



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201542506 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：104106402 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. :	<i>C07C255/51 (2006.01)</i>	<i>C07D403/14 (2006.01)</i>
	<i>C07D401/14 (2006.01)</i>	<i>C07D405/14 (2006.01)</i>
	<i>C07D409/14 (2006.01)</i>	<i>C09K11/06 (2006.01)</i>
	<i>H01L51/50 (2006.01)</i>	

(30)優先權：2014/02/28 日本 2014-037719

(71)申請人：國立大學法人九州大學(日本) KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：種田將嗣 TANEDA, MASATSUGU (JP)；志津功將 SHIZU, KATSUYUKI (JP)；田中啟之 TANAKA, HIROYUKI (JP)；野田大貴 NODA, HIROKI (JP)；中野谷一 NAKANOTANI, HAJIME (JP)；安達千波矢 ADACHI, CHIHAYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：15 共 80 頁

(54)名稱

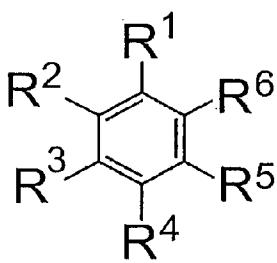
發光材料、有機發光元件及化合物

LIGHT-EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE AND COMPOUND

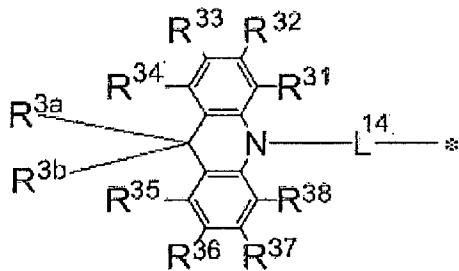
(57)摘要

本發明之通式(1)所表示之化合物作為發光材料而有用。R¹、R³ 及 R⁵ 表示氰基，或 R¹、R²、R⁴ 及 R⁵ 表示氰基。剩餘之 R¹~R⁶ 為下述通式(4)等所表示之基。

通式(1)



通式(4)



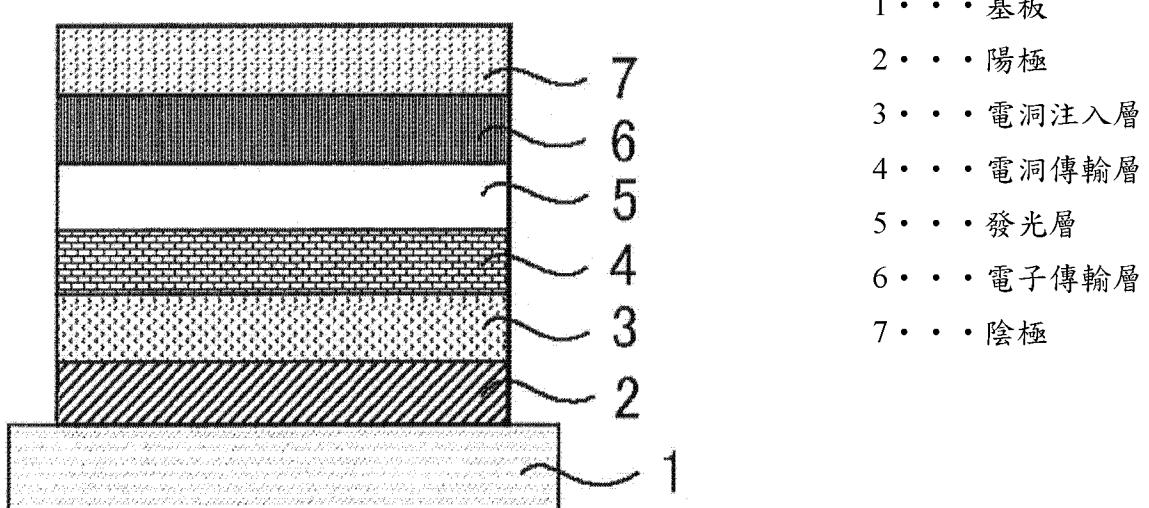


圖1

201542506

201542506

發明摘要

※ 申請案號：104106402

※ 申請日：104. 2. 26

C07C255/51(2006.01)
C07D403/14(2006.01)
C07D401/14(2006.01)
C07D405/14(2006.01)
C07D409/14(2006.01)
C09K11/06(2006.01)
H01L51/50(2006.01)

※ I P C 分類：C07D

【發明名稱】

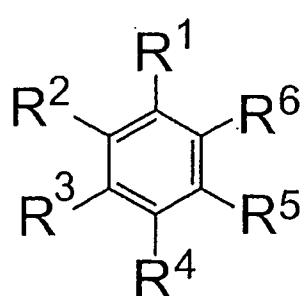
發光材料、有機發光元件及化合物

LIGHT-EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT-EMITTING
DEVICE AND COMPOUND

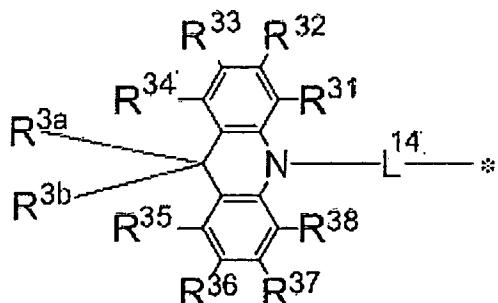
● 【中文】

本發明之通式(1)所表示之化合物作為發光材料而有用。R¹、R³及R⁵表示氰基，或R¹、R²、R⁴及R⁵表示氰基。剩餘之R¹～R⁶為下述通式(4)等所表示之基。

通式(1)



通式(4)



【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞傳輸層
- 5 發光層
- 6 電子傳輸層
- 7 陰極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

發光材料、有機發光元件及化合物

LIGHT-EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT-EMITTING
DEVICE AND COMPOUND

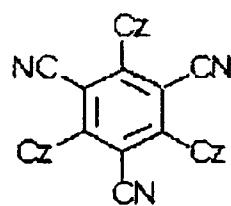
【技術領域】

本發明係關於一種作為發光材料而有用之化合物與使用其之有機發光元件。

【先前技術】

業界正積極地進行提高有機電致發光元件(有機EL(Electro Luminescence)元件)等有機發光元件之發光效率之研究。尤其正進行藉由新開發出構成有機電致發光元件之電子傳輸材料、電洞傳輸材料、發光材料等並加以組合而提高發光效率之各種鑽研。例如，作為發光層之材料，已知有具有咔唑基或二苯基氨基等取代胺基之化合物，其中，亦可見具有氰基者。例如於專利文獻1中，記載有下述式所表示之具有咔唑基(Cz)與氰基之化合物可用作發光層之主體材料。

[化1]



1-20

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2009-94486號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於專利文獻1中，雖然具體地證明了各種化合物作為發光層之主體材料而有用，但對除此以外之用途尚未證實。發光材料(摻雜劑材料)所要求之性質或功能與主體材料不同，故而對專利文獻1中所記載之化合物之作為發光材料之有用性尚未確證。

因此，本發明者等人對具有取代胺基與氰基之化合物群開始各種研究，為了自大量類似之化合物之中找出發光特性優異之化合物而反覆研究。並且，為了導出作為發光材料而有用之化合物之通式，且使發光效率較高之有機發光元件之構成一般化而進行了努力研究。

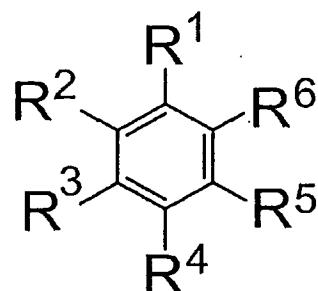
[解決問題之技術手段]

本發明者等人進行了努力研究，結果發現，具有取代胺基與氰基之化合物之中，具有特定結構者具有作為發光材料而優異之性質。又發現，於此種化合物群之中，存在作為延遲螢光材料而有用者，且表明可廉價地提供發光效率較高之有機發光元件。本發明者等人基於該等見解，提供以下之本發明作為解決上述課題之方法。

[1]一種發光材料，其包含下述通式(1)所表示之化合物，

[化2]

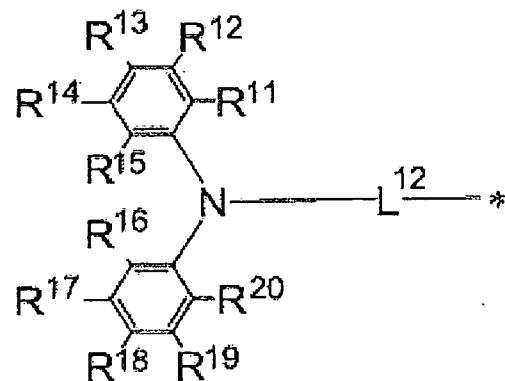
通式(1)



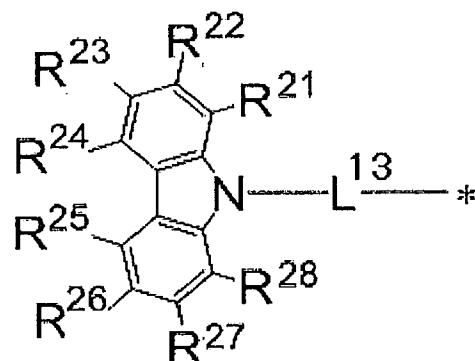
[於通式(1)中， R^1 、 R^3 及 R^5 表示氨基，或 R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 表示氨基，剩餘之 R^1 ~ R^6 分別獨立表示下述通式(2)~(8)之任一者所表示之基]，

[化3]

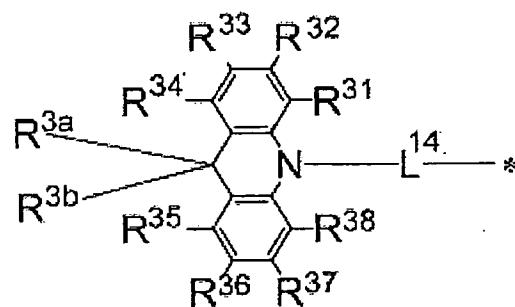
通式(2)



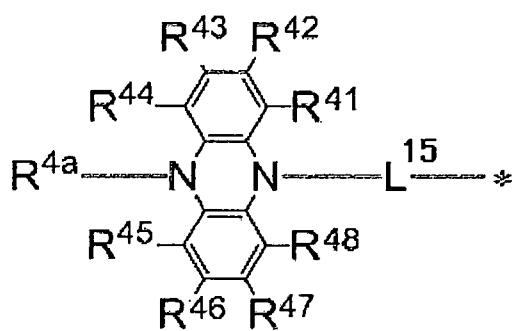
通式(3)



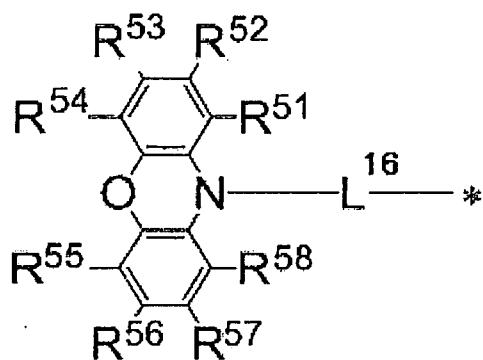
通式(4)



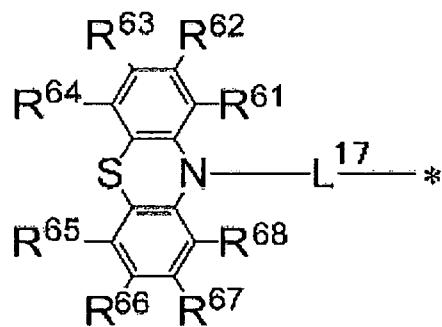
通式(5)



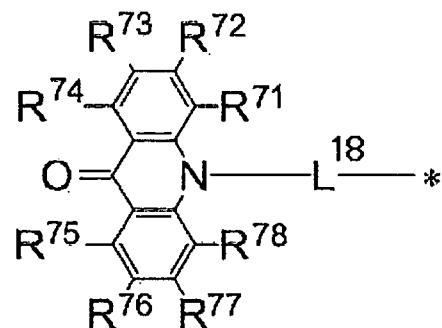
通式(6)



通式(7)



通式(8)



[於通式(2)~(8)中，L¹²~L¹⁸表示單鍵、或經取代或者未經取代

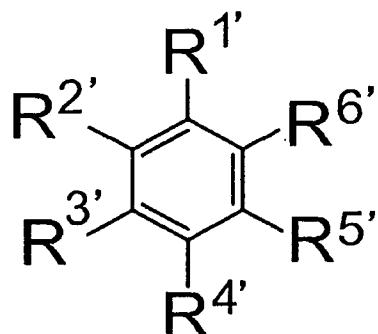
[10]如上述[9]中所記載之有機發光元件，其發射延遲螢光。

[11]如上述[9]或[10]中所記載之有機發光元件，其為有機電致發光元件。

[12]一種化合物，其係由下述通式(1')表示，

[化4]

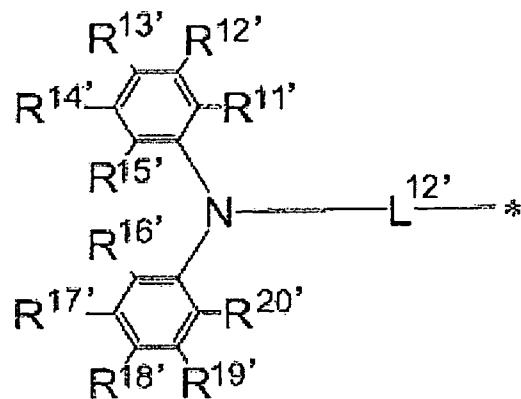
通式(1')



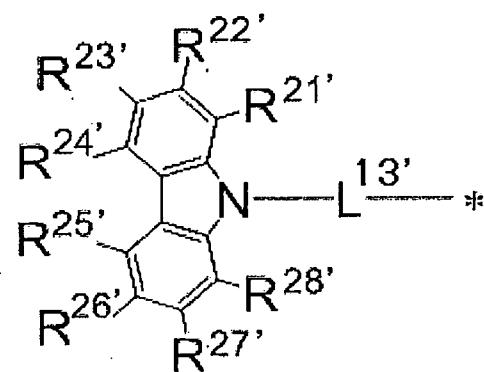
[於通式(1')中，R^{1'}、R^{3'}及R^{5'}表示氰基，或R^{1'}、R^{2'}、R^{4'}及R^{5'}表示氰基，剩餘之R^{1'}～R^{6'}分別獨立表示下述通式(2')～(8')之任一者所表示之基]，

[化5]

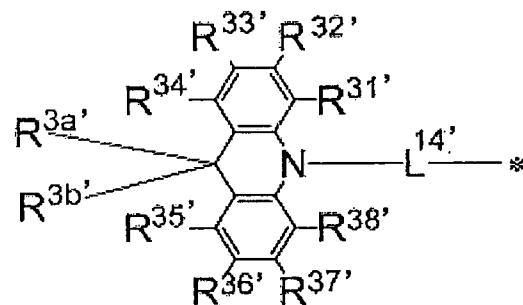
通式(2')



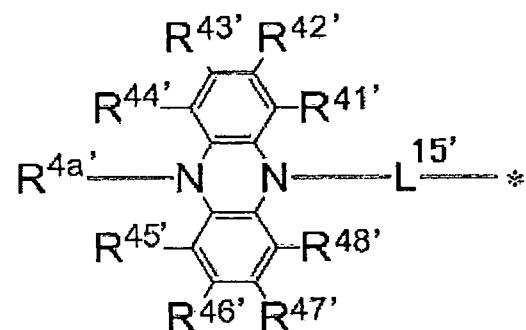
通式(3')



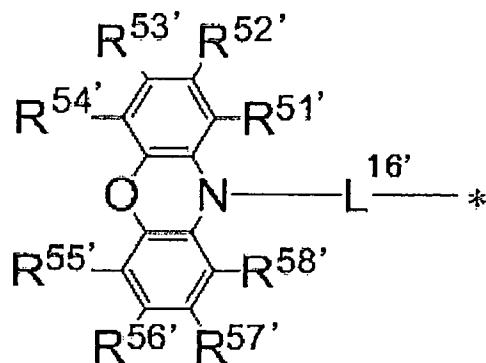
通式(4')



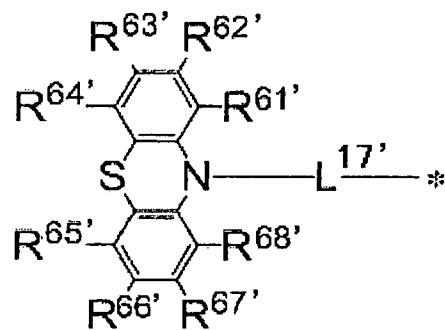
通式(5')



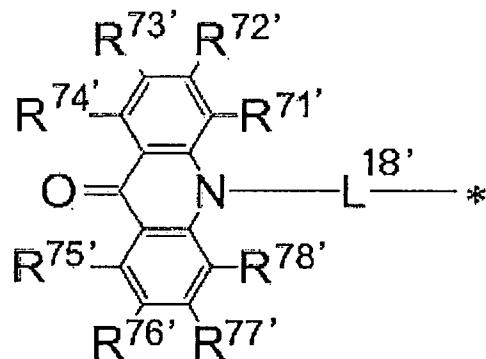
通式(6')



通式(7')



通式(8')



[於通式(2')~(8')中， $L^{12'} \sim L^{18'}$ 表示單鍵、或經取代或者未經取代之伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位； $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$ 分別獨立表示氫原子或取代基； $R^{11'}$ 與 $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ 與 $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ 與 $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ 與 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 與 $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ 與 $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ 與 $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ 與 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 與 $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ 與 $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ 與 $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$ 與 $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$ 與 $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$ 與

$R^{27'}$ 、 $R^{27'}$ 與 $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$ 與 $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$ 與 $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$ 與 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 與 $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$ 與 $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$ 與 $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 與 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$ 與 $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$ 與 $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$ 與 $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 與 $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$ 與 $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$ 與 $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$ 與 $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$ 與 $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$ 與 $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$ 與 $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$ 與 $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$ 與 $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$ 與 $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$ 與 $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$ 與 $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$ 與 $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$ 與 $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$ 與 $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$ 與 $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$ 與 $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$ 與 $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$ 與 $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$ 與 $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$ 與 $R^{78'}$ 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

[發明之效果]

本發明之化合物作為發光材料而有用。又，於本發明之化合物之中包含發射延遲螢光者。使用本發明之化合物作為發光材料之有機發光元件可實現較高之發光效率。

【圖式簡單說明】

圖1係表示有機電致發光元件之層構成例之概略剖面圖。

圖2係實施例1之化合物1之甲苯溶液之吸收發光光譜。

圖3係具有僅實施例1之化合物1之薄膜的有機光致發光元件之吸收光譜。

圖4係實施例1之化合物1之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖5係實施例1之化合物1與mCP(1,3-bis(9-carbazolyl)benzene，1,3-二咔唑-9-基苯)之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖6係實施例1之化合物1之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖7係實施例1之化合物1與mCP之薄膜型有機光致發光元件之暫態衰減曲線。

圖8係實施例2之化合物2之甲苯溶液之吸收發光光譜。

圖9係實施例2之化合物2之薄膜型有機光致發光元件之吸收光譜。

圖10係實施例2之化合物2之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

譜。

圖11係實施例2之化合物2與mCP之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖12係實施例2之化合物2與mCP之薄膜型有機光致發光元件之暫態衰減曲線。

圖13係使用實施例3之化合物2之有機電致發光元件之發光光譜。

圖14係表示使用實施例3之化合物2之有機電致發光元件的電壓-電流密度-亮度特性之曲線圖。

圖15係表示使用實施例3之化合物2之有機電致發光元件的亮度-外部量子效率-功率效率(power efficiency)特性之曲線圖。

【實施方式】

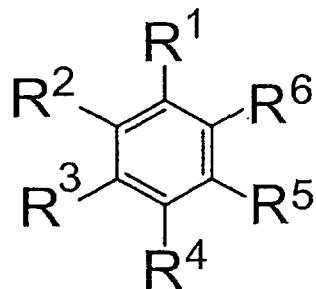
以下，對本發明之內容詳細地進行說明。以下所記載之構成要件之說明存在基於本發明之代表性實施態樣或具體例而進行之情形，但本發明並不限定於此種實施態樣或具體例。再者，於本說明書中，使用「～」表示之數值範圍意指包含「～」之前後所記載的數值作為下限值及上限值之範圍。又，存在於本發明中所使用之化合物之分子內的氫原子之同位素種類並無特別限定，例如，分子內之氫原子可全部為¹H，亦可一部分或全部為²H(氘D)。

[通式(1)所表示之化合物]

本發明之發光材料之特徵在於：其包含下述通式(1)所表示之化合物。

[化6]

通式(1)



於通式(1)中， R^1 、 R^3 及 R^5 表示氯基，或 R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^6 表示氯基，剩餘之 R^1 ~ R^6 分別獨立表示下述通式(2)~(8)之任一者所表示之基。即，於 R^1 、 R^3 及 R^5 為氯基時，剩餘之 R^2 、 R^4 及 R^6 分別獨立為下述通式(2)~(8)所表示之基之任一者。又，於 R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 為氯基時，剩餘之 R^3 、 R^6 分別獨立為下述通式(2)~(8)所表示之基之任一者。

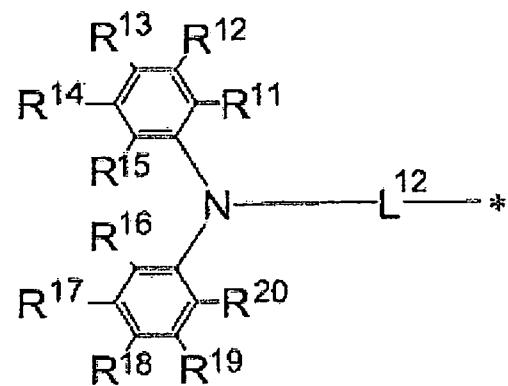
剩餘之 R^1 ~ R^6 可全部為通式(2)~(8)之任一通式所表示者，亦可為互不相同之通式所表示者。

於剩餘之 R^1 ~ R^6 全部為通式(2)~(8)之任一通式所表示之情形時，較佳為剩餘之 R^1 ~ R^6 之全部為具有相同結構之基。於剩餘之 R^1 ~ R^6 之全部為具有相同結構之基時，通式(1)所表示之化合物變得具有旋轉對稱結構。剩餘之 R^1 ~ R^6 全部具有相同結構之化合物例如於用作摻雜劑之情形等時有用。

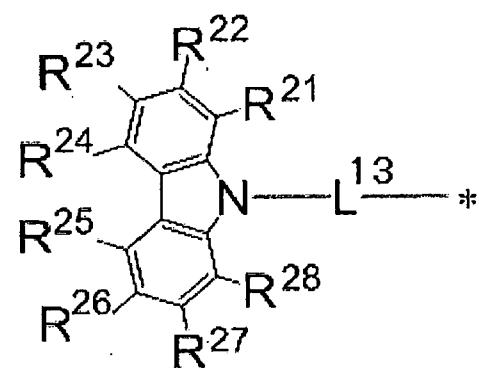
另一方面，剩餘之 R^1 ~ R^6 之一部分或全部為不同結構之化合物亦有用。此種化合物例如於形成僅包含該化合物之層(淨膜(neat membrane))而用作發光層之情形等時有用。

[化7]

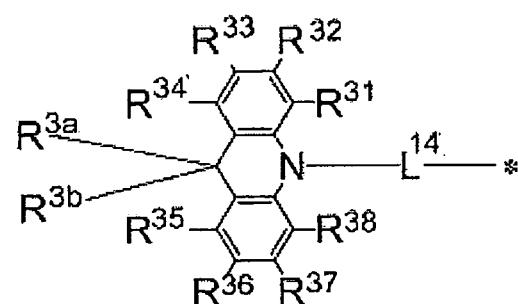
通式(2)



