



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121595 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201480005878.2

(22)申请日 2014.01.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105121595 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
2013-010153 2013.01.23 JP
2013-010154 2013.01.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/051184 2014.01.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/115743 JA 2014.07.31

(73)专利权人 九州有机光材股份有限公司
地址 日本福冈

(72)发明人 平田修造 坂井由美 益居健介
志津功将 田中启之 安达千波矢

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287
代理人 张世俊

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 403/14(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 104271702 A,2015.01.07,
TW 201114743 A1,2011.05.01,
JP 4404473 B2,2010.01.27,
WO 2012077902 A2,2012.06.14,
审查员 金英

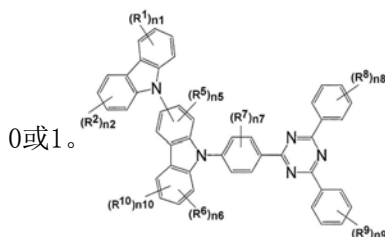
权利要求书6页 说明书54页 附图12页

(54)发明名称

发光材料及使用其的有机发光元件

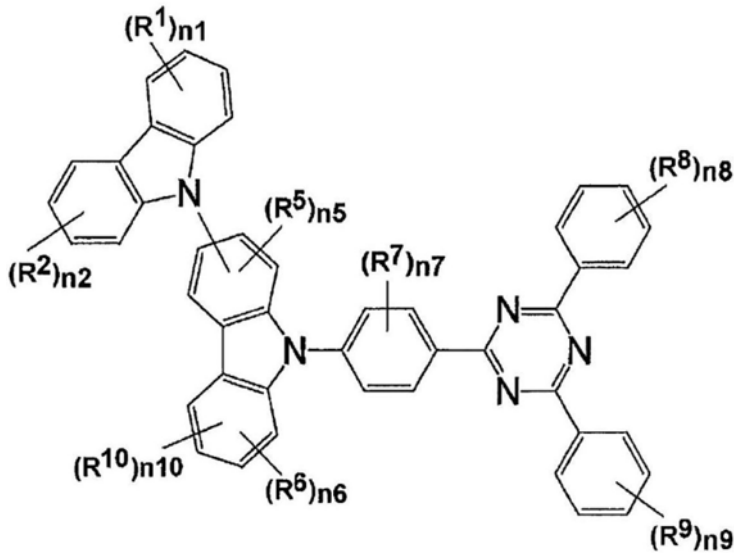
(57)摘要

本发明涉及一种发光材料及使用其的有机发光元件。在发光层具有下述通式所表示的化合物的有机发光元件在发光效率方面较高。通式(1)中,R¹及R²表示咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基;R⁵及R⁶表示烷基;R⁷、R⁸及R⁹表示芳基、烷基、咪唑基;R¹⁰表示咪唑基,该咪唑基也可经咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基取代;n₁、n₂、n₆及n₇表示0~4中的任一整数;n₅表示0~3中的任一整数;n₈及n₉表示0~5中的任一整数;n₁₀表示



(1)

1. 一种下述通式 (1) 所表示的化合物的用途, 其特征在于: 作为发光材料使用,
通式 (1)



通式 (1) 中, R¹ 及 R² 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R⁵ 及 R⁶ 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R⁷、R⁸ 及 R⁹ 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

R¹⁰ 表示咪唑基, 该咪唑基也可被经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基取代,

n₁、n₂、n₆ 及 n₇ 各自独立表示 0~4 中的任一整数,

n₅ 表示 0~3 中的任一整数,

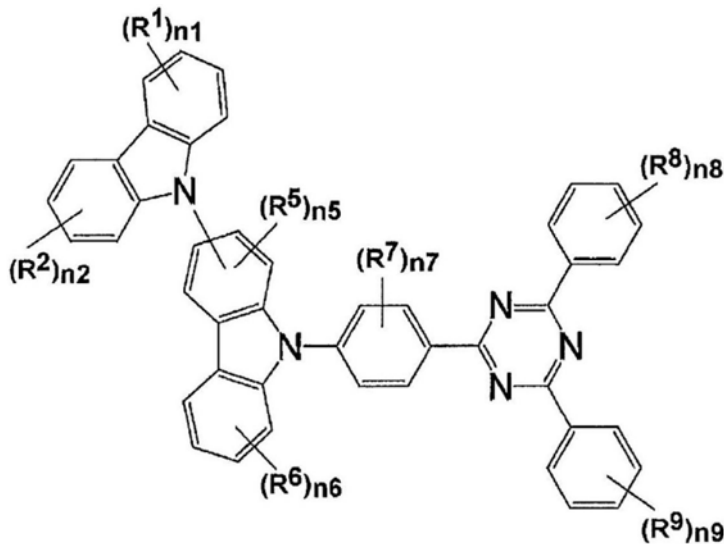
n₈ 及 n₉ 各自独立表示 0~5 中的任一整数,

n₁₀ 表示 0 或 1,

当 n₁、n₂ 及 n₅~n₉ 为 2 以上的整数时, 各 n₁、n₂ 及 n₅~n₉ 所对应的多个 R¹、R² 及 R⁵~R⁹ 分别可相互相同也可不同。

2. 根据权利要求 1 所述的用途, 其特征在于: 通式 (1) 所表示的化合物为下述通式 (2) 所表示的化合物,

通式 (2)



通式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

n_1 、 n_2 、 n_6 及 n_7 各自独立表示0~4中的任一整数,

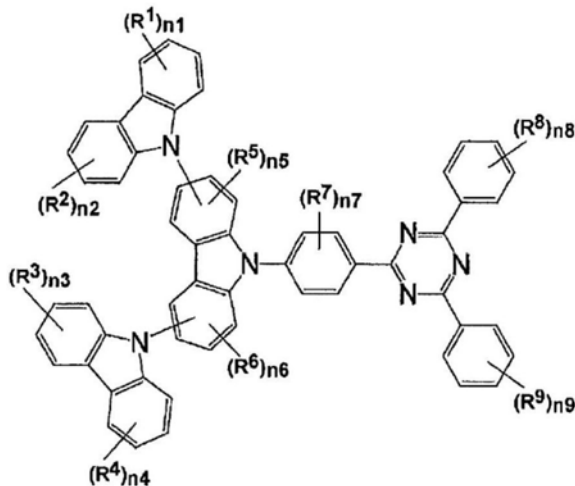
n_5 表示0~3中的任一整数,

n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数,

当 n_1 、 n_2 、 n_5 ~ n_9 为2以上的整数时,各 n_1 、 n_2 、 n_5 ~ n_9 所对应的多个 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^9 分别可相互相同也可不同。

3. 根据权利要求1所述的用途,其特征在于:通式(1)所表示的化合物为下述通式(3)所表示的化合物,

通式(3)



通式(3)中, R^1 ~ R^4 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经

取代或未经取代的咪唑基，

$n_1 \sim n_4$ 及 n_7 各自独立表示 0~4 中的任一整数，

n_5 及 n_6 表示 0~3 中的任一整数，

n_8 及 n_9 各自独立表示 0~5 中的任一整数，

当 $n_1 \sim n_9$ 为 2 以上的整数时，各 $n_1 \sim n_9$ 所对应的多个 $R^1 \sim R^9$ 分别可相互相同也可不同。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的用途，其特征在于：其放射出延迟荧光。

5. 根据权利要求 2 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的 n_6 为 0。

6. 根据权利要求 2 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的 n_1 为 1~4 中的任一整数。

7. 根据权利要求 6 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的咪唑基的 3 位键合有 R^1 。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的 n_2 为 1~4 中的任一整数。

9. 根据权利要求 8 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的咪唑基的 6 位键合有 R^2 。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其特征在于：通式 (1) 及 (2) 中的 R^1 及 R^2 各自独立为经取代或未经取代的 9-咪唑基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的吡啶基、碳数 1~6 的烷基、碳数 5~7 的环烷基。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其特征在于：通式 (1) 及 (2) 中的 R^1 及 R^2 各自独立为 9-咪唑基、苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基、吡啶基、吡咯基、叔丁基、或环己基。

12. 根据权利要求 2 所述的用途，其特征在于：通式 (2) 中的 n_1 与 n_2 均为 0。

13. 根据权利要求 3 所述的用途，其特征在于：通式 (3) 中的 $n_1 \sim n_4$ 中的至少一个为 1~4 中的任一整数。

14. 根据权利要求 3 所述的用途，其特征在于：通式 (3) 中的 $n_1 \sim n_4$ 各自独立为 1~4 中的任一整数。

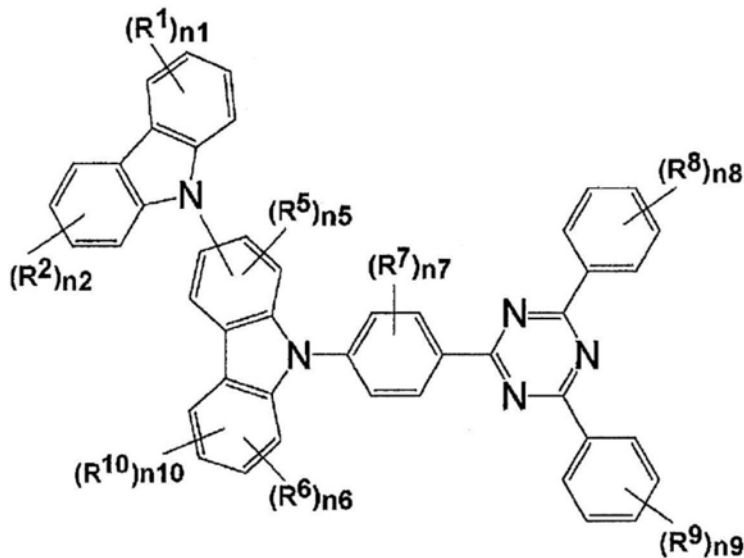
15. 根据权利要求 3 所述的用途，其特征在于：通式 (3) 中的 $R^1 \sim R^4$ 各自独立为经取代或未经取代的 9-咪唑基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的吡啶基、碳数 1~6 的烷基、碳数 5~7 的环烷基。

16. 根据权利要求 3 所述的用途，其特征在于：通式 (3) 中的 $R^1 \sim R^4$ 各自独立为 9-咪唑基、苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基、吡啶基、吡咯基、叔丁基、或环己基。

17. 根据权利要求 3 所述的用途，其特征在于：通式 (3) 中的 n_5 与 n_6 均为 0。

18. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的用途，其特征在于：通式 (1) ~ (3) 中的 n_7 、 n_8 及 n_9 均为 0。

19. 一种下述通式 (1) 所表示的化合物的用途，其特征在于：作为延迟荧光体使用，
通式 (1)



通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

R^{10} 表示咪唑基,该咪唑基也可被经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基取代,

n_1 、 n_2 、 n_6 及 n_7 各自独立表示0~4中的任一整数,

n_5 表示0~3中的任一整数,

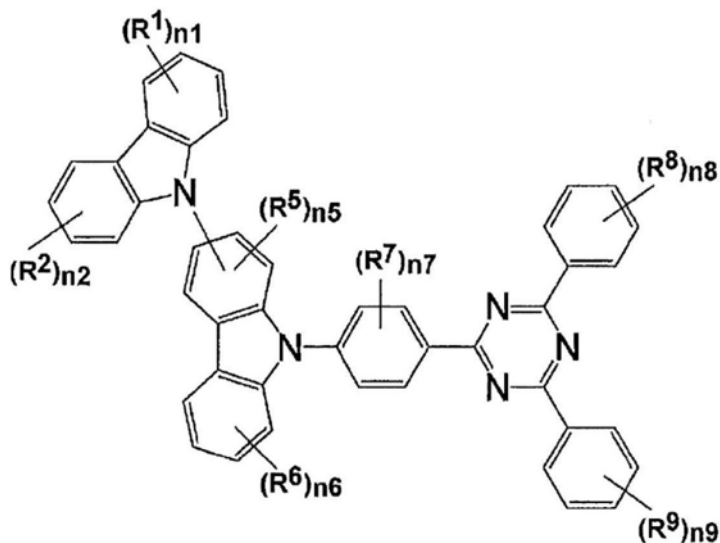
n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数,

n_{10} 表示0或1,

当 n_1 、 n_2 及 n_5 ~ n_9 为2以上的整数时,各 n_1 、 n_2 及 n_5 ~ n_9 所对应的多个 R^1 、 R^2 及 R^5 ~ R^9 分别可相互相同也可不同。

20. 一种化合物,其特征在于:以下述通式(2)表示,

通式(2)



通式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

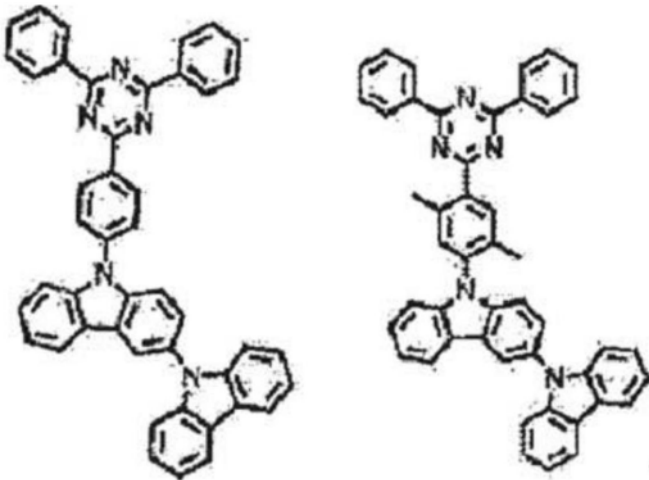
n_1 、 n_2 、 n_6 及 n_7 各自独立表示0~4中的任一整数,

n_5 表示0~3中的任一整数,

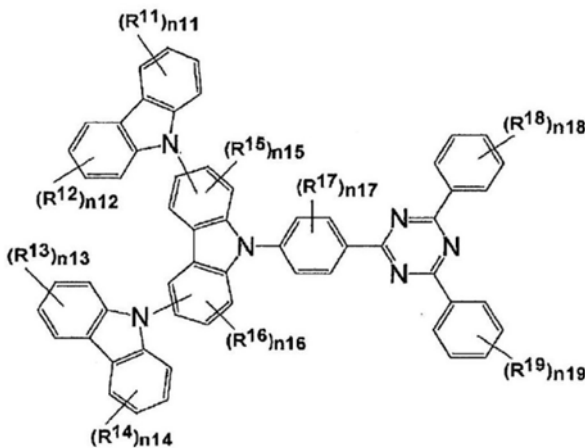
n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数,

当 n_1 、 n_2 、 n_5 ~ n_9 为2以上的整数时,各 n_1 、 n_2 、 n_5 ~ n_9 所对应的多个 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^9 分别可相互相同也可不同

其中,通式(2)不包含以下的结构:



21. 一种化合物,其特征在于:以下述通式(4)表示,
通式(4)



通式(4)中, R^{11} ~ R^{14} 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^{15} 及 R^{16} 各自独立表示烷基,

