



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110494531 A

(43)申请公布日 2019. 11. 22

(21)申请号 201780079513.8

(22)申请日 2017.12.21

(30)优先权数据

2016-247496 2016.12.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/046017 2017.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/117241 JA 2018.06.28

(71)申请人 国立大学法人九州大学

地址 日本福岡县

申请人 九州有机光材股份有限公司

(72)发明人 耿琰 安达千波矢 中野谷一

能塚直人 那须圭朗

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 于洁 庞东成

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

C07D 251/16(2006.01)

C07D 401/10(2006.01)

C07D 403/10(2006.01)

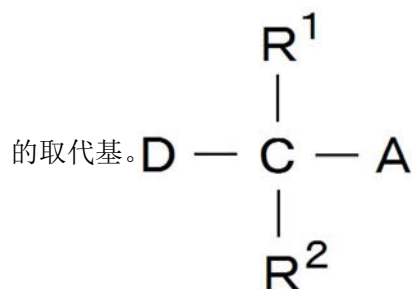
权利要求书3页 说明书56页 附图12页

(54)发明名称

发光材料、化合物及有机发光元件

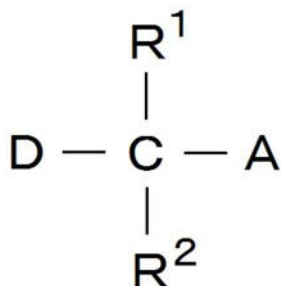
(57)摘要

本发明的由下述通式表示的化合物的发光特性优异。 R^1 及 R^2 表示氟化烷基,D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基,A表示哈米特的 σ_p 值为正



1. 一种发光材料,其由以下述通式(1)表示的化合物构成,
[化学式1]

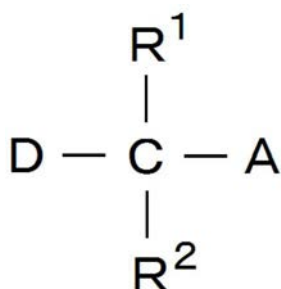
通式(1)



在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基,D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基,A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其中,
 R^1 及 R^2 各自独立地为全氟烷基。
3. 根据权利要求1或2所述的发光材料,其中,
 R^1 及 R^2 的碳原子数各自独立地为1~3中的任一个。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的发光材料,其中,
D包含经取代或未经取代的二芳基氨基结构。
5. 根据权利要求4所述的发光材料,其中,
D为被经取代或未经取代的二芳基氨基取代的芳基。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的发光材料,其中,
A包含经取代或未经取代的杂芳基。
7. 根据权利要求6所述的发光材料,其中,
A为被经取代或未经取代的杂芳基取代的芳基。
8. 一种主体材料,其由以下述通式(1)表示的化合物构成,其中,
[化学式2]

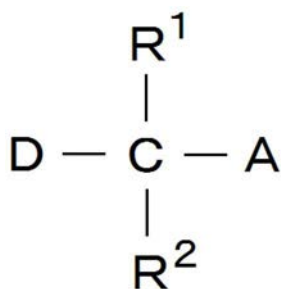
通式(1)



在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基,D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基,A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

9. 一种空穴阻挡材料,其由以下述通式(1)表示的化合物构成,其中,
[化学式3]

通式(1)

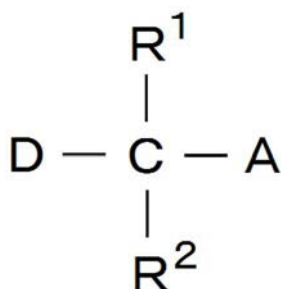


在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

10. 一种电子阻挡材料, 其由以下述通式(1)表示的化合物构成, 其中,

[化学式4]

通式(1)

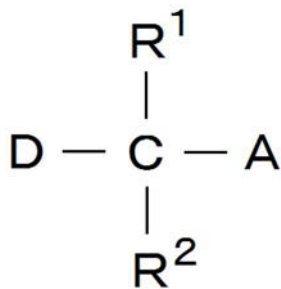


在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

11. 一种由下述通式(1)表示的化合物, 其中,

[化学式5]

通式(1)

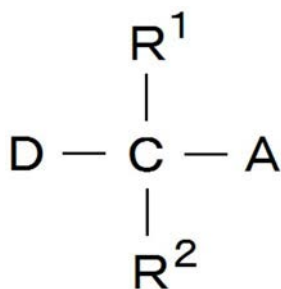


在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

12. 一种延迟荧光体, 其具有由下述通式(1)表示的结构,

[化学式6]

通式(1)

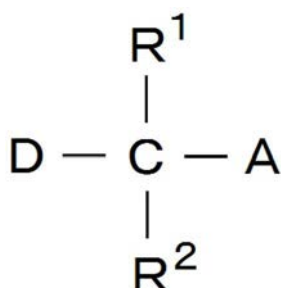


在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

13. 一种有机发光元件, 其包含由下述通式(1)表示的化合物,

[化学式7]

通式(1)



在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

14. 根据权利要求13所述的有机发光元件, 其具有包含所述化合物的发光层。

15. 根据权利要求14所述的有机发光元件, 其中,

所述化合物在所述发光层中的含量小于50重量%, 并且在所述发光层中除所述化合物以外还包含主体材料。

16. 根据权利要求14所述的有机发光元件, 其中,

所述化合物在所述发光层中的含量为50重量%以上, 并且在所述发光层中除所述化合物以外还包含发光材料。

17. 根据权利要求13~16中任一项所述的有机发光元件, 其具有依次层叠有阳极、包含发光层的多个有机层、阴极的结构, 并且将所述化合物包含在与发光层的阴极侧相邻的层中。

18. 根据权利要求13~16中任一项所述的有机发光元件, 其具有依次层叠有阳极、包含发光层的多个有机层、阴极的结构, 并且将所述化合物包含在与发光层的阳极侧相邻的层中。

19. 根据权利要求13~18中任一项所述的有机发光元件, 其辐射出延迟荧光。

发光材料、化合物及有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为发光材料有用的化合物及使用所述化合物的有机发光元件。

背景技术

[0002] 正在积极进行提高有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件的发光效率的研究。尤其,针对成为发光材料的有机化合物,积极进行着眼于在分子内的电荷转移或能量状态的分子结构的研究的结果,发现了能够获得高发光效率的一些化合物群。

[0003] 例如,作为这种化合物群,提出一种具有将供体基团与受体基团连结的结构化合物群。在具有这种结构的化合物中,若通过从有机电致发光元件的各电极供给的载流子的再结合能量成为激发态,则电子会从供体基团转移至受体基团。之后,成为激发态的化合物辐射出光并且失活,与此同时,转移至受体基团的电子返回供体基团。如此,包含在该化合物群中的化合物具有电子根据能量状态在供体基团与受体基团之间往来的特征,并且通过改变该供体基团与受体基团的化学结构或配置而能够控制各种能级。由此,能够显著改善发光效率(非专利文献1)。

[0004] 以往技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Nature 492,234-238

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 本发明人对具有将供体基团与受体基团连结的结构的各种化合物评价发光特性的结果,可靠地确认到具有如下共同优点:能够实现仅利用供体基团或受体基团中的一个时无法获得的特有的能量状态。然而,得知:根据将供体基团与受体基团连结的连结部分的结构,发光特性大有不同,仅使供体基团与受体基团连结,未必能够提供良好的发光材料。

[0009] 因此,本发明人以如下内容为目的,进行了深入研究:导出具有供体基团与受体基团且发光特性优异的化合物的通式,并将发光效率高的有机发光元件的结构一般化。

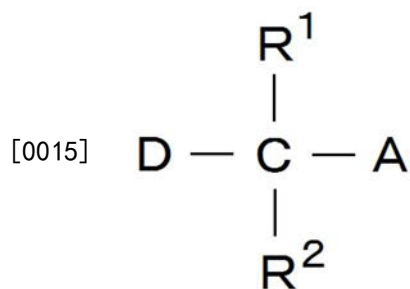
[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 本发明人进行深入研究的结果发现,若作为将供体基团与受体基团连结的连接基团,采用具有特定结构的连接基团,则能够带来优异的发光特性。而且发现,具有利用该特定的连接基团将供体基团与受体基团连结的结构化合物为能够辐射出延迟荧光的有用的化合物。而且发现,通过将这种化合物用于发光材料中,能够提供发光效率高的有机发光元件。本发明鉴于上述见解而提出,具体具有如下结构。

[0012] [1]一种发光材料,其由以下述通式(1)表示的化合物构成。

[0013] [化学式1]

[0014] 通式(1)



[0016] [在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基, D 表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基, A 表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。]

[0017] [2]如[1]所述的发光材料,其中, R^1 及 R^2 各自独立地为全氟烷基。

[0018] [3]如[1]或[2]所述的发光材料,其中, R^1 及 R^2 的碳原子数各自独立地为1~3中的任一个。

[0019] [4]如[1]~[3]中任一项所述的发光材料,其中, D 包含经取代或未经取代的二芳基氨基结构。

[0020] [5]如[4]所述的发光材料,其中, D 为被经取代或未经取代的二芳基氨基取代的芳基。

[0021] [6]如[1]~[5]中任一项所述的发光材料,其中, A 包含经取代或未经取代的杂芳基。

[0022] [7]如[6]所述的发光材料,其中, A 为被经取代或未经取代的杂芳基取代的芳基。

[0023] [8]一种主体材料,其由以所述通式(1)表示的化合物构成。

[0024] [9]一种空穴阻挡材料,其由以所述通式(1)表示的化合物构成。

[0025] [10]一种电子阻挡材料,其由以所述通式(1)表示的化合物构成。

[0026] [11]一种由所述通式(1)表示的化合物。

[0027] [12]一种延迟荧光体,其具有由所述通式(1)表示的结构。

[0028] [13]一种有机发光元件,其包含由所述通式(1)表示的化合物。

[0029] [14]如[13]所述的有机发光元件,其具有包含所述化合物的发光层。

[0030] [15]如[14]所述的有机发光元件,其中,所述化合物在所述发光层中的含量小于50重量%,并且在所述发光层中除所述化合物以外还包含主体材料。

[0031] [16]如[14]所述的有机发光元件,其中,所述化合物在所述发光层中的含量为50重量%以上,并且在所述发光层中除所述化合物以外还包含发光材料。

[0032] [17]如[13]~[16]中任一项所述的有机发光元件,其具有依次层叠有阳极、包含发光层的多个有机层、阴极的结构,并且将所述化合物包含在与发光层的阴极侧相邻的层中。

[0033] [18]如[13]~[16]中任一项所述的有机发光元件,其具有依次层叠有阳极、包含发光层的多个有机层、阴极的结构,并且将所述化合物包含在与发光层的阳极侧相邻的层中。

[0034] [19]如[13]~[18]中任一项所述的有机发光元件,其辐射出延迟荧光。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的化合物具有供电子基团与吸电子基团,并显示优异的发光特性。因此,本发明的化合物可用作发光材料。并且,本发明的化合物中含有辐射出延迟荧光的物质。将本

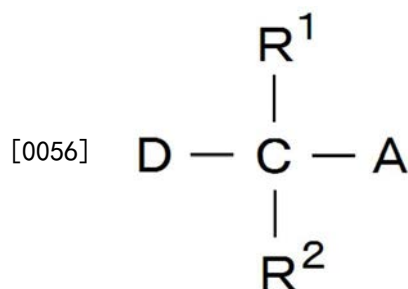
发明的化合物用作发光材料的有机发光元件能够实现高发光效率。

附图说明

- [0037] 图1是表示有机电致发光元件的层结构例的概略剖视图。
- [0038] 图2是化合物1的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光光谱及吸收光谱。
- [0039] 图3是化合物1的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光的瞬态衰减曲线。
- [0040] 图4是化合物2的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光光谱及吸收光谱。
- [0041] 图5是化合物2的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光的瞬态衰减曲线。
- [0042] 图6是化合物3的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光光谱及吸收光谱。
- [0043] 图7是化合物3的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光的瞬态衰减曲线。
- [0044] 图8是化合物4的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光光谱及吸收光谱。
- [0045] 图9是化合物4的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液及单一膜的发光的瞬态衰减曲线。
- [0046] 图10是化合物5的甲苯溶液、氯仿溶液及单一膜的发光光谱。
- [0047] 图11是化合物5的甲苯溶液及氯仿溶液的发光的瞬态衰减曲线和化合物5的甲苯溶液及氯仿溶液在脱气后的发光的瞬态衰减曲线。
- [0048] 图12是化合物6的甲苯溶液及单一膜的发光光谱。
- [0049] 图13是化合物6的甲苯溶液在脱气前后的发光的瞬态衰减曲线。
- [0050] 图14是使用了化合物6的有机电致发光元件的发光光谱。

具体实施方式

- [0051] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件基于本发明的代表性实施方式或具体例进行说明,但本发明并不被这些实施方式或具体例所限定。此外,在本说明书中用“~”表示的数值范围表示记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。并且,存在于在本发明中使用的化合物的分子内的氢原子的同位素种类并不特别限定,例如分子内的氢原子可以全部为 ^1H ,也可以一部分或全部为 ^2H (氘D)。
- [0052] [由通式(1)表示的化合物]
- [0053] 本发明的发光材料的特征在于,由以下述通式(1)表示的化合物构成。
- [0054] [化学式2]
- [0055] 通式(1)



[0057] 在通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氟化烷基。本发明的“氟化烷基”表示具有烷基的氢原子中的至少1个被氟原子取代的结构的基团。 R^1 及 R^2 所表示的氟化烷基可以为烷基的所有氢原子被氟原子取代的全氟烷基,也可以为烷基的氢原子的仅一部分被氟原子取代的部分氟化烷基。其中,氟化烷基优选为全氟烷基。氟化烷基的碳原子数优选为1~20中的任一个,更优选为1~10中的任一个,进一步优选为1~5中的任一个,尤其优选为1~3中的任一个。氟化烷基的碳原子数为3以上时,氟化烷基可以为直链状,也可以为分支状。 R^1 及 R^2 所表示的氟化烷基可以相互相同,也可以不同。作为 R^1 及 R^2 所表示的氟化烷基相互不同的情况的例子,能够举出碳原子或氟原子的数量不同的情况、不同为直链状或分支状的情况、在分支状的氟化烷基中分支数或分支的位置不同的情况等。

[0058] D表示哈米特的 σ_p 值为负的取代基,A表示哈米特的 σ_p 值为正的取代基。

[0059] 其中,“哈米特的 σ_p 值”为L.P.hammett所提出的值,将对对位取代苯衍生物的反应速度或平衡带来的取代基的影响定量化的值。具体而言,对位取代苯衍生物中的取代基与反应速率常数或平衡常数之间成立的下述式:

[0060] $\log(k/k_0) = \rho\sigma_p$

[0061] 或

[0062] $\log(K/K_0) = \rho\sigma_p$

[0063] 中的取代基所特有的常数(σ_p)。在上式中,k表示不具有取代基的苯衍生物的速率常数, k_0 表示被取代基取代的苯衍生物的速率常数、K表示不具有取代基的苯衍生物的平衡常数、 K_0 表示被取代基取代的苯衍生物的平衡常数、 ρ 表示根据反应的种类和条件确定的反应常数。关于本发明中对“哈米特的 σ_p 值”的说明和各取代基的数值,能够参考Hansch, C.et.al.,Chem.Rev.,91,165-195(1991)的 σ_p 值相关的记载。哈米特的 σ_p 值为负的取代基具有显示供电子性(供体性)的倾向,哈米特的 σ_p 值为正的取代基具有显示电子吸引性(受体性)的倾向。在以下说明中,“哈米特的 σ_p 值为负”表示“供电子性”,“哈米特的 σ_p 值为正”表示“电子吸引性”。

[0064] 作为D所表示的哈米特的 σ_p 值为负的取代基,优选采用键合于选自由氮原子、氧原子、硫原子、硅原子及磷原子组成的群中的杂原子的供电子性取代基、或显示供电子性的芳基。显示供电子性的芳基通常为取代芳基,优选为被供电子性取代基取代的芳基,所述供电子性取代基键合于选自由氮原子、氧原子、硫原子、硅原子及磷原子组成的群中的杂原子。

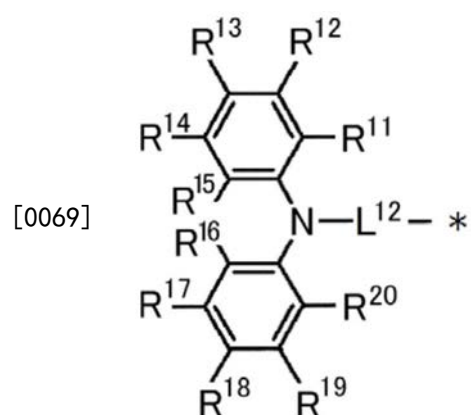
[0065] 并且,D所表示的哈米特的 σ_p 值为负的取代基优选具有经取代或未经取代的二芳基氨基结构,更优选为被经取代或未经取代的二芳基氨基取代的芳基。其中,“二芳基氨基结构”表示二芳基氨基、及二芳基氨基的芳基彼此通过单键或连接基团连结而形成杂环的杂芳香环结构两者。构成二芳基氨基结构的各芳基的芳香环、及构成被二芳基氨基取代的芳基的各芳基(被二芳基氨基的各芳基和二芳基氨基取代的芳基)的芳香环可以为单环,也可以为2

个以上的芳香环缩合而成的稠环,还可以为2个以上的芳香环连结的连结环。2个以上的芳香环连结时,可以直链状连结的连结环,也可以为分支状连结的连结环。构成二芳基氨基结构及被二芳基氨基取代的芳基的各芳基的芳香环的碳原子数优选为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。作为各芳基的具体例,能够举出苯基、萘基、联苯基。关于二芳基氨基结构及被二芳基氨基取代的芳基具有取代基时的取代基的说明和优选范围,能够参考下述 $R^{11} \sim R^{20}$ 能够采用的取代基的说明和优选范围。关于将二芳基氨基结构为上述杂芳香环结构时的芳基彼此连结的连接基团的说明和优选范围,能够参考下述通式(2)的 R^{15} 与 R^{16} 相互键合而形成连接基团时的连接基团的说明和优选范围。

[0066] D所表示的哈米特的 σ_p 值为负的取代基也优选为由下述通式(2)表示的供电子基团。

[0067] [化学式3]

[0068] 通式(2)



[0070] 在通式(2)中, $R^{11} \sim R^{20}$ 各自独立地表示氢原子或取代基。取代基数并无特别限制,所有 $R^{11} \sim R^{20}$ 均可以未经取代(即氢原子)。 $R^{11} \sim R^{20}$ 中的2个以上为取代基时,多个取代基可以相同,也可以不同。

[0071] 作为 $R^{11} \sim R^{20}$ 能够采用的取代基,例如羟基、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的烷硫基、碳原子数1~20的烷基取代氨基、碳原子数1~20的芳基取代氨基、碳原子数6~40的芳基、碳原子数3~40的杂芳基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数2~10的炔基、碳原子数2~20的烷基酰胺基、碳原子数7~21的芳基酰胺基、碳原子数3~20的三烷基甲硅烷基等。在这些具体例中,能够进一步被取代基取代的取代基可以经取代。更优选的取代基为碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的烷硫基、碳原子数1~20的烷基取代氨基、碳原子数1~20的芳基取代氨基、碳原子数6~40的芳基、碳原子数3~40的杂芳基。

[0072] R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{18} 、 R^{18} 与 R^{19} 、 R^{19} 与 R^{20} 可以彼此键合而形成环状结构。环状结构可以为芳香环,也可以为脂肪环,并且还可以为包含杂原子的环,而且环状结构可以为2环以上的稠环。作为在此提及的杂原子,优选为选自氮原子、氧原子及硫原子组成的群中的杂原子。作为所形成的环状结构的例子,能够举出苯环、萘环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、吡咯环、咪唑环、吡唑环、咪唑啉环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、环己二烯环、环己烯环、环戊烯环、环庚三烯环、环庚二烯环、环庚烯环等。

[0073] 在由通式(2)表示的基团中, R^{15} 与 R^{16} 相互键合的基团、 R^{15} 与 R^{16} 通过单键相互键合的基团或 R^{15} 与 R^{16} 相互键合而形成连结链长为1个原子的连接基团的基团。 R^{15} 与 R^{16} 相互键合而形成连结链长为1个原子的连接基团时,作为 R^{15} 与 R^{16} 相互键合的结果而形成的环状结构成为6元环。作为 R^{15} 与 R^{16} 相互键合而形成连接基团的具体例,可举出由-O-、-S-、-N(R^{91})-或-C(R^{92})(R^{93})-表示的连接基团。其中, $R^{91}\sim R^{93}$ 各自独立地表示氢原子或取代基。作为 R^{91} 能够采用的取代基,能够例示碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~40的芳基、碳原子数3~40的杂芳基。作为 R^{92} 及 R^{93} 能够采用的取代基,能够各自独立地例示羟基、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的烷硫基、碳原子数1~20的烷基取代氨基、碳原子数1~20的芳基取代氨基、碳原子数6~40的芳基、碳原子数3~40的杂芳基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数2~10的炔基、碳原子数2~20的烷基酰胺基、碳原子数7~21的芳基酰胺基、碳原子数3~20的三烷基甲硅烷基等。

[0074] 在通式(2)中, L^{12} 表示单键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂亚芳基。*表示与通式(1)中碳原子(C)的键合位置。 L^{12} 优选为单键、或者经取代或未经取代的亚芳基。

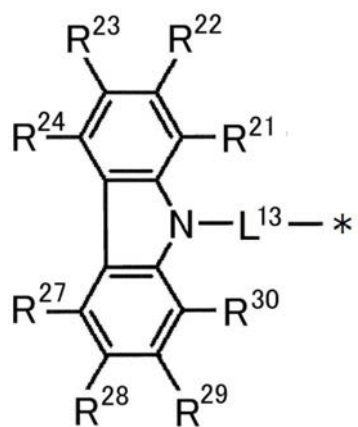
[0075] 构成 L^{12} 所表示的亚芳基的芳香环可以为单环,也可以为2个以上的芳香环缩合而成的稠环,还可以为2个以上的芳香环连结的连结环。2个以上的芳香环连结时,可以直链状连结的连结环,也可以为分支状连结的连结环。构成 L^{12} 所表示的亚芳基的芳香环的碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~14,更进一步优选为6~10。作为亚芳基的具体例,能够举出亚苯基、萘二基、联苯烯。并且,构成 L^{12} 所表示的杂亚芳基的杂环可以为单环,也可以为1个以上的杂环与芳香环或杂环缩合而成的稠环,还可以为1个以上的杂环与芳香环或杂环连结而成的连结环。杂环的碳原子数优选为5~22,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,能够举出吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三唑环、苯并三唑环。 L^{12} 所表示的更优选的基团为亚苯基。 L^{12} 为亚苯基时,亚苯基可以为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基中的任一个,但优选为1,4-亚苯基。并且, L^{12} 可以被取代基取代。 L^{12} 的取代基数及取代位置并不特别限制。关于能够导入 L^{12} 的取代基的说明和优选范围,能够参考上述 $R^{11}\sim R^{20}$ 能够采用的取代基的说明和优选范围。

[0076] 作为由通式(2)表示的基团的优选例,能够举出由下述通式(4)~(8)中任一个表示的基团。

[0077] [化学式4]

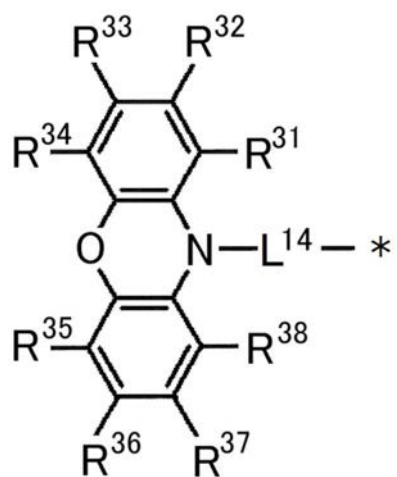
[0078] 通式(4)

[0079]



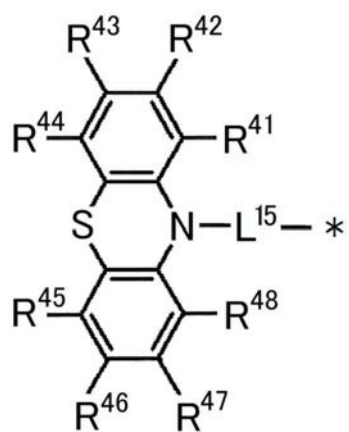
[0080] 通式 (5)

[0081]

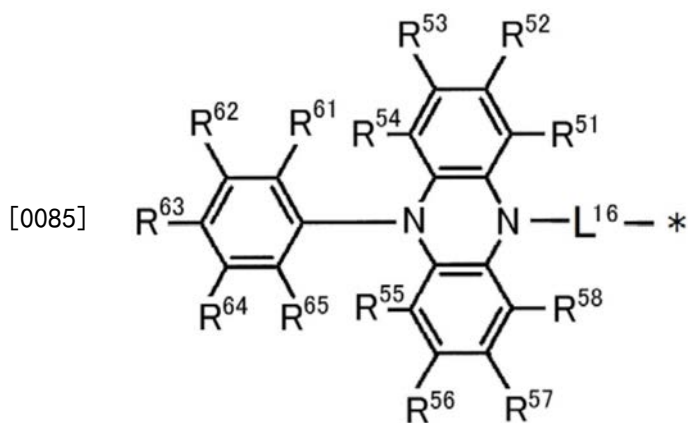


[0082] 通式 (6)

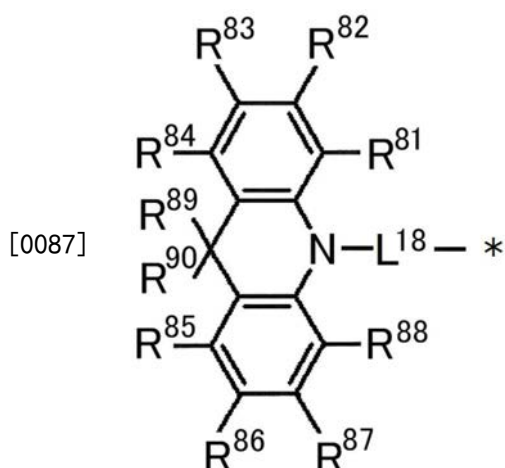
[0083]



[0084] 通式 (7)



[0086] 通式 (8)



[0088] 在通式 (4) ~ (8) 中, $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 各自独立地表示氢原子或取代基。在此提及的取代基的说明和优选范围, 能够参考上述 $R^{11} \sim R^{20}$ 能够采用的取代基的说明和优选范围。 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 也优选为各自独立地表示由上述通式 (4) ~ (8) 中的任一个表示的基团。并且, 优选通式 (4) 的 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{28} 、 R^{30} 中的至少 2 个为经取代或未经取代的烷基, 更优选 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{28} 、 R^{30} 的全部为经取代或未经取代的烷基、或 R^{21} 与 R^{30} 为经取代或未经取代的烷基、或 R^{23} 与 R^{28} 为经取代或未经取代的烷基, 更优选该经取代或未经取代的烷基为碳原子数 1 ~ 6 的经取代或未经取代的烷基。通式 (8) 的 R^{89} 及 R^{90} 优选为经取代或未经取代的烷基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的经取代或未经取代的烷基。通式 (4) ~ (8) 中的取代基数并无特别限制。也优选全部为未经取代 (即氢原子)。并且, 在各通式 (4) ~ (8) 中取代基为 2 个以上时, 这种取代基可以相同, 也可以不同。在通式 (4) ~ (8) 中存在取代基时, 关于该取代基, 若为通式 (4), 则优选为 $R^{22} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{29}$ 中的任一个, 更优选为 R^{23} 及 R^{28} 中的至少 1 个, 若为通式 (5), 则优选为 $R^{32} \sim R^{37}$ 中的任一个, 若为通式 (6), 则优选为 $R^{42} \sim R^{47}$ 中的任一个, 若为通式 (7), 则优选为 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 $R^{62} \sim R^{64}$ 中的任一个, 若为通式 (8), 则优选为 $R^{82} \sim R^{87}$ 、 R^{89} 、 R^{90} 中的任一个。

