

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5565742号  
(P5565742)

(45) 発行日 平成26年8月6日 (2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 D 219/02 (2006.01)

C O 7 D 219/02 C S P

請求項の数 26 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2013-524706 (P2013-524706)  
 (86) (22) 出願日 平成24年7月13日 (2012.7.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/067969  
 (87) 国際公開番号 W02013/011954  
 (87) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013.1.24)  
 審査請求日 平成26年3月28日 (2014.3.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-157029 (P2011-157029)  
 (32) 優先日 平成23年7月15日 (2011.7.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-16313 (P2012-16313)  
 (32) 優先日 平成24年1月30日 (2012.1.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-92585 (P2012-92585)  
 (32) 優先日 平成24年4月16日 (2012.4.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 中川 哲也  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 安達 千波矢  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 野村 洸子  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびそれに用いる化合物

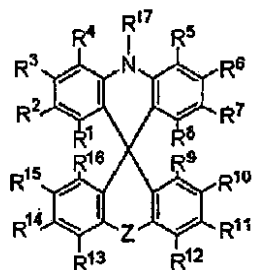
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(1)



〔一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^{17}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、各々独立に水素原子または $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。 $Z$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。ただし、 $Z$ が

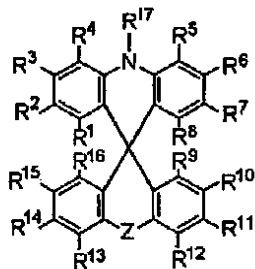
単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

【請求項2】

陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式(1)で表される化合物を含み、遅延蛍光を放射することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

一般式(1)



[一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{17}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。 $Z$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。ただし、 $Z$ が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

【請求項3】

一般式(1)の $Z$ が単結合であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

一般式(1)の $Z$ がカルボニル基であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

一般式(1)の $Z$ が $>C=C(CN)_2$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

一般式(1)の $R^{17}$ がアリール基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

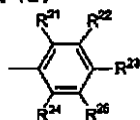
一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも1つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも1つが、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】

一般式(2)



10

20

30

40

50

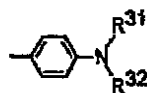
[一般式(2)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。]

【請求項9】

一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ の少なくとも1つが、下記一般式(3)~(5)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

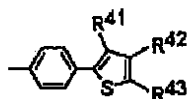
【化4】

一般式(3)

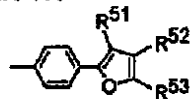


10

一般式(4)



一般式(5)



[上式において、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{31}$ が表すアリール基と $R^{32}$ が表すアリール基は連結していてもよい。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ および $R^{43}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{41}$ および $R^{42}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{42}$ および $R^{43}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ および $R^{53}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{51}$ および $R^{52}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{52}$ および $R^{53}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

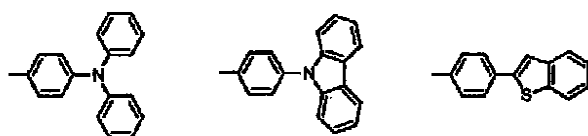
20

【請求項10】

一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【化5】



【請求項11】

一般式(1)の $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ の少なくとも1つが、シアノ基、または下記一般式(6)~(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

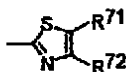
40

## 【化 6】

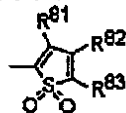
一般式 (6)



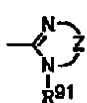
一般式 (7)



一般式 (8)



一般式 (9)

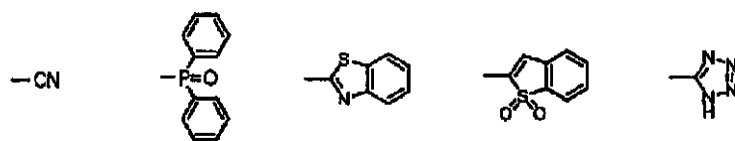


[ 上式において、 $R^{61}$  および  $R^{62}$  は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $R^{71}$  および  $R^{72}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{71}$  および  $R^{72}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$  および  $R^{83}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{81}$  および  $R^{82}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{82}$  および  $R^{83}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{91}$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Z$  はヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

## 【請求項 12】

一般式 (1) の  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 7】

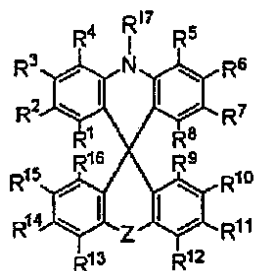


## 【請求項 13】

下記一般式 (1) で表される化合物を発光層のドーパントとして用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 8】

一般式 (1)



[ 一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^1$

10

20

30

40

50

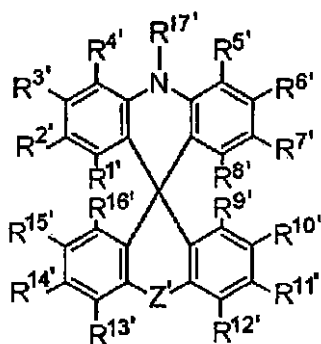
<sup>7</sup> は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、各々独立に水素原子または $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。 $Z$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。ただし、 $Z$ が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ の少なくとも1つは $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

【請求項14】

下記一般式(1')で表される化合物。

【化9】

一般式(1')



[一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{17'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはシアノ基を表す。 $Z'$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。 $Z'$ が単結合、 $>C=O$ または $>C=S$ であるとき、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ の少なくとも1つはシアノ基である。]

【請求項15】

一般式(1')の $Z'$ が単結合であることを特徴とする請求項14に記載の化合物。

【請求項16】

一般式(1')の $Z'$ がカルボニル基であることを特徴とする請求項14に記載の化合物。

【請求項17】

一般式(1')の $Z'$ が $>C=C(CN)_2$ であることを特徴とする請求項14に記載の化合物。

【請求項18】

一般式(1')の $R^{17'}$ がアリール基であることを特徴とする請求項14～17のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項19】

一般式(1')の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも1つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする請求項14～17のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項20】

一般式(1')の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも1つが、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする請求項14～17のいずれか一項に記載の化合物。

10

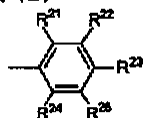
20

30

40

## 【化 1 0】

## 一般式 (2)



[一般式(2)において、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。]

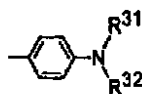
## 【請求項 2 1】

一般式(1')のR<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>7'</sup>およびR<sup>8'</sup>の少なくとも1つが、下記一般式(3)~(5)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項14~17のいずれか一項に記載の化合物。

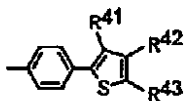
10

## 【化 1 1】

## 一般式 (3)

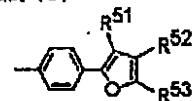


## 一般式 (4)



20

## 一般式 (5)



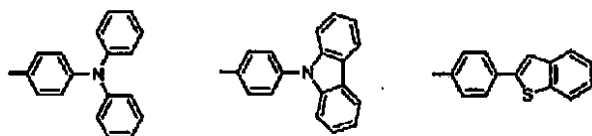
[上式において、R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>31</sup>が表すアリール基とR<sup>32</sup>が表すアリール基は連結していてもよい。R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>41</sup>およびR<sup>42</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよく、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよい。R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>およびR<sup>53</sup>は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>51</sup>およびR<sup>52</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよく、R<sup>52</sup>およびR<sup>53</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

30

## 【請求項 2 2】

一般式(1')のR<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>7'</sup>およびR<sup>8'</sup>の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項14~17のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化 1 2】



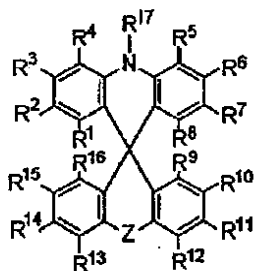
40

## 【請求項 2 3】

下記一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体。

## 【化 1 3】

## 一般式 (1)



10

【一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{17}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である  $Z$  は、単結合または  $>C=Y$  を表し、 $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$  または  $C(COOH)_2$  を表す。ただし、 $Z$  が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

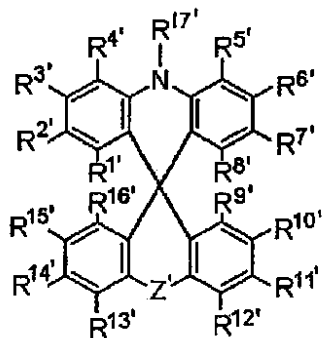
## 【請求項 2 4】

下記一般式 (1') で表される化合物からなる遅延蛍光材料。

## 【化 1 4】

20

## 一般式 (1')



30

【一般式 (1') において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$  および  $R^{17'}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$  および  $R^{16'}$  は、各々独立に水素原子またはシアノ基を表す。 $Z'$  は、単結合または  $>C=Y$  を表し、 $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$  または  $C(COOH)_2$  を表す。 $Z'$  が単結合、 $>C=O$  または  $>C=S$  であるとき、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$  および  $R^{16'}$  の少なくとも1つはシアノ基である。]

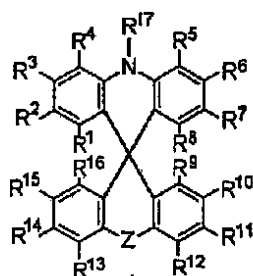
## 【請求項 2 5】

40

下記一般式 (1) で表される化合物の遅延蛍光体としての使用。

## 【化 1 5】

## 一般式 (1)



10

【一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{17}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である  $Z$  は、単結合または  $>C=Y$  を表し、 $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$  または  $C(COOH)_2$  を表す。ただし、 $Z$  が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

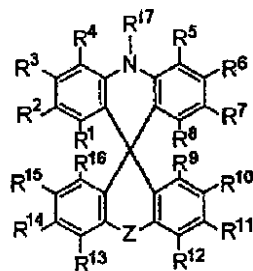
## 【請求項 2 6】

下記一般式 (1) で表される化合物からなる発光材料。

## 【化 1 6】

20

## 一般式 (1)



【一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{17}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である  $Z$  は、単結合または  $>C=Y$  を表し、 $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$  または  $C(COOH)_2$  を表す。ただし、 $Z$  が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）とそれに用いる発光材料に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、ホール輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、アクリジン骨格を有するスピロ化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられ、これまでに幾つかの提案がなされてきている。

## 【0003】

50

例えば、特許文献 1 ~ 4 には、アクリジン骨格とフルオレン骨格をスピロ結合した化合物をホール輸送層のホスト材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。そのうち、特許文献 1 には、アクリジン骨格とアントロン骨格をスピロ結合した化合物をホール輸送層のホスト材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子も記載されている。また、特許文献 5 ~ 14 には、アクリジン骨格とフルオレン骨格をスピロ結合した化合物を発光層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献 1】中国特許公開第 101659638 号公報