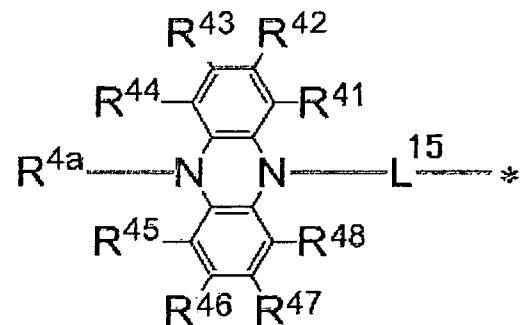
通式(3)



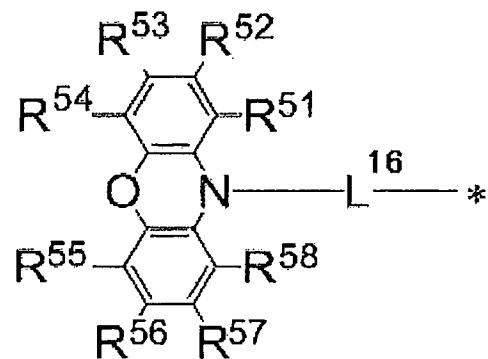
通式(4)



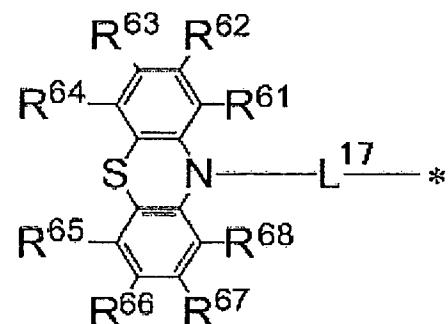
通式(5)



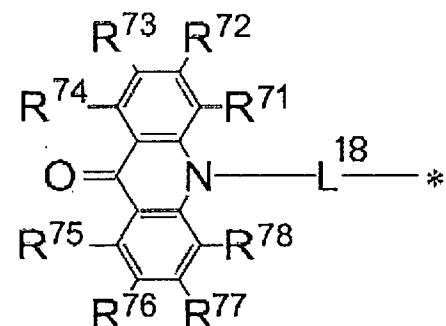
通式(6)



通式(7)



通式(8)



於通式(2)~(8)中， $L^{12} \sim L^{18}$ 表示單鍵、或經取代或者未經取代之₅

伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位。於 $L^{12} \sim L^{18}$ 為伸芳基時，作為伸芳基，較佳為碳數6~18之伸芳基。作為碳數6~18之伸芳基，可列舉：伸苯基、伸聯苯基、伸茀基、伸苯并菲基(triphenylenylene)等，更佳之連結基為伸苯基，進而較佳之連結基為1,4-伸苯基。關於伸芳基具有取代基時之取代基之說明與較佳範圍，可參照下述 $R^{11} \sim R^{20}$ 等可採取之取代基之說明與較佳範圍。又， $L^{12} \sim L^{18}$ 亦較佳為單鍵。

$R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分別獨立表示氫原子或取代基。取代基之數量並無特別限制， $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 全部亦可未經取代(即氫原子)。於通式(2)~(8)各自中，於 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 中之2個以上為取代基之情形時，複數個取代基彼此可相同亦可不同。

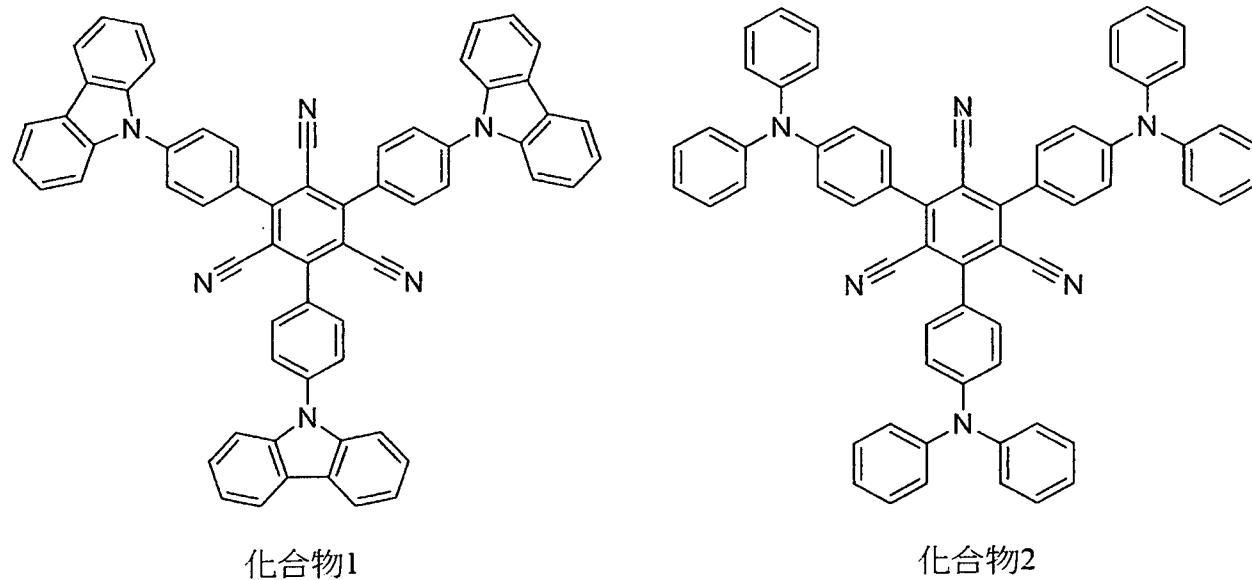
作為 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 可採取之取代基，例如可列舉：羥基、鹵素原子、氰基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數1~20之烷硫基、碳數1~20之烷基取代氨基、碳數2~20之醯基、碳數6~40之芳基、碳數3~40之雜芳基、碳數2~10之烯基、碳數2~10之炔基、碳數2~10之烷氧基羧基、碳數1~10之烷基磺醯基、碳數1~10之鹵烷基、醯胺基、碳數2~10之烷基醯胺基、碳數3~20之三烷基矽烷基、碳數4~20之三烷基矽烷基烷基、碳數5~20之三烷基矽烷基烯基、碳數5~20之三烷基矽烷基炔基及硝基等。該等具體例中，可進一步經取代基取代者亦可經取代。更佳之取代基為鹵素原子、氰基、碳數1~20之經取代或者未經取代之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~40之經取代或者未經取代之芳基、碳數3~40之經取代或者未

者。若為通式(5)，則較佳為 $R^{42} \sim R^{47}$ 之任一者，若為通式(6)，則較佳為 $R^{52} \sim R^{57}$ 之任一者，若為通式(7)，則較佳為 $R^{62} \sim R^{67}$ 之任一者，若為通式(8)，則較佳為 $R^{72} \sim R^{77}$ 之任一者。

作為通式(1)所表示之化合物之較佳例，可列舉 R^1 、 R^3 及 R^5 為氰基、或 R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 為氰基、剩餘之 $R^1 \sim R^6$ 之全部為通式(2)或(3)所表示之基之化合物。

以下，例示通式(1)所表示之化合物之具體例。但是，本發明中可使用之通式(1)所表示之化合物不應受到該等具體例之限定性解釋。

[化8]



關於通式(1)所表示之化合物之分子量，例如於意圖藉由蒸鍍法將包含通式(1)所表示之化合物之有機層製膜並加以利用之情形時，較佳為1500以下，更佳為1200以下，進而較佳為1000以下，進而更佳為800以下。分子量之下限值為通式(1)所表示之最小化合物之分子量。

通式(1)所表示之化合物無論分子量如何，均可藉由塗佈法進行

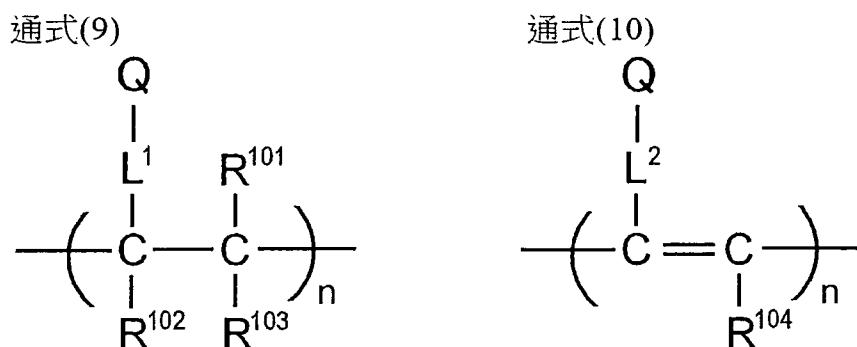
成膜。若使用塗佈法，則即便為分子量相對較大之化合物亦可進行成膜。

亦可想到應用本發明而將分子內包含複數個通式(1)所表示之結構之化合物用作發光材料。

例如，可想到將藉由預先使聚合性基存在於通式(1)所表示之結構中並使該聚合性基聚合而獲得之聚合物用作發光材料。具體而言，可想到準備於通式(1)之R²、R³、R⁴、R⁶之任一者中包含聚合性官能基之單體，使其均聚合、或與其他單體一起共聚合，藉此獲得具有重複單元之聚合物，並將該聚合物用作發光材料。或者，亦可想到藉由使具有通式(1)所表示之結構之化合物彼此反應而獲得二聚物或三聚物，並將該等用作發光材料。

作為具有包含通式(1)所表示之結構之重複單元的聚合物之例，可列舉包含下述通式(9)或(10)所表示之結構之聚合物。

[化9]



於通式(9)或(10)中，Q表示包含通式(1)所表示之結構之基，L¹及L²表示連結基。連結基之碳數較佳為0~20，更佳為1~15，進而較佳為2~10。連結基較佳為具有-X¹¹-L¹¹-所表示之結構者。此處，X¹¹表示氧原子或硫原子，較佳為氧原子。L¹¹表示連結基，較佳為經取代或者未經取代之伸烷基、或經取代或者未經取代之伸芳基，更佳為碳

數1~10之經取代或者未經取代之伸烷基、或經取代或者未經取代之伸苯基。

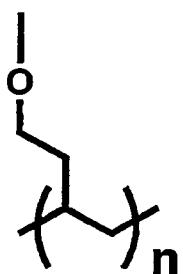
於通式(9)或(10)中， R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 分別獨立表示取代基。較佳為碳數1~6之經取代或者未經取代之烷基、碳數1~6之經取代或者未經取代之烷氧基、鹵素原子，更佳為碳數1~3之未經取代之烷基、碳數1~3之未經取代之烷氧基、氟原子、氯原子，進而較佳為碳數1~3之未經取代之烷基、碳數1~3之未經取代之烷氧基。

L^1 及 L^2 所表示之連結基可鍵結於構成Q之通式(1)的結構之 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 之任一者、通式(2)之結構之 $R^{11} \sim R^{20}$ 之任一者、通式(3)之結構之 $R^{21} \sim R^{28}$ 之任一者、通式(4)之結構之 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 之任一者、通式(5)之結構之 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 之任一者、通式(6)之結構之 $R^{51} \sim R^{58}$ 之任一者、通式(7)之結構之 $R^{61} \sim R^{68}$ 之任一者、通式(8)之結構之 $R^{71} \sim R^{78}$ 之任一者。亦可對1個Q連結2個以上連結基而形成交聯結構或網狀結構。

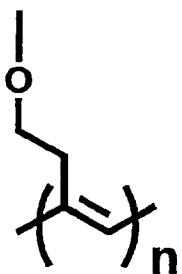
作為重複單元之具體結構例，可列舉下述式(11)~(14)所表示之結構。

[化10]

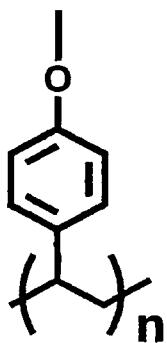
式(11)



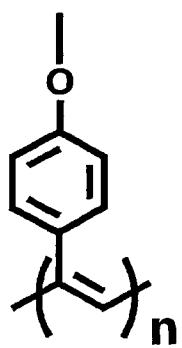
式(12)



式(13)

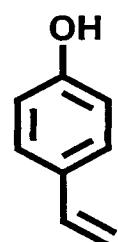
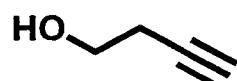
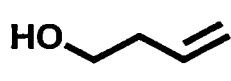


式(14)



具有包含該等式(11)~(14)之重複單元之聚合物可藉由預先於通式(1)之結構之 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 之任一者中導入羥基，將其作為連結子使下述化合物反應而導入聚合性基，並使該聚合性基進行聚合而合成。

[化11]



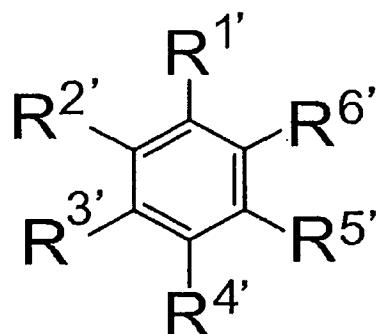
分子內包含通式(1)所表示之結構之聚合物可為僅包含具有通式(1)所表示之結構的重複單元之聚合物，亦可為包含具有其以外之結構之重複單元之聚合物。又，聚合物之中所含之具有通式(1)所表示之結構的重複單元可為單獨一種，亦可為兩種以上。作為不具有通式(1)所表示之結構之重複單元，可列舉由通常之共聚合中所使用之單體衍生者。例如可列舉由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不飽和鍵之單體衍生之重複單元。

[通式(1')所表示之化合物]

下述通式(1')所表示之化合物為新穎化合物。

[化12]

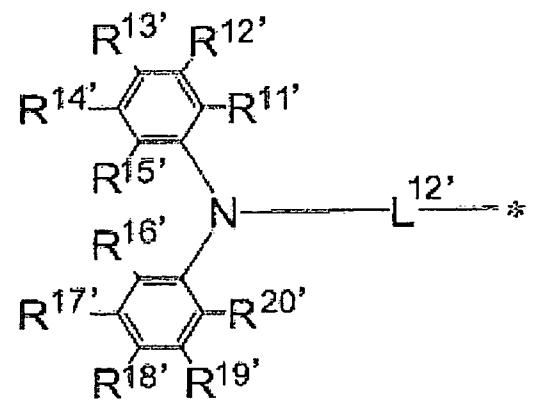
通式(1')



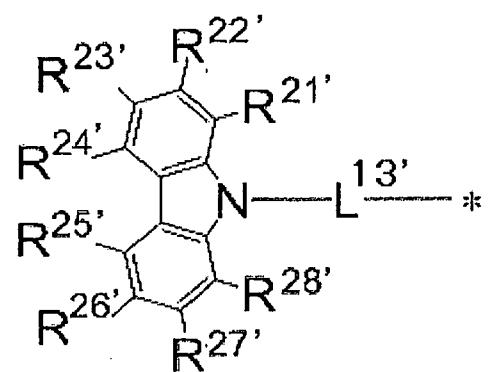
於通式(1')中，R^{1'}、R^{3'}及R^{5'}表示氰基，或R^{1'}、R^{2'}、R^{4'}及R^{5'}表示氰基，剩餘之R^{1'}～R^{6'}分別獨立表示下述通式(2')～(8')之任一者所表示之基。

[化13]

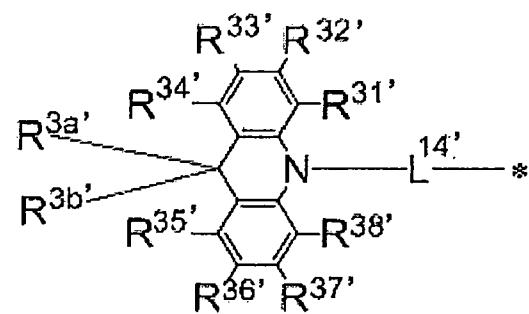
通式(2')



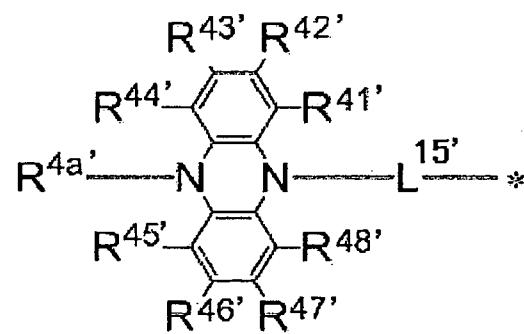
通式(3')



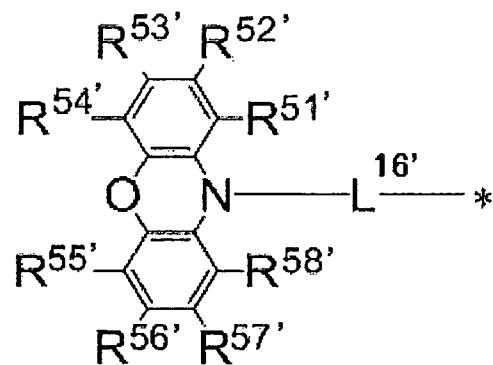
通式(4')



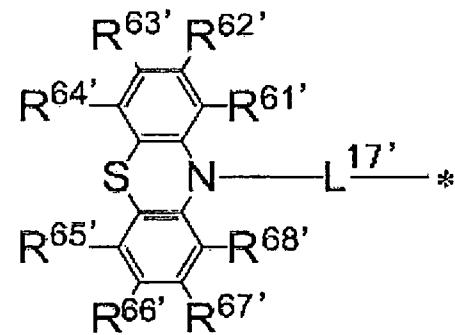
通式(5')



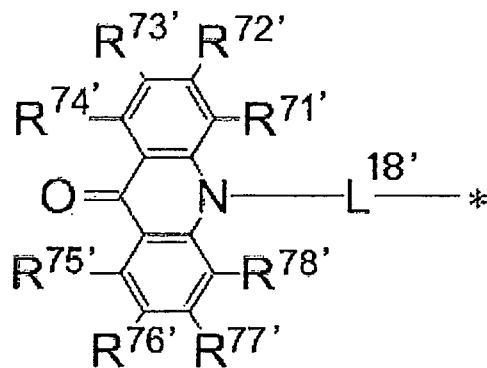
通式(6')



通式(7')



通式(8')



於通式(2')~(8')中， $L^{12'} \sim L^{18'}$ 表示單鍵、或經取代或者未經取代之伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位。 $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$ 分別獨立表示氫原子或取代基。 $R^{11'}$ 與 $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ 與 $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ 與 $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ 與 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 與 $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ 與 $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ 與 $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ 與 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 與 $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ 與 $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ 與 $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$ 與 $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$ 與 $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$ 與 $R^{27'}$ 、 $R^{27'}$ 與 $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$ 與 $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$ 與 $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$ 與 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 與 $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$ 與 $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$ 與 $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 與 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$ 與 $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$ 與 $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$ 與 $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 與 $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$ 與 $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$ 與 $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$ 與 $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$ 與 $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$ 與 $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$ 與 $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$ 與 $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$ 與 $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$ 與 $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$ 與 $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$ 與 $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$ 與 $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$ 與 $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$ 與 $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$ 與 $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$ 與 $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$ 與 $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$ 與 $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$ 與 $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$ 與 $R^{78'}$ 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構。

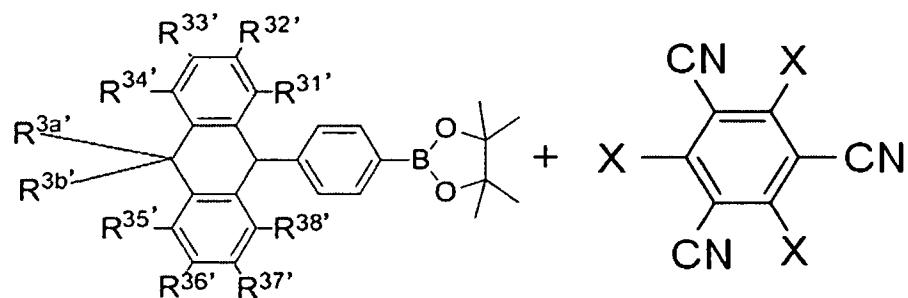
關於通式(1')中之 $R^1 \sim R^6$ 與通式(2')~(8')中之 $L^{12'} \sim L^{18'}$ 、*、 $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$ 之說明與較佳之範圍，可參照通式(1)所表示之化合物之說明。

[通式(1')所表示之化合物之合成方法]

通式(1')所表示之化合物可藉由將已知之反應組合而進行合成。例如，通式(1')之 R^1 、 R^3 、 R^5 為氰基、 R^2 、 R^4 、 R^6 為通式(4')所表示

之基、 $L^{16'}$ 為1,4-伸苯基之化合物可藉由使以下兩化合物反應而進行合成。

[化14]



關於上述反應式中之 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 之說明，可參照通式(1')中之對應之記載。X表示鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氯原子、溴原子、碘原子，進而較佳為溴原子。

上述反應係應用公知之反應者，可適當選擇使用公知之反應條件。關於上述反應之詳細情況，可參考下述合成例。又，通式(1')所表示之化合物亦可藉由將其他公知之合成反應組合而合成。

[有機發光元件]

本發明之通式(1)所表示之化合物作為有機發光元件之發光材料而有用。因此，本發明之通式(1)所表示之化合物可有效地用作於有機發光元件之發光層中之發光材料。於通式(1)所表示之化合物之中，包含發射延遲螢光之延遲螢光材料(延遲螢光體)。即，本發明亦提供具有通式(1)所表示之結構之延遲螢光體之發明、使用通式(1)所表示之化合物作為延遲螢光體之發明、及使用通式(1)所表示之化合物使延遲螢光發光之方法之發明。使用此種化合物作為發光材料之有機發光元件具有發射延遲螢光、且發光效率較高之特徵。若以有機電

致發光元件為例說明其原理，則如下所述。

於有機電致發光元件中，自正負兩電極於發光材料中注入載子，產生激發狀態之發光材料，使之發光。通常，於載子注入型之有機電致發光元件之情形時，所生成之激子中，被激發成激發單重態者為25%，剩餘75%被激發成激發三重態。因此，利用自激發三重態之發光即磷光之情況下，能量之利用效率較高。然而，激發三重態由於壽命較長，故而產生激發狀態之飽和或因與激發三重態之激子之相互作用所引起的能量之失活，通常大多情況下磷光之量子產率不高。另一方面，延遲螢光材料藉由系間跨越等而能量向激發三重態躍遷後，藉由三重態-三重態湮滅或熱能之吸收，反向系間跨越(*inverse intersystem crossing*)至激發單重態而發射螢光。於有機電致發光元件中，可認為其中利用熱能之吸收之熱活化型之延遲螢光材料尤其有用。於在有機電致發光元件中利用延遲螢光材料之情形時，激發單重態之激子如通常般發射螢光。另一方面，激發三重態之激子吸收器件所發出之熱，向激發單重態進行系間跨越而發射螢光。此時，由於為自激發單重態之發光，故為與螢光相同波長之發光，但因自激發三重態向激發單重態之反向系間跨越，所產生之光之壽命(發光壽命)較普通之螢光或磷光更長，故而以較該等延遲之螢光之形式而被觀察到。可將其定義為延遲螢光。若使用此種熱活化型之激子移動機制，則藉由在載子注入後經過熱能之吸收，可將通常僅生成25%之激發單重態之化合物之比率提高至25%以上。若使用於未達100°C之較低溫度下亦發出較強之螢光及延遲螢光發之化合物，則利用器件之熱而充分地產生自激發三重態向激發單重態之系間跨越而發射延遲螢光，故而可飛躍性地提高發光效率。

又，本發明之通式(1)所表示之化合物於作為發光層進行成膜時，有該膜形成面表現出良好之配向性之傾向。若對化合物之膜形成

面之配向性優異，則存在化合物所發出之光之行進方向一致，容易提高自發光層之光提取效率之優點。

藉由使用本發明之通式(1)所表示之化合物作為發光層之發光材料，可提供有機光致發光元件(有機PL(Photo Luminescence)元件)或有機電致發光元件(有機EL元件)等優異之有機發光元件。此時，本發明之通式(1)所表示之化合物亦可具有作為所謂輔助摻雜劑而輔助發光層中所含之其他發光材料的發光之功能。即，發光層中所含之本發明之通式(1)所表示之化合物亦可具有發光層中所含之主體材料之最低激發單重態能階與發光層中所含之其他發光材料之最低激發單重態能階之間的最低激發單重態能階。