[0089] 在通式 (4) ~ (8) 中, R^{21} 与 R^{22} 、 R^{22} 与 R^{23} 、 R^{23} 与 R^{24} 、 R^{27} 与 R^{28} 、 R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{31} 与 R^{32} 、 R^{32} 与 R^{33} 、 R^{33} 与 R^{34} 、 R^{35} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{41} 与 R^{42} 、 R^{42} 与 R^{43} 、 R^{43} 与 R^{44} 、 R^{45} 与 R^{46} 、 R^{46} 与 R^{47} 、 R^{47} 与 R^{48} 、 R^{51} 与 R^{52} 、 R^{52} 与 R^{53} 、 R^{53} 与 R^{54} 、 R^{55} 与 R^{56} 、 R^{56} 与 R^{57} 、 R^{57} 与 R^{58} 、 R^{61} 与 R^{62} 、 R^{62} 与 R^{63} 、 R^{63} 与 R^{64} 、 R^{64} 与 R^{65} 、 R^{54} 与 R^{61} 、 R^{55} 与 R^{65} 、 R^{81} 与 R^{82} 、 R^{82} 与 R^{83} 、 R^{83} 与 R^{84} 、 R^{85} 与 R^{86} 、 R^{86} 与 R^{87} 、 R^{87} 与 R^{88} 、 R^{89} 与 R^{90} 可以相互键合而形成环状结构。关于环状结构的说明和优选例, 能够参考在上述通式 (2)

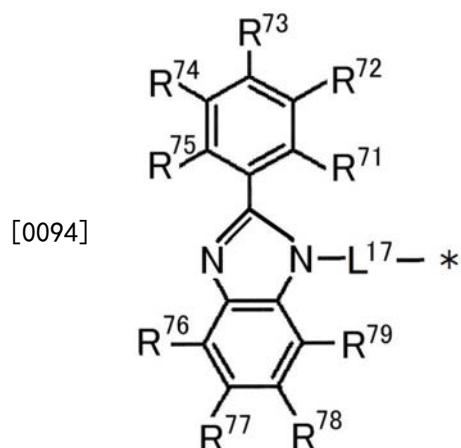
中, R^{11} 与 R^{12} 等相互键合而形成的环状结构的说明和优选例。

[0090] 在通式 (4) ~ (8) 中, $L^{13} \sim L^{16}$ 、 L^{18} 表示单键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂亚芳基。* 表示与通式 (1) 中碳原子 (C) 的键合位置。关于 $L^{13} \sim L^{16}$ 、 L^{18} 所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围, 能够参考 L^{12} 所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围。 $L^{13} \sim L^{16}$ 、 L^{18} 优选为单键、经取代或未经取代的亚芳基。

[0091] D 所表示的哈米特的 σ_p 值为负的取代基例如也优选为由下述通式 (3) 表示的供电子基团。

[0092] [化学式 5]

[0093] 通式 (3)



[0095] 在通式 (3) 中, $R^{71} \sim R^{79}$ 各自独立地表示氢原子或取代基。 R^{71} 与 R^{72} 、 R^{72} 与 R^{73} 、 R^{73} 与 R^{74} 、 R^{74} 与 R^{75} 、 R^{76} 与 R^{77} 、 R^{77} 与 R^{78} 、 R^{78} 与 R^{79} 可以相互键合而形成环状结构。 L^{17} 表示单键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂亚芳基。* 表示与通式 (1) 中碳原子 (C) 的键合位置。

[0096] 关于 $R^{71} \sim R^{79}$ 能够采用的取代基的说明和优选范围, 能够参考上述 $R^{11} \sim R^{20}$ 能够采用的取代基的说明和优选范围。并且, $R^{71} \sim R^{79}$ 也优选为各自独立地由上述通式 (4) ~ (8) 中的任一个表示的基团。存在取代基时, 其取代位置优选为 $R^{72} \sim R^{74}$ 、 R^{77} 、 R^{78} 中的任一个。

[0097] 关于 L^{17} 所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围, 能够参考 L^{12} 所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围。

[0098] A 所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基优选包含经取代或未经取代的杂芳基, 更优选为被经取代或未经取代的杂芳基取代的芳基。A 包含经取代或未经取代的杂芳基时, 该杂芳基所包含的芳香族杂环优选为缺 π 电子体系的芳香族杂环。作为杂芳基所包含的杂原子, 能够举出氮原子、氧原子、硫原子、硼原子, 杂芳基优选包含至少 1 个氮原子作为环元。作为这样的杂芳基, 能够举出由包含氮原子作为环元的 5 元环或 6 元环构成的基团、或具有在包含氮原子作为环元的 5 元环或 6 元环上缩合有苯环的结构基团, 优选为吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、从三嗪环去除 1 个氢原子的 1 价的基团、或具有这些芳香族杂环彼此缩合的结构基团、在这种芳香族杂环上缩合有苯环的结构基团。并且, 作为杂芳基具有取代基时的取代基, 例如能够举出碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 6 ~ 40 的芳基、氰基、卤原子、碳

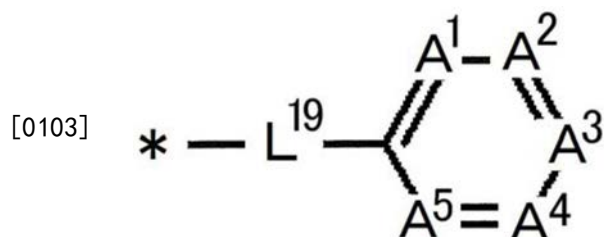
原子数5~40的杂芳基等。在这些取代基中,能够被取代基取代的取代基可以经取代。

[0099] A为被经取代或未经取代的杂芳基取代的芳基时,构成该芳基(被杂芳基取代的芳基)的芳香环可以为单环,也可以为2个以上的芳香环缩合而成的稠环,还可以为2个以上的芳香环连结的连结环。2个以上的芳香环连结时,可以为直链状连结的连结环,也可以为分支状连结的连结环。构成该芳基的芳香环的碳原子数优选为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。作为该芳基的具体例,能够举出苯基、萘基、联苯基。关于在该芳基除上述杂芳基以外具有取代基时的取代基的说明和优选范围,能够参考能够导入上述L¹²所表示的基团的取代基的说明和优选范围。

[0100] A所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基优选为由下述通式(9)表示的基团。

[0101] [化学式6]

[0102] 通式(9)



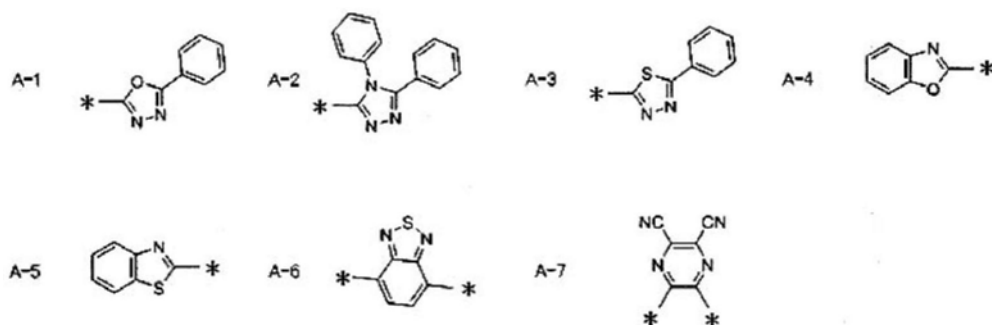
[0104] 在通式(9)中,A¹~A⁵各自独立地表示N或C(R¹⁹),R¹⁹表示氢原子或取代基。优选A¹~A⁵中的至少1个为N,更优选1~3个为N,进一步优选3个为N。由通式(9)表示的基团具有多个R¹⁹时,多个R¹⁹可以相互相同,也可以不同。作为R¹⁹能够采用的取代基,例如能够举出碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~40的芳基、氰基、卤原子、碳原子数5~40的杂芳基等,优选为碳原子数6~40的芳基。在这些取代基中,能够被取代基取代的取代基可以经取代。

[0105] 在通式(9)中,L¹⁹表示单键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂亚芳基。*表示与通式(1)中碳原子(C)的键合位置。关于L¹⁹所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围,能够参考L¹²所表示的亚芳基或杂亚芳基、能够导入这种基团的取代基的说明和优选范围。L¹⁹优选为经取代或未经取代的亚芳基,更优选为经取代或未经取代的亚苯基,进一步优选为未经取代的亚苯基。L¹⁹为经取代或未经取代的亚苯基时,亚苯基可以为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基中的任一个,但优选为1,4-亚苯基。

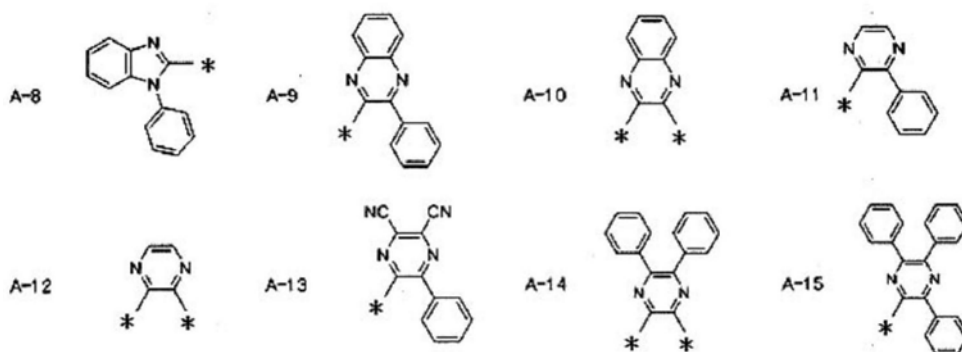
[0106] 以下,例示A所包含的取代基的具体例(A-1~A-77)。其中,在本发明中,A所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基并不应被包含这些取代基的基团限定性解释。A所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基可以由A-1~A-77中的任一个表示的取代基,也可以为由A-1~A-77中的任一个表示的取代基和将该取代基与通式(1)的碳原子(C)连结的连接基团构成的基团。在下述式中,*表示与通式(1)的碳原子(C)的键合位置、或与键合在通式(1)的碳原子(C)的连接基团的键合位置。*存在多个时,多个*中的1个表示与通式(1)的碳原子(C)的键合位置、或与键合在通式(1)的碳原子(C)的连接基团的键合位置。除此以外的余下的*表示氢原子或取代基。作为取代基,能够参考R¹¹~R²⁰能够采用的取代基的说明和优选范围,优选为满足通式(1)的D-C(R¹)(R²)-的条件取代基或满足通式(1)的D的条件取代基,其中更优选为满足通式(1)的D-C(R¹)(R²)-的条件取代基。由A-1~A-77中任一个表示的取代基的*与碳原子(C)直接键合时,A所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基由这些取代基构成,

由A-1~A-77中任一个表示的取代基*与键合在碳原子(C)的连接基团键合时,A所表示的哈米特的 σ_p 值为正的取代基由这些取代基和连接基团构成。连接基团键合在碳原子(C)时的连接基团为经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂亚芳基。

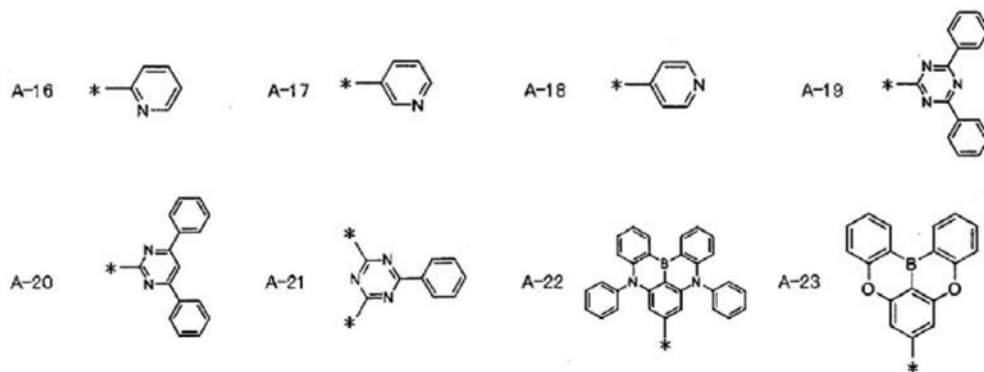
[0107] [化学式7]



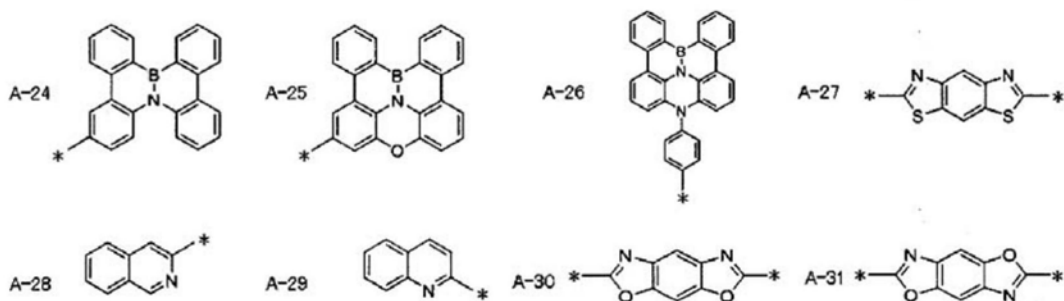
[0108]



[0109] [化学式8]

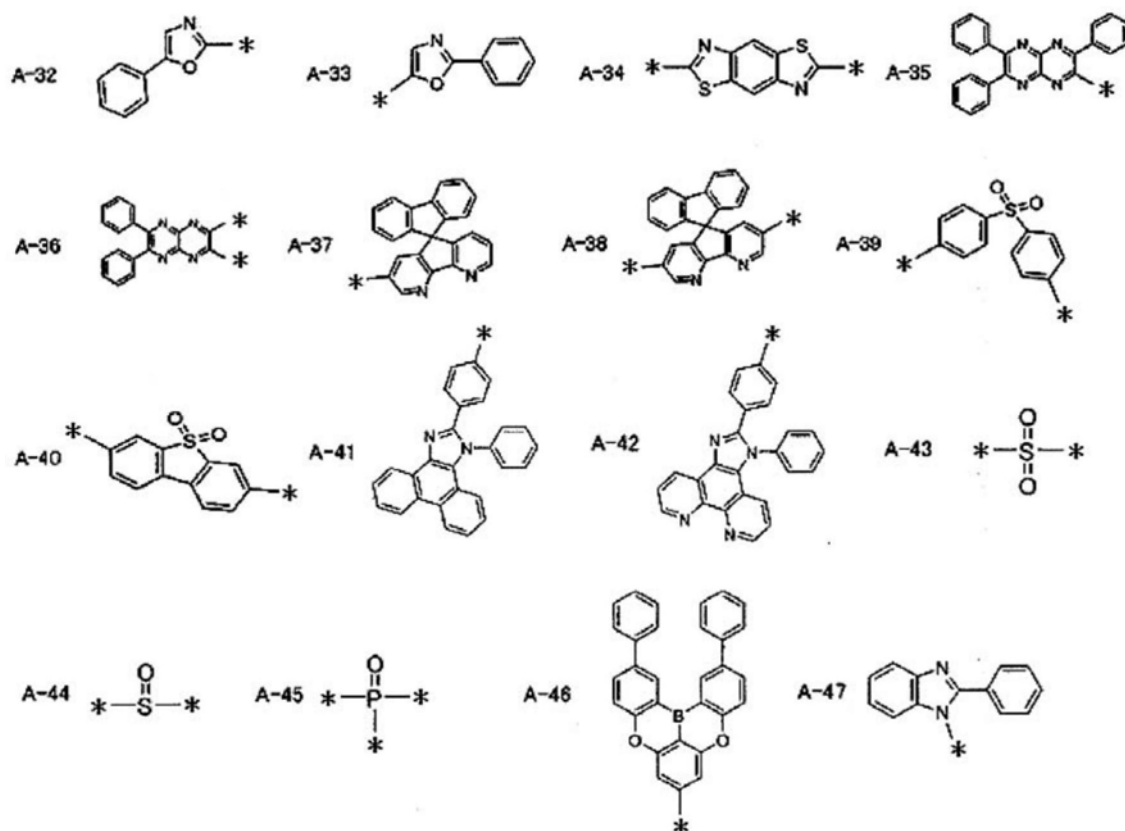


[0110]



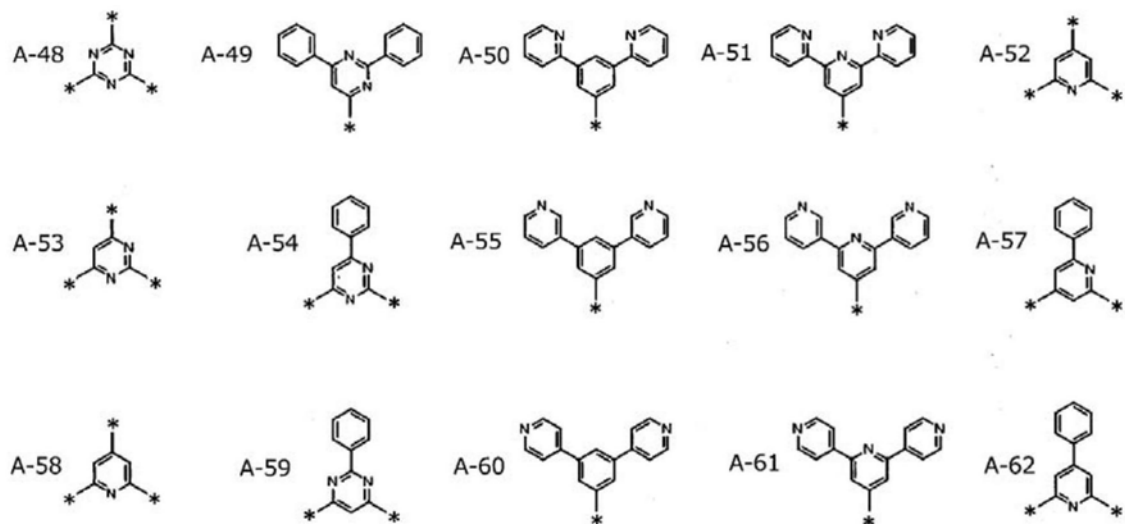
[0111] [化学式9]

[0112]

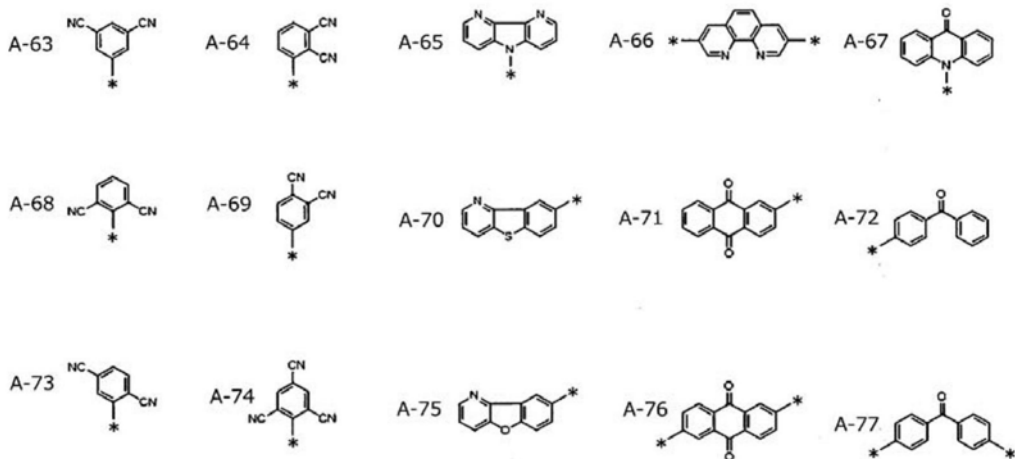


[0113] [化学式10]

[0114]

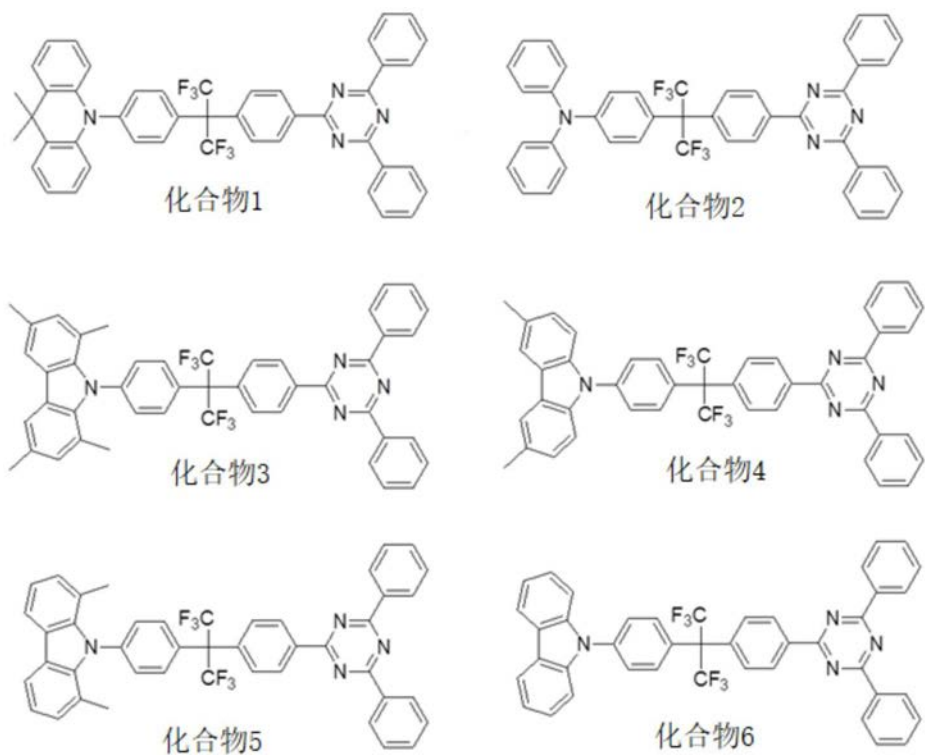


[0115] [化学式11]

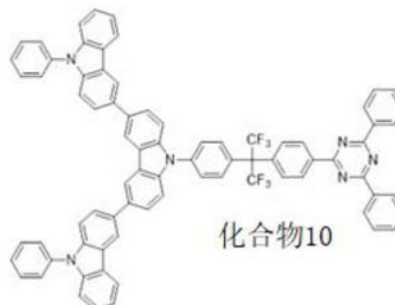
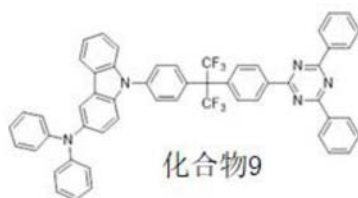
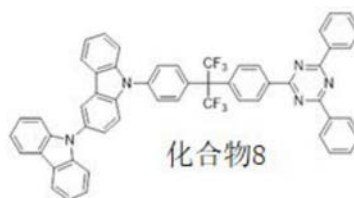
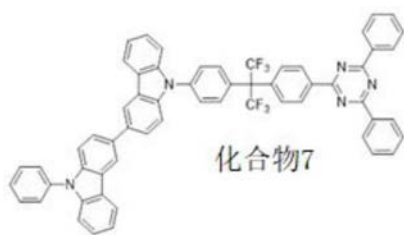


[0117] 以下,例示由通式(1)表示的化合物的具体例。其中,能够在本发明中使用的由通式(1)表示的化合物并不应被这些具体例限定性解释。

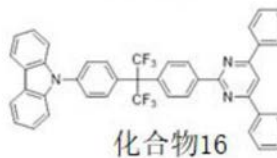
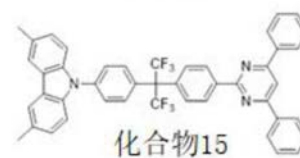
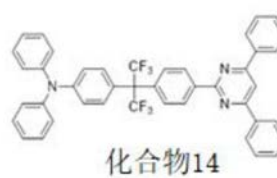
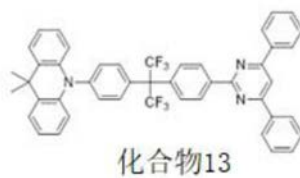
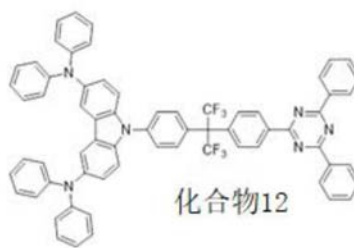
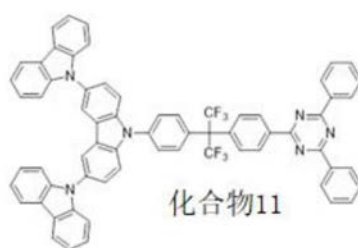
[0118] [化学式12]



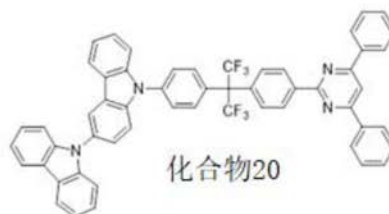
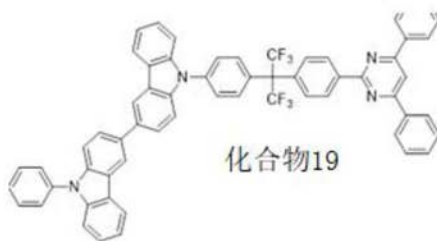
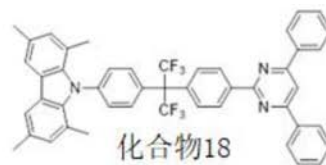
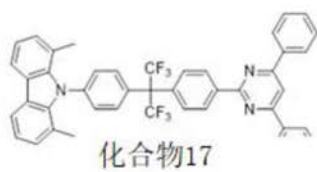
[0120] [化学式13]



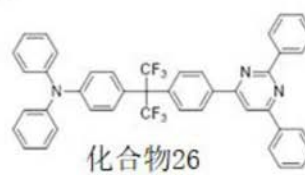
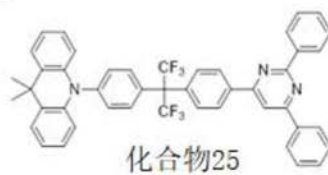
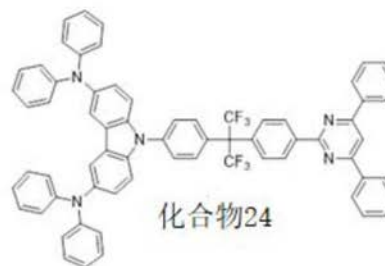
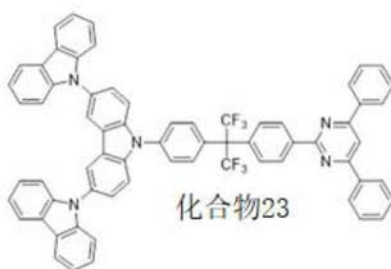
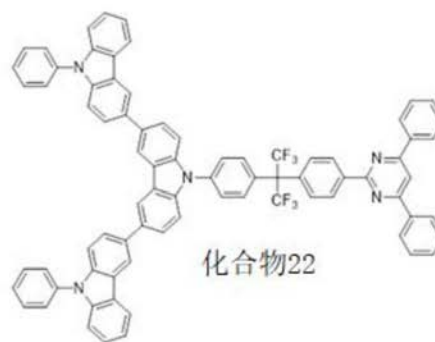
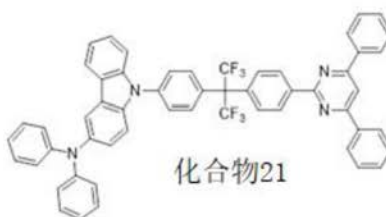
[0121]



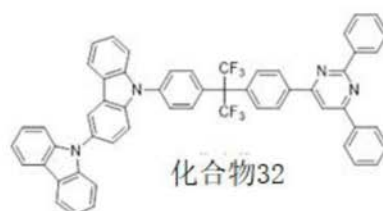
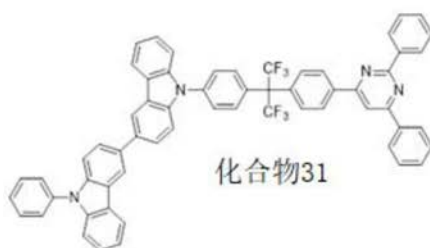
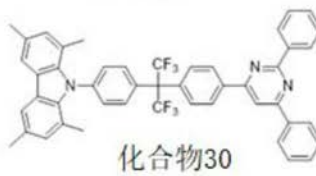
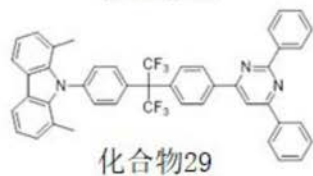
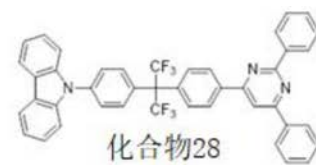
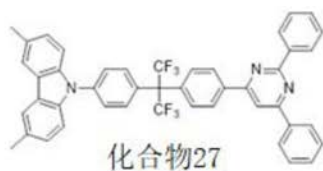
[0122] [化学式14]