【特許文献 2】米国特許公開 2004 / 219386 号公報

【特許文献 3】米国特許公開 2010 / 19658 号公報

【特許文献 4】国際公開 2007 / 105906 号公報

【特許文献 5】国際公開 2006 / 33564 号公報

【特許文献 6】国際公開 2006 / 80637 号公報

【特許文献 7】国際公開 2006 / 80638 号公報

【特許文献 8】国際公開 2006 / 80640 号公報

【特許文献 9】国際公開 2006 / 80641 号公報

【特許文献 10】国際公開 2006 / 80642 号公報

20

【特許文献 11】国際公開 2006 / 80643 号公報

【特許文献 12】国際公開 2006 / 80644 号公報

【特許文献 13】国際公開 2006 / 80645 号公報

【特許文献 14】国際公開 2006 / 80646 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このようにアクリジン骨格を有するスピロ化合物については、これまで種々の検討がなされており、有機エレクトロルミネッセンス素子への応用に関する幾つかの提案がなされている。しかしながら、アクリジン骨格を有するスピロ化合物のすべてについて網羅的な研究がされ尽くされているとは言えない。特に、アクリジン骨格を有するスピロ化合物の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としての用途については、一部の化合物について有用性が確認されているに過ぎない。また、アクリジン骨格を有するスピロ化合物の化学構造とその化合物の発光材料としての有用性の間には、明確な関係が見出されるに至っておらず、化学構造に基づいて発光材料としての有用性を予測することは困難な状況にある。さらに、アクリジン骨格を有するスピロ化合物は、合成が必ずしも容易ではないことから、化合物を提供すること自体に困難が伴うこともある。本発明者らはこれらの課題を考慮して、これまでに開発・検討されるに至っていないアクリジン骨格を有するスピロ化合物を合成して、その有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としての有用性を評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

30

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、アクリジン骨格を有する特定のスピロ化合物が有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として有用であることを明らかにした。特に、アクリジン骨格を有するスピロ化合物の中に、遅延蛍光材料として有用な化合物があることを初めて見出し、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を安価に提供しうることを明らかにした。本発明者らは、この知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

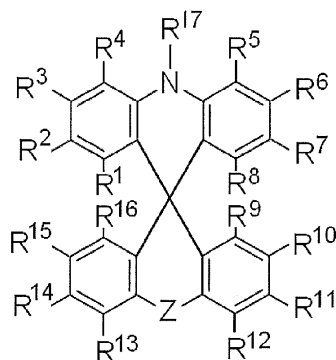
50

## 【 0 0 0 7 】

〔 1 〕 陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも 1 層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式 ( 1 ) で表される化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 化 1 】

一般式 ( 1 )



10

〔 一般式 ( 1 ) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{17}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。 $Z$  は、単結合または  $>C=Y$  を表し、 $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$  または  $C(COOH)_2$  を表す。ただし、 $Z$  が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも 1 つは  $\alpha$  位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。〕

20

〔 2 〕 遅延蛍光を放射することを特徴とする〔 1 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 3 〕 一般式 ( 1 ) の  $Z$  が単結合であることを特徴とする〔 1 〕または〔 2 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 4 〕 一般式 ( 1 ) の  $Z$  がカルボニル基であることを特徴とする〔 1 〕または〔 2 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

〔 5 〕 一般式 ( 1 ) の  $Z$  が  $>C=C(CN)_2$  であることを特徴とする〔 1 〕または〔 2 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 6 〕 一般式 ( 1 ) の  $R^{17}$  がアリール基であることを特徴とする〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

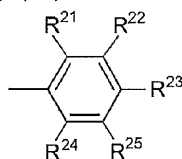
〔 7 〕 一般式 ( 1 ) の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも 1 つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 8 〕 一般式 ( 1 ) の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも 1 つが、下記一般式 ( 2 ) で表される構造を有することを特徴とする〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

## 【 化 2 】

一般式 ( 2 )



〔 一般式 ( 2 ) において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$  および  $R^{25}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。〕

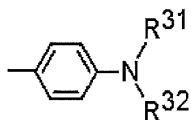
〔 9 〕 一般式 ( 1 ) の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なく

50

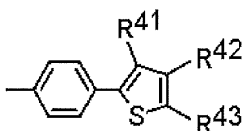
とも1つが、下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】

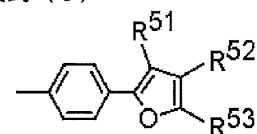
一般式(3)



一般式(4)



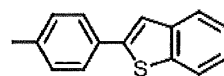
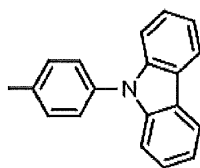
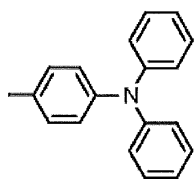
一般式(5)



[上式において、R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>31</sup>が表すアリール基とR<sup>32</sup>が表すアリール基は連結していてもよい。R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>41</sup>およびR<sup>42</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよく、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよい。R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>およびR<sup>53</sup>は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>51</sup>およびR<sup>52</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよく、R<sup>52</sup>およびR<sup>53</sup>は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

[10] 一般式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化4】



[11] 一般式(1)のR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>の少なくとも1つが、シアノ基、または下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする[1]～[10]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

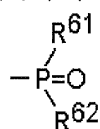
20

30

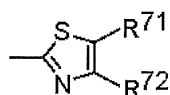
40

## 【化 5】

一般式 (6)

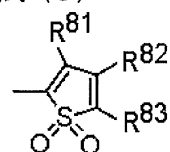


一般式 (7)

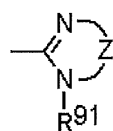


10

一般式 (8)



一般式 (9)



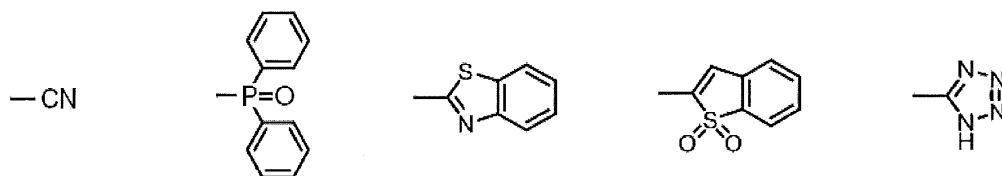
20

[ 上式において、 $\text{R}^{61}$  および  $\text{R}^{62}$  は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $\text{R}^{71}$  および  $\text{R}^{72}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^{71}$  および  $\text{R}^{72}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $\text{R}^{81}$ 、 $\text{R}^{82}$  および  $\text{R}^{83}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^{81}$  および  $\text{R}^{82}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $\text{R}^{82}$  および  $\text{R}^{83}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $\text{R}^{91}$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{Z}$  はヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

30

[ 12 ] 一般式 (1) の  $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$  および  $\text{R}^{16}$  の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする [ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 6】



40

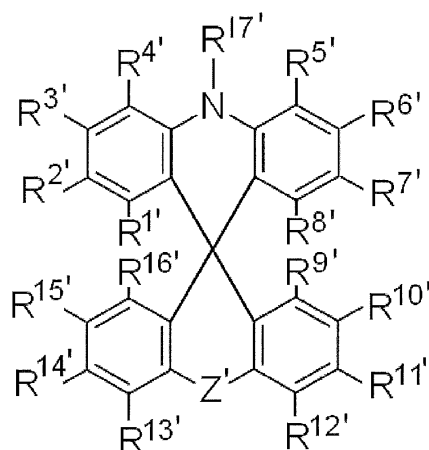
## 【0008】

[ 13 ] 前記一般式 (1) で表される化合物を発光層のドーパントとして用いたことを特徴とする [ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[ 14 ] 下記一般式 (1') で表される化合物。

## 【化 7】

一般式 (1')



[一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{17'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはシアノ基を表す。 $Z'$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。 $Z'$ が単結合、 $>C=O$ または $>C=S$ であるとき、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ の少なくとも1つはシアノ基である。]

[15] 一般式(1')の $Z'$ が単結合であることを特徴とする[14]に記載の化合物。

[16] 一般式(1')の $Z'$ がカルボニル基であることを特徴とする[14]に記載の化合物。

[17] 一般式(1')の $Z'$ が $>C=C(CN)_2$ であることを特徴とする[14]に記載の化合物。

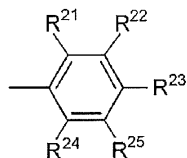
[18] 一般式(1')の $R^{17'}$ がアリール基であることを特徴とする[14]～[17]のいずれか一項に記載の化合物。

[19] 一般式(1')の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも1つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする[14]～[17]のいずれか一項に記載の化合物。

[20] 一般式(1')の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも1つが、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする[14]～[17]のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化 8】

一般式 (2)



[一般式(2)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。]

## 【0009】

[21] 一般式(1')の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも1つが、下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする[14]～[17]のいずれか一項に記載の化合物。

10

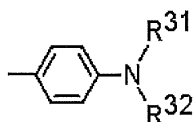
20

30

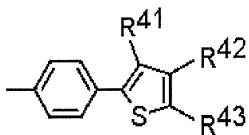
40

## 【化 9】

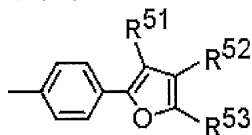
一般式 (3)



一般式 (4)



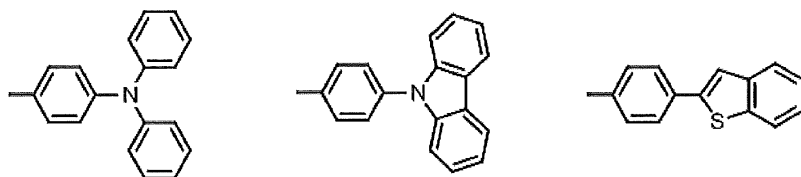
一般式 (5)



[ 上式において、 $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{31}$  が表すアリール基と  $R^{32}$  が表すアリール基は連結していてもよい。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{41}$  および  $R^{42}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  および  $R^{53}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{51}$  および  $R^{52}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{52}$  および  $R^{53}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

[ 22 ] 一般式 (1') の  $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$  および  $R^{8'}$  の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする [ 14 ] ~ [ 17 ] のいずれか一項に記載の化合物。

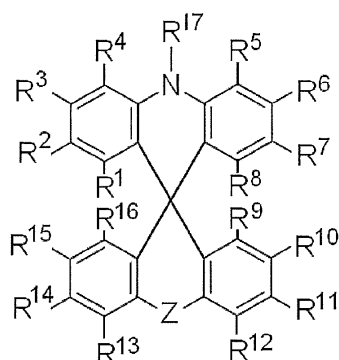
## 【化 10】



[ 23 ] 下記一般式 (1) で表される化合物からなる遅延蛍光材料。

## 【化 11】

一般式 (1)



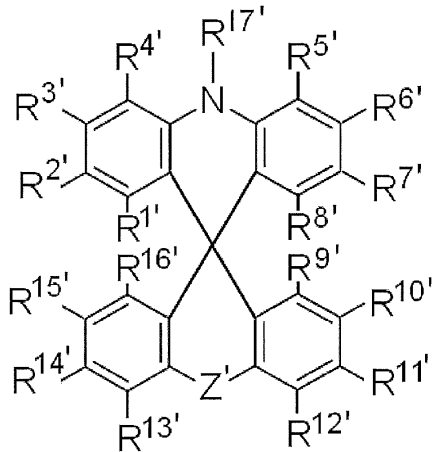
[ 一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^1$