有機光致發光元件具有於基板上至少形成有發光層之構造。又，有機電致發光元件具有至少形成陽極、陰極、及陽極與陰極之間的有機層之構造。有機層係至少包含發光層者，可為僅包含發光層者，亦可為除了發光層以外亦具有1層以上之有機層者。作為此種其他有機層，可列舉：電洞傳輸層、電洞注入層、電子阻擋層、電洞阻擋層、電子注入層、電子傳輸層、激子阻擋層等。電洞傳輸層亦可為具有電洞注入功能之電洞注入傳輸層，電子傳輸層亦可為具有電子注入功能之電子注入傳輸層。將具體之有機電致發光元件之結構例示於圖1。於圖1中，1表示基板，2表示陽極，3表示電洞注入層，4表示電洞傳輸層，5表示發光層，6表示電子傳輸層，7表示陰極。

以下，對有機電致發光元件之各構件及各層進行說明。再者，基板與發光層之說明亦適於有機光致發光元件之基板與發光層。

(基板)

本發明之有機電致發光元件較佳為經基板所支持。關於該基板，並無特別限制，只要為一直以來於有機電致發光元件中所慣用者即可，例如可使用包含玻璃、透明塑膠、石英、矽等者。

(陽極)

作為有機電致發光元件中之陽極，可較佳地使用將功函數較大(4 eV以上)之金屬、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極材料者。作為此種電極材料之具體例，可列舉：Au等金屬、CuI、銦錫氧化物(ITO，Indium Tin Oxide)、 SnO_2 、 ZnO 等導電性透明材料。又，亦可使用IDIXO(In_2O_3 - ZnO)等非晶質且可製作透明導電膜之材料。陽極可藉由蒸鍍或濺鍍等方法使該等電極材料形成薄膜，並藉由光微影法而形成所需形狀之圖案，或於不太需要圖案精度之情形時(100 μm 以上左右)，亦可於上述電極材料之蒸鍍或濺鍍時介隔所需形狀之掩膜形成圖案。或者，於使用如有機導電性化合物般可塗佈之材料之情形時，亦可使用印刷方式、塗佈方式等濕式成膜法。於自該陽極提取發光之情形時，較理想為使透過率大於10%，又，作為陽極之薄片電阻較佳為幾百 Ω/\square 以下。進而膜厚雖然亦取決於材料，但通常係於10 ~ 1000 nm、較佳為10~200 nm之範圍內選擇。

(陰極)

另一方面，作為陰極，可使用將功函數較小(4 eV以下)之金屬(稱為電子注入性金屬)、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極材料者。作為此種電極材料之具體例，可列舉：鈉、鈉-鉀合金、鎂、鋰、鎂/銅混合物、鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁(Al_2O_3)混合物、銦、鋰/鋁混合物、稀土金屬等。該等中，就電子注入性及對氧化等之耐久性之觀點而言，較佳為電子注入性金屬與作為功函數之值更大而穩定之金屬的第二金屬之混合物、例如鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁(Al_2O_3)混合物、鋰/鋁混合物、鋁等。陰極可藉由利用蒸鍍或濺鍍等方法使該等電極材料形成薄膜而製作。又，作為陰極之薄片電阻較佳為幾百 Ω/\square 以下，膜厚通常係於10 nm~5 μm 、較佳為50~200 nm之範圍內選擇。⁵

再者，為了使所發出之光透過，只要有機電致發光元件之陽極或陰極之任一者為透明或半透明，則會發光亮度提高而適合。

又，藉由將陽極之說明中所列舉之導電性透明材料用於陰極，可製作透明或半透明之陰極，藉由應用該陰極，可製作陽極與陰極兩者具有透過性之元件。

(發光層)

發光層係於藉由自陽極及陰極分別注入之電洞及電子再結合而產生激子後，進行發光之層，可將發光材料單獨用於發光層中，較佳為包含發光材料與主體材料。作為發光材料，可使用選自通式(1)所表示之本發明之化合物群中之一種或兩種以上。為了使本發明之有機電致發光元件及有機光致發光元件表現出較高發光效率，重要的是將發光材料中所產生之單重態激子及三重態激子封閉於發光材料中。因此，較佳為於發光層中除了發光材料以外亦使用主體材料。作為主體材料，可使用激發單重態能量、激發三重態能量之至少任一者具有高於本發明之發光材料之值的有機化合物。其結果為，可將本發明之發光材料中所產生之單重態激子及三重態激子封閉於本發明之發光材料之分子中，從而可充分地提昇其發光效率。但是，由於亦存在即便無法充分地封閉單重態激子及三重態激子亦可獲得較高發光效率之情形，故而只要為可實現較高發光效率之主體材料，則可無特別限制地用於本發明中。於本發明之有機發光元件或有機電致發光元件中，發光係由發光層中所含之本發明之發光材料所產生。該發光包括螢光發光及延遲螢光發光兩者。其中，亦可使發光之一部分或局部地存在自主體材料之發光。

於使用主體材料之情形時，作為發光材料之本發明之化合物於發光層中所含有之量較佳為0.1重量%以上，更佳為1重量%以上，又，較佳為50重量%以下，更佳為20重量%以下，進而較佳為10重量

%以下。

作為發光層中之主體材料，較佳為具有電洞傳輸能力、電子傳輸能力，且防止發光之長波長化，並且具有較高之玻璃轉移溫度之有機化合物。

(注入層)

所謂注入層，係為了降低驅動電壓或提高發光亮度而設置於電極與有機層間之層，有電洞注入層與電子注入層，亦可使之存在於陽極與發光層或電洞傳輸層之間、及陰極與發光層或電子傳輸層之間。注入層可視需要而設置。

(阻擋層)

阻擋層係可阻擋存在於發光層中之電荷(電子或者電洞)及/或激子向發光層外擴散之層。電子阻擋層可配置於發光層及電洞傳輸層之間，阻擋電子朝向電洞傳輸層而通過發光層。同樣地，電洞阻擋層可配置於發光層及電子傳輸層之間，阻擋電洞朝向電子傳輸層而通過發光層。又，阻擋層可用於阻擋激子擴散至發光層之外側。即，電子阻擋層、電洞阻擋層亦可分別兼具作為激子阻擋層之功能。本說明書中所指之電子阻擋層或激子阻擋層係以包含以一層而具有電子阻擋層及激子阻擋層之功能的層之含義使用。

(電洞阻擋層)

所謂電洞阻擋層，廣義上具有電子傳輸層之功能。電洞阻擋層具有一面傳輸電子一面阻擋電洞到達電子傳輸層之作用，藉此可提高發光層中之電子與電洞之再結合機率。作為電洞阻擋層之材料，視需要可使用下述電子傳輸層之材料。

(電子阻擋層)

所謂電子阻擋層，廣義上具有傳輸電洞之功能。電子阻擋層具有一面傳輸電洞一面阻擋電子到達電洞傳輸層之作用，藉此可提高發光層中之電子與電洞之再結合機率。

光層中之電子與電洞進行再結合之機率。

(激子阻擋層)

所謂激子阻擋層，係用以阻擋藉由電洞與電子在發光層內再結合而產生之激子擴散至電荷傳輸層之層，可藉由插入本層而將激子有效率地封閉於發光層內，從而可提高元件之發光效率。激子阻擋層可與發光層鄰接而插入至陽極側、陰極側之任一側，亦可於兩側同時插入。即，於在陽極側具有激子阻擋層之情形時，可於電洞傳輸層與發光層之間與發光層鄰接而插入該層，於插入至陰極側之情形時，可於發光層與陰極之間與發光層鄰接而插入該層。又，於陽極、與和發光層之陽極側鄰接之激子阻擋層之間可具有電洞注入層或電子阻擋層等，於陰極、與和發光層之陰極側鄰接之激子阻擋層之間可具有電子注入層、電子傳輸層、電洞阻擋層等。於配置阻擋層之情形時，較佳為用作阻擋層之材料之激發單重態能量及激發三重態能量的至少任一者高於發光材料之激發單重態能量及激發三重態能量。

(電洞傳輸層)

所謂電洞傳輸層，包含具有傳輸電洞之功能之電洞傳輸材料，電洞傳輸層可設置單層或複數層。

作為電洞傳輸材料，係具有電洞之注入或傳輸、電子之障壁性之任一種者，可為有機物、無機物之任一種。作為可使用之公知之電洞傳輸材料，例如可列舉：三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、咔唑衍生物、吲哚咔唑衍生物、多芳基烷烴衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茀酮衍生物、腙衍生物、茋衍生物、矽氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及導電性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等，較佳為使用卟啉化合物、芳香族三級胺化合物及苯乙烯基胺化合物，更佳為使用芳香族三級胺化合物。

(電子傳輸層)

所謂電子傳輸層，包含具有傳輸電子之功能之材料，電子傳輸層可設置單層或複數層。

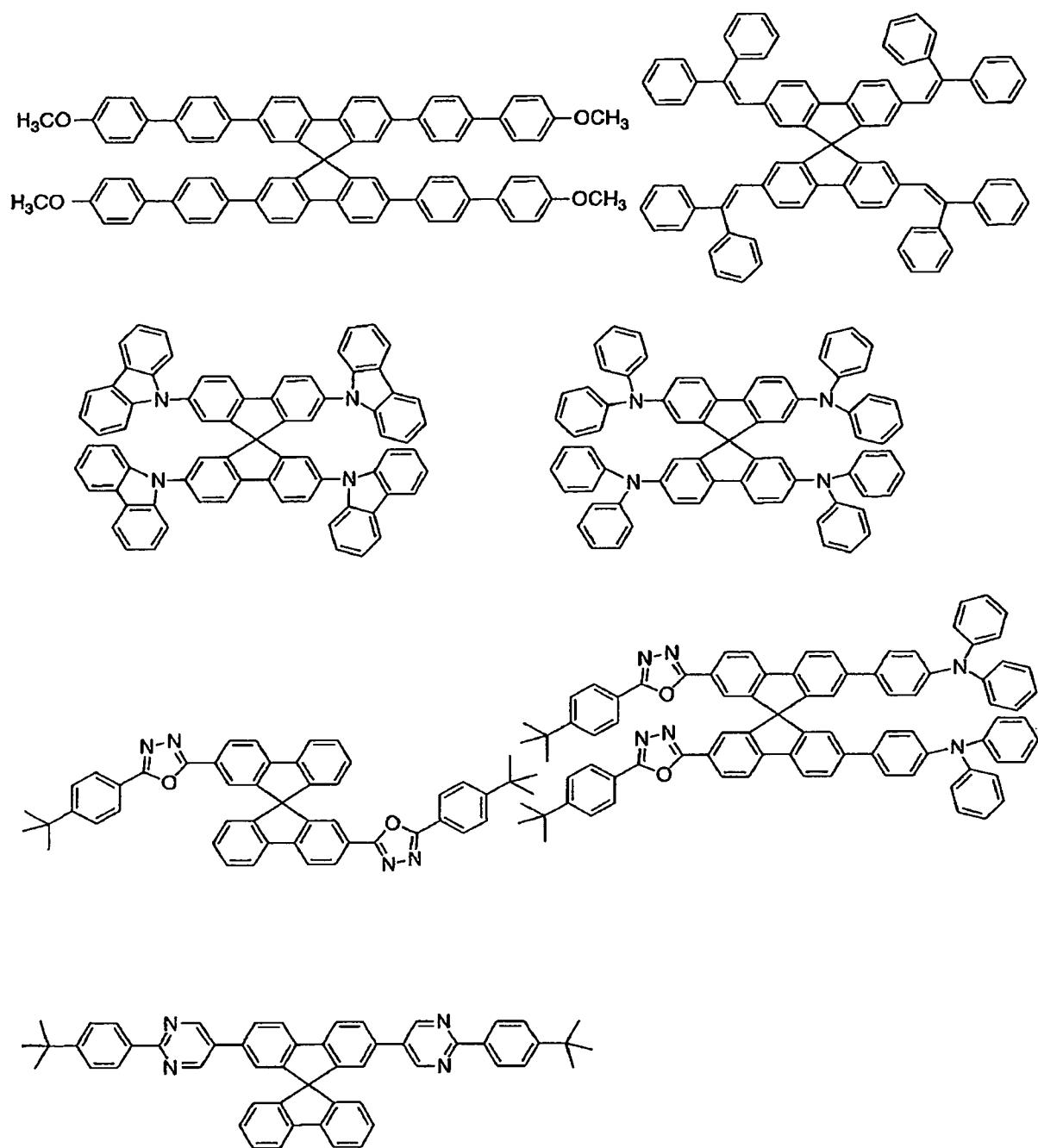
作為電子傳輸材料(亦存在兼作電洞阻擋材料之情形)，只要具有將自陰極注入之電子傳導至發光層之功能即可。作為可使用之電子傳輸層，例如可列舉：硝基取代茀衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二醯亞胺、亞茀基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。進而，於上述噁二唑衍生物中，將噁二唑環之氧原子取代為硫原子而成之噻二唑衍生物、具有作為拉電子基而已知之喹噁啉環之喹噁啉衍生物亦可用作電子傳輸材料。進而亦可使用將該等材料導入至高分子鏈中、或將該等材料作為高分子之主鏈的高分子材料。

於製作有機電致發光元件時，不僅可將通式(1)所表示之化合物用於發光層中，亦可用於發光層以外之層中。此時，發光層中所使用之通式(1)所表示之化合物、與發光層以外之層中所使用之通式(1)所表示的化合物可相同亦可不同。例如，亦可於上述注入層、阻擋層、電洞阻擋層、電子阻擋層、激子阻擋層、電洞傳輸層、電子傳輸層等中使用通式(1)所表示之化合物。該等層之製膜方法並無特別限定，可藉由乾式製程、濕式製程之任一種而製作。

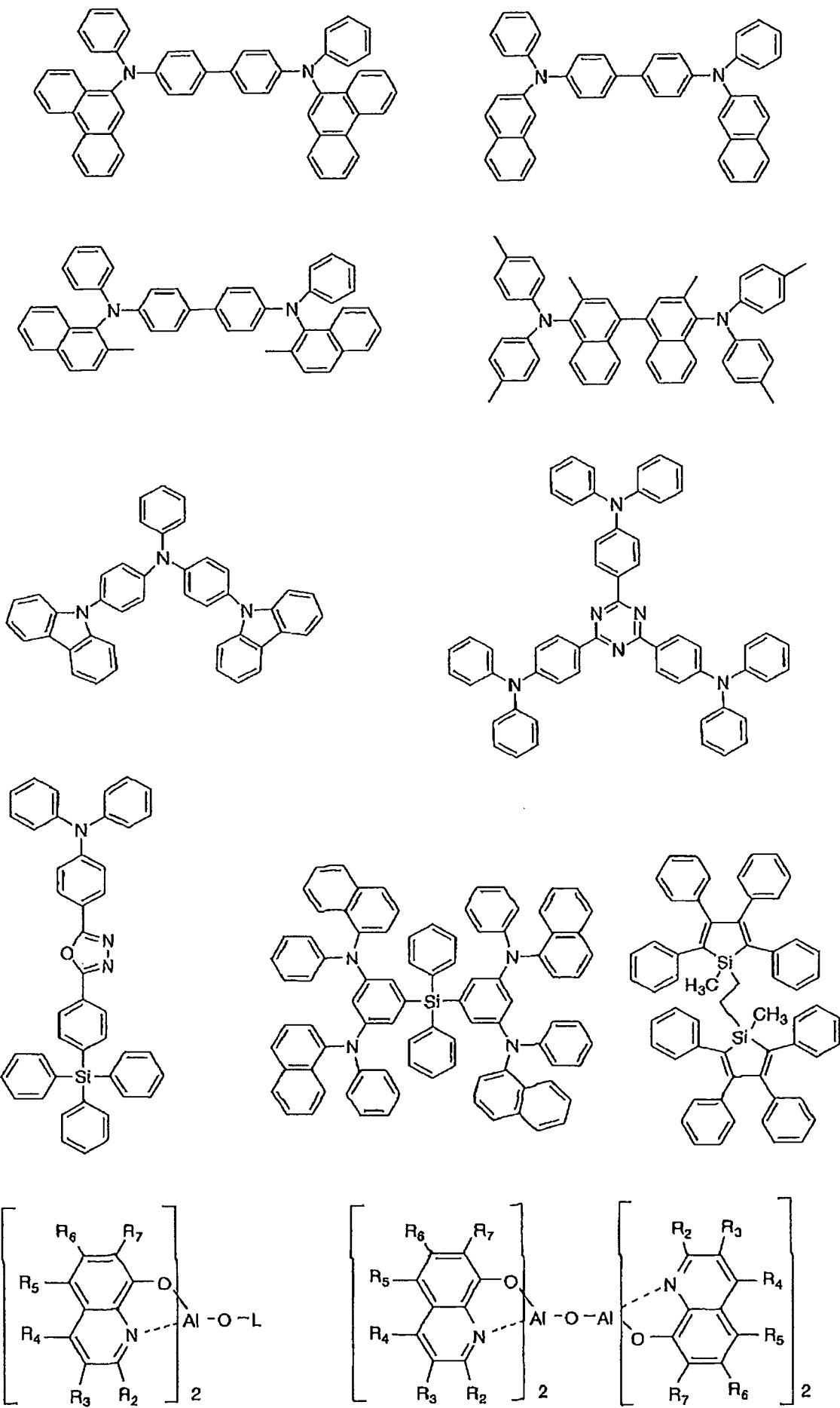
以下，具體地例示有機電致發光元件中可使用之較佳材料。其中，本發明中可使用之材料不受以下之例示化合物之限定性解釋。又，即便為作為具有特定功能之材料而例示之化合物，亦可轉用作具有其他功能之材料。再者，以下之例示化合物之結構式中之R、R₁～R₁₀分別獨立表示氫原子或取代基。n表示3～5之整數。

首先，列舉亦可用作發光層之主體材料之較佳化合物。

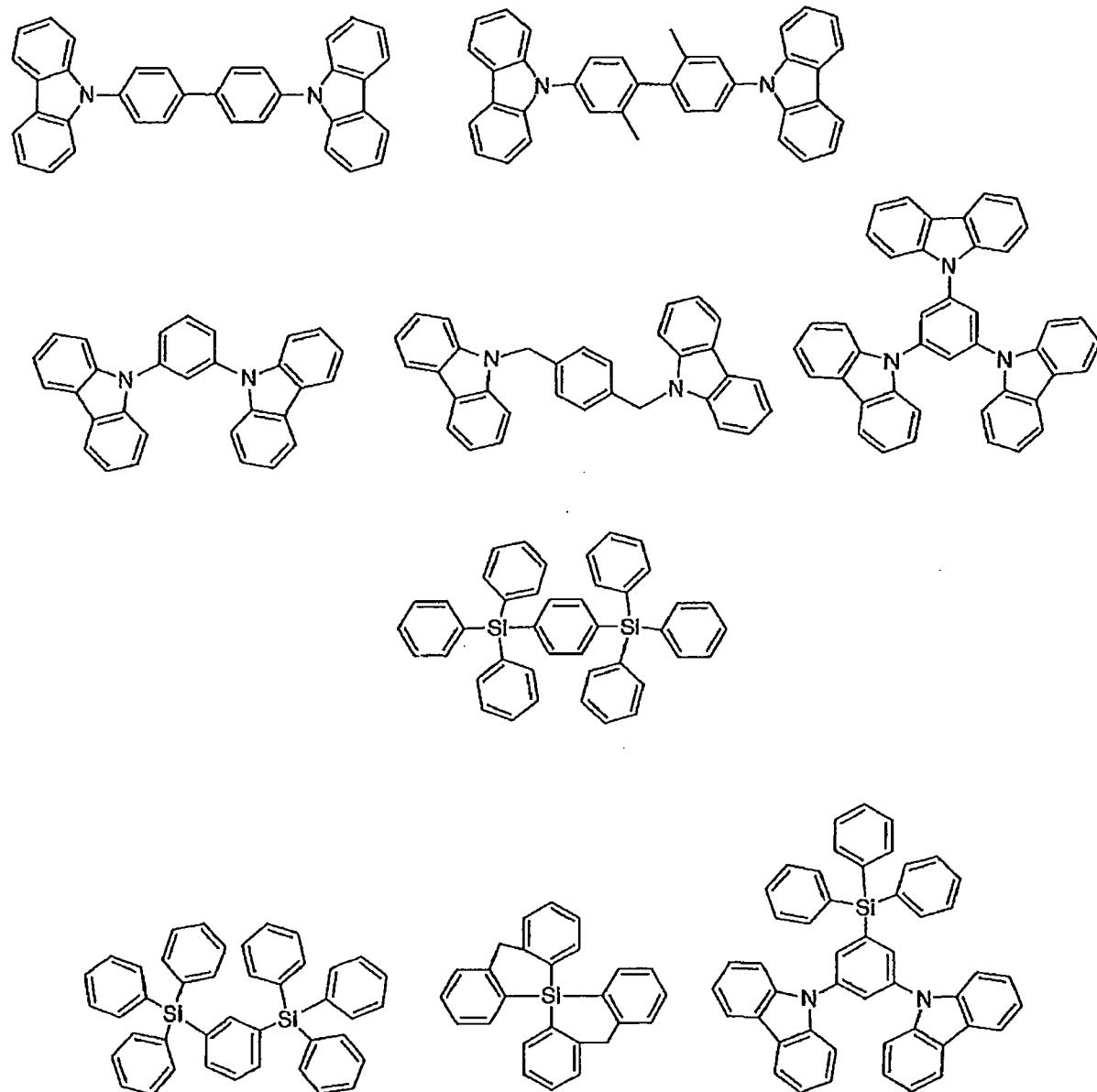
[化15]



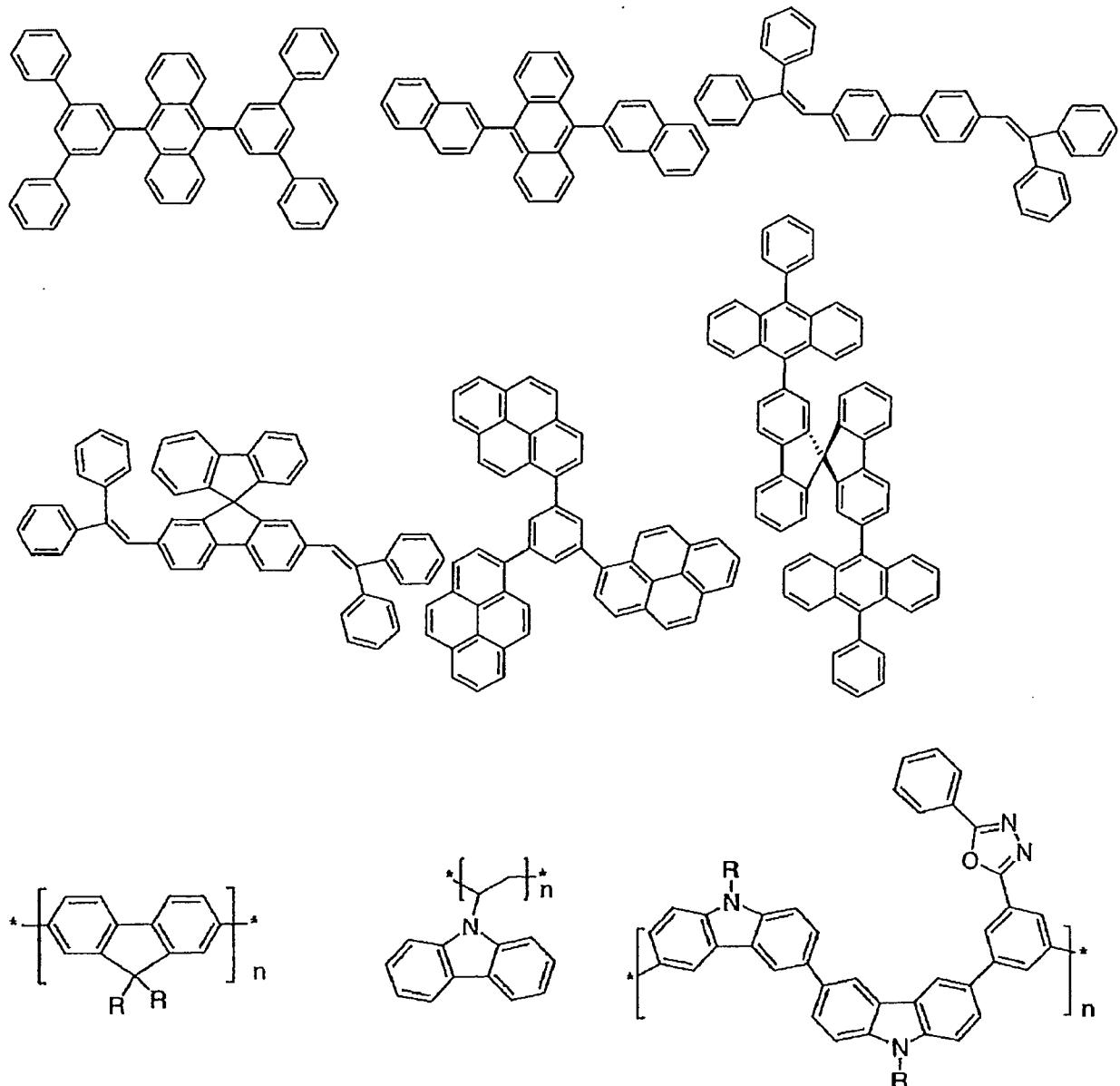
[化16]



