



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103650195 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201280035225.X

(22)申请日 2012.07.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103650195 A

(43)申请公布日 2014.03.19

(30)优先权数据

2011-157029 2011.07.15 JP

2012-016313 2012.01.30 JP

2012-092585 2012.04.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/067969 2012.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/011954 JA 2013.01.24

(73)专利权人 九州有机光材股份有限公司

地址 日本福岡县

(72)发明人 中川哲也 安达千波矢 野村洸子

伽柏·迈赫斯 那须圭朗

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07D 219/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101035878 A, 2007.09.12,

TW 201005070 A, 2010.02.01,

CN 101659638 A, 2010.03.03,

US 2011/0198571 A1, 2011.08.18,

审查员 陈茂兴

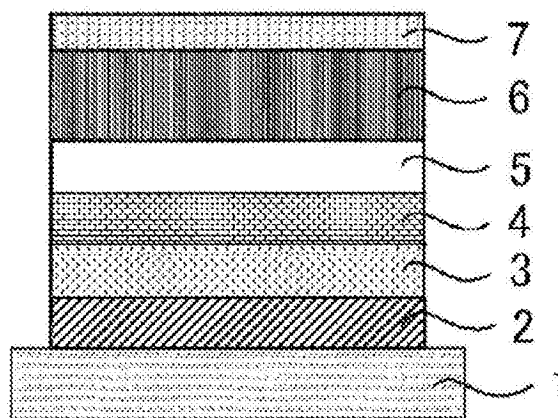
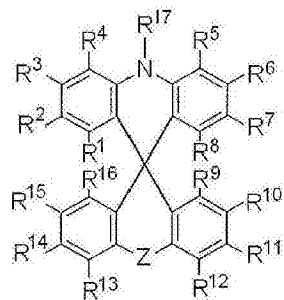
权利要求书6页 说明书32页 附图5页

(54)发明名称

有机电致发光元件及其所使用的化合物

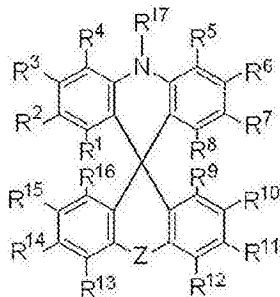
(57)摘要

将下述通式所示的化合物用于发光层的有机电致发光元件的发光效率高,能够廉价地制造[R¹~R⁸和R¹⁷中的至少一者为给电子基团,其它表示氢原子,R⁹~R¹⁶中的至少一者为α位不具有非共享电子对的吸电子基团,其它表示氢原子,Z表示单键或>C=Y,Y表示O、S、C(CN)₂或C(COOH)₂。其中,Z为单键时,R⁹~R¹⁶中的至少一者为α位不具有非共享电子对的吸电子基团。]



1. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具有阳极、阴极、以及所述阳极与所述阴极之间的包含发光层的至少一层有机层,所述发光层中包含下述通式(1)所示的化合物作为掺杂剂,

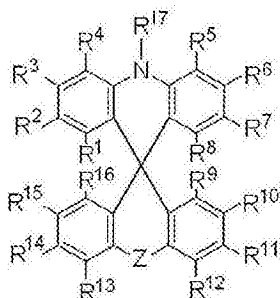
通式(1)



通式(1)中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和R¹⁷各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团,R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团,Z表示单键或 $>C=Y$,Y表示S、C(CN)₂或C(COOH)₂,其中,Z为单键时,R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。

2. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具有阳极、阴极、以及所述阳极与所述阴极之间的包含发光层的至少一层有机层,所述发光层中包含下述通式(1)所示的化合物作为掺杂剂,所述有机电致发光元件辐射迟滞荧光,

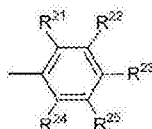
通式(1)



通式(1)中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和R¹⁷各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团,R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团,Z表示单键或 $>C=Y$,Y表示O、S、C(CN)₂或C(COOH)₂,其中,Z为单键时,R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的Z为单键。
4. 根据权利要求2所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的Z为羰基。
5. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的Z为 $>C=C(CN)_2$ 。
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的R¹⁷为芳基。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸中的至少一者为用给电子基团取代了的芳基。
8. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸中的至少一者具有下述通式(2)所示的结构,

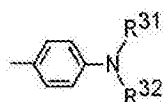
通式(2)



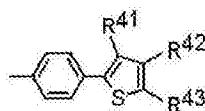
通式(2)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。

9. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者具有下述通式(3)~(5)中的任意者所示的结构,

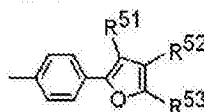
通式(3)



通式(4)

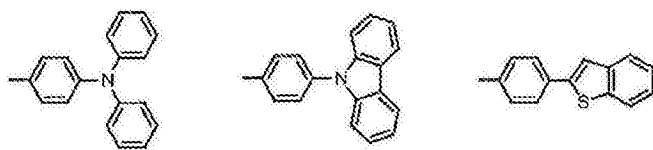


通式(5)



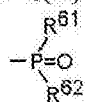
上式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{31} 所表示的芳基与 R^{32} 所表示的芳基也可以相连接, R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{41} 和 R^{42} 也可以一起形成环结构, R^{42} 和 R^{43} 也可以一起形成环结构, R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{51} 和 R^{52} 也可以一起形成环结构, R^{52} 和 R^{53} 也可以一起形成环结构。

10. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者具有下述任意结构:

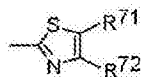


11. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者具有氰基、或下述通式(6)~(9)中的任意者所示的结构,

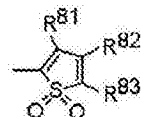
通式(6)



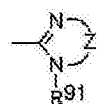
通式(7)



通式(8)

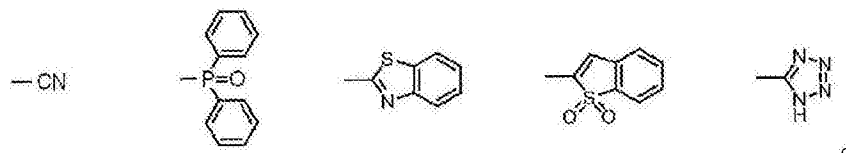


通式(9)



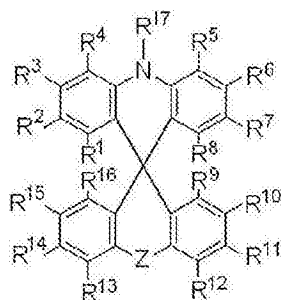
上式中, R^{61} 和 R^{62} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{71} 和 R^{72} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{71} 和 R^{72} 也可以一起形成环结构, R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{81} 和 R^{82} 也可以一起形成环结构, R^{82} 和 R^{83} 也可以一起形成环结构, R^{91} 表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, Z 表示形成芳香杂环所需的连接基团。

12. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者具有下述任意结构:



13. 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 使用下述通式(1)所示的化合物作为发光层的掺杂剂,

通式(1)

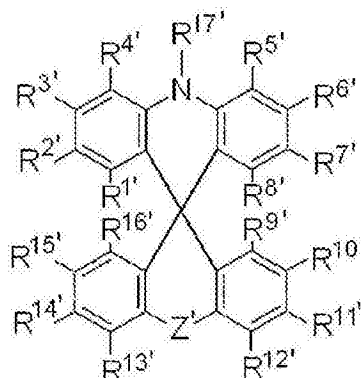


通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团, 至少一者表示给电子基团, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团, Z 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示 O 、 S 、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$, 其中, Z 为单键时,

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。

14. 一种化合物, 其由下述通式(1')表示,

通式(1')



通式(1')中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 和 $R^{17'}$ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 各自独立地表示氢原子或氰基, Z' 表示 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$, Z' 为 $>C=O$ 或 $>C=S$ 时, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 中的至少一者为氰基。

15. 根据权利要求14所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 Z' 为羰基。

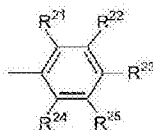
16. 根据权利要求14所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 Z' 为 $>C=C(CN)_2$ 。

17. 根据权利要求14~16中任一项所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 $R^{17'}$ 为芳基。

18. 根据权利要求14~16中任一项所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者为用给电子基团取代了的芳基。

19. 根据权利要求14~16中任一项所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述通式(2)所示的结构,

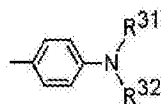
通式(2)



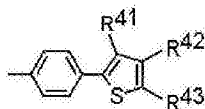
通式(2)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。

20. 根据权利要求14~16中任一项所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述通式(3)~(5)中的任意者所示的结构,

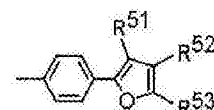
通式(3)



通式(4)

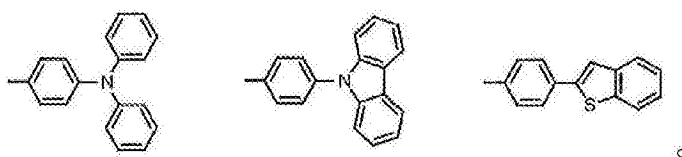


通式(5)



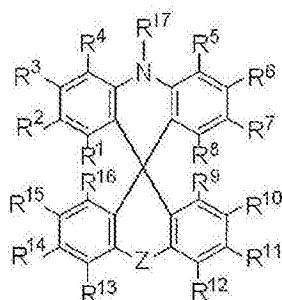
上式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{31} 所表示的芳基与 R^{32} 所表示的芳基也可以相连接, R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{41} 和 R^{42} 也可以一起形成环结构, R^{42} 和 R^{43} 也可以一起形成环结构, R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{51} 和 R^{52} 也可以一起形成环结构, R^{52} 和 R^{53} 也可以一起形成环结构。

21. 根据权利要求14~16中任一项所述的化合物, 其特征在于, 通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述任意结构:



22. 一种迟滞荧光体, 其包含下述通式(1)所示的结构,

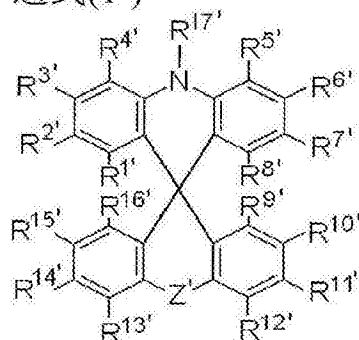
通式(1)



通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团, 至少一者表示给电子基团, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团, Z表示 $>C=Y$, Y表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$, 其中, Z为 $>C=O$ 时, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为氰基。

23. 一种迟滞荧光材料, 其包含下述通式(1')所示的化合物,

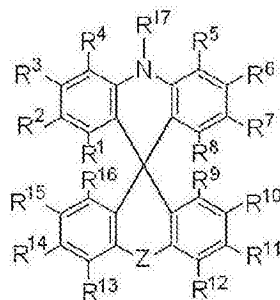
通式(1')



通式(1')中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 和 $R^{17'}$ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 各自独立地表示氢原子或氰基, Z' 表示 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$, Z' 为 $>C=O$ 或 $>C=S$ 时, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 中的至少一者为氰基。

24. 一种下述通式(1)所示的化合物的用作迟滞荧光体的用途,

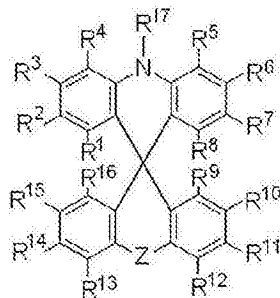
通式(1)



通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团, Z 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$,其中, Z 为单键时, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。

25. 一种发光材料,其包含下述通式(1)所示的化合物,

通式(1)



通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团, Z 表示 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$,其中, Z 为 $>C=O$ 时, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为氰基。

有机电致发光元件及其所使用的化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及发光效率高的有机电致发光元件(有机EL元件)及其所使用的发光材料。

背景技术

[0002] 当今正在积极进行提高有机电致发光元件的发光效率的研究。尤其是通过对构成有机电致发光元件的电子输送材料、空穴输送材料、发光材料等进行新的开发、组合而尝试了各种提高发光效率的办法。其中,也能见到关于利用具有吡啶骨架的螺环化合物的有机电致发光元件的研究,至今已经提出了几种方案。

[0003] 例如,专利文献1~4中记载了使用将吡啶骨架和茚骨架螺环接而成的化合物作为空穴输送层的主体材料的有机电致发光元件。其中,专利文献1中还记载了使用将吡啶骨架和蒽酮骨架螺环接而成的化合物作为空穴输送层的主体材料的有机电致发光元件。另外,专利文献5~14中记载了在发光层中使用将吡啶骨架和茚骨架螺环接而成的化合物的有机电致发光元件。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:中国专利公开第101659638号公报