<sup>7</sup> は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である $Z$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。ただし、 $Z$ が単結合であるとき、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  の少なくとも1つは $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基である。]

[24] 下記一般式(1')で表される化合物からなる遅延蛍光材料。

【化12】

一般式(1')



[一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$  および  $R^{17'}$  は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$  および  $R^{16'}$  は、各々独立に水素原子またはシアノ基を表す。 $Z'$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。 $Z'$ が単結合、 $>C=O$ または $>C=S$ であるとき、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$  および  $R^{16'}$  の少なくとも1つはシアノ基である。]

【発明の効果】

【0010】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率がなくて、安価に提供することが可能である。また、本発明の化合物は、そのような有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成を示す概略断面図である。

【図2】実施例1におけるPL発光スペクトルである。

【図3】実施例1におけるPL過渡減衰を示すグラフである。

【図4】実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルである。

【図5】実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度-電圧特性-輝度特性を示すグラフである。

【図6】実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率-電流密度特性を示すグラフである。

【図7】実施例141におけるPL発光スペクトルである。

【図8】実施例141におけるPL過渡減衰を示すグラフである。

【図9】実施例141の有機エレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンス

(EL) スペクトルである。

【図10】実施例141の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 電圧特性 - 輝度特性を示すグラフである。

【図11】実施例141の有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率 - 電流密度特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

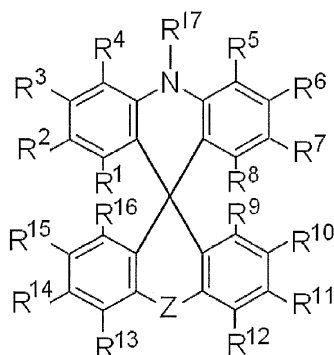
【0013】

[一般式(1)で表される化合物]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(1)で表される化合物を発光層に含むことを特徴とする。そこで、一般式(1)で表される化合物について、まず説明する。

【化13】

一般式(1)



【0014】

一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^{17}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。これらの2つ以上が電子供与基を表すとき、2つ以上の電子供与基は同一であっても異なってもよい。好ましいのは、同一である場合である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ のうち、電子供与基を表すものは $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^{17}$ のいずれかであることが好ましく、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^{17}$ のいずれかであることがより好ましい。さらに好ましくは、 $R^{17}$ であるか、あるいは、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ および $R^7$ のいずれか1つまたは2つであり、2つである場合は $R^2$ および $R^3$ のいずれか1つと、 $R^6$ および $R^7$ のいずれか1つであることが好ましい。

【0015】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^{17}$ が表す電子供与基は、スピロ環に結合したときに電子をこれらの環に対して供与する性質を有する基である。電子供与基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの2つ以上が複合した基であってもよい。電子供与基の例として、アルキル基(直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1~6であり、より好ましくは炭素数1~3であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる)、アルコキシ基(直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1~6であり、より好ましくは炭素数1~3であり、具体例としてメトキシ基を挙げることができる)、アミノ基または置換アミノ基(好ましくは芳香族基で置換されたアミノ基であり、具体例としてジフェニルアミノ基、アニ

リル基、トリルアミノ基を挙げることができる)、アリール基(単環でも融合環でもよいし、さらにアリール基で置換されていてもよく、具体例としてフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基を挙げることができる)、複素環構造を含む電子供与基(好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子吸引基であり、具体例として、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジュロリジル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基を挙げることができる)等を挙げることができる。電子供与基は、例えば $\sigma p$ 値が $-0.06$ 以下であるものが好ましく、 $-0.14$ 以下であるものがより好ましく、 $-0.28$ 以下であるものがさらに好ましい。

#### 【0016】

これらの中で、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、水素原子、または電子供与基で置換されたアリール基であることが好ましい。ここでいうアリール基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の炭素数は、 $6 \sim 22$ であることが好ましく、 $6 \sim 18$ であることがより好ましく、 $6 \sim 14$ であることがさらに好ましく、 $6 \sim 10$ であること(すなわちフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基)がさらにより好ましく、フェニル基が最も好ましい。また、アリール基に置換する電子供与基は、上記の $\sigma p$ 値を有するものであることが好ましい。

10

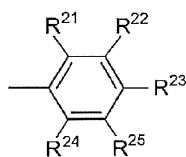
#### 【0017】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、水素原子または下記一般式(2)で表される基であることがより好ましい。

20

#### 【化14】

一般式(2)



#### 【0018】

一般式(2)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基を表す。ただし、これらの少なくとも1つは電子供与基を表す。ここでいう電子供与基は、上記の $\sigma p$ 値を有するものであることが好ましい。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ の中では、 $R^{22}$ および $R^{24}$ が電子供与基であるか、 $R^{23}$ が電子供与基であることが好ましく、 $R^{23}$ が電子供与基であることがより好ましい。

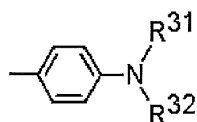
30

#### 【0019】

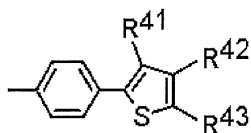
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、水素原子または下記一般式(3)~(5)のいずれかで表される構造を有するものであることがさらに好ましい。

## 【化 15】

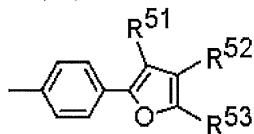
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



## 【0020】

上式において、 $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{31}$  が表すアリール基と  $R^{32}$  が表すアリール基は連結していてもよい。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{41}$  および  $R^{42}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  および  $R^{53}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{51}$  および  $R^{52}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{52}$  および  $R^{53}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。

$R^{41}$  および  $R^{42}$ 、 $R^{42}$  および  $R^{43}$ 、 $R^{51}$  および  $R^{52}$ 、ならびに  $R^{52}$  および  $R^{53}$  が一緒になって形成する環構造は、芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環のいずれであってもよいが、芳香環またはヘテロ芳香環であることが好ましく、芳香環であることがより好ましい。環構造の具体例として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環などを挙げることができる。

## 【0021】

本明細書でいうアリール基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の炭素数は、6～22であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であること（すなわちフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基）がさらにより好ましい。

本明細書でいうアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～3であること（すなわちメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基）がさらにより好ましい。環状のアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げることができる。

アリール基やアルキル基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を挙げることができる。置換基として採用しうるアルキル基とアリール基の説明と好まし範囲は、上記と同じである。また、置換基として採用しうるアルコキシ基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルコキシ基である。アルコキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～

10

20

30

40

50

3 であること（すなわちメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基）がさらにより好ましい。環状のアルコキシ基としては、例えばシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基を挙げることができる。また、置換基として採用しうるアリールオキシ基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリールオキシ基の炭素数は、6～22であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であること（すなわちフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基）がさらにより好ましい。

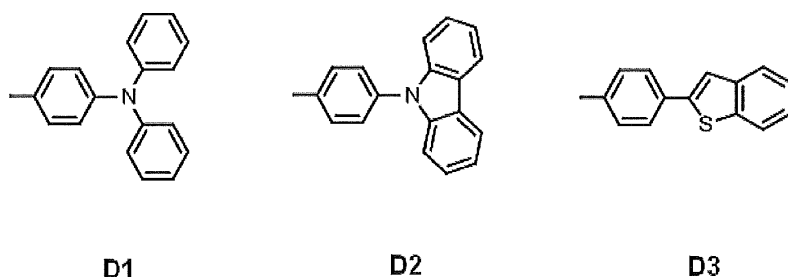
一般式(3)～(5)中のアルキル基とアリール基の置換基としては、電子供与性を示す基も挙げることができる。

10

#### 【0022】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  が表す電子供与基の好ましい具体例を以下に列挙する。ただし、一般式(1)において採用することができる電子供与基は、これらの具体例によって限定的に解釈されることはない。

#### 【化16】



20

#### 【0023】

一般式(1)の $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、各々独立に水素原子または $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基を表す。ただし、Zが単結合であるとき、これらの少なくとも1つは $\alpha$ 位に非共有電子対を持たない電子吸引基を表す。これらの2つ以上が電子吸引基を表すとき、2つ以上の電子吸引基は同一であっても異なってもよい。好ましいのは、同一である場合である。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  のうち、電子吸引基を表すものは $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  のいずれかであることが好ましく、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  のいずれかであることがより好ましい。さらに好ましくは、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  のいずれか1つまたは2つであり、2つである場合は $R^{10}$  および  $R^{11}$  のいずれか1つと、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  のいずれか1つであることが好ましい。

30

#### 【0024】

一般式(1)の $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  が表す電子吸引基は、スピロ環に結合したときに電子をスピロ環から吸引する性質を有する基である。ただし、 $\alpha$ 位に非共有電子対を持つ電子吸引基（例えばハロゲン原子）は除かれる。電子吸引基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの2つ以上が複合した基であってもよい。電子吸引基の例として、ニトロ基、パーフルオロアルキル基（好ましくは炭素数1～6であり、より好ましくは炭素数1～3であり、具体例としてトリフルオロメチル基を挙げることができる）、スルホニル基、複素環構造を含む電子吸引基（好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子吸引基であり、具体例として、オキサジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基等を挙げることができる）、フォスフィンオキシド構造を含む基、シアノ基等を挙げることができる。電子吸引基の群として、例えば上記の電子吸引基の具体例からシアノ基を除いた群を挙げることができる。電子吸引基は、例えば $\sigma p$ 値が0.02以上であるものが好ましく、0.34以上であるものがより好ましく、0.62以上であるものがさらに好ましい。

40

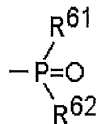
50

## 【 0 0 2 5 】

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  のうちの少なくとも1つは、シアノ基、または下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することが好ましい。

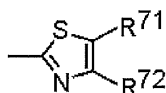
## 【化17】

一般式(6)

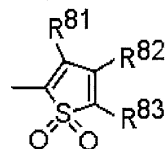


10

一般式(7)

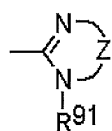


一般式(8)



20

一般式(9)



## 【 0 0 2 6 】

上式において、 $R^{61}$  および  $R^{62}$  は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $R^{71}$  および  $R^{72}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{71}$  および  $R^{72}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$  および  $R^{83}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{81}$  および  $R^{82}$  は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{82}$  および  $R^{83}$  は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{91}$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Z$  はヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。 $Z$  の連結鎖は炭素原子のみからなるものであってもよいし、ヘテロ原子のみからなるものであってもよいし、炭素原子とヘテロ原子が混在しているものであってもよい。ヘテロ原子としては、窒素原子が好ましい。また、連結鎖は2～4原子長であることが好ましく、2または3原子長であることがより好ましい。