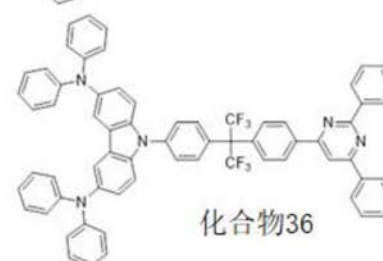
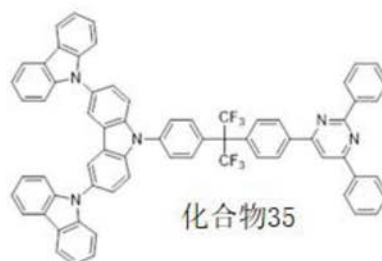
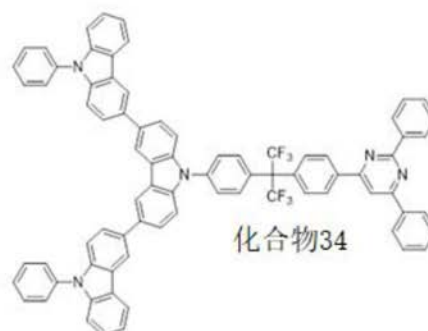
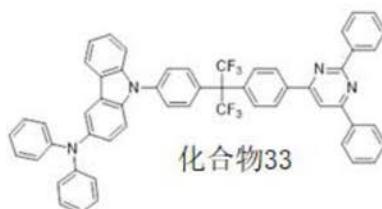
[0123]



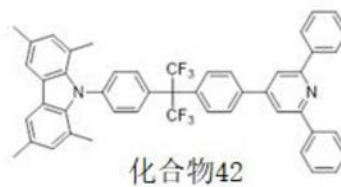
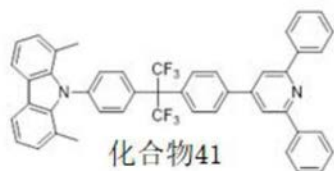
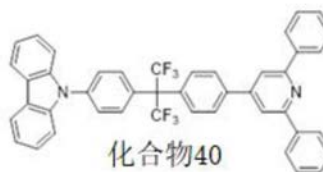
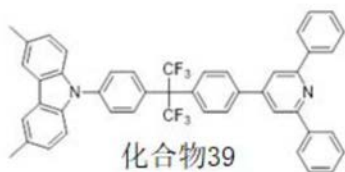
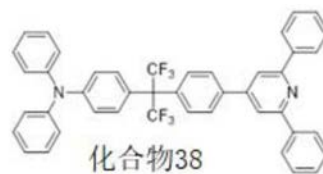
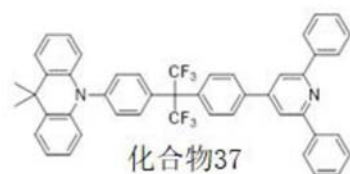
[0124] [化学式15]



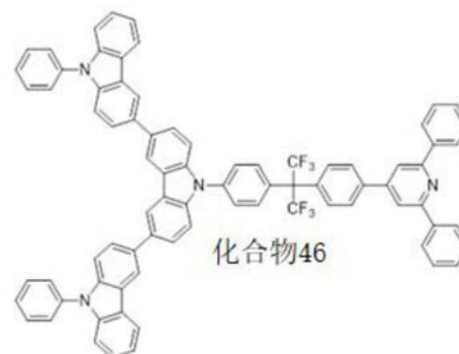
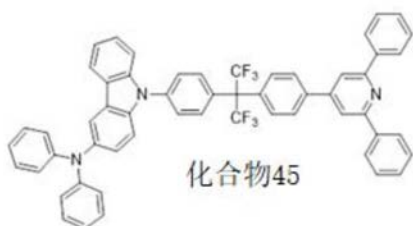
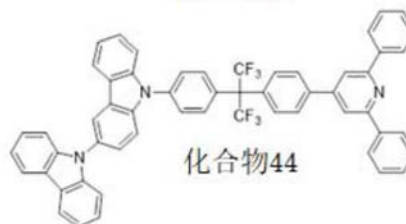
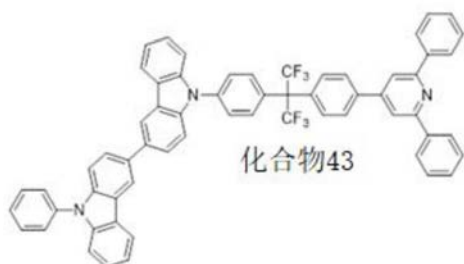
[0125]



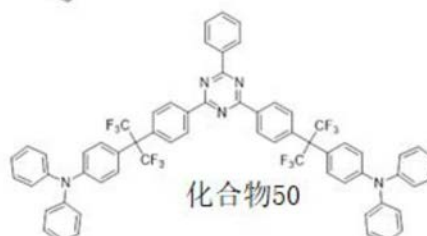
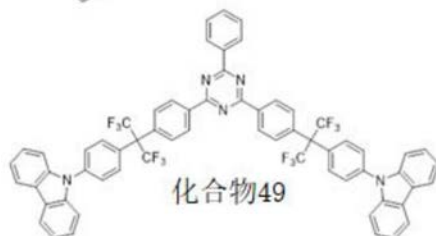
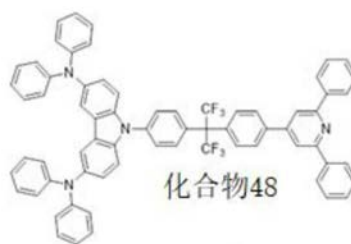
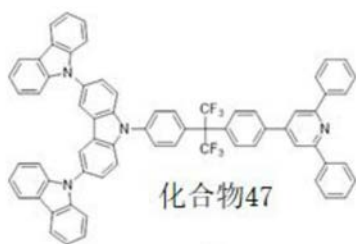
[0126] [化学式16]



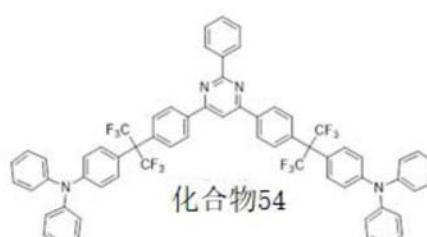
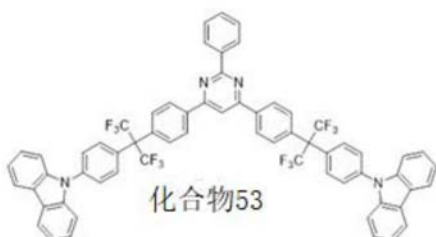
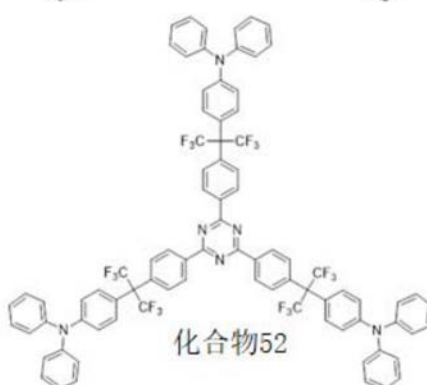
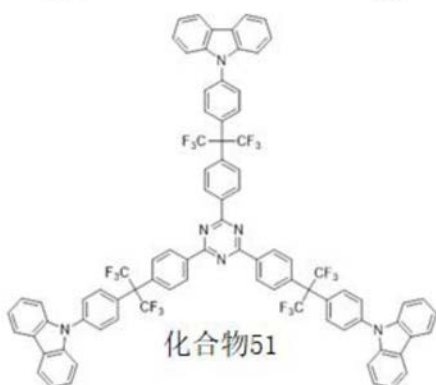
[0127]



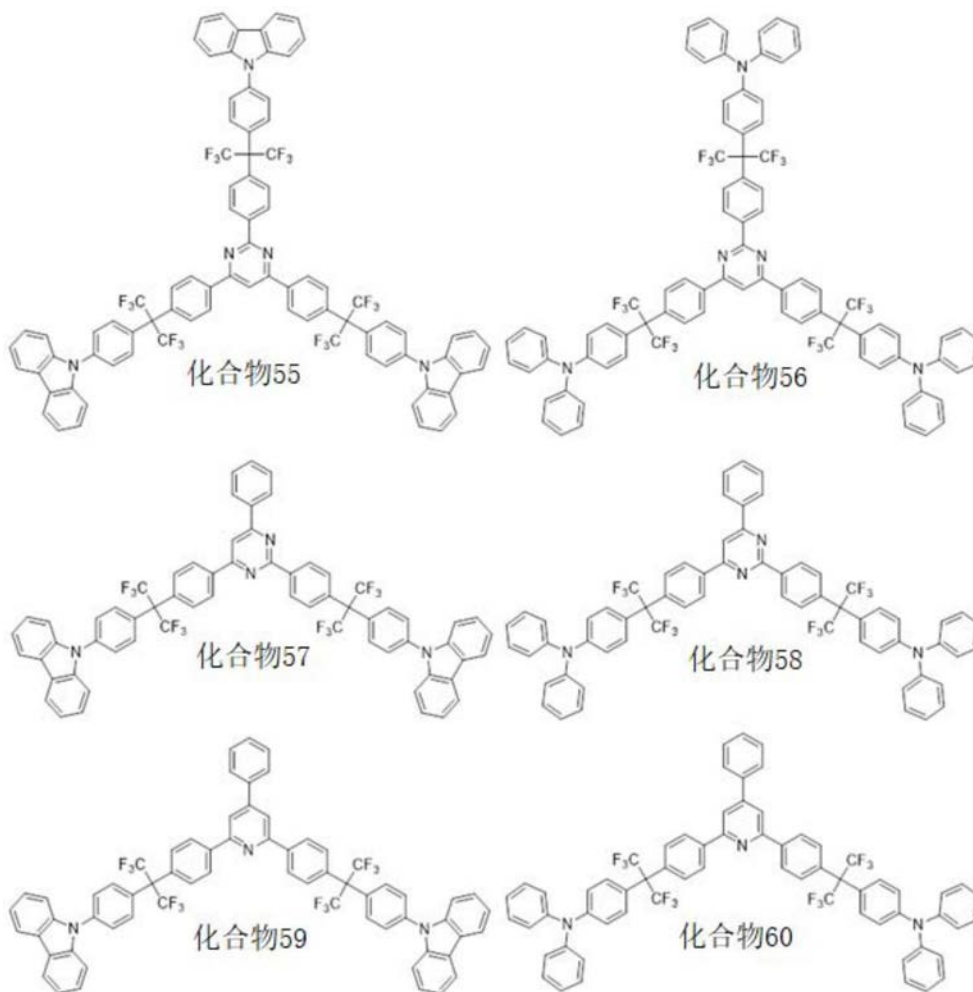
[0128] [化学式17]



[0129]



[0130] [化学式18]



[0131]

[0132] 例如欲通过蒸镀法将包含由通式(1)表示的化合物的有机层制成膜而利用时,例如由通式(1)表示的化合物的分子量优选为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900以下。分子量的下限值为由通式(1)表示的最小化合物的分子量。

[0133] 由通式(1)表示的化合物可以无关于分子量而利用涂布法成膜。若利用涂布法,即使为分子量相对大的化合物,也能够成膜。

[0134] 还可以考虑应用本发明,将在分子内包含多个由通式(1)表示的结构的化合物用作发光材料。

[0135] 例如,考虑到预先在由通式(1)表示的结构中设置聚合性基团,并将通过使该聚合性基团聚合而获得的聚合物用作发光材料。具体而言,考虑到如下:准备在通式(1)的 R^1 、 R^2 、D、A中的任一个中包含聚合性官能团的单体而使其单独聚合或与另一单体一同共聚,由此获得具有重复单元的聚合物,将该聚合物用作发光材料。或者,还考虑到通过使具有由通式(1)表示的结构的化合物彼此耦合而获得二聚体或三聚体,将它们用作发光材料。

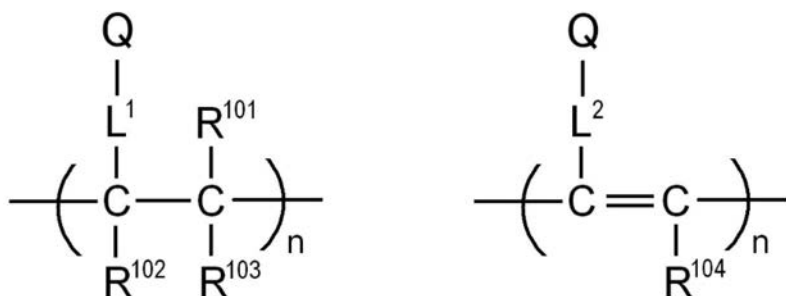
[0136] 作为具有包含由通式(1)表示的结构的重复单元的聚合物的例子,能够举出包含由下述通式(11)或(12)表示的结构的聚合物。

[0137] [化学式19]

通式 (11)

通式 (12)

[0138]



[0139] 在通式 (11) 或 (12) 中, Q 表示包含由通式 (1) 表示的结构的基团, L^1 及 L^2 表示连接基团。连接基团的碳原子数优选为 0~20, 更优选为 1~15, 进一步优选为 2~10。连接基团优选具有由 $-X^{11}-L^{11}-$ 表示的结构。其中, X^{11} 表示氧原子或硫原子, 优选为氧原子。 L^{11} 表示连接基团, 优选为经取代或未经取代的亚烷基、或经取代或未经取代的亚芳基, 更优选为碳原子数 1~10 的经取代或未经取代的亚烷基、或经取代或未经取代的亚苯基。

[0140] 在通式 (11) 或 (12) 中, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 各自独立地表示取代基。优选为碳原子数 1~6 的经取代或未经取代的烷基、碳原子数 1~6 的经取代或未经取代的烷氧基、卤原子, 更优选为碳原子数 1~3 的未经取代的烷基、碳原子数 1~3 的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子, 进一步优选为碳原子数 1~3 的未经取代的烷基、碳原子数 1~3 的未经取代的烷氧基。

[0141] 由 L^1 及 L^2 表示的连接基团能够键合于构成 Q 的通式 (1) 的结构的 R^1 、 R^2 、D、A 中的任一个。可以对 1 个 Q 连结 2 个以上的连接基团而形成交联结构或网状结构。

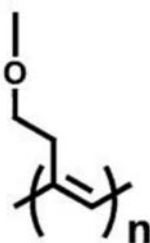
[0142] 作为重复单元的具体的结构例, 能够举出由下述式 (13)~(16) 表示的结构。

[0143] [化学式 20]

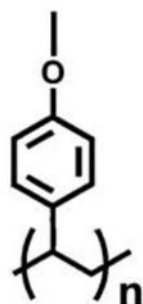
式 (13)



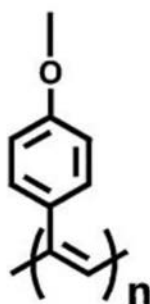
式 (14)



[0144] 式 (15)



式 (16)



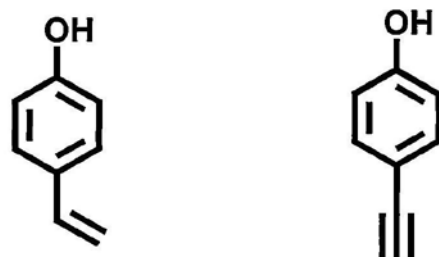
[0145] 具有包含这些式 (13)~(16) 的重复单元的聚合物能够通过如下方式合成: 预先将羟基导入到通式 (1) 的结构的 R^1 、 R^2 、D、A 中的任一个, 将此作为交联剂使下述化合物反应而

导入聚合性基团,并使该聚合性基团聚合。

[0146] [化学式21]



[0147]



[0148] 在分子内包含由通式(1)表示的结构的聚合物可以为仅由具有由通式(1)表示的结构的重复单元构成的聚合物,也可以为包含具有除其以外的结构的重复单元的聚合物。并且,聚合物中包含的具有由通式(1)表示的结构的重复单元可以为一种,也可以为2种以上。作为不具有由通式(1)表示的结构的重复单元,能够举出衍生自用于通常的共聚的单体的重复单元。例如,能够举出衍生自具有乙烯、苯乙烯等烯属不饱和键的单体的重复单元。

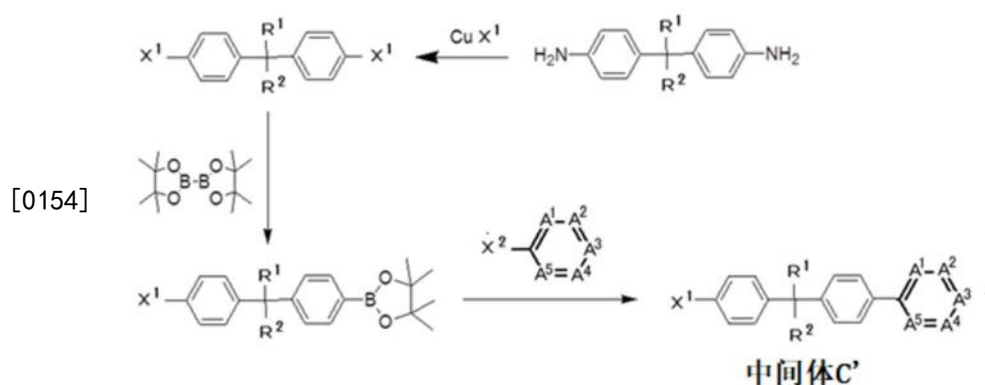
[0149] [由通式(1)表示的化合物的合成方法]

[0150] 由通式(1)表示的化合物为新型化合物。

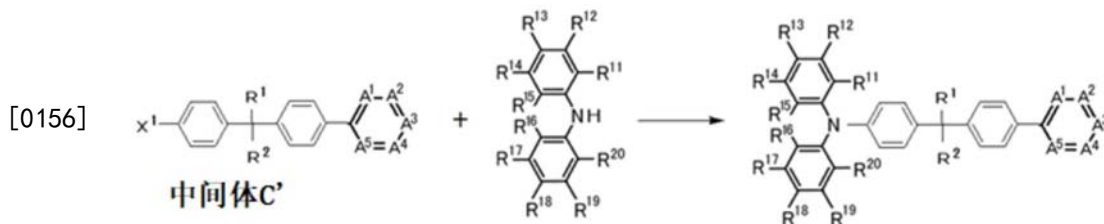
[0151] 由通式(1)表示的化合物能够通过组合已知的反应来合成。例如,通式(1)的D为由通式(2)表示的基团且 L^{12} 为亚苯基,A为由通式(9)表示的基团且 L^{19} 为亚苯基的化合物能够以如下方式合成:通过下述反应方案1合成中间体c',并且如在反应式(1)中所示,通过使中间体c'与对应于通式(2)的部分结构(键合于 L^{12} 的基团)的前体,应用耦合反应来键合而合成。

[0152] [化学式22]

[0153] (反应方案1)



[0155] (反应式1)



[0157] 在上述反应方案1及反应式1中,关于 R^1 、 R^2 的说明,能够参考通式(1)中对应的说明,关于 $R^{11} \sim R^{20}$ 的说明,能够参考通式(2)中对应的说明,关于 $A^1 \sim A^5$ 的说明,能够参考通式(9)中对应的说明。 X^1 、 X^2 各自独立地表示卤原子,能够举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子, X^1 优选为溴原子, X^2 优选为氯原子。

[0158] 上述反应应用公知的耦合反应,并能够适当选择公知的反应条件。关于上述反应详细内容,能够参考后述合成例。并且,由通式(1)表示的化合物还能够通过组合其他公知的合成反应而合成。

[0159] [有机发光元件]

[0160] 本发明的由通式(1)表示的化合物可用作有机发光元件的发光材料。因此,本发明的由通式(1)表示的化合物能够作为发光材料而有效地用于有机发光元件的发光层中。并且,本发明的由通式(1)表示的化合物可用作主体或辅助掺杂剂。而且,本发明的由通式(1)表示的化合物也可以用于发光层以外的层。例如,可用于与发光层的阴极侧相邻的层,也可用于与发光层的阳极侧相邻的层。用于与发光层的阴极侧相邻的层时,能够使本发明的由通式(1)表示的化合物作为空穴阻挡材料发挥功能,并且,用于与发光层的阳极侧相邻的层时,能够使本发明的由通式(1)表示的化合物作为电子阻挡材料发挥功能。

[0161] 在由通式(1)表示的化合物中,包含有辐射出延迟荧光的延迟荧光材料(延迟荧光体)。即,本发明还提供:具有由通式(1)表示的结构的延迟荧光体的发明、将由通式(1)表示的化合物用作延迟荧光体的发明、使用由通式(1)表示的化合物而使延迟荧光发光的方法的发明。将这种化合物用作发光材料的有机发光元件具有辐射出延迟荧光,且发光效率高的特征。若以有机电致发光元件为例说明该原理,则如下。

[0162] 在有机电致发光元件中,从正负两个电极向发光材料注入载流子,生成激发态的发光材料,并使其发光。通常,在载流子注入型的有机电致发光元件的情况下,所生成的激子中,激发为激发单重态的为25%,余下75%被激发为激发三重态。因此,利用源自激发三重态的发光磷光,能量的利用效率更高。然而,由于激发三重态的寿命长,因此会发生由激发态的饱和或与激发三重态的激子的相互作用引起的能量失活,通常多为磷光的量子产率不高。另一方面,延迟荧光材料通过系间交叉等能量跃迁到激发三重态之后,通过三重态-三重态湮灭或热能的吸收而向激发单重态进行反向系间交叉,从而辐射出荧光。认为在有机电致发光元件中,基于热能的吸收的热活化型延迟荧光材料尤其有用。在有机电致发光元件中利用了延迟荧光材料时,激发单重态的激子如常辐射出荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收器件发出的热而向激发单重态进行系间交叉,从而辐射出荧光。此时,由于是源自激发单重态的发光,因此是与荧光同波长的发光,并且通过从激发三重态向激发单重态的反向系间交叉,所产生的光的寿命(发光寿命)比通常的荧光或磷光变长,因此被观察为比它们延迟的荧光。能够将此定义为延迟荧光。若使用这样的热活化型的激子转移机制,则通过在载流子注入后经过热能的吸收而能够将通常仅生成25%的激发单重态的化合物

的比率提高至25%以上。若使用即使在低于100℃的低温下也能够发出强荧光及延迟荧光的化合物,则以器件的热就充分产生从激发三重态向激发单重态的系间交叉而辐射出延迟荧光,因此能够大大提高发光效率。

[0163] 通过将本发明的由通式(1)表示的化合物用作发光层的发光材料,还能够提供一种有机光致发光元件(有机PL元件)或有机电致发光元件(有机EL元件)等优异的有机发光元件。有机光致发光元件具有在基板上至少形成发光层的结构。并且,有机电致发光元件至少具有阳极、阴极及在阳极与阴极之间形成有机层的结构。有机层至少包含发光层,也可以仅由发光层构成,还可以除发光层以外具有1层以上的有机层。作为此类其他有机层,能够举出空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。空穴传输层可以为具有空穴注入功能的空穴注入传输层,电子传输层可以为具有电子注入功能的电子注入传输层。将具体的有机电致发光元件的结构例示于图1。在图1中,1表示基板、2表示阳极、3表示空穴注入层、4表示空穴传输层、5表示发光层、6表示电子传输层、7表示阴极。

[0164] 以下,对有机电致发光元件的各部件及各层进行说明。此外,基板和发光层的说明也符合有机光致发光元件的基板和发光层。

[0165] (基板)

[0166] 本发明的有机电致发光元件优选支撑于基板。关于该基板,并无特别限制,只要为从以往一直用于有机电致发光元件的基板,则例如能够使用由玻璃、透明塑料、石英、硅等构成的基板。

[0167] (阳极)

[0168] 作为有机电致发光元件中的阳极,可优选使用将功函数大的(4eV以上)金属、合金、导电性化合物及它们的混合物设为电极材料的阳极。作为此类电极材料的具体例,可举出Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等导电性透明材料。并且,还可以使用IDIXO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)等非晶质且能够制作透明导电膜的材料。关于阳极,可以通过蒸镀或溅射等方法使这些电极材料形成为薄膜,并用光刻法形成所需形状的模式,或对模式精度要求不高时(100 μm 以上左右),可以在上述电极材料的蒸镀或溅射时经由所需形状的掩模形成模式。或者,在使用有机导电性化合物等可涂布的材料时,还能够使用印刷方式、涂层方式等湿式成膜法。从该阳极取出光时,优选透射率大于10%,并且作为阳极的薄膜电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下。而且,膜厚取决于材料,但通常为10~1000nm,优选选自10~200nm的范围内。

[0169] (阴极)

[0170] 另一方面,作为阴极,还可使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物设为电极材料的阴极。作为此类电极材料的具体例,可举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟/铝混合物、稀土金属等。其中,从对电子注入性及氧化等的耐久性的观点考虑,优选电子注入性金属与功函数的值比其大而稳定的金属即第二金属的混合物、例如,镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等。通过蒸镀或溅射等方法使这些电极材料形成为薄膜,从而能够制作阴极。并且,作为阴极的薄膜电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常为10nm~5 μm ,优选选自50~200nm的范围内。此外,由于使发出的光透射,因此有机电致发光元件的阳极或阴极中的任一个为透

明或半透明则提高发光亮度而优选。

[0171] 并且,通过将在阳极的说明中举出的导电性透明材料用于阴极,能够制作透明或半透明的阴极,并通过应用其而能够制作阳极和阴极这两者均具有透射性的元件。

[0172] (发光层)

[0173] 发光层为通过分别从阳极及阴极注入的空穴及电子的重组而生成激子之后发光的层,发光层中可单独使用发光材料,优选包含发光材料和主体材料。作为发光材料,能够使用选自通式(1)表示的本发明的化合物群中的1种或2种以上。为了使本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件显现高发光效率,将在发光材料中生成的单重态激子及三重态激子封在发光材料中很重要。因此,优选在发光层中,除发光材料以外还使用主体材料。作为主体材料,能够使用激发单重态能量、激发三重态能量中至少一个具有比本发明的发光材料更高的值的有机化合物。其结果,能够将在本发明的发光材料中生成的单重态激子及三重态激子封在本发明的发光材料的分子中,并能够充分引出其发光效率。而且,即使无法充分封住单重态激子及三重态激子,有时也能够获得高发光效率,因此只要为能够实现高发光效率的主体材料,则能够并无特别限制地用于本发明。在本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光发生自发光层所包含的本发明的发光材料。该发光包括荧光发光及延迟荧光发光这两者。其中,可以是发光的一部分或也可以是部分为源自主体材料的发光。

[0174] 将由通式(1)表示的化合物用作发光材料时,发光层中由通式(1)表示的化合物的含量优选设为小于50重量%。而且,由通式(1)表示的化合物的含量的上限值优选设为小于30重量%,并且,含量的上限值例如还能够设为小于20重量%,小于10重量%,小于5重量%,小于3重量%,小于1重量%,小于0.5重量%。下限值优选设为0.001重量%以上,例如还能够设为超过0.01重量%,超过0.1重量%,超过0.5重量%,超过1重量%。

[0175] 作为发光层中的主体材料,优选为具有空穴传输能、电子传输能,且防止发光的长波长化,而且具有高玻璃化转变温度的有机化合物。

[0176] 并且,作为发光层的其他形态,能够举出以下形态:包含发光材料和主体材料,而且还包含由通式(1)表示的化合物作为辅助掺杂剂。作为辅助掺杂剂,能够使用选自通式(1)表示的化合物群中的1种或2种以上。用作辅助掺杂剂的由通式(1)表示的化合物优选最低激发单重态能级比发光材料高,且最低激发单重态能级比主体材料低。由此,在主体材料中产生的激发单重态能量容易转移至辅助掺杂剂及发光材料,在辅助掺杂剂中产生的激发单重态能量及从主体材料转移至辅助掺杂剂的激发单重态能量容易转移至发光材料。其结果,高效生成激发单重态的发光材料而能够获得高发光效率。而且,用作辅助掺杂剂的由通式(1)表示的化合物的最低激发三重态能级比主体材料低,且最低激发单重态能级与最低激发三重态能级之差 ΔE_{ST} 优选为0.3eV以下,更优选为0.2eV以下,进一步优先为0.1eV以下。由此,在主体材料中产生的激发三重态能量容易转移至辅助掺杂剂而该辅助掺杂剂过渡到激发三重态,而且,在成为激发三重态的辅助掺杂剂中容易产生反向系间交叉而能够过渡到激发单重态。该辅助掺杂剂的激发单重态能量转移至发光材料的结果,进一步高效地生成激发单重态的发光材料,从而能够获得极其高的发光效率。换言之,能够将在主体材料或辅助掺杂剂中产生的激发三重态能量有效用于发光材料的发光。

