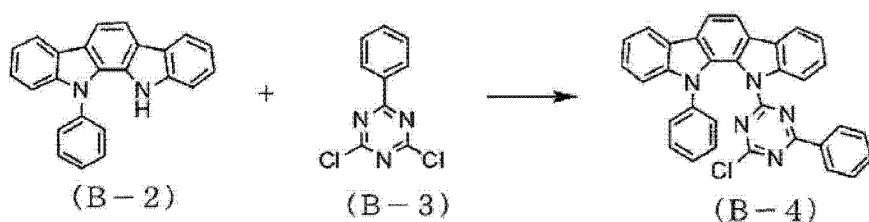
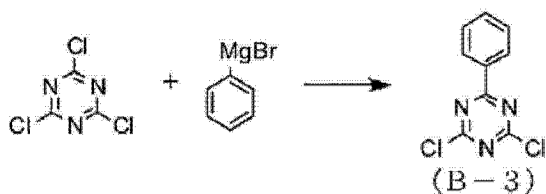
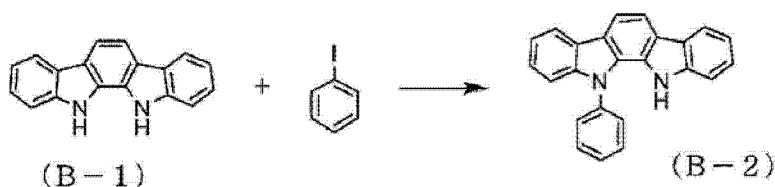
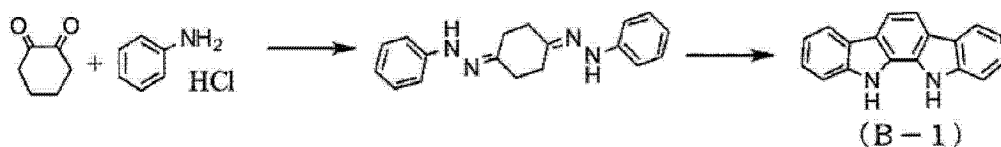
以白色固体的形式得到 (B-2) 13.7g (收率 41%)。

[0261] 在脱气氮置换了的 2000ml 三颈烧瓶中加入三聚氰氯 72.2g (0.392mol)、脱水四氢呋喃 (THF) 500ml、搅拌。将烧瓶内溶液的温度保持在 -20°C 以下, 同时在同一烧瓶内经 2 小时滴加 1mol/l 溴化苯基镁和 THF 溶液 500ml, 然后, 继续搅拌 0.5 小时。然后, 一边将烧瓶内溶液的温度保持在 5°C 以下一边在同一烧瓶内加入甲苯 300ml、2N 盐酸 500ml。将烧瓶内溶液移至 2000ml 分液漏斗, 分成有机层和水层。用水 300ml 对有机层清洗两次, 用饱和食盐水清洗一次, 然后用硫酸镁对有机层进行脱水。过滤分离硫酸镁后, 将滤液移至 2000ml 茄形烧瓶, 减压蒸馏除去溶剂。在得到的微黄色结晶中加入正己烷 1.0kg, 进行加热、搅拌。然后冷却, 滤取、干燥析出的针状结晶, 得到 (B-3) 50.9g (0.225mol、收率 57.4%)。

[0262] 在脱气氮置换了的 500ml 三颈烧瓶中加入 56% 氢化钠 1.64g、脱水 DMF 50ml, 进行搅拌。接着, 经 30 分钟在同一烧瓶内滴加使 (B-2) 10.0g (30.1mmol) 溶解于脱水 DMF 60ml 了的溶液。然后, 继续搅拌 1 小时。接着, 经 30 分钟在同一烧瓶内滴加使 (B-3) 7.00g (30.9mmol) 溶解于脱水 DMF 60ml 了的溶液。然后, 继续搅拌一昼夜。接着, 在同一烧瓶内加入水 300g, 滤取析出的黄色结晶。用甲醇对滤取的黄色结晶进行再浆料化, 使其干燥, 得到 (B-4) 15.0g (28.7mmol、收率 95.6%)。