R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

n_{11} ~ n_{14} 及 n_{17} 各自独立表示0~4中的任一整数,

n_{15} 及 n_{16} 表示0~3中的任一整数,

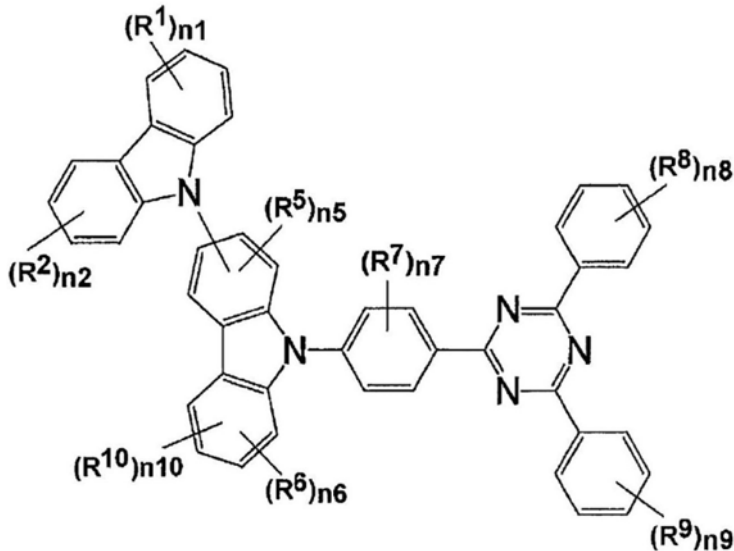
n_{18} 及 n_{19} 各自独立表示0~5中的任一整数,

其中, n_{11} ~ n_{14} 中的至少一个为1~4中的任一整数,

当 n_{11} ~ n_{19} 为2以上的整数时,各 n_{11} ~ n_{19} 所对应的多个 R^{11} ~ R^{19} 分别可相互相同也可不同。

22. 一种有机发光元件,其特征在于:在基板上具有包含主体材料与下述通式(1)所表示的化合物的发光层,

通式(1) (1)



通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

R^{10} 表示咪唑基,该咪唑基也可被经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基取代,

n_1 、 n_2 、 n_6 及 n_7 各自独立表示0~4中的任一整数,

n_5 表示0~3中的任一整数,

n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数,

n_{10} 表示0或1,

当 n_1 、 n_2 及 n_5 ~ n_9 为2以上的整数时,各 n_1 、 n_2 及 n_5 ~ n_9 所对应的多个 R^1 、 R^2 及 R^5 ~ R^9 分别可相互相同也可不同。

23. 根据权利要求22所述的有机发光元件,其特征在于:其放射出延迟荧光。

24. 根据权利要求22或23所述的有机发光元件,其特征在于:其是有机电致发光元件。

发光材料及使用其的有机发光元件

技术领域

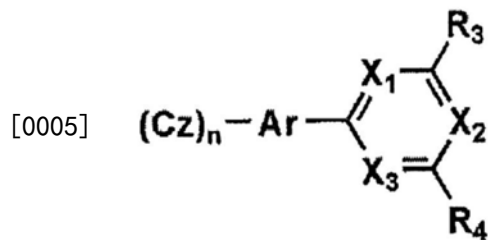
[0001] 本发明涉及一种发光效率高的发光材料、与使用其的有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件。

背景技术

[0002] 近年来,业界正盛行提高有机电致发光元件等有机发光元件的发光效率的研究。尤其是设法通过新开发出构成有机电致发光元件的电子传输材料、电洞传输材料、发光材料等并进行组合而提高发光效率。其中,对于应用包含咪唑结构或2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物的有机电致发光元件的研究也常见,迄今为止已提出了若干提案。

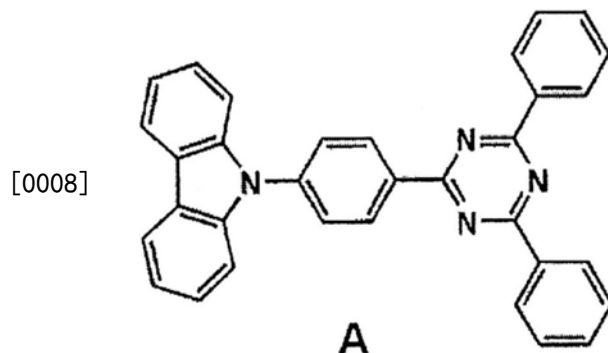
[0003] 例如专利文献1中记载了,使用具有下述通式所表示的结构的化合物作为有机电致发光元件的电子传输层的电子传输材料的情况。下述通式中,规定n为1或2,Ar为芳撑或杂芳撑,R₃及R₄为氢原子或芳基,X₁~X₃为=CR-或=N-,R为氢原子或取代基,Cz为咪唑基。

[0004] [化1]



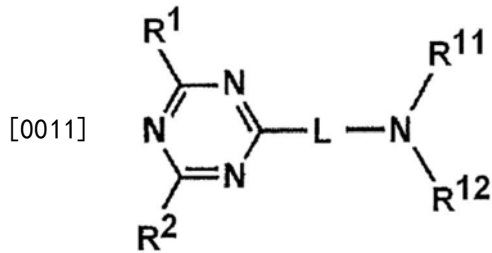
[0006] 关于上述通式所表示的化合物,专利文献1中例示了具有以下结构的化合物A,也记载了将该化合物用于电子传输层的有机电致发光元件的实施例。然而,对于向化合物A的咪唑基导入了取代基的化合物并未进行研究。另外,关于化合物A的作为发光材料的有用性,专利文献1中也未进行研究。

[0007] [化2]



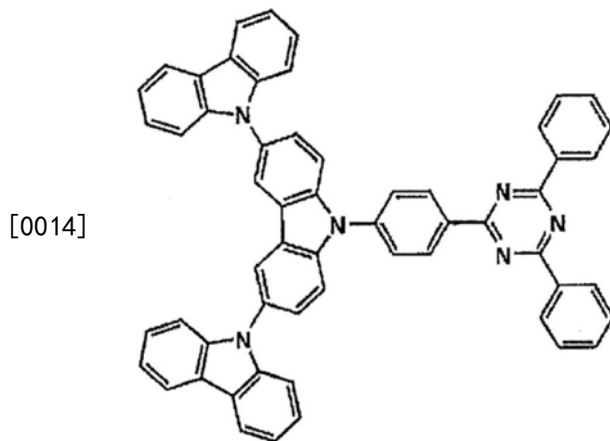
[0009] 专利文献2中记载了如下情况,即具有下述通式所表示的结构的化合物发出蓝色荧光,并且该化合物可用作发光元件材料。下述通式中,规定R¹¹及R¹²为氢原子、脂肪族烃基、芳基或杂环基,R¹及R²为氢原子或不包括氨基的取代基,L为连结基。专利文献2中记载了,使用上述化合物A作为发光材料的有机发光元件发出蓝色荧光的情况。然而,在专利文献2中,对于向化合物A的咪唑基导入了取代基的化合物也未进行研究。

[0010] [化3]



[0012] 专利文献3中记载了,具有由3个咪唑结构连结而成的部分结构的化合物,并且具体记载了使用具有此种部分结构的化合物作为有机发光元件的发光层的主体材料的例子。另外,作为具有由3个咪唑结构连结而成的部分结构的化合物的例子,例示了多个例示结构中具有下述结构的化合物。然而,并无使用该化合物的实施例,也未提及该化合物的作为发光材料的有用性。

[0013] [化4]



[0015] [现有技术文献]

[0016] [专利文献]

[0017] [专利文献1]日本专利特开2009-21336号公报

[0018] [专利文献2]日本专利特开2002-193952号公报

[0019] [专利文献3]W02012/077902号公报

发明内容

[0020] [发明要解决的问题]

[0021] 如上所述,针对包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物,迄今为止进行了若干研究,且虽说较少,但也提出了关于应用于有机发光元件的提案。然而,如上述专利文献1~3所述,提及包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物的文献是对包括上述化合物以外的大量化合物在内的广范围的通式所表示的化合物群整体的有用性进行论述,而非特别着眼于包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构两者的化合物群并对其详细研究。因此,在现有研究中,关于包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物群的化学结构与该化合物的作为发光材料的有用性的关系,尚未充分明确,而处于难以基于化学结构而预测作为发光材料的有用性的状况。尤其是上述专利文献1及2中,甚至未对化合物的作为发光材料的有用性进行研究,因此难以基于该等文献而

获得关于作为发光材料的有用性的启示。另外,在上述专利文献3中,具体记载了化合物A的作为发光材料的有用性,但化合物A并非放射出延迟荧光者,而在发光效率方面并不充分令人满意。

[0022] 本发明者等人考虑到上述课题,针对包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物,以详细评价其作为有机发光元件的发光材料的有用性为目的而进行研究。另外,也以导出作为发光材料特别有用的化合物的通式,而将发光效率高的有机发光元件的构成进行一般化为目的而进行努力研究。

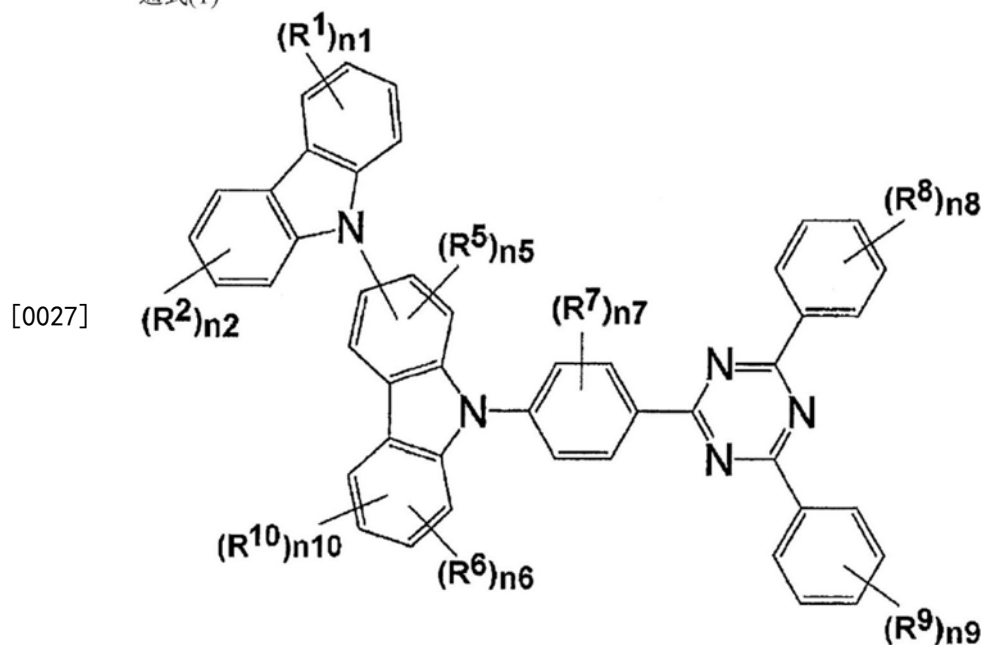
[0023] [解决问题的技术手段]

[0024] 本发明者等人为了达成上述目的而进行努力研究,结果明确如下情况,即包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构且满足特定结构条件的化合物作为发光材料特别有用。尤其是明确发现,在包含咪唑结构与2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构的化合物中有可用作延迟荧光材料的化合物,而可廉价地提供发光效率高的有机发光元件。本发明者等人基于该等见解,而提供以下的本发明作为解决上述课题的手段。

[0025] [1]一种发光材料,其特征在于:包含下述通式(1)所表示的化合物,

[0026] [化5]

通式(1)



[0028] [通式(1)中,R¹及R²各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

[0029] R⁵及R⁶各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

[0030] R⁷、R⁸及R⁹各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

[0031] R¹⁰表示咪唑基,该咪唑基也可被经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基取代,

[0032] n₁、n₂、n₆及n₇各自独立表示0~4中的任一整数,

[0033] n_5 表示0~3中的任一整数，

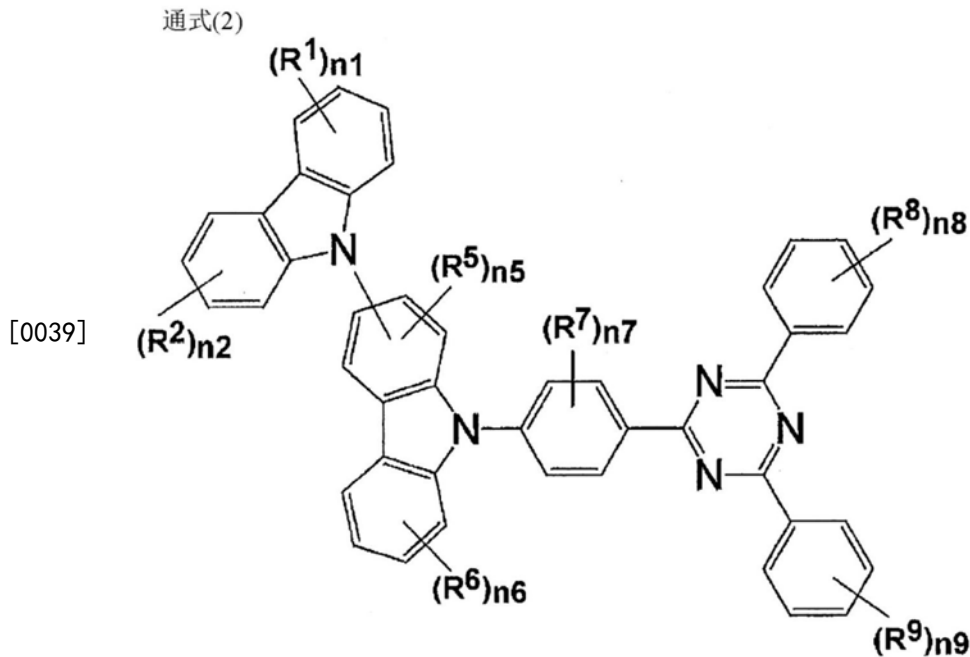
[0034] n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数，

[0035] n_{10} 表示0或1，

[0036] 当 n_1 、 n_2 及 $n_5 \sim n_9$ 为2以上的整数时，各 n_1 、 n_2 及 $n_5 \sim n_9$ 所对应的多个 R^1 、 R^2 及 $R^5 \sim R^9$ 分别可相互相同也可不同]。

[0037] [2]根据[1]所述的发光材料，其特征在于：通式(1)所表示的化合物为下述通式(2)所表示的化合物，

[0038] [化6]



[0040] [通式(2)中， R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基，

[0041] R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基，

[0042] R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基，

[0043] n_1 、 n_2 、 n_6 及 n_7 各自独立表示0~4中的任一整数，

[0044] n_5 表示0~3中的任一整数，

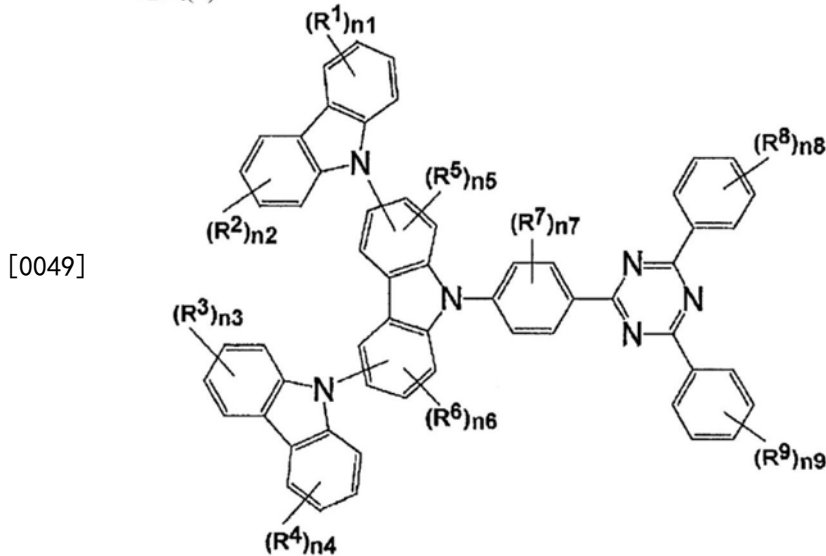
[0045] n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数，

[0046] 当 n_1 、 n_2 、 $n_5 \sim n_9$ 为2以上的整数时，各 n_1 、 n_2 、 $n_5 \sim n_9$ 所对应的多个 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ 分别可相互相同也可不同]。

[0047] [3]根据[1]所述的发光材料，其特征在于：通式(1)所表示的化合物为下述通式(3)所表示的化合物，

[0048] [化7]