30

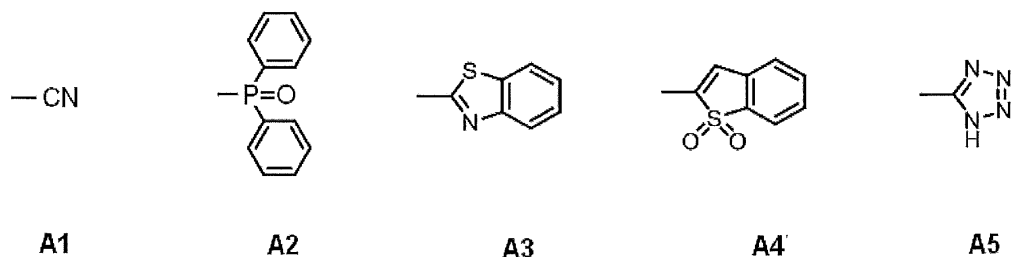
ここでいうアリール基とアルキル基の説明と好ましい範囲については、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  および  $R^{53}$  が採りうるアリール基とアルキル基の説明と好ましい範囲を参照することができる。ただし、一般式(6)～(9)におけるアリール基やアルキル基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基の他に、電子吸引性を示す基も挙げることができる。

40

## 【 0 0 2 7 】

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  が表す電子吸引基の好ましい具体例を以下に列挙する。ただし、一般式(1)において採用することができる電子吸引基は、これらの具体例によって限定的に解釈されることはない。

## 【化 18】



## 【0028】

10

一般式(1)における $R^{1-7}$ は、水素原子または電子供与基を表し、 $R^{1-7}$ の電子供与基については、上記の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ における電子供与基の説明と好ましい範囲を参照することができる。ただし、 $R^{1-7}$ の電子供与基は、無置換のアリール基であることも好ましく、その中では無置換のフェニル基であることがより好ましい。 $R^{1-7}$ の電子供与基は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ における電子供与基と同一であっても異なってもよい。

## 【0029】

一般式(1)における $Z$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。例えば $Y$ が $O$ である場合は、一般式(1)における $Z$ はカルボニル基となる。発光効率の観点からは、例えば、 $R^{1-7}$ がアリール基であって、 $Z$ がカルボニル基または $>C=C(CN)_2$ である化合物群などが、より好ましい。

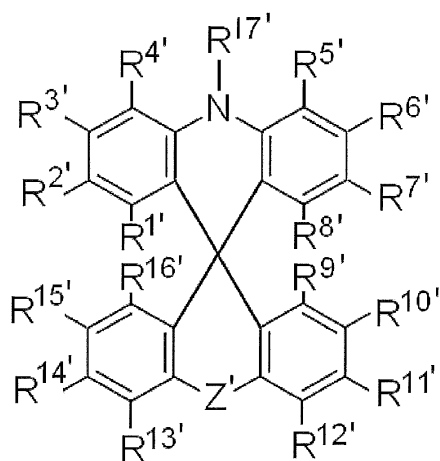
20

## 【0030】

上記の一般式(1)で表される化合物のうち、以下の一般式(1')で表される化合物は新規化合物である。

## 【化 19】

一般式(1')



30

## 【0031】

40

一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{17'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはシアノ基を表す。 $Z'$ は、単結合または $>C=Y$ を表し、 $Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(CN)_2$ または $C(COOH)_2$ を表す。 $Z'$ が単結合、 $>C=O$ または $>C=S$ であるとき、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ の少なくとも1つはシアノ基である。

一般式(1')における電子供与基、電子吸引基の説明と好ましい範囲については、上記一般式(1)における対応する記載を参照することができる。

50

## 【 0 0 3 2 】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば該化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限值については、例えば350以上とすることができる。

## 【 0 0 3 3 】

以下において、一般式(1)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式(1)で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。なお、表中において、D1～D3は上記の電子供与基で置換されたアリール基を表し、A1～A5は上記の電子吸引基を表し、Hは水素原子を表し、Phはフェニル基を表す。

## 【 0 0 3 4 】

## 【表1】

| 化合物<br>番号 | R <sup>2</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>15</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他のR |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|-------|
| 1         | H              | H              | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 2         | H              | D1             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 3         | H              | D2             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 4         | H              | D3             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 5         | H              | H              | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 6         | H              | D1             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 7         | H              | D2             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 8         | H              | D3             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 9         | H              | H              | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 10        | H              | D1             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 11        | H              | D2             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 12        | H              | D3             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 13        | H              | H              | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 14        | H              | D1             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 15        | H              | D2             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 16        | H              | D3             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 17        | H              | H              | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 18        | H              | D1             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 19        | H              | D2             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 20        | H              | D3             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 21        | D1             | D1             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 22        | D2             | D2             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 23        | D3             | D3             | A1              | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 24        | D1             | D1             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 25        | D2             | D2             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 26        | D3             | D3             | A2              | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 27        | D1             | D1             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 28        | D2             | D2             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 29        | D3             | D3             | A3              | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 30        | D1             | D1             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 31        | D2             | D2             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 32        | D3             | D3             | A4              | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 33        | D1             | D1             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 34        | D2             | D2             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 35        | D3             | D3             | A5              | A5              | Ph              | 単結合 | H     |

## 【 0 0 3 5 】

【表 2】

| 化合物<br>番号 | R <sup>3</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>11</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他のR |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|-------|
| 36        | H              | H              | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 37        | H              | D1             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 38        | H              | D2             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 39        | H              | D3             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 40        | H              | H              | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 41        | H              | D1             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 42        | H              | D2             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 43        | H              | D3             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 44        | H              | H              | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 45        | H              | D1             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 46        | H              | D2             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 47        | H              | D3             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 48        | H              | H              | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 49        | H              | D1             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 50        | H              | D2             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 51        | H              | D3             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 52        | H              | H              | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 53        | H              | D1             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 54        | H              | D2             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 55        | H              | D3             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 56        | D1             | D1             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 57        | D2             | D2             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 58        | D3             | D3             | H               | A1              | Ph              | 単結合 | H     |
| 59        | D1             | D1             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 60        | D2             | D2             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 61        | D3             | D3             | H               | A2              | Ph              | 単結合 | H     |
| 62        | D1             | D1             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 63        | D2             | D2             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 64        | D3             | D3             | H               | A3              | Ph              | 単結合 | H     |
| 65        | D1             | D1             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 66        | D2             | D2             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 67        | D3             | D3             | H               | A4              | Ph              | 単結合 | H     |
| 68        | D1             | D1             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 69        | D2             | D2             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |
| 70        | D3             | D3             | H               | A5              | Ph              | 単結合 | H     |

【0036】

【表 3】

| 化合物<br>番号 | R <sup>2</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>15</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他の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     |

【0037】

10

20

30

【表 4】

| 化合物<br>番号 | R <sup>3</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>11</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他の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     |

10

20

30

【0038】

【表 5】

| 化合物<br>番号 | R <sup>2</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>15</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他の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     |

【0039】

【表 6】

| 化合物<br>番号 | R <sup>3</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>11</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>17</sup> | Z   | その他の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     |

【0040】

【表 7】

| 化合物<br>番号 | R <sup>2</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>15</sup> | R <sup>17</sup> | Z                    | その他の<br>R |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------|
| 213       | H              | H              | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 214       | H              | D1             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 215       | H              | D2             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 216       | H              | D3             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 217       | H              | H              | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 218       | H              | D1             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 219       | H              | D2             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 220       | H              | D3             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 221       | H              | H              | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 222       | H              | D1             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 223       | H              | D2             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 224       | H              | D3             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 225       | H              | H              | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 226       | H              | D1             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 227       | H              | D2             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 228       | H              | D3             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 229       | H              | H              | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 230       | H              | D1             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 231       | H              | D2             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 232       | H              | D3             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 233       | D1             | D1             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 234       | D2             | D2             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 235       | D3             | D3             | A1              | A1              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 236       | D1             | D1             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 237       | D2             | D2             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 238       | D3             | D3             | A2              | A2              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 239       | D1             | D1             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 240       | D2             | D2             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 241       | D3             | D3             | A3              | A3              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 242       | D1             | D1             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 243       | D2             | D2             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 244       | D3             | D3             | A4              | A4              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 245       | D1             | D1             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 246       | D2             | D2             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |
| 247       | D3             | D3             | A5              | A5              | Ph              | C=C(CN) <sub>2</sub> | H         |

【0041】

【表 8】

| 化合物<br>番号 | R <sup>3</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>11</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>17</sup> | Z                     | その他の<br>R |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------|
| 248       | H              | H              | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 249       | H              | D1             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 250       | H              | D2             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 251       | H              | D3             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 252       | H              | H              | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 253       | H              | D1             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 254       | H              | D2             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 255       | H              | D3             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 256       | H              | H              | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 257       | H              | D1             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 258       | H              | D2             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 259       | H              | D3             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 260       | H              | H              | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 261       | H              | D1             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 262       | H              | D2             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 263       | H              | D3             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 264       | H              | H              | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 265       | H              | D1             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 266       | H              | D2             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 267       | H              | D3             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 268       | D1             | D1             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 269       | D2             | D2             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 270       | D3             | D3             | H               | A1              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 271       | D1             | D1             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 272       | D2             | D2             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 273       | D3             | D3             | H               | A2              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 274       | D1             | D1             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 275       | D2             | D2             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 276       | D3             | D3             | H               | A3              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 277       | D1             | D1             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 278       | D2             | D2             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 279       | D3             | D3             | H               | A4              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 280       | D1             | D1             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 281       | D2             | D2             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 282       | D3             | D3             | H               | A5              | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |
| 283       | H              | H              | H               | H               | Ph              | C=C (CN) <sub>2</sub> | H         |

【0042】

10

20

30

【表 9】

| 化合物<br>番号 | R <sup>2</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>15</sup> | R <sup>17</sup> | Z                       | その他<br>のR |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------|
| 284       | H              | H              | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 285       | H              | D1             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 286       | H              | D2             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 287       | H              | D3             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 288       | H              | H              | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 289       | H              | D1             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 290       | H              | D2             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 291       | H              | D3             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 292       | H              | H              | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 293       | H              | D1             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 294       | H              | D2             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 295       | H              | D3             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 296       | H              | H              | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 297       | H              | D1             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 298       | H              | D2             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 299       | H              | D3             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 300       | H              | H              | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 301       | H              | D1             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 302       | H              | D2             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 303       | H              | D3             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 304       | D1             | D1             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 305       | D2             | D2             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 306       | D3             | D3             | A1              | A1              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 307       | D1             | D1             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 308       | D2             | D2             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 309       | D3             | D3             | A2              | A2              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 310       | D1             | D1             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 311       | D2             | D2             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 312       | D3             | D3             | A3              | A3              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 313       | D1             | D1             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 314       | D2             | D2             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 315       | D3             | D3             | A4              | A4              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 316       | D1             | D1             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 317       | D2             | D2             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 318       | D3             | D3             | A5              | A5              | Ph              | C=C (COOH) <sub>2</sub> | H         |