[0263] 将反应式示于以下。

[0264]



[0265] 在氮气氛下, 加入对溴碘代苯 50g (177mmol)、咪唑 30.0g (179.4mmol)、碘化铜 1.0g (5.25mmol)、磷酸三钾 187.5g (885mmol) 及 1,4-二噁烷 500ml, 进行搅拌。向其中加入反-1,2-环己烷二胺 6.0g (52.5mmol), 加热至 110°C , 搅拌 4 小时。将反应溶液冷却至室温后, 过滤分离无机物, 减压蒸馏除去溶剂。在得到的残渣中加入甲醇 600ml, 进行加热再浆料化 2 小时。冷却后, 滤取析出物后, 进行减压干燥, 得到淡褐色结晶的 (B-5) 50g (140.0mmol、

收率 78.9%)。

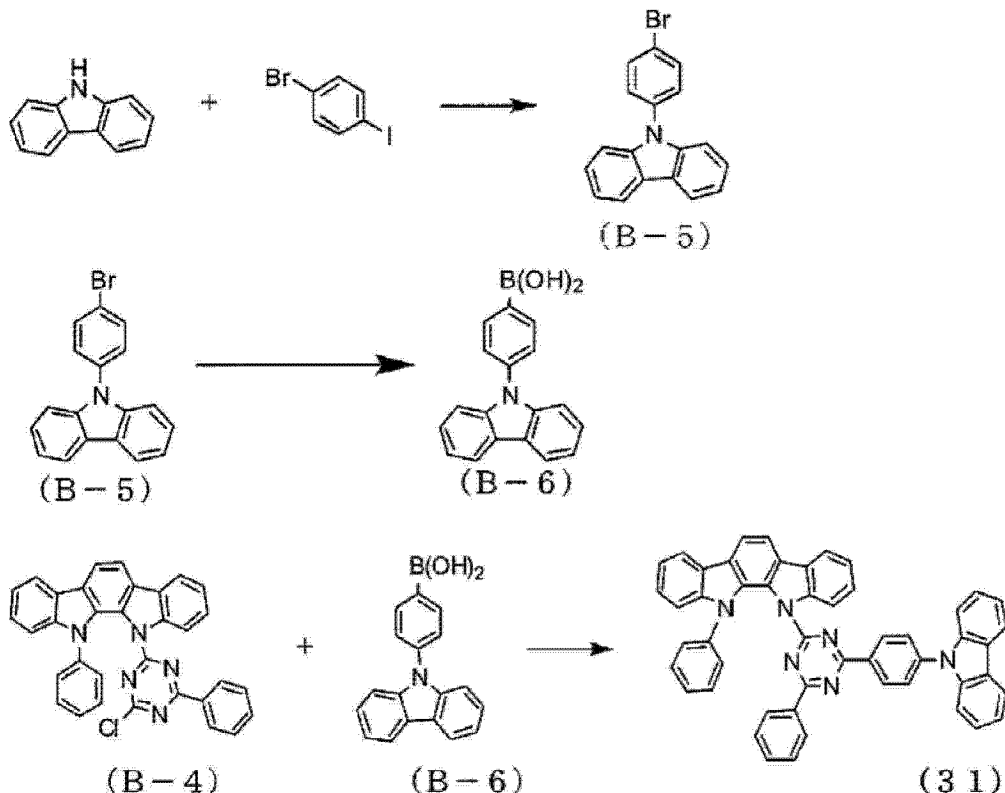
[0266] 在氮气氛下,加入镁 3.6g(149mmol)、脱水 THF150ml,进行加热回流。并且,在同一烧瓶内用 30 分钟滴加将 (B-5)40.0g(124mmol) 溶解于脱水 THF 150ml 而成的溶液。然后,继续 2 小时。确认原料消失,进行冷却(A液)。