[0177] 以该形态使用的发光材料中,能够采用公知的材料,优选使用荧光发光材料,还可

以使用延迟荧光体。关于主体材料的说明,能够参考关于将由通式(1)表示的化合物用于发光材料的形态的主体材料的说明。

[0178] 将由通式(1)表示的化合物用作辅助掺杂剂时,发光层中由通式(1)表示的化合物的含量优先满足比主体材料的含量少且比发光材料的含量多的条件,即满足“发光材料的含量<辅助掺杂剂的含量<主体材料的含量”的关系。具体而言,在该形态中的发光层中由通式(1)表示的化合物的含量优选小于50重量%。而且,由通式(1)表示的化合物的含量的上限值优选设为小于40重量%,并且,含量的上限值例如还能够设为小于30重量%,小于20重量%,小于10重量%。下限值优选设为0.1重量%以上,例如还能够设为超过1重量%,超过3重量%。

[0179] 并且,作为发光层的其他的形态,能够举出以下形态:发光层包含由通式(1)表示的化合物作为主体材料,并且除由通式(1)表示的化合物以外还包含发光材料。在此时使用的发光材料中,能够采用公知的材料,优选使用荧光发光材料,还可以使用延迟荧光体。将由通式(1)表示的化合物用作主体材料时,发光层中由通式(1)表示的化合物的含量优选为50重量%以上,例如还能够设为75重量%以上。

[0180] (注入层)

[0181] 注入层是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置于电极与有机层之间的层,有空穴注入层和电子注入层,还可以设置于在阳极与发光层或空穴传输层之间及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层能够根据需要设置。

[0182] (阻挡层)

[0183] 阻挡层为能够阻挡存在于发光层中的电荷(电子或空穴)和/或激子向发光层外的扩散的层。电子阻挡层能够配置于发光层及空穴传输层之间,并阻挡电子朝向空穴传输层而通过发光层。同样地,空穴阻挡层能够配置于发光层及电子传输层之间,并阻挡空穴朝向电子传输层而通过发光层。并且,阻挡层能够用于阻挡激子向发光层的外侧扩散。即电子阻挡层、空穴阻挡层还分别能够兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书中所说的电子阻挡层或激子阻挡层以在一个层中包括具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层的含义使用。

[0184] (空穴阻挡层)

[0185] 从广义上来讲,空穴阻挡层具有电子传输层的功能。空穴阻挡层具有传输电子,并且阻挡空穴到达电子传输层的作用,通过该作用能够提高在发光层中的电子与空穴的重组概率。作为空穴阻挡层的材料,能够根据需要使用后述电子传输层的材料。并且,由通式(1)表示的化合物也能够用于空穴阻挡层。此时,作为发光层的主体材料,也能够采用由通式(1)表示的化合物,还能够采用具有相同结构的由通式(1)表示的化合物。

[0186] (电子阻挡层)

[0187] 从广义上来讲,电子阻挡层具有传输空穴的功能。电子阻挡层具有传输空穴,并且阻挡电子到达空穴传输层的作用,通过该作用能够提高在发光层中的电子与空穴的重组概率。在电子元件层中能够使用由通式(1)表示的化合物。此时,作为发光层的主体材料,也能够采用由通式(1)表示的化合物,还能够采用具有相同结构的由通式(1)表示的化合物。并且,在空穴阻挡层中也能够使用由通式(1)表示的化合物,还能够采用具有与在电子元件层或发光层中使用的化合物相同结构的由通式(1)表示的化合物。

[0188] (激子阻挡层)

[0189] 激子阻挡层为用于阻挡通过在发光层内空穴与电子的重组而生成的激子向电荷传输层扩散的层,通过插入本层能够将激子有效封在发光层内,并能够提高元件的发光效率。激子阻挡层能够与发光层相邻地插入于阳极侧、阴极侧中的任一个,还能够同时插入于两者。即,激子阻挡层在阳极侧具有时,能够在空穴传输层与发光层之间,与发光层相邻地插入该层,插入于阴极侧时,能够在发光层与阴极之间,与发光层相邻地插入该层。并且,能够在阳极与和发光层的阳极侧相邻的激子阻挡层之间具有空穴注入层或电子阻挡层等,并能够在阴极与和发光层的阴极侧相邻的激子阻挡层之间具有电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。配置阻挡层时,用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少一个优选高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0190] (空穴传输层)

[0191] 空穴传输层由具有空穴传输功能的空穴传输材料构成,空穴传输层能够设置单层或多层。

[0192] 作为空穴传输材料,具有空穴的注入或传输、电子的阻挡性中的任一个,可以为有机物、无机物中的任一个。作为能够使用的公知的空穴传输材料,例如可举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑并呋唑衍生物、聚芳烷衍生物、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、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、蒽衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚合物及导电性高分子低聚物,尤其为噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0193] (电子传输层)

[0194] 电子传输层由具有电子传输功能的材料构成,电子传输层能够设置单层或多层。

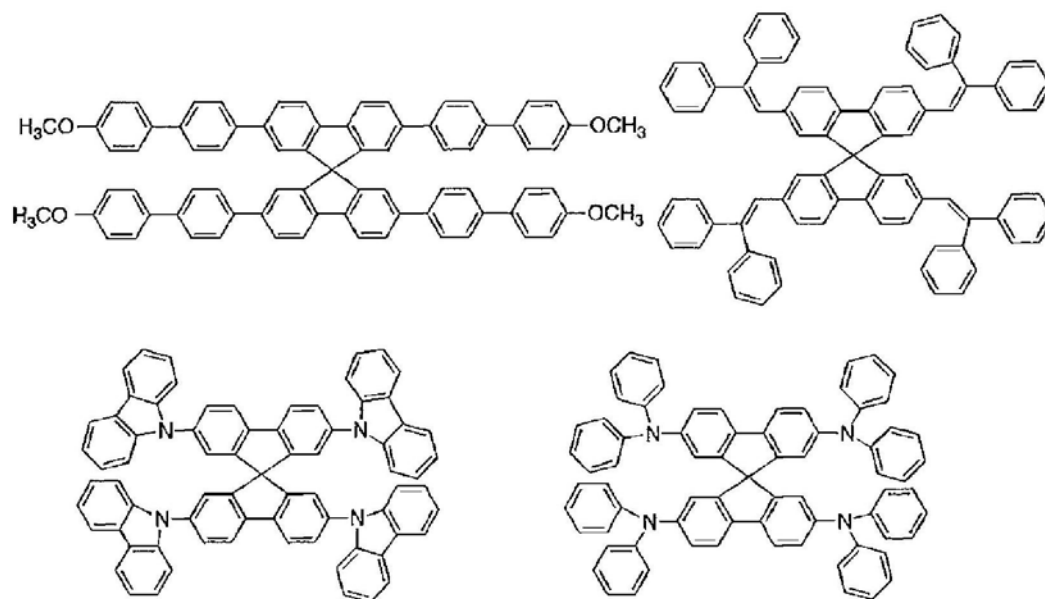
[0195] 作为电子传输材料(有时兼作空穴阻挡材料),只要具有从阴极注入的电子传输至发光层的功能即可。作为能够使用的电子传输层,例如可举出硝取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物(Thiopyran dioxide)衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷(fluorenylidene methane)衍生物、蒽醌二甲烷(anthraquinodimethane)及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。而且,在上述噁二唑衍生物中,噁二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹啉环的喹啉衍生物也能够用作电子传输材料。而且,还能够使用将这些材料导入高分子链的高分子材料或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0196] 在制作有机电致发光元件时,不仅将由通式(1)表示的化合物用于1层的有机层(例如,电子输送层)中,也可以用于多个有机层中。此时,用于各有机层的由通式(1)表示的化合物可以相互相同,也可以不同。例如,除电子输送层或发光层以外,由通式(1)表示的化合物还能够用于上述注入层、阻挡层、空穴阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、空穴传输层等中。这些层的制膜方法并无特别限制,可以通过干式工艺、湿式工艺中的任一个制作。

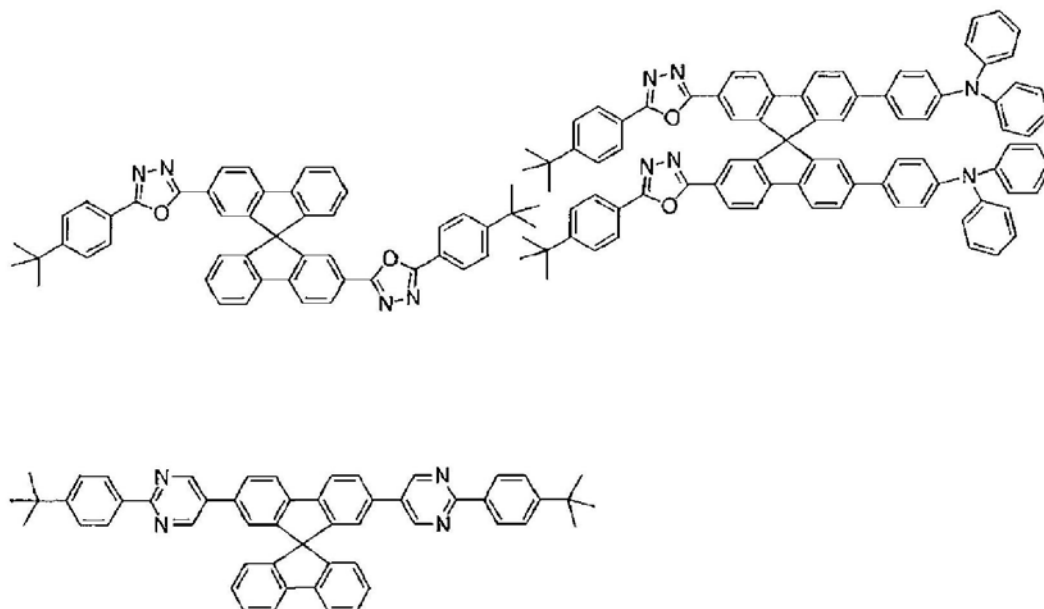
[0197] 以下,具体例示能够用于有机电致发光元件的优选材料。其中,能够在本发明中使用的材料不会因以下例示化合物而限定性解释。并且,即使是作为具有特定功能的材料例示的化合物,也能够转用为具有其他功能的材料。此外,在以下的例示化合物的结构式中R、R'、R₁~R₁₀各自独立地表示氢原子或取代基。X表示形成环骨架的碳原子或杂原子,n表示3~5的整数,Y表示取代基,m表示0以上的整数。

[0198] 首先,举出还能够用作发光层的主体材料的优选化合物。

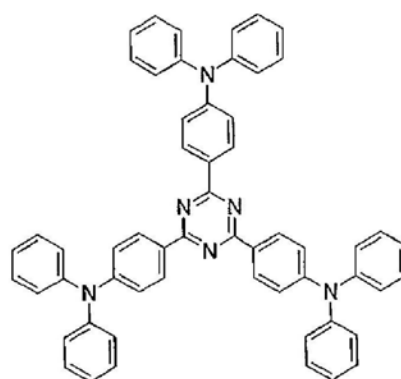
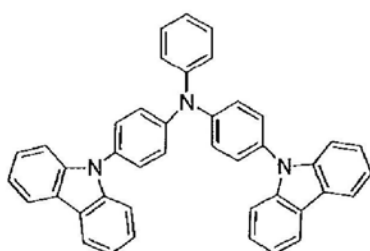
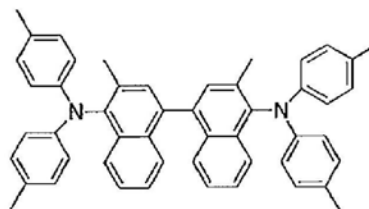
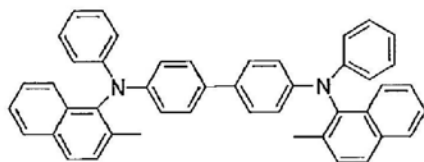
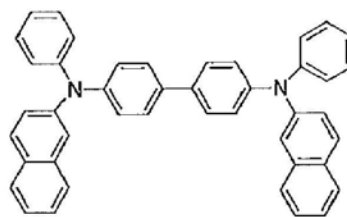
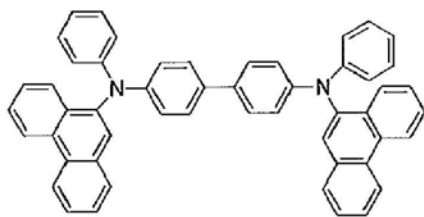
[0199] [化学式23]



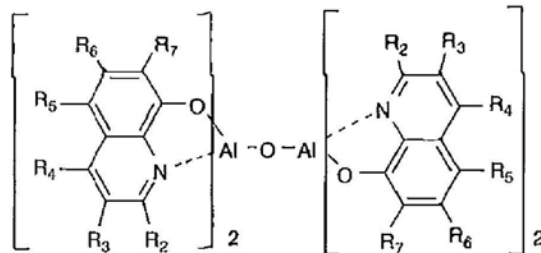
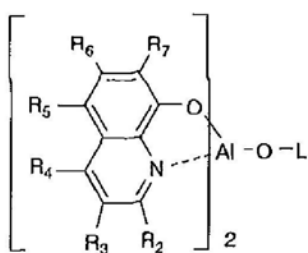
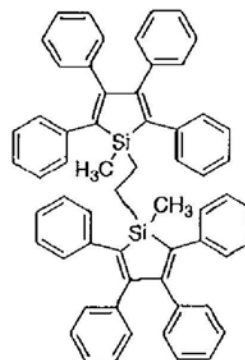
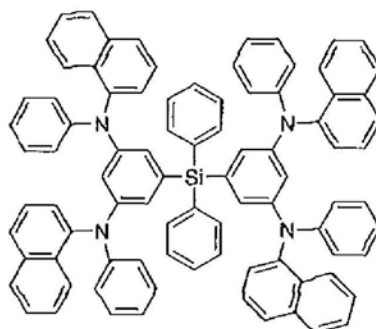
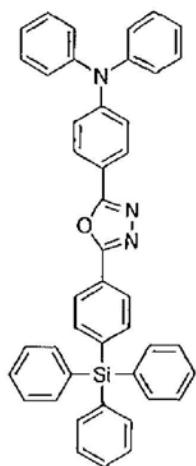
[0200]



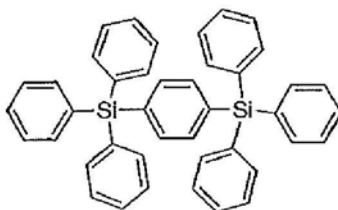
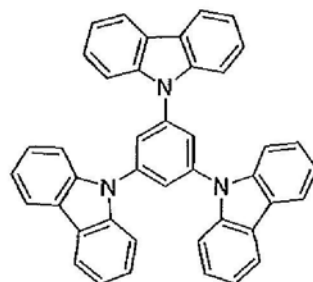
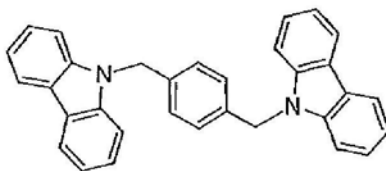
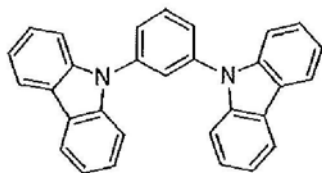
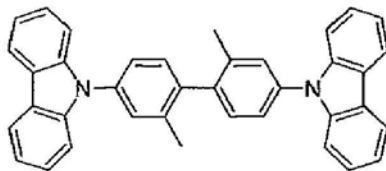
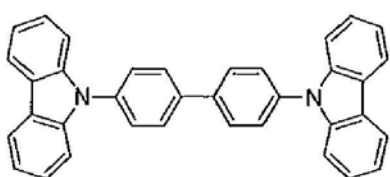
[0201] [化学式24]



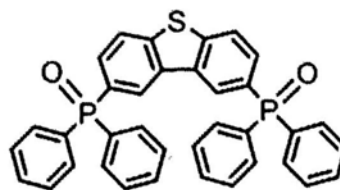
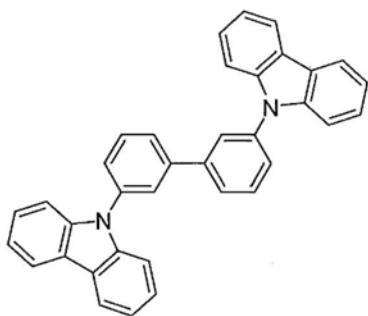
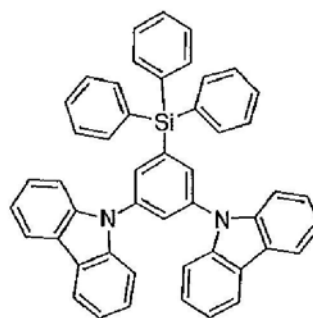
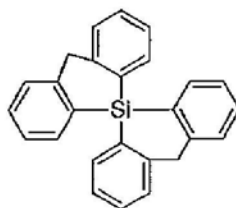
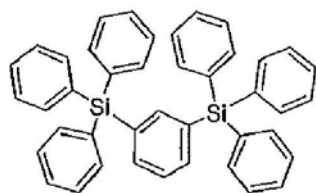
[0202]



[0203] [化学式25]

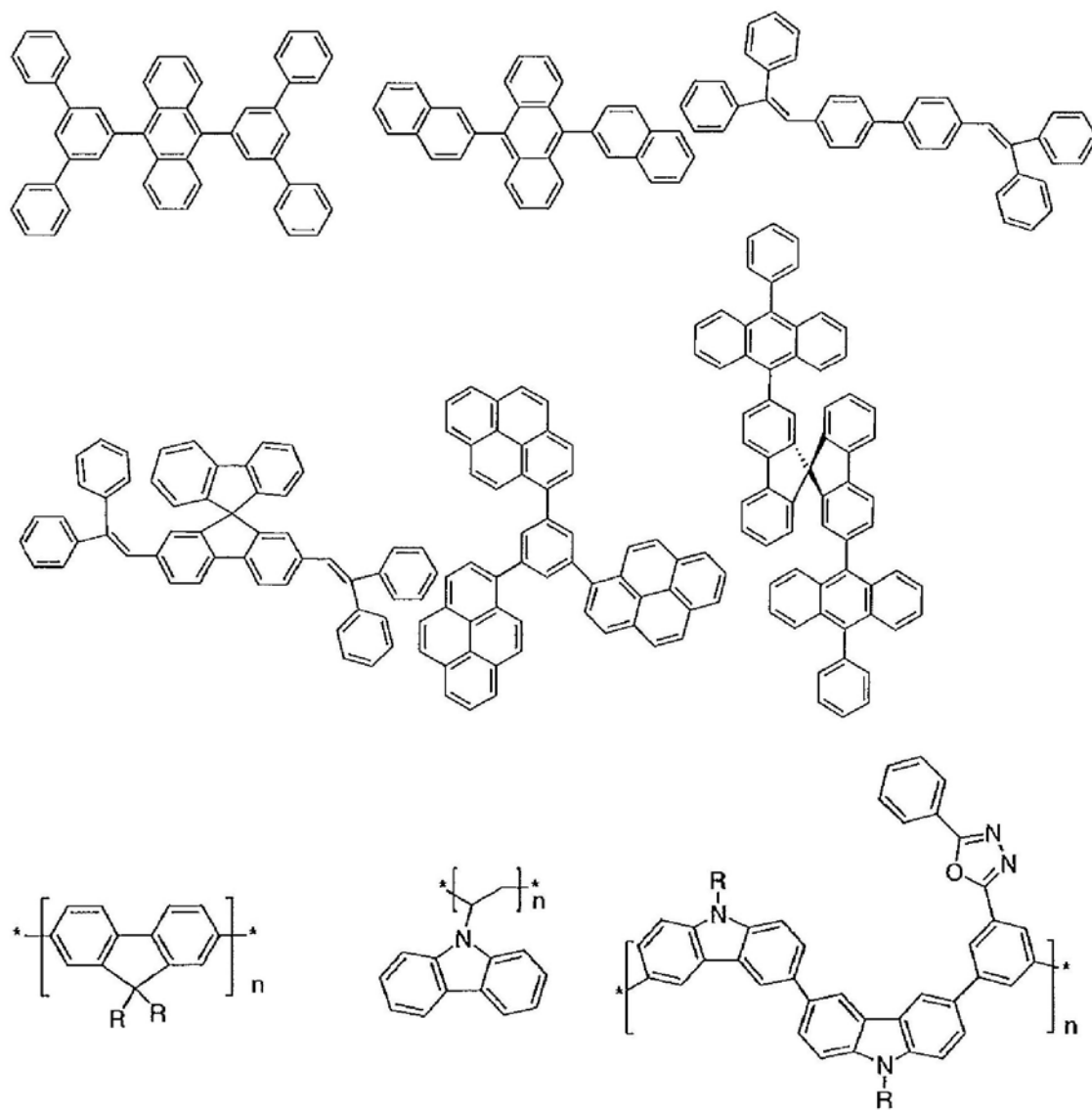


[0204]

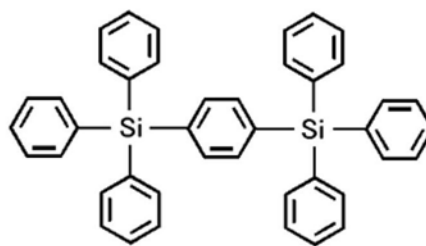
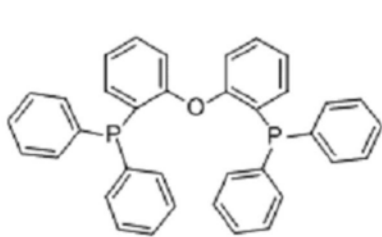


[0205] [化学式26]

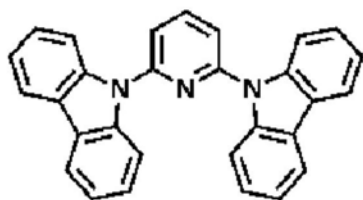
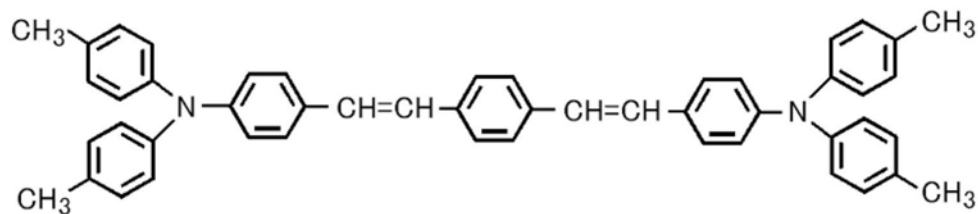
[0206]



[0207] [化学式27]



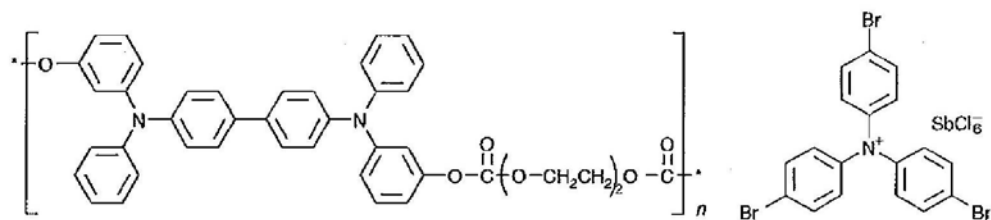
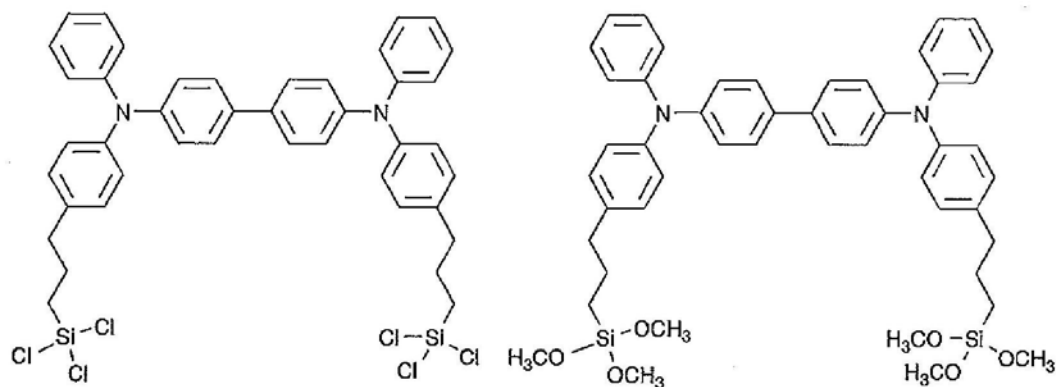
[0208]

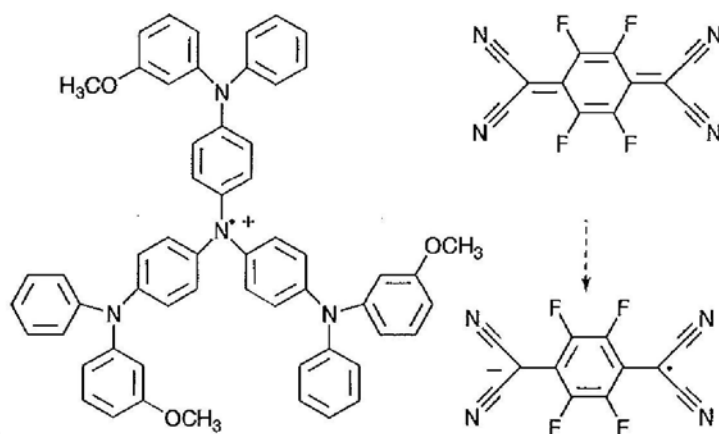


[0209] 举出能够用作空穴注入材料的优选化合物例。

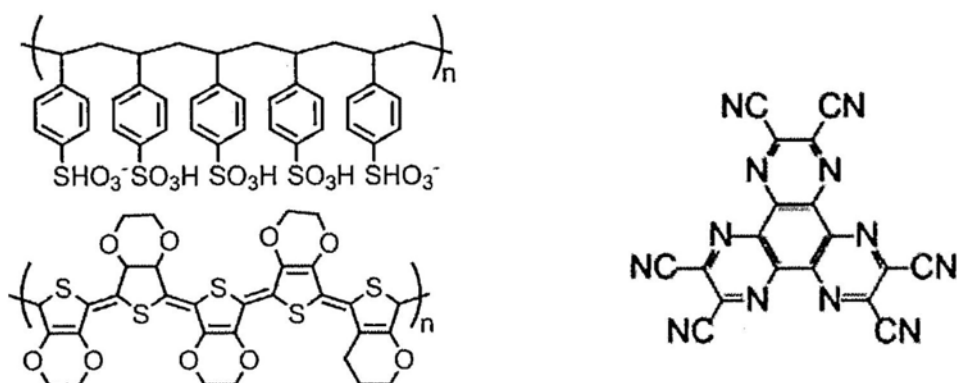
[0210] [化学式28]

[0211]



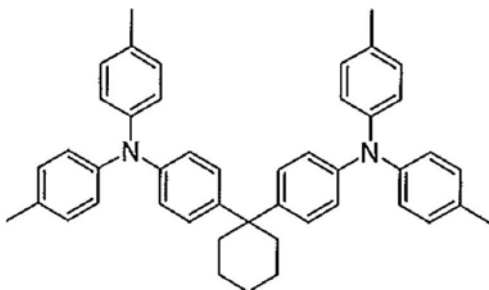


[0212]