【0043】

【表 10】

| 化合物<br>番号 | R <sup>3</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>11</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>17</sup> | Z                      | その他<br>のR |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------|
| 319       | H              | H              | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 320       | H              | D1             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 321       | H              | D2             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 322       | H              | D3             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 323       | H              | H              | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 324       | H              | D1             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 325       | H              | D2             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 326       | H              | D3             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 327       | H              | H              | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 328       | H              | D1             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 329       | H              | D2             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 330       | H              | D3             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 331       | H              | H              | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 332       | H              | D1             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 333       | H              | D2             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 334       | H              | D3             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 335       | H              | H              | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 336       | H              | D1             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 337       | H              | D2             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 338       | H              | D3             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 339       | D1             | D1             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 340       | D2             | D2             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 341       | D3             | D3             | H               | A1              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 342       | D1             | D1             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 343       | D2             | D2             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 344       | D3             | D3             | H               | A2              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 345       | D1             | D1             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 346       | D2             | D2             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 347       | D3             | D3             | H               | A3              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 348       | D1             | D1             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 349       | D2             | D2             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 350       | D3             | D3             | H               | A4              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 351       | D1             | D1             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 352       | D2             | D2             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 353       | D3             | D3             | H               | A5              | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |
| 354       | H              | H              | H               | H               | Ph              | C=C(COOH) <sub>2</sub> | H         |

## 【0044】

〔一般式(1)で表される化合物の合成法〕

一般式(1)で表される化合物の合成法は特に制限されない。一般式(1)で表される化合物の合成は、既知の合成法や条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。

例えば、好ましい合成法として、下記のスキームで表される合成法を挙げることができる。ここでは、アクリジン骨格に電子供与基Dが1つ置換し、アクリジン骨格の窒素原子にR<sup>17</sup>が置換し、フルオレン骨格に電子吸引基Aが1つ置換した一般式(15)の化合物の合成法を典型例として挙げている。

## 【0045】

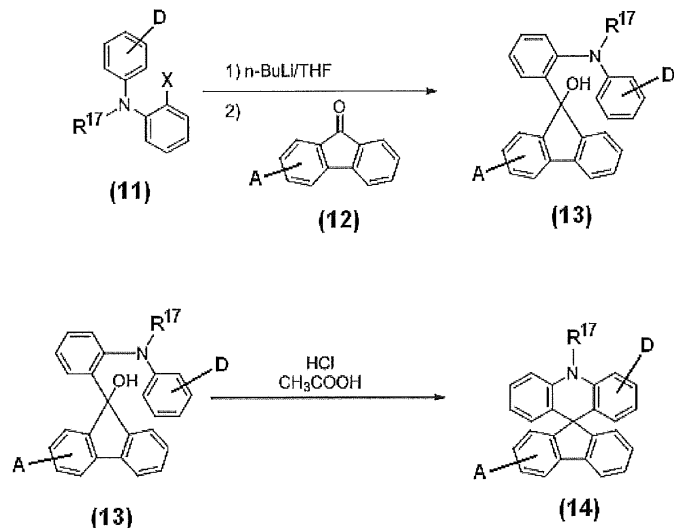
10

20

30

40

## 【化 20】



10

## 【0046】

上記のスキームでは、まず一般式(11)で表されるハロゲン置換ジフェニルアミンに対して、*n*-ブチルリチウムを反応させ、さらに一般式(12)で表されるフルオレンを反応させる。これによって得られる一般式(13)で表されるフルオレン誘導体に、酢酸と濃塩酸を添加して加熱することにより閉環反応を行い、一般式(14)で表される目的生成物を得ることができる。一般式(11)におけるXはハロゲン原子を表す。具体的にはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。一般式(11)、(13)および(14)におけるDは電子供与基を表し、一般式(12)、(13)および(14)におけるAは電子吸引基を表す。第1ステップのカップリング反応と、第2ステップの閉環反応には、同種のカップリング反応や閉環反応に通常用いられている反応条件を採用することができる。

20

## 【0047】

一般式(14)以外の一般式(1)で表される化合物の合成法は、上記のスキームの方法に準じて合成することができる。例えば、一般式(1)で表される化合物のうち、アントロン骨格を有するものについては、上記スキームの一般式(12)で表される化合物の代わりに、電子吸引基Aで置換されたアントラキノン(アントラセン-9,10-キノン)を用いることにより、同様に合成することができる。また、スピロ環に導入しようとしている電子供与基Dの種類や電子吸引基Aの種類によっては、その置換基に特有の反応を利用することも可能である。例えば、電子吸引基としてシアノ基を導入しようとする場合は、シアノ基を導入しようとしている位置にハロゲン原子が置換したスピロ化合物を合成しておいて、次いでC≡Nとハロゲン原子を反応させることによってハロゲン原子をシアノ基へ変換することができる。

30

これらの反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式(1)で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

40

## 【0048】

[有機エレクトロルミネッセンス素子]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を有する構造を備えている。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層に一般式(1)で表される化合物を含むものである。

一般式(1)で表される化合物を、熱活性化遅延蛍光材料として有機エレクトロルミネ

50

ッセン素子の発光層に用いれば、高い発光効率を従来よりも安価に達成しうる。従来は、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するために、励起子生成効率が高いリン光材料を用いた研究が活発に行われてきた。しかしながら、リン光材料を用いる場合は、IrやPtといった希少金属を利用する必要があるため、コストが高くなるという問題があった。遅延蛍光材料を用いれば、このような高価な材料を必要としないため、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を安価に提供することが可能になる。

#### 【0049】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極と有機層と陰極を積層した構造を有するものである。単層型有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、陽極と陰極の間に発光層だけを備えているが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には複数の有機層を備えていることが好ましい。発光層以外の有機層は、その機能に応じて、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロック層、発光層、ホールブロック層、電子輸送層、電子注入層などと呼ばれ、既知の材料を適宜組み合わせ用いることができる。陽極と陰極を含めた具体的な構成例として、陽極\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\発光層\電子注入層\陰極、陽極\発光層\電子注入層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\ホール阻止層\電子注入層\陰極を挙げることができる。これらの陽極\有機層\陰極の構造は、基板の上に形成することができる。なお、本発明で採用することができる構成はこれらに限定されるものではない。また、一般式(1)で表される化合物は発光層に用いることが特に好ましいが、一般式(1)で表される化合物を電荷輸送材料等として発光層以外の有機層に用いることを排除するものではない。

#### 【0050】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各有機層や電極を製造する際には、既知の製造方法を適宜選択して採用することができる。また、各有機層や電極には、既知の有機エレクトロルミネッセンス素子に採用されている種々の材料を選択して用いることができる。さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には、公知の技術や公知の技術から容易に想到しうる様々な改変を必要に応じて加えることができる。以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する代表的な材料について説明するが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる材料は以下の記載によって制限的に解釈されることはない。

#### 【0051】

##### (基板)

基板は、陽極\有機層\陰極の構造を支える支持体として機能するとともに、陽極\有機層\陰極の構造を製造する際の基板として機能するものである。基板は、透明材料で構成されていても、半透明ないし不透明な材料で構成されていてもよい。陽極側から発光を取り出す場合は、透明な基板を用いることが好ましい。基板を構成する材料として、ガラス、石英、金属、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリスルホンを挙げることができる。可撓性を有する基板を用いれば、フレキシブルな有機エレクトロルミネッセンス素子とすることができる。

#### 【0052】

##### (陽極)

陽極は、有機層へ向けてホールを注入する機能を有する。そのような陽極としては、仕事関数が高い材料を用いることが好ましく、例えば4 eV以上の材料を用いることが好ましい。具体的には、金属(例えば、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金)、金属酸化物(例えば、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウムと酸化スズの混合物[ITO]、酸化亜鉛と酸化インジウムの混合物[IZO])、ハロゲン化

金属（例えば、ヨウ化銅）、カーボンブラックを挙げることができる。また、ポリアニリン、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール等の導電性ポリマーを用いることも可能である。陽極側から発光を取り出す場合は、ITOやIZOなどの発光に対する透過率が高い材料を用いることが好ましい。透過率は、１０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがさらに好ましい。また、陽極の厚みは、通常は３nm以上であり、１０nm以上であることが好ましい。上限値は、例えば１μm以下とすることができるが、陽極に透明性が要求されない場合はさらに厚くてもよく、例えば、上記の基板としての機能を陽極が兼ね備えるようにすることもできる。陽極は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。導電性ポリマーを陽極に用いる場合は、電解重合法を用いて基板上に陽極を形成することも可能である。陽極の形成後は、ホール注入機能を向上させること等を目的として表面処理を行うことができる。表面処理の具体例として、プラズマ処理（例えば、アルゴンプラズマ処理、酸素プラズマ処理）、UV処理、オゾン処理などが挙げられる。

10

#### 【００５３】

（ホール注入層およびホール輸送層）

ホール注入層は、ホールを陽極から発光層側へ輸送する機能を有する。ホール注入層は、一般に陽極の上に形成されることから、陽極表面との密着性に優れた層であることが好ましい。このため、薄膜形成能が高い材料で構成されることが好ましい。ホール輸送層は、ホールを発光層側へ輸送する機能を有している。ホール輸送層には、ホール輸送性に優れた材料から構成される。

20

ホール注入層およびホール輸送層には、ホール移動度が高くてイオン化エネルギーが小さいホール輸送材料を用いる。イオン化エネルギーは、例えば４．５～６．０eVのものを好ましく選択することができる。ホール輸送材料としては、有機エレクトロルミネッセンス素子のホール注入層またはホール輸送層に用いることができるとされている種々の材料を適宜選択して用いることができる。ホール輸送材料は、繰り返し単位を有するポリマー材料であってもよいし、低分子化合物であってもよい。

#### 【００５４】

ホール輸送材料として、例えば、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、シラン系重合体、アニリン系共重合体、チオフェン系重合体、ポルフィリン化合物を挙げることができる。

30

#### 【００５５】

好ましいホール輸送材料として芳香族第三級アミン化合物を挙げることができ、具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、N，N'－ジフェニル－N，N'－（３－メチルフェニル）－１，１'－ピフェニル－４，４'－ジアミン、N，N，N'，N'－（４－メチルフェニル）－１，１'－フェニル－４，４'－ジアミン、N，N，N'，N'－（４－メチルフェニル）－１，１'－ピフェニル－４，４'－ジアミン、N，N'－ジフェニル－N，N'－ジナフチル－１，１'－ピフェニル－４，４'－ジアミン、N，N'－（メチルフェニル）－N，N'－（４－n－ブチルフェニル）－フェナントレン－９，１０－ジアミン、N，N－ビス（４－ジ－４－トリルアミノフェニル）－４－フェニル－シクロヘキサン、N，N'－ビス（４'－ジフェニルアミノ－４－ピフェニル）－N，N'－ジフェニルベンジジン、N，N'－ビス（４'－ジフェニルアミノ－４－フェニル）－N，N'－ジフェニルベンジジン、N，N'－ビス（４'－ジフェニルアミノ－４－フェニル）－N，N'－ジ（１－ナフチル）ベンジジン、N，N'－ビス（４'－フェニル（１－ナフチル）アミノ－４－フェニル）－N，N'－ジ（１－ナフチル）ベンジジン等を挙げることができる。また、好ましいホール輸送材料