[0007] 专利文献2:美国专利公开2004/219386号公报

[0008] 专利文献3:美国专利公开2010/19658号公报

[0009] 专利文献4:国际公开2007/105906号公报

[0010] 专利文献5:国际公开2006/33564号公报

[0011] 专利文献6:国际公开2006/80637号公报

[0012] 专利文献7:国际公开2006/80638号公报

[0013] 专利文献8:国际公开2006/80640号公报

[0014] 专利文献9:国际公开2006/80641号公报

[0015] 专利文献10:国际公开2006/80642号公报

[0016] 专利文献11:国际公开2006/80643号公报

[0017] 专利文献12:国际公开2006/80644号公报

[0018] 专利文献13:国际公开2006/80645号公报

[0019] 专利文献14:国际公开2006/80646号公报

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 如上,至今已经对具有吡啶骨架的螺环化合物做出了各种研究,关于在有机电致发光元件中的应用提出了几种方案。然而,不能说对所有具有吡啶骨架的螺环化合物进行了彻底的研究。尤其是关于具有吡啶骨架的螺环化合物作为有机电致发光元件的发光材料

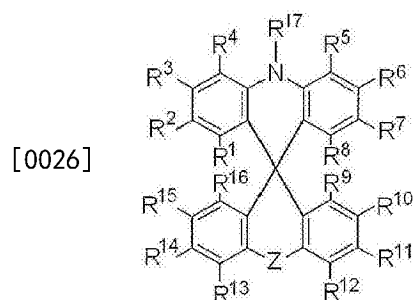
的用途,只不过对一部分化合物确认了有用性。另外,在具有吡啶骨架的螺环化合物的化学结构与该化合物作为发光材料的有用性之间,尚未发现明确的关系,根据化学结构来预测作为发光材料的有用性处于困难的状况。进而,具有吡啶骨架的螺环化合物不一定容易合成,因此提供化合物自身也伴有困难。本发明人等考虑这些问题,为了合成至今尚未开发/研究的具有吡啶骨架的螺环化合物、评价其作为有机电致发光元件的发光材料的有用性而进行了研究。另外,还为了导出作为发光材料有用的化合物的通式、归纳发光效率高的有机电致发光元件的构成而进行了深入研究。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人等为了达成上述目的而进行了深入研究,结果揭示具有吡啶骨架的特定的螺环化合物作为有机电致发光元件的发光材料是有用的。特别是首次发现在具有吡啶骨架的螺环化合物中,存在作为迟滞荧光材料有用的化合物,揭示可以廉价地提供发光效率高的有机电致发光元件。本发明人等基于该见解,作为解决上述问题的手段,提供以下的本发明。

[0024] [1]一种有机电致发光元件,其特征在于,具有阳极、阴极、以及前述阳极与前述阴极之间的包含发光层的至少一层有机层,前述发光层中包含下述通式(1)所示的化合物。

[0025] 通式(1)



[0027] [通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。 Z 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、C(CN)₂或C(COOH)₂。其中, Z 为单键时, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。]

[0028] [2]根据[1]所述的有机电致发光元件,其特征在于,辐射迟滞荧光。

[0029] [3]根据[1]或[2]所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 Z 为单键。

[0030] [4]根据[1]或[2]所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 Z 为羰基。

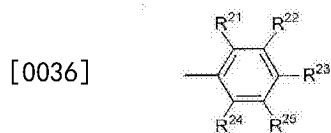
[0031] [5]根据[1]或[2]所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 Z 为 $>C=C(CN)_2$ 。

[0032] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^{17} 为芳基。

[0033] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为用给电子基团取代了的芳基。

[0034] [8]根据[1]~[6]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者具有下述通式(2)所示的结构。

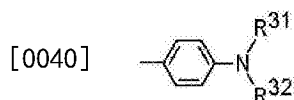
[0035] 通式(2)



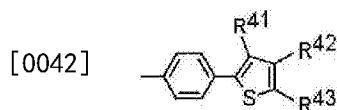
[0037] [通式(2)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。]

[0038] [9]根据[1]~[6]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者具有下述通式(3)~(5)中的任意者所示的结构。

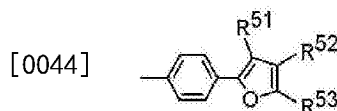
[0039] 通式(3)



[0041] 通式(4)

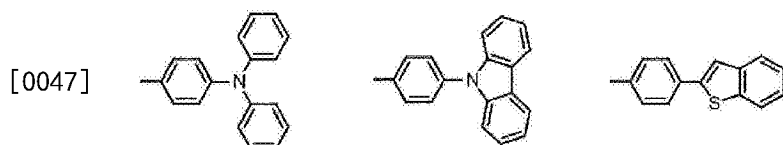


[0043] 通式(5)



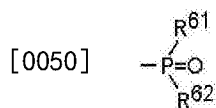
[0045] [上式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{31} 所表示的芳基与 R^{32} 所表示的芳基也可以相连接。 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{41} 和 R^{42} 也可以一起形成环结构, R^{42} 和 R^{43} 也可以一起形成环结构。 R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{51} 和 R^{52} 也可以一起形成环结构, R^{52} 和 R^{53} 也可以一起形成环结构。]

[0046] [10]根据[1]~[6]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者具有下述任意结构。

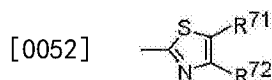


[0048] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者具有氰基、或下述通式(6)~(9)中的任意者所示的结构。

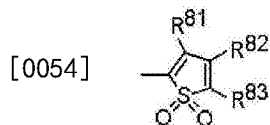
[0049] 通式(6)



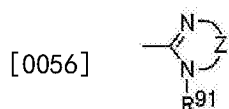
[0051] 通式(7)



[0053] 通式(8)

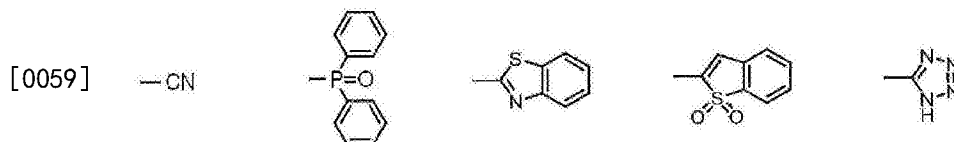


[0055] 通式(9)



[0057] [上式中, R^{61} 和 R^{62} 各自独立地表示取代或非取代的芳基。 R^{71} 和 R^{72} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{71} 和 R^{72} 也可以一起形成环结构。 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{81} 和 R^{82} 也可以一起形成环结构, R^{82} 和 R^{83} 也可以一起形成环结构。 R^{91} 表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, Z 表示形成芳香杂环所需的连接基团。]

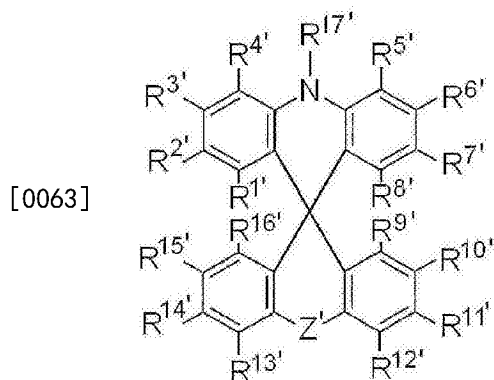
[0058] [12]根据[1]~[10]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者具有下述任意结构。



[0060] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,使用前述通式(1)所示的化合物作为发光层的掺杂剂。

[0061] [14]一种化合物,其由下述通式(1')表示。

[0062] 通式(1')



[0064] [通式(1')中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 和 $R^{17'}$ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 各自独立地表示氢原子或氰基。 Z' 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示 O 、 S 、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$ 。 Z' 为单键、 $>C=O$ 或 $>C=S$ 时, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 中的至少一者为氰基。]

[0065] [15]根据[14]所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 Z' 为单键。

[0066] [16]根据[14]所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 Z' 为羰基。

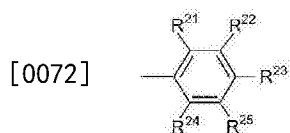
[0067] [17]根据[14]所述的化合物,其特征在于,通式(1')的Z'为 $>C=C(CN)_2$ 。

[0068] [18]根据[14]~[17]中任一项所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 $R^{1'}$ 为芳基。

[0069] [19]根据[14]~[17]中任一项所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者为用给电子基团取代了的芳基。

[0070] [20]根据[14]~[17]中任一项所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述通式(2)所示的结构。

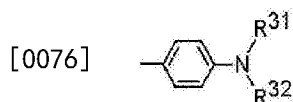
[0071] 通式(2)



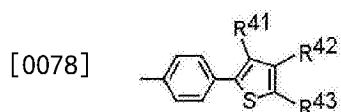
[0073] [通式(2)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。]

[0074] [21]根据[14]~[17]中任一项所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述通式(3)~(5)中的任意者所示的结构。

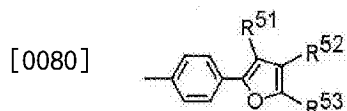
[0075] 通式(3)



[0077] 通式(4)

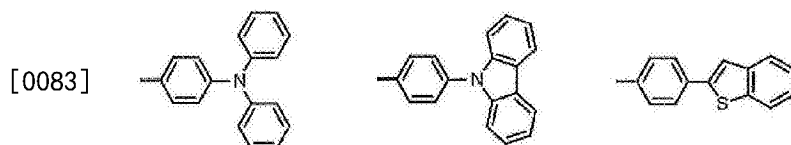


[0079] 通式(5)



[0081] [上式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{31} 所表示的芳基与 R^{32} 所表示的芳基也可以相连接。 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{41} 和 R^{42} 也可以一起形成环结构, R^{42} 和 R^{43} 也可以一起形成环结构。 R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{51} 和 R^{52} 也可以一起形成环结构, R^{52} 和 R^{53} 也可以一起形成环结构。]

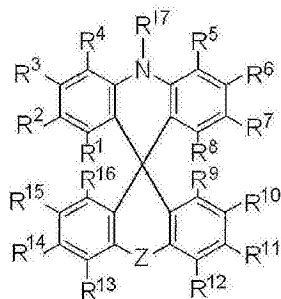
[0082] [22]根据[14]~[17]中任一项所述的化合物,其特征在于,通式(1')的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 中的至少一者具有下述任意结构。



[0084] [23]一种迟滞荧光材料,其包含下述通式(1)所示的化合物。

[0085] 通式(1)

[0086]

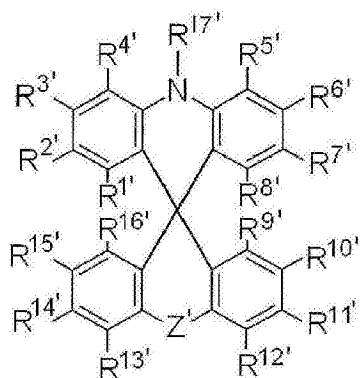


[0087] [通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。 Z 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$ 。其中, Z 为单键时, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。]

[0088] [24]一种迟滞荧光材料,其包含下述通式(1')所示的化合物。

[0089] 通式(1')

[0090]



[0091] [通式(1')中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 和 $R^{17'}$ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 各自独立地表示氢原子或氰基。 Z' 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$ 。 Z' 为单键、 $>C=O$ 或 $>C=S$ 时, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 中的至少一者为氰基。]

[0092] 发明的效果

[0093] 本发明的有机电致发光元件的发光效率高,能够廉价地提供。另外,本发明的化合物作为这种有机电致发光元件的发光材料是极有用的。

附图说明

[0094] 图1是示出实施例1的有机电致发光元件的层结构的截面示意图。

[0095] 图2是实施例1中的PL发光光谱。

[0096] 图3是示出实施例1中的PL瞬态衰减的曲线图。

[0097] 图4是实施例1的有机电致发光元件的电致发光(EL)光谱。

[0098] 图5是示出实施例1的有机电致发光元件的电流密度-电压特性-亮度特性的曲线图。

[0099] 图6是示出实施例1的有机电致发光元件的外量子效率-电流密度特性的曲线图。

[0100] 图7是实施例141中的PL发光光谱。

- [0101] 图8是示出实施例141中的PL瞬态衰减的曲线图。
- [0102] 图9是实施例141的有机电致发光元件的电致发光(EL)光谱。
- [0103] 图10是示出实施例141的有机电致发光元件的电流密度-电压特性-亮度特性的曲线图。
- [0104] 图11是示出实施例141的有机电致发光元件的外量子效率-电流密度特性的曲线图。

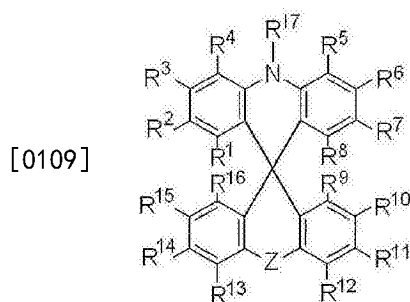
具体实施方式

[0105] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的技术特征的说明是基于本发明的代表性的实施方式、具体例子而做出的,但本发明并不限于这种实施方式、具体例子。需要说明的是,本说明书中,使用“~”来表示的数值范围意味着包含“~”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0106] [通式(1)所示的化合物]

[0107] 本发明的有机电致发光元件的特征在于,发光层中包含下述通式(1)所示的化合物。因此,首先对通式(1)所示的化合物进行说明。

[0108] 通式(1)



[0110] 通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。它们中的两个以上表示给电子基团时,两个以上的给电子基团可以相同也可以不同。优选相同的情况。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中,表示给电子基团的优选为 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^{17} 中的任意者,更优选为 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^{17} 中的任意者。进一步优选为 R^{17} 、或者 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 中的任意一个或两个,为两个时,优选为 R^2 和 R^3 中的任一个、以及 R^6 和 R^7 中的任一个。