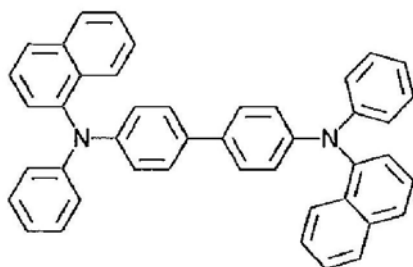


[0213] 接着,举出能够用作空穴传输材料的优选化合物例。

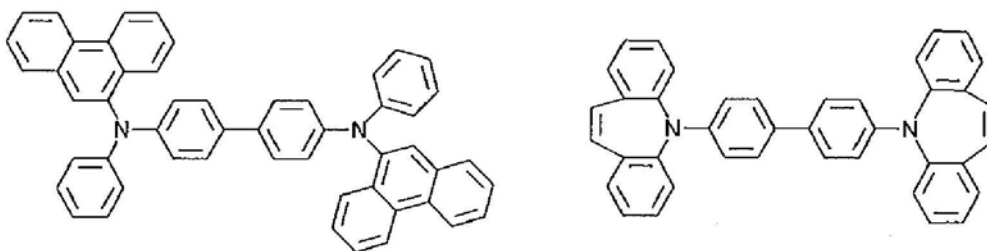
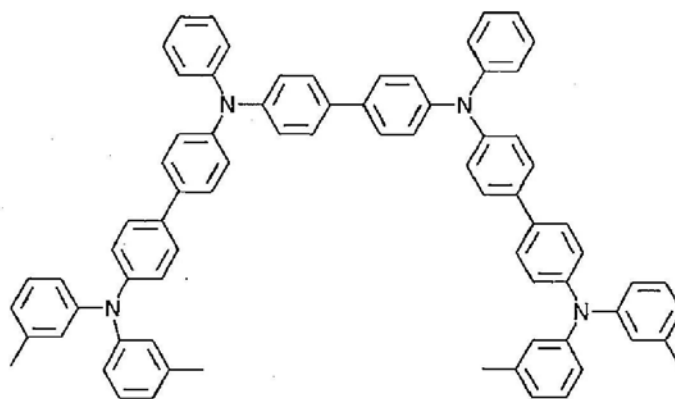
[0214] [化学式29]



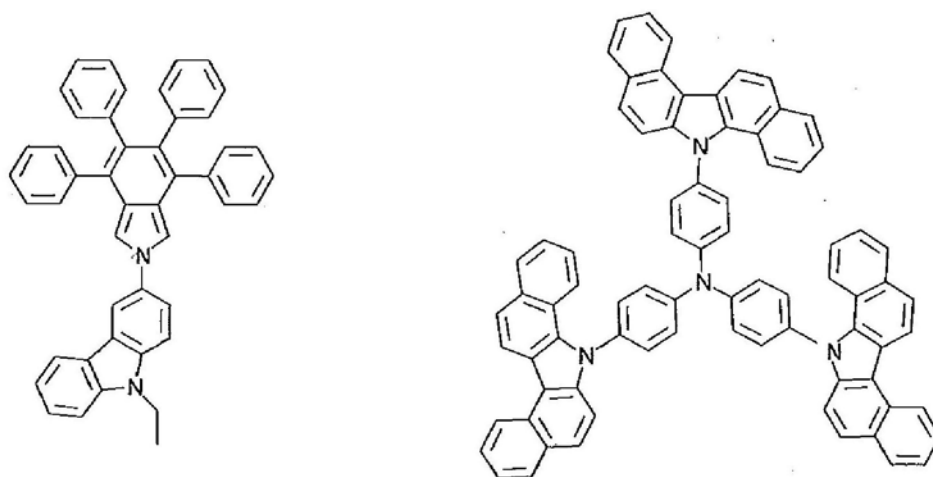
[0215]



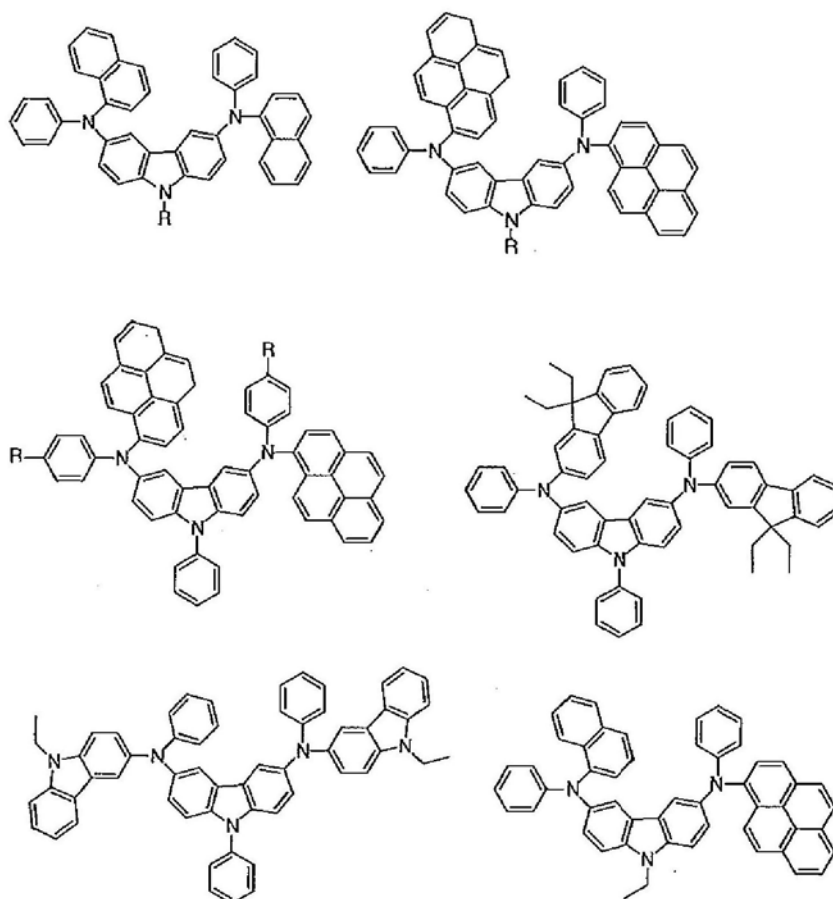
[0216]



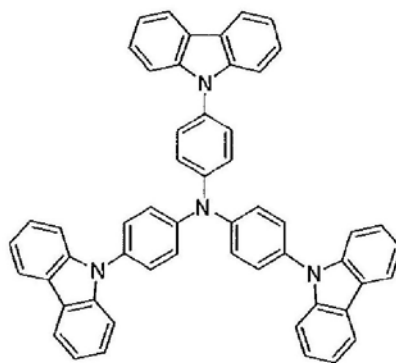
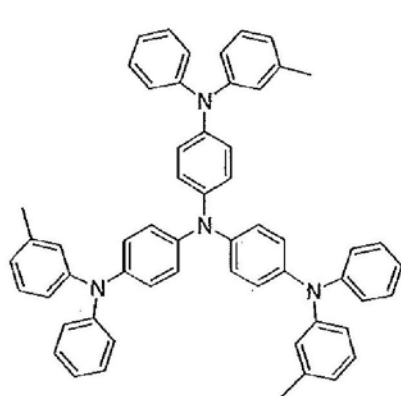
[0217] [化学式30]



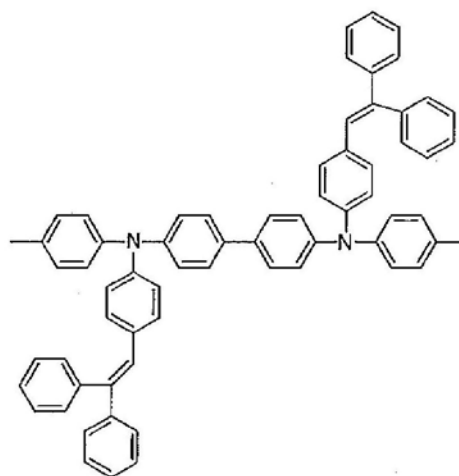
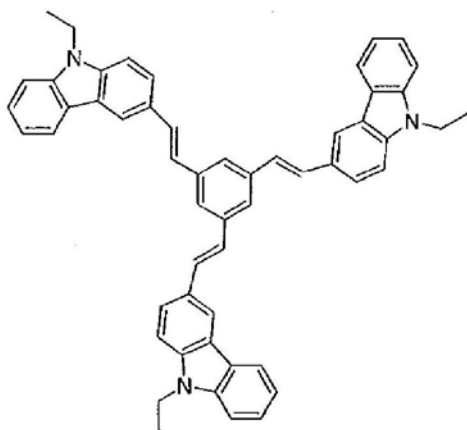
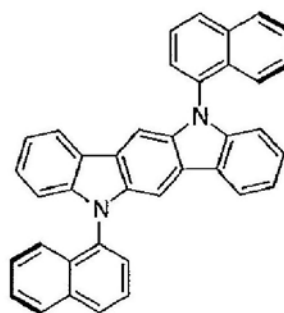
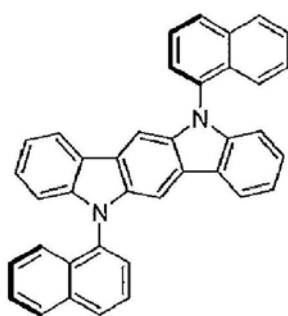
[0218]



[0219] [化学式31]

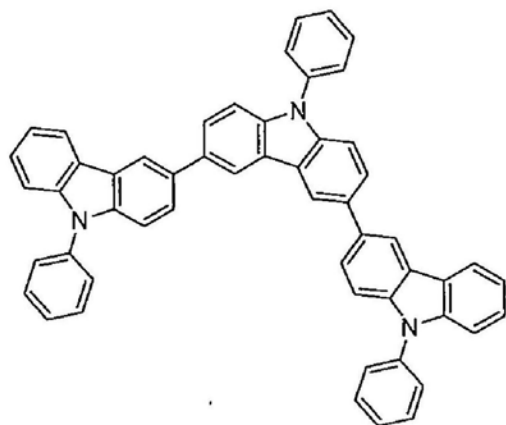
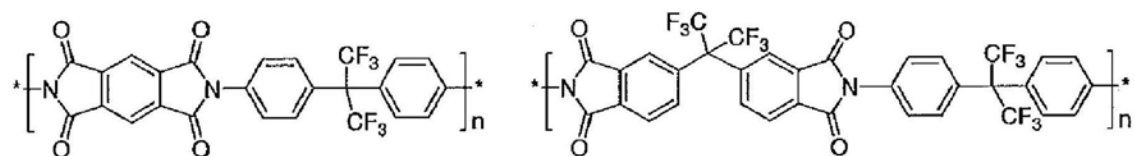
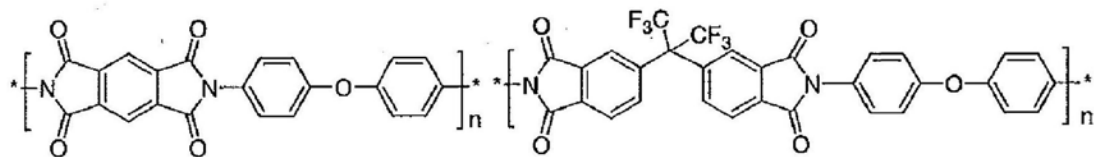
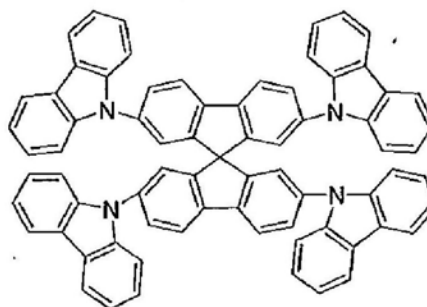
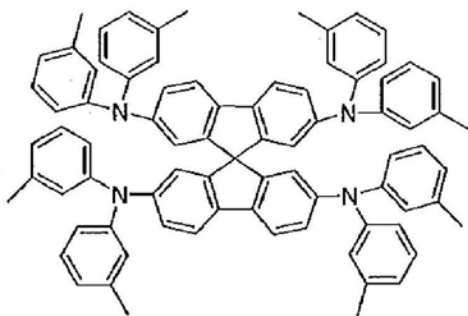
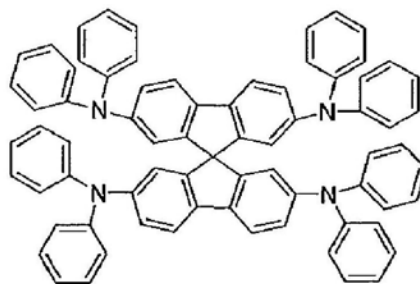
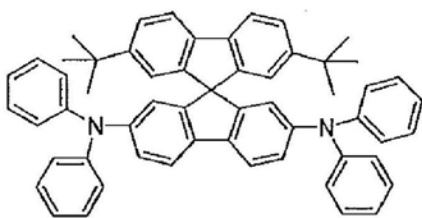


[0220]

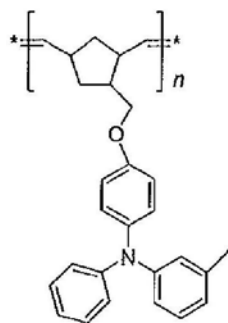


[0221] [化学式32]

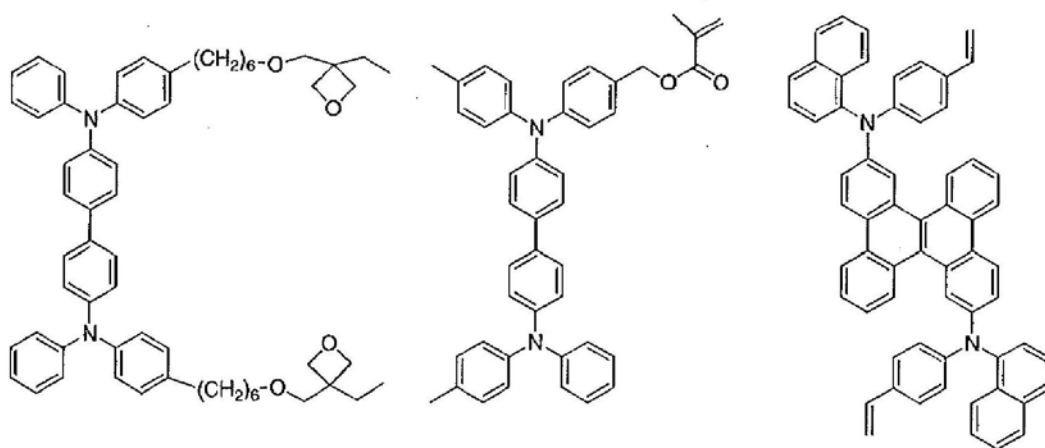
[0222]



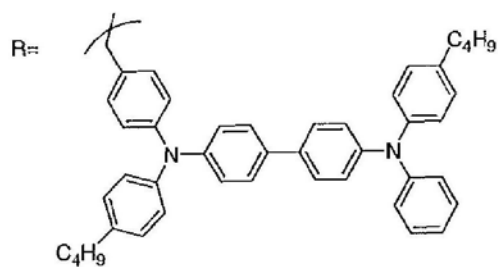
[0223] [化学式33]



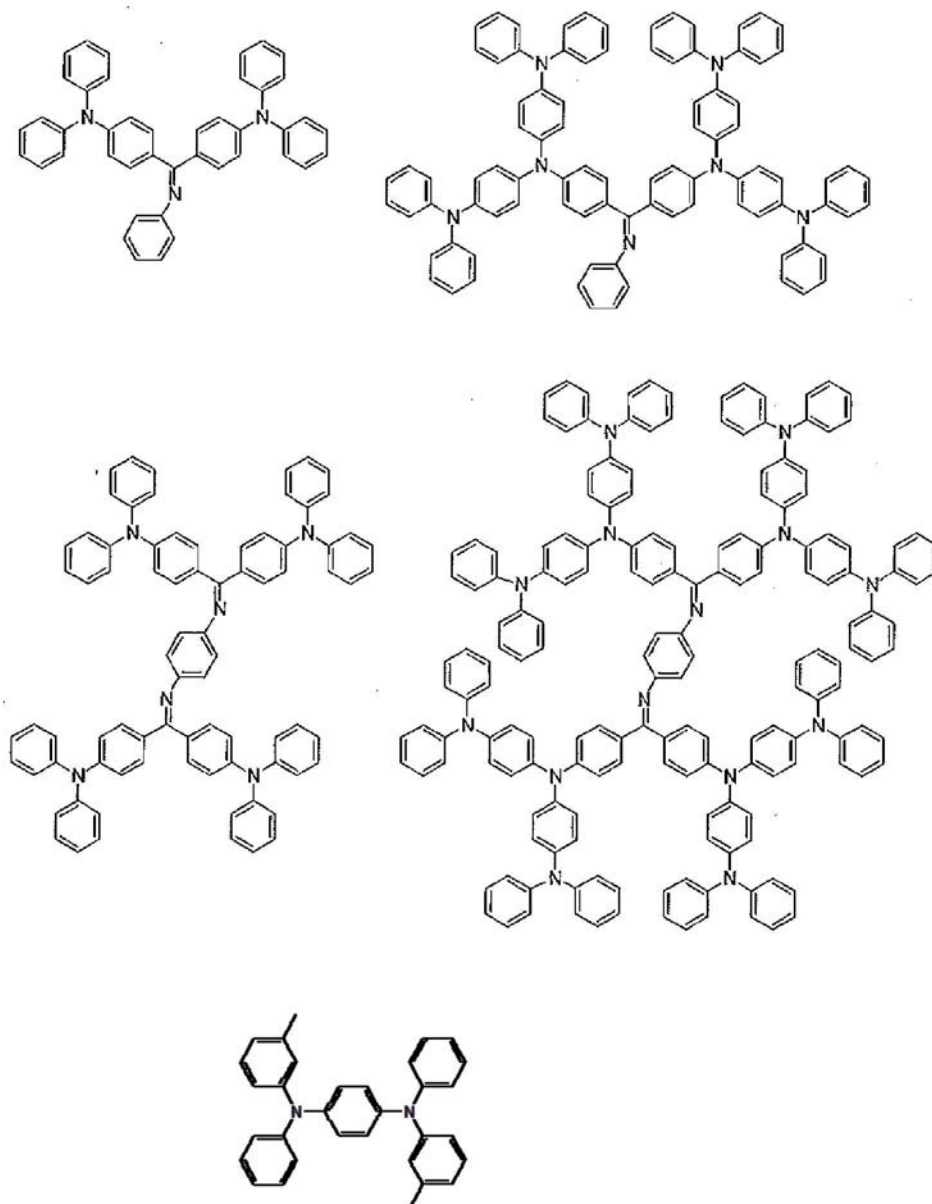
[0224]



[0225] [化学式34]

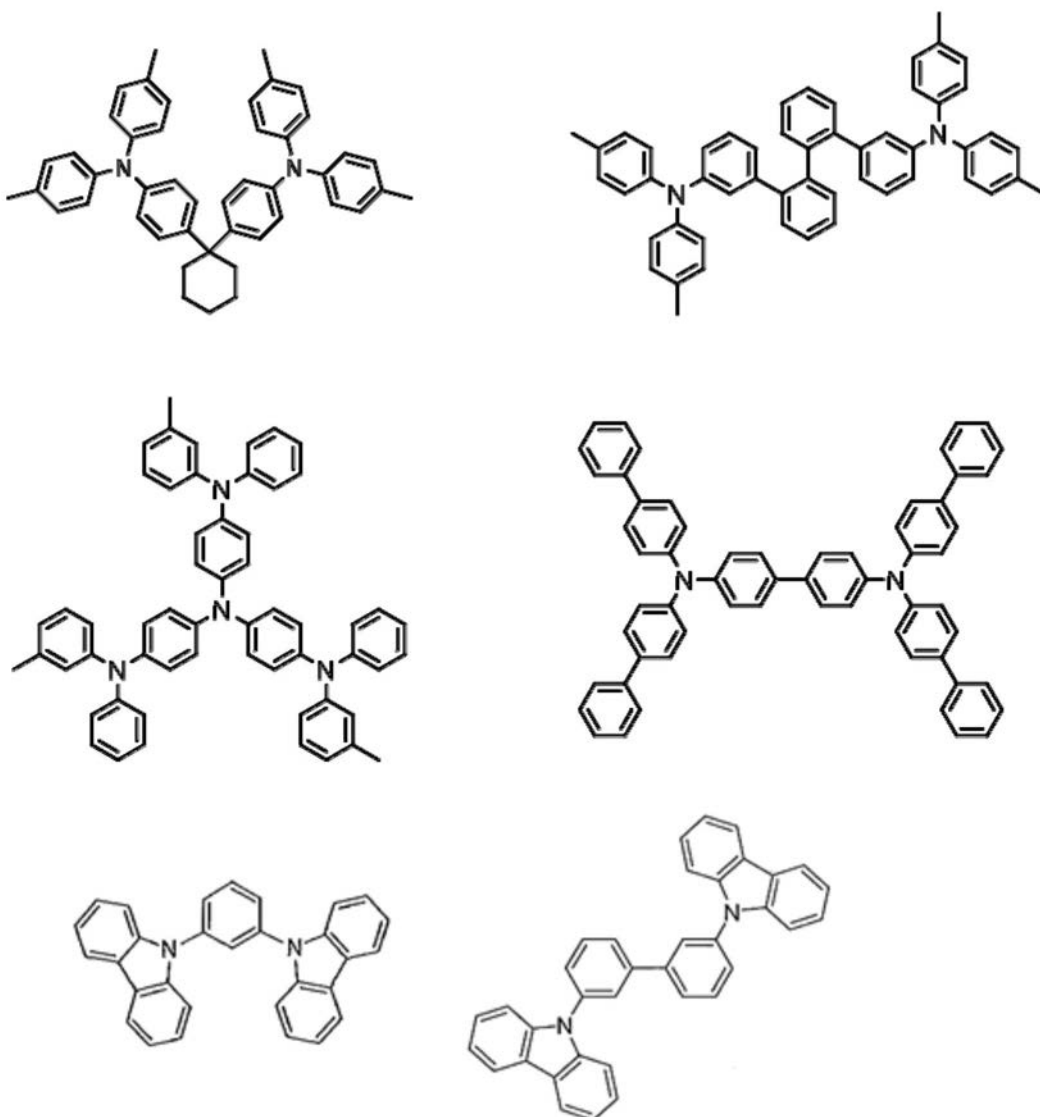


[0226]



[0227] 接着,举出能够用作电子阻挡材料的优选化合物例。

[0228] [化学式35]

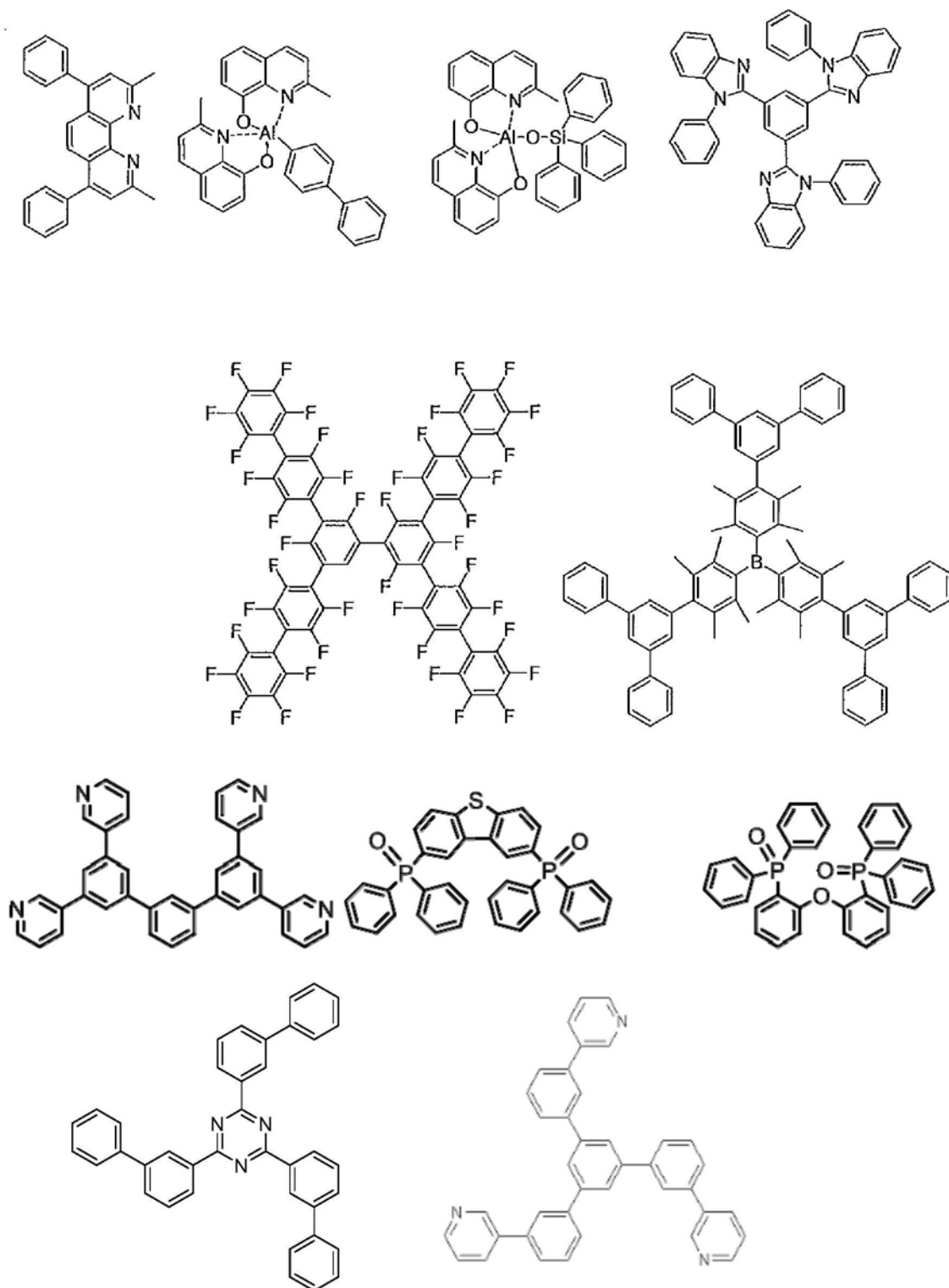


[0229]

[0230] 接着,举出能够用作空穴阻挡材料的优选化合物例。

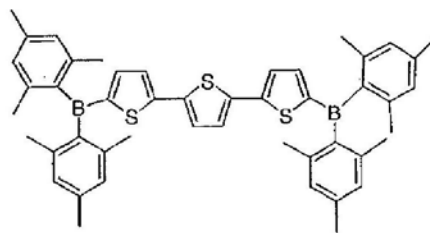
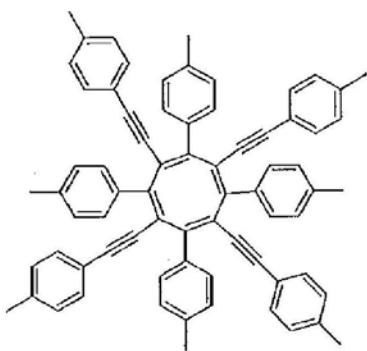
[0231] [化学式36]

[0232]

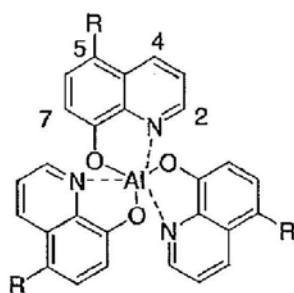
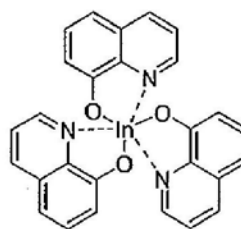
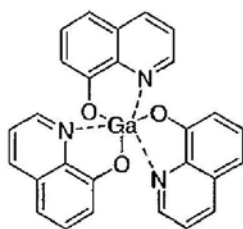
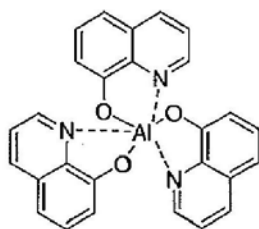