40

50

としてフタロシアニン系化合物を挙げることができる。具体的には、 $H_2Pc$ 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 $Cl_2SiPc$ 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc-O-GaPc$ を挙げることができる〔 $Pc$ はフタロシアニンを表す〕。さらに、ポリ(エチレンジオキシ)チオフェン(PEDOT)、酸化モリブデン等の金属酸化物、公知のアニリン誘導体も好ましく用いることができる。

#### 【0056】

本発明で用いるホール輸送材料は、1層に1種のみを選択して用いてもよいし、1層に2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ホール注入層やホール輸送層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。ホール注入層やホール輸送層の厚みは、通常は3nm以上であり、10nm以上であることが好ましい。上限値は、例えば5μm以下とすることができる。

10

#### 【0057】

(発光層)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、ホスト材料とドーパント材料を含むものであってもよいし、単一材料のみからなるものであってもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、一般式(1)で表される化合物を含む。

発光層がホスト材料とドーパント材料を含むとき、濃度消光を防ぐために、ドーパント材料はホスト材料に対して10重量%以下で用いることが好ましく、6重量%以下で用いることがより好ましい。ドーパント材料およびホスト材料は、いずれも1種の材料を単独で用いてもよいし、2種以上の材料を組み合わせ用いてもよい。ドーピングは、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着することにより行うことができるが、このときホスト材料とドーパント材料はあらかじめ混合しておいてから同時に蒸着してもよい。

20

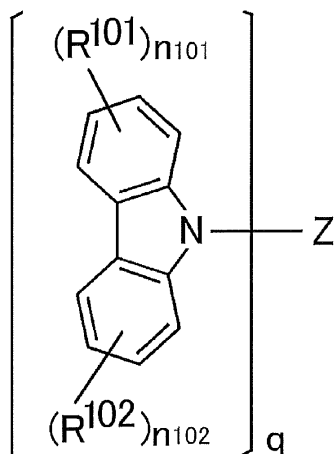
#### 【0058】

発光層に用いられるホスト材料として、カルバゾール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ジフェニルアントラセン誘導体等が挙げられる。これら以外にも、発光層のホスト材料として提案されているものを適宜選択して用いることができる。好ましいホスト材料として、例えば下記一般式(10)で表される化合物を挙げることができる。

30

#### 【化21】

一般式(10)



40

#### 【0059】

一般式(10)において、Zはq個の連結基を表し、qは2~4のいずれかの整数を表す。 $R^{101}$ および $R^{102}$ は各々独立に置換基を表し、 $n_{101}$ および $n_{102}$ は各々独立に0~4のいずれかの整数を表す。 $n_{101}$ が2~4のいずれかの整数であるとき、 $n_{101}$ 個の $R^{101}$ はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、 $n_{102}$ が

50

2 ~ 4 のいずれかの整数であるとき、 $n_{102}$  個の  $R^{102}$  はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてよい。さらに、 $q$  個の各構造単位における  $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $n_{101}$  および  $n_{102}$  は、互いに同一であっても異なっていてよい。

#### 【0060】

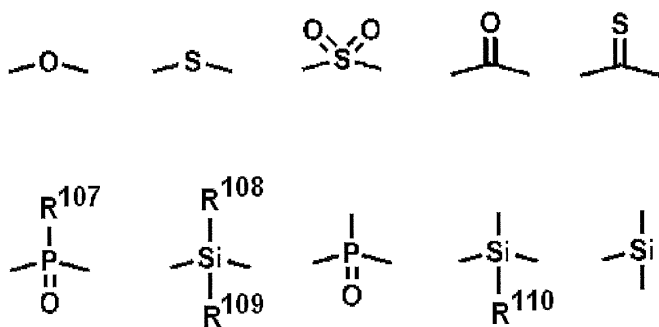
一般式(10)における  $R^{101}$  および  $R^{102}$  が表す置換基として、例えば置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基を挙げることができる。好ましいのは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、より好ましいのは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基である。

$n_{101}$  および  $n_{102}$  は、各々独立に 0 ~ 3 のいずれかの整数であることが好ましく、0 ~ 2 のいずれかの整数であることがより好ましい。また、 $n_{101}$  および  $n_{102}$  がいずれも 0 であるものも好ましい。

#### 【0061】

一般式(10)における  $Z$  は、芳香環または複素環を含む連結基であることが好ましい。芳香環は、単環であっても、2 以上の芳香環が融合した融合環であってもよい。芳香環の炭素数は、6 ~ 22 であることが好ましく、6 ~ 18 であることがより好ましく、6 ~ 14 であることがさらに好ましく、6 ~ 10 であることがさらにより好ましい。芳香環の具体例として、ベンゼン環、ナフタレン環を挙げることができる。複素環は、単環であつても、1 以上の複素環と芳香環または複素環が融合した融合環であってもよい。複素環の炭素数は 5 ~ 22 であることが好ましく、5 ~ 18 であることがより好ましく、5 ~ 14 であることがさらに好ましく、5 ~ 10 であることがさらにより好ましい。複素環を構成する複素原子は窒素原子であることが好ましい。複素環の具体例として、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環を挙げることができる。一般式(10)における  $Z$  は、芳香環または複素環を含むとともに、非芳香族連結基を含んでいてもよい。そのような非芳香族連結基として、以下の構造を有するものを挙げることができる。

#### 【化22】



#### 【0062】

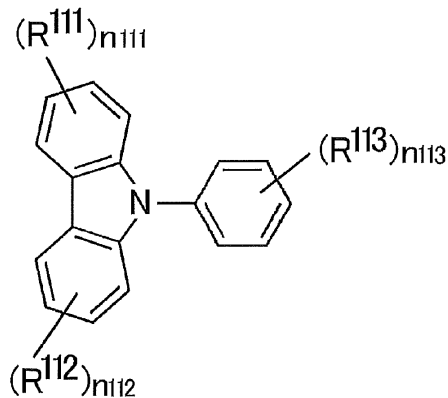
上記の非芳香族連結基における  $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$  および  $R^{110}$  は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基であることが好ましい。

#### 【0063】

好ましいホスト材料として、例えば下記一般式(11)で表される化合物も挙げることができる。

## 【化 2 3】

一般式 (11)



10

## 【0064】

一般式 (11) において、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$  および  $R^{113}$  は各々独立に置換基を表し、 $n_{111}$  および  $n_{112}$  は各々独立に 1 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 $n_{113}$  は 1 ~ 5 のいずれかの整数を表す。少なくとも 1 つの  $R^{111}$ 、少なくとも 1 つの  $R^{112}$ 、および少なくとも 1 つの  $R^{113}$  は、アリール基である。 $n_{111}$  が 2 ~ 4 のいずれかの整数であるとき、 $n_{111}$  個の  $R^{111}$  はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよく、 $n_{112}$  が 2 ~ 4 のいずれかの整数であるとき、 $n_{112}$  個の  $R^{112}$  はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよく、 $n_{113}$  が 2 ~ 5 のいずれかの整数であるとき、 $n_{113}$  個の  $R^{113}$  はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。

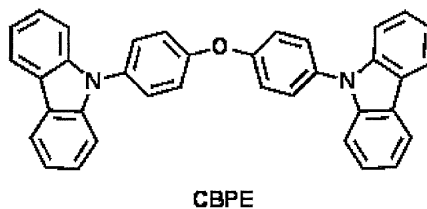
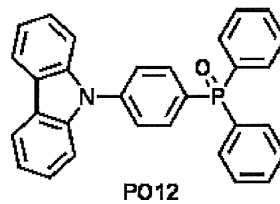
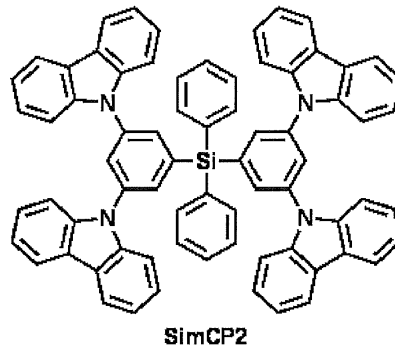
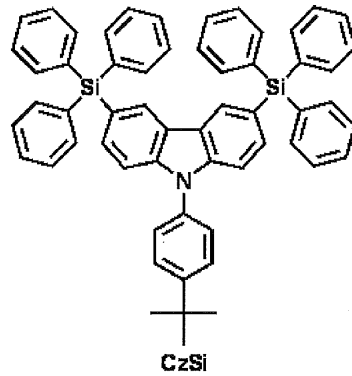
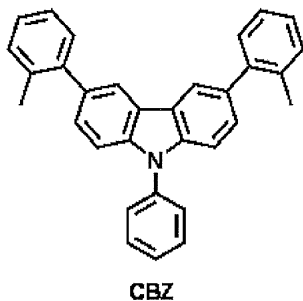
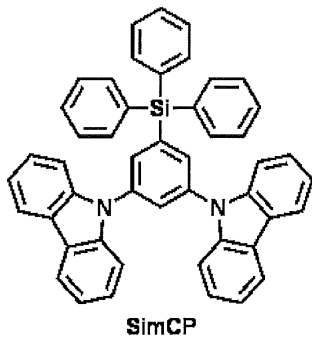
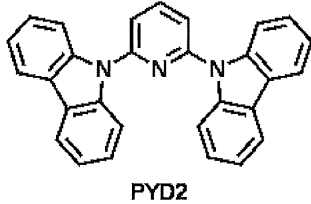
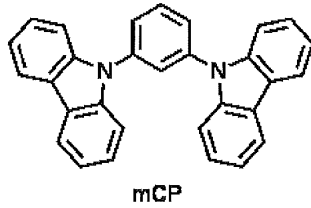
20

一般式 (11) における  $n_{111}$ 、 $n_{112}$  および  $n_{113}$  は 1 ~ 3 であることが好ましく、1 または 2 であることがより好ましい。

## 【0065】

以下において、一般式 (10) または一般式 (11) で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式 (10) または一般式 (11) で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

## 【化 2 4】



## 【 0 0 6 6 】

(ホールブロック層)

ホールブロック層は、発光層を経由したホールが陰極側へ移動するのを防げる機能を有する。発光層と陰極側の有機層との間に形成されることが好ましい。ホールブロック層を形成する有機材料としては、アルミニウム錯体化合物、ガリウム錯体化合物、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体を挙げることができる。具体的には、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)ガリウム、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等を挙げることができる。ホールブロック層には、1種の有機材料を選択して単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ホールブロック層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。ホールブロック層の厚みは、通常は3 nm以上であり、10 nm以上であることが好ましい。上限値は、例えば5 μm以下とすることができる。

## 【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

## (電子注入層および電子輸送層)

電子注入層は、電子を陰極から発光層側へ輸送する機能を有する。電子注入層は、一般に陰極に接するように形成されることから、陰極表面との密着性に優れた層であることが好ましい。電子輸送層は、電子を発光層側へ輸送する機能を有している。電子輸送層には、電子輸送性に優れた材料から構成される。

電子注入層および電子輸送層には、電子移動度が高くイオン化エネルギーが大きい電子輸送材料を用いる。電子輸送材料としては、有機エレクトロルミネッセンス素子の電子注入層または電子輸送層に用いることができるとされている種々の材料を適宜選択して用いることができる。電子輸送材料は、繰り返し単位を有するポリマー材料であってもよいし、低分子化合物であってもよい。