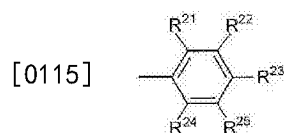
[0111] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^{17} 所表示的给电子基团是在键合于螺环时具有对这些环给电子的性质的基团。给电子基团可以是芳香族基团、杂环芳香族基团、脂肪族基团中的任意基团,也可以它们中的两个以上复合而成的基团。作为给电子基团的例子,可列举出烷基(直链状、支链状、环状均可,优选碳数1~6、更优选碳数1~3,作为具体例子,可列举出甲基、乙基、丙基、戊基、己基、异丙基)、烷氧基(直链状、支链状、环状均可,优选碳数1~6、更优选碳数1~3,作为具体例子,可列举出甲氧基)、氨基或取代氨基(优选为用芳香族基团取代了的氨基,作为具体例子,可列举出二苯基氨基、苯胺基、甲苯基氨基)、芳基(可以是单环也可以是稠环,还可以进一步用芳基取代,作为具体例子,可列举出苯基、联苯基、三联苯基)、含杂环结构的给电子基团(优选包含具有氮原子或硫原子的杂环结构的吸电子基团,作为具体例子,可列举出苯硫基、苯并苯硫基、久洛尼定基(julolidinyl group)、吡咯基、

吡啶基、呋唑基)等。关于给电子基团,例如 σ_p 值优选为-0.06以下、更优选为-0.14以下、进一步优选为-0.28以下。

[0112] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 优选为氢原子、或用给电子基团取代了的芳基。此处所说的芳基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上芳香环稠合而成的结构。芳基的碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10(即,苯基、1-萘基、2-萘基)、最优选为苯基。另外,在芳基上取代的给电子基团优选具有上述 σ_p 值。

[0113] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 更优选为氢原子或下述通式(2)所示的基团。

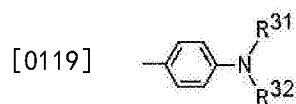
[0114] 通式(2)



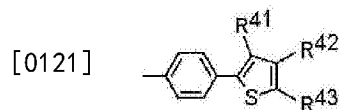
[0116] 通式(2)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地表示氢原子或给电子基团。其中,它们中的至少一者表示给电子基团。此处所说的给电子基团优选具有上述 σ_p 值。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 中,优选 R^{22} 和 R^{24} 为给电子基团、或 R^{23} 为给电子基团,更优选 R^{23} 为给电子基团。

[0117] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 进一步优选为氢原子或具有下述通式(3)~(5)中任一者所示结构的基团。

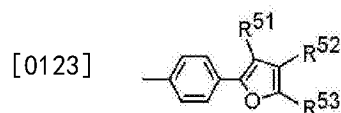
[0118] 通式(3)



[0120] 通式(4)



[0122] 通式(5)



[0124] 上式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示取代或非取代的芳基, R^{31} 所表示的芳基与 R^{32} 所表示的芳基也可以相连接。 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{41} 和 R^{42} 也可以一起形成环结构, R^{42} 和 R^{43} 也可以一起形成环结构。 R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{51} 和 R^{52} 也可以一起形成环结构、 R^{52} 和 R^{53} 也可以一起形成环结构。

[0125] R^{41} 和 R^{42} 、 R^{42} 和 R^{43} 、 R^{51} 和 R^{52} 、以及 R^{52} 和 R^{53} 一起形成的环结构可以是芳香环、芳香杂环、脂肪环中的任意种,优选为芳香环或芳香杂环,更优选为芳香环。作为环结构的具体例子,可列举出苯环、萘环、蒽环、菲环等。

[0126] 本说明书中所说的芳基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上芳香环稠合而成的结构。芳基的碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选6~10(即,苯基、1-萘基、2-萘基)。

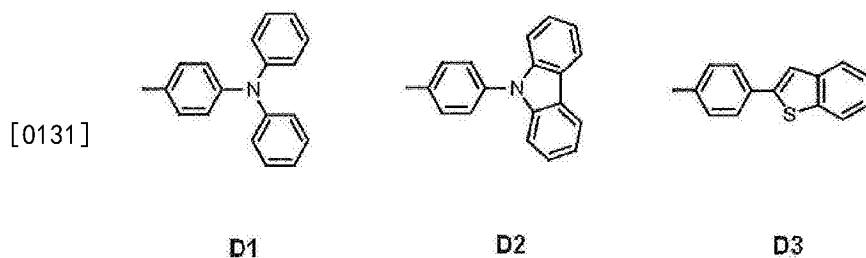
[0127] 本说明书中所说的烷基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。优选直链

状或支链状的烷基。烷基的碳数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3(即,甲基、乙基、正丙基、异丙基)。作为环状的烷基,例如可列举出环戊基、环己基、环庚基。

[0128] 作为芳基、烷基的取代基,可列举出烷基、芳基、烷氧基、芳氧基。作为取代基可以采用的烷基和芳基的说明和优选范围与上述相同。另外,作为取代基可以采用的烷氧基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。优选直链状或支链状的烷氧基。烷氧基的碳数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3(即,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基)。作为环状的烷氧基,例如可列举出环戊氧基、环己氧基、环庚氧基。另外,作为取代基可以采用的芳氧基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上芳香环稠合而成的结构。芳氧基的碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10(即,苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基)。

[0129] 作为通式(3)~(5)中的烷基和芳基的取代基,还可列举出表现出给电子性的基团。

[0130] 以下列举出 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 所示的给电子基团的优选的具体例子。但是,通式(1)中可以采用的给电子基团不由这些具体例子做出限定性的解释。



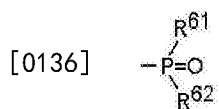
[0132] 通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示氢原子或 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。其中, Z 为单键时,它们中的至少一者表示 α 位不具有非共享电子对的吸电子基团。它们中的两个以上表示吸电子基团时,两个以上的吸电子基团可以相同也可以不同。优选相同的情况。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中,表示吸电子基团的优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的任意者,更优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的任意者。进一步优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的一个或两个,为两个时,优选为 R^{10} 和 R^{11} 中的任一者、以及 R^{14} 和 R^{15} 中的任一者。

[0133] 通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 所表示的吸电子基团是在键合于螺环时具有从螺环吸引电子的性质的基团。但是, α 位具有非共享电子对的吸电子基团(例如卤素原子)除外。吸电子基团可以是芳香族基团、杂环芳香族基团、脂肪族基团中的任意种,也可以是它们中的两个以上复合而成的基团。作为吸电子基团的例子,可列举出硝基、全氟烷基(优选碳数1~6、更优选碳数1~3,作为具体例子,可列举出三氟甲基)、磺酰基、含杂环结构的吸电子基团(优选为包含具有氮原子或硫原子的杂环结构的吸电子基团,作为具体例子,可列举出噁二唑基(oxadiazolyl group)、苯并噻二唑基(benzothiadiazolyl group)、四唑基、噻唑基、咪唑基等)、含氧化磷结构的基团、氰基等。作为吸电子基团的组,例如可列举出从上述吸电子基团的具体例子中除去氰基而得到的组。吸电子基团例如 σ_p 值优选为0.02以上、更优选为0.34以上、进一步优选为0.62以上。

[0134] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者优选具有氰基、或下述通式(6)~(9)

中的任意者所示的结构。

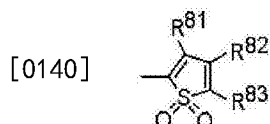
[0135] 通式(6)



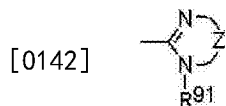
[0137] 通式(7)



[0139] 通式(8)



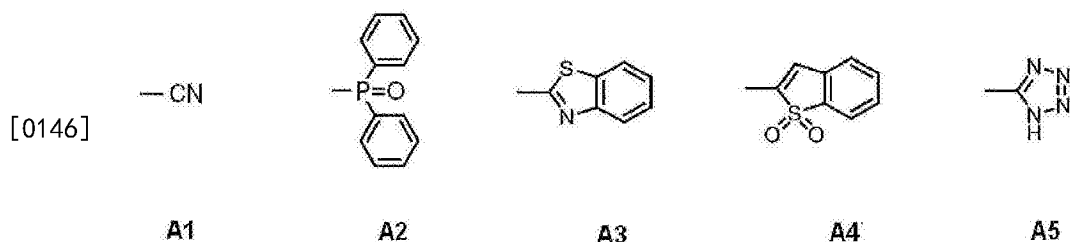
[0141] 通式(9)



[0143] 上式中, R^{61} 和 R^{62} 各自独立地表示取代或非取代的芳基。 R^{71} 和 R^{72} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{71} 和 R^{72} 也可以一起形成环结构。 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, R^{81} 和 R^{82} 也可以一起形成环结构, R^{82} 和 R^{83} 也可以一起形成环结构。 R^{91} 表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, Z 表示形成芳香杂环所需的连接基团。 Z 的连接链可以仅为碳原子, 也可以仅为杂原子, 也可以是碳原子和杂原子混合存在。作为杂原子, 优选氮原子。另外, 连接链优选为2个~4个原子的长度、更优选2个或3个原子的长度。

[0144] 关于此处所说的芳基和烷基的说明和优选范围, 可以参照 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{51} 、 R^{52} 和 R^{53} 可以采用的芳基和烷基的说明和优选范围。但是, 作为通式(6)~(9)中的芳基、烷基的取代基, 除了烷基、芳基、烷氧基、芳氧基之外, 还可列举出表现出吸电子性的基团。

[0145] 以下列举出 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 所表示的吸电子基团的优选的具体例子。但是, 通式(1)中可以采用的吸电子基团不由这些具体例子做出限定性的解释。



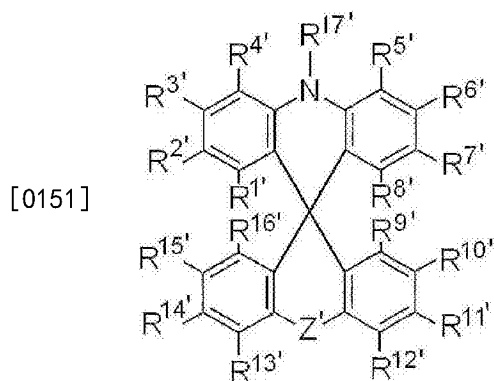
[0147] 通式(1)中的 R^{17} 表示氢原子或给电子基团, 关于 R^{17} 的给电子基团, 可以参照上述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的给电子基团的说明和优选范围。其中, R^{17} 的给电子基团也优选为非取代的芳基、尤其更优选非取代的苯基。 R^{17} 的给电子基团可以与 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的给电子基团相同也可以不同。

[0148] 通式(1)中的 Z 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$ 。例如 Y 为O时, 通式(1)中的 Z 为羰基。从发光效率的观点出发, 例如更优选 R^{17} 为芳基、 Z 为羰基或 $>C=C(CN)_2$ 的化

合物组等。

[0149] 上述通式(1)所示的化合物中,以下通式(1')所示的化合物为新型化合物。

[0150] 通式(1')



[0152] 通式(1')中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 和 $R^{17'}$ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 各自独立地表示氢原子或氰基。 Z' 表示单键或 $>C=Y$, Y 表示O、S、 $C(CN)_2$ 或 $C(COOH)_2$ 。 Z' 为单键、 $>C=O$ 或 $>C=S$ 时, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 中的至少一者为氰基。

[0153] 关于通式(1')中的给电子基团、吸电子基团的说明和优选范围,可以参照上述通式(1)中的相应记载。

[0154] 关于通式(1)所示的化合物的分子量,例如希望将含有该化合物的有机层通过蒸镀法进行成膜来利用时,优选为1500以下、更优选为1200以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。关于分子量的下限值,例如可以设为350以上。

[0155] 以下,例示出通式(1)所示的化合物的具体例子,但本发明中可以使用的通式(1)所示的化合物不应由这些具体例子做出限定性的解释。需要说明的是,表中,D1~D3表示用上述给电子基团取代了的芳基,A1~A5表示上述吸电子基团,H表示氢原子,Ph表示苯基。

[0156] [表1]

[0157]

化合物编号	R^2	R^7	R^{10}	R^{15}	R^{17}	Z	其它的R
1	H	H	A1	A1	Ph	单键	H
2	H	D1	A1	A1	Ph	单键	H
3	H	D2	A1	A1	Ph	单键	H
4	H	D3	A1	A1	Ph	单键	H
5	H	H	A2	A2	Ph	单键	H
6	H	D1	A2	A2	Ph	单键	H
7	H	D2	A2	A2	Ph	单键	H
8	H	D3	A2	A2	Ph	单键	H
9	H	H	A3	A3	Ph	单键	H
10	H	D1	A3	A3	Ph	单键	H
11	H	D2	A3	A3	Ph	单键	H
12	H	D3	A3	A3	Ph	单键	H
13	H	H	A4	A4	Ph	单键	H