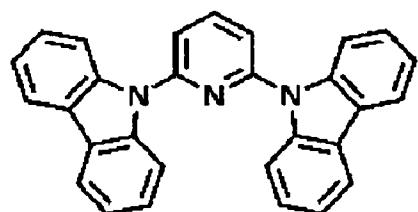
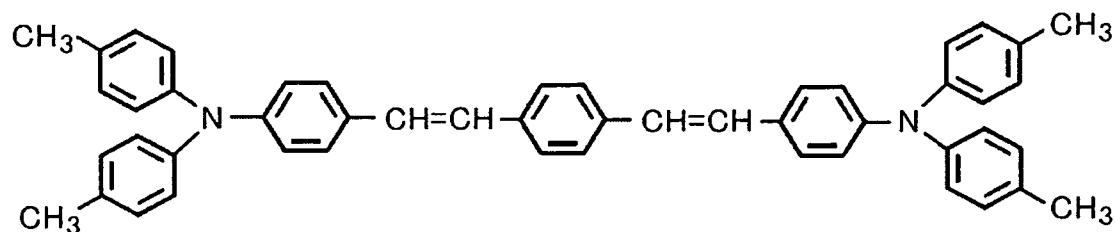
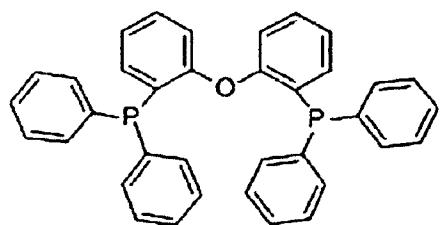
[化17]



[化18]

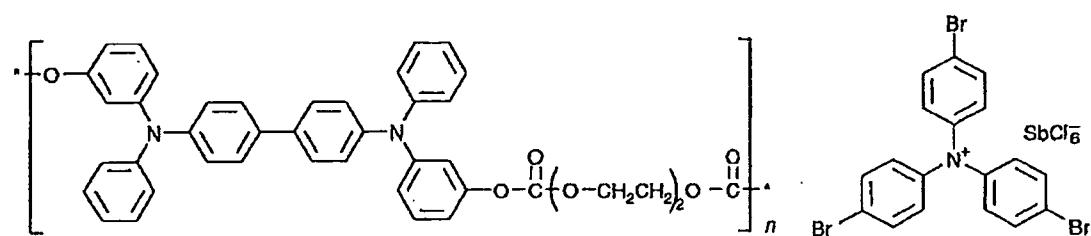
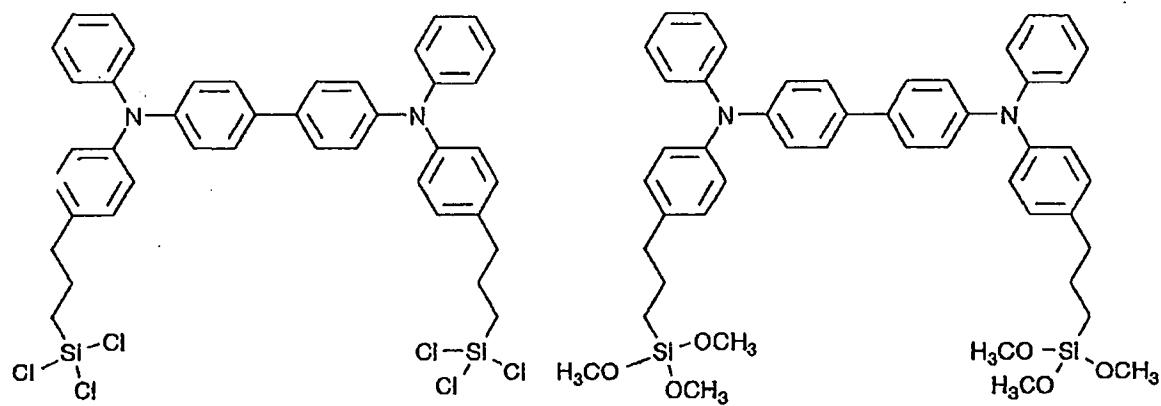


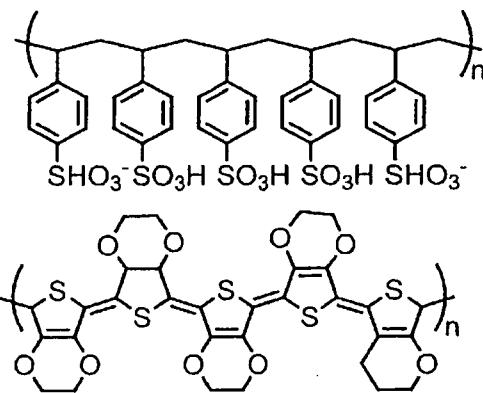
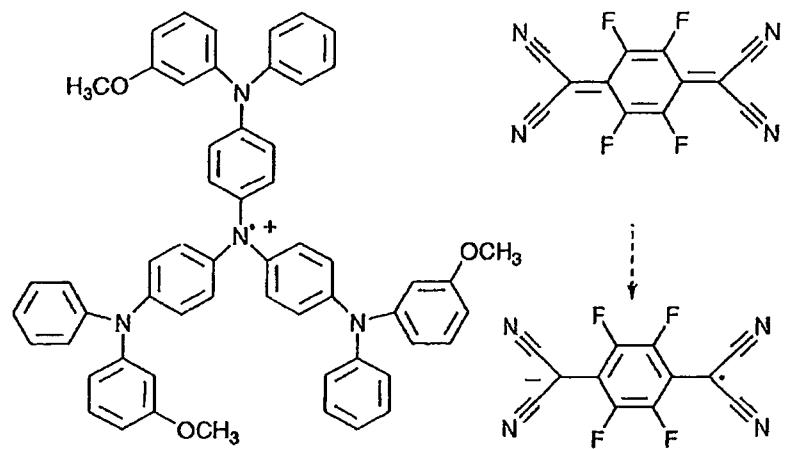
[化19]



繼而，列舉可用作電洞注入材料之較佳化合物例。

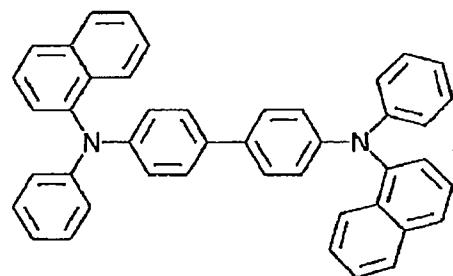
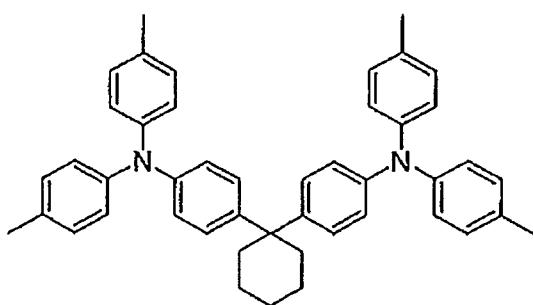
[化20]

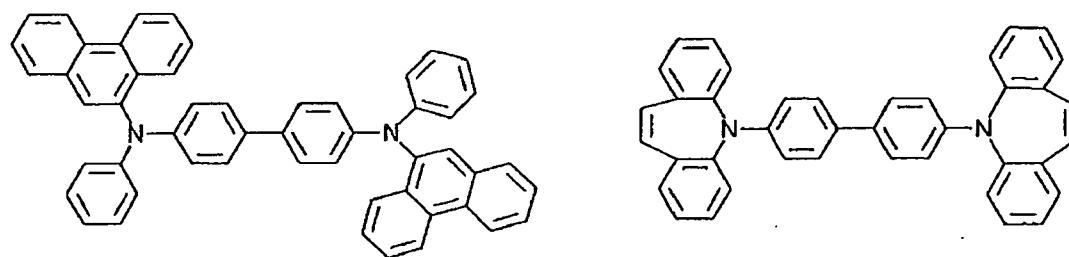
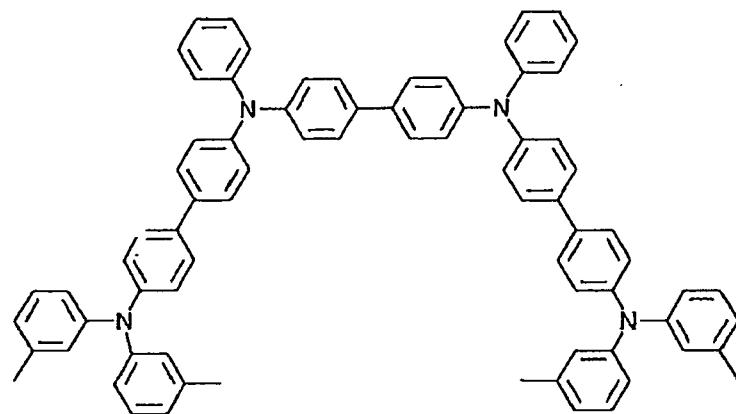




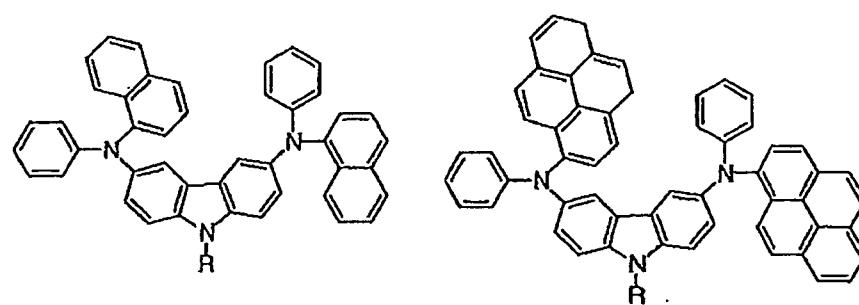
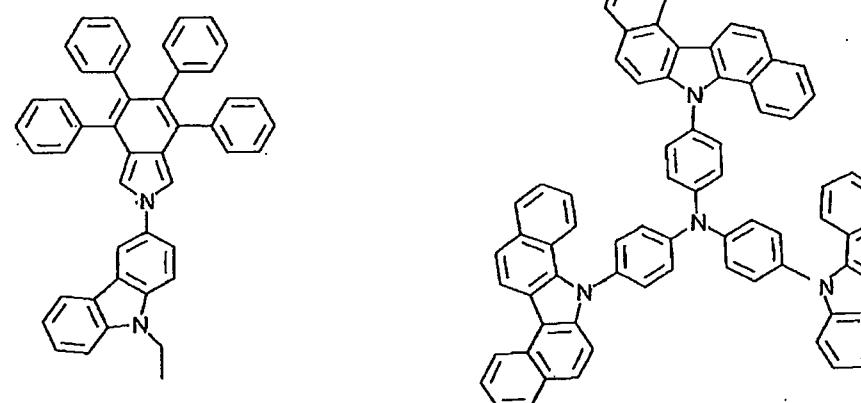
繼而，列舉可用作電洞傳輸材料之較佳化合物例。

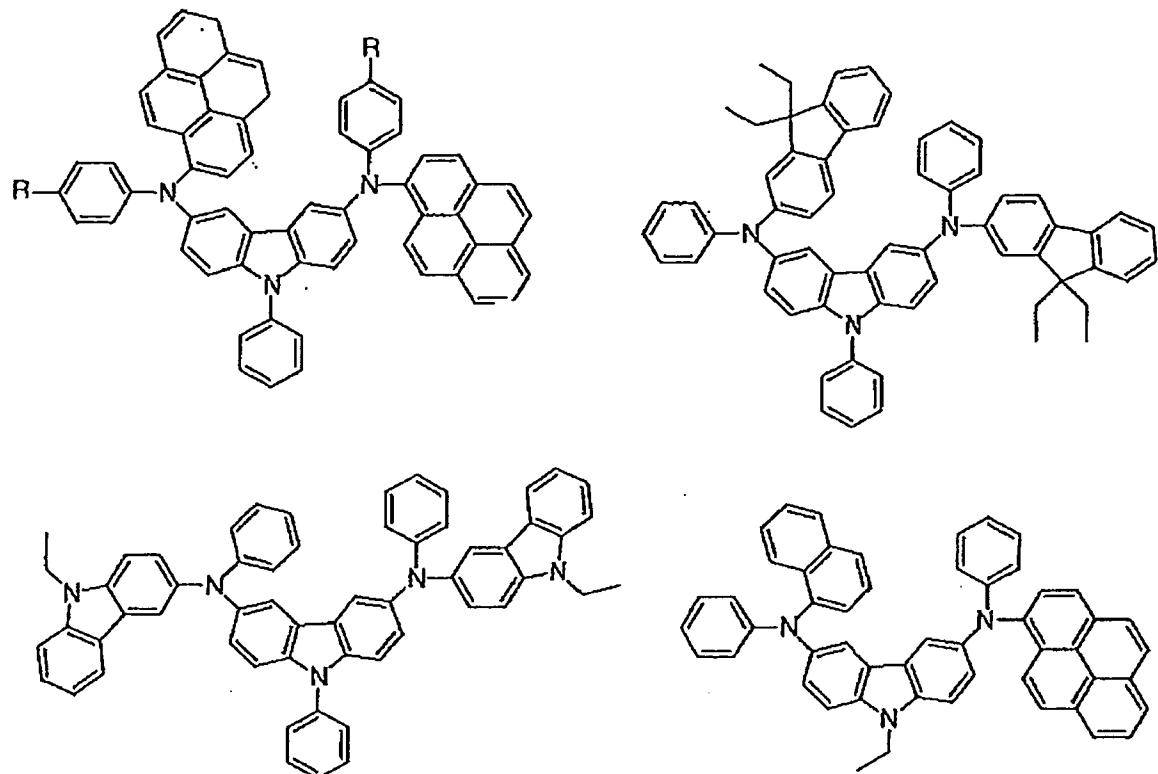
[化21]



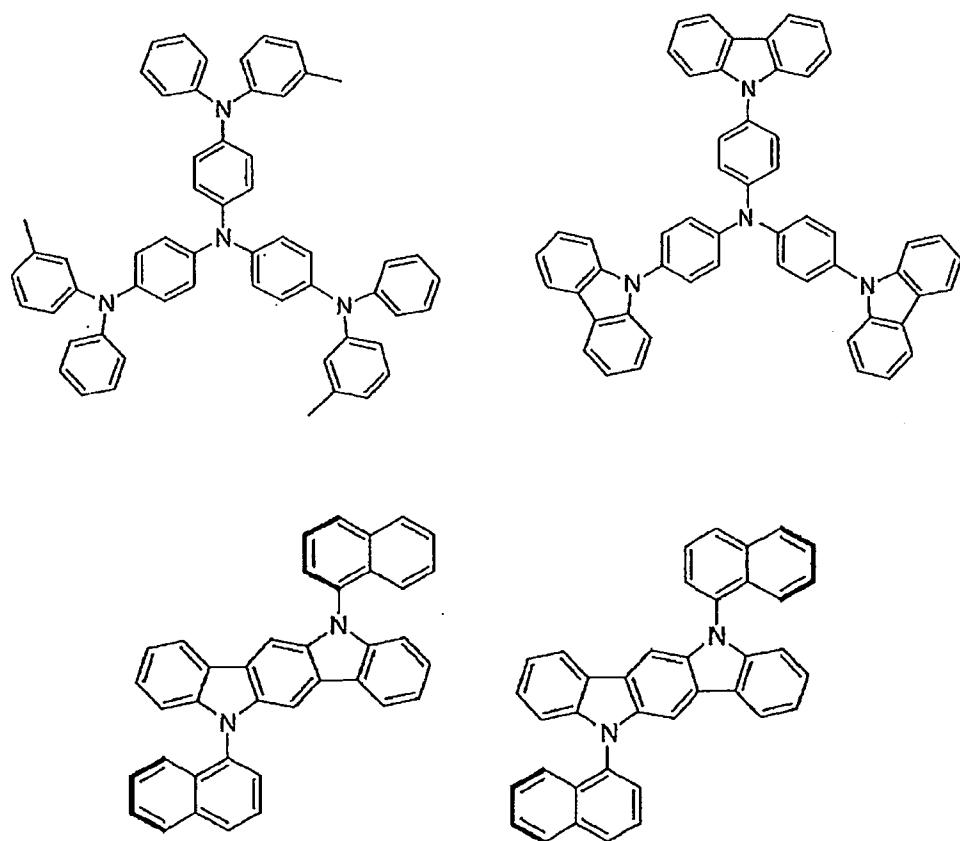


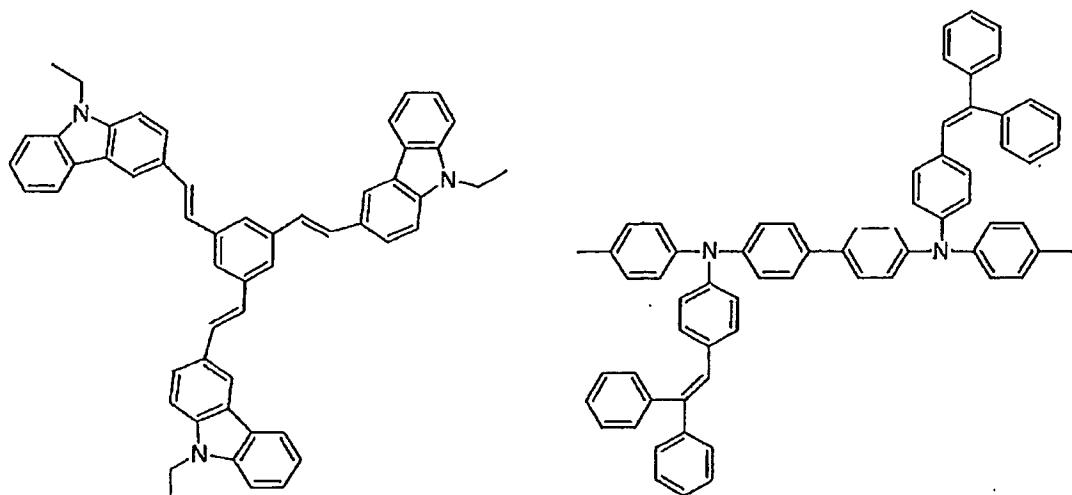
[化22]



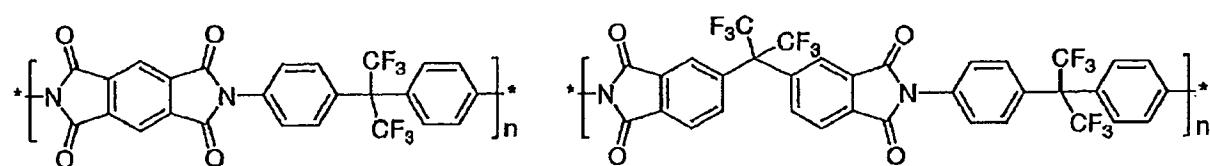
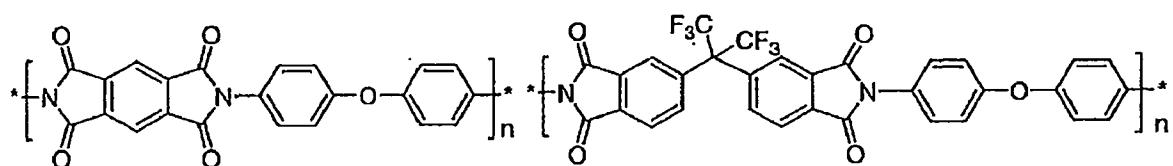
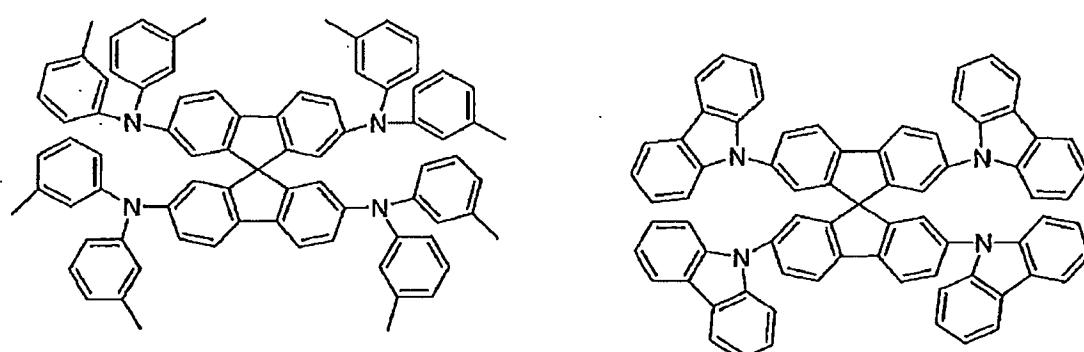
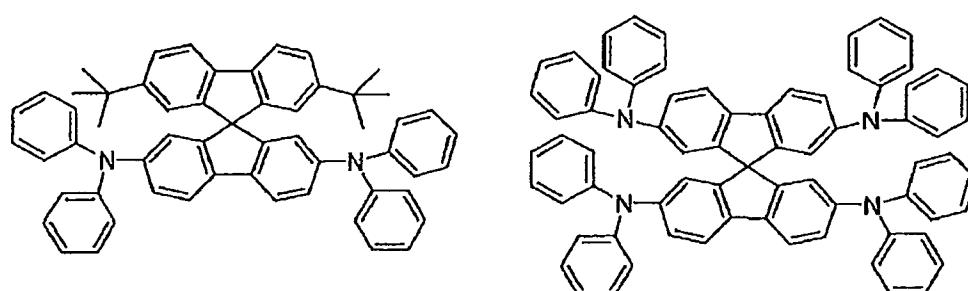


[化23]