10

## 【0068】

電子輸送材料として、例えば、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、キノキサリン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体等を挙げることができる。好ましい電子輸送材料の具体例として、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられる。

20

30

## 【0069】

本発明で用いる電子輸送材料は、1層に1種のみを選択して用いてもよいし、1層に2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、電子注入層や電子輸送層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。電子注入層や電子輸送層の厚みは、通常は3nm以上であり、10nm以上であることが好ましい。上限値は、例えば5μm以下とすることができる。

40

## 【0070】

## (陰極)

陰極は、有機層へ向けて電子を注入する機能を有する。そのような陰極としては、仕事関数が低い材料を用いることが好ましく、例えば4eV以下の材料を用いることが好ましい。具体的には、金属(例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀)、合金(例えば、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金)を挙げることができる。陰極側から発光を取り出す場合は、透過率が高い材料を用いることが好ましい。透過率は、10%以上であることが好まし

50

く、50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。また、陰極の厚みは、通常は3nm以上であり、10nm以上であることが好ましい。上限値は、例えば1μm以下とすることができるが、陰極に透明性が要求されない場合はさらに厚くてもよい。陰極は、例えば蒸着法、スパッタリング法により形成することができる。陰極の上には、陰極を保護するために保護層を形成することが好ましい。そのような保護層は、仕事関数が高くて安定な金属からなる層であることが好ましく、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属層を形成することができる。

#### 【0071】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静土、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」(オーム社)を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明に応用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0072】

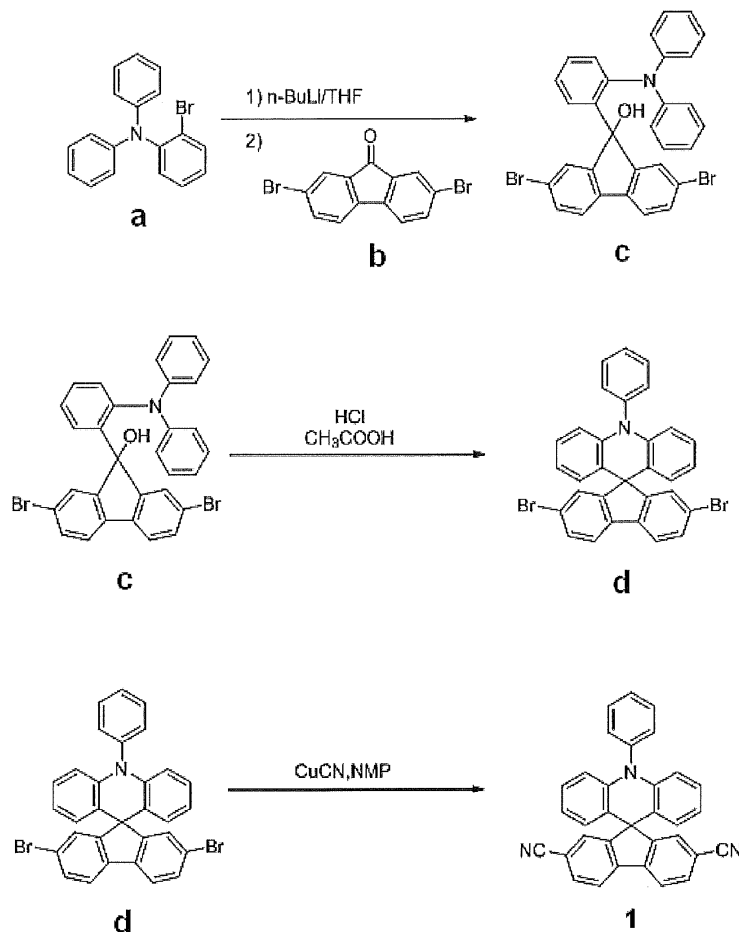
以下に合成例、試験例および製造例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

#### 【0073】

#### (合成例1)

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物1を合成した。

#### 【化25】



#### 【0074】

2 - ブロモトリフェニルアミン 6.0 g (18.5 mmol、100 mL、化合物 a) を三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換し、テトラヒドロフラン (THF) 50 mL を加えて攪拌した。攪拌後、この溶液を -78 に冷却して 20 分攪拌した。攪拌後、n - ブチルリチウムヘキサン溶液 11.2 mL (18.5 mmol) をシリンジにより加え、-78 で 2 時間攪拌した。次に、この溶液を、2, 7 - ジブromo - 9 - フルオレン 5.0 g (14.8 mmol、化合物 b) とテトラヒドロフラン 200 mL の混合物へ滴下ロートを用いて加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した。攪拌後、この溶液へ水を加えて 30 分攪拌した。この混合物に酢酸エチルを加えて抽出した。有機層と水層を分離し有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、そのまま次の反応に用いた。

10

## 【0075】

2, 7 - ジブromo - 9 - (2 - (ジフェニルアミノ)フェニル) - 9H - フルオレン - 9 - オール (14.8 mmol、化合物 c) を 300 mL ナスフラスコに入れ、酢酸 100 mL、濃塩酸 3.0 mL を加え、130 で加熱攪拌した。反応終了後、この混合物を吸引ろ過して固体を得た。得られた固体をメタノールおよび水で洗浄し、得られた固体をテトラヒドロフラン 1 L に溶解し、シリカゲルを用いてろ過を行った。得られたろ液を濃縮して得た固体をアセトンおよび酢酸エチルの混合溶媒で洗浄したところ、粉末状白色固体を収量 4.26 g、収率 51% で得た。

## 【0076】

2', 7' - ジブromo - 10 - フェニル - 10H - スピロ [アクリジン - 9, 9' - フルオレン] 2.00 g (3.53 mmol、化合物 d)、シアン化銅 (I) 0.792 g (8.84 mmol) を 100 mL 三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、N - メチル - 2 - ピロリジノン 50 mL を加えた。この混合物を 170 で 20 時間攪拌した。次に、この混合物を水酸化ナトリウム水溶液に加えて攪拌し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加えてさらに 30 分間攪拌した。この混合物をトルエンに溶解した後、水層と有機層を分離し、有機層を水で洗浄した。この有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥した。得られた混合物を吸引ろ過してろ液を得た。さらに、得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。カラムクロマトグラフィーは、トルエン：ヘキサン = 1：2 を展開溶媒として用い、次いでトルエン、トルエン：酢酸エチル = 50：1 の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。得られたフラク

20

30

クションを濃縮して得た固体をクロロホルムに溶解し、GPC を用いて分離した。得られたフラクションを濃縮して得た固体をアセトンとメタノールの混合溶媒で再結晶し、針状黄色固体 (化合物 1) を収量 0.81 g、収率 50% で得た。化合物の同定は  $^1\text{H}$  - NMR,  $^{13}\text{C}$  - NMR, TOF - Mass および元素分析により行った。

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ ): 6.26 (dd,  $J=7.8\text{Hz}$ ,  $1.5\text{Hz}$ , 2H), 6.42 (dd,  $J=8.4\text{Hz}$ ,  $0.8\text{Hz}$ , 2H), 6.62 (td,  $J=7.4\text{Hz}$ ,  $1.1\text{Hz}$ , 2H), 7.01 (td,  $J=7.8\text{Hz}$ ,  $1.5\text{Hz}$ , 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)

$^{13}\text{C}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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

40

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

元素分析: Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}_3$ : C 86.63, H 4.19, N 9.18%; found: C 86.82, H 4.23, N 9.16%.

## 【0077】

(合成例 2 ~ 282 および 284 ~ 354)

合成例 1 と同様にして、化合物 2 ~ 282 および 284 ~ 354 を合成することができる。

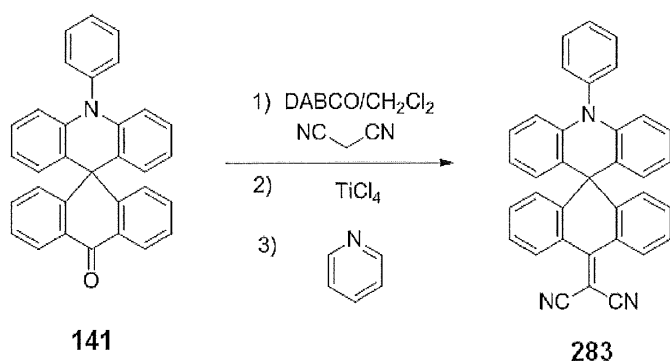
## 【0078】

(合成例 283)

50

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 283 を合成した。

【化 26】



10

【0079】

既知化合物である 10 - フェニル - [スピロアクリジン - 9 (10H), 9' (10'H) アントラセン] - 10' - オン 1.5 g (3.4 mmol、化合物 141)、1,4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (略称: DABCO) 3.9 g (34 mmol) を 100 mL 三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、ジクロロメタン 60 mL を加えて攪拌した。攪拌後、マロノニトリル 2.3 g (34 mmol) を加えた後、四塩化チタン 6.5 g (34 mmol) を少量ずつ加えた。この混合物へ、ピリジン 2.7 g (34 mmol) を少量ずつ加え、窒素気流下、室温で 20 時間攪拌した。攪拌後、この混合物に水を加えて攪拌した。攪拌後、この混合物にクロロホルムを加えて抽出した。抽出後、有機層と水層を分離し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。カラムクロマトグラフィーの展開溶媒はジクロロメタン:ヘキサン = 1:1 の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。

20

得られたフラクションを濃縮して得た固体にエタノールを加えて超音波を照射した。照射後、この固体を回収したところ、淡橙色粉末状固体 (化合物 283) を収量 0.15 g、収率 9.0% で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ): 8.25 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.72 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.59 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.49-7.41 (m, 8H), 6.94 (t, J=7.8Hz, 2H), 6.65 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.39-6.34 (m, 4H).

30

MS(MALDI): m/z calcd: 483.17 [M+H]<sup>+</sup>; found: 483.08.