14	H	D1	A4	A4	Ph	单键	H
15	H	D2	A4	A4	Ph	单键	H
16	H	D3	A4	A4	Ph	单键	H
17	H	H	A5	A5	Ph	单键	H
18	H	D1	A5	A5	Ph	单键	H
19	H	D2	A5	A5	Ph	单键	H
20	H	D3	A5	A5	Ph	单键	H
21	D1	D1	A1	A1	Ph	单键	H
22	D2	D2	A1	A1	Ph	单键	H
23	D3	D3	A1	A1	Ph	单键	H
24	D1	D1	A2	A2	Ph	单键	H
25	D2	D2	A2	A2	Ph	单键	H
26	D3	D3	A2	A2	Ph	单键	H
27	D1	D1	A3	A3	Ph	单键	H
28	D2	D2	A3	A3	Ph	单键	H
29	D3	D3	A3	A3	Ph	单键	H
30	D1	D1	A4	A4	Ph	单键	H
31	D2	D2	A4	A4	Ph	单键	H
32	D3	D3	A4	A4	Ph	单键	H
33	D1	D1	A5	A5	Ph	单键	H
34	D2	D2	A5	A5	Ph	单键	H
35	D3	D3	A5	A5	Ph	单键	H

[0158] [表2]

[0159]

化合物编号	R ³	R ⁶	R ¹⁷	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	其它的R
36	H	H	H	A1	Ph	单键	H
37	H	D1	H	A1	Ph	单键	H
38	H	D2	H	A1	Ph	单键	H
39	H	D3	H	A1	Ph	单键	H
40	H	H	H	A2	Ph	单键	H
41	H	D1	H	A2	Ph	单键	H
42	H	D2	H	A2	Ph	单键	H
43	H	D3	H	A2	Ph	单键	H
44	H	H	H	A3	Ph	单键	H
45	H	D1	H	A3	Ph	单键	H
46	H	D2	H	A3	Ph	单键	H
47	H	D3	H	A3	Ph	单键	H
48	H	H	H	A4	Ph	单键	H
49	H	D1	H	A4	Ph	单键	H

50	H	D2	H	A4	Ph	单键	H
51	H	D3	H	A4	Ph	单键	H
52	H	H	H	A5	Ph	单键	H
53	H	D1	H	A5	Ph	单键	H
54	H	D2	H	A5	Ph	单键	H
55	H	D3	H	A5	Ph	单键	H
56	D1	D1	H	A1	Ph	单键	H
57	D2	D2	H	A1	Ph	单键	H
58	D3	D3	H	A1	Ph	单键	H
59	D1	D1	H	A2	Ph	单键	H
60	D2	D2	H	A2	Ph	单键	H
61	D3	D3	H	A2	Ph	单键	H
62	D1	D1	H	A3	Ph	单键	H
63	D2	D2	H	A3	Ph	单键	H
64	D3	D3	H	A3	Ph	单键	H
65	D1	D1	H	A4	Ph	单键	H
66	D2	D2	H	A4	Ph	单键	H
67	D3	D3	H	A4	Ph	单键	H
68	D1	D1	H	A5	Ph	单键	H
69	D2	D2	H	A5	Ph	单键	H
70	D3	D3	H	A5	Ph	单键	H

[0160] [表3]

[0161]

化合物编号	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	其它的R
71	H	H	A1	A1	Ph	C=O	H
72	H	D1	A1	A1	Ph	C=O	H
73	H	D2	A1	A1	Ph	C=O	H
74	H	D3	A1	A1	Ph	C=O	H
75	H	H	A2	A2	Ph	C=O	H
76	H	D1	A2	A2	Ph	C=O	H
77	H	D2	A2	A2	Ph	C=O	H
78	H	D3	A2	A2	Ph	C=O	H
79	H	H	A3	A3	Ph	C=O	H
80	H	D1	A3	A3	Ph	C=O	H
81	H	D2	A3	A3	Ph	C=O	H
82	H	D3	A3	A3	Ph	C=O	H
83	H	H	A4	A4	Ph	C=O	H
84	H	D1	A4	A4	Ph	C=O	H
85	H	D2	A4	A4	Ph	C=O	H

86	H	D3	A4	A4	Ph	C=O	H
87	H	H	A5	A5	Ph	C=O	H
88	H	D1	A5	A5	Ph	C=O	H
89	H	D2	A5	A5	Ph	C=O	H
90	H	D3	A5	A5	Ph	C=O	H
91	D1	D1	A1	A1	Ph	C=O	H
92	D2	D2	A1	A1	Ph	C=O	H
93	D3	D3	A1	A1	Ph	C=O	H
94	D1	D1	A2	A2	Ph	C=O	H
95	D2	D2	A2	A2	Ph	C=O	H
96	D3	D3	A2	A2	Ph	C=O	H
97	D1	D1	A3	A3	Ph	C=O	H
98	D2	D2	A3	A3	Ph	C=O	H
99	D3	D3	A3	A3	Ph	C=O	H
100	D1	D1	A4	A4	Ph	C=O	H
101	D2	D2	A4	A4	Ph	C=O	H
102	D3	D3	A4	A4	Ph	C=O	H
103	D1	D1	A5	A5	Ph	C=O	H
104	D2	D2	A5	A5	Ph	C=O	H
105	D3	D3	A5	A5	Ph	C=O	H

[0162] [表4]

[0163]

化合物编号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	其它的R
106	H	H	H	A1	Ph	C=O	H
107	H	D1	H	A1	Ph	C=O	H
108	H	D2	H	A1	Ph	C=O	H
109	H	D3	H	A1	Ph	C=O	H
110	H	H	H	A2	Ph	C=O	H
111	H	D1	H	A2	Ph	C=O	H
112	H	D2	H	A2	Ph	C=O	H
113	H	D3	H	A2	Ph	C=O	H
114	H	H	H	A3	Ph	C=O	H
115	H	D1	H	A3	Ph	C=O	H
116	H	D2	H	A3	Ph	C=O	H
117	H	D3	H	A3	Ph	C=O	H
118	H	H	H	A4	Ph	C=O	H
119	H	D1	H	A4	Ph	C=O	H
120	H	D2	H	A4	Ph	C=O	H
121	H	D3	H	A4	Ph	C=O	H

122	H	H	H	A5	Ph	C=O	H
123	H	D1	H	A5	Ph	C=O	H
124	H	D2	H	A5	Ph	C=O	H
125	H	D3	H	A5	Ph	C=O	H
126	D1	D1	H	A1	Ph	C=O	H
127	D2	D2	H	A1	Ph	C=O	H
128	D3	D3	H	A1	Ph	C=O	H
129	D1	D1	H	A2	Ph	C=O	H
130	D2	D2	H	A2	Ph	C=O	H
131	D3	D3	H	A2	Ph	C=O	H
132	D1	D1	H	A3	Ph	C=O	H
133	D2	D2	H	A3	Ph	C=O	H
134	D3	D3	H	A3	Ph	C=O	H
135	D1	D1	H	A4	Ph	C=O	H
136	D2	D2	H	A4	Ph	C=O	H
137	D3	D3	H	A4	Ph	C=O	H
138	D1	D1	H	A5	Ph	C=O	H
139	D2	D2	H	A5	Ph	C=O	H
140	D3	D3	H	A5	Ph	C=O	H
141	H	H	H	H	Ph	C=O	H

[0164] [表5]

[0165]

化合物编号	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	其它的R
142	H	H	A1	A1	Ph	C=S	H
143	H	D1	A1	A1	Ph	C=S	H
144	H	D2	A1	A1	Ph	C=S	H
145	H	D3	A1	A1	Ph	C=S	H
146	H	H	A2	A2	Ph	C=S	H
147	H	D1	A2	A2	Ph	C=S	H
148	H	D2	A2	A2	Ph	C=S	H
149	H	D3	A2	A2	Ph	C=S	H
150	H	H	A3	A3	Ph	C=S	H
151	H	D1	A3	A3	Ph	C=S	H
152	H	D2	A3	A3	Ph	C=S	H
153	H	D3	A3	A3	Ph	C=S	H
154	H	H	A4	A4	Ph	C=S	H
155	H	D1	A4	A4	Ph	C=S	H
156	H	D2	A4	A4	Ph	C=S	H
157	H	D3	A4	A4	Ph	C=S	H

158	H	H	A5	A5	Ph	C=S	H
159	H	D1	A5	A5	Ph	C=S	H
160	H	D2	A5	A5	Ph	C=S	H
161	H	D3	A5	A5	Ph	C=S	H
162	D1	D1	A1	A1	Ph	C=S	H
163	D2	D2	A1	A1	Ph	C=S	H
164	D3	D3	A1	A1	Ph	C=S	H
165	D1	D1	A2	A2	Ph	C=S	H
166	D2	D2	A2	A2	Ph	C=S	H
167	D3	D3	A2	A2	Ph	C=S	H
168	D1	D1	A3	A3	Ph	C=S	H
169	D2	D2	A3	A3	Ph	C=S	H
170	D3	D3	A3	A3	Ph	C=S	H
171	D1	D1	A4	A4	Ph	C=S	H
172	D2	D2	A4	A4	Ph	C=S	H
173	D3	D3	A4	A4	Ph	C=S	H
174	D1	D1	A5	A5	Ph	C=S	H
175	D2	D2	A5	A5	Ph	C=S	H
176	D3	D3	A5	A5	Ph	C=S	H

[0166] [表6]

[0167]

化合物编号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	其它的R
177	H	H	H	A1	Ph	C=S	H
178	H	D1	H	A1	Ph	C=S	H
179	H	D2	H	A1	Ph	C=S	H
180	H	D3	H	A1	Ph	C=S	H
181	H	H	H	A2	Ph	C=S	H
182	H	D1	H	A2	Ph	C=S	H
183	H	D2	H	A2	Ph	C=S	H
184	H	D3	H	A2	Ph	C=S	H
185	H	H	H	A3	Ph	C=S	H
186	H	D1	H	A3	Ph	C=S	H
187	H	D2	H	A3	Ph	C=S	H
188	H	D3	H	A3	Ph	C=S	H
189	H	H	H	A4	Ph	C=S	H
190	H	D1	H	A4	Ph	C=S	H
191	H	D2	H	A4	Ph	C=S	H
192	H	D3	H	A4	Ph	C=S	H
193	H	H	H	A5	Ph	C=S	H

194	H	D1	H	A5	Ph	C=S	H
195	H	D2	H	A5	Ph	C=S	H
196	H	D3	H	A5	Ph	C=S	H
197	D1	D1	H	A1	Ph	C=S	H
198	D2	D2	H	A1	Ph	C=S	H
199	D3	D3	H	A1	Ph	C=S	H
200	D1	D1	H	A2	Ph	C=S	H
201	D2	D2	H	A2	Ph	C=S	H
202	D3	D3	H	A2	Ph	C=S	H
203	D1	D1	H	A3	Ph	C=S	H
204	D2	D2	H	A3	Ph	C=S	H
205	D3	D3	H	A3	Ph	C=S	H
206	D1	D1	H	A4	Ph	C=S	H
207	D2	D2	H	A4	Ph	C=S	H
208	D3	D3	H	A4	Ph	C=S	H
209	D1	D1	H	A5	Ph	C=S	H
210	D2	D2	H	A5	Ph	C=S	H
211	D3	D3	H	A5	Ph	C=S	H
212	H	H	H	H	Ph	C=S	H

[0168] [表7]

[0169]

化合物编号	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	其它的R
213	H	H	A1	A1	Ph	C=C(CN) ₂	H
214	H	D1	A1	A1	Ph	C=C(CN) ₂	H
215	H	D2	A1	A1	Ph	C=C(CN) ₂	H
216	H	D3	A1	A1	Ph	C=C(CN) ₂	H
217	H	H	A2	A2	Ph	C=C(CN) ₂	H
218	H	D1	A2	A2	Ph	C=C(CN) ₂	H
219	H	D2	A2	A2	Ph	C=C(CN) ₂	H
220	H	D3	A2	A2	Ph	C=C(CN) ₂	H
221	H	H	A3	A3	Ph	C=C(CN) ₂	H
222	H	D1	A3	A3	Ph	C=C(CN) ₂	H
223	H	D2	A3	A3	Ph	C=C(CN) ₂	H
224	H	D3	A3	A3	Ph	C=C(CN) ₂	H
225	H	H	A4	A4	Ph	C=C(CN) ₂	H
226	H	D1	A4	A4	Ph	C=C(CN) ₂	H
227	H	D2	A4	A4	Ph	C=C(CN) ₂	H
228	H	D3	A4	A4	Ph	C=C(CN) ₂	H
229	H	H	A5	A5	Ph	C=C(CN) ₂	H

230	H	D1	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
231	H	D2	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
232	H	D3	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
233	D1	D1	A1	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
234	D2	D2	A1	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
235	D3	D3	A1	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
236	D1	D1	A2	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
237	D2	D2	A2	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
238	D3	D3	A2	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
239	D1	D1	A3	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
240	D2	D2	A3	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
241	D3	D3	A3	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
242	D1	D1	A4	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
243	D2	D2	A4	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
244	D3	D3	A4	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
245	D1	D1	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
246	D2	D2	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
247	D3	D3	A5	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H

[0170] [表8]

[0171]