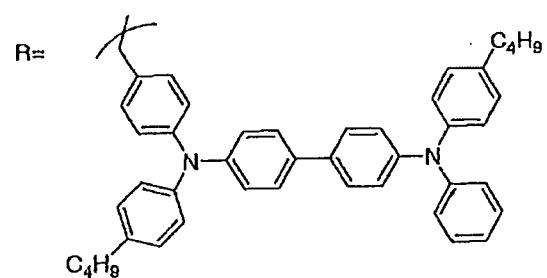
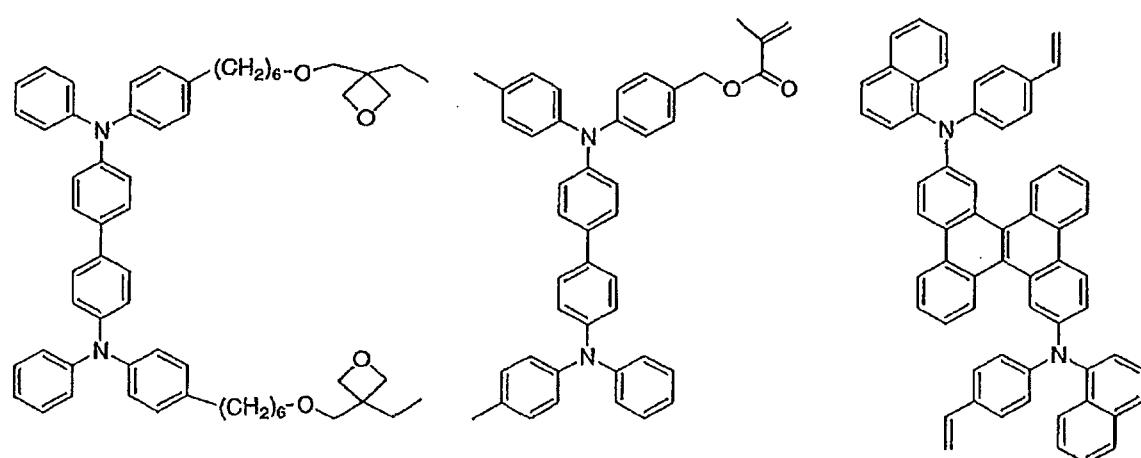
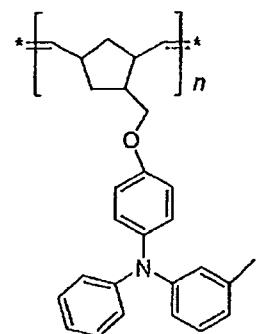




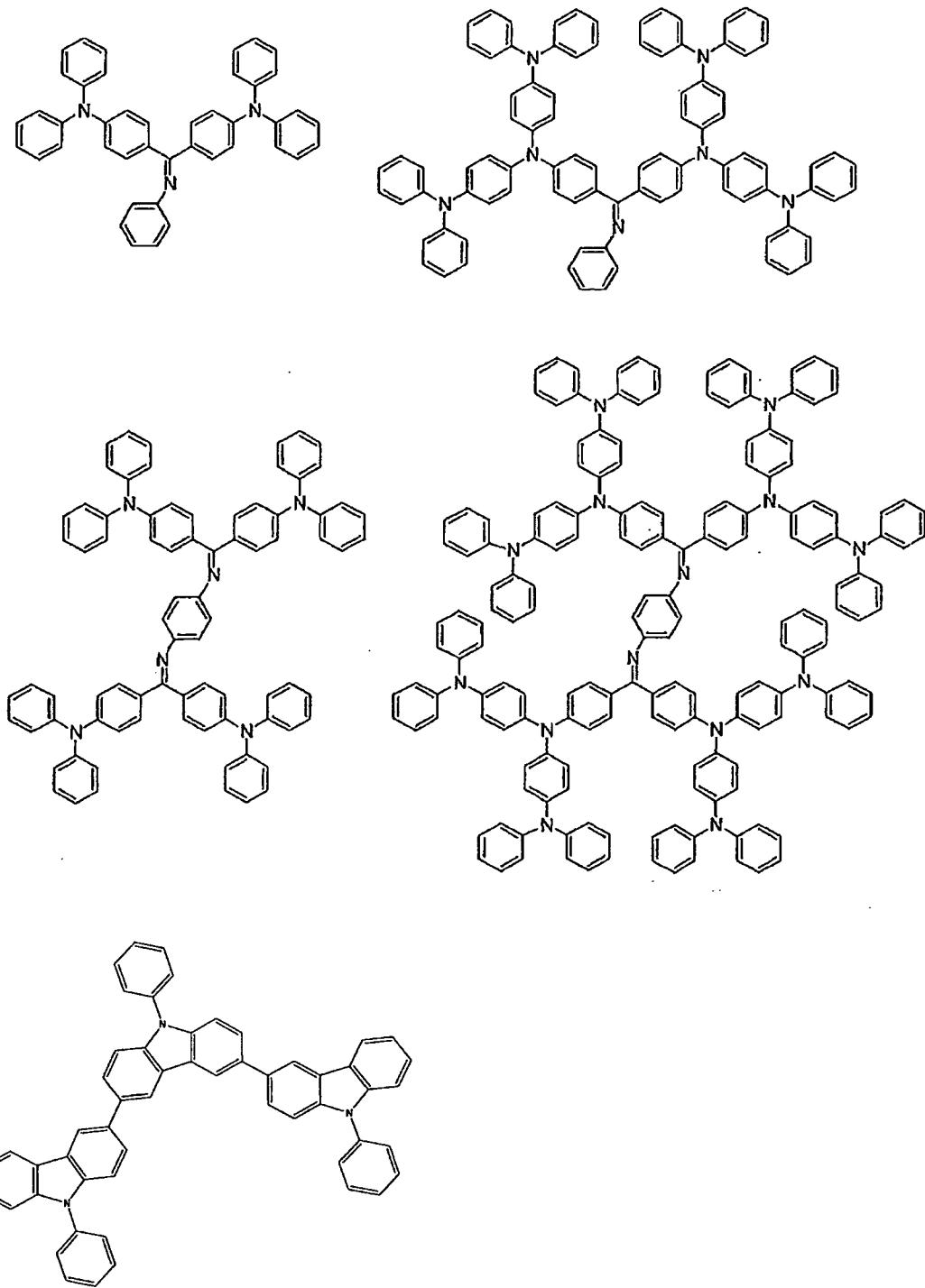
[化24]



[化25]

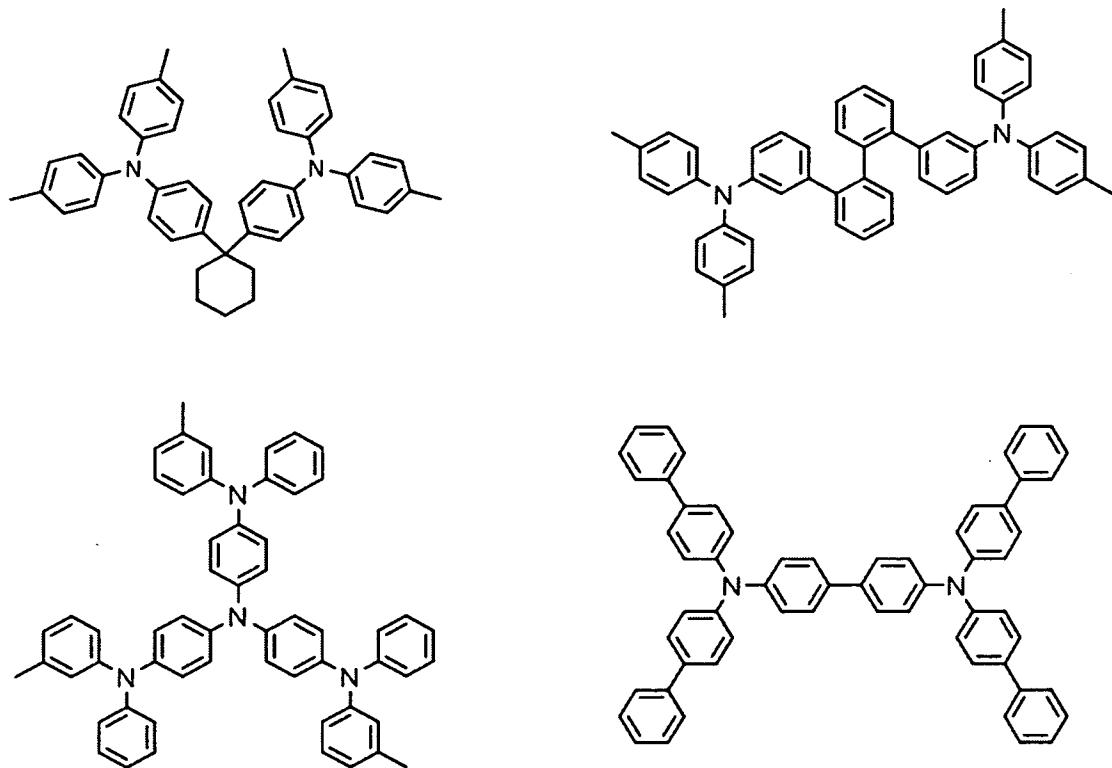


[化26]



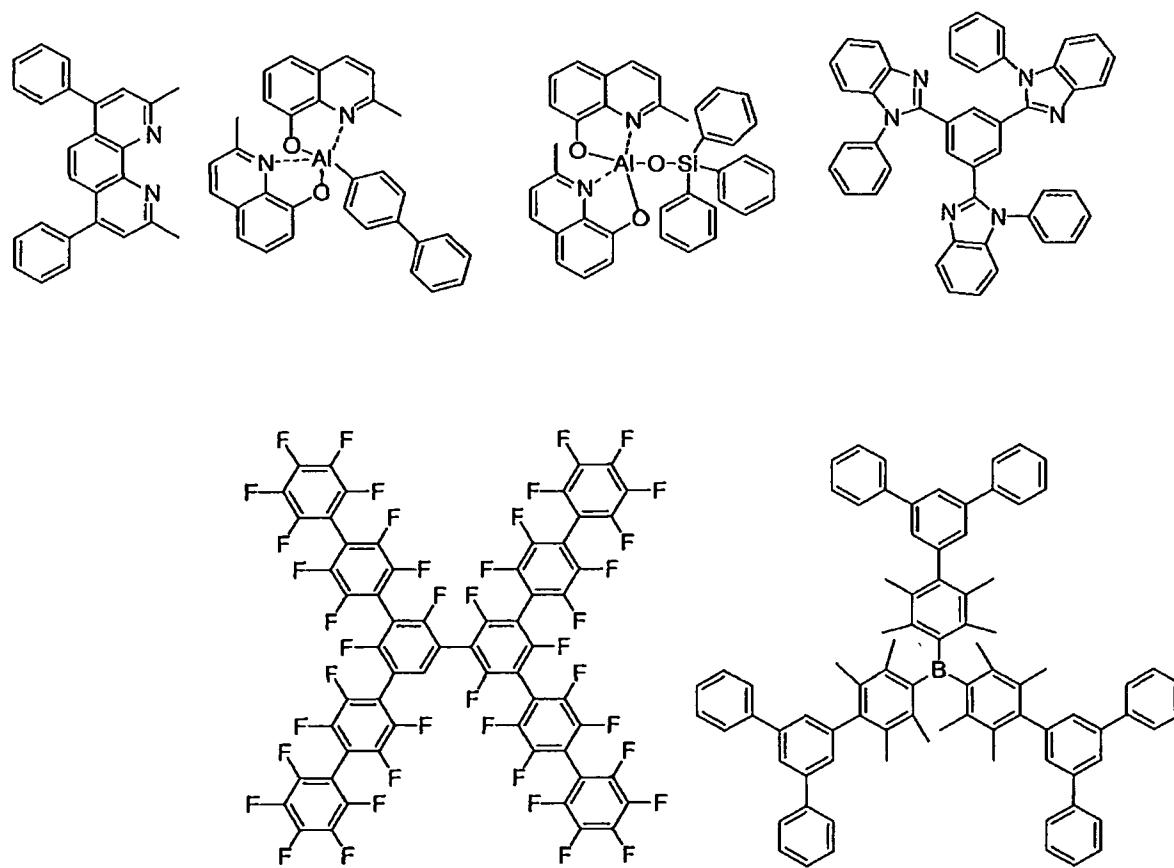
繼而，列舉可用作電子阻擋材料之較佳化合物例。

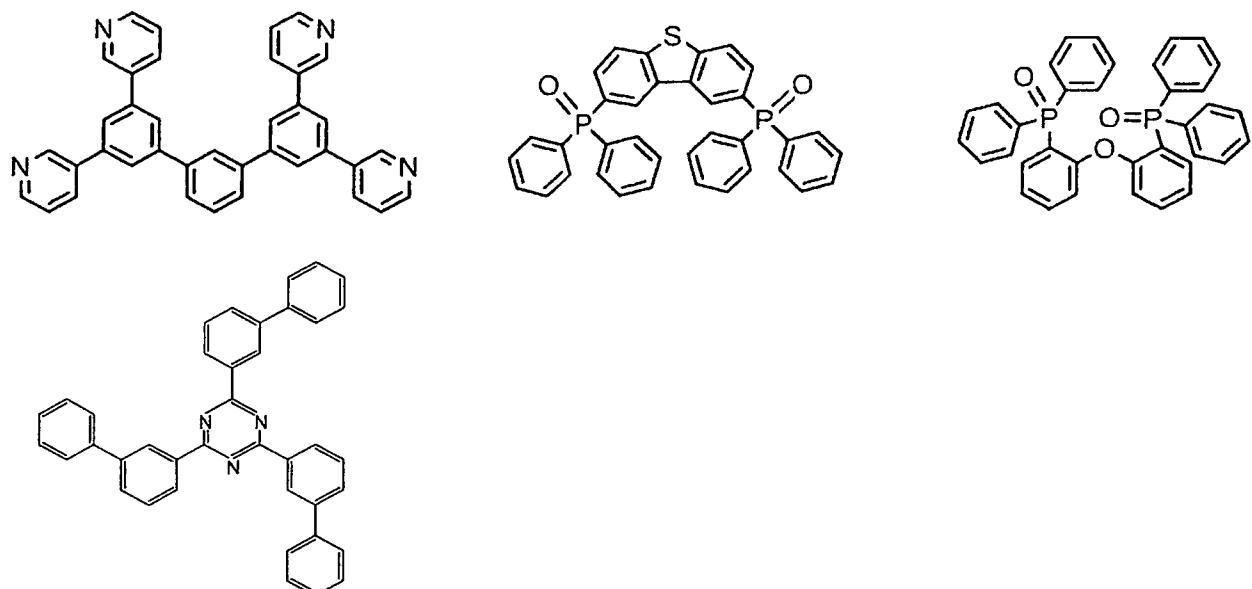
[化27]



繼而，列舉可用作電洞阻擋材料之較佳化合物例。

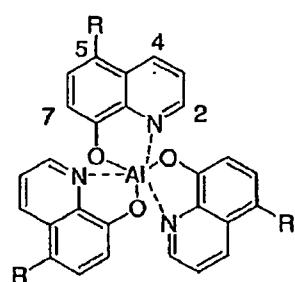
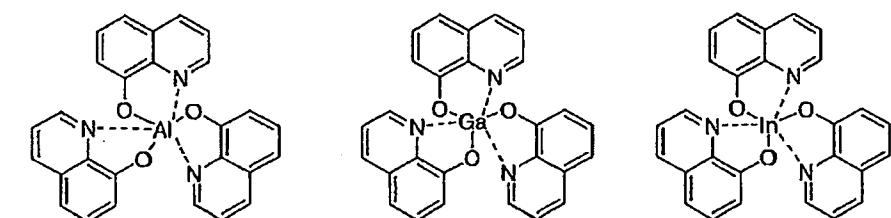
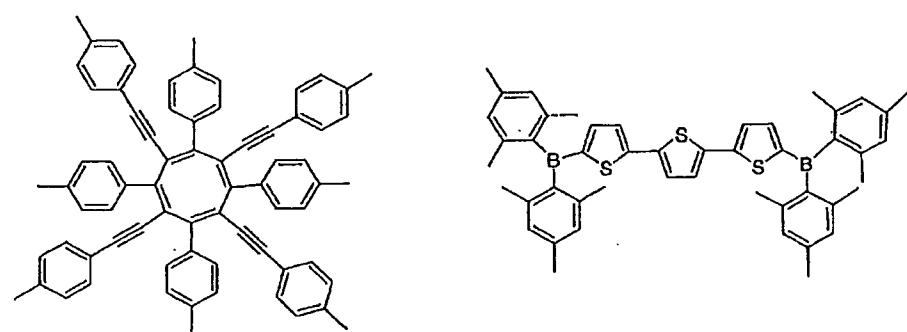
[化28]

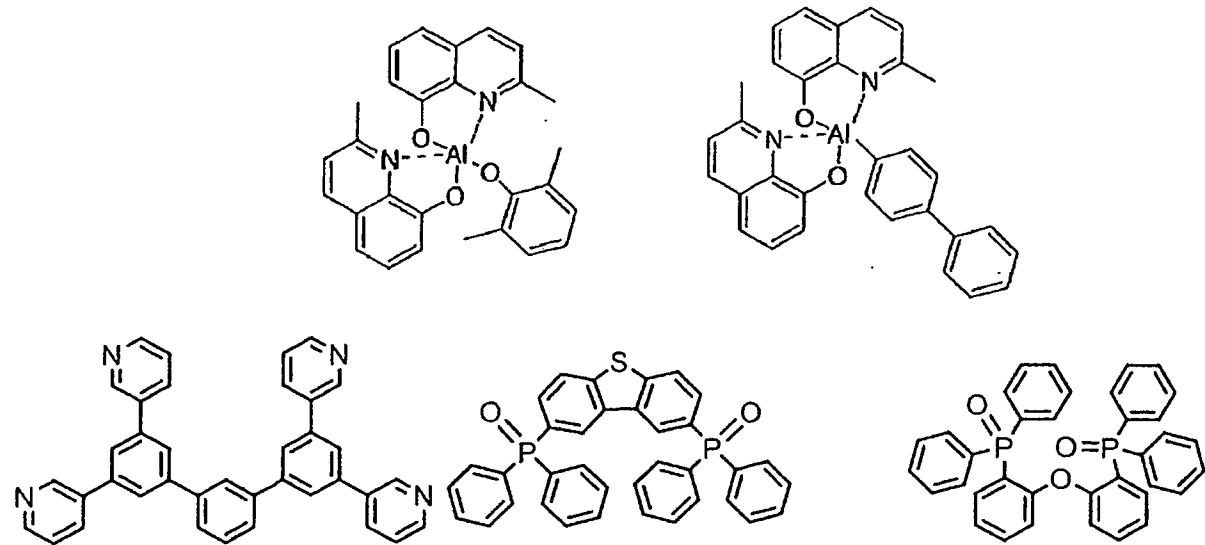




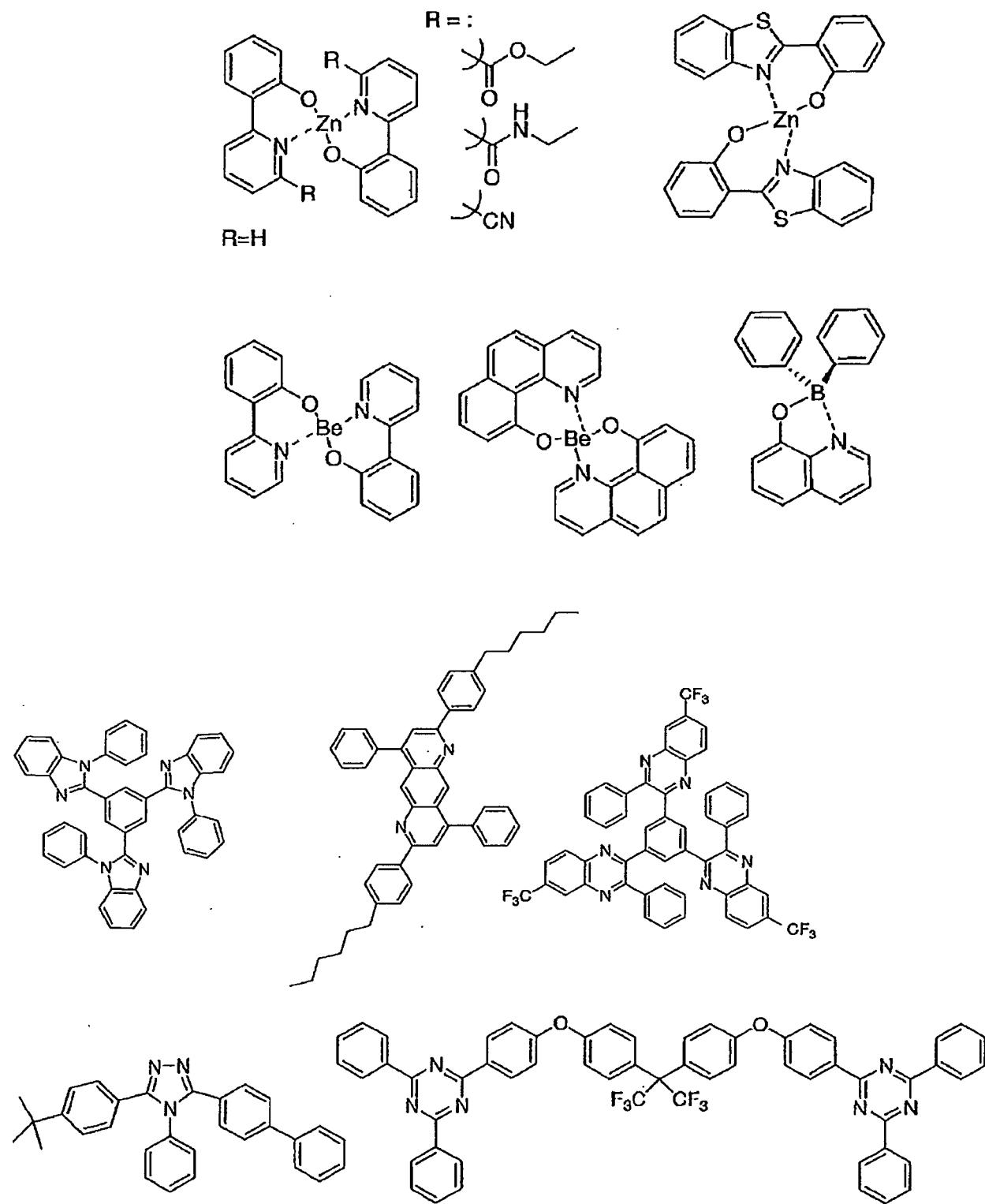
繼而，列舉可用作電子傳輸材料之較佳化合物例。

[化29]

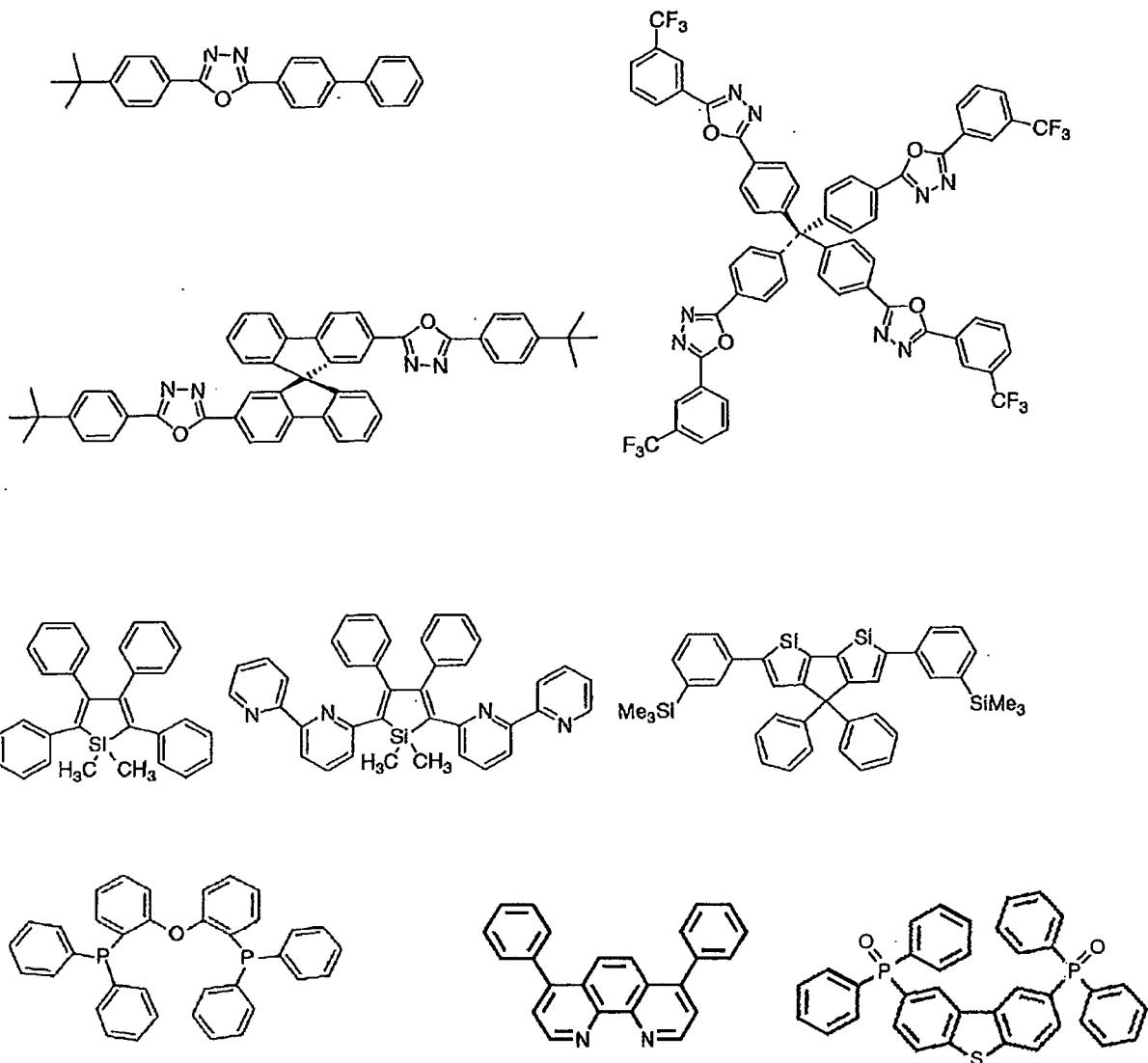




[化30]