[0267] 在氮气氛下,加入三甲氧基硼烷 19.3g(186mmol)、脱水 THF 200ml,放入冰浴中,使内温 0°C 以下。在其中用 45 分钟滴加上述 A 液后,继续 1 小时搅拌。在同一烧瓶中加入甲醇 12ml,停止反应。然后,加入 2M HCl 130ml,在室温下继续 2 小时搅拌。滤取析出的结晶。对于滤液减压蒸馏除去 THF,用甲苯进行萃取三次。在甲苯层中加入硫酸镁,脱水后,过滤分离硫酸镁。对滤液进行减压浓缩。对于得到的固体加入乙酸乙酯 300g,进行加热再浆料化 1 小时。冷却至室温,过滤析出物。然后,进行减压干燥,得到灰色固体的 (B-6)25.7g(89.5mmol、收率 72.2%)。

[0268] 在脱气氮置换了的 300ml 三颈烧瓶中加入上述得到的 (B-4)6.7g(12.9mmol)、(B-6)4.1g(14.2mmol)、四(三苯基膦)钼(0)1.5g(1.3mmol) 乙醇 50ml、甲苯 100ml 而搅拌。然后,将碳酸钠 6.5g(47.0mmol) 溶解到水 50ml 中,加入在同一烧瓶内中,加热至 85°C,搅拌 5 小时。一旦冷却至室温后,加入水 100ml、甲苯 100ml,进行搅拌后,一旦过滤分离不溶物。将滤液移至 1000ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 100ml 的水对有机层清洗三次,然后,用硫酸镁对得到的有机层进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。然后,通过用柱层析法进行精制而得到黄色固体的化合物 (31)6.9g(9.5mmol、收率 73.6%)。EI-MS(M+1) 为 729。

[0269] 将反应式示于以下。

[0270]



[0271] 合成例 3

[0272] 化合物 (130) 的合成

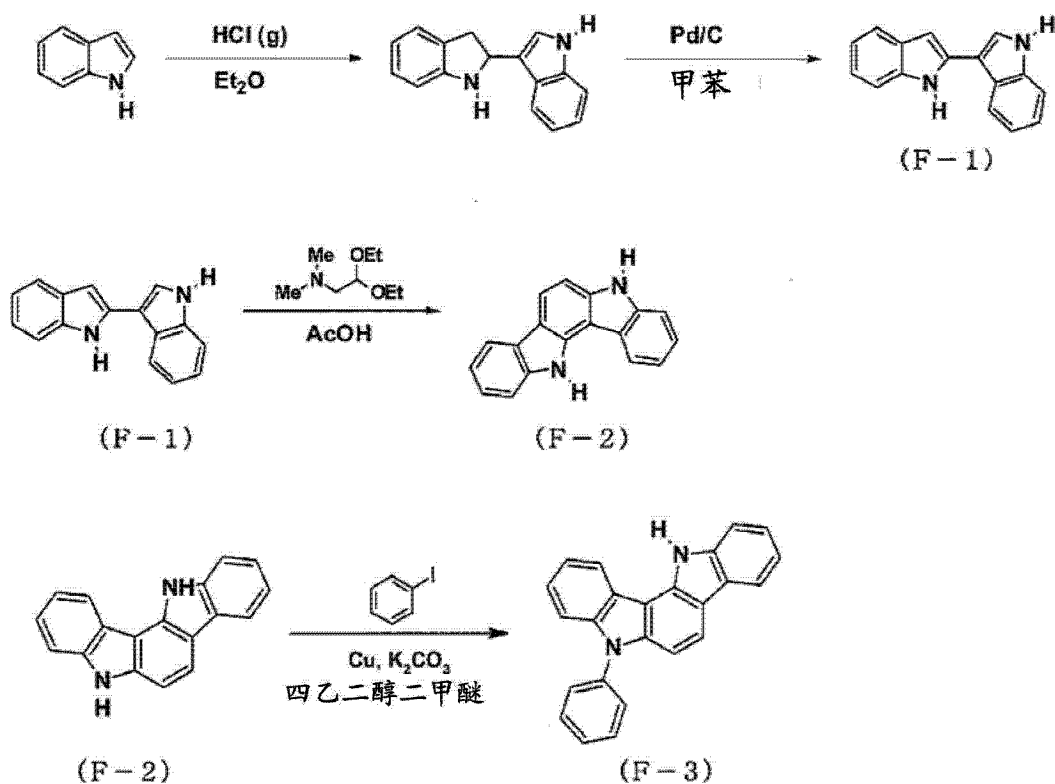
[0273] 在氮气氛下,将吲哚 20.0g(0.17mol) 的脱水二乙醚 300ml 溶液一边在室温下进行搅拌一边吹入经 1 小时在浓硫酸 211.7g(2.16mol) 中滴加浓盐酸 112.0g(1.10mol) 产生的氯化氢气体。在室温下搅拌反应溶液 15 小时后,加入乙酸乙酯 121.0g 和饱和碳酸氢钠水溶液 303.2g。用乙酸乙酯 (2×100ml) 萃取水层后,用饱和碳酸氢钠水溶液 (100ml) 和蒸馏水 (2×100ml) 对有机层进行清洗。用无水硫酸镁干燥有机层后,过滤分离硫酸镁,减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣溶解在甲苯 150ml 中,加入钯/活性炭 2.5g 后,在 111℃ 下一边加热回流一边搅拌 3 小时。将反应溶液冷却至室温后,过滤分离钯/活性炭,减压蒸馏除去溶剂。通过重结晶进行精制,以白色结晶的形式得到 (F-1) 14.7g(收率 37%)。