通式(3)



[0050] [通式(3)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

[0051] R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基,

[0052] R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

[0053] $n1 \sim n4$ 及 $n7$ 各自独立表示0~4中的任一整数,

[0054] $n5$ 及 $n6$ 表示0~3中的任一整数,

[0055] $n8$ 及 $n9$ 各自独立表示0~5中的任一整数,

[0056] 当 $n1 \sim n9$ 为2以上的整数时,各 $n1 \sim n9$ 所对应的多个 $R^1 \sim R^9$ 分别可相互相同也可不同]。

[0057] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的发光材料,其特征在于:其放射出延迟荧光。

[0058] [5]根据[2]或[4]所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的 $n6$ 为0。

[0059] [6]根据[2]、[4]、[5]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的 $n1$ 为1~4中的任一整数。

[0060] [7]根据[6]所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的咪唑基的3位键合有 R^1 。

[0061] [8]根据[6]或[7]所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的 $n2$ 为1~4中的任一整数。

[0062] [9]根据[8]所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的咪唑基的6位键合有 R^2 。

[0063] [10]根据[1]、[2]、[4]至[9]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)及(2)中的 R^1 及 R^2 各自独立为经取代或未经取代的9-咪唑基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的吡啶基、碳数1~6的烷基、碳数5~7的环烷基。

[0064] [11]根据[1]、[2]、[4]至[9]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)及(2)中的 R^1 及 R^2 各自独立为9-咪唑基、苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基、吡啶基、吡咯基、叔丁基、或环己基。

[0065] [12]根据[2]、[4]、[5]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(2)中的 $n1$ 与

n_2 均为0。

[0066] [13]根据[3]或[4]所述的发光材料,其特征在于:通式(3)中的 $n_1 \sim n_4$ 中的至少一个为1~4中的任一整数。

[0067] [14]根据[3]或[4]所述的发光材料,其特征在于:通式(3)中的 $n_1 \sim n_4$ 各自独立为1~4中的任一整数。

[0068] [15]根据[3]、[4]、[13]、[14]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(3)中的 $R^1 \sim R^4$ 各自独立为经取代或未经取代的9-咔唑基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的吡啶基、碳数1~6的烷基、碳数5~7的环烷基。

[0069] [16]根据[3]、[4]、[13]、[14]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(3)中的 $R^1 \sim R^4$ 各自独立为9-咔唑基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基、吡啶基、吡咯基、叔丁基、或环己基。

[0070] [17]根据[3]、[4]、[13]至[16]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(3)中的 n_5 与 n_6 均为0。

[0071] [18]根据[1]至[17]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)~(3)中的 n_7 、 n_8 及 n_9 均为0。

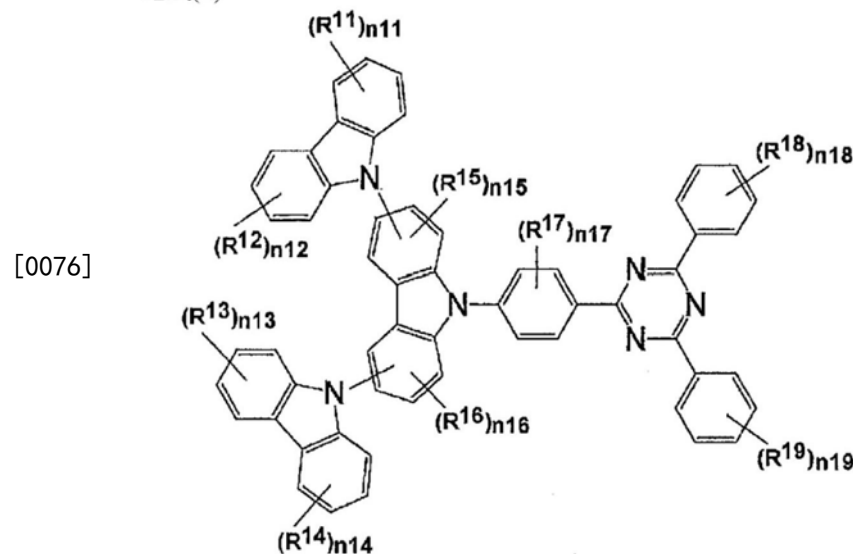
[0072] [19]一种延迟荧光体,其特征在于:具有上述通式(1)所表示的结构。

[0073] [20]一种化合物,其特征在于:其以上述通式(2)表示。

[0074] [21]一种化合物,其特征在于:其以下述通式(4)表示,

[0075] [化8]

通式(4)



[0077] [通式(4)中, R^{11} 及 R^{14} 各自独立表示经取代或未经取代的咔唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基,

[0078] R^{15} 及 R^{16} 各自独立表示烷基,

[0079] R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基,

[0080] $n_{11} \sim n_{14}$ 及 n_{17} 各自独立表示0~4中的任一整数,

- [0081] n15及n16表示0~3中的任一整数，
- [0082] n18及n19各自独立表示0~5中的任一整数，
- [0083] 其中，n11~n14中的至少一个为1~4中的任一整数，
- [0084] 当n11~n19为2以上的整数时，各n11~n19所对应的多个R¹¹~R¹⁹分别可相互相同也可不同]。
- [0085] [22]一种有机发光元件，其特征在于：在基板上具有包含根据[1]至[18]中任一项所述的发光材料的发光层。
- [0086] [23]根据[22]所述的有机发光元件，其特征在于：其放射出延迟荧光。
- [0087] [24]根据[22]或[23]所述的有机发光元件，其特征在于：其是有机电致发光元件。
- [0088] [发明效果]
- [0089] 本发明的有机发光元件具有发光效率高的特征。另外，本发明的化合物或发光材料可有效地用于制造此种有机发光元件。尤其是本发明的延迟荧光体具有如下特征：在用作有机发光元件的发光层时使有机发光元件放射出延迟荧光，而可飞跃性地提高发光效率。

附图说明

- [0090] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的概略剖视图。
- [0091] 图2是使用化合物1的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0092] 图3是使用化合物1的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0093] 图4是表示使用化合物1的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0094] 图5是表示使用化合物1的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0095] 图6是使用化合物2的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0096] 图7是使用化合物2的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0097] 图8是表示使用化合物2的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0098] 图9是表示使用化合物2的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0099] 图10是使用化合物3的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0100] 图11是使用化合物3的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0101] 图12是表示使用化合物3的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0102] 图13是表示使用化合物3的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0103] 图14是使用化合物4的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0104] 图15是使用化合物4的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0105] 图16是表示使用化合物4的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0106] 图17是表示使用化合物4的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0107] 图18是使用化合物27的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0108] 图19是使用化合物27的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。

- [0109] 图20是表示使用化合物27的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0110] 图21是表示使用化合物27的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0111] 图22是使用化合物28的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0112] 图23是使用化合物28的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0113] 图24是表示使用化合物28的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0114] 图25是表示使用化合物28的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0115] 图26是使用化合物29的有机光致发光元件与有机电致发光元件的发光光谱。
- [0116] 图27是使用化合物29的有机电致发光元件的暂态衰减曲线。
- [0117] 图28是表示使用化合物29的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的标绘图。
- [0118] 图29是表示使用化合物29的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的标绘图。
- [0119] 图30是化合物A的甲苯溶液的发光光谱。
- [0120] 图31是化合物A的甲苯溶液的暂态衰减曲线。

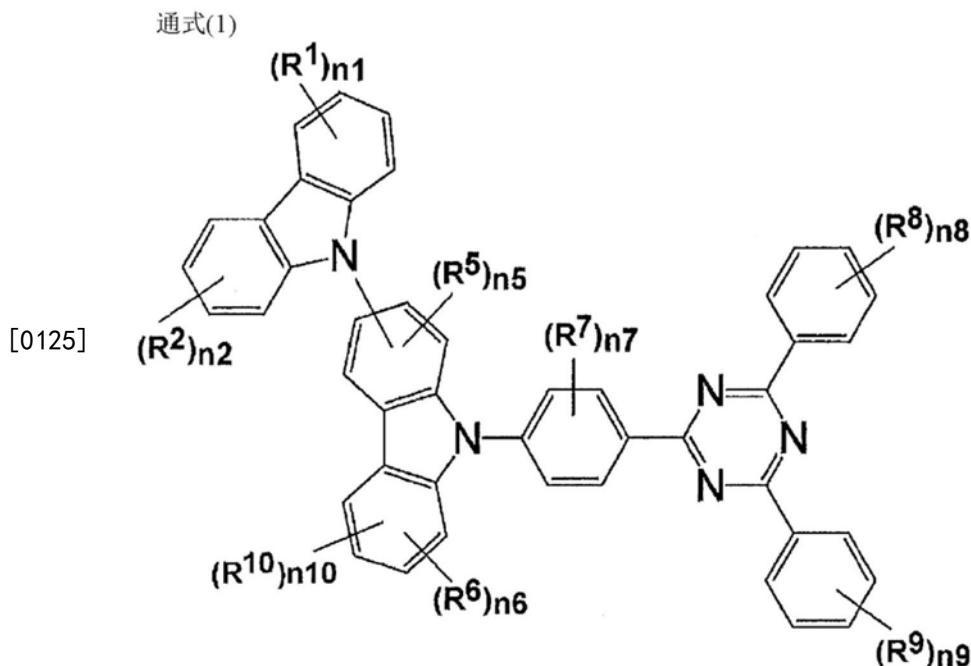
具体实施方式

[0121] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明是基于本发明的代表性的实施形态或具体例而进行,但本发明并不限于此种实施形态或具体例。此外,在本说明书中,使用「~」表示的数值范围是指如下范围,即包含「~」的前后所记载的数值作为下限值及上限值。另外,本发明所使用的化合物的分子内所存在的氢原子的同位素种类并无特别限定,例如分子内的氢原子可全部为 ^1H ,也可一部分或全部为 ^2H (Deuterium D, 氘D)。

[0122] [通式(1)所表示的化合物]

[0123] 本发明的发光材料的特征在于:包含下述通式(1)所表示的化合物。另外,本发明的有机发光元件的特征在于:含有下述通式(1)所表示的化合物作为发光层的发光材料。因此,首先对通式(1)所表示的化合物进行说明。

[0124] [化9]



[0126] 通式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基。

[0127] 此处所谓咪唑基的键合位置可为任意的位置,但优选9-咪唑基、3-咪唑基,更优选9-咪唑基。

[0128] 芳基可为单环也可为稠环,碳数优选6~14,更优选6~10。作为优选的具体例,可列举苯基。

[0129] 杂芳基也可为单环也可为稠环,碳数优选2~12,更优选3~10,进一步优选3~6。作为具体例,可列举吡啶基、吡咯基,其中优选可列举1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基。

[0130] 烷基可为直链状、支链状中的任一种,碳数优选1~12,更优选1~6,进一步优选1~4。作为具体例,可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,其中优选可列举叔丁基。

[0131] 环烷基可为单环也可为稠环,碳数优选5~12,更优选5~7。作为具体例,可列举环戊基、环己基、环庚基,其中优选可列举环己基。

[0132] R^1 及 R^2 可采用的咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基也可分别具有取代基。具有取代基时的取代位置或取代数并无特别限定。各基的取代数优选0~6个,更优选0~4个,例如也优选设为0~2个。具有多个取代基时,该等相互可相同也可不同,更优选相同。作为取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、氰基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷硫基、碳数1~12的经烷基取代的氨基、碳数2~12的酰基、碳数6~14的芳基、碳数3~13的杂芳基、碳数12~20的二芳基氨基、碳数12~20的经取代或未经取代的咪唑基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷基磺酰基、碳数1~10的卤化烷基、酰胺基、碳数2~10的烷基酰胺基、碳数3~12的三烷基硅烷基、碳数4~12的三烷基硅烷基烷基、碳数5~14的三烷基硅烷基烯基、碳数5~14的三烷基硅烷基炔基及硝基等。该等具体例中,可经取代基取代者也可进而经取代。通式(1)的 R^1 及 R^2 可采用的咪唑

基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基也优选未经取代者。另外,也优选经烷基取代的芳基,例如可列举:甲苯基、二烷基苯基、三烷基苯基,更具体而言,可列举:1-甲苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基。

[0133] 通式(1)中的 R^1 及 R^2 优选各自独立为经取代或未经取代的9-咪唑基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的吡啶基、碳数1~6的烷基、碳数5~7的环烷基。另外, R^1 及 R^2 更优选各自独立为9-咪唑基、苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基、吡啶基、吡咯基、叔丁基、或环己基。

[0134] 通式(1)中的 n_1 及 n_2 各自独立表示0~4中的任一整数,优选表示0~3中的任一整数,更优选表示0~2中的任一整数。当 n_1 为2以上时,多个 R^1 可相同也可不同,当 n_2 为2以上时,多个 R^2 可相同也可不同。另外, n_1 与 n_2 可相同也可不同。当 n_1 与 n_2 相同时,例如可例示均为0的情况、均为1的情况、均为2的情况。另外,当 n_1 与 n_2 不同的情况下,可例示 n_1 为1且 n_2 为0的情况。

[0135] 通式(1)中, R^5 及 R^6 各自独立表示经取代或未经取代的烷基。关于烷基的说明与优选范围,可参照 R^1 及 R^2 可采用的烷基的说明。例如,可采用未经取代的烷基,或优选采用甲基作为 R^5 及 R^6 。

[0136] n_5 表示0~3中的任一整数, n_6 表示0~4中的任一整数。 n_5 及 n_6 优选各自独立为0~2,更优选各自独立为0或1,也优选均为0。尤其是可优选地选择 n_6 为0的情况。当 n_5 为2以上时,多个 R^5 可相同也可不同,另外,当 n_6 为2以上时,多个 R^6 可相同也可不同。 n_5 与 n_6 可相同也可不同。当 n_5 与 n_6 相同时,例如优选可例示均为0的情况、均为1的情况。

[0137] 通式(1)中, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基。关于芳基、烷基、咪唑基、取代基的说明与优选范围,可参照 R^1 及 R^2 的对应的说明。

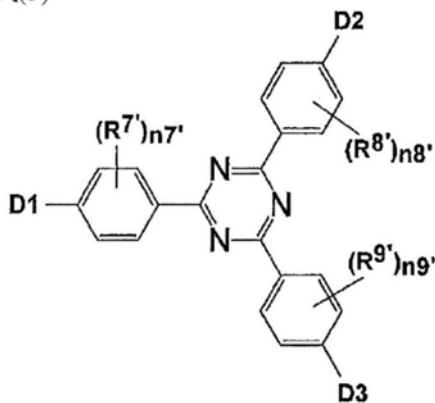
[0138] n_7 表示0~4中的任一整数, n_8 及 n_9 各自独立表示0~5中的任一整数。 n_7 优选0~2,更优选0或1,也优选0。 n_8 及 n_9 优选0~2,更优选0或1。当 n_7 为2以上时,多个 R^7 可相同也可不同,当 n_8 为2以上时,多个 R^8 可相同也可不同,并且当 n_9 为2以上时,多个 R^9 可相同也可不同。 n_8 与 n_9 可相同也可不同。当 n_8 与 n_9 相同时,例如优选可例示均为0的情况、均为1的情况。另外,当 n_8 与 n_9 不同的情况下,可例示 n_8 为1且 n_9 为0的情况。

[0139] 作为通式(1)的 R^8 及 R^9 的优选具体例,可列举:苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基,更具体而言,可列举:苯基、1-甲苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基。通式(1)的 R^8 及 R^9 为经取代或未经取代的咪唑基的情况也优选。此时,经取代或未经取代的咪唑基优选键合在三嗪环上所键合的苯基的4位。另外,此处所谓经取代的咪唑基的例子,可列举经咪唑基取代的咪唑基。例如,优选可例示以下通式(5)所表示的结构。

[0140] [化10]

通式(5)

[0141]