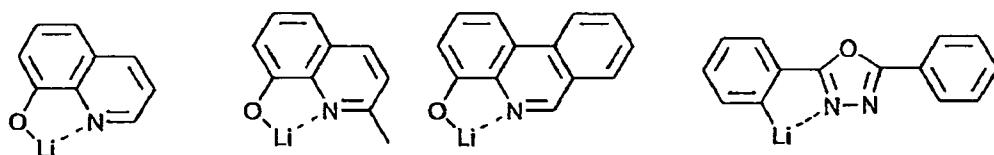


[化31]



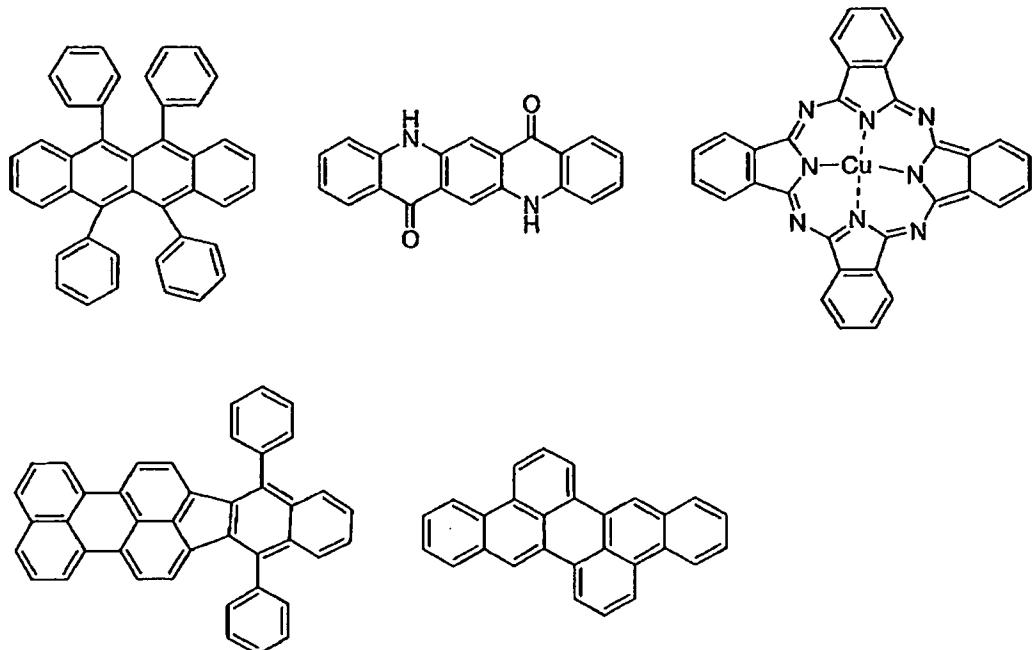
繼而，列舉可用作電子注入材料之較佳化合物例。

[化32]



列舉作為可進一步添加之材料而較佳之化合物例。例如，可想到作為穩定材料而添加等。

[化33]



藉由上述方法製作之有機電致發光元件係藉由在所獲得之元件的陽極與陰極之間施加電場而發光。此時，若為利用激發單重態能量之發光，則與其能階對應之波長之光係作為螢光發光及延遲螢光發光而被確認到。又，若為利用激發三重態能量之發光，則與其能階對應之波長係作為磷光而被確認到。通常之螢光由於螢光壽命短於延遲螢光發光，故而發光壽命可由螢光與延遲螢光加以區別。

另一方面，關於磷光，對於如本發明之化合物般之通常之有機化合物而言，由於激發三重態能量不穩定而被轉換為熱等，壽命較短而立即失活，故而於室溫下幾乎無法觀測到。為了測定通常之有機化合物之激發三重態能量，可藉由觀測極低溫之條件下之發光而進行測定。

本發明之有機電致發光元件於單一元件、包含以陣列狀配置之結構之元件、將陽極與陰極以X-Y矩陣狀配置之結構之任一者中均可應用。根據本發明，藉由使發光層中含有通式(1)所表示之化合物，可獲得發光效率經大幅度地改善之有機發光元件。本發明之有機電致

發光元件等有機發光元件可進而應用於各種用途中。例如可使用本發明之有機電致發光元件而製造有機電致發光顯示裝置，關於詳細情況，可參照時任靜士、安達千波矢、村田英幸共著之「有機EL顯示器」(Ohm公司)。又，尤其本發明之有機電致發光元件亦可應用於需求較大之有機電致發光照明或背光。

[實施例]

以下列舉合成例及實施例而更具體地說明本發明之特徵。如下所示之材料、處理內容、處理順序等只要不脫離本發明之主旨，則可適當進行變更。因此，本發明之範圍不應受到如下所示之具體例之限定性解釋。再者，發光特性之評價係使用High Performance紫外可見近紅外分光光度計(PerkinElmer公司製造：Lambda950)、螢光分光光度計(堀場製作所公司製造：FluoroMax-4)、絕對PL量子產率測定裝置(Hamamatsu Photonics公司製造：C11347)、電源電錶(Keithley公司製造：2400系列)、半導體參數分析器(Agilent Technology公司製造：E5273A)、光功率計測定裝置(Newport公司製造：1930C)、光學分光器(Ocean Optics公司製造：USB2000)、分光發射計(TOPCON公司製造：SR-3)及快速照相機(streak camera)(Hamamatsu Photonics股份有限公司製造之C4334型)而進行。又，分子配向之測定係使用橢圓偏光計(J. A. Woollam公司製造之**M-2000**)而進行。用於光學模型之構築、使光學模型與實測值之均方誤差最小化之配適等係使用作為橢圓偏光法資料分析用軟體之WASE32(J. A. Woollam公司製造)而進行。用於評價配向性之程度之序參數S係以下式定義。

[數1]

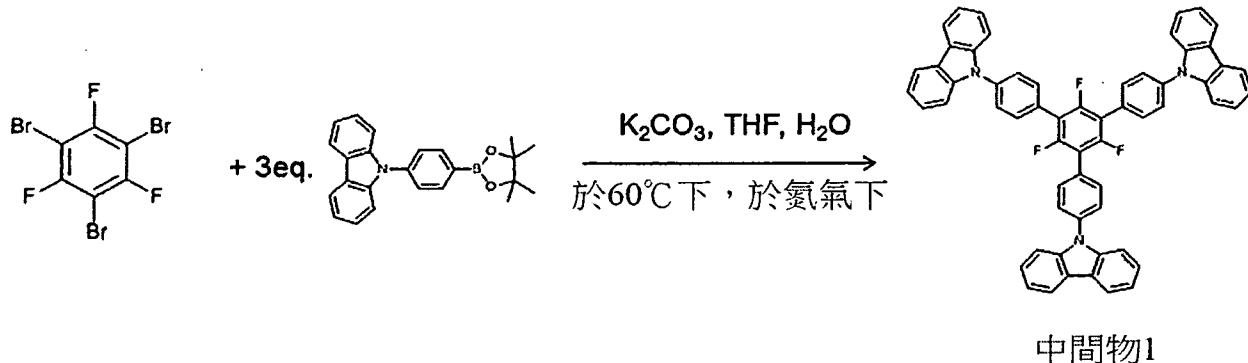
$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

θ 為基板之法線方向與分子所成之角度之平均值， k_o 、 k_e 分別為相對於基板於水平方向及法線方向具有躍遷偶極之分子之消光係數。

[合成例1]化合物1之合成

(1-1)中間物1之合成步驟

[化34]



將1,3,5-三溴-2,4,6-三氟苯(0.738 g, 2 mmol)、2-{4-(9H-咔唑基-9-基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(0.52 g, 1.4 mmol)、四氫呋喃(55 ml)、四(三苯基膦)鈀($Pd(PPh_3)_4$: 0.30 g, 0.26 mmol)、及2 M之 K_2CO_3 aq(15 ml)添加至200 ml三口燒瓶中並進行脫氣。將經脫氣之溶液於氮氣流下升溫至66°C，進而歷時12小時滴加使1,4-{4-(9H-咔唑基-9-基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(1.70 g, 4.6 mmol)溶解於四氫呋喃20 ml中而成之溶液，一面將溫度保持為66°C，一面攪拌6天。使該反應溶液回到室溫後，使用蒸發器將四氫呋喃自反應溶液中去除，獲得沈澱物。對該沈澱物進行濾取後，利用水洗淨，並進行真空乾燥。將所獲得之固體物添加至經加熱之二氯甲烷200 ml中而製成溶液，將該溶液過濾後進行濃縮。於所獲得之濃縮物中添加正己烷而析出白色粉末，對所析出之白色粉末(中間物1)進行濾取。藉由以上之步驟，以產量683 mg(0.80 mmol)、產率40%獲得中間物1之1,3,5-(4-(9H-咔唑基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 (t, J = 7.4 Hz, 6H; ArH), 7.46 (dt, J_{ortho} = 7.6 Hz, J_{meta} = 1.0 Hz, 6H; ArH), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 6H; ArH), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 6H; ArH), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 6H; ArH), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 6H; ArH). ¹⁹F-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -115.32.

(1-2)化合物1之合成步驟

[化35]



於氮氣流下，將中間物1[(1,3,5-(4-(9H-咔唑基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯](0.86 g, 1.0 mmol)、氰化鉀(0.85 g, 13 mmol)添加至200 ml三口燒瓶中，添加二甲基亞礦70 ml並於160°C下加熱攪拌1小時。於經放置冷卻之反應溶液中，添加二氯甲烷450 ml與水800 ml，進行分液。其中於水層中添加二氯甲烷450 ml進行萃取，將所獲得之有機層與先前之分液中獲得之有機層合併。利用水500 ml與飽和鹽水500 ml將該有機層洗淨後，利用無水硫酸鎂使之乾燥，使用蒸發器將溶劑去除。使所獲得之殘渣於二氯甲烷/正己烷之混合溶劑中進行再結晶，以橙色固體(化合物1)之形式以產量719 mg(0.82 mmol)、產率82%獲得1,3,5-(4-(9H-咔唑基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟基苯。

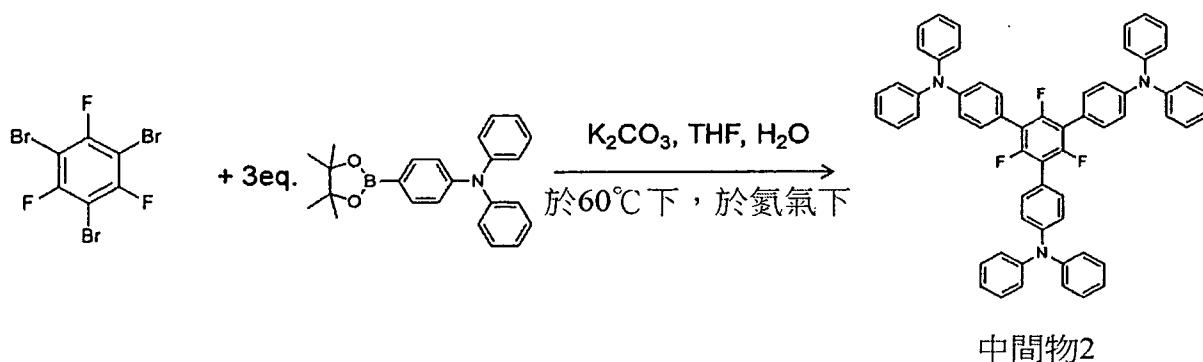
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (dt, J_{ortho} = 6.8 Hz, J_{meta} = 0.7 Hz, 6H; ArH), 7.48 (dt, J_{ortho} = 7.7 Hz, J_{meta} = 1.2 Hz, 6H; ArH), 7.60 (d,

$J = 8.3$ Hz, 6H; ArH), 7.91-7.97 (m, 12H; ArH), 8.17 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H; ArH). Anal. Calcd for $C_{42}H_{24}F_4N_2$: C, 86.28; H, 4.14; N, 9.58%. Found: C, 86.35; H, 4.11; N, 9.29%.

(合成例2)化合物2之合成

(2-1)中間物2之合成步驟

[化36]



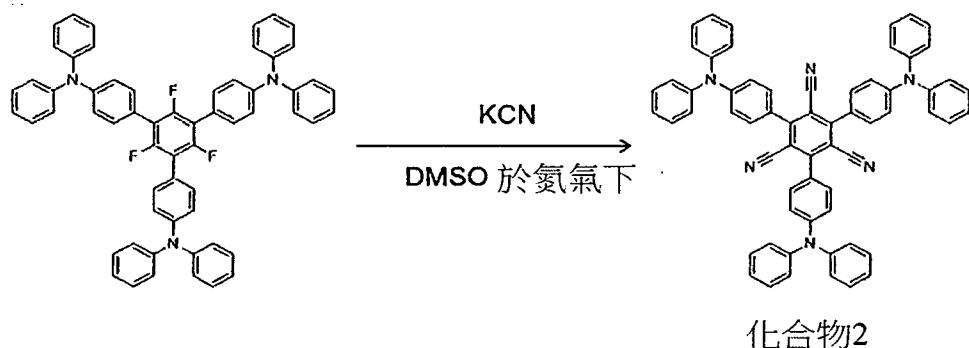
將1,3,5-三溴-2,4,6-三氟苯(0.738 g, 2 mmol)、2-{4-(二苯基胺基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氫雜硼雜環戊烷(0.25 g, 0.7 mmol)、四氫呋喃(55 ml)、 $Pd(PPh_3)_4$ (0.30 g, 0.26 mmol)、2 M之 K_2CO_3 aq(15 ml)添加至200 ml三口燒瓶中並進行脫氣。將經脫氣之溶液於氮氣流下升溫至66°C，進而歷時12小時滴加使1,4-{4-(二苯基胺基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氫雜硼雜環戊烷(2.0 g, 5.4 mmol)溶解於20 ml之四氫呋喃中而成之溶液，一面將溫度保持為66°C，一面攪拌4天。使該反應溶液回到室溫後，使用蒸發器將四氫呋喃自反應溶液中去除，獲得沈澱物。對該沈澱物進行濾取後，利用水洗淨，並進行真空乾燥。將所獲得之固體物添加至經加熱之二氯甲烷25 ml中而製成溶液，將該溶液過濾後進行濃縮。於所獲得之濃縮物中添加正己烷而析出白色粉末，對所析出之白色粉末(中間物2)進行濾取，並利用甲醇洗淨。藉由以上之步驟，以產量577 mg(0.67

mmol)、產率34%獲得中間物2之1,3,5-(4-(二苯基胺基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.05 (t, J = 7.3 Hz, 6H; ArH), 7.13 (dd, J_{ortho} = 8.8 Hz, J_{meta} = 2.0 Hz, 6H; ArH), 7.15 (td, J_{ortho} = 7.5 Hz, J_{meta} = 1.1 Hz, 12H; ArH), 7.28 (dt, J_{ortho} = 7.0 Hz, J_{meta} = 1.5 Hz, 12H; ArH), 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 6H; ArH). ¹⁹F-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -117.09.

(2-2)化合物2之合成步驟

[化37]



於氮氣流下，將1,3,5-(4-(二苯基胺基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯(0.86 g, 1.0 mmol)、氰化鉀(1.02 g, 16 mmol)添加至200 ml三口燒瓶中，添加二甲基亞礦60 ml並於160°C下加熱攪拌80分鐘。於經放置冷卻之反應溶液中，添加二氯甲烷450 ml與水450 ml，進行分液。其中利用水500 ml與飽和鹽水500 ml將有機層洗淨後，利用無水硫酸鎂使之乾燥，利用蒸發將溶劑去除。使所獲得之殘渣於二氯甲烷/正己烷之混合溶劑中進行再結晶，以橙色固體(化合物2)之形式以產量875 mg(0.99 mmol)、產率99%獲得1,3,5-(4-(二苯基胺基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟基苯。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.11-7.14 (m, 12H; ArH), 7.21 (d,

$J = 7.6$ Hz, 12H; ArH), 7.32 (t, $J = 7.9$ Hz, 12H; ArH), 7.41 (d, $J = 8.7$ Hz, 6H; ArH). Anal. Calcd for $C_{63}H_{42}N_6$: C, 85.69; H, 4.79; N, 9.52%. Found: C, 85.44; H, 4.74; N, 9.42%.

(比較合成例1)比較化合物1之合成

將依據合成例1之合成法而獲得之中間物1作為比較化合物1。

(比較合成例2)比較化合物2之合成

將依據合成例2之合成法而獲得之中間物2作為比較化合物2。

(實施例1)使用化合物1之有機光致發光元件之製作與評價

於氬氣環境之手套箱中製備化合物1之甲苯溶液。

又，於石英基板上藉由真空蒸鍍法於真空度 4×10^{-4} Pa以下之條件下以50 nm之厚度形成化合物1之薄膜，製成有機光致發光元件。

不同於此，於石英基板上藉由真空蒸鍍法於真空度 4×10^{-4} Pa以下之條件下自不同蒸鍍源將化合物1與mCP蒸鍍，以50 nm之厚度形成化合物1之濃度為6.0重量%之薄膜，製成有機光致發光元件。

對具有僅化合物1之薄膜之有機光致發光元件藉由橢圓偏光分光法測定配向性，結果分子相對於化合物1之膜形成面之配向角為 16.8° 。

又，對該等使用化合物1之樣品測定由337 nm激發光所得之發光光譜。將甲苯溶液之吸收發光光譜示於圖2。將具有僅化合物1之薄膜之有機光致發光元件之吸收光譜示於圖3，將發光光譜示於圖4。又，將具有化合物1與mCP之薄膜之有機光致發光元件之發光光譜示於圖5。

於甲苯溶液中，最大發光波長為487 nm，光致發光量子效率於空氣中為67.0%，於脫氣後為89.3%。於具有僅化合物1之薄膜之有機光致發光元件中，最大發光波長為519 nm，光致發光量子效率為85%。於具有化合物1與mCP之薄膜之有機光致發光元件中，最大發

光波長為493 nm，光致發光量子效率為90%。

又，將對化合物1之甲苯溶液測定暫態衰減曲線之結果示於圖6。該等暫態衰減曲線係表示測定對化合物照射激發光而發光強度逐漸失活之過程之發光壽命測定結果。對於通常之單成分之發光(螢光或者磷光)而言，發光強度以單一指數函數之形式衰減。這意味著於曲線圖之縱軸為半 \log 之情形時，線性衰減。於圖6所示之化合物1之暫態衰減曲線中，雖然於觀測初期觀測到此種線性成分(螢光)，但於數 μ 秒後出現偏離線性之成分。其為延遲成分之發光，與初期之成分相加之信號成為於向時間側延伸之平緩曲線。藉由如此般測定發光壽命，確認到化合物1係了含螢光成分以外亦包含延遲成分之發光體。空氣中之甲苯溶液之發光壽命 τ 為7.53 ns。又，於脫氣後之甲苯溶液之暫態衰減曲線中，可觀測到兩種螢光(即時螢光、延遲螢光)，即時螢光之發光壽命 τ_1 為13.7 ns，延遲螢光之發光壽命 τ_2 為7.72 μ s。

進而，對具有化合物1與mCP之薄膜之有機光致發光元件於300 K、200 K、100 K、5 K之各溫度下測定暫態衰減曲線。將其結果示於圖7。根據圖7，確認到其係伴隨著溫度上升而延遲螢光成分增加之熱活性型之延遲螢光。

(實施例2)使用化合物2之有機光致發光元件之製作與評價

變更使用化合物2代替化合物1之方面，製作化合物2之甲苯溶液、具有僅化合物1之薄膜之有機光致發光元件、及具有化合物2與mCP之薄膜之有機光致發光元件。

對具有僅化合物2之薄膜之有機光致發光元件藉由橢圓偏光分光法測定配向性，結果分子相對於化合物2之膜形成面之配向角為20.4°。

又，對該等使用化合物2之樣品測定由337 nm激發光所得之發光光譜。將甲苯溶液之吸收發光光譜示於圖8。將具有僅化合物2之薄膜

之有機光致發光元件之吸收光譜示於圖9，將發光光譜示於圖10。又，將具有化合物2與mCP之薄膜之有機光致發光元件之發光光譜示於圖11。

於甲苯溶液中，最大發光波長為506 nm，光致發光量子效率於空氣中為76.5%，於脫氣後為81.5%。於具有僅化合物2之薄膜之有機光致發光元件中，最大發光波長為626 nm，光致發光量子效率為49%。又，具有化合物2與mCP之薄膜之有機光致發光元件之光致發光量子效率為100%。

又，對化合物2之甲苯溶液測定暫態衰減曲線，結果空氣中之發光壽命 τ 為4.175 ns，脫氣後之發光壽命 τ_1 為5.412 ns。

進而，對具有化合物2與mCP之薄膜之有機光致發光元件分別於300 K、200 K、100 K、5 K之各溫度下測定暫態衰減曲線。將其結果示於圖12。根據圖12，確認到其係伴隨著溫度上升而延遲螢光成分增加之熱活性型之延遲螢光。

(比較例1)使用比較化合物1之有機光致發光元件之製作與評價

變更使用比較化合物1代替化合物1之方面，製作比較化合物1之二氯甲烷溶液、及具有僅比較化合物1之薄膜之有機光致發光元件。

經脫氣之二氯甲烷溶液之發光波長峰值為363 nm，發光量子產率為48%。發光壽命 τ 為4.795 ns，未觀測到延遲成分。純淨薄膜之發光波長峰值為381 nm，發光量子產率為30%。發光壽命為4.993 ns，未觀測到延遲成分。