化合物编号	R^3	R^6	R^{11}	R^{14}	R^{17}	Z	其它的R
248	H	H	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
249	H	D1	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
250	H	D2	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
251	H	D3	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
252	H	H	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
253	H	D1	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
254	H	D2	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
255	H	D3	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
256	H	H	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
257	H	D1	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
258	H	D2	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
259	H	D3	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
260	H	H	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
261	H	D1	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
262	H	D2	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
263	H	D3	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
264	H	H	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
265	H	D1	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H

266	H	D2	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
267	H	D3	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
268	D1	D1	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
269	D2	D2	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
270	D3	D3	H	A1	Ph	$C=C(CN)_2$	H
271	D1	D1	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
272	D2	D2	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
273	D3	D3	H	A2	Ph	$C=C(CN)_2$	H
274	D1	D1	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
275	D2	D2	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
276	D3	D3	H	A3	Ph	$C=C(CN)_2$	H
277	D1	D1	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
278	D2	D2	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
279	D3	D3	H	A4	Ph	$C=C(CN)_2$	H
280	D1	D1	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
281	D2	D2	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
282	D3	D3	H	A5	Ph	$C=C(CN)_2$	H
283	H	H	H	H	Ph	$C=C(CN)_2$	H

[0172] [表9]

[0173]

化合物编号	R^2	R^7	R^{10}	R^{15}	R^{17}	Z	其它的R
284	H	H	A1	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
285	H	D1	A1	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
286	H	D2	A1	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
287	H	D3	A1	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
288	H	H	A2	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
289	H	D1	A2	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
290	H	D2	A2	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
291	H	D3	A2	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
292	H	H	A3	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
293	H	D1	A3	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
294	H	D2	A3	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
295	H	D3	A3	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
296	H	H	A4	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
297	H	D1	A4	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
298	H	D2	A4	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
299	H	D3	A4	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
300	H	H	A5	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
301	H	D1	A5	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H

302	H	D2	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
303	H	D3	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
304	D1	D1	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
305	D2	D2	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
306	D3	D3	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
307	D1	D1	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
308	D2	D2	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
309	D3	D3	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
310	D1	D1	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
311	D2	D2	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
312	D3	D3	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
313	D1	D1	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
314	D2	D2	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
315	D3	D3	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
316	D1	D1	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
317	D2	D2	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
318	D3	D3	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H

[0174] [表10]

[0175]

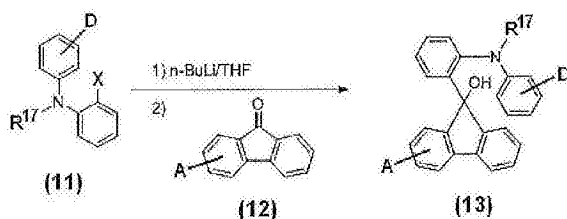
化合物编号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	其它的R
319	H	H	H	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
320	H	D1	H	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
321	H	D2	H	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
322	H	D3	H	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
323	H	H	H	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
324	H	D1	H	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
325	H	D2	H	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
326	H	D3	H	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
327	H	H	H	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
328	H	D1	H	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
329	H	D2	H	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
330	H	D3	H	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
331	H	H	H	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
332	H	D1	H	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
333	H	D2	H	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
334	H	D3	H	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
335	H	H	H	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
336	H	D1	H	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
337	H	D2	H	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H

338	H	D3	H	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
339	D1	D1	H	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
340	D2	D2	H	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
341	D3	D3	H	A1	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
342	D1	D1	H	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
343	D2	D2	H	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
344	D3	D3	H	A2	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
345	D1	D1	H	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
346	D2	D2	H	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
347	D3	D3	H	A3	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
348	D1	D1	H	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
349	D2	D2	H	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
350	D3	D3	H	A4	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
351	D1	D1	H	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
352	D2	D2	H	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
353	D3	D3	H	A5	Ph	$C=C(COOH)_2$	H
354	H	H	H	H	Ph	$C=C(COOH)_2$	H

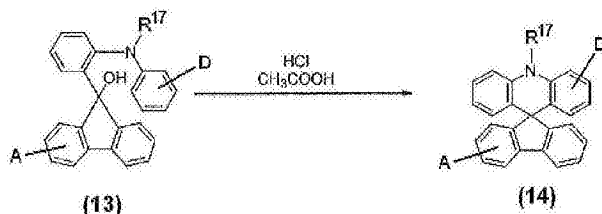
[0176] [通式(1)所示的化合物的合成法]

[0177] 对通式(1)所示的化合物的合成法没有特别限制。通式(1)所示的化合物的合成可以通过将已知的合成法、条件适当组合来进行。

[0178] 例如,作为优选的合成法,可列举出下述方案所示的合成法。此处,列举出在吡啶骨架上有一个给电子基团D取代、在吡啶骨架的氮原子上有 R^{17} 取代、在茚骨架上有一个吸电子基团A取代而成的通式(15)的化合物的合成法作为代表例。



[0179]



[0180] 上述方案中,首先,使通式(11)所示的卤素取代二苯基胺与正丁基锂进行反应,进一步使通式(12)所示的茚进行反应。在由此得到的通式(13)所示的茚衍生物中添加醋酸和浓盐酸,进行加热,从而进行闭环反应,可以得到通式(14)所示的目标产物。通式(11)中的X表示卤素原子。具体而言,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,优选氯原子、溴原子、碘原子,更优选溴原子。通式(11)、(13)和(14)中的D表示给电子基团,通式(12)、(13)和

(14)中的A表示吸电子基团。第一步的偶联反应、和第二步的闭环反应中可以采用同种偶联反应、闭环反应中通常使用的反应条件。

[0181] 通式(14)以外的通式(1)所示的化合物的合成法可以根据上述方案的方法进行合成。例如,通式(1)所示的化合物中,关于具有蒽酮骨架的化合物,使用用吸电子基团A取代了的蒽醌(蒽-9,10-醌)来代替上述方案的通式(12)所示的化合物,从而可以同样地合成。另外,根据希望导入到螺环上的给电子基团D的种类、吸电子基团A的种类,也可以利用该取代基所特有的反应。例如,作为吸电子基团希望导入氰基时,在希望导入氰基的位置有卤素原子取代的螺环化合物的合成中,接着使CuCN与卤素原子进行反应,从而可以将卤素原子转变为氰基。

[0182] 关于这些反应的详细情况,可以参考后述合成例。另外,通式(1)所示的化合物也可以通过组合其它公知的合成反应来合成。

[0183] [有机电致发光元件]

[0184] 本发明的有机电致发光元件具备具有阳极、阴极、以及阳极和阴极之间的有机层的结构。有机层至少包含发光层,可以仅包含发光层,除了发光层之外也可以还具有一层以上的有机层。本发明的有机电致发光元件在发光层中包含通式(1)所示的化合物。

[0185] 将通式(1)所示的化合物作为热激活迟滞荧光材料用于有机电致发光元件的发光层时,可以比以往更廉价地达成高的发光效率。一直以来,为了制造发光效率高的有机电致发光元件,积极地开展了使用激子生成效率高的磷光材料的研究。然而,使用磷光材料时,需要利用Ir、Pt之类的稀有金属,因此存在成本变高的问题。使用迟滞荧光材料时,不需要这种昂贵的材料,因此能够廉价地提供发光效率高的有机电致发光元件。

[0186] 本发明的有机电致发光元件具有至少将阳极、有机层和阴极层叠而成的结构。单层型有机电致发光元件的情况下,在阳极与阴极之间仅具备发光层,但优选本发明的有机电致发光元件中具备多个有机层。发光层以外的有机层根据其功能被称为空穴注入层、空穴输送层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层、电子注入层等,可以将已知的材料适当组合使用。作为包含阳极和阴极的具体的构成例,可列举出阳极\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\电子输送层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\电子输送层\电子注入层\阴极、阳极\发光层\电子注入层\阴极、阳极\发光层\电子注入层\电子输送层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\空穴阻挡层\电子注入层\阴极。这些阳极\有机层\阴极的结构可以在基板上形成。此外,本发明中可以采用的构成并不限定于这些。另外,通式(1)所示的化合物特别优选在发光层中使用,也不排除将通式(1)所示的化合物作为电荷输送材料等用于发光层以外的有机层。

[0187] 制造构成本发明的有机电致发光元件的各有机层、电极时,可以适当选择并采用已知的制造方法。另外,各有机层、电极中可以选择使用已知的有机电致发光元件中采用的各种材料。进而,对于本发明的有机电致发光元件,可以根据需要加以公知技术、从公知技术容易想到的各种改变。以下,对构成有机电致发光元件的代表性的材料进行说明,但本发明的有机电致发光元件中可以使用的材料不由以下的记载做出限定性的解释。

[0188] (基板)

[0189] 基板作为支撑阳极\有机层\阴极的结构体的支撑体发挥功能,并且作为制造阳极\有机层\阴极的结构时的基板发挥功能。基板可以由透明材料构成,也可以由半透明和/或不透明的材料构成。从阳极侧取出发光时,优选使用透明的基板。作为构成基板材料,可列举出玻璃、石英、金属、聚碳酸酯、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒。使用具有挠性的基板时,可以制成柔性的有机电致发光元件。

[0190] (阳极)

[0191] 阳极具有向有机层注入空穴的功能。作为这种阳极,优选使用功函数高的材料,例如优选使用4eV以上的材料。具体而言,可列举出金属(例如,铝、金、银、镍、钯、铂)、金属氧化物(例如,氧化铟、氧化锡、氧化锌、氧化铟和氧化锡的混合物[ITO]、氧化锌和氧化铟的混合物[IZO])、卤化金属(例如,碘化铜)、炭黑。另外,也可以使用聚苯胺、聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯等导电性聚合物。从阳极侧取出发光时,优选使用ITO、IZO等对发光的透过率高的材料。透过率优选为10%以上、更优选为50%以上、进一步优选为80%以上。另外,阳极的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为1 μ m以下,对阳极不要求透明性时,也可以更厚,例如,也可以使阳极兼具作为上述基板的功能。阳极例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。将导电性聚合物用于阳极时,也可以使用电聚合法在基板上形成阳极。阳极的形成后,为了提高空穴注入功能等,可以进行表面处理。作为表面处理的具体例子,可列举出等离子体处理(例如,氩等离子体处理、氧等离子体处理)、UV处理、臭氧处理等。

[0192] (空穴注入层和空穴输送层)

[0193] 空穴注入层具有将空穴从阳极向发光层侧输送的功能。空穴注入层通常在阳极上形成,因此优选为与阳极表面的密合性优异的层。因此,优选使用薄膜形成能力高的材料构成。空穴输送层具有将空穴向发光层侧输送的功能。空穴输送层中,由空穴输送性优异的材料构成。

[0194] 空穴注入层和空穴输送层中,使用空穴迁移率高且电离能小的空穴输送材料。可以优选地选择电离能例如为4.5~6.0eV的材料。作为空穴输送材料,可以适当选择使用被视为可以用于有机电致发光元件的空穴注入层或空穴输送层的各种材料。空穴输送材料可以为具有重复单元的聚合物材料,也可以为低分子化合物。

[0195] 作为空穴输送材料,例如可列举出芳香族叔胺化合物、苯乙烯胺化合物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、硅烷系重合体、苯胺系共聚物、噻吩系聚合物、卟啉化合物。

[0196] 作为优选的空穴输送材料,可列举出芳香族叔胺化合物,具体而言,可列举出三苯胺、三甲苯基胺、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)-菲-9,10-二胺、N,N-双(4-二-4-甲基苯基氨基苯基)-4-苯基-环己烷、N,N'-双(4'-二苯基氨基-4-联苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-二苯基氨基-4-苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-二苯基氨基-4-苯基)-N,N'-二(1-萘基)联苯胺、N,N'-双(4'-苯基(1-

萘基)氨基-4-苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-苯基(1-萘基)氨基-4-苯基)-N,N'-二(1-萘基)联苯胺等。另外,作为优选的空穴输送材料,可列举出酞菁系化合物,具体而言,可列举出H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(H₀)AlPc、(H₀)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc[Pc表示酞菁]。进而,也可以优选使用聚(亚乙基二氧)噻吩(PEDOT)、氧化钼等金属氧化物、公知的苯胺衍生物。

[0197] 本发明中使用的空穴输送材料可以在一层中选择使用仅一种,也可以在一层中组合使用两种以上。另外,空穴注入层、空穴输送层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。空穴注入层、空穴输送层的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为5μm以下。

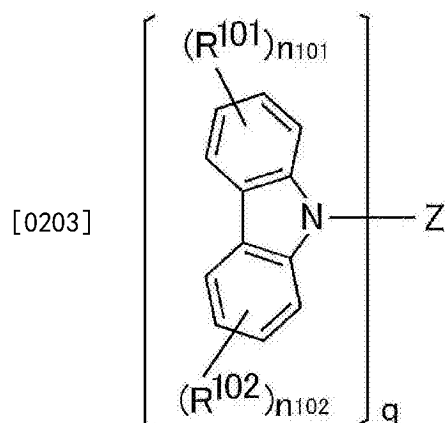
[0198] (发光层)