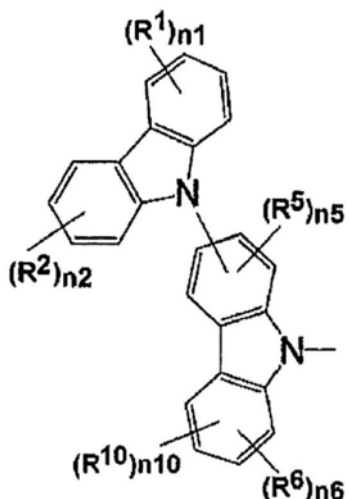


[0142] 上式中, D1~D3各自独立具有以下通式(6)所表示的结构。其中, D3也可作为氢原子、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基。 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 及 $R^{9'}$ 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基。 $n7'$ 、 $n8'$ 及 $n9'$ 各自独立表示0~4中的任一整数。

[0143] [化11]

通式(6)

[0144]



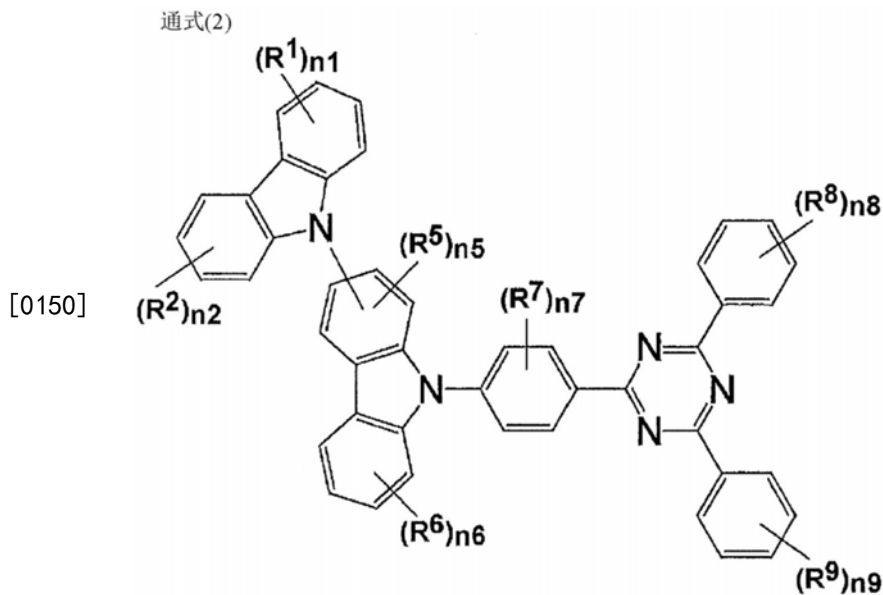
[0145] 关于通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 $n1$ 、 $n2$ 、 $n5$ 、 $n6$ 的定义与优选范围,可参照通式(1)中的对应的说明。

[0146] 通式(5)中的D1与D2可相同也可不同。另外,当D3也具有通式(6)所表示的结构的情况下, D1~D3可全部相同,也可任意两者相同,也可全部不同。D1~D3全部相同的化合物具有容易合成的优点。

[0147] 通式(1)、(6)中的 R^{10} 表示咪唑基,该咪唑基也可被经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基取代。关于咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、取代基的说明与优选范围,可参照 R^1 及 R^2 的对应的说明。

[0148] $n10$ 表示0或1。 $n10$ 为0的通式(1)所表示的化合物可由下述通式(2)表示, $n10$ 为1的通式(1)所表示的化合物可由下述通式(3)表示。

[0149] [化12]



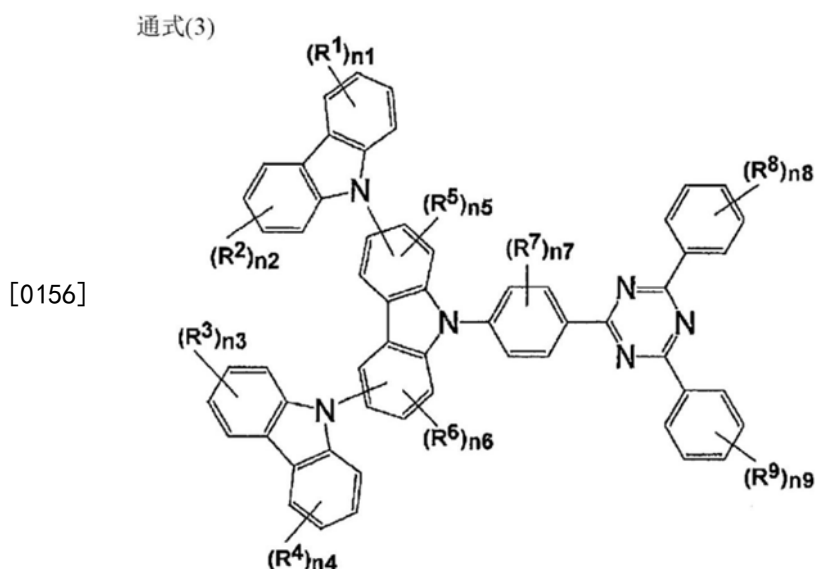
[0151] 关于通式(2)中的R¹、R²、R⁵~R⁹及n₁、n₂、n₅~n₉的定义与优选范围,可参照通式(1)中的对应的说明。

[0152] 通式(2)中,当存在R¹或R²的至少一个时,其键合位置也可为咪唑环的1~8位中的任一位置。优选2~7位,更优选3、4、6、7位,进一步优选3、6位。例如优选可列举:n₁为1~4中的任一整数且在咪唑环的3位键合有R¹的情况、或n₂为1~4中的任一整数且在咪唑环的6位键合有R²的情况、或n₁与n₂均为1~4中的任一整数且在咪唑环的3位键合有R¹、在6位键合有R²的情况。通式(1)中R¹与R²一起存在的情况下,R¹与R²可相同也可不同。

[0153] 通式(2)中存在R⁵的情况下的取代位置只要为咪唑环的1~4位中未经咪唑基取代的位置,则可为任意位置。咪唑基优选取代在咪唑环的3位。存在R⁶的情况下的取代位置优选咪唑环的5~8位中5、6、7位,更优选6或7位,进一步优选6位。

[0154] 存在R⁷的情况下的取代位置也可为苯环的任意位置。另外,存在R⁸或R⁹的情况下的取代位置也可2~6位中的任一位置。

[0155] [化13]



[0157] 关于通式(3)中的R¹、R²、R⁵~R⁹及n₁、n₂、n₅~n₉的定义与优选范围,可参照通式

(1) 中的对应的说明。

[0158] 通式 (3) 中, R^3 及 R^4 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基。关于咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、取代基的说明与优选范围, 可参照通式 (1) 中的 R^1 及 R^2 的对应的说明。

[0159] 通式 (3) 中的 n_3 及 n_4 各自独立表示 0~4 中的任一整数, 优选表示 0~3 中的任一整数, 更优选表示 0~2 中的任一整数。当 n_3 为 2 以上时, 多个 R^3 可相同也可不同, 当 n_4 为 2 以上时, 多个 R^4 可相同也可不同。

[0160] $n_1 \sim n_4$ 可相同也可不同。 $n_1 \sim n_4$ 相同时, 例如可例示: 均为 0 的情况、均为 1 的情况、均为 2 的情况。另外, 当 $n_1 \sim n_4$ 不同的情况下, 可例示: n_1 与 n_3 为 1 且 n_2 与 n_4 为 0 的情况、 n_1 与 n_2 为 1 且 n_3 与 n_4 为 0 的情况。通式 (3) 中的 $n_1 \sim n_4$ 优选至少一个为 1~4 中的任一整数。另外, $n_1 \sim n_4$ 也优选各自独立为 1~4 中的任一整数。

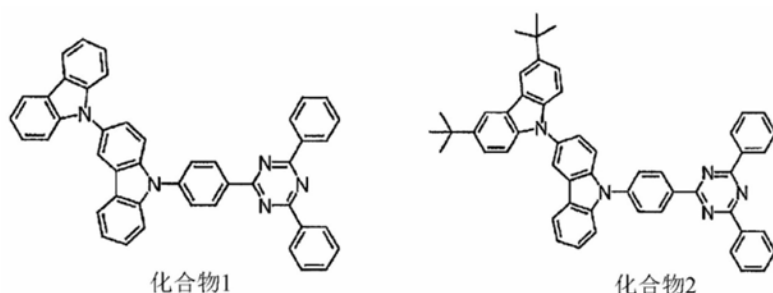
[0161] 通式 (3) 中存在 $R^1 \sim R^4$ 中的至少一个时, 其键合位置也可为咪唑环的 1~8 位中的任一位置。优选 2~7 位, 更优选 3、4、6、7 位, 进一步优选 3、6 位。例如可列举: 仅 3 位键合有 R^1 的情况、或 3 位键合有 R^1 且 6 位键合有 R^2 的情况、或 3 位键合有 R^1 与 R^3 的情况、或 3 位键合有 R^1 与 R^3 且 6 位键合有 R^2 与 R^4 的情况。通式 (3) 中 $R^1 \sim R^4$ 存在 2 个以上的情况下, 该等相互可相同也可不同。

[0162] 通式 (3) 中存在 R^5 的情况下的取代位置只要为咪唑环的 1~4 位中未经咪唑基取代的位置, 则可为任意位置。存在 R^6 的情况下的取代位置只要为咪唑环的 5~8 位中未经咪唑基取代的位置, 则可为任意位置。咪唑基优选取代在咪唑环的 3 位及 6 位。

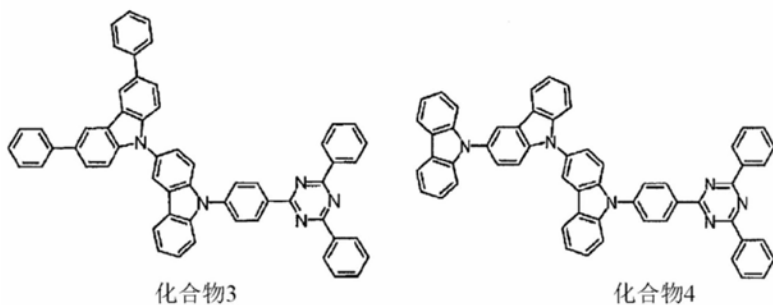
[0163] 存在 R^7 的情况下的取代位置也可为苯环的任意位置。另外, 存在 R^8 或 R^9 的情况下的取代位置也可为 2~6 位中的任一位置。

[0164] 以下, 例示通式 (1) 所表示的化合物的具体例, 但在本发明中可使用的通式 (1) 所表示的化合物并不受该等具体例限定性地加以解释。

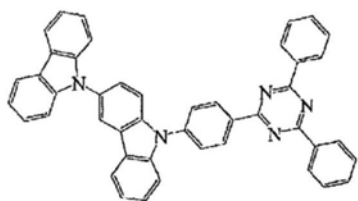
[0165] [化14]



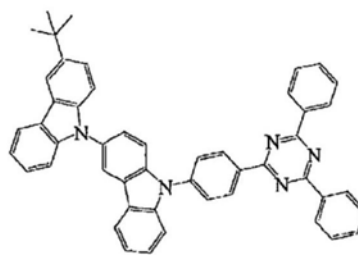
[0166]



[0167] [化15]

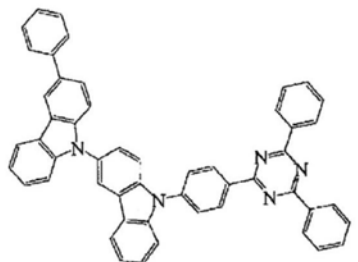


化合物5

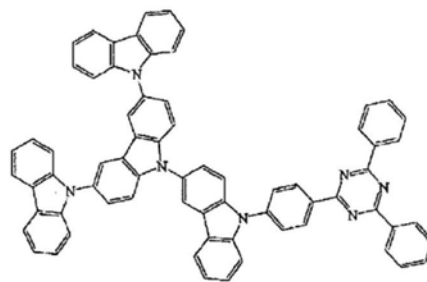


化合物6

[0168]

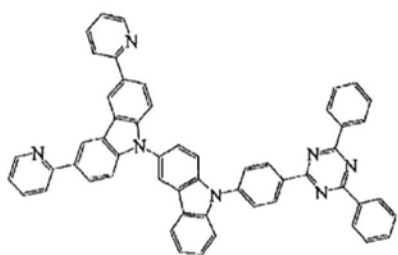


化合物7

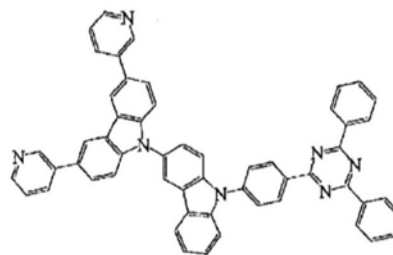


化合物8

[0169] [化16]

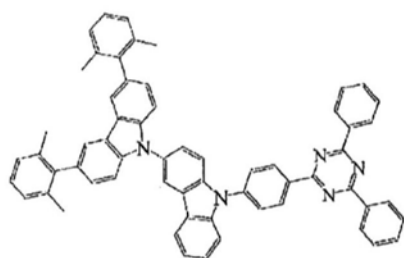


化合物9

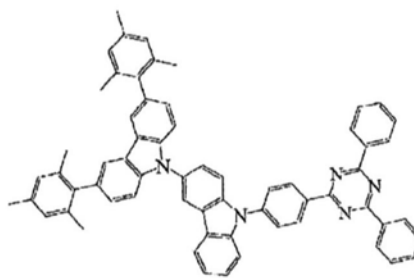


化合物10

[0170]

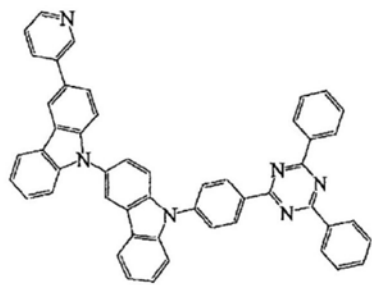


化合物11

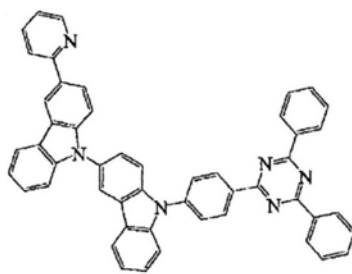


化合物12

[0171] [化17]

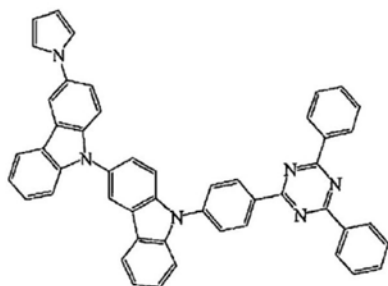


化合物13

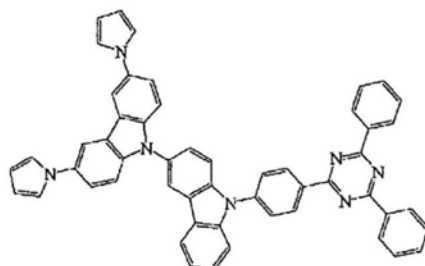


化合物14

[0172]



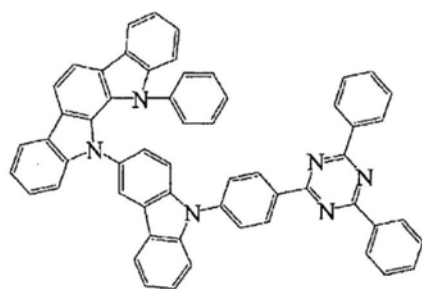
化合物15



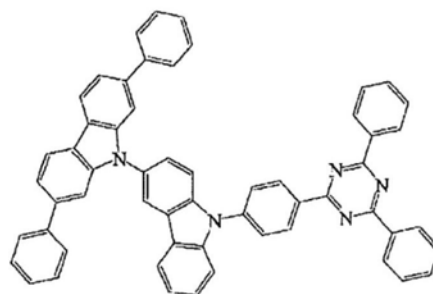
化合物16

[0173]