[0233] 接着,举出能够用作电子传输材料的优选化合物例。

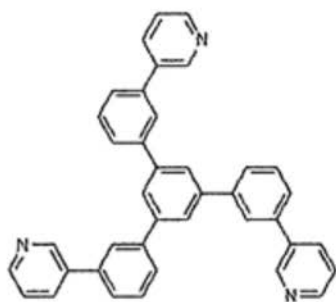
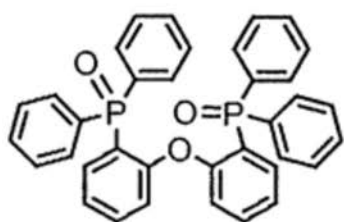
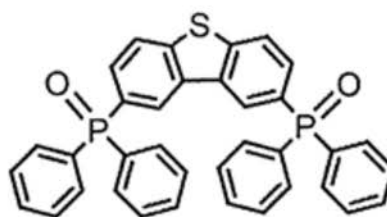
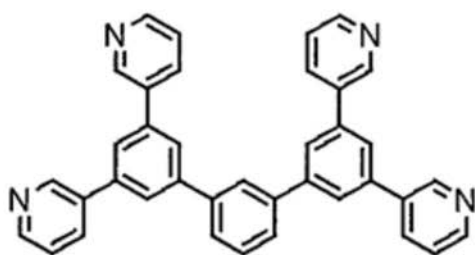
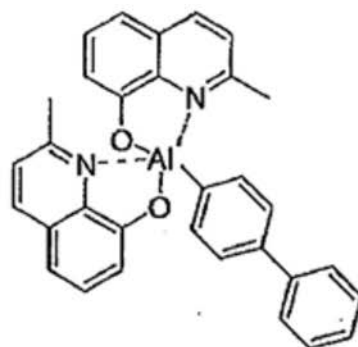
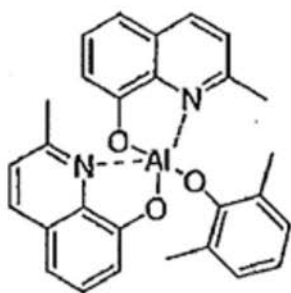
[0234] [化学式37]



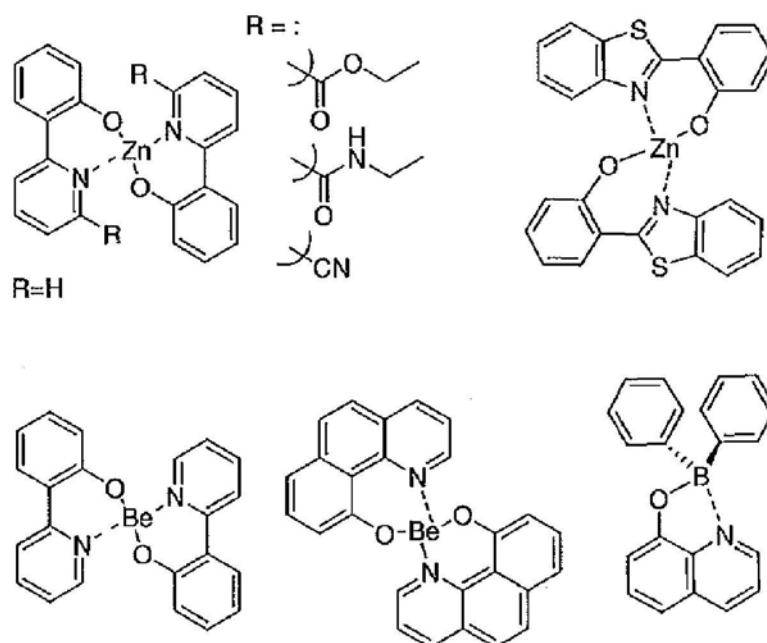
[0235]



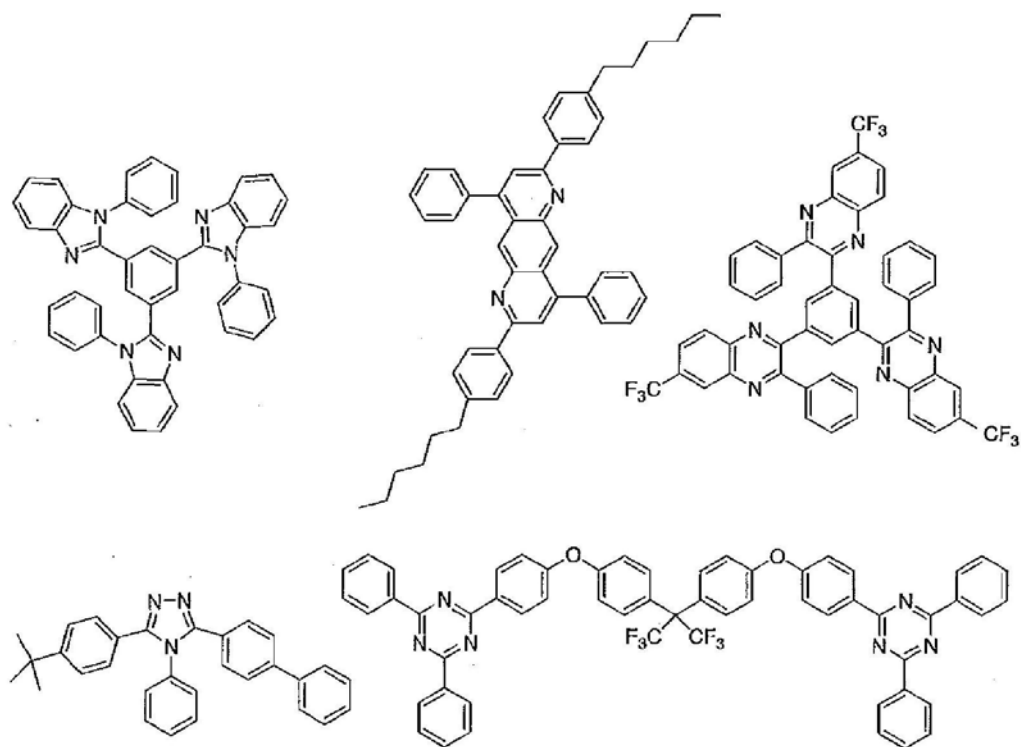
[0236]



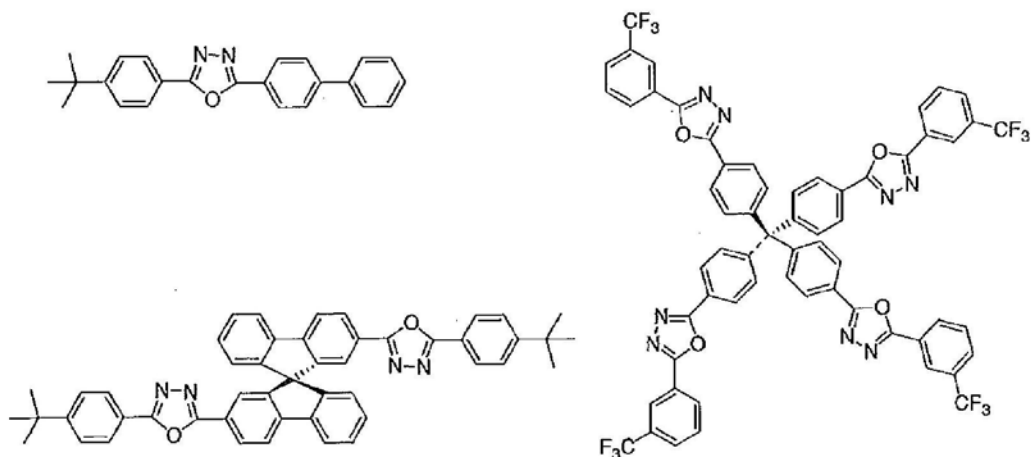
[0237] [化学式38]



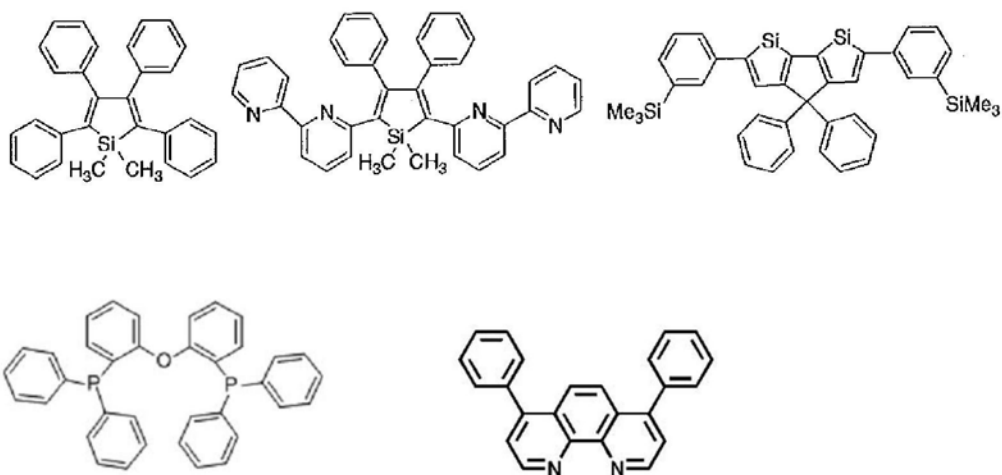
[0238]



[0239] [化学式39]

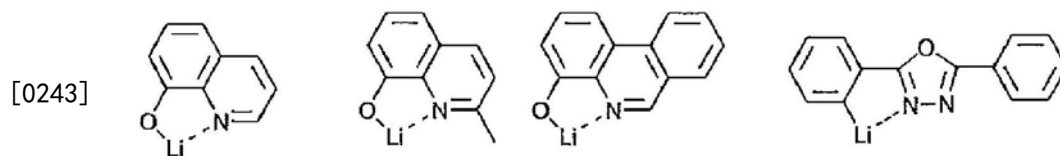


[0240]



[0241] 接着,举出能够用作电子注入材料的优选化合物例。

[0242] [化学式40]

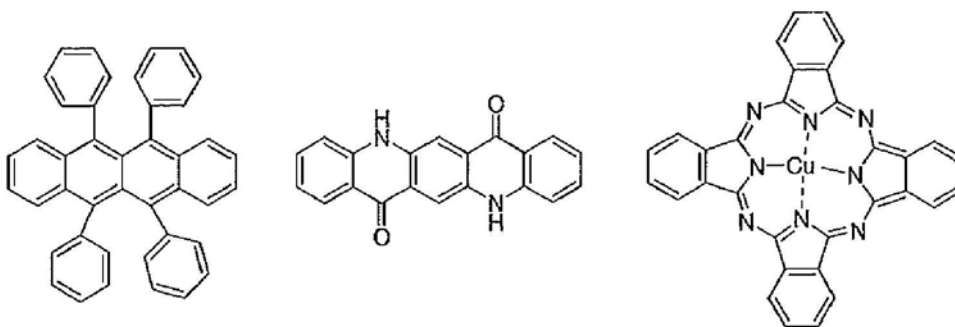


[0243]

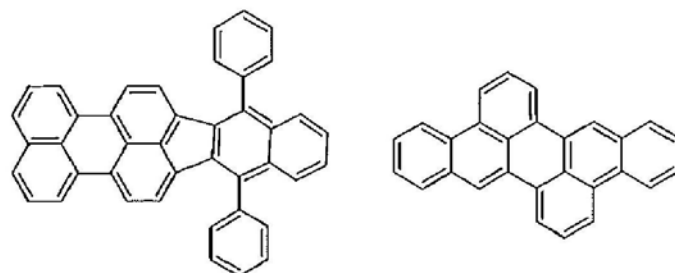
LiF

[0244] 而且,举出作为能够添加的材料优选的化合物例。例如,可考虑到作为稳定化材料添加等。

[0245] [化学式41]



[0246]



[0247] 利用上述方法制作的有机电致发光元件通过对所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场而发光。此时,若根据激发单重态能量发光,则可确认到相应于该能级的波长的光为荧光发光及延迟荧光发光。并且,若根据激发三重态能量发光,则可确认到相应于该能级的波长为磷光。由于通常的荧光比延迟荧光发光的荧光寿命更短,因此发光寿命能够区分为荧光和延迟荧光。

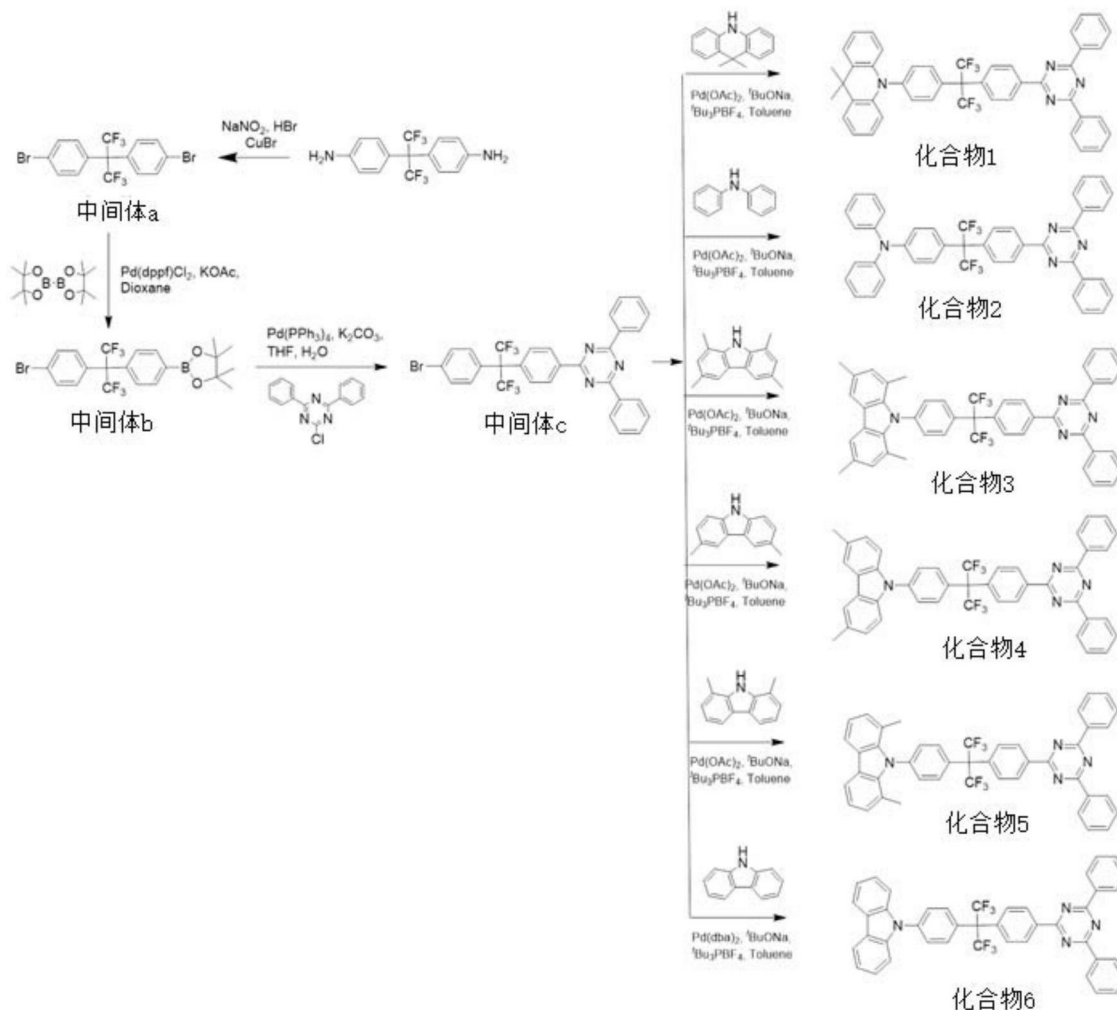
[0248] 另一方面,关于磷光,在与本发明的化合物一样的通常的有机化合物中,由于激发三重态能量不稳定、热失活的速率常数大且发光的速率常数小而立即失活,因此几乎无法在室温进行观测。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,能够通过观测在极低温条件下的发光而测定。

[0249] 本发明的有机电致发光元件能够适用于单独元件、由阵列状配置的结构构成的元件、阳极和阴极以X-Y矩阵状配置的结构中的任一个。根据本发明,通过在发光层中含有由通式(1)表示的化合物,能够获得发光效率得到大幅改善的有机发光元件。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件能够进一步应用于各种用途。例如,能够利用本发明的有机电致发光元件来制造有机电致发光显示装置,详细能够参考时任静士、安达千波矢、村田英幸共著的“有机EL显示器”(Ohmsha, Ltd.)。并且,尤其,本发明的有机电致发光元件还能够在需求大的有机电致发光明或背光中应用。

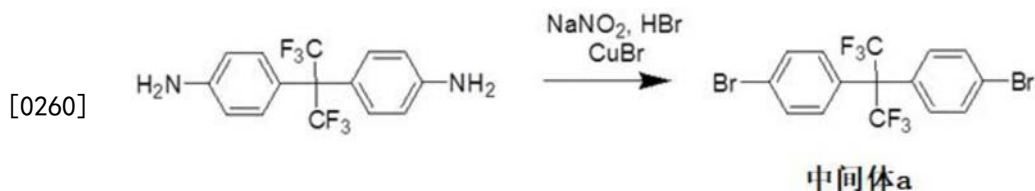
[0250] 实施例

[0251] 以下,举出合成例及实施例来进一步具体地对本发明的特征进行说明。以下所示材料、处理内容、处理顺序等能够在不脱离本发明的主旨的范围内适当变更。因此,本发明的范围不应被以下所示的具体例限定性解释。此外,利用LAMBDA950-PKA (PerkinElmer Japan Co., Ltd. 制) 进行紫外线吸收光谱的测定,利用Fluoromax-4 (HORIBA Jobin Yvon GmbH. 制) 进行发光光谱的测定,利用Quantaaurus-tau (Hamamatsu Photonics K.K. 制) 进行瞬态衰减曲线的测定,利用Quantaaurus-QY (Hamamatsu Photonics K.K. 制) 进行了光致发光量子效率(PL量子效率)的测定。并且,在本实施例中,将发光寿命为0.05 μ s以上的荧光判定为延迟荧光。

[0255]



[0259] [化学式43]

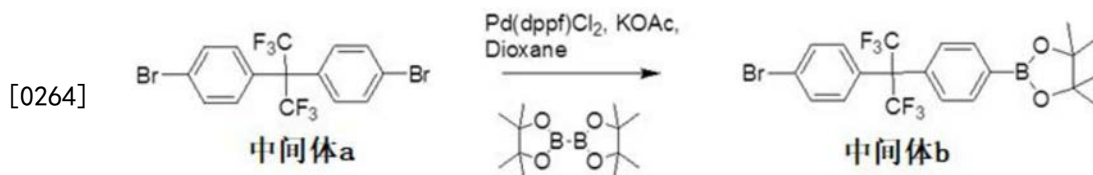


[0261] 将2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(3.34g)和氢溴酸(20mL)放入100mL的圆底烧瓶中并置于冰浴中。对该混合物滴加亚硝酸钠的水溶液(1.72g的 NaNO_2 /10mL的水)并搅拌来获得了浆料。将该浆料在冰浴中搅拌20分钟之后,一边搅拌一边滴加至溴化铜(I)的氢溴酸溶液(7.16g的 CuBr /20mL的 HBr)中,而且在室温搅拌了1.5小时。向该反应液添加100mL的水,通过过滤回收所生成的沉淀物来获得了粗产物。关于该粗产物,将己烷用作洗脱液,通

过柱层析法进行提纯并真空干燥,从而以产量3.4g,产率73.6%获得了白色固体的2,2-双(4-溴苯基)六氟丙烷(中间体a)。

[0262] 接着,通过下述反应合成了中间体b。

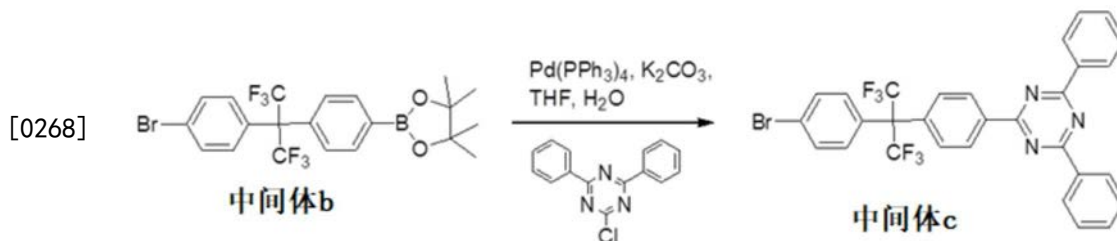
[0263] [化学式44]



[0265] 将2,2-双(4-溴苯基)六氟丙烷(2.31g, 5mmol)、双(频那醇合)二硼(1.27g, 5mmol)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(110mg, 0.15mmol)、乙酸钾(1.5g)、1,4-二噁烷(50mL)放入容器中,将容器内用氮气体置换后,在80℃的热水浴中进行了24小时加热。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷50mL而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:2的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量2.2g,产率86.4%获得了白色固体的2-(4-(4-溴苯基)-2-{4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯基}-六氟丙烷(中间体b)。

[0266] 接着,通过下述反应合成了中间体c。

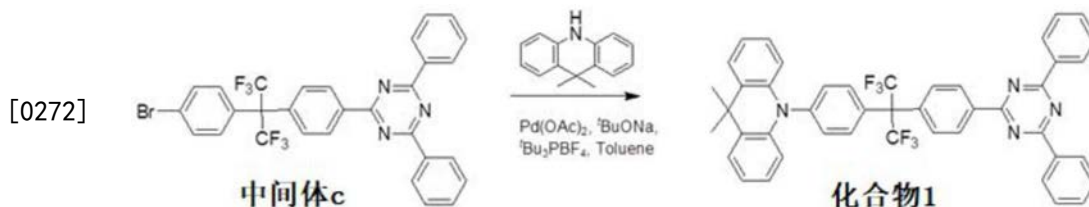
[0267] [化学式45]



[0269] 将2-(4-溴苯基)-2-{4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯基}-六氟丙烷(2.04g, 4mmol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.29g, 4.8mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(234mg, 0.2mmol)、四氢呋喃(50mL)、碳酸钾水溶液(1M、20mL)放入容器中,将容器内用氮气体置换后,在60℃的热水浴中进行了16小时加热。将该反应液冷却至室温的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷50mL而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:10的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.8g,产率73.2%获得了白色固体的2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(中间体c)。

[0270] 接着,通过下述反应合成了化合物1。

[0271] [化学式46]

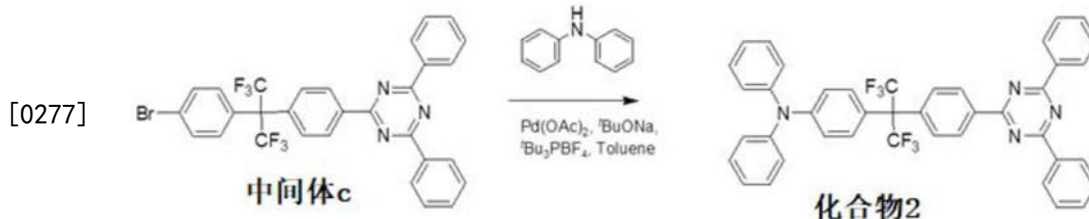


[0273] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.85g, 3mmol)、9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚(753mg, 3.6mmol)、乙酸钯(II)(34mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠(1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(131mg, 0.45mmol)、甲苯(30mL)放入容器中,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷50mL而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.72g,产率77.2%获得了白色固体的化合物1。

[0274] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =8.84 (d, J =8.8Hz, 2H), 8.82-8.74 (m, 4H), 7.72 (dd, J =13.2, 8.5Hz, 4H), 7.67-7.55 (m, 6H), 7.48 (dd, J =7.7, 1.5Hz, 2H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.09-7.01 (m, 2H), 6.97 (td, J =7.5, 1.2Hz, 2H), 6.30 (dd, J =8.2, 1.0Hz, 2H), 1.69 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ =172.1, 171.0, 142.4, 140.7, 137.4, 136.2, 133.3, 132.9, 131.4, 130.7, 130.5, 129.2, 129.0, 128.9, 126.6, 125.4, 121.1, 114.1, 36.2, 31.2; APCI-MS m/z : 742 M^+ ; $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值:C, 72.77; H, 4.34; N, 7.54; 实测值:C, 72.70; H, 4.32; N, 7.59。

[0275] (合成例2) 化合物2的合成

[0276] [化学式47]



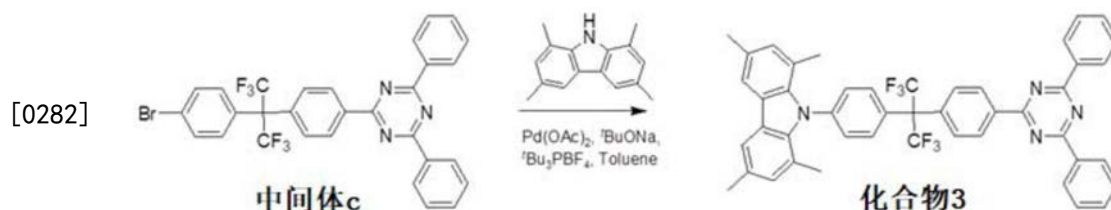
[0278] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.85g, 3mmol)、二苯胺(609mg, 3.6mmol)、乙酸钯(II)(34mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠(1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(131mg, 0.45mmol)、甲苯(30mL)放入容器,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.65g,产率78.3%获得了白色固体的化合物2。

[0279] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =8.83-8.74 (m, 6H), 7.68 (d, J =8.4Hz, 2H), 7.65-7.56 (m, 6H), 7.30 (dd, J =8.4, 7.4Hz, 4H), 7.22 (d, J =8.7Hz, 2H), 7.16 (dd, J =8.5, 1.0Hz, 4H),

7.11–7.05 (m, 2H), 7.03–6.97 (m, 2H); ^{13}C -NMR (126MHz, CDCl_3) δ = 172.0, 171.1, 148.5, 147.1, 137.9, 137.0, 136.2, 132.8, 131.0, 130.7, 129.6, 129.2, 128.9, 128.8, 125.6, 125.4, 124.1, 120.9; APCI-MS m/z : 702 M^+ ; $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 71.79; H, 4.02; N, 7.97; 实测值: C, 71.65; H, 3.90; N, 8.00。

[0280] (合成例3) 化合物3的合成

[0281] [化学式48]

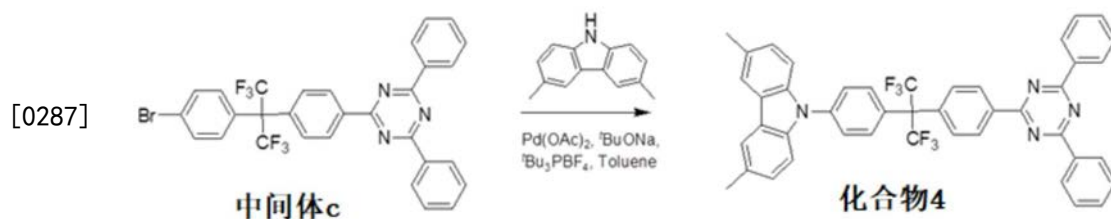


[0283] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.85g, 3mmol)、1,3,6,8-四甲基-9H-吡啶(804mg, 3.6mmol)、乙酸钡(II)(34mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠(1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(131mg, 0.45mmol)、甲苯(30mL)放入容器中,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.86g,产率81.9%获得了白色固体的化合物3。

[0284] ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3) δ = 8.81 (dd, J = 7.3, 5.2Hz, 2H), 8.80–8.76 (m, 4H), 7.73 (d, J = 10.6Hz, 2H), 7.70–7.65 (m, 2H), 7.65–7.56 (m, 6H), 7.53 (s, 4H), 6.94 (s, 2H), 2.48 (s, 6H), 1.94 (s, 6H); ^{13}C -NMR (126MHz, CDCl_3) δ = 172.1, 170.9, 143.7, 139.6, 137.4, 137.3, 136.1, 133.9, 132.9, 131.3, 130.6, 130.5, 130.4, 129.5, 129.2, 129.0, 128.9, 124.5, 121.2, 118.0, 21.3, 19.5; APCI-MS m/z : 756 M^+ ; $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 73.01; H, 4.53; N, 7.40; 实测值: C, 72.97; H, 4.47; N, 7.41。

[0285] (合成例4) 化合物4的合成

[0286] [化学式49]