[0199] 本发明的有机电致发光元件的发光层也可以包含主体材料和掺杂材料,也可以仅由单一材料形成。本发明的有机电致发光元件的发光层包含通式(1)所示的化合物。

[0200] 发光层包含主体材料和掺杂材料时,为了防止浓度淬灭,掺杂材料相对于主体材料优选以10重量%以下使用、更优选以6重量%以下使用。掺杂材料和主体材料均可以单独使用一种材料,也可以组合使用两种以上的材料。掺杂可以通过将主体材料和掺杂材料共蒸镀来进行,此时也可以将主体材料和掺杂材料预先混合后同时进行蒸镀。

[0201] 作为发光层中使用的主体材料,可列举出卟啉衍生物、喹啉醇衍生物金属络合物、噻二唑衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、二苯基蒽衍生物等。除这些以外,也可以适当选择使用作为发光层的主体材料提出的物质。作为优选的主体材料,例如可列举出下述通式(10)所示的化合物。

[0202] 通式(10)

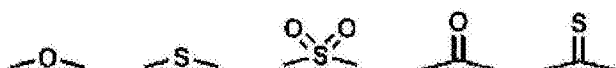


[0204] 通式(10)中,Z表示q价的连接基团,q表示2~4中的任意整数。 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地表示取代基, n_{101} 和 n_{102} 各自独立表示0~4中的任意整数。 n_{101} 为2~4中的任意整数时, n_{101} 个 R^{101} 可以彼此相同或不同, n_{102} 为2~4中的任意整数时, n_{102} 个 R^{102} 可以彼此相同或不同。进而,q个各结构单元中的 R^{101} 、 R^{102} 、 n_{101} 和 n_{102} 可以彼此相同或不同。

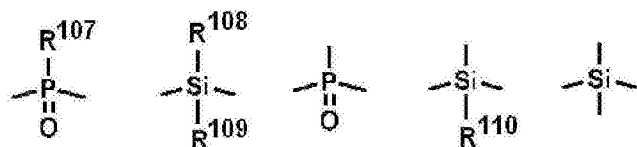
[0205] 作为通式(10)中的 R^{101} 和 R^{102} 所表示的取代基,例如可列举出取代或非取代的烷基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的芳氧基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的氨基、卤素原子、氰基。优选取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的芳氧基,更优选取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基。

[0206] n101和n102优选各自独立地为0~3中的任意整数、更优选为0~2中的任意整数。另外,优选n101和n102均为0。

[0207] 通式(10)中的Z优选为含芳香环或杂环的连接基团。芳香环可以为单环,也可以为两个以上芳香环稠合而成的稠环。芳香环的碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10。作为芳香环的具体例子,可列举出苯环、萘环。杂环可以是单环,也可以是一个以上的杂环与芳香环或杂环稠合而成的稠环。杂环的碳数优选为5~22、更优选为5~18、进一步优选为5~14、更进一步优选为5~10。构成杂环的杂原子优选为氮原子。作为杂环的具体例子,可列举出吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、三唑环、苯并三唑环。通式(10)中的Z包含芳香环或杂环,而且也可以包含非芳香族连接基团。作为这种非芳香族连接基团,可列举出具有以下结构的基团。



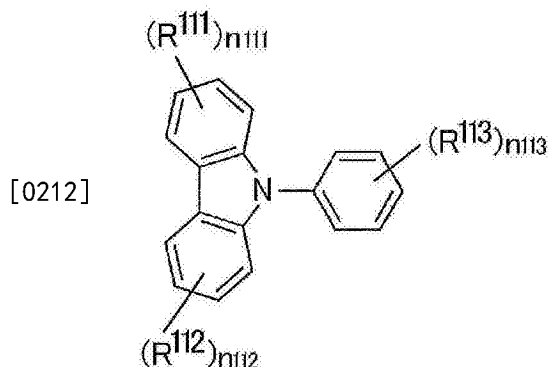
[0208]



[0209] 上述非芳香族连接基团中的 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 和 R^{110} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基,优选为取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基。

[0210] 作为优选的主体材料,例如可列举出下述通式(11)所示的化合物。

[0211] 通式(11)

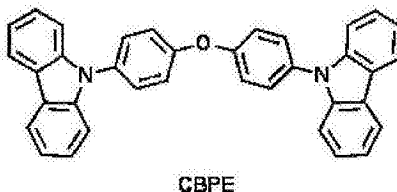
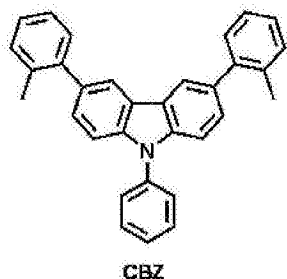
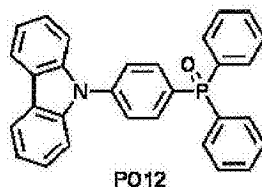
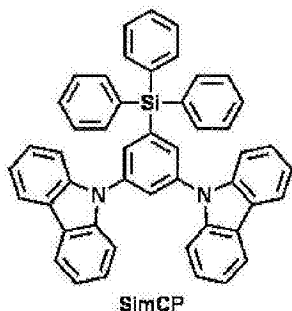
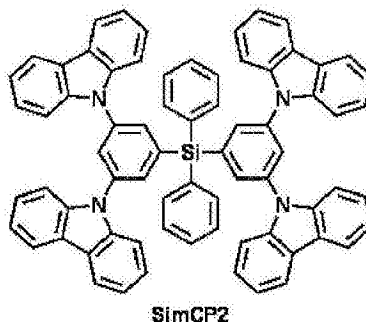
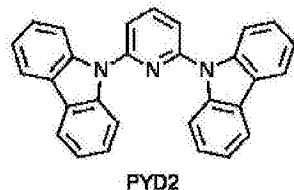
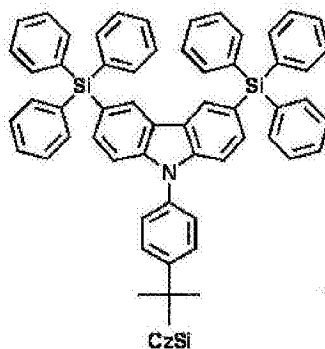
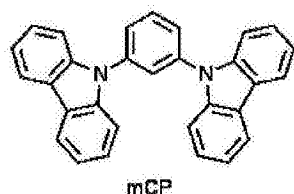


[0213] 通式(11)中, R^{111} 、 R^{112} 和 R^{113} 各自独立地表示取代基, n_{111} 和 n_{112} 各自独立地表示1~4中的任意整数, n_{113} 表示1~5中的任意整数。至少一个 R^{111} 、至少一个 R^{112} 、和至少一个 R^{113} 为芳基。 n_{111} 为2~4中的任意整数时, n_{111} 个 R^{111} 可以彼此相同或不同, n_{112} 为2~4中的任意整数时, n_{112} 个 R^{112} 可以彼此相同或不同, n_{113} 为2~5中的任意整数时, n_{113} 个 R^{113} 可以彼此相同或不同。

[0214] 通式(11)中的 n_{111} 、 n_{112} 和 n_{113} 优选为1~3、更优选为1或2。

[0215] 以下,例示出通式(10)或通式(11)所示的化合物的具体例子,本发明中可以使用的通式(10)或通式(11)所示的化合物不由这些具体例子做出限定性的解释。

[0216]



[0217] (空穴阻挡层)

[0218] 空穴阻挡层具有防止空穴经由发光层向阴极侧移动的功能。优选在发光层与阴极侧的有机层之间形成。作为形成空穴阻挡层的有机材料,可列举出铝络合物化合物、镓络合物化合物、菲咯啉衍生物、噻咯衍生物、喹啉醇衍生物金属络合物、噁二唑衍生物、噁唑衍生物。具体而言,可列举出双(8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)镓、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)等。空穴阻挡层中可以选择一种有机材料单独使用,也可以组合使用两种以上。另外,空穴阻挡层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。空穴阻挡层的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为5 μ m以下。

[0219] (电子注入层和电子输送层)

[0220] 电子注入层具有将电子从阴极向发光层侧输送的功能。电子注入层通常以与阴极相接触的方式形成,因此优选为与阴极表面的密合性优异的层。电子输送层具有将电子向发光层侧输送的功能。电子输送层中,由电子输送性优异的材料构成。

[0221] 电子注入层和电子输送层中,使用电子迁移率高且电离能大的电子输送材料。作

为电子输送材料,可以适当选择使用被视为可以在有机电致发光元件的电子注入层或电子输送层中使用的各种材料。电子输送材料可以为具有重复单元的聚合物材料,也可以为低分子化合物。

[0222] 作为电子输送材料,例如可列举出茚酮衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、噻唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、茚四甲酸衍生物、喹啉衍生物、亚茚基甲烷(fluorenylidene methane)衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物等。作为优选的电子输送材料的具体例子,可列举出2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻二唑、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)-4-叔丁基苯]、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯)-1,3,4-三唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-三唑、1,4-双[2-(5-苯基三唑基)]苯、8-羟基喹啉锂、双(8-羟基喹啉)锌、双(8-羟基喹啉)铜、双(8-羟基喹啉)锰、三(8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、双(10-羟基苯并[h]喹啉)锌、双(2-甲基-8-喹啉)氯化镓、双(2-甲基-8-喹啉)(邻甲酚)镓、双(2-甲基-8-喹啉)(1-萘酚)铝、双(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)镓等。

[0223] 本发明中使用的电子输送材料也可以在一层中选择使用仅一种,也可以在一层中组合使用两种以上。另外,电子注入层、电子输送层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法来形成。电子注入层、电子输送层的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为5 μ m以下。

[0224] (阴极)

[0225] 阴极具有向有机层注入电子的功能。作为这种阴极,优选使用功函数低的材料,例如优选使用4eV以下的材料。具体而言,可列举出金属(例如,锡、镁、铟、钙、铝、银)、合金(例如,铝-锂合金、镁-银合金、镁-铟合金)。从阴极侧取出发光时,优选使用透过率高的材料。透过率优选为10%以上、更优选为50%以上、进一步优选为80%以上。另外,阴极的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为1 μ m以下,对阴极不要求透明性时,也可以更厚。阴极例如可以通过蒸镀法、溅射法形成。优选在阴极上为了保护阴极而形成保护层。这种保护层优选为由功函数高且稳定的金属形成的层,例如可以形成铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属层。

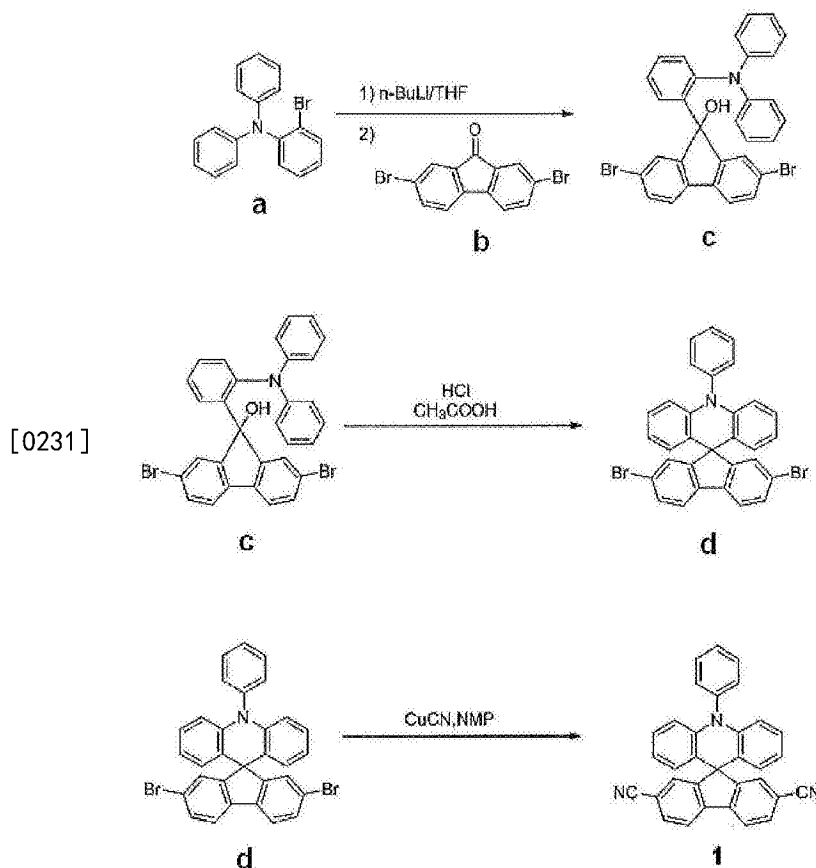
[0226] 本发明的有机电致发光元件可以进一步在各种用途中应用。例如,使用本发明的有机电致发光元件,可以制造有机电致发光显示装置,关于其详细情况,可以参照时任静士(时任静士)、安达千波矢(安達千波矢)、村田英幸合著的《有机EL显示器》(“有機ELディスプレイ”)(Ohmsha,Ltd.)。另外,特别是本发明的有机电致发光元件可以应用于需求大的有机电致发光明。