(比較例2)使用比較化合物2之有機光致發光元件之製作與評價

變更使用比較化合物2代替化合物1之方面，製作比較化合物2之二氯甲烷溶液、及具有僅比較化合物2之薄膜之有機光致發光元件。

經脫氣之甲苯溶液之發光波長峰值為395 nm，發光量子產率為41%。發光壽命 τ 為0.91 ns，未觀測到延遲成分。純淨薄膜之發光波

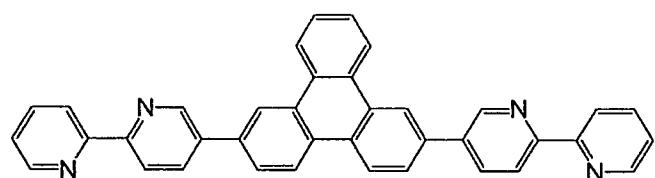
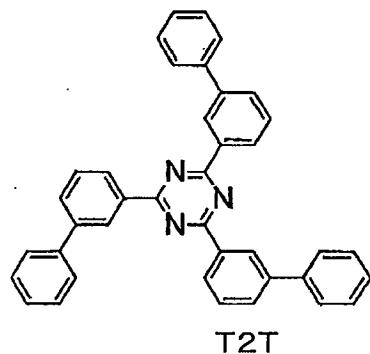
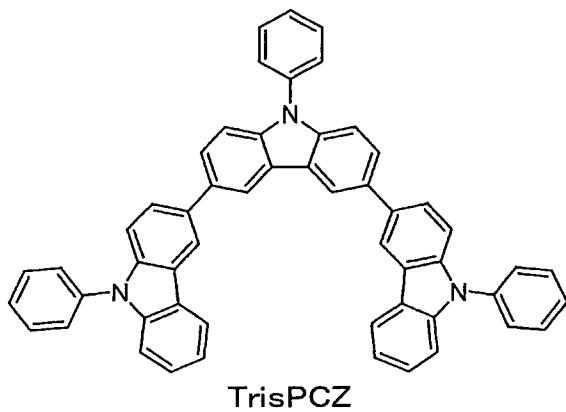
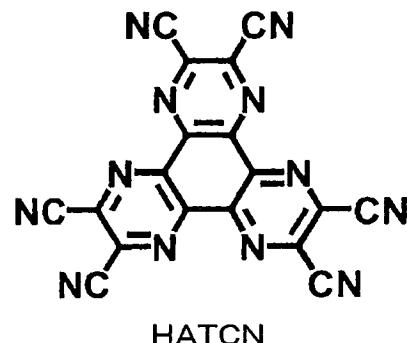
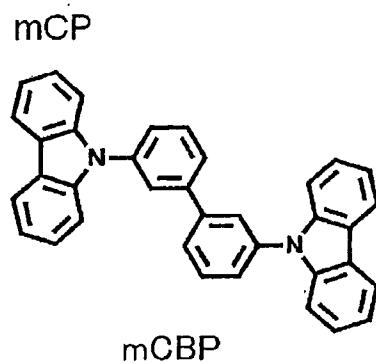
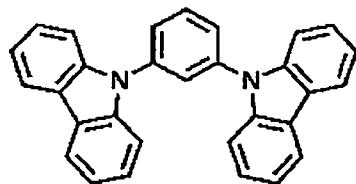
長峰值為393 nm，發光量子產率為25%。發光壽命為0.807 ns，未觀測到延遲成分。

(實施例3)使用化合物2之有機電致發光元件之製作與評價

於形成有膜厚100 nm之包含銦錫氧化物(ITO)之陽極之玻璃基板上，藉由真空蒸鍍法於真空度 4×10^{-4} Pa下積層各薄膜。首先，於ITO上以10 nm之厚度形成HATCN(Hexaaazatriphenylene Hexacarbonitrile，六氮雜苯并菲六腈)，於其上以30 nm之厚度形成TrisPCZ。繼而，自不同蒸鍍源將化合物2與mCBP共蒸鍍，形成30 nm之厚度之層作為發光層。此時，化合物2之濃度係設為6重量%。繼而，以10 nm之厚度形成T2T，於其上以30 nm、40 nm或50 nm之厚度形成BPyTP2。進而將氟化鋰(LiF)真空蒸鍍0.8 nm，繼而以100 nm之厚度蒸鍍鋁(Al)，藉此形成陰極。藉由以上之步驟，製作BPyTP2之厚度不同之3種有機電致發光元件。

將所製作之有機電致發光元件之發光光譜示於圖13，將電壓-電流密度-亮度特性示於圖14，將亮度-外部量子效率-功率效率特性示於圖15。使用化合物2作為發光材料之有機電致發光元件達成14.6%之較高外部量子效率。若使用發光量子效率為100%之螢光材料來嘗試製作取得了平衡之理想之有機電致發光元件，則只要光提取效率為20~30%，螢光發光之外部量子效率便成為5~7.5%。該值通常被視為使用螢光材料之有機電致發光元件之外部量子效率之理論極限值。於實現超出理論極限值之較高之外部量子效率之觀點而言，使用化合物2之本發明之有機電致發光元件極為優異。

[化38]



[產業上之可利用性]

本發明之化合物作為發光材料而有用。因此，本發明之化合物可有效地用作有機電致發光元件等有機發光元件用之發光材料。於本發明之化合物之中，由於亦包含發射延遲螢光者，故而亦可提供一種發光效率較高之有機發光元件。因此，本發明之產業上之可利用性較

高。

【符號說明】

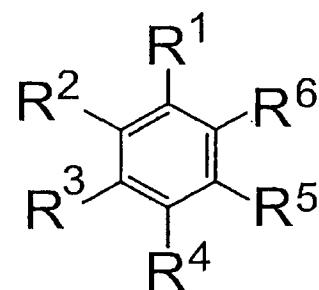
- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 電洞注入層 |
| 4 | 電洞傳輸層 |
| 5 | 發光層 |
| 6 | 電子傳輸層 |
| 7 | 陰極 |

申請專利範圍

1. 一種發光材料，其包含下述通式(1)所表示之化合物，

[化1]

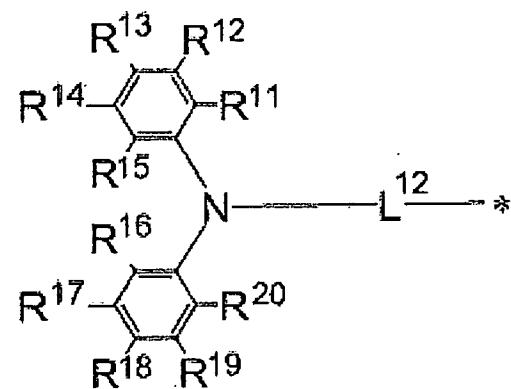
通式(1)



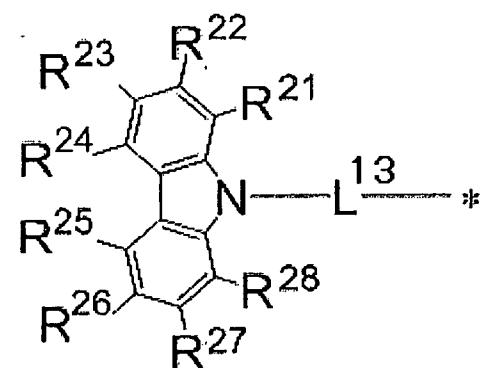
[於通式(1)中，R¹、R³及R⁵表示氰基，或R¹、R²、R⁴及R⁶表示氰基，剩餘之R¹～R⁶分別獨立表示下述通式(2)～(8)之任一者所表示之基]，

[化2]

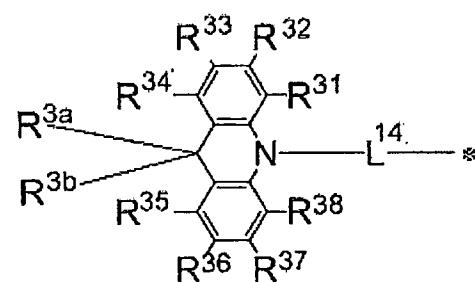
通式(2)



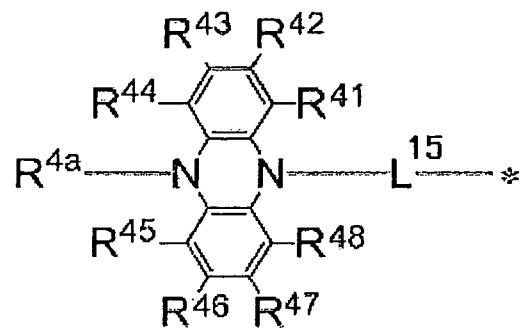
通式(3)



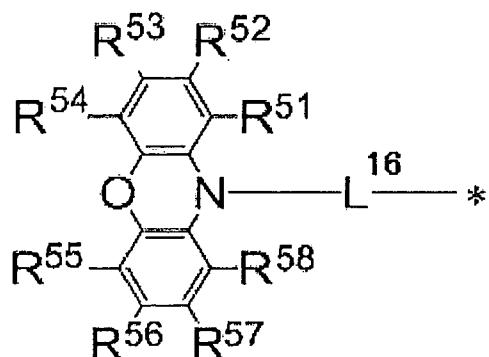
通式(4)



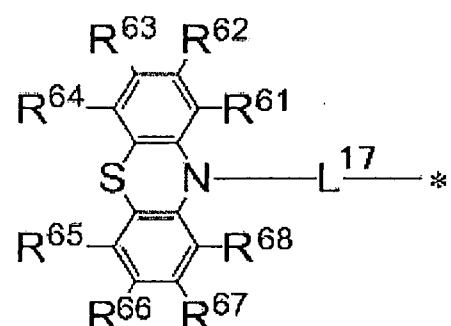
通式(5)



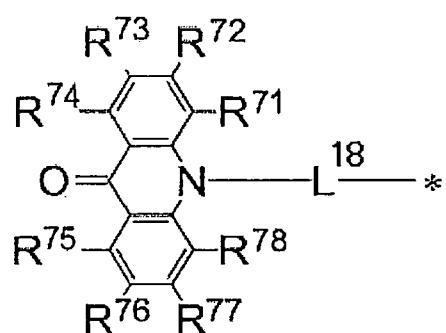
通式(6)



通式(7)



通式(8)



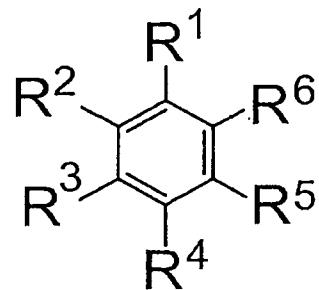
[於通式(2)~(8)中， $L^{12} \sim L^{18}$ 表示單鍵、或經取代或者未經取

代之伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位； $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分別獨立表示氫原子或取代基； R^{11} 與 R^{12} 、 R^{12} 與 R^{13} 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{19} 與 R^{20} 、 R^{21} 與 R^{22} 、 R^{22} 與 R^{23} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{24} 與 R^{25} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{26} 與 R^{27} 、 R^{27} 與 R^{28} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{35} 與 R^{36} 、 R^{36} 與 R^{37} 、 R^{37} 與 R^{38} 、 R^{3a} 與 R^{3b} 、 R^{41} 與 R^{42} 、 R^{42} 與 R^{43} 、 R^{43} 與 R^{44} 、 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{46} 與 R^{47} 、 R^{47} 與 R^{48} 、 R^{51} 與 R^{52} 、 R^{52} 與 R^{53} 、 R^{53} 與 R^{54} 、 R^{55} 與 R^{56} 、 R^{56} 與 R^{57} 、 R^{57} 與 R^{58} 、 R^{61} 與 R^{62} 、 R^{62} 與 R^{63} 、 R^{63} 與 R^{64} 、 R^{65} 與 R^{66} 、 R^{66} 與 R^{67} 、 R^{67} 與 R^{68} 、 R^{71} 與 R^{72} 、 R^{72} 與 R^{73} 、 R^{73} 與 R^{74} 、 R^{75} 與 R^{76} 、 R^{76} 與 R^{77} 、 R^{77} 與 R^{78} 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

2. 如請求項1之發光材料，其中通式(1)之 R^1 、 R^3 及 R^5 為氰基。
3. 如請求項1之發光材料，其中通式(1)之 R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 為氰基。
4. 如請求項1之發光材料，其中通式(2)~(8)之 $L^{12} \sim L^{18}$ 為經取代或者未經取代之伸苯基。
5. 如請求項1至4中任一項之發光材料，其中通式(1)之上述剩餘之 $R^1 \sim R^6$ 全部為通式(2)所表示之基。
6. 如請求項1至4中任一項之發光材料，其中通式(1)之上述剩餘之 $R^1 \sim R^6$ 全部為通式(3)所表示之基。
7. 如請求項1至4中任一項之發光材料，其中分子具有旋轉對稱結構。
8. 一種延遲螢光體，其包含下述通式(1)所表示之化合物，

[化3]

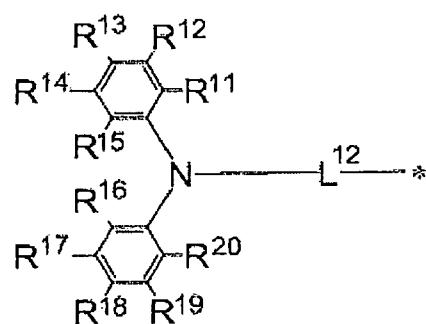
通式(1)



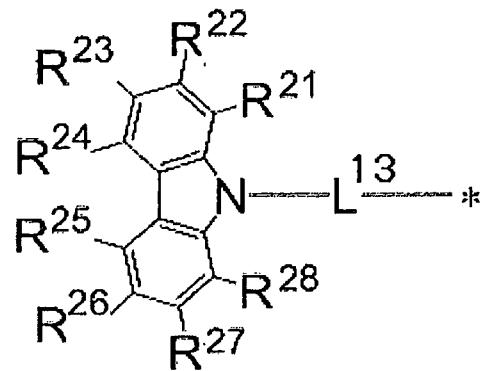
[於通式(1)中，R¹、R³及R⁵表示氰基，或R¹、R²、R⁴及R⁵表示氰基，剩餘之R¹~R⁶分別獨立表示下述通式(2)~(8)之任一者所表示之基]，

[化4]

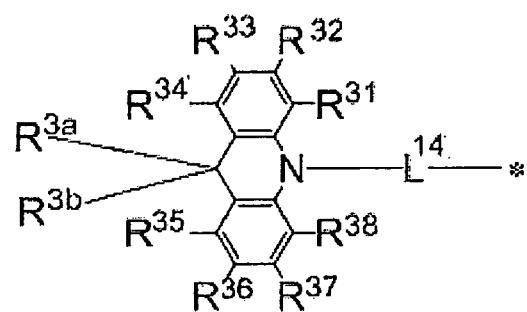
通式(2)



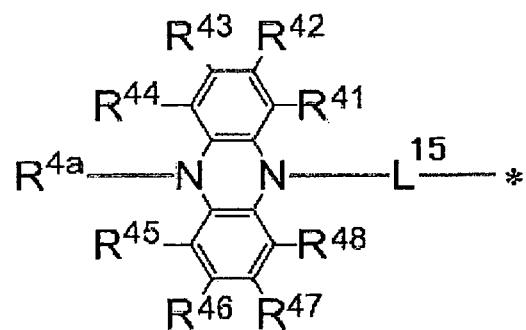
通式(3)



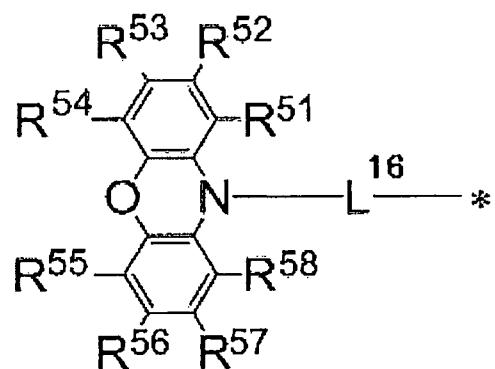
通式(4)



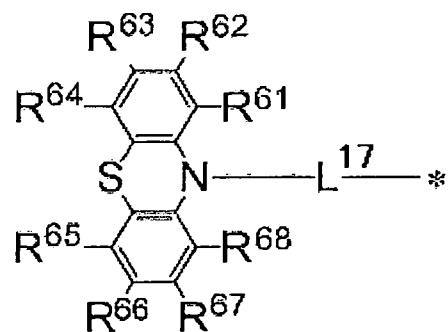
通式(5)



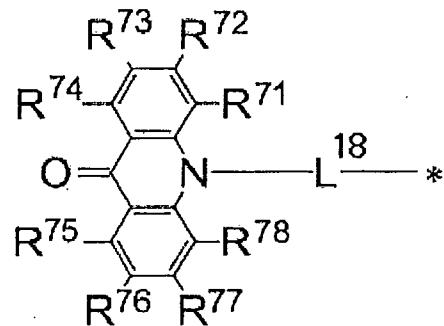
通式(6)



通式(7)



通式(8)

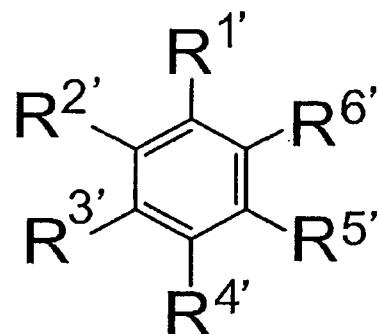


[於通式(2)~(8)中， $L^{12} \sim L^{18}$ 表示單鍵、或經取代或者未經取代之伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位； $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分別獨立表示氫原子或取代基； R^{11} 與 R^{12} 、 R^{12} 與 R^{13} 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{19} 與 R^{20} 、 R^{21} 與 R^{22} 、 R^{22} 與 R^{23} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{24} 與 R^{25} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{26} 與 R^{27} 、 R^{27} 與 R^{28} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{35} 與 R^{36} 、 R^{36} 與 R^{37} 、 R^{37} 與 R^{38} 、 R^{3a} 與 R^{3b} 、 R^{41} 與 R^{42} 、 R^{42} 與 R^{43} 、 R^{43} 與 R^{44} 、 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{46} 與 R^{47} 、 R^{47} 與 R^{48} 、 R^{51} 與 R^{52} 、 R^{52} 與 R^{53} 、 R^{53} 與 R^{54} 、 R^{55} 與 R^{56} 、 R^{56} 與 R^{57} 、 R^{57} 與 R^{58} 、 R^{61} 與 R^{62} 、 R^{62} 與 R^{63} 、 R^{63} 與 R^{64} 、 R^{65} 與 R^{66} 、 R^{66} 與 R^{67} 、 R^{67} 與 R^{68} 、 R^{71} 與 R^{72} 、 R^{72} 與 R^{73} 、 R^{73} 與 R^{74} 、 R^{75} 與 R^{76} 、 R^{76} 與 R^{77} 、 R^{77} 與 R^{78} 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。]

9. 一種有機發光元件，其特徵在於：其包含如請求項1至7中任一項之發光材料。
10. 如請求項9之有機發光元件，其發射延遲螢光。
11. 如請求項9或10之有機發光元件，其為有機電致發光元件。
12. 一種化合物，其係由下述通式(1')表示，

[化5]

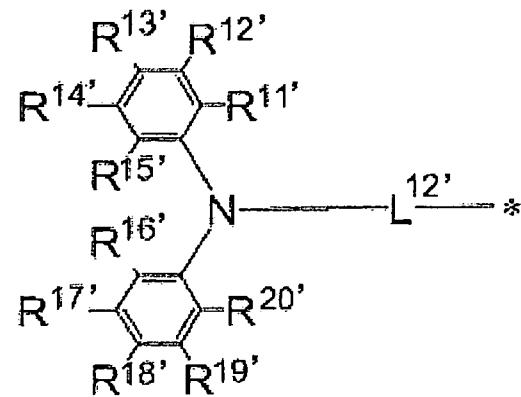
通式(1')



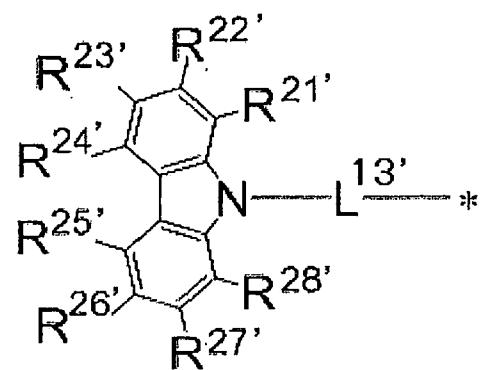
[於通式(1')中，R^{1'}、R^{3'}及R^{5'}表示氰基，或R^{1'}、R^{2'}、R^{4'}及R^{5'}表示氰基，剩餘之R^{1'}～R^{6'}分別獨立表示下述通式(2')～(8')之任一者所表示之基]，

[化6]

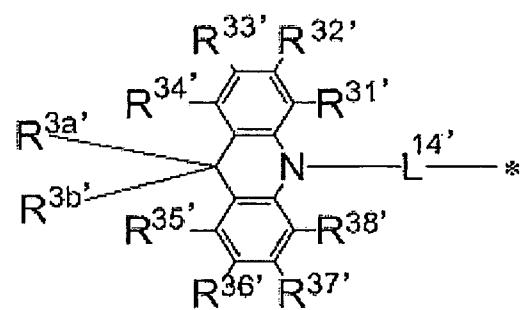
通式(2')



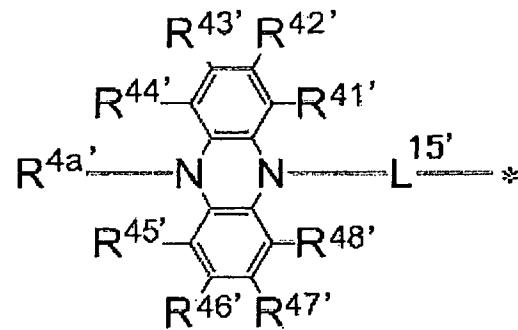
通式(3')



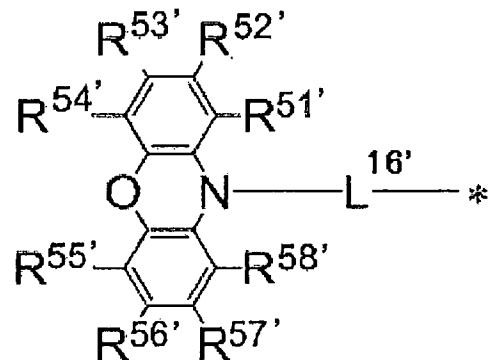
通式(4')



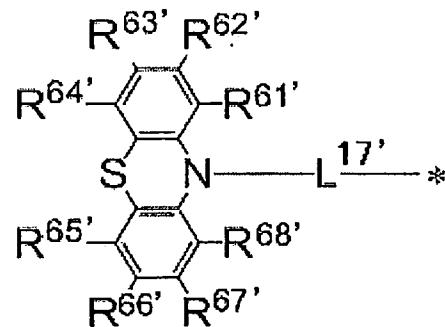
通式(5')



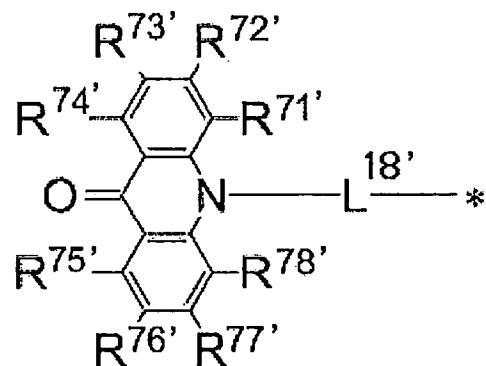
通式(6')



通式(7')



通式(8')



[於通式(2')~(8')中， $L^{12'} \sim L^{18'}$ 表示單鍵、或經取代或者未經

取代之伸芳基，*表示與通式(1)中之苯環之鍵結部位； $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'} \sim R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'} \sim R^{51'}$ 、 $R^{58'} \sim R^{61'}$ 、 $R^{68'} \sim R^{71'}$ 、 $R^{78'}$ 分別獨立表示氫原子或取代基； $R^{11'}$ 與 $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ 與 $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ 與 $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ 與 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 與 $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ 與 $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ 與 $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ 與 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 與 $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ 與 $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ 與 $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$ 與 $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$ 與 $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$ 與 $R^{27'}$ 、 $R^{27'}$ 與 $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$ 與 $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$ 與 $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$ 與 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 與 $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$ 與 $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$ 與 $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 與 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$ 與 $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$ 與 $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$ 與 $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 與 $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$ 與 $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$ 與 $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$ 與 $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$ 與 $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$ 與 $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$ 與 $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$ 與 $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$ 與 $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$ 與 $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$ 與 $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$ 與 $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$ 與 $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$ 與 $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$ 與 $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$ 與 $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$ 與 $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$ 與 $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$ 與 $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$ 與 $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$ 與 $R^{78'}$ 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