[化18]

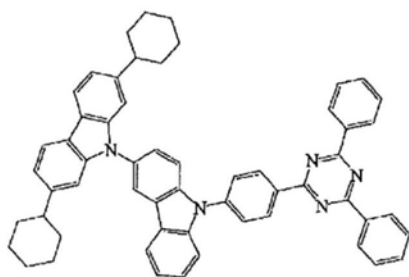


化合物17

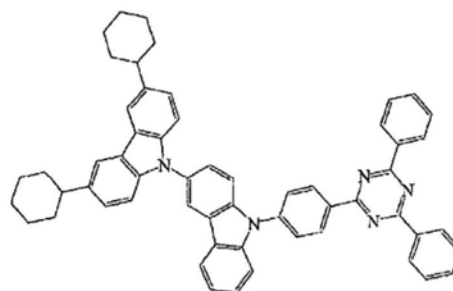


化合物18

[0174]



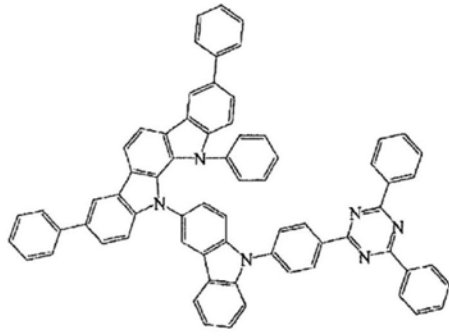
化合物19



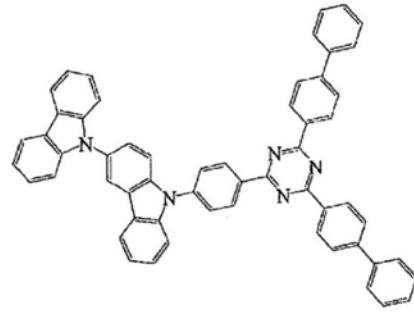
化合物20

[0175]

[化19]

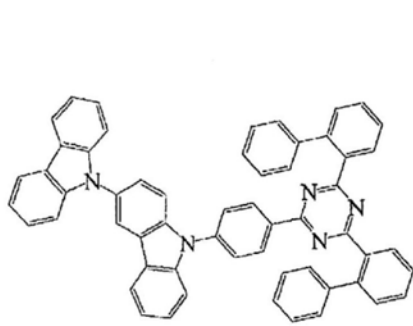


化合物21

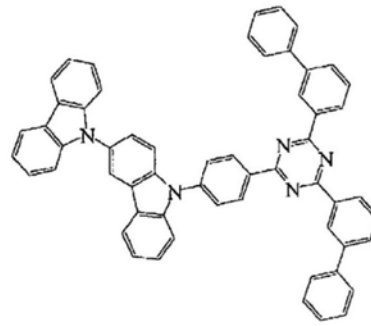


化合物22

[0176]

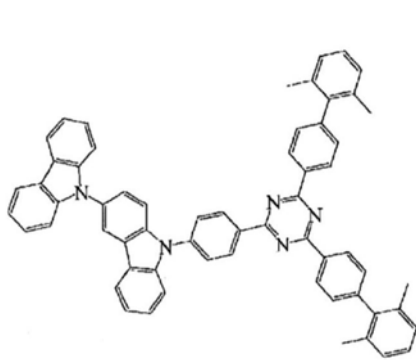


化合物23

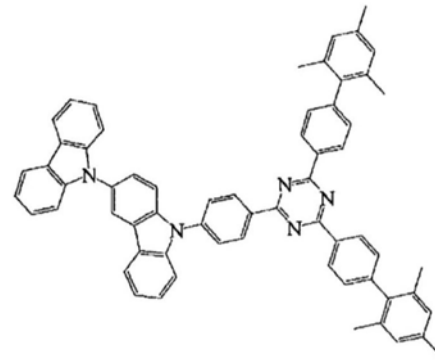


化合物24

[0177] [化20]

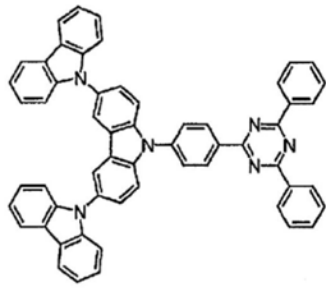


化合物25

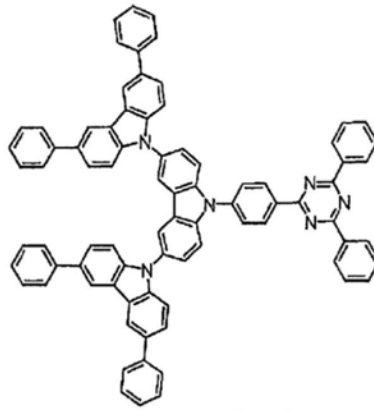


化合物26

[0179] [化21]

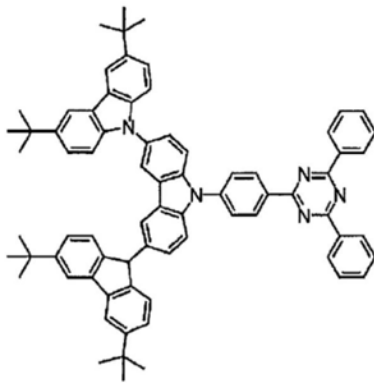


化合物27



化合物28

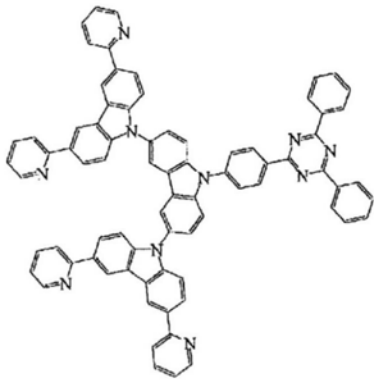
[0180]



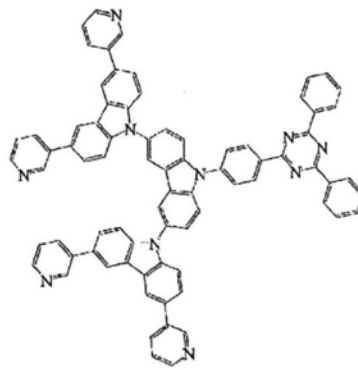
化合物29

[0181]

[化22]

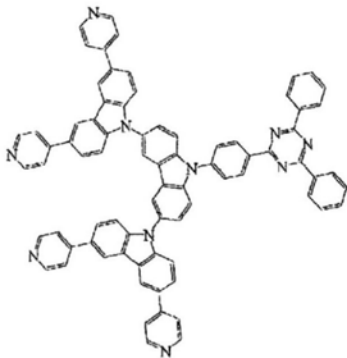


化合物30

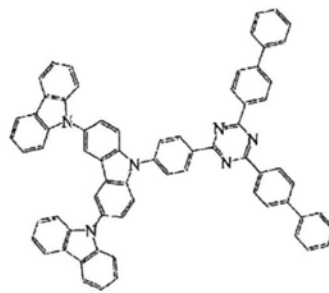


化合物31

[0182]

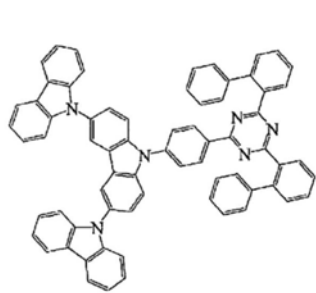


化合物32

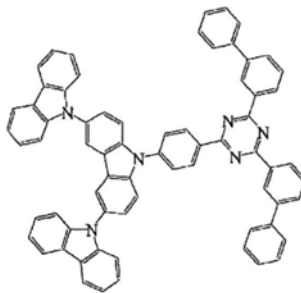


化合物33

[0183] [化23]

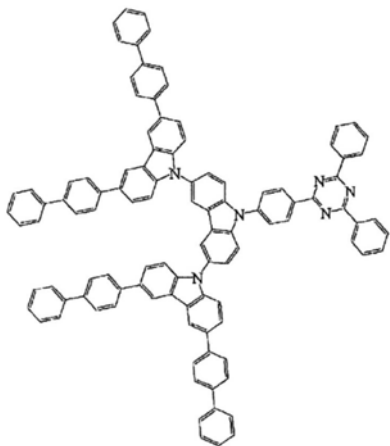


化合物34



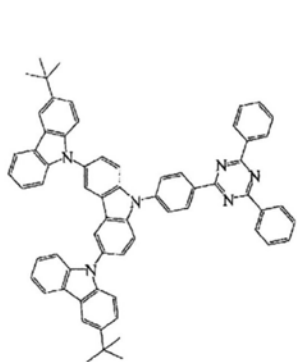
化合物35

[0184]

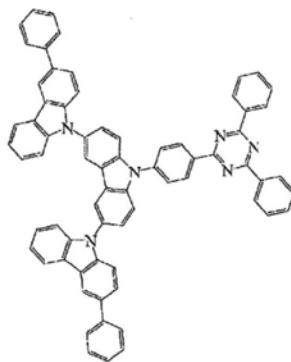


化合物36

[0185] [化24]

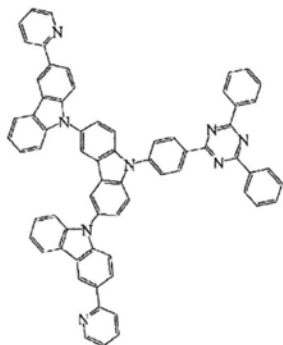


化合物37

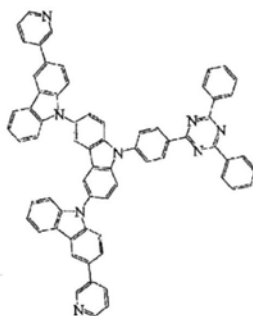


化合物38

[0186]

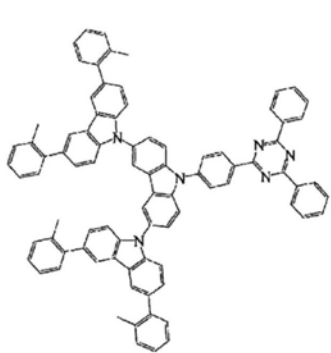


化合物39

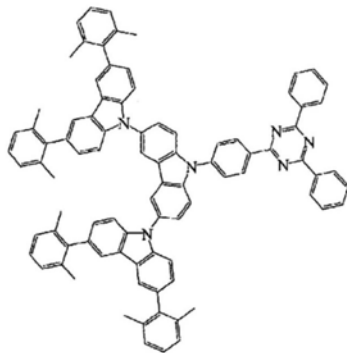


化合物40

[0187] [化25]

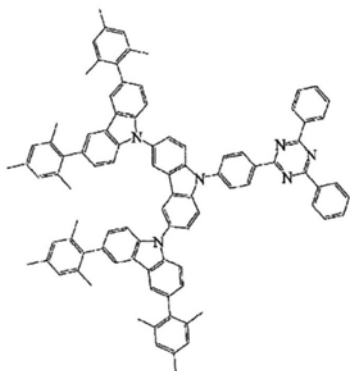


化合物41

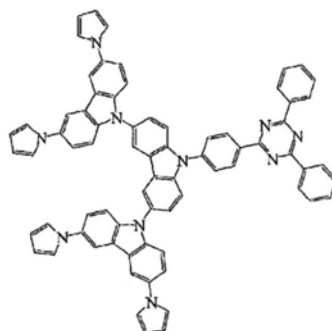


化合物42

[0188]

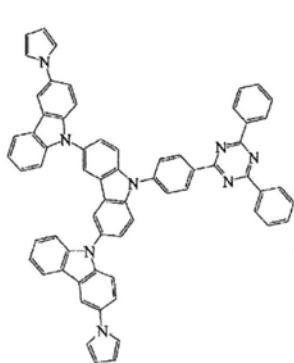


化合物43

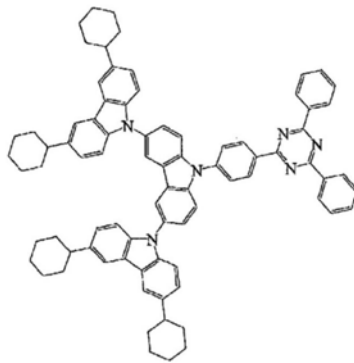


化合物44

[0189] [化26]

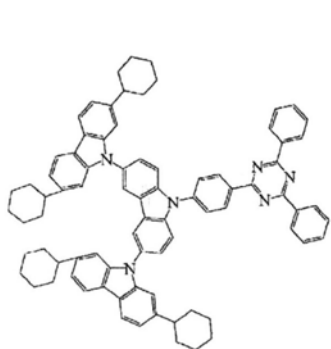


化合物45

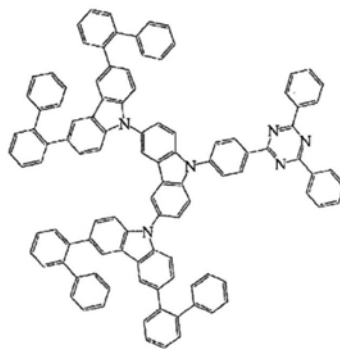


化合物46

[0190]



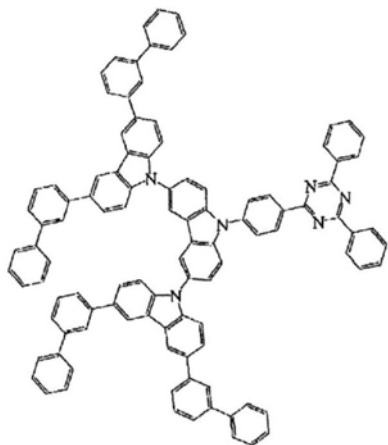
化合物47



化合物48

[0191] [化27]

[0192]



化合物49

[0193] 通式(1)所表示的化合物的分子量例如意在通过蒸镀法而制成包含通式(1)所表示的化合物的有机层从而进行应用的情况下,优选1500以下,更优选1200以下,进一步优选1000以下,更进一步优选800以下。关于分子量的下限值,当为通式(2)所表示的化合物的情况下为639以上,当为通式(3)所表示的化合物的情况下为804以上。

[0194] 不论分子量是多少,通式(1)所表示的化合物均可通过涂布法进行成膜。如果使用涂布法,则即便为分子量相对较大的化合物,也可进行成膜。

[0195] 也可考虑应用本发明,将分子内包含多个通式(1)所表示的结构的化合物用于有机发光元件的发光层。

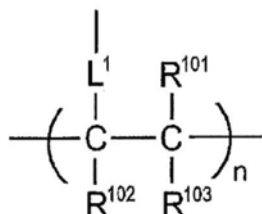
[0196] 例如,可考虑将使具有通式(1)所表示的结构的聚合性单体聚合而成的聚合物用于有机发光元件的发光层。具体而言,可考虑准备通式(1)的 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^{10}$ 中的任一个,优选 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 中的任一个具有聚合性官能基的单体,使之均聚合,或者与其他单体一起共聚合,由此获得具有重复单元的聚合物,将该聚合物用于有机发光元件的发光层。或者,也可考虑使具有通式(1)所表示的结构的化合物彼此偶联,由此获得二聚物或三聚物,将该等用于有机发光元件的发光层。

[0197] 作为构成包含通式(1)所表示的结构的聚合物的重复单元的结构例,可列举:通式(1)的 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^{10}$ 中的任一个、优选 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 中的任一个为下述通式(17)或(18)所表示的结构者。