[0274] 在氮气氛下,将 (F-1) 14.1g(0.061mol)、N,N'-二甲氨基乙醛缩二乙醇 11.4g(0.071mol) 及乙酸 110.0g 一边在 118℃ 下进行加热回流一边搅拌 8 小时。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,用乙酸 (30ml) 进行清洗。对得到的结晶进行再浆料化精制,以白色结晶的形式得到 (F-2) 10.4g(收率 67%)。

[0275] 在氮气氛下,加入 (F-2) 10.0g(0.039mol)、碘代苯 39.8g(0.20mol)、铜 6.2g(0.098mol)、碳酸钾 8.1g(0.059mol) 及四乙二醇二甲醚 200ml 而搅拌。然后加热至 190℃,搅拌 24 小时。将反应溶液冷却至室温后,过滤出铜、无机物。在滤液中加入蒸馏水 200ml 而搅拌,过滤分离析出的结晶。对其进行减压干燥后,用柱层析法进行精制而得到白色粉末的 (F-3) 9.7g(0.029mol、收率 75%)。

[0276] 将反应式示于以下。

[0277]



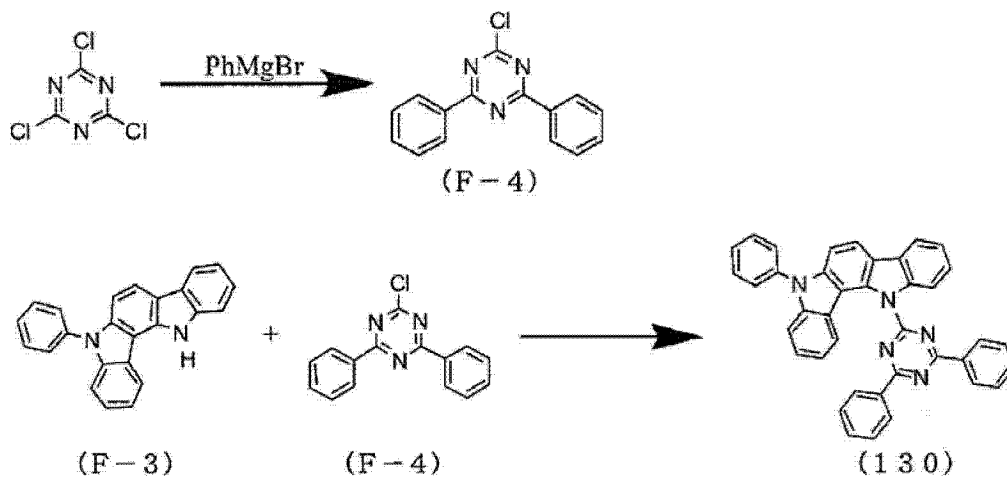
[0278] 接着,在脱气氮置换了的 200ml 三颈烧瓶中加入三聚氰氯 12.5g(0.068mol)、脱水 THF 55ml,在冰浴中在氮气流下进行搅拌。然后,在同一烧瓶内经 2 小时滴加 32% 溴化苯基镁 THF 溶液 105.6g(0.186mol)。将滴加中的温度保持在 15℃ 以下。滴加结束后,继续 1.5