[0227] 实施例

[0228] 以下列举出合成例、试验例和制造例,具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理步骤等在不偏离本发明的主旨的范围内可以适当变更。因此,本发明的范围不由以下所示的具体例子做出限定性的解释。

[0229] (合成例1)

[0230] 本合成例中,根据以下的方案合成化合物1。



[0232] 将2-溴代三苯胺6.0g(18.5mmol, 100mL, 化合物a)投入到三口烧瓶中,将烧瓶内氮气置换,加入50mL四氢呋喃(THF),进行搅拌。搅拌后,将该溶液冷却至-78℃,搅拌20分钟。搅拌后,用注射器加入11.2mL(18.5mmol)正丁基锂己烷溶液,在-78℃下搅拌2小时。接着,使用滴液漏斗将该溶液向2,7-二溴-9-芴酮5.0g(14.8mmol, 化合物b)和200mL四氢呋喃的混合物中加入。将该混合物在室温下搅拌20小时。搅拌后,向该溶液中加入水,搅拌30分钟。在该混合物中加入醋酸乙酯,进行提取。将有机层与水层分离,在有机层中加入硫酸钠进行干燥。将该混合物抽滤,得到滤液。将得到的滤液浓缩,直接用于接下来的反应。

[0233] 将2,7-二溴-9-(2-(二苯基氨基)苯基)-9H-芴-9-醇(14.8mmol, 化合物c)放入到300mL茄型烧瓶中,加入100mL醋酸、3.0mL浓盐酸,在130℃下加热搅拌。反应结束后,将该混合物抽滤,得到固体。将得到的固体用甲醇和水清洗,将得到的固体溶解于1L四氢呋喃,使用硅胶进行过滤。将得到的滤液浓缩,将由此得到的固体用丙酮和醋酸乙酯的混合溶剂清洗,以产量4.26g、产率51%得到粉末状白色固体。

[0234] 将2',7'-二溴-10-苯基-10H-螺[吡啶-9,9'-芴]2.00g(3.53mmol, 化合物d)、0.792g(8.84mmol)氰化铜(I)放入到100mL三口烧瓶中,将烧瓶内氮气置换。向该混合物中加入50mL N-甲基-2-吡咯烷酮。将该混合物在170℃下搅拌20小时。接着,将该混合物加入到氢氧化钠水溶液中,进行搅拌,加入次氯酸钠水溶液,进一步搅拌30分钟。将该混合物溶解于甲苯后,将水层和有机层分离,将有机层用水清洗。将该有机层用硫酸镁干燥。将得到的混合物抽滤,得到滤液。进而,将得到的滤液浓缩,利用硅胶柱层析法进行纯化。柱层析法通过使用甲苯:己烷=1:2作为展开溶剂,接着使用甲苯、甲苯:醋酸乙酯=50:1的混合溶剂作

为展开溶剂,从而进行。将得到的馏分(fraction)浓缩,将由此得到的固体溶解于氯仿,使用GPC进行分离。将得到的馏分浓缩,将由此得到的固体用丙酮和甲醇的混合溶剂重结晶,以产量0.81g、产率50%得到针状黄色固体(化合物1)。化合物的测定通过 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TOF-Mass和元素分析进行。

[0235] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 6.26(dd, $J=7.8\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H), 6.42(dd, $J=8.4\text{Hz}$, 0.8Hz, 2H), 6.62(td, $J=7.4\text{Hz}$, 1.1Hz, 2H), 7.01(td, $J=7.8\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H), 7.49(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.61(t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.73-7.76(m, 6H), 7.94(d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H)

[0236] $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ): 157.49, 141.50, 141.12, 140.30, 132.20, 131.32, 130.91, 129.97, 128.87, 128.36, 127.11, 121.62, 121.29, 120.96, 118.72, 115.48, 113.20, 57.25

[0237] TOF-Mass[M^+]: Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}_3$: 458.16, found: 458.24

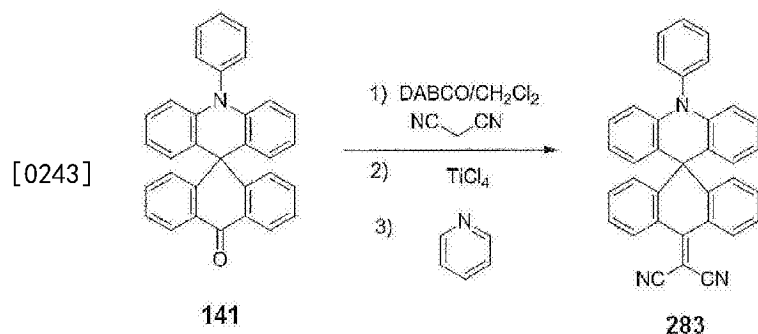
[0238] 元素分析: Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}_3$: C86.63, H4.19, N9.18%; found: C86.82, H4.23, N9.16%.

[0239] (合成例2~282和284~354)

[0240] 与合成例1同样操作,可以合成化合物2~282和284~354。

[0241] (合成例283)

[0242] 本合成例中,根据以下的方案合成化合物283。



[0244] 将作为已知化合物的10-苯基-[螺吡啶-9(10H), 9'(10'H)蒽]-10'-酮1.5g (3.4mmol, 化合物141)、3.9g(34mmol)1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(简称:DABCO)放入到100mL三口烧瓶中,将烧瓶内氮气置换。向该混合物中加入60mL二氯甲烷进行搅拌。搅拌后,加入2.3g(34mmol)丙二腈后,以少量分批加入6.5g(34mmol)四氯化钛。向该混合物中以少量分批加入2.7g(34mmol)吡啶,在氮气气流下、在室温下搅拌20小时。搅拌后,在该混合物中加入水进行搅拌。搅拌后,在该混合物中加入氯仿进行提取。提取后,将有机层和水层分离,将有机层用饱和食盐水清洗。清洗后,在有机层中加入硫酸镁进行干燥。干燥后,将该混合物抽滤,得到滤液。将得到的滤液浓缩,将由此得到的固体通过硅胶柱层析法进行纯化。柱层析法的展开溶剂使用二氯甲烷:己烷=1:1的混合溶剂作为展开溶剂,从而进行。

[0245] 在将得到的馏分浓缩而得到的固体中加入乙醇,照射超声波。照射后,将该固体回收,以产量0.15g、产率9.0%得到淡橙色粉末状固体(化合物283)。

[0246] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 8.25(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.72(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.59(t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.49-7.41(m, 8H), 6.94(t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 6.65(t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 6.39-6.34(m, 4H).

[0247] MS(MALDI): m/z calcd: 483.17[$\text{M}+\text{H}$] $^+$; found: 483.08.

[0248] (实施例1)

[0249] 本实施例中,使用合成例1中合成的化合物1进行试验,并且制作图1所示结构的有机电致发光元件。

[0250] (1)迟滞荧光的观测

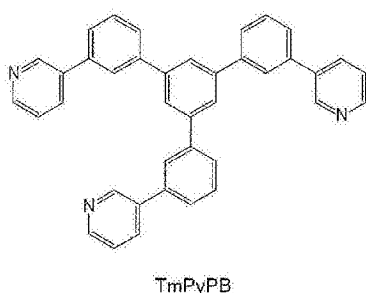
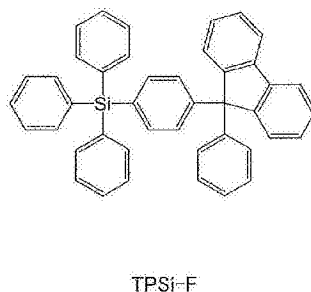
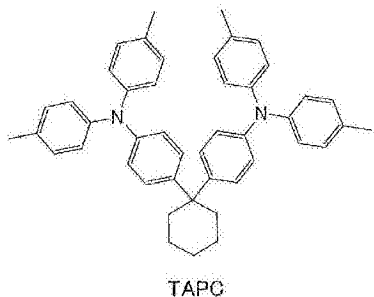
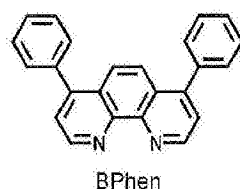
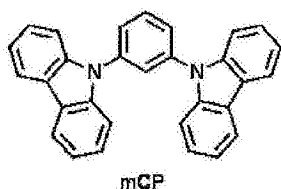
[0251] 将10重量%的化合物1和mCP共蒸镀从而在石英基板上成膜,测定PL发光光谱、PL量子产率、PL瞬态衰减。图2中示出激发波长339nm下的PL发光光谱。共蒸镀膜表现出绿色发光,PL量子产率显示出高达35%的值。接着,为了研究化合物1的热激活迟滞荧光特性,使用条纹相机(streak camera)测定共蒸镀膜的PL瞬态衰减。将测定结果示于图3。PL瞬态衰减曲线与两个成分的拟合良好地一致,观测到18ns的短寿命成分和5.2ms的长寿命成分。即,利用化合物1,除了短寿命的荧光之外,还观测到由长寿命成分产生的热激活迟滞荧光。

[0252] (2)有机电致发光元件1的制作

[0253] 在玻璃1上将铟锡氧化物(ITO)2以约30~100nm的厚度成膜,进而在其上将mCP3以60nm的厚度成膜。接着,将6重量%的化合物1和mCP共蒸镀从而将发光层4以20nm的厚度成膜。进而在其上将Bphen5以厚度40nm成膜。接着,将镁-银(MgAg)6真空蒸镀100nm,接着将铝(Al)7蒸镀成20nm的厚度,制成具有图1所示的层结构的有机电致发光元件。制作的有机EL元件表现出绿色发光,与PL光谱良好地一致,因此确认到自元件的发光源自化合物1。

[0254] (2)有机电致发光元件2的制作

[0255] 在玻璃上将铟锡氧化物(ITO)以约30~100nm的厚度成膜,进而在其上将TAPC以40nm的厚度成膜,将mCP以5nm的厚度成膜。接着,将6重量%的化合物1和TPSi-F共蒸镀从而将发光层以20nm的厚度成膜。进而在其上将TmPyPB以厚度35nm成膜。接着,将氟化锂(LiF)真空蒸镀1nm,接着将铝(Al)蒸镀成60nm的厚度,制成有机电致发光元件。图4中示出电致发光(EL)光谱。图5中示出电流密度-电压特性-亮度特性,图6中示出外量子效率-电流密度特性。确认到外量子效率高达10%。



[0256]

[0257] (实施例2~140)

[0258] 与实施例1同样操作,也能够对化合物2~140和142~354确认有用性。

[0259] (实施例141)

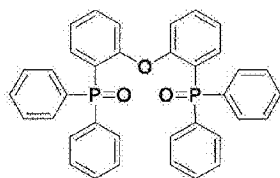
[0260] 本实施例中,使用化合物141进行与实施例1同样的试验,并且制作有机电致发光元件。

[0261] (1)迟滞荧光的观测

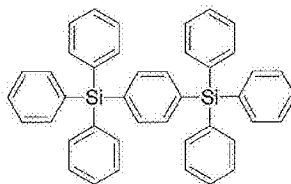
[0262] 将10重量%的化合物141和DPEPO或UGH2共蒸镀从而在石英基板上成膜,与实施例1同样操作,测定PL发光光谱、PL量子产率、PL瞬态衰减。图7中示出激发波长339nm下的PL发光光谱,图8中示出PL瞬态衰减曲线。利用化合物141,除了短寿命的荧光之外,还观测到由长寿命成分产生的热激活迟滞荧光。确认到PL量子产率在与DPEPO共蒸镀时高达74%,在与UGH2共蒸镀时高达80%。

[0263] (2)有机电致发光元件的制作

[0264] 在玻璃上将铟锡氧化物(ITO)以约100nm的厚度成膜,进而在其上将NPD以40nm的厚度成膜,进而在其上将mCP以10nm的厚度成膜。接着,将9重量%的化合物141和DPEPO共蒸镀从而将发光层以40nm的厚度成膜。进而在其上将DPEPO以厚度20nm成膜。接着,将镁-银(MgAg=10:1)真空蒸镀100nm,接着将铝(Al)蒸镀成10nm的厚度,制成有机电致发光元件。图9中示出电致发光(EL)光谱。与PL光谱良好地一致,因此,确认到自元件的发光源自化合物141。图10中示出电流密度-电压特性-亮度特性,图11中示出外量子效率-电流密度特性。确认到外量子效率高达10.7%。

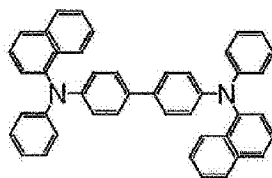


DPEPO



UGH2

[0265]



NPD

[0266] 产业上的可利用性

[0267] 本发明的有机电致发光元件能够以低成本制造,能够实现高的发光效率。另外,本发明的化合物作为这种有机电致发光元件用的发光材料是有用的。因此,本发明在产业上的可利用性高。