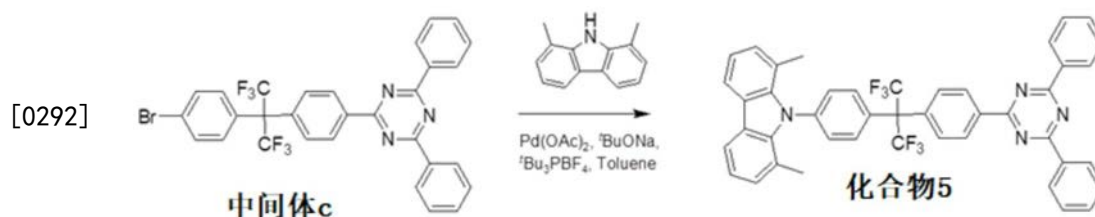
[0288] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.85g, 3mmol)、3,6-二甲基-9H-吡啶(703mg, 3.6mmol)、乙酸钡(II)(34mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠(1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(131mg, 0.45mmol)、甲苯(30mL)放入容器中,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加

硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.62g,产率74.1%获得了白色固体的化合物4。

[0289] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =8.84 (d, J =8.7Hz, 2H), 8.81-8.73 (m, 4H), 7.90 (s, 2H), 7.74 (d, J =8.4Hz, 2H), 7.62 (ddd, J =21.7, 10.8, 6.0Hz, 10H), 7.41 (d, J =8.3Hz, 2H), 7.24 (dd, J =8.4, 1.4Hz, 2H), 2.55 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ =172.0, 171.0, 139.3, 138.9, 137.5, 137.3, 136.2, 132.9, 131.9, 131.5, 130.7, 129.8, 129.2, 129.0, 128.9, 127.4, 126.2, 126.1, 123.9, 120.5, 109.6, 21.5; APCI-MS m/z : 728 M^+ ; $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 72.52; H, 4.15; N, 7.69; 实测值: C, 72.28; H, 4.13; N, 7.26。

[0290] (合成例5) 化合物5的合成

[0291] [化学式50]

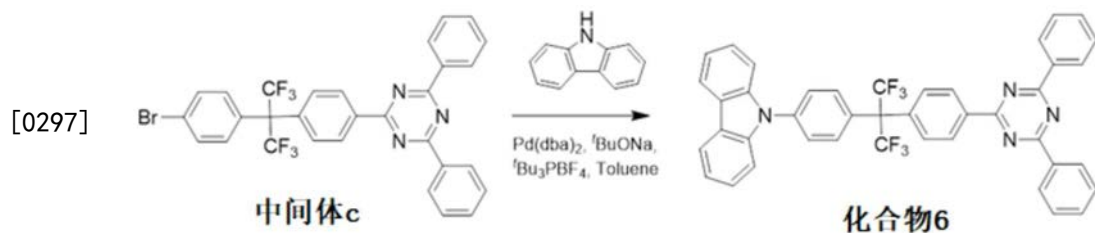


[0293] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}-苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (1.85g, 3mmol)、1,8-二甲基-9H-吡啶 (703mg, 3.6mmol)、乙酸钯 (II) (34mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠 (1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (131mg, 0.45mmol)、甲苯 (30mL) 放入容器中,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.52g,产率69.5%获得了白色固体的化合物5。

[0294] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =8.83 (d, J =8.8Hz, 2H), 8.81-8.76 (m, 4H), 8.00 (d, J =7.1Hz, 2H), 7.68 (d, J =8.4Hz, 2H), 7.66-7.54 (m, 10H), 7.18 (t, J =7.4Hz, 2H), 7.13 (d, J =7.0Hz, 2H), 1.99 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ =172.1, 170.9, 143.4, 140.8, 137.4, 137.3, 136.1, 134.2, 132.9, 131.5, 130.6, 130.4, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 124.3, 121.5, 120.3, 118.3, 19.6; APCI-MS m/z : 728 M^+ ; $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 72.52; H, 4.15; N, 7.69; 实测值: C, 72.29; H, 4.12; N, 7.56。

[0295] (合成例6) 化合物6的合成

[0296] [化学式51]



[0298] 将2-[4-{2-(4-溴苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基}-苯基]-4,6-二苯基-1,3,

5-三嗪(1.85g, 3mmol)、咪唑(602mg, 3.6mmol)、双(二亚苄基丙酮)钼(0)(86mg, 0.15mmol)、叔丁醇钠(1.73g, 18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(131mg, 0.45mmol)、甲苯(30mL)放入容器中,并在氮环境下、以110℃搅拌了16小时。将该反应液冷却至室温之后,添加水50mL的结果,分离成水层与有机层。向水层添加二氯甲烷50mL来进行萃取,而且向回收有机层后剩下的水层添加二氯甲烷而重复了2次进行萃取的操作。向所回收的有机层添加硫酸钠进行干燥,过滤之后,挥发去除了溶剂。针对所获得的沉淀物,将二氯甲烷:己烷=1:3的混合溶剂用作洗脱液,通过硅胶柱层析法进行提纯,并真空干燥,从而以产量1.52g,产率72.4%获得了白色固体的化合物6。

[0299] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =8.85 (d, J =8.8Hz, 2H), 8.81-8.74 (m, 4H), 8.16 (d, J =7.7Hz, 2H), 7.74 (d, J =8.2Hz, 2H), 7.71-7.55 (m, 10H), 7.53 (d, J =8.2Hz, 2H), 7.49-7.42 (m, 2H), 7.33 (t, J =7.4Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ =172.0, 171.0, 140.6, 138.9, 137.4, 137.3, 136.1, 132.9, 132.1, 132.0, 130.7, 129.2, 129.0, 128.9, 126.6, 126.3, 123.8, 120.6, 109.9; APCI-MS m/z : 700 M^+ ; $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 72.00; H, 3.74; N, 8.00.; 实测值: C, 71.89; H, 3.72; N, 7.86。

[0300] [2]有机发光元件的制作与评价

[0301] (实施例1)使用了化合物1的有机光致发光元件的制作与评价

[0302] 在Ar环境的手套箱中将化合物1溶解于甲苯、氯仿或环己烷而制备了溶液。将各溶液中化合物1的浓度设为 $2 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 。

[0303] 并且,利用真空蒸镀法,在真空度 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下的条件下,在石英基板上,以50nm的厚度形成了化合物1的薄膜(单一膜),将此作为有机光致发光元件。

[0304] 另外,利用真空蒸镀法,在真空度 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下的条件下,在石英基板上,将化合物1与PPT以不同的蒸镀源进行蒸镀,以50nm的厚度形成了化合物1的浓度为10质量%的薄膜(掺杂膜),将此作为有机光致发光元件。

[0305] 将利用340nm激发光对化合物1的各溶液及单一膜测定的发光光谱和吸收光谱示于图2,将利用340nm激发光测定的发光的瞬态衰减曲线示于图3。关于图2所示的各溶液及单一膜的2个光谱,在短波长侧具有极大值的光谱为吸收光谱,在长波长侧具有极大值的光谱为发光光谱。在下述图4、6、8、10、12中也相同。并且,将对化合物1的各溶液、单一膜及掺杂膜进行测定的光致发光量子效率(PL量子效率)、及对化合物1的各溶液、单一膜及掺杂膜进行脱气后测定的光致发光量子效率(PL量子效率)示于表1。

[0306] (实施例2~4)使用了化合物2~4的有机光致发光元件的制作与评价

[0307] 代替化合物1,使用化合物2~4,除此以外,以与实施例1相同的方法制作了化合物2~4的甲苯溶液、氯仿溶液、环己烷溶液、单一膜及掺杂膜。

[0308] 将利用340nm激发光对化合物2的各溶液及单一膜测定的发光光谱和吸收光谱示于图4,将利用340nm激发光测定的发光的瞬态衰减曲线示于图5。将对化合物2的各溶液、单一膜及掺杂膜进行测定的光致发光量子效率、及对化合物2的各溶液、单一膜及掺杂膜进行脱气后测定的光致发光量子效率示于表2。

[0309] 将利用340nm激发光对化合物3的各溶液及单一膜测定的发光光谱和吸收光谱示于图6,将利用340nm激发光测定的发光的瞬态衰减曲线示于图7。将对化合物3的各溶液、单一膜及掺杂膜进行测定的光致发光量子效率、及对化合物3的各溶液、单一膜及掺杂膜进行

脱气后测定的光致发光量子效率示于表3。

[0310] 将利用340nm激发光对化合物4的各溶液及单一膜测定的发光光谱和吸收光谱示于图8,将利用340nm激发光测定的发光的瞬态衰减曲线示于图9。将对化合物4的各溶液、单一膜及掺杂膜进行测定的光致发光量子效率、及对化合物4的各溶液、单一膜及掺杂膜进行脱气后测定的光致发光量子效率示于表4。

[0311] (实施例5)使用了化合物5的有机光致发光元件的制作与评价

[0312] 代替化合物1,使用化合物5,除此以外,以与实施例1相同的方法制作了化合物5的甲苯溶液、氯仿溶液、单一膜及掺杂膜。

[0313] 将利用340nm激发光对化合物5的各溶液及单一膜进行测定的发光光谱和吸收光谱示于图10。将利用340nm激发光对化合物5的甲苯溶液及氯仿溶液进行测定的发光的瞬态衰减曲线、及对这些溶液进行脱气后测定的发光的瞬态衰减曲线示于图11。将对化合物5的各溶液、单一膜及掺杂膜进行测定的光致发光量子效率、及对化合物5的各溶液、单一膜及掺杂膜进行脱气后测定的光致发光量子效率示于表5。

[0314] (实施例6)使用了化合物6的有机光致发光元件的制作与评价

[0315] 代替化合物1,使用化合物6,除此以外,以与实施例1相同的方法制作了化合物6的甲苯溶液及单一膜。

[0316] 将利用340nm激发光对化合物6的甲苯溶液及单一膜进行测定的发光光谱和吸收光谱示于图12。将利用340nm激发光对化合物6的甲苯溶液进行测定的发光的瞬态衰减曲线、及对该甲苯溶液进行脱气后测定的发光的瞬态衰减曲线示于图13。将对化合物6的甲苯溶液及单一膜进行测定的光致发光量子效率、和对化合物6的甲苯溶液及单一膜进行脱气后测定的光致发光量子效率示于表6。

[0317]

[表1]

	化合物1				
	甲苯溶液	氯仿溶液	环己烷溶液	单一膜	掺杂膜
	PL量子效率	2%	2%	38%	46%
	PL量子效率（脱气后）	72%	13%	74%	78%

[表2]

	化合物2				
	甲苯溶液	氯仿溶液	环己烷溶液	单一膜	掺杂膜
	PL量子效率	10%	12%	30%	45%
	PL量子效率（脱气后）	20%	53%	50%	62%

[表3]

	化合物3				
	甲苯溶液	氯仿溶液	环己烷溶液	单一膜	掺杂膜
	PL量子效率	2%	2%	34%	36%
	PL量子效率（脱气后）	36%	23%	41%	60%

[表4]

	化合物4				
	甲苯溶液	氯仿溶液	环己烷溶液	单一膜	掺杂膜

[0318]

PL量子效率	10%	4%	5%	10%	23%
PL量子效率（脱气后）	20%	5%	6%	11%	26%

[表5]

	化合物5			
	甲苯溶液	氯仿溶液	单一膜	掺杂膜
PL量子效率	1%	1%	6%	22%
PL量子效率（脱气后）	6%	4%	8%	24%

[表6]

	化合物6	
	甲苯溶液	单一膜
PL量子效率	1%	4%
PL量子效率（脱气后）	2%	4%

[0319] 如图3、图5、图7、图11、图13所示,对所有化合物均观察到了拖尾长的瞬态衰减曲线。由此,能够确认化合物1~6为能够辐射出延迟荧光的化合物。并且,从表1~6所示的脱

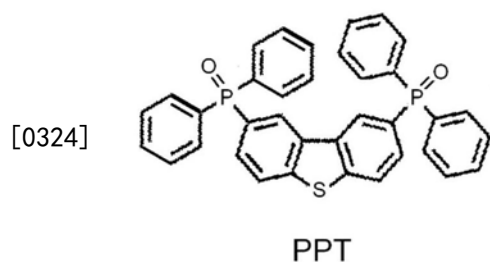
气后的PL量子效率可知化合物1~6具有优异的发光效率。此外,推测在未脱气的各溶液、单一膜及掺杂膜中PL量子效率低是出于如下原因:激发三重态通过溶解氧被消光,且经由反向系间交叉的激发单重态的生成减少。

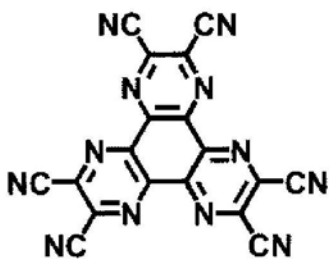
[0320] (实施例7~8)使用了化合物6的有机电致发光元件的制作与评价

[0321] 在形成有由膜厚100nm的铟·锡氧化物(ITO)构成的阳极的玻璃基板上,利用真空蒸镀法,在真空度 5×10^{-5} Pa下层叠了各薄膜。首先,将HAT-CN以10nm的厚度,蒸镀在ITO上,从而形成了空穴注入层。接着,将TrisPCz以25nm的厚度蒸镀来形成空穴传输层,并在其上,将mCBP或化合物6蒸镀成5nm的厚度,从而形成了电子阻挡层。接着,将4CzIPN和化合物6以不同的蒸镀源进行共蒸镀,形成30nm的厚度的层来作为发光层。此时,将4CzIPN的浓度设为20重量%。接着,将化合物6以10nm的厚度蒸镀来形成空穴阻挡层,并在其上,将电子传输材料和LiQ以不同的蒸镀源、重量比7:3、40nm的厚度进行共蒸镀,从而形成了电子传输层。接着,将LiQ和铝(Al)以不同的蒸镀源、重量比2:100、100nm的厚度进行共蒸镀来形成阴极,从而制作了实施例7(电子阻挡层为mCBP)及实施例8(电子阻挡层为化合物6)的有机电致发光元件。

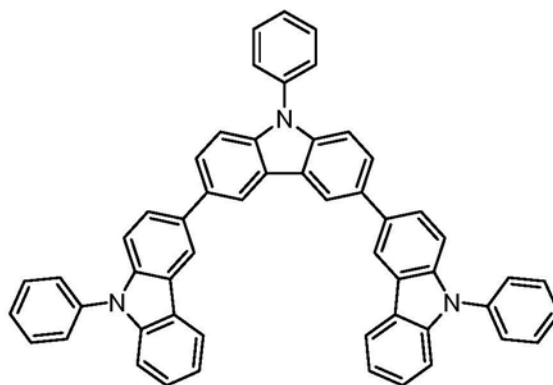
[0322] 将所制造的各元件的发光光谱如图14所示重叠。实施例7的元件的最大外部量子效率为14%。

[0323] [化学式52]



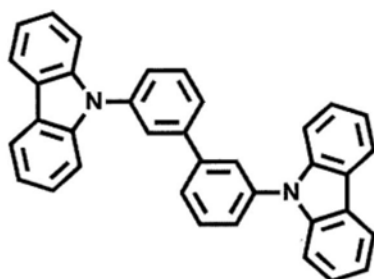


HATCN

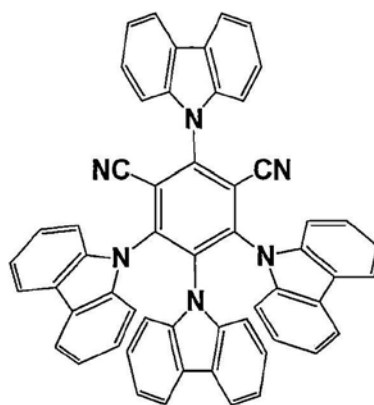


TrisPCz

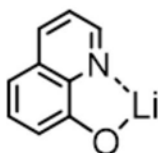
[0325]



mCBP



4CzIPN



Liq

[0326] 产业上的可利用性

[0327] 本发明的化合物可用作发光材料等。因此，本发明的化合物可有效用作有机电致发光元件等有机发光元件用的发光材料等。在本发明的化合物中还包含有辐射出延迟荧光的物质，因此能够提供发光效率高的有机发光元件。因此，本发明的产业上的可利用性高。