小时搅拌。然后,在同一烧瓶内加入甲苯 80g。然后,在冰浴中进行冷却,在同一烧瓶内经 15 分钟滴加 12% HCl 水溶液 76.5g (0.254mol)。将滴加中的温度保持在 30℃ 以下。将烧瓶内容物移至 500ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 100ml 的水对有机层清洗三次,然后,用硫酸镁对得到的有机层进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。在得到的残渣中加入甲醇 110g,进行搅拌 1 小时后,过滤分离析出物,用真空干燥机进行减压干燥,得到 (F-4) 14.5g (6.5mmol、收率 50.2%)。

[0279] 在脱气氮置换了的 2000ml 三颈烧瓶中加入 55% 氢化钠 2.18g (50.0mmol)、脱水 DMF 70ml,在氮气流下进行搅拌。在 (F-3) 13.5g (40.6mmol) 中加入脱水 DMF 150ml,使其溶解,然后,经 10 分钟滴加在同一烧瓶内。滴加结束后,继续 1 小时搅拌。接着,在同一烧瓶内经 1 小时滴加 (F-4) 10.4g (39.0mmol) 的脱水 DMF 150ml 溶液。滴加结束后,继续 3 小时搅拌。然后,加入水 600g,滤取析出的结晶。用水 300g 对滤取的结晶进行两次再浆料化,然后用甲醇 300g 进行再浆料化。用柱层析法对得到的结晶进行精制,由此得到黄色固体的化合物 (130) 13.1g (23.2mmol、收率 57.2%)。化合物 (130) 的 EI-MS(M+1) 为 564。

[0280] 将反应式示于以下。

[0281]



[0282] 合成例 4

[0283] 化合物 (183) 的合成

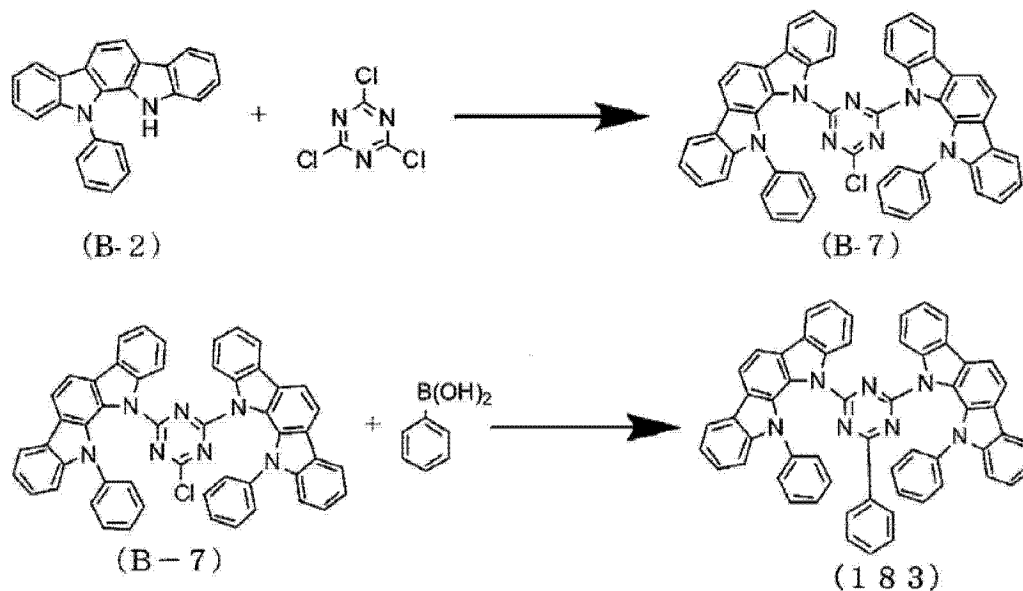
[0284] 在脱气氮置换了的 500ml 三颈烧瓶中加入 55% 氢化钠 2.16g (49.5mmol)、脱水 DMF 70ml,在氮气流下进行搅拌。将通过合成例 2 记载的方法得到的 (B-2) 13.7g (41.2mmol) 加入到脱水 DMF 70ml 中,进行溶解,然后,经 15 分钟滴加到同一烧瓶内。滴加结束后,继续 1 小时搅拌。然后,在脱水 DMF 70ml 中加入三聚氰氯 3.76g (20.4mmol),进行溶解,然后,经 15 分钟滴加到同一烧瓶内。滴加结束后,继续搅拌 2 小时后,加入水 350g,滤取析出的结晶。用水 300g 对滤取的结晶进行两次再浆料化,然后用甲醇 300g 进行再浆料化。对其进行减压干燥后,用柱层析法进行精制而得到白色粉末的 (B-7) 10.9g (14.0mmol、收率 70.0%)。