[0268] 附图标记说明

[0269] 1 玻璃

[0270] 2 ITO

[0271] 3 mCP

[0272] 4 发光层

[0273] 5 Bphen

[0274] 6 MgAg

[0275] 7 Al

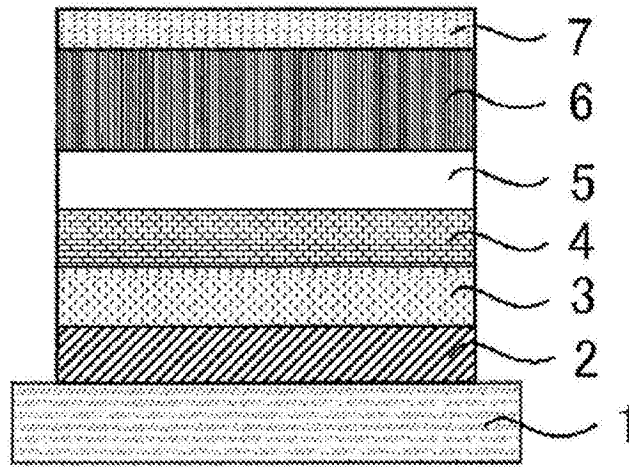


图1

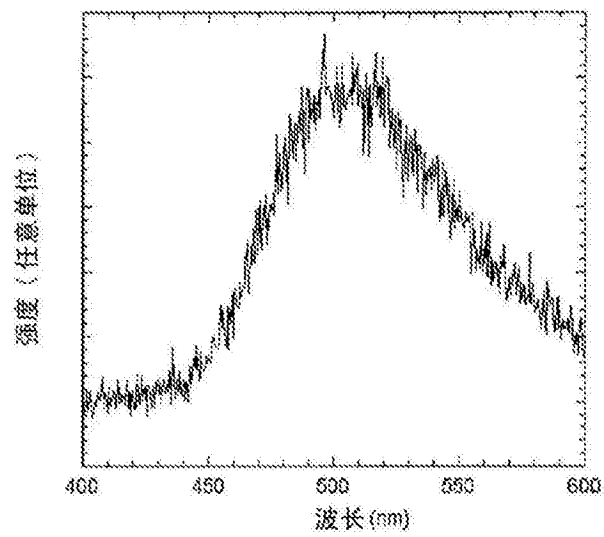


图2

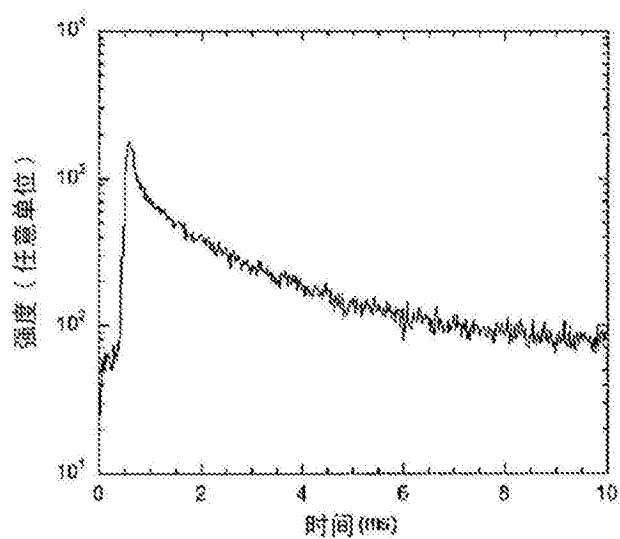


图3

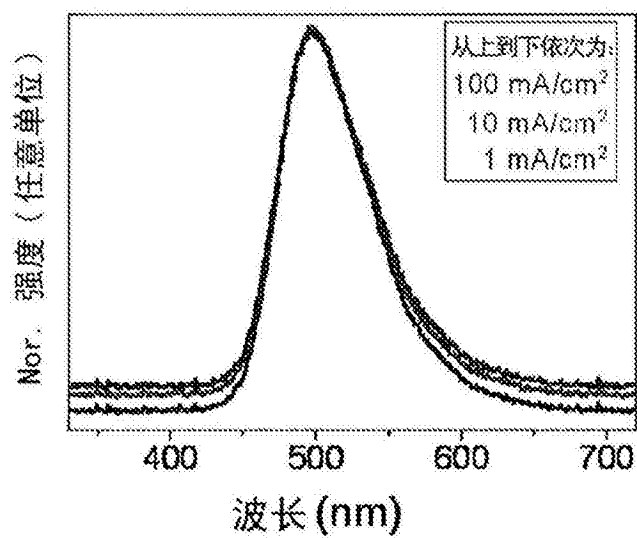


图4

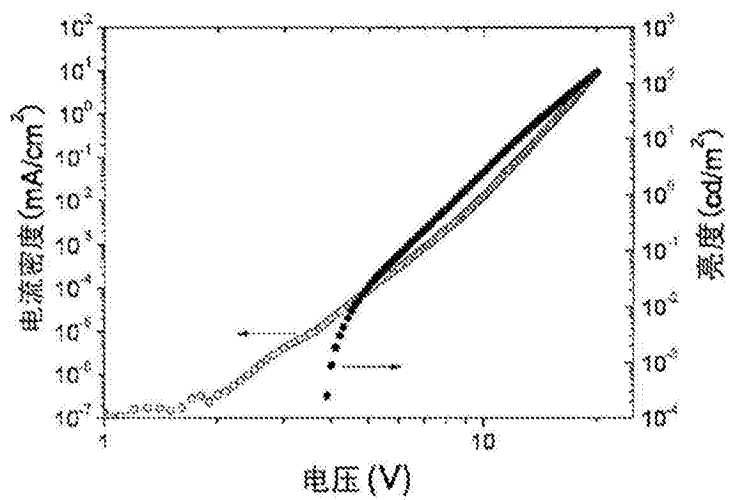


图5

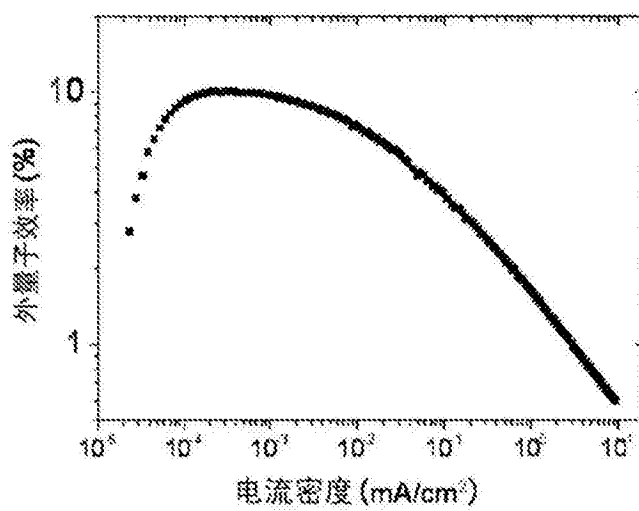


图6

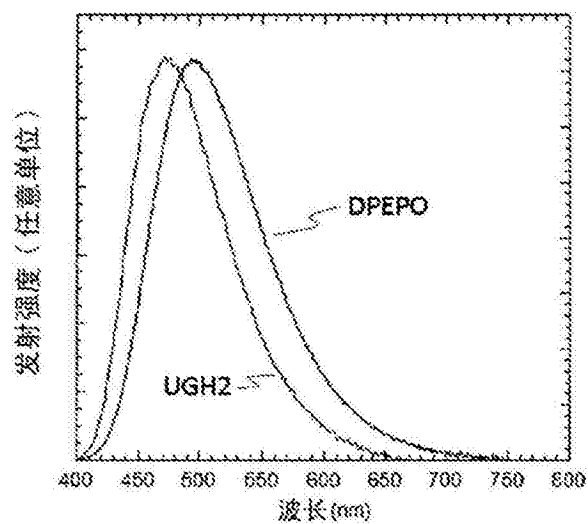


图7

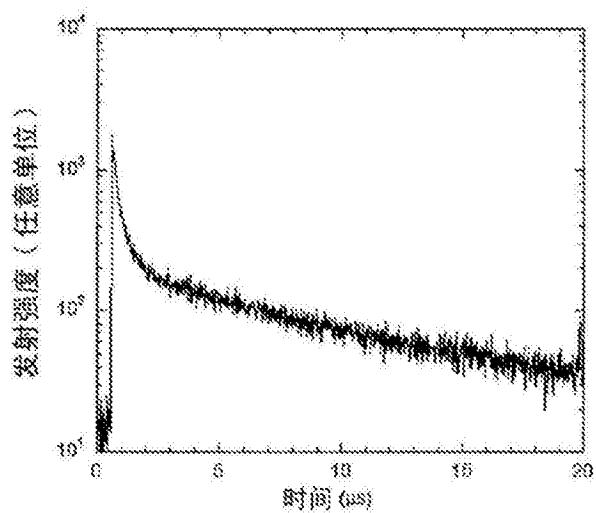


图8

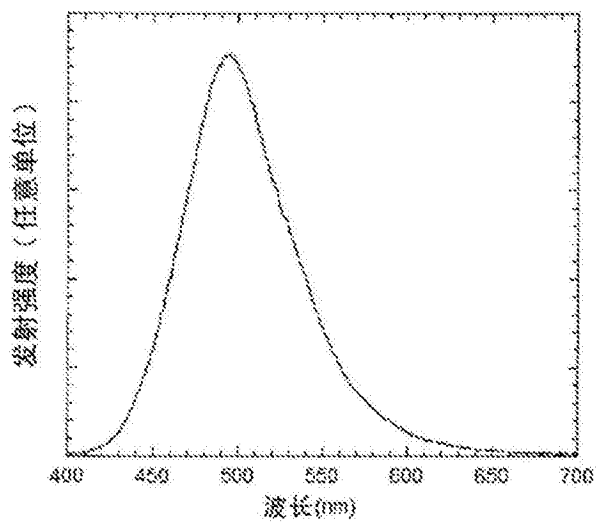


图9

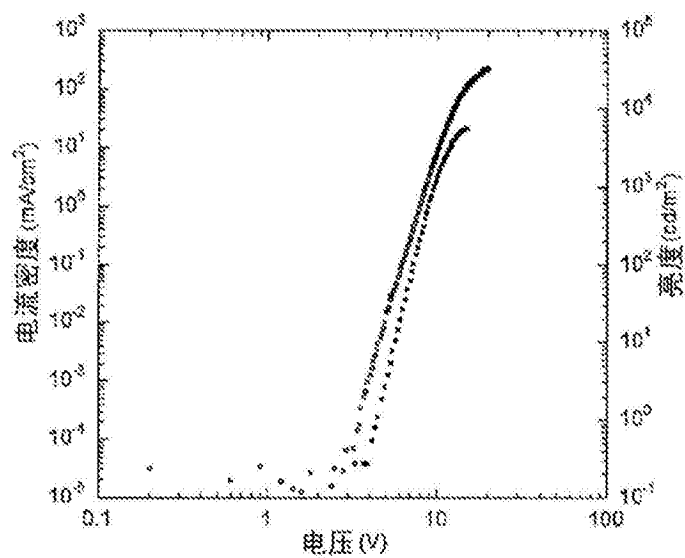


图10

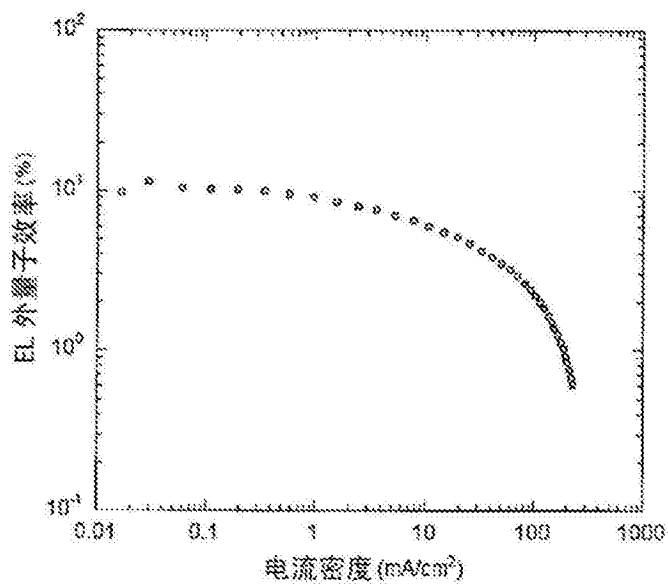


图11

专利名称(译)	有机电致发光元件及其所使用的化合物		
公开(公告)号	CN103650195B	公开(公告)日	2016-12-07
申请号	CN201280035225.X	申请日	2012-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
[标]发明人	中川哲也 安达千波矢 野村洸子 伽柏迈赫斯 那须圭朗		
发明人	中川哲也 安达千波矢 野村洸子 伽柏·迈赫斯 那须圭朗		
IPC分类号	H01L51/50 C07D219/02 C09K11/06		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2011157029 2011-07-15 JP 2012016313 2012-01-30 JP 2012092585 2012-04-16 JP		
其他公开文献	CN103650195A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

将下述通式所示的化合物用于发光层的有机电致发光元件的发光效率高，能够廉价地制造[R1～R8和R17中的至少一者为给电子基团，其它表示氢原子，R9～R16中的至少一者为α位不具有非共享电子对的吸电子基团，其它表示氢原子，Z表示单键或>C=Y，Y表示O、S、C(CN)2或C(COOH)2。其中，Z为单键时，R9～R16中的至少一者为α位不具有非共享电子对的吸电子基团。]。