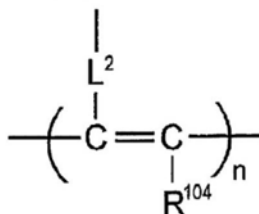
[0198] [化28]

通式(17)

[0199]



通式(18)



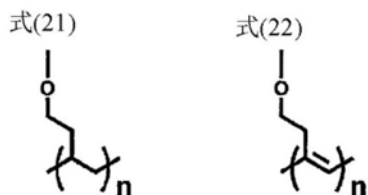
[0200] 通式(17)及(18)中, L^1 及 L^2 表示连结基。连结基的碳数优选0~20,更优选1~15,进一步优选2~10。连结基优选具有 $-X^{11}-L^{11}-$ 所表示的结构。此处, X^{11} 表示氧原子或硫原子,优选氧原子。 L^{11} 表示连结基,优选经取代或未经取代的烷撑、或者经取代或未经取代的芳撑,

更优选碳数1~10的经取代或未经取代的烷撑、或者经取代或未经取代的苯撑。

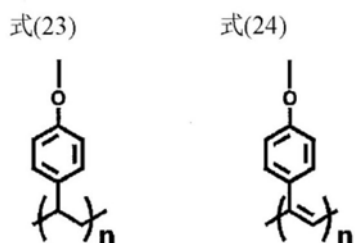
[0201] 通式(17)及(18)中, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 各自独立表示取代基。优选碳数1~6的经取代或未经取代的烷基、碳数1~6的经取代或未经取代的烷氧基、卤素原子,更优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子,进一步优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基。

[0202] 作为重复单元的具体结构例,可列举:通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^{10} 中的任一个、优选 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 中的任一个为下述式(21)~(24)者。也可 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^{10} 中的两个以上为下述式(21)~(24),但优选 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^{10} 中的一者为下述式(21)~(24)中的任一个的情况。

[0203] [化29]



[0204]

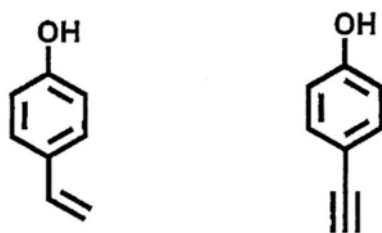


[0205] 具有包含该等式(21)~(24)的重复单元的聚合物可通过预先使通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^5 ~ R^{10} 中的至少一个、优选 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 中的至少一个为羟基,将其作为连结子,与下述化合物进行反应而导入聚合性基,并使该聚合性基聚合而合成。

[0206] [化30]



[0207]

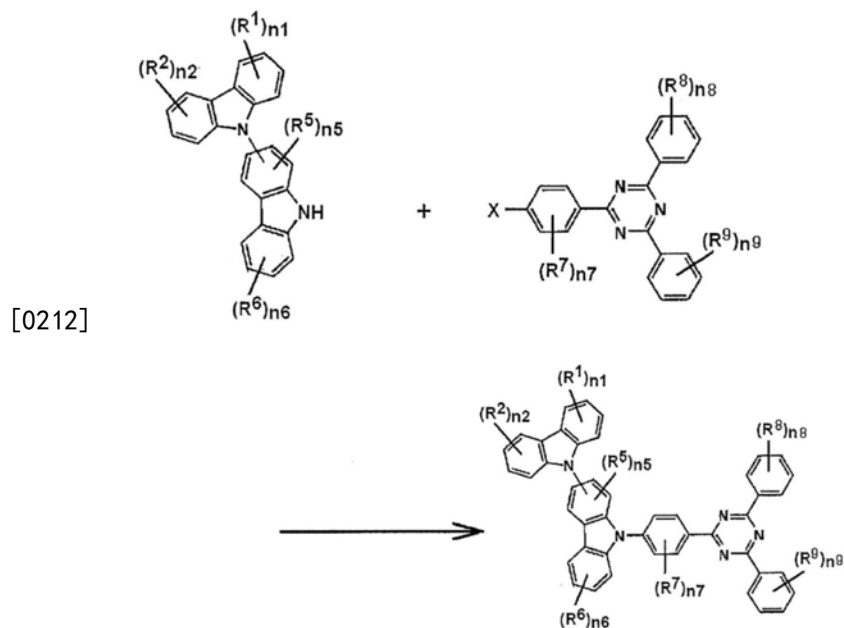


[0208] 分子内包含通式(1)所表示的结构 of 的聚合物可为仅包含具有通式(1)所表示的结构 of 的重复单元的聚合物,也可为包含具有通式(1)所表示的结构 of 以外的结构的重复单元的聚合物。另外,聚合物中所包含的具有通式(1)所表示的结构 of 的重复单元可为单一种类,也可为2种以上。作为不具有通式(1)所表示的结构 of 的重复单元,可列举自通常的共聚合所使用的单体衍生者。例如,可列举:自乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不饱和键的单体衍生的重复单元。

[0209] [通式(2)所表示的化合物的合成方法]

[0210] 通式(1)所表示的化合物中,通式(2)所表示的化合物是新颖化合物。通式(2)所表示的化合物的合成方法并无特别限制。通式(2)所表示的化合物的合成可通过适当组合已知的合成方法或条件而进行。例如,可通过以下的反应而合成通式(2)所表示的化合物。

[0211] [化31]



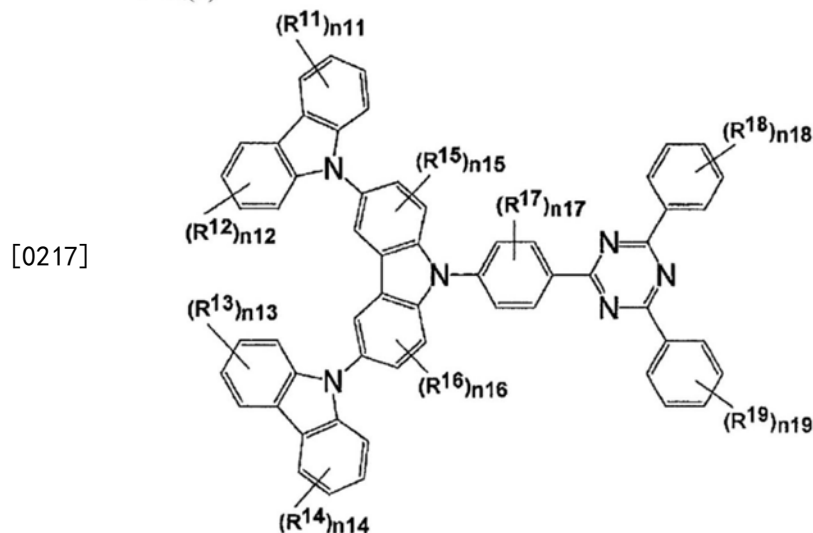
[0213] 上式中的 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ 及 n_1 、 n_2 、 $n_5 \sim n_9$ 与通式(2)中的定义相同。 X 表示卤素原子,优选氯原子、溴原子、碘原子,更优选溴原子。关于上述反应,可将通常的胺与卤化物的偶联反应所采用的条件适当最佳化而进行。另外,作为反应原料的胺与卤化物也可通过运用已知的合成方法而合成。例如,关于咪唑基咪唑的合成方法,可参照Appl. Phys. Lett. 101, 093306 (2012) 等而合成。关于上述反应的详细内容,可以下述合成例为参考。另外,通式(2)所表示的化合物也可通过组合其他公知的合成反应而合成。

[0214] [通式(4)所表示的化合物]

[0215] 通式(1)所表示的化合物中,下述通式(4)所表示的化合物是新颖化合物。

[0216] [化32]

通式(4)



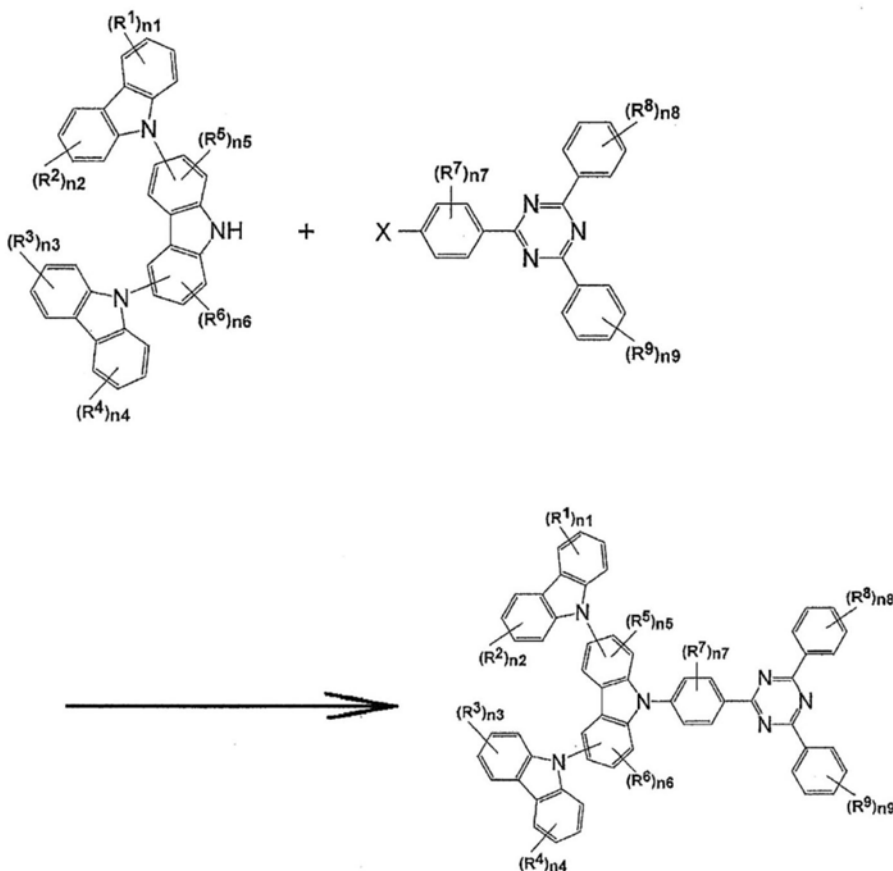
[0218] 通式(4)中, $R^{11}\sim R^{14}$ 各自独立表示经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的环烷基, R^{15} 及 R^{16} 各自独立表示烷基, R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自独立表示经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的烷基、或者经取代或未经取代的咪唑基, $n_{11}\sim n_{14}$ 及 n_{17} 各自独立表示0~4中的任一整数, n_{15} 及 n_{16} 表示0~3中的任一整数, n_{18} 及 n_{19} 各自独立表示0~5中的任一整数。其中, $n_{11}\sim n_{14}$ 中的至少一个为1~4中的任一整数。当 $n_{11}\sim n_{19}$ 为2以上的整数时,各 $n_{11}\sim n_{19}$ 所对应的多个 $R^{11}\sim R^{19}$ 分别可相互相同也可不同。

[0219] 关于通式(4)中的 $R^{11}\sim R^{19}$ 及 $n_{11}\sim n_{19}$ 的优选范围,可参照通式(1)中的 $R^1\sim R^9$ 及 $n_1\sim n_9$ 的说明。其中,就通式(4)中 $n_{11}\sim n_{14}$ 中的至少一个为1~4中的任一整数的方面而言,通式(1)的 $n_1\sim n_4$ 不同。通式(4)中的 $n_{11}\sim n_{14}$ 更优选至少两个为1~4中的任一整数。例如,也优选 $n_{11}\sim n_{14}$ 全部为1~4中的任一整数。例如,可列举: $n_{11}\sim n_{14}$ 全部为1的情况、 n_{11} 与 n_{12} 为1且 n_{13} 与 n_{14} 为0的情况、 n_{11} 与 n_{13} 为1且 n_{12} 与 n_{14} 为0的情况。当存在 $R^{11}\sim R^{14}$ 的情况下,优选在咪唑环的3位键合有 R^{11} 与 R^{13} ,且优选在咪唑环的6位键合有 R^{12} 与 R^{14} 。

[0220] [通式(4)所表示的化合物的合成方法]

[0221] 通式(4)所表示的化合物的合成方法并无特别限制。通式(4)所表示的化合物的合成可通过适当组合已知的合成方法或条件而进行。例如,可通过以下的反应而合成通式(4)所表示的化合物。

[0222] [化33]



[0224] 上式中的 $R^1\sim R^9$ 及 $n_1\sim n_9$ 与通式(3)中的定义相同。 X 表示卤素原子,优选氯原子、溴原子、碘原子,更优选溴原子。关于上述反应,可将通常的胺与卤化物的偶联反应所采用

的条件适当最佳化而进行。另外,作为反应原料的胺与卤化物也可通过运用已知的合成方法而合成。例如,关于咪唑基咪唑的合成方法,可参照Appl.Phys.Lett.101,093306(2012)等而合成。关于上述反应的详细内容,可以下述的合成例为参考。另外,通式(4)所表示的化合物也可通过组合其他公知的合成反应而合成。

[0225] [有机发光元件]

[0226] 本发明的通式(1)所表示的化合物可用作有机发光元件的发光材料。因此,本发明的通式(1)所表示的化合物在有机发光元件的发光层中可有效地用作发光材料。通式(1)所表示的化合物中,包含放射出延迟荧光的延迟荧光材料(延迟荧光体)。即,本发明也提供具有通式(1)所表示的结构延迟荧光体的发明、使用通式(1)所表示的化合物作为延迟荧光体的发明、及使用通式(1)所表示的化合物而发出延迟荧光的方法的发明。使用此种化合物作为发光材料的有机发光元件具有放射出延迟荧光,而发光效率高的特征。如果有机电致发光元件为例进行说明,则其原理如下所述。

[0227] 在有机电致发光元件中,自正负的两电极向发光材料注入载子,产生激发状态的发光材料,并使其发光。通常,在载子注入型的有机电致发光元件的情况下,产生的激子中25%被激发为激发单重态,剩下的75%被激发为激发三重态。因此,当应用自激发三重态的发光即磷光时,能量利用效率高。然而,由于激发三重态的寿命长,所以产生由激发状态的饱和或与激发三重态的激子的相互作用引起的能量的失活,通常磷光的量子产率大多不高。另一方面,关于延迟荧光材料,能量通过系间窜越(intersystem crossing)等而跃迁至激发三重态后,由于三重态-三重态湮灭或热能的吸收,而反向系间窜越至激发单重态而放射荧光。可认为在有机电致发光元件中,其中利用吸收热能的热活化型的延迟荧光材料特别有用。在有机电致发光元件应用延迟荧光材料的情况下,激发单重态的激子照常放射荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收装置发出的热系间窜越至激发单重态而放射荧光。此时,由于是自激发单重态发光,所以是与荧光相同波长下的发光,并且通过自激发三重态向激发单重态的反向系间窜越而产生的光的寿命(发光寿命)变得长于通常的荧光或磷光,因此作为比该等延迟的荧光而被观察到。可将其定义为延迟荧光。如果应用此种热活化型的激子迁移机制,则通过在注入载子后经过吸收热能,而可将通常仅生成25%的激发单重态的化合物的比率提高至25%以上。即便在小于100°C的低温下,只要使用发出强荧光及延迟荧光的化合物,则由于装置的热而充分地产生自激发三重态向激发单重态的系间窜越,从而放射出延迟荧光,因此可飞跃性地提高发光效率。

[0228] 通过使用本发明的通式(1)所表示的化合物作为发光层的发光材料,可提供有机光致发光元件(有机PL元件)或有机电致发光元件(有机EL元件)等优异有机发光元件。此时,本发明的通式(1)所表示的化合物也可具有作为所谓辅助掺杂剂而辅助发光层所含的其他发光材料的发光的功能。即,发光层所含的本发明的通式(1)所表示的化合物也可具有发光层所含的主体材料的最低激发单重态能阶与发光层所含的其他发光材料的最低激发单重态能阶之间的最低激发单重态能阶的化合物。