[0285] 在 300ml 三颈烧瓶中加入 (B-7) 10.0g (12.9mmol)、苯基硼酸 2.0g (16.4mmol)、四(三苯基膦)钯 (0) 1.5g (1.3mmol) 乙醇 50ml、甲苯 100ml 而搅拌。然后,将碳酸钠 6.5g (47.0mmol) 溶解在水 50ml 中,加入同一烧瓶内,加热至 85℃,搅拌 5 小时。一旦冷却至室温后,加入水 100ml、甲苯 100ml,进行搅拌后,一旦过滤分离不溶物。将滤液移至 1000ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 100ml 的水对有机层清洗三次,然后,用硫酸镁对得到的

有机层进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。然后,用柱层析法进行精制而得到黄色固体的化合物 (183) 5.3g (6.5mmol、收率 50.2%)。化合物 (183) 的 EI-MS(M+1) 为 818。

[0286] 将反应式示于以下。

[0287]



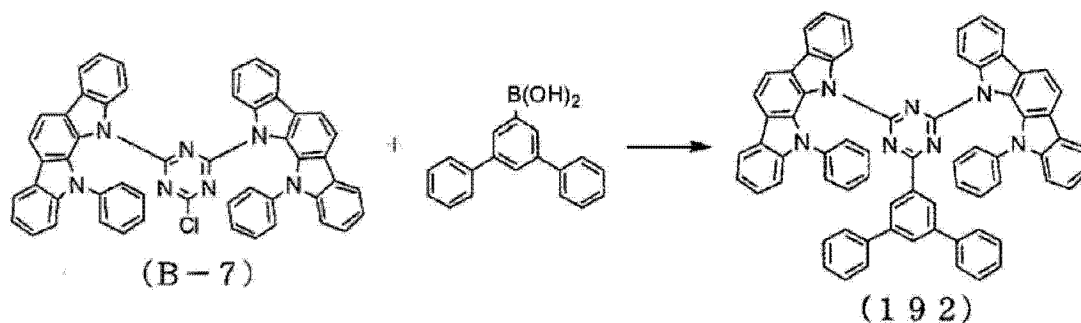
[0288] 合成例 5

[0289] 按照以下所示的反应式来合成化合物 (192)。

[0290] 在 300ml 三颈烧瓶中加入 (B-7) 10.0g (12.9mmol)、(3,5-二苯基苯基) 硼酸 4.5g (16.4mmol)、四(三苯基膦) 钯 (0) 1.5g (1.3mmol) 乙醇 50ml、甲苯 100ml 而搅拌。然后,将碳酸钠 6.5g (47.0mmol) 溶解在水 50ml 中,加入到同一烧瓶内,加热至 85℃,搅拌 5 小时。一旦冷却至室温后,加入水 100ml、甲苯 100ml,进行搅拌后,一旦过滤分离不溶物。将滤液移至 1000ml 分液漏斗,分成有机层和水层。用 100ml 的水对有机层清洗三次,然后用硫酸镁对得到的有机层进行脱水。一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。然后,用柱层析法进行精制而得到黄色固体的化合物 (192) 4.7g (4.8mmol、收率 37.5%)。化合物 (192) 的 EI-MS(M+1) 为 971。