圖式

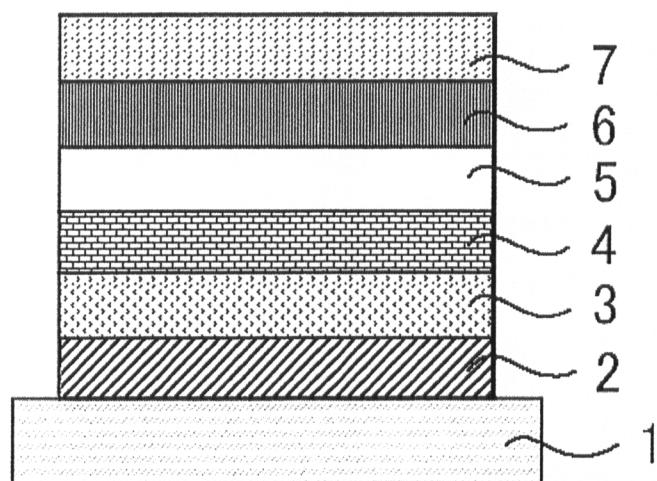


圖1

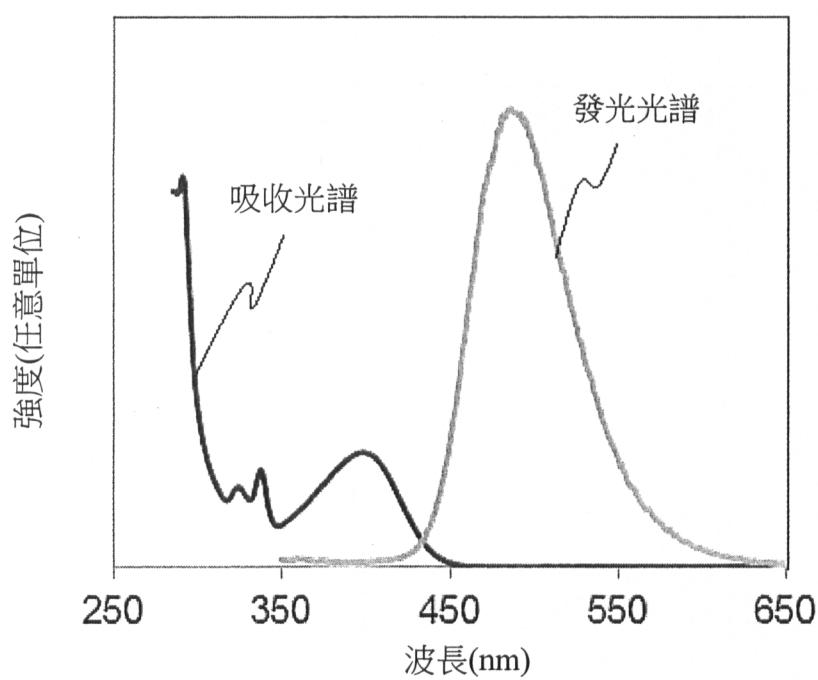


圖2

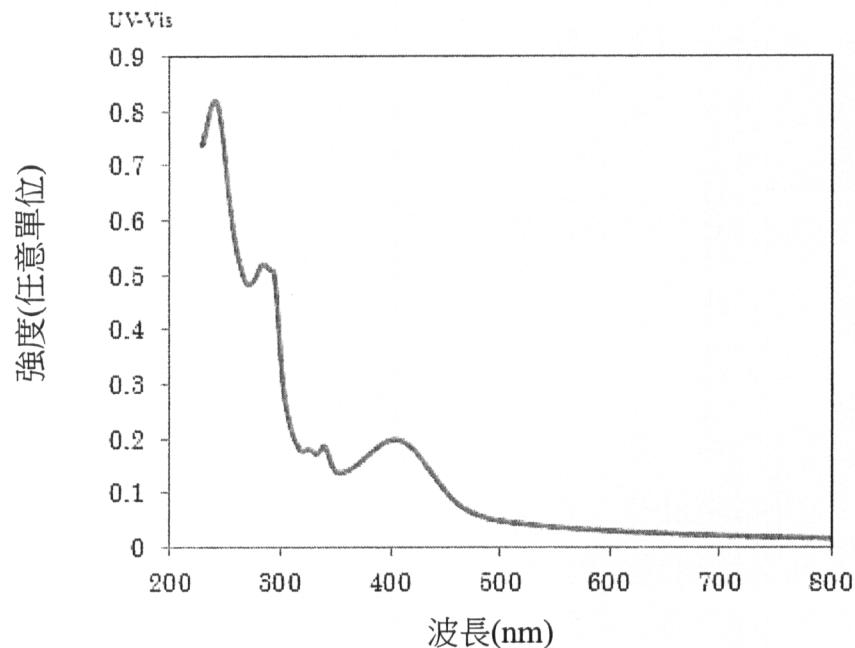


圖3

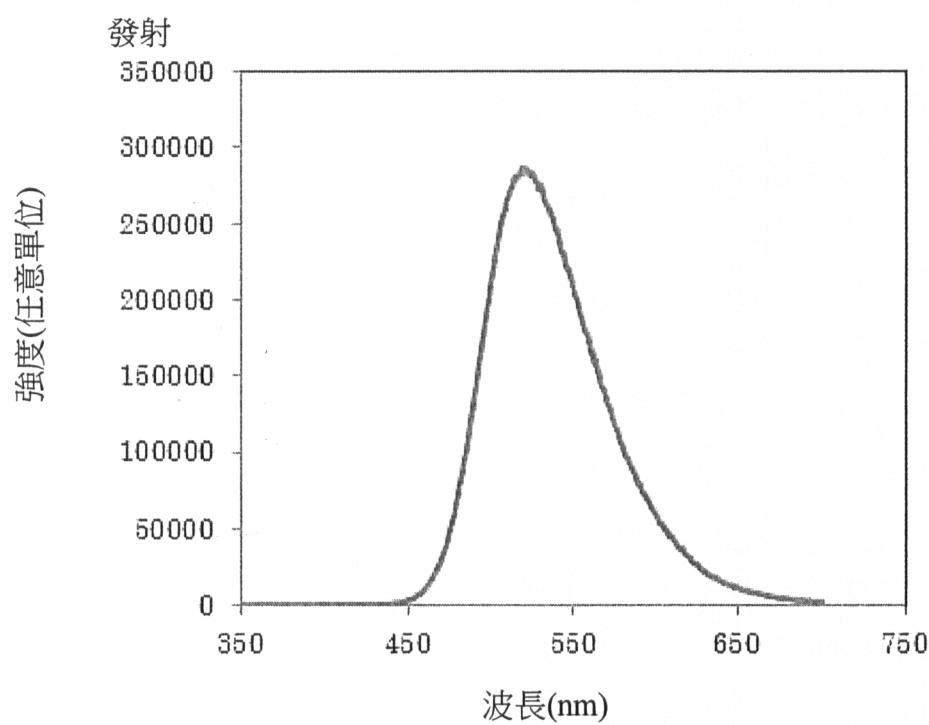


圖4

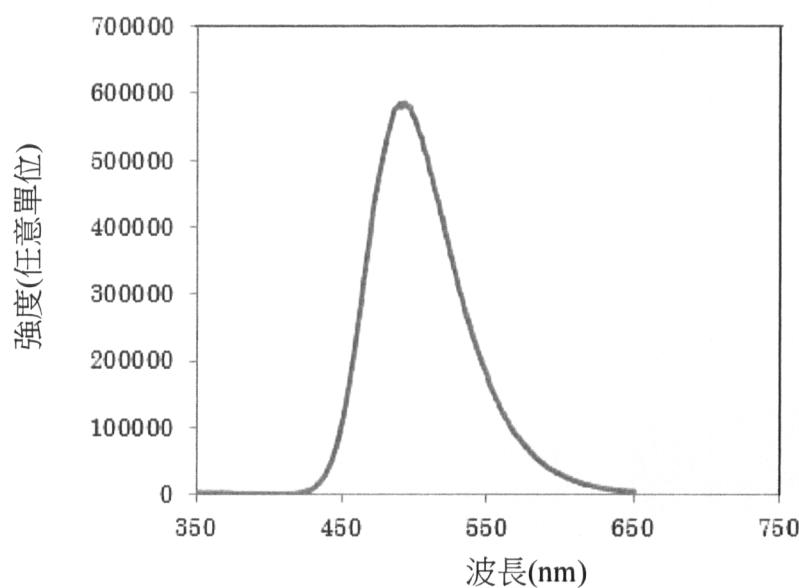


圖5

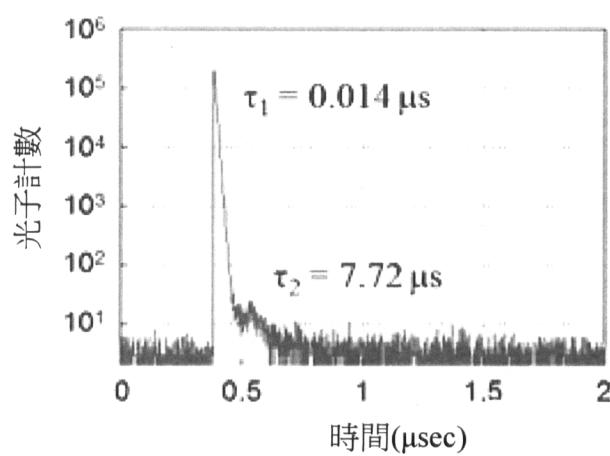


圖6

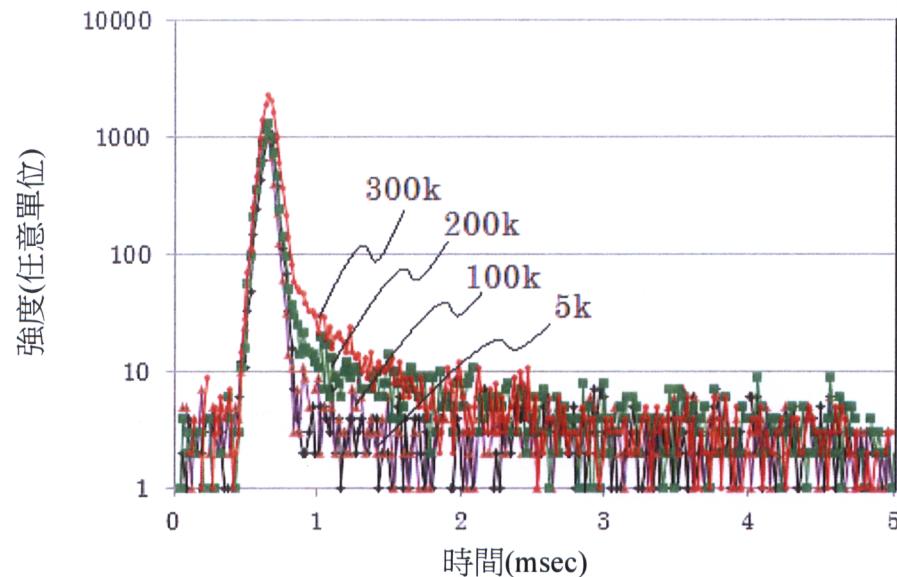


圖7

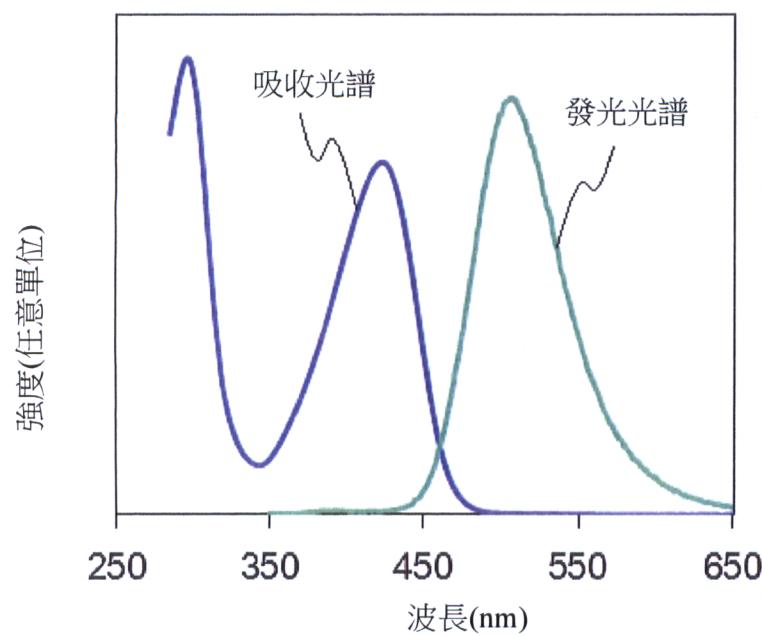


圖8

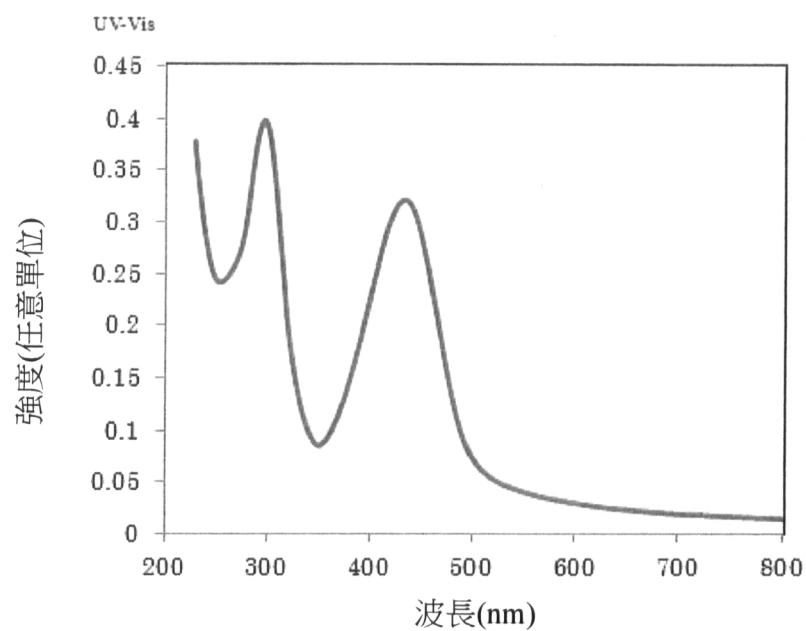


圖9

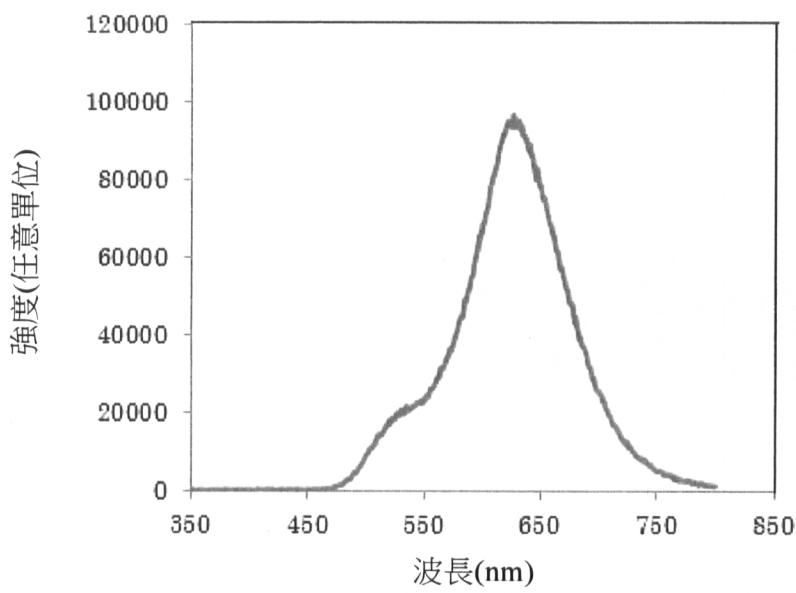


圖10

201542506

強度(任意単位)

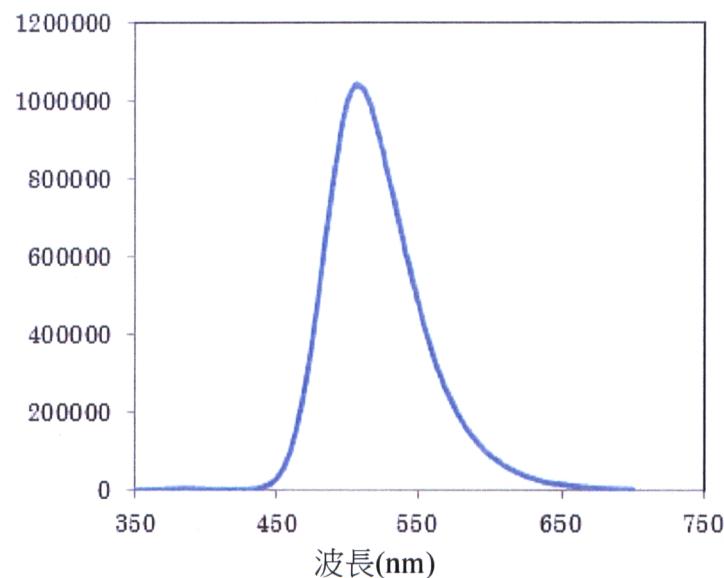


圖11

強度(任意単位)

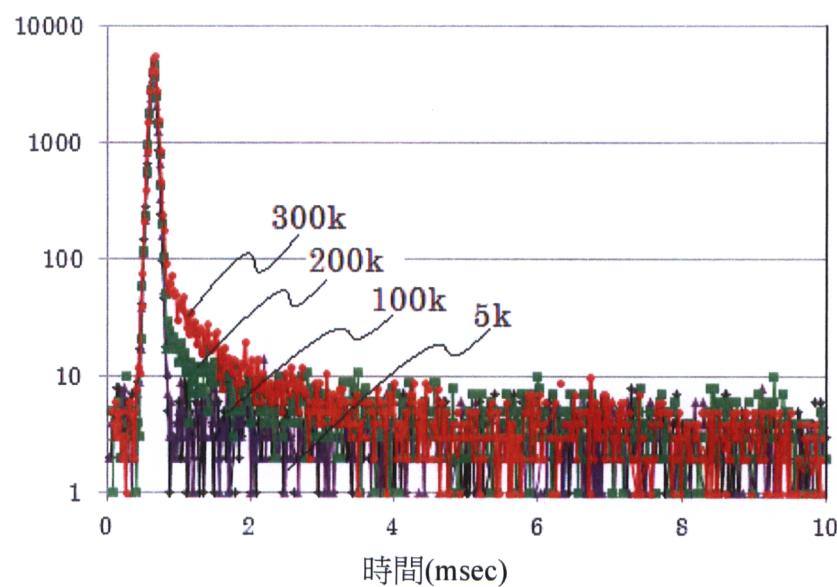


圖12

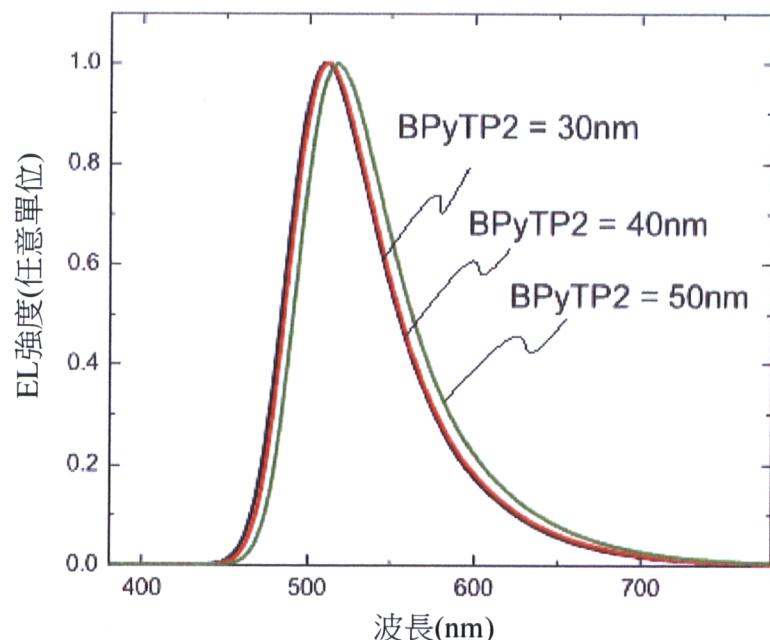


圖13

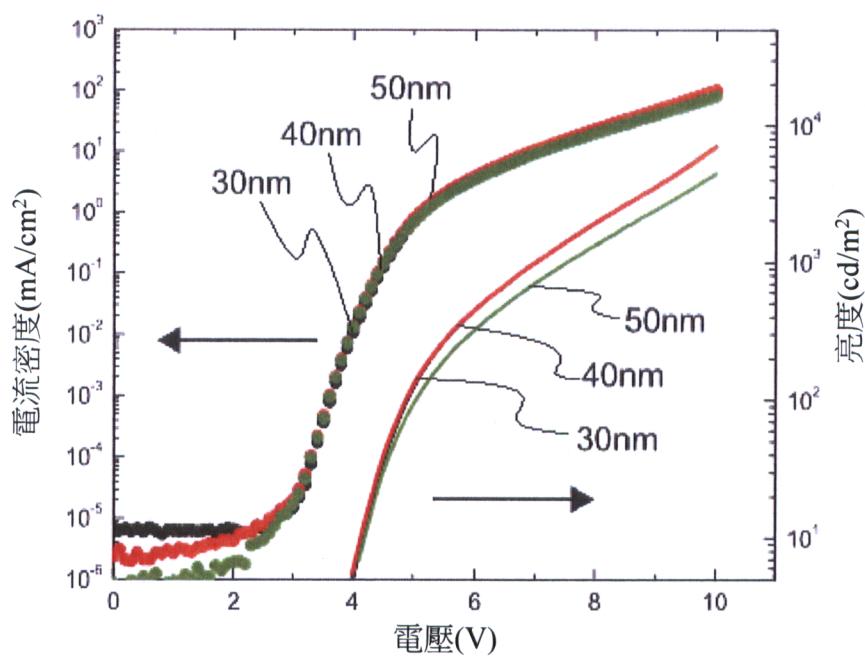


圖14

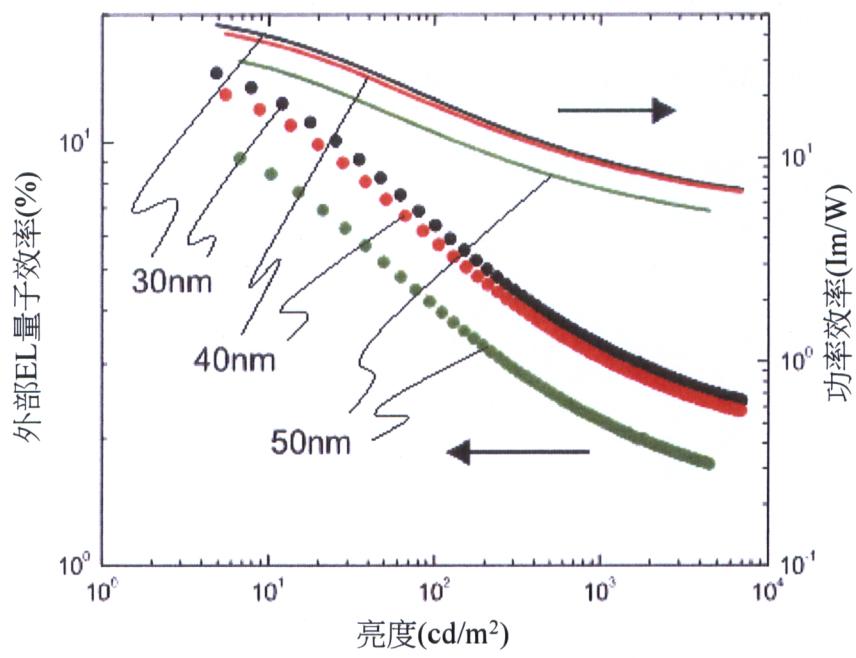


圖15