[0328] 符号说明

[0329] 1-基板, 2-阳极, 3-空穴注入层, 4-空穴传输层, 5-发光层, 6-电子传输层, 7-阴极。

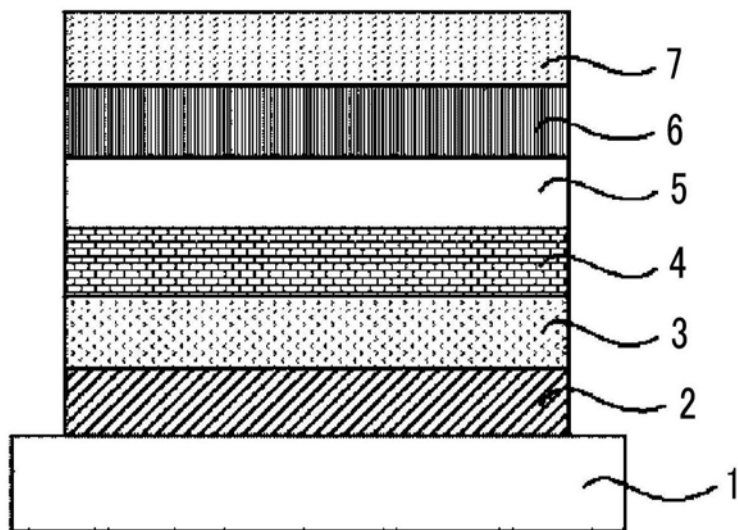


图1

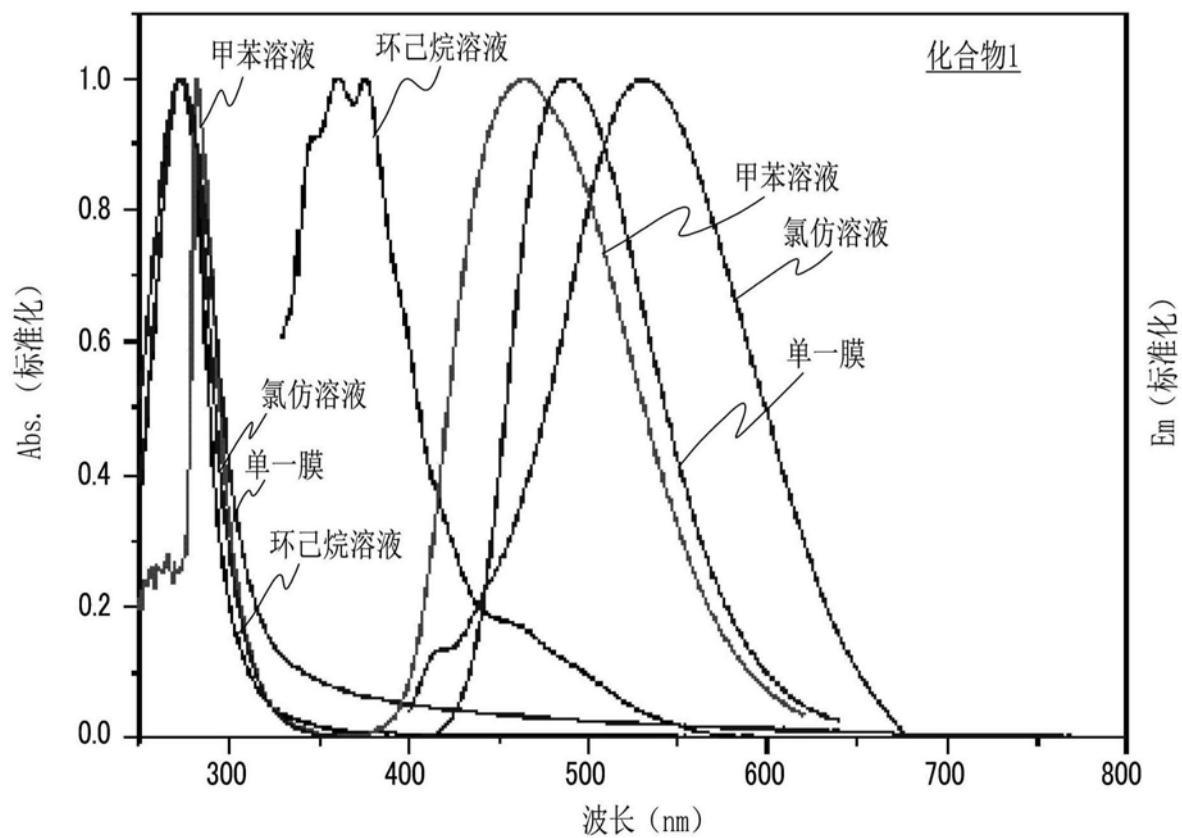


图2

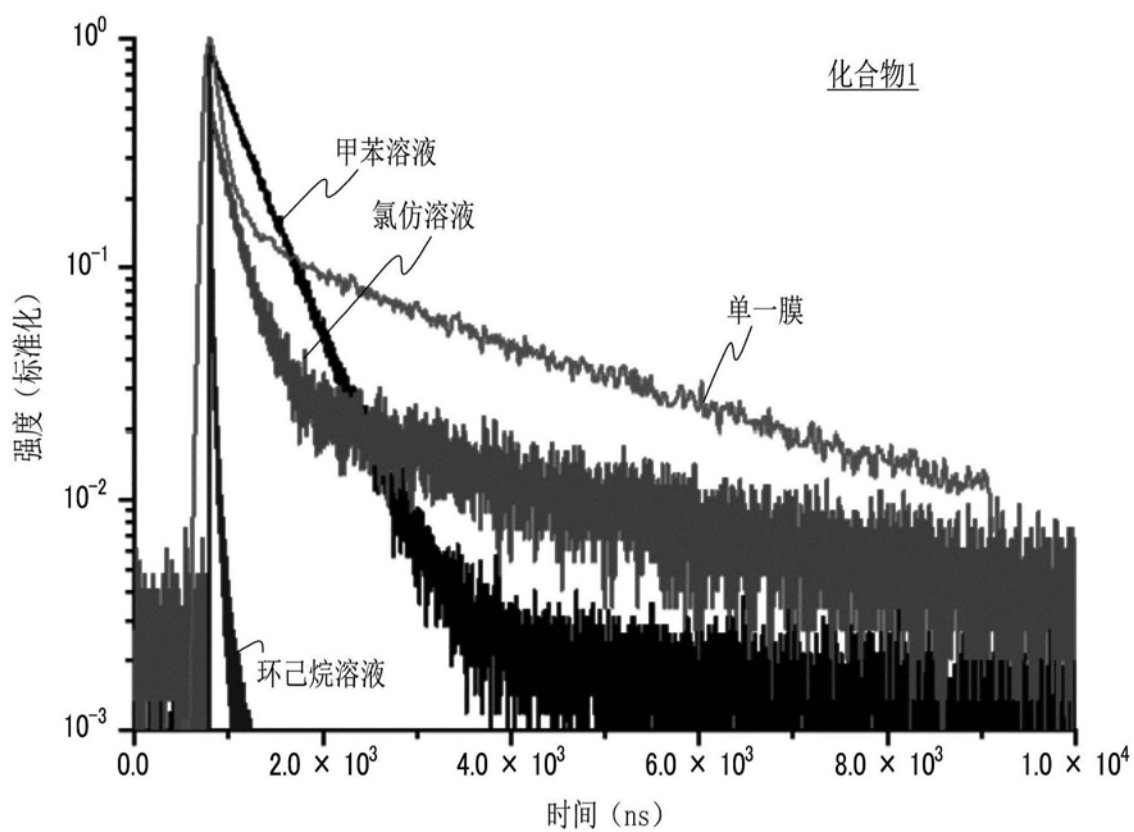


图3

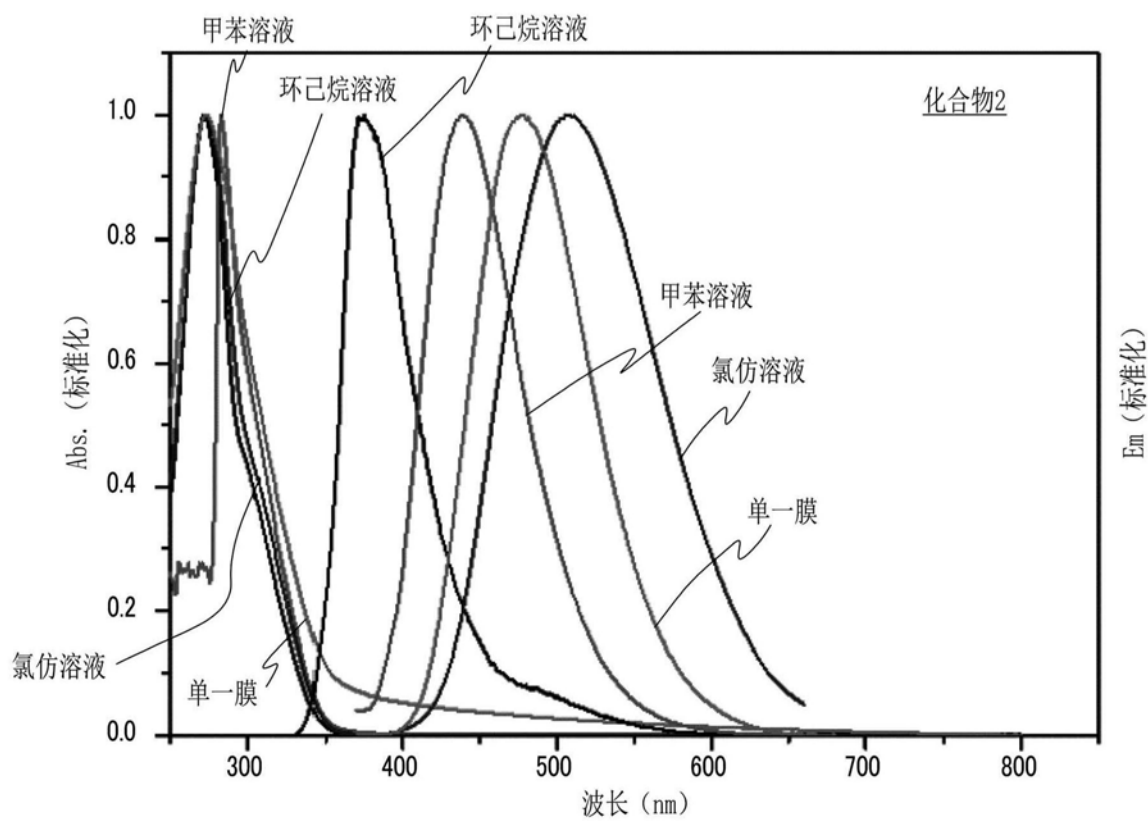


图4

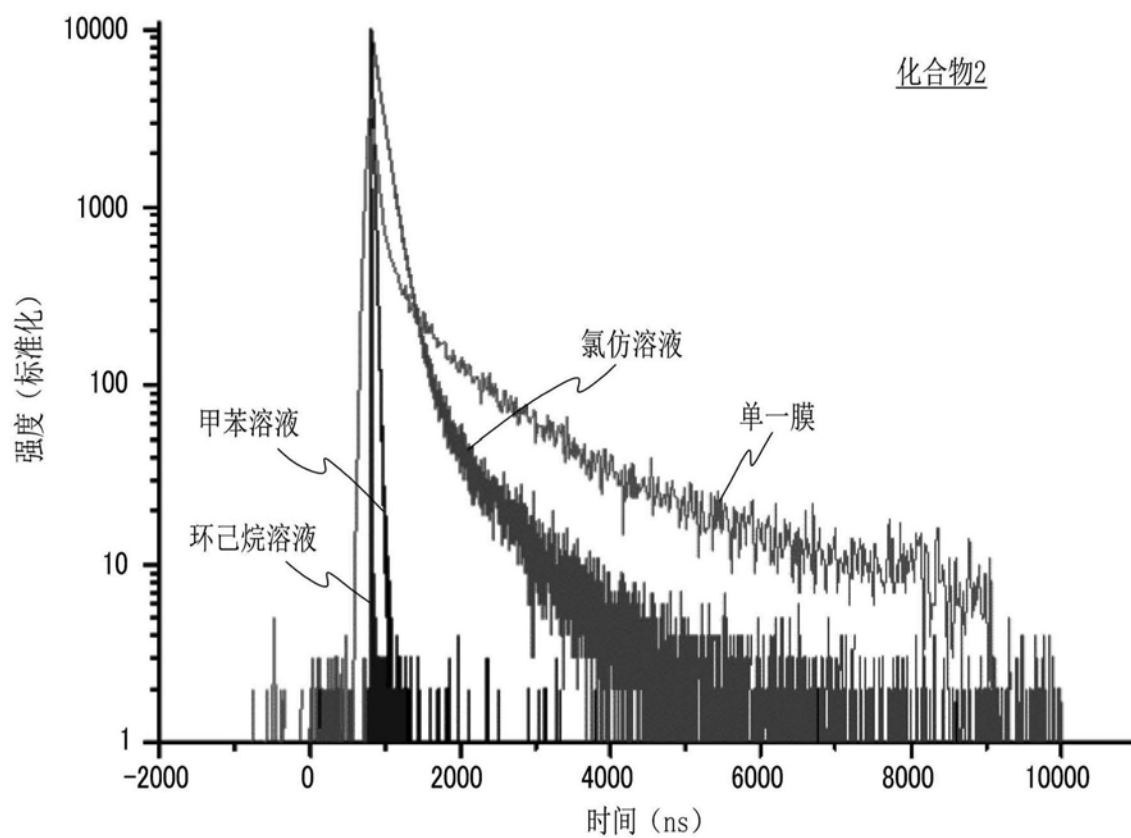


图5

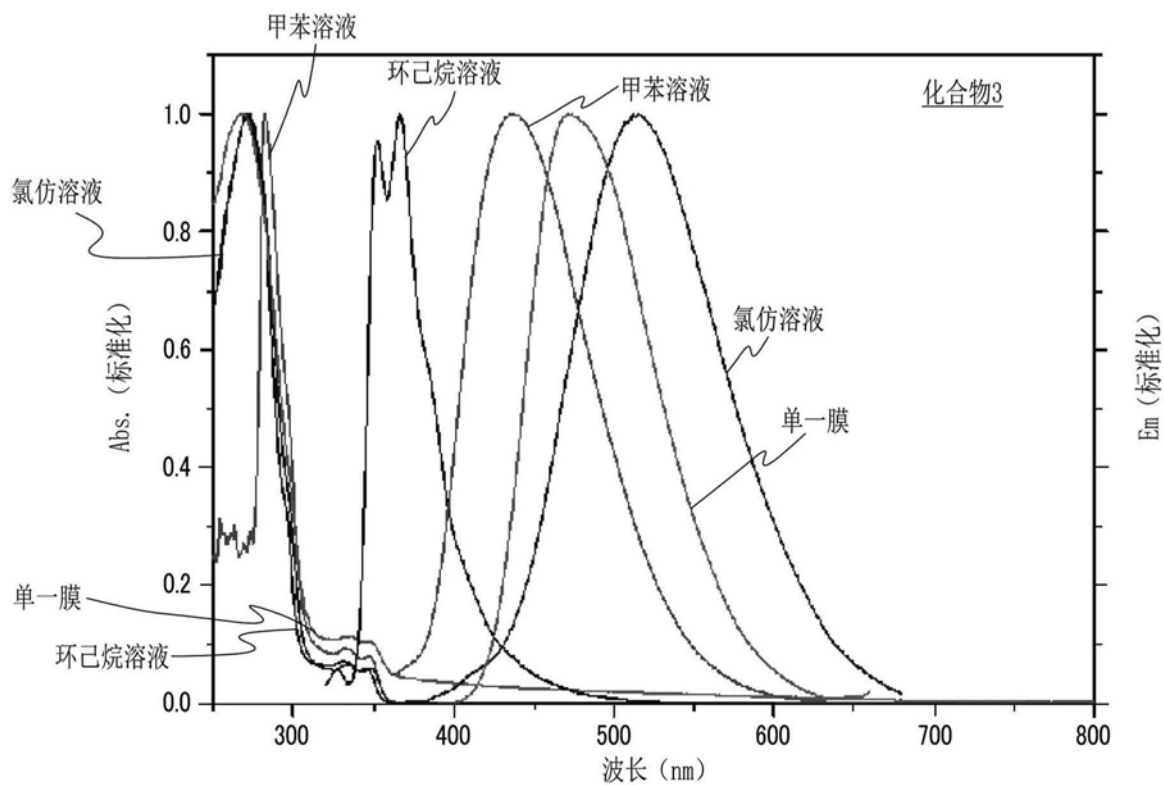


图6

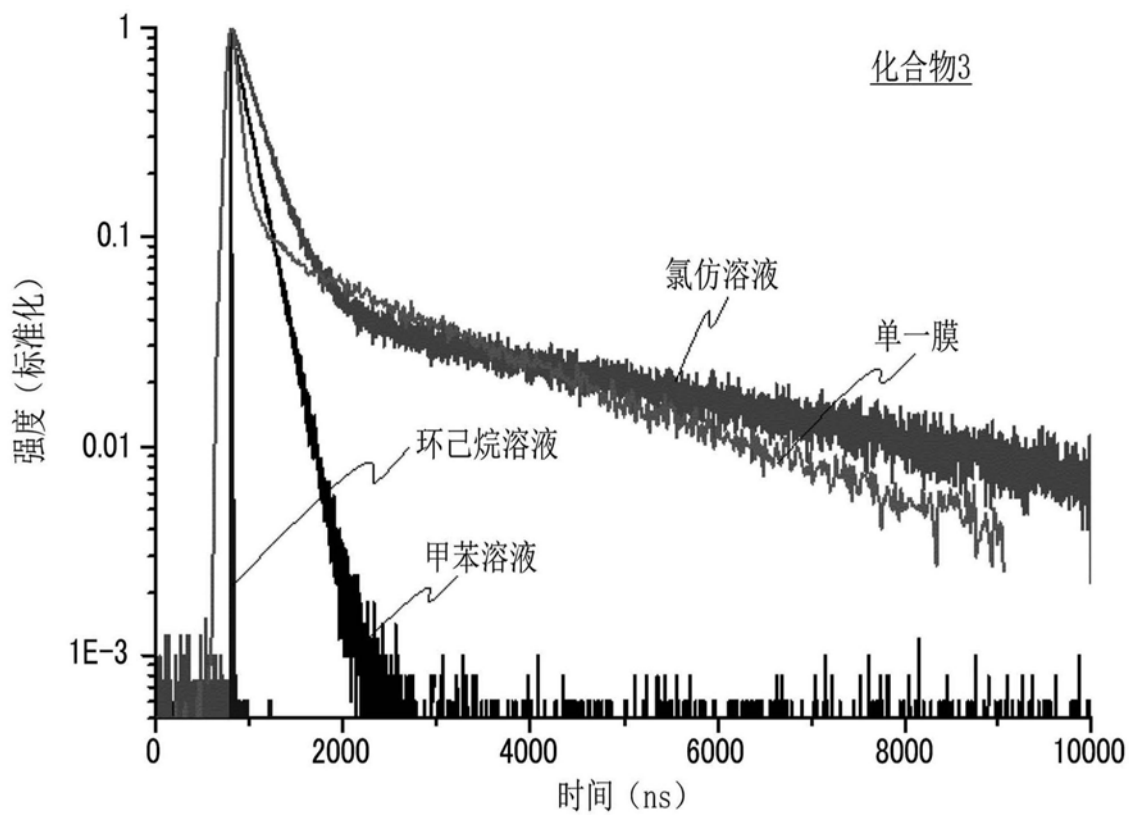


图7

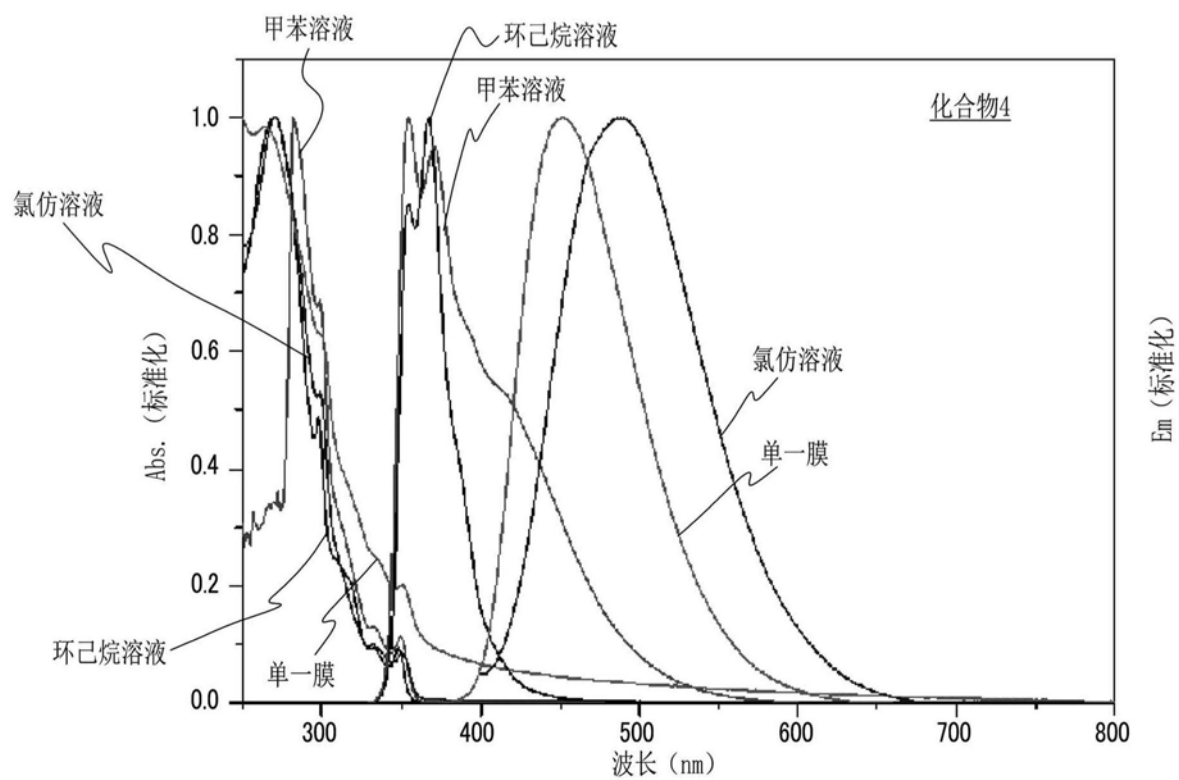


图8

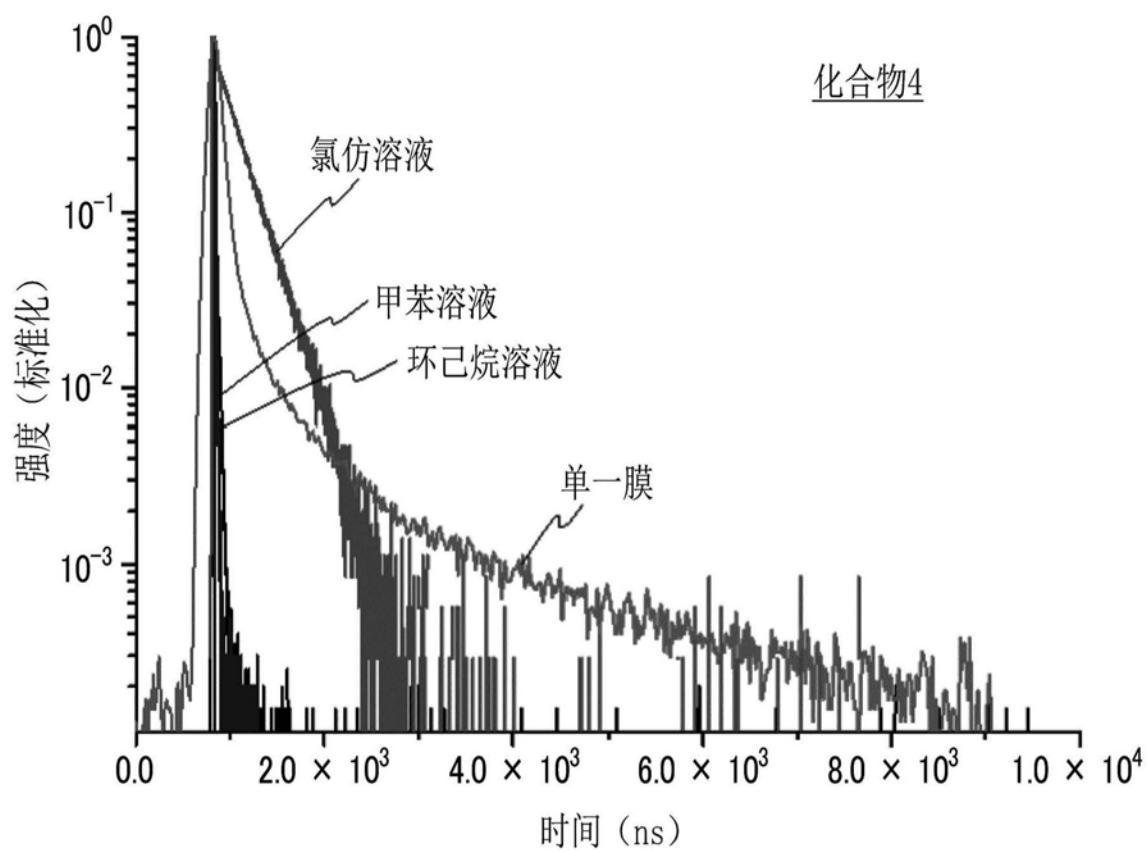


图9

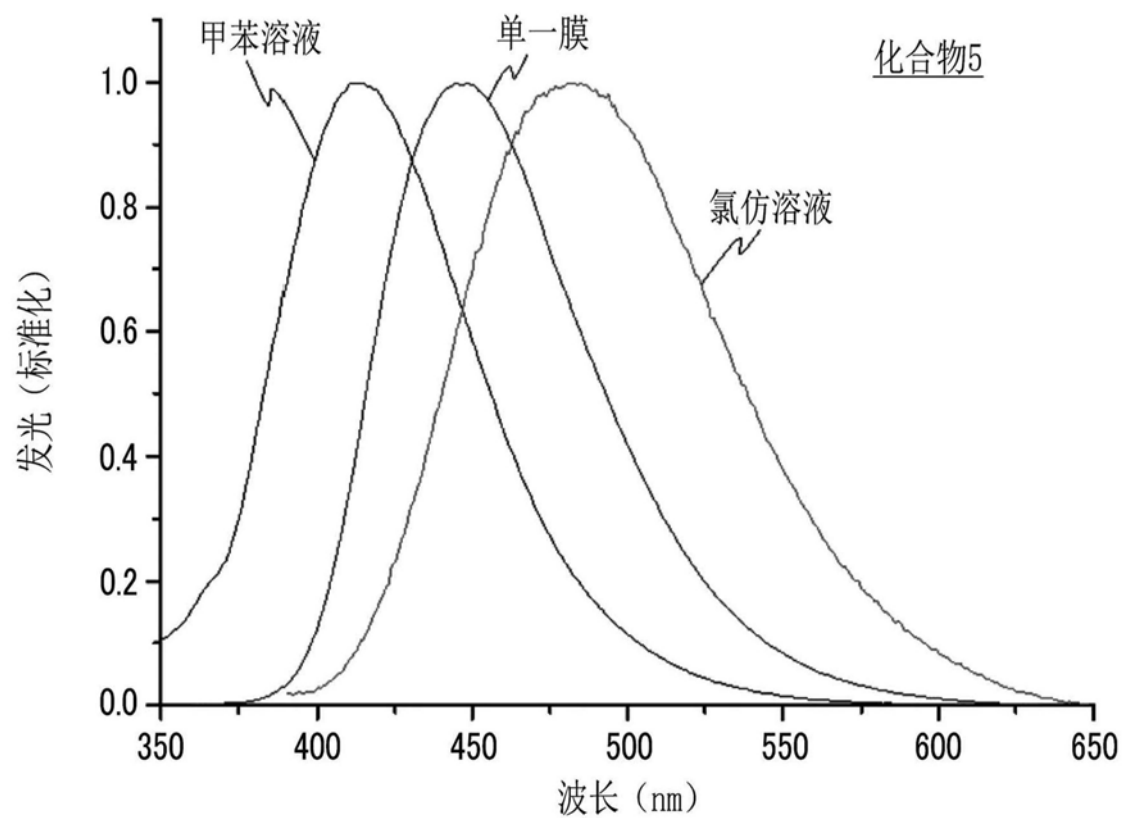


图10

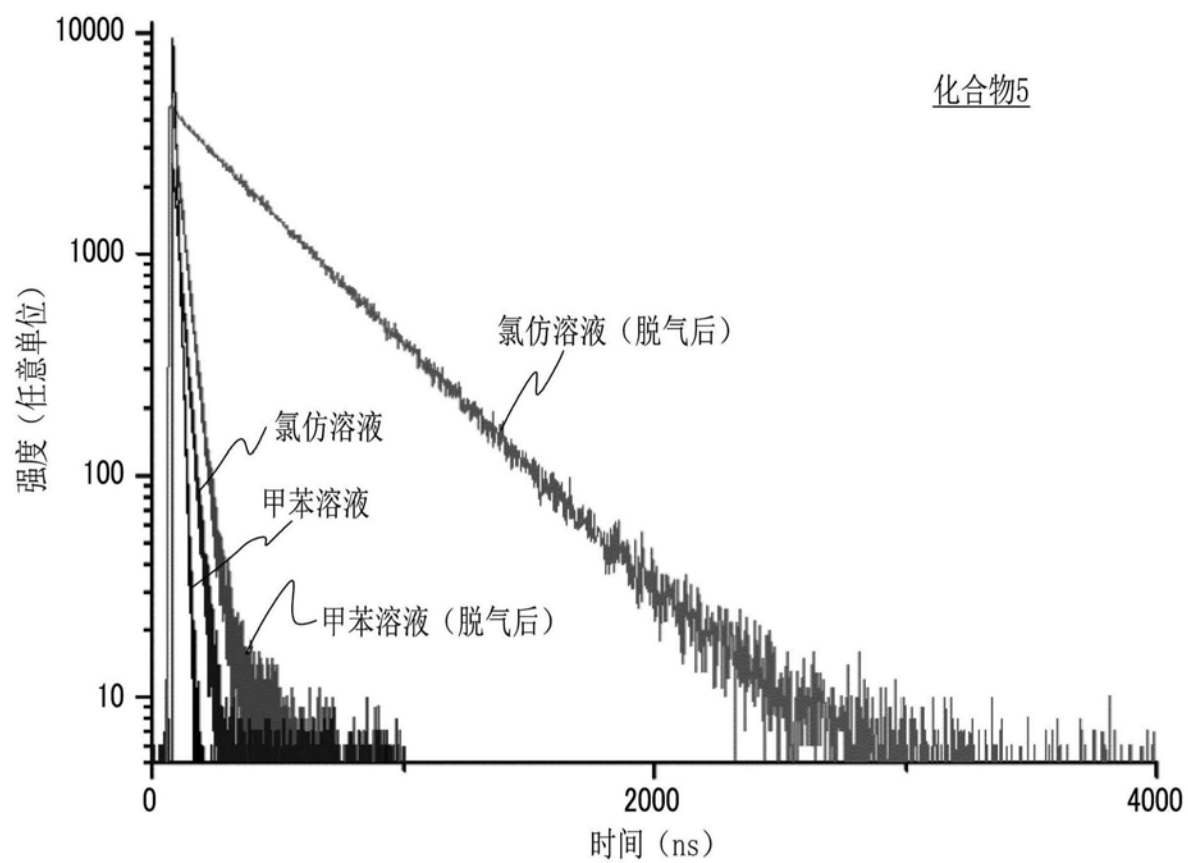


图11

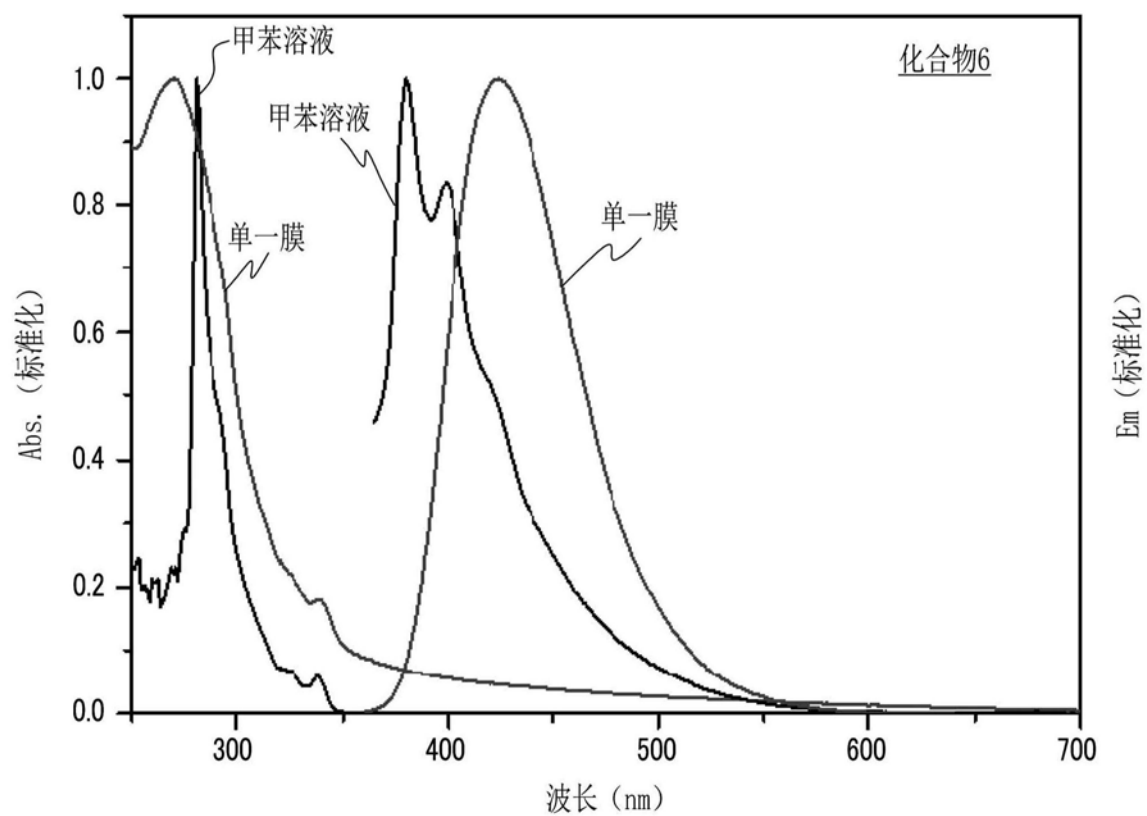


图12

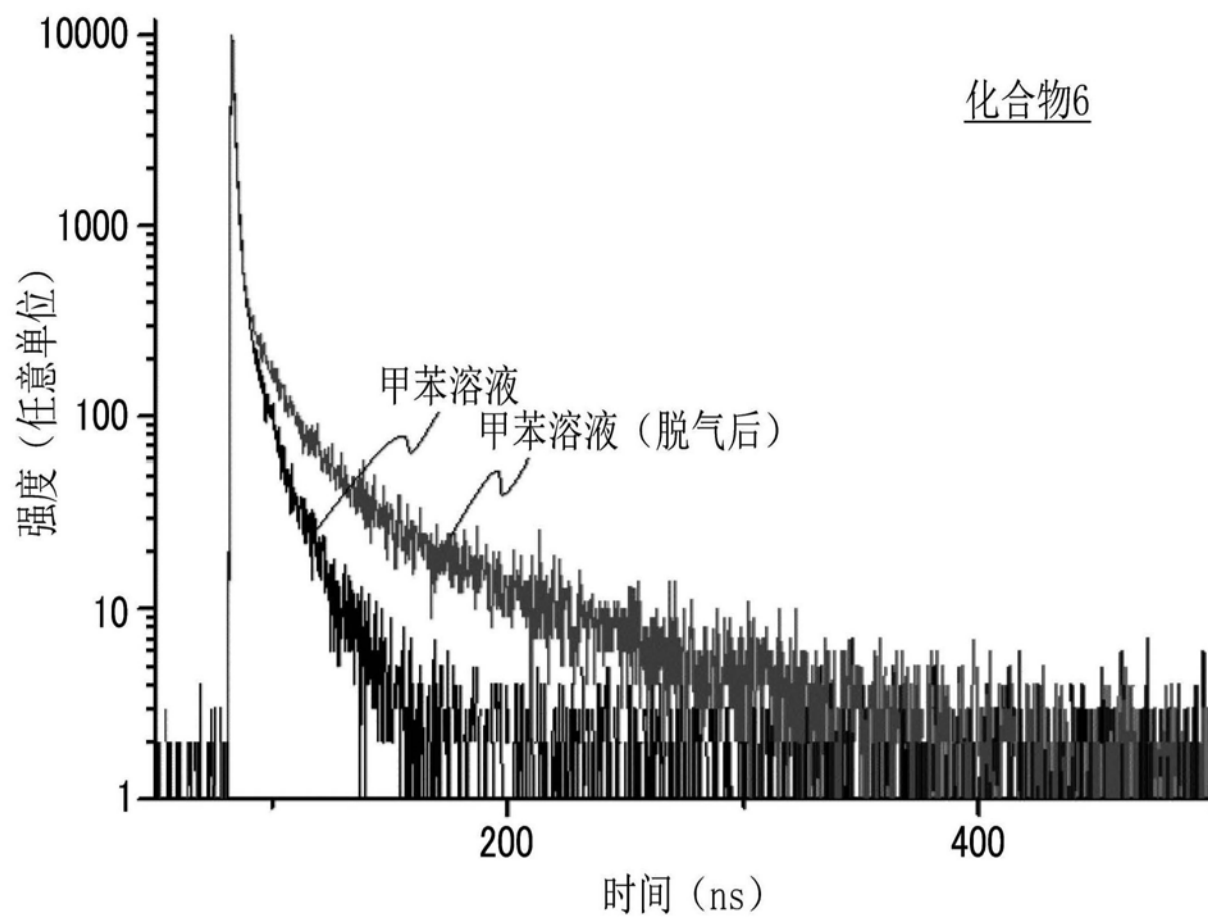


图13

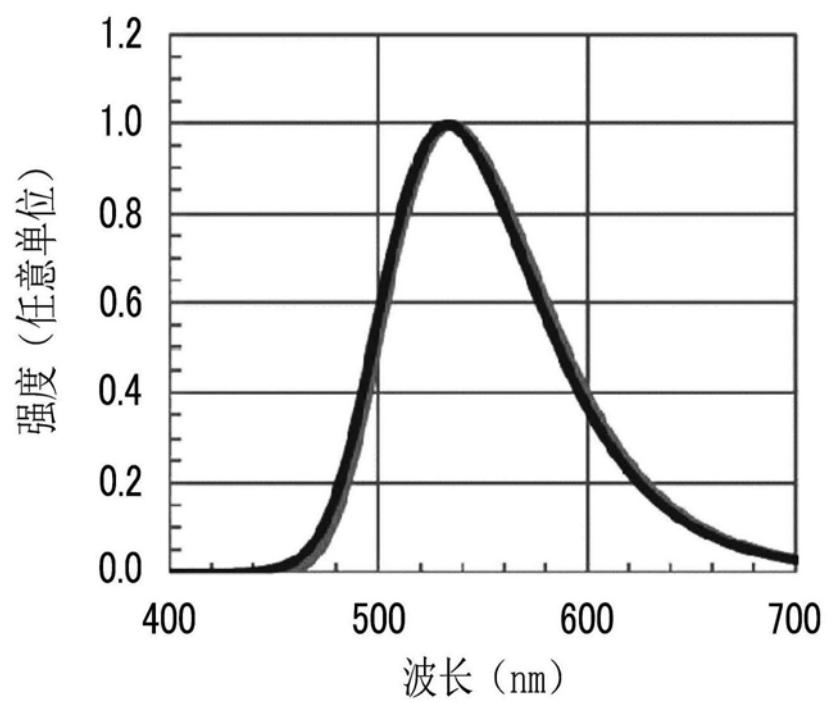


图14

专利名称(译)	发光材料、化合物及有机发光元件		
公开(公告)号	CN110494531A	公开(公告)日	2019-11-22
申请号	CN201780079513.8	申请日	2017-12-21
[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 九州有机光材股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 九州有机光材股份有限公司		
[标]发明人	耿琰 安达千波矢 中野谷一 能塚直人 那须圭朗		
发明人	耿琰 安达千波矢 中野谷一 能塚直人 那须圭朗		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D251/16 C07D401/10 C07D403/10		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C07D251/16 C07D251/24 C07D401/10 C07D403/10 H01L51/50 C09K11/02 C09K2211/1018 C09K2211/1022 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5096		
代理人(译)	于洁		
优先权	2016247496 2016-12-21 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的由下述通式表示的化合物的发光特性优异。R1及R2表示氟化烷基，D表示哈米特的σ值为负的取代基，A表示哈米特的σ值为正的取代基。