[0291] 将反应式示于以下。

[0292]



[0293] 实施例 13

[0294] 在实施例 1 中,使用化合物 (31)、(130)、(183) 或 (192) 代替化合物 (11),除此之外同样地形成薄膜。与实施例 1 同样地在温度 5K 下对通过 N₂ 激光器对作成的薄膜照射

337nm 的光时的来自薄膜的发光光谱进行评价。确认为荧光发光及磷光发光。由荧光发光波长 (F λ) 及磷光发光波长 (P λ) 求得各化合物的激发单重态能量 (S1) 及激发三重态能量 (T1)。另外,求得 (S1) 和 (T1) 之差 (ΔE)。将结果示于表 5。

[0295] [表 5]

化合物	F λ nm	P λ nm	S1 eV	T1 eV	ΔE eV
31	503	521	2.47	2.38	0.09
130	500	500	2.48	2.48	0.00
183	456	470	2.72	2.64	0.08
192	468	479	2.65	2.59	0.06

[0297] 实施例 14 ~ 17

[0298] 在实施例 3 中使用化合物 (31)、(130)、(183) 或 (192) 代替化合物 (11),除此之外同样地得到有机 PL 元件。对于该 PL 元件,与实施例 3 同样地进行 150K ~ 350K 的特性评价。将结果示于表 6。

[0299] [表 6]

化合物	温度 K	外部发光效率 (%)	荧光成分 (%)	延迟荧光成分 (%)
31	350	30	13	87
31	325	27	14	86
31	300	33	13	87
31	250	35	10	90
31	200	35	10	90
31	150	42	9	91
130	325	23	30	70
130	300	30	16	84
130	250	40	15	85
130	200	47	16	84
130	150	50	21	79
183	350	36	58	42
183	325	41	58	42
183	300	46	52	48
183	250	44	54	46
183	200	48	53	47
183	150	57	61	39
192	350	29	55	45
192	325	39	45	55
192	300	45	39	61
192	250	41	43	57
192	200	45	41	59
192	150	60	49	51

[0301] 实施例 18

[0302] 在实施例 12 中,使用化合物 (31) 代替化合物 (11),使用 BPhen 代替 BP4mPy,使铝 (Al) 的膜厚为 100nm,除此之外同样地作成有机 EL 元件。对于得到的有机 EL 元件,与实施例 12 同样地连接外接电源、施加直流电压,同时使用浜松ホトニクス(株)制 C9920-02 型绝对量子收率测定装置进行 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 (31) 的 520nm 的发光。外部发光效率在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 5.6%。另外,与实施例 12 同样地进行该元件的时间分辨光谱的评价,结果,在元件发光中,荧光成分为 44%,延迟荧光成分为 56%。

[0303] 实施例 19

[0304] 在实施例 18 中,使用化合物 (130) 代替化合物 (31),除此之外同样地作成有机 EL 元件。对于得到的有机 EL 元件,与实施例 18 同样地进行 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 (130) 的 500nm 的发光。外部发光效率在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 4.1%。在元件发光中,荧光成分为 61%,延迟荧光成分为 38%。

[0305] 实施例 20

[0306] 在实施例 18 中,使用化合物 (183) 代替化合物 (31),除此之外同样地作成有机 EL 元件。对于得到的有机 EL 元件,与实施例 18 同样地进行 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 (183) 的 490nm 的发光。外部发光效率在 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 4.4%。在元件发光中,荧光成分为 59%,延迟荧光成分为 41%。