[0229] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成发光层的构造。另外,有机电致发光元件具有至少阳极、阴极、及在阳极与阴极之间形成有机层的构造。有机层至少含有发光层,且可仅包含发光层,也可除发光层外还具有1层以上的有机层。作为此种其他有机层,可列举:电洞传输层、电洞注入层、电子阻挡层、电洞阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡

层等。电洞传输层也可为具有电洞注入功能的电洞注入传输层,电子传输层也可为具有电子注入功能的电子注入传输层。将具体的有机电致发光元件的构造例示于图1。在图1中,1表示基板,2表示阳极,3表示电洞注入层,4表示电洞传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。

[0230] 以下,对有机电致发光元件的各构件及各层进行说明。此外,基板与发光层的说明也适用于有机光致发光元件的基板与发光层。

[0231] (基板)

[0232] 本发明的有机电致发光元件优选由基板支撑。关于该基板,并无特别限制,只要为自先前惯用于有机电致发光元件的基板即可,例如可使用包含玻璃、透明塑胶、石英、硅等的基板。

[0233] (阳极)

[0234] 作为有机电致发光元件中的阳极,可优选地使用以功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及该等的混合物为电极材料的阳极。作为这种电极材料的具体例,可列举: Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等导电性透明材料。另外,也可使用IDIXO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)等非晶质且可制作透明导电膜的材料。关于阳极,可通过蒸镀或溅镀等方法而将该等电极材料形成为薄膜,并通过光微影法形成所需形状图案,或者在不太需要图案精度的情况下(100 μm 以上程度),也可在上述电极材料的蒸镀或溅镀时隔着所需形状的掩膜而形成图案。或者,在使用有机导电性化合物之类的可涂布材料的情况下,也可使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在自该阳极撷取发光的情况下,理想为使该阳极的透过率大于10%,另外,作为阳极的薄层电阻优选数百 Ω/\square 以下。并且,虽然膜厚也取决于材料,但通常可在10~1000nm、优选10~200nm的范围内选择。

[0235] (阴极)

[0236] 另一方面,作为阴极,可使用以功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及该等的混合物为电极材料的阴极。作为这种电极材料的具体例,可列举: 钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟/锂/铝混合物、稀土金属等。该等之中,就电子注入性及对氧化等的耐久性的方面而言,优选电子注入性金属和作为与其相比功函数的值更大而安定的金属的第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可通过利用蒸镀或溅镀等方法将该等电极材料形成为薄膜而制作。另外,作为阴极的薄层电阻优选数百 Ω/\square 以下,膜厚可在通常10nm~5 μm 、优选50~200nm的范围内选择。此外,为了使发出的光透过,只要有机电致发光元件的阳极或阴极中的任一个为透明或半透明,则发光亮度会提高,所以优选。

[0237] 另外,可通过将阳极的说明所列举的导电性透明材料用于阴极而制作透明或半透明的阴极,通过应用其,可制作阳极与阴极两者具有透过性的元件。

[0238] (发光层)

[0239] 发光层是通过分别自阳极及阴极注入的电洞及电子发生再结合而产生激子后进行发光的层,发光材料也可单独用于发光层,但优选含有发光材料与主体材料。作为发光材料,可使用选自通式(1)所表示的本发明的化合物群的1种或2种以上。为了本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件显现出高发光效率,重要的是将发光材料中所生成的单重

态激子及三重态激子封入发光材料中。因此,发光层中除发光材料外,优选使用主体材料。作为主体材料,可使用激发单重态能量、激发三重态能量中的至少任一个具有高于本发明的发光材料的值的有机化合物。其结果为,变得能够将本发明的发光材料中所生成的单重态激子及三重态激子封入本发明的发光材料的分子中,而变得能够充分地提升其发光效率。但是,也有即便无法充分封入单重态激子及三重态激子,也能够获得高发光效率的情况,因此只要为能够实现高发光效率的主体材料,则可无特别限制地用于本发明。在本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光是自发光层所含的本发明的发光材料所产生。该发光包括荧光发光及延迟荧光发光两者。其中,也可为发光的一部分或部分自主体材料的发光。

[0240] 当使用主体材料的情况下,作为发光材料的本发明的化合物在发光层中的含量优选0.1重量%以上,更优选1重量%以上,另外,优选50重量%以下,更优选20重量%以下,进一步优选10重量%以下。

[0241] 作为发光层中的主体材料,优选具有电洞传输功能、电子传输功能,且防止发光的长波长化,并且具有高玻璃转移温度的有机化合物。

[0242] (注入层)

[0243] 所谓注入层是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置在电极与有机层之间的层,有电洞注入层与电子注入层,也可存在于阳极与发光层或电洞传输层之间、及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可根据需要而设置。

[0244] (阻挡层)

[0245] 阻挡层是可阻挡存在于发光层中的电荷(电子或电洞)及/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可配置在发光层及电洞传输层之间,而阻挡电子沿着电洞传输层的方向通过发光层。同样地,电洞阻挡层可配置在发光层及电子传输层之间,而阻挡电洞沿着电子传输层的方向通过发光层。另外,阻挡层可用以阻挡激子向发光层的外侧扩散。即,电子阻挡层、电洞阻挡层也可分别兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书中所谓电子阻挡层或激子阻挡层是以如下含义使用,即包括以一层具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层。

[0246] (电洞阻挡层)

[0247] 所谓电洞阻挡层,广义上具有电子传输层的功能。电洞阻挡层有一面传输电子,一面阻挡电洞到达电子传输层的作用,由此可提高发光层中的电子与电洞的再结合概率。作为电洞阻挡层的材料,可根据需要使用下述的电子传输层的材料。

[0248] (电子阻挡层)

[0249] 所谓电子阻挡层,广义上具有传输电洞的功能。电子阻挡层有一面传输电洞,一面阻挡电子到达电洞传输层的作用,由此可提高发光层中的电子与电洞再结合的概率。

[0250] (激子阻挡层)

[0251] 所谓激子阻挡层,是用以阻挡因在发光层内电洞与电子发生再结合而产生的激子扩散至电荷传输层的层,通过插入本层,可将激子有效率地封入发光层内,而提高元件的发光效率。激子阻挡层可邻接于发光层而在阳极侧、阴极侧中的任一侧插入,也可同时在阳极侧与阴极侧插入。即,在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可在电洞传输层与发光层之间,邻接于发光层而插入该层,在阴极侧插入激子阻挡层的情况下,可在发光层与阴极之间,邻接于发光层而插入该层。另外,在阳极、与邻接于发光层的阳极侧的激子阻挡层之间,可具

有电洞注入层或电子阻挡层等,在阴极、与邻接于发光层的阴极侧的激子阻挡层之间,可具有电子注入层、电子传输层、电洞阻挡层等。当配置阻挡层的情况下,优选用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少任一个高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0252] (电洞传输层)

[0253] 所谓电洞传输层,包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,且电洞传输层可为单层或者设置多层。

[0254] 作为电洞传输材料,是具有电洞的注入性或传输性、电子的障壁性中的任一种者,也可为有机物、无机物中的任一种。作为可使用的公知的电洞传输材料,例如可列举:三唑衍生物、恶二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑并咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡啶衍生物及吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、经氨基取代的衍生物、恶唑衍生物、苯乙烯基葱衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,另外,导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0255] (电子传输层)

[0256] 所谓电子传输层,包含具有传输电子的功能的材料,且电子传输层可为单层或者设置多层。

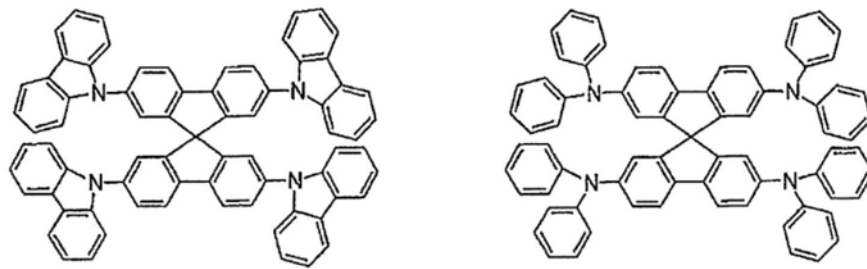
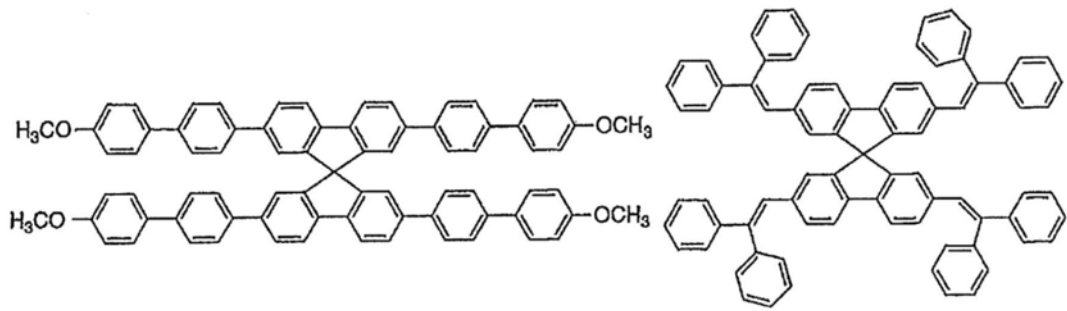
[0257] 作为电子传输材料(也有兼具电洞阻挡材料的情况),只要具有将自阴极注入的电子传输至发光层的功能即可。作为可使用的电子传输层,例如可列举:经硝基取代的茚衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二酰亚胺、亚茚基甲烷衍生物、葱醌二甲烷及葱酮衍生物、恶二唑衍生物等。并且,在上述恶二唑衍生物中,也可使用将恶二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基而周知的喹啉环的喹啉衍生物作为电子传输材料。并且,也可使用将该等材料导入到高分子链中、或将该等材料设为高分子的主链的高分子材料。

[0258] 当制作有机电致发光元件时,不仅将通式(1)所表示的化合物用于发光层,也可用于发光层以外的层。此时,发光层所使用的通式(1)所表示的化合物、与发光层以外的层所使用的通式(1)所表示的化合物可相同也可不同。例如,也可在上述的注入层、阻挡层、电洞阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、电洞传输层、电子传输层等中使用通式(1)所表示的化合物。该等层的制膜方法并无特别限定,也可通过干燥处理、湿式处理中的任一种而进行制作。

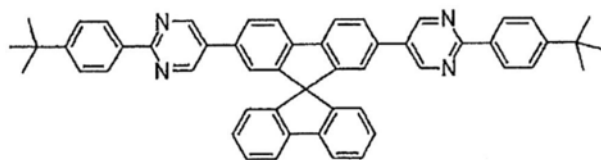
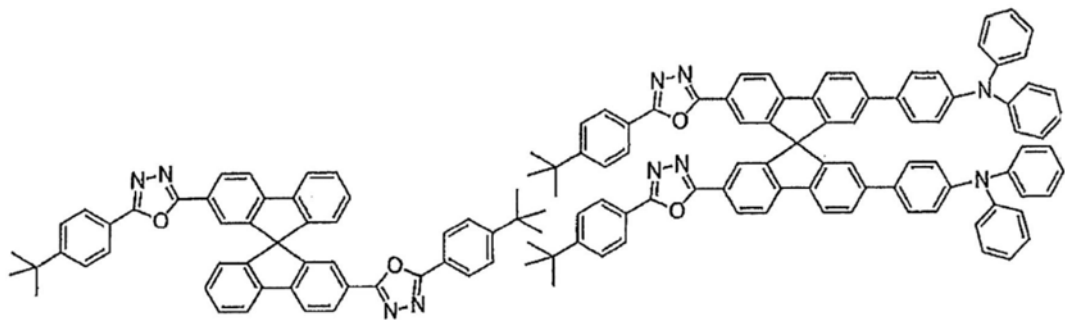
[0259] 以下,具体地例示可用于有机电致发光元件的优选材料。其中,在本发明中可使用的材料并不受以下的例示化合物限定性地加以解释。另外,即便为作为具有特定功能的材料进行例示的化合物,也可转用作具有其他功能的材料。此外,以下的例示化合物的结构式中的R、R₁~R₁₀各自独立表示氢原子或取代基。n表示3~5的整数。

[0260] 首先,可列举也可用作发光层的主体材料的优选化合物。

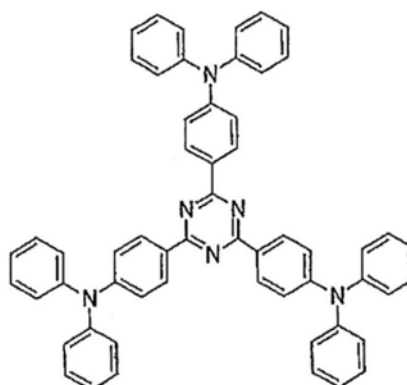
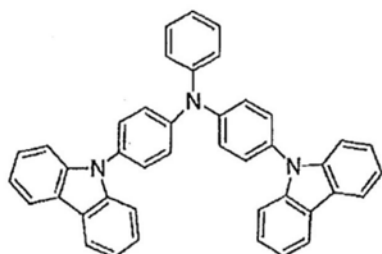
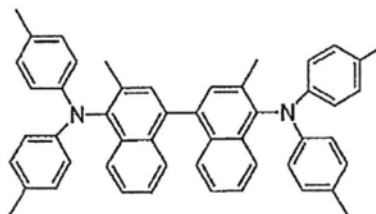
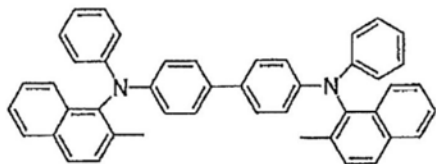
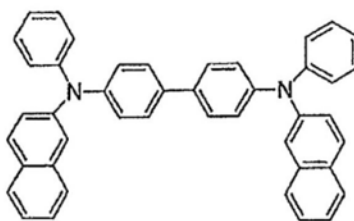
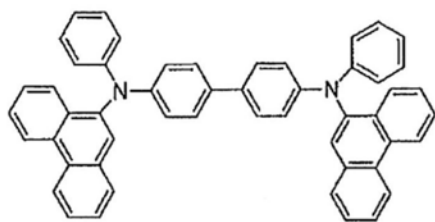
[0261] [化34]



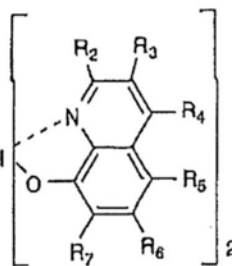
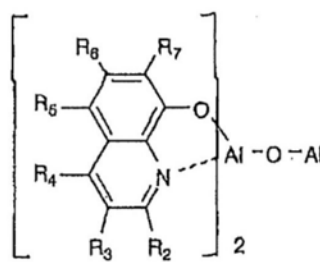
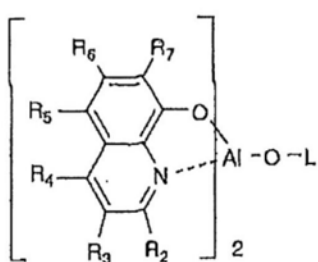
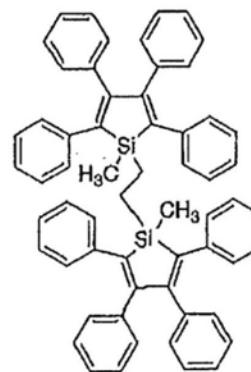
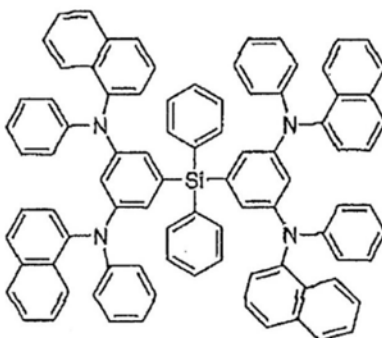
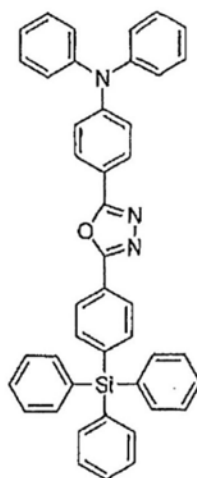
[0262]