【0080】

(実施例 1)

本実施例において、合成例 1 で合成した化合物 1 を用いて試験を行うとともに、図 1 に示す構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

(1) 遅延蛍光の観測

10 重量%の化合物 1 と mCP を共蒸着することにより石英基板上に製膜し、PL 発光スペクトル、PL 量子収率、PL 過渡減衰を測定した。図 2 に励起波長 339 nm における PL 発光スペクトルを示す。共蒸着膜は緑色発光を示し、PL 量子収率は 35% と高い値を示した。次に化合物 1 の熱活性化遅延蛍光特性を検討するために、ストリークカメラを用いて共蒸着膜の PL 過渡減衰を測定した。測定結果を図 3 に示す。PL 過渡減衰曲線は 2 成分のフィッティングによく一致し、18 ns の短寿命成分と 5.2 ms の長寿命成分が観測された。すなわち、化合物 1 によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

40

【0081】

(2) 有機エレクトロルミネッセンス素子 1 の作製

ガラス 1 上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 2 をおよそ 30 ~ 100 nm の厚さで製膜し、さらにその上に mCP 3 を 60 nm の厚さで製膜した。次いで、6 重量%の化合

50

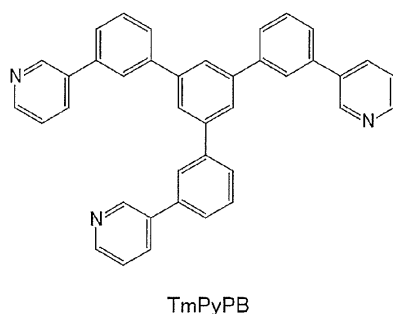
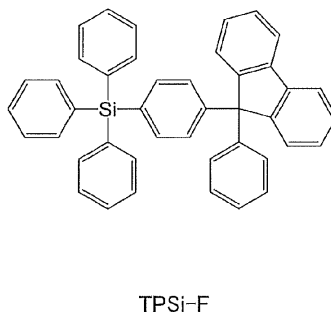
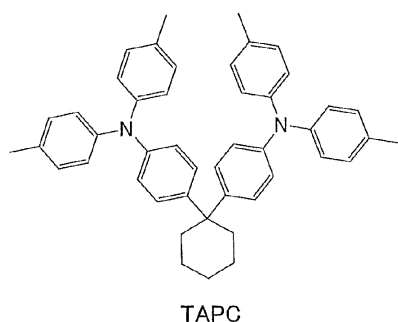
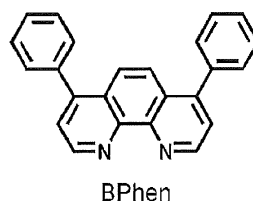
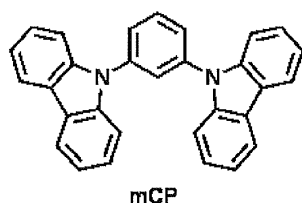
物 1 と m C P を共蒸着することによって発光層 4 を 2 0 n m の厚さで製膜した。さらにその上に B p h e n 5 を厚さ 4 0 n m で製膜した。次いで、マグネシウム - 銀 ( M g A g ) 6 を 1 0 0 n m 真空蒸着し、次いでアルミニウム ( A l ) 7 を 2 0 n m の厚さに蒸着して、図 1 に示す層構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子とした。作成した有機 E L 素子は緑色発光を示し、P L スペクトルとよく一致したことから、素子からの発光は化合物 1 に由来することが確認された。

# 【 0 0 8 2 】

## ( 2 ) 有機エレクトロルミネッセンス素子 2 の作製

ガラス上にインジウム・スズ酸化物 ( I T O ) をおよそ 3 0 ~ 1 0 0 n m の厚さで製膜し、さらにその上に T A P C を 4 0 n m の厚さで製膜し、m C P を 5 n m の厚さで製膜した。次いで、6 重量 % の化合物 1 と T P S i - F を共蒸着することによって発光層を 2 0 n m の厚さで製膜した。さらにその上に T m P y P B を厚さ 3 5 n m で製膜した。次いで、フッ化リチウム ( L i F ) を 1 n m 真空蒸着し、次いでアルミニウム ( A l ) を 6 0 n m の厚さに蒸着して、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。図 4 にエレクトロルミネッセンス ( E L ) スペクトルを示す。図 5 に電流密度 - 電圧特性 - 輝度特性を示し、図 6 に外部量子効率 - 電流密度特性を示す。外部量子効率は 1 0 % と高いことが確認された。

# 【 化 2 7 】



# 【 0 0 8 3 】

## ( 実施例 2 ~ 1 4 0 )

実施例 1 と同様にして、化合物 2 ~ 1 4 0 および 1 4 2 ~ 3 5 4 についても有用性を確認することができる。

# 【 0 0 8 4 】

## ( 実施例 1 4 1 )

本実施例において、化合物 1 4 1 を用いて実施例 1 と同様の試験を行うとともに、有機

エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

( 1 ) 遅延蛍光の観測

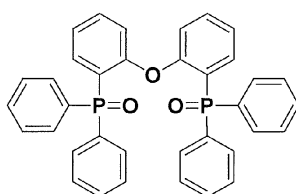
10重量%の化合物141とDPEPOまたはUGH2を共蒸着することにより石英基板上に製膜して、実施例1と同様にしてPL発光スペクトル、PL量子収率、PL過渡減衰を測定した。図7に励起波長339nmにおけるPL発光スペクトルを示し、図8にPL過渡減衰曲線を示す。化合物141によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。PL量子収率はDPEPOと共蒸着した場合が74%、UGH2と共蒸着した場合が80%と高いことが確認された。

【0085】

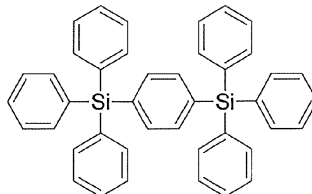
( 2 ) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製

ガラス上にインジウム・スズ酸化物(ITO)をおよそ100nmの厚さで製膜し、さらにその上にNPDを40nmの厚さで製膜し、さらにその上にmCPを10nmの厚さで製膜した。次いで、9重量%の化合物141とDPEPOを共蒸着することによって発光層を40nmの厚さで製膜した。さらにその上に、DPEPOを厚さ20nmで製膜した。次いで、マグネシウム・銀(MgAg=10:1)を100nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を10nmの厚さに蒸着して有機エレクトロルミネッセンス素子とした。図9にエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルを示す。PLスペクトルとよく一致したことから、素子からの発光は化合物141に由来することが確認された。図10に電流密度・電圧特性・輝度特性を示し、図11に外部量子効率・電流密度特性を示す。外部量子効率は10.7%と高いことが確認された。

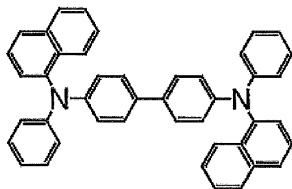
【化28】



DPEPO



UGH2



NPD

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、低コストで製造することが可能であり、高い発光効率を実現しうるものである。また、本発明の化合物は、そのような有機エレクトロルミネッセンス素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

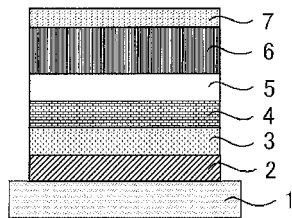
【符号の説明】

【0087】

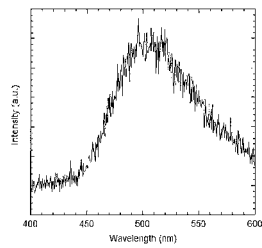
- 1 ガラス
- 2 ITO
- 3 mCP
- 4 発光層
- 5 Bphen
- 6 MgAg

7 A 1

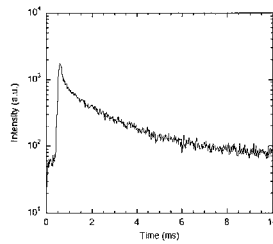
【図 1】



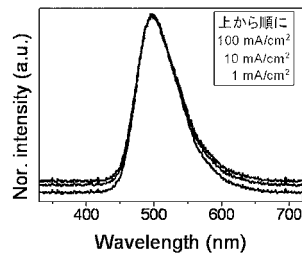
【図 2】



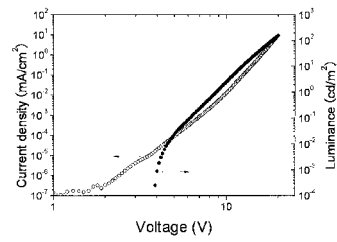
【図 3】



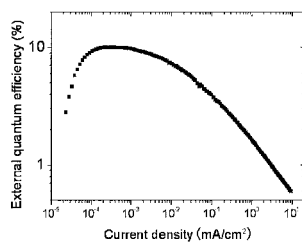
【図 4】



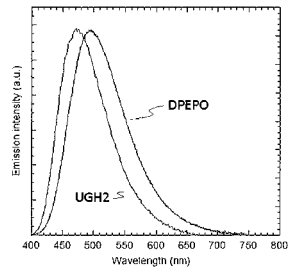
【図 5】



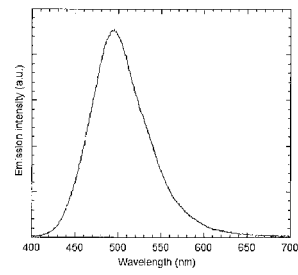
【図 6】



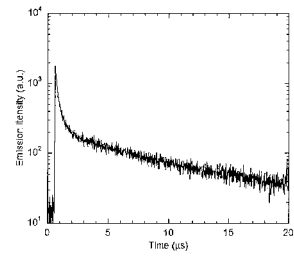
【図 7】



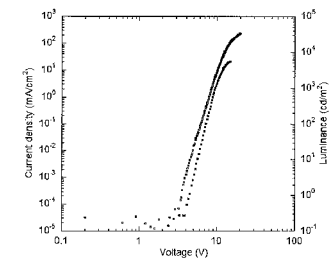
【図 9】



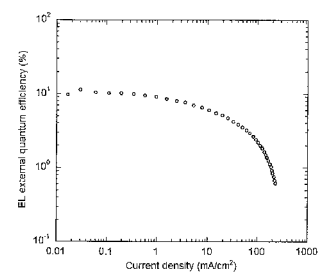
【図 8】



【図 10】



【図 11】



---

フロントページの続き

早期審査対象出願

(72)発明者 メーヘシュ ガーボル

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 那須 圭朗

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0019658(US,A1)

米国特許出願公開第2011/0198571(US,A1)

中国特許出願公開第101659638(CN,A)

中国特許出願公開第102229565(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C07D 219/02

C09K 11/06

CAplus/REGISTRY(STN)

|                |                                                                                  |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光装置及其使用的化合物                                                                 |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP5565742B2</a>                                                      | 公开(公告)日 | 2014-08-06 |
| 申请号            | JP2013524706                                                                     | 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)  | 国立大学法人九州大学                                                                       |         |            |
| [标]发明人         | 中川 哲也<br>安達 千波矢<br>野村 洸子<br>メーヘシュ ガーボル<br>那須 圭朗                                  |         |            |
| 发明人            | 中川 哲也<br>安達 千波矢<br>野村 洸子<br>メーヘシュ ガーボル<br>那須 圭朗                                  |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07D219/02                                                   |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C09K11/06.645 C07D219/02.CSP                                         |         |            |
| 审查员(译)         | 本田博之                                                                             |         |            |
| 优先权            | 2011157029 2011-07-15 JP<br>2012016313 2012-01-30 JP<br>2012092585 2012-04-16 JP |         |            |
| 其他公开文献         | JPWO2013011954A1                                                                 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                        |         |            |

#### 摘要(译)

其中由通式表示的化合物用于发光层的有机电致发光元件表现出高发光效率并且提供廉价。R 1至R 8和R 17中的至少一个表示给电子基团，而其他表示氢原子；R 9至R 16中的至少一个表示吸电子基团，其在其位置处不具有未共用的电子对，而其他的表示氢原子；Z表示单键或 $\text{C}=\text{Y}$ ；Y表示O，S，C (CN) 2或C (COOH) 2；条件是当Z是单键时，则R 9至R 16中的至少一个是吸电子基团，其在其位置处不具有未共用的电子对。

#### 一般式 (1)