[0307] 实施例 21

[0308] 在实施例 18 中,使用化合物 (192) 代替化合物 (31),除此之外同样地作成有机 EL 元件。对于得到的有机 EL 元件,与实施例 18 同样地进行 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 192 的 493nm 的发光。外部发光效率在 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 3.7%。在元件发光中,荧光成分为 53%,延迟荧光成分为 47%。

[0309] 实施例 22

[0310] 在形成有由膜厚 100nm 的 ITO 构成的阳极的玻璃基板上用真空蒸镀法在真空度 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 下使各薄膜层叠。首先,在 ITO 上形成 40nm 厚的二苯基萘基二胺 (NPD)。接着,形成 10nm 厚的 mCP。接着,形成 20nm 厚的化合物 (130)。接着,形成 40nm 厚的 Bphen。进而,形成 0.8nm 厚的氟化锂。最后,形成 100nm 厚的铝 (Al) 作为电极,作成有机 EL 元件。

[0311] 在得到的有机 EL 元件上连接外部电源、施加直流电压,同时与实施例 5 同样地在 300K 下的特性评价。其结果,确认为来自化合物 (130) 的 525nm 的发光。外部发光效率在 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 5.8%。在元件发光中,荧光成分为 59%,延迟荧光成分为 41%。

[0312] 产业上的可利用性

[0313] 使用了本发明的有机发光材料的荧光及延迟荧光型有机发光元件,可以以高亮度·高效率进行发光。本发明的有机 EL 元件,可以在低电压下以高亮度·高效率进行发光。因此,可以考虑将本发明的有机 EL 元件用于有效利用作为平板显示器(例如,OA 计算机用或壁挂电视)、车载显示元件、发挥作为手机显示、面发光体的特征的光源(例如,复印机的光源、液晶显示器或仪器类的背光源)、显示板、标识灯等的照明领域,其技术价值大。

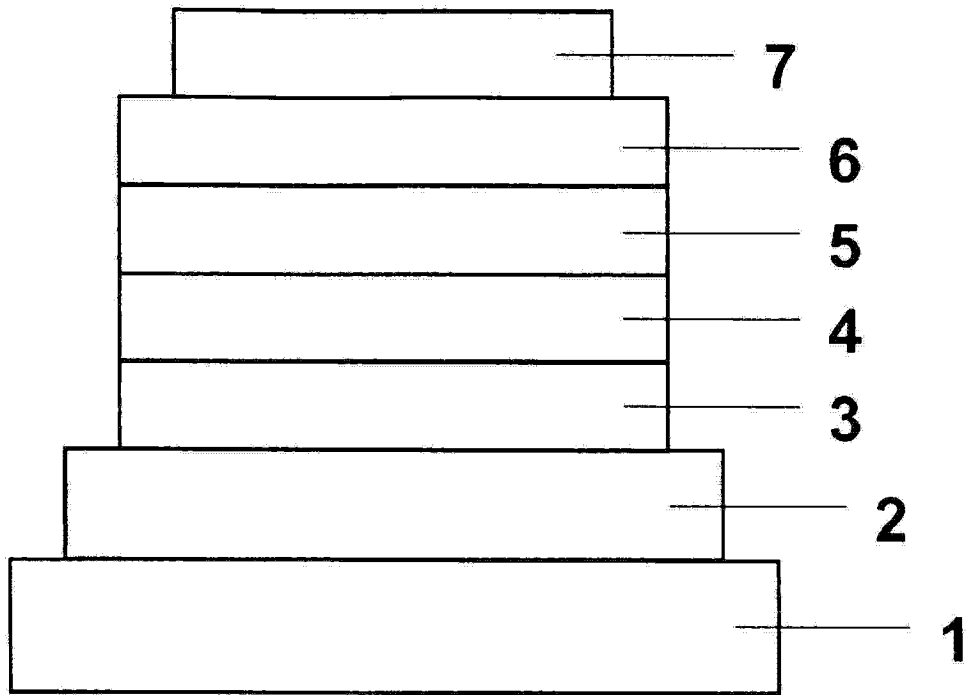


图 1