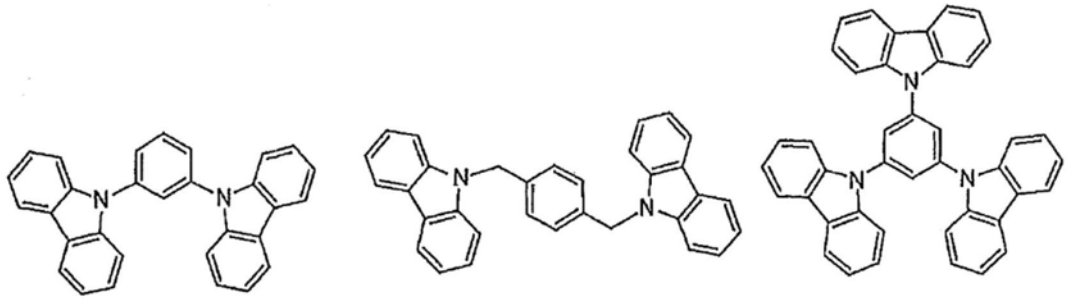
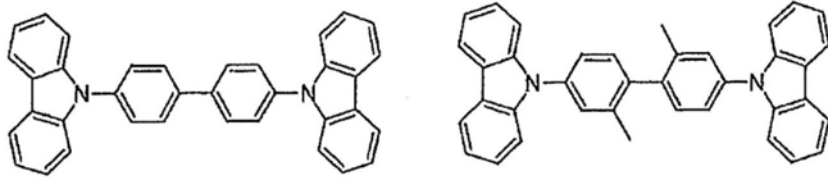
[0263] [化35]



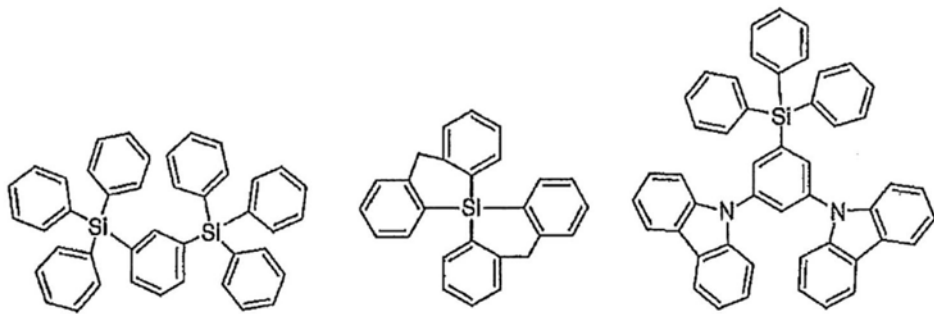
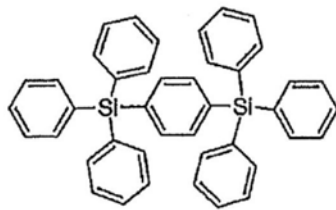
[0264]



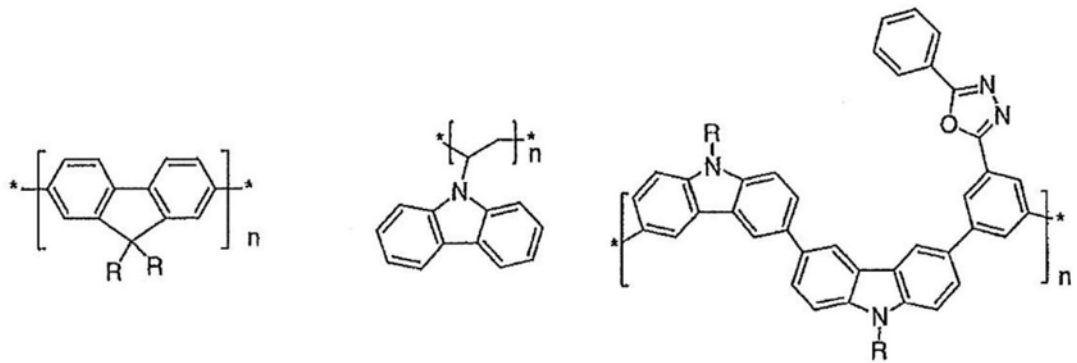
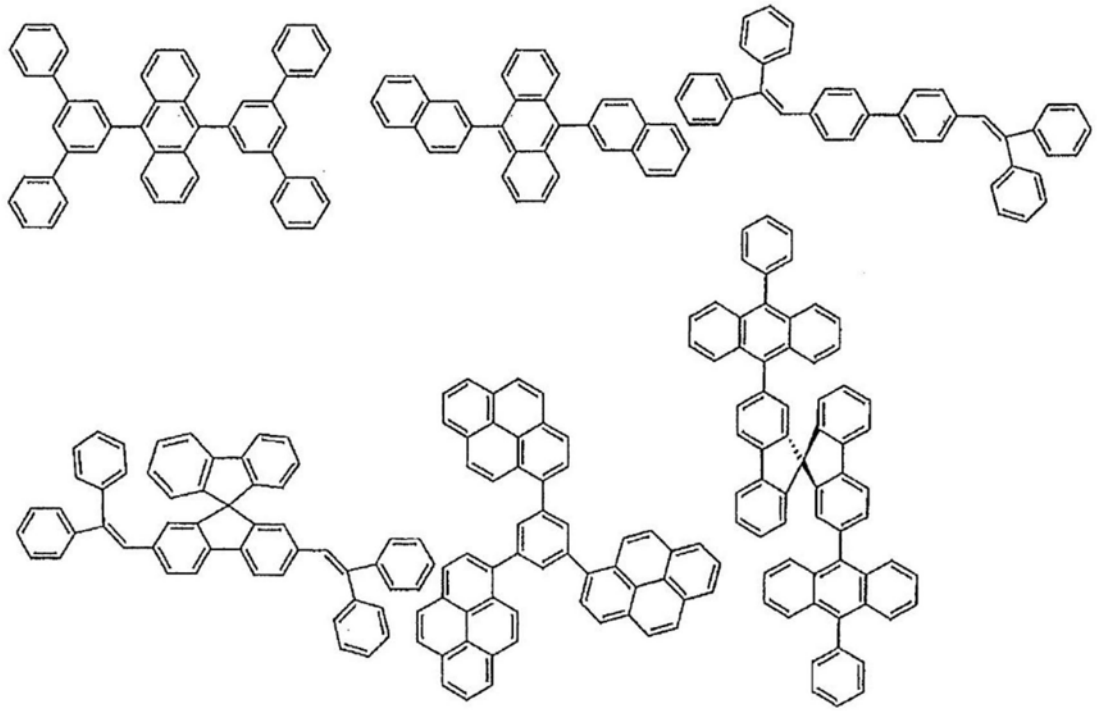
[0265] [化36]

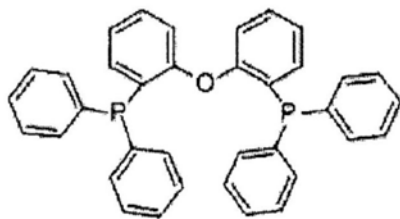


[0266]

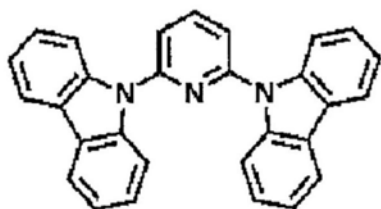
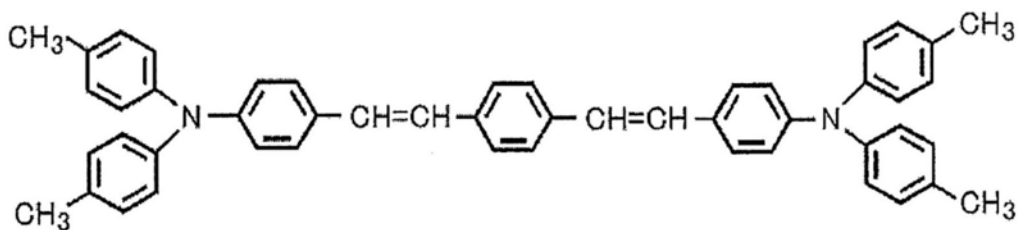


[0267] [化37]





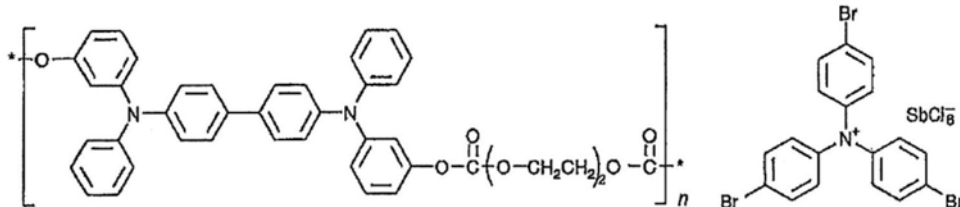
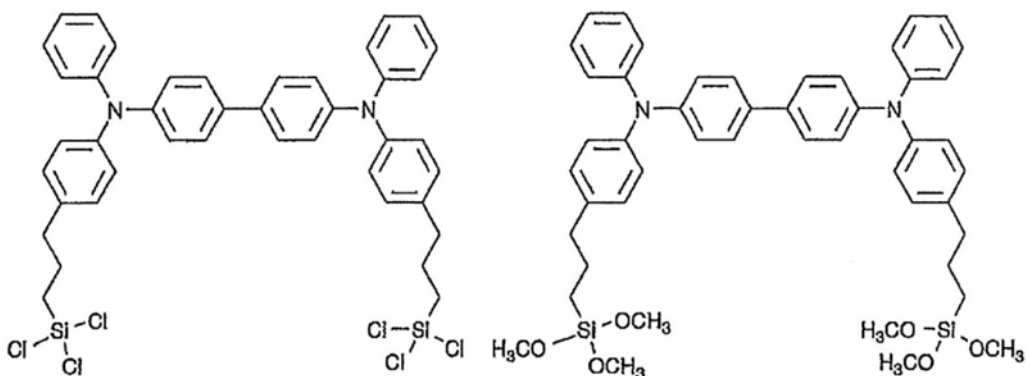
[0270]

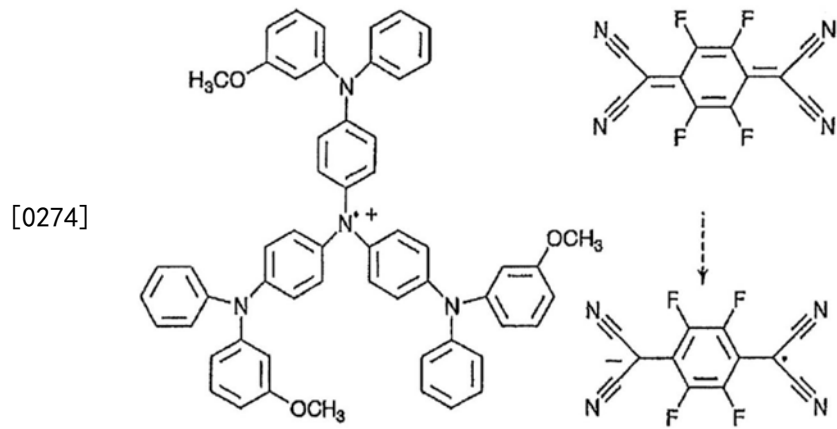


[0271] 其次,列举可用作电洞注入材料的优选化合物例。

[0272] [化39]

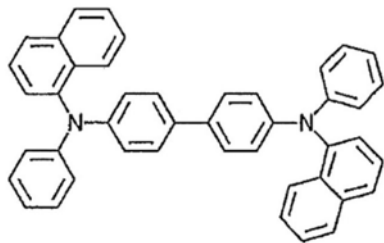
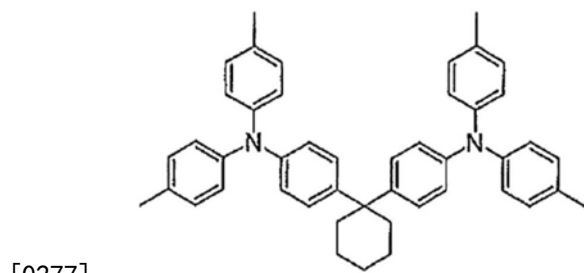
[0273]



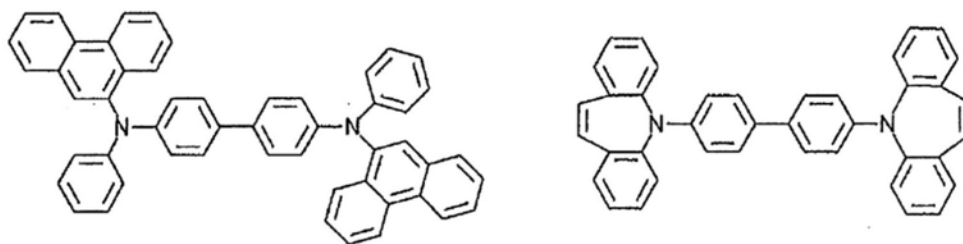
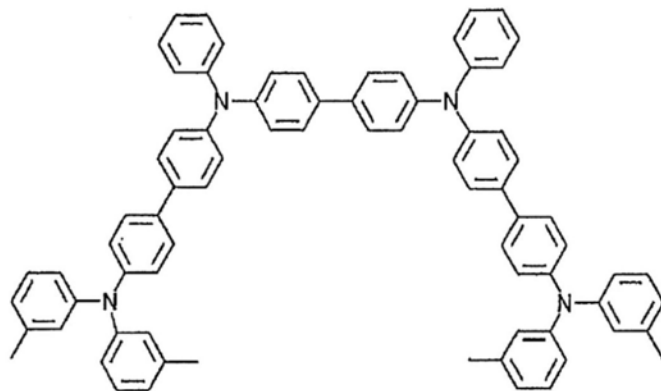


[0275] 其次,列举可用作电洞传输材料的优选化合物例。

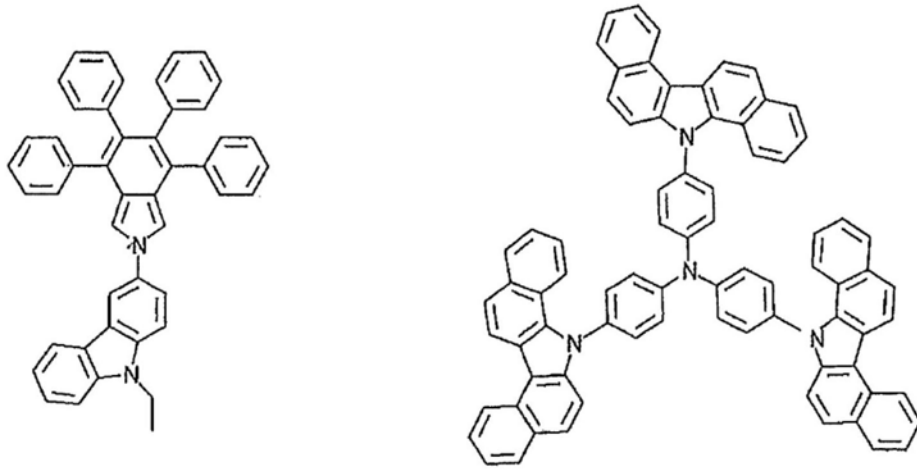
[0276] [化40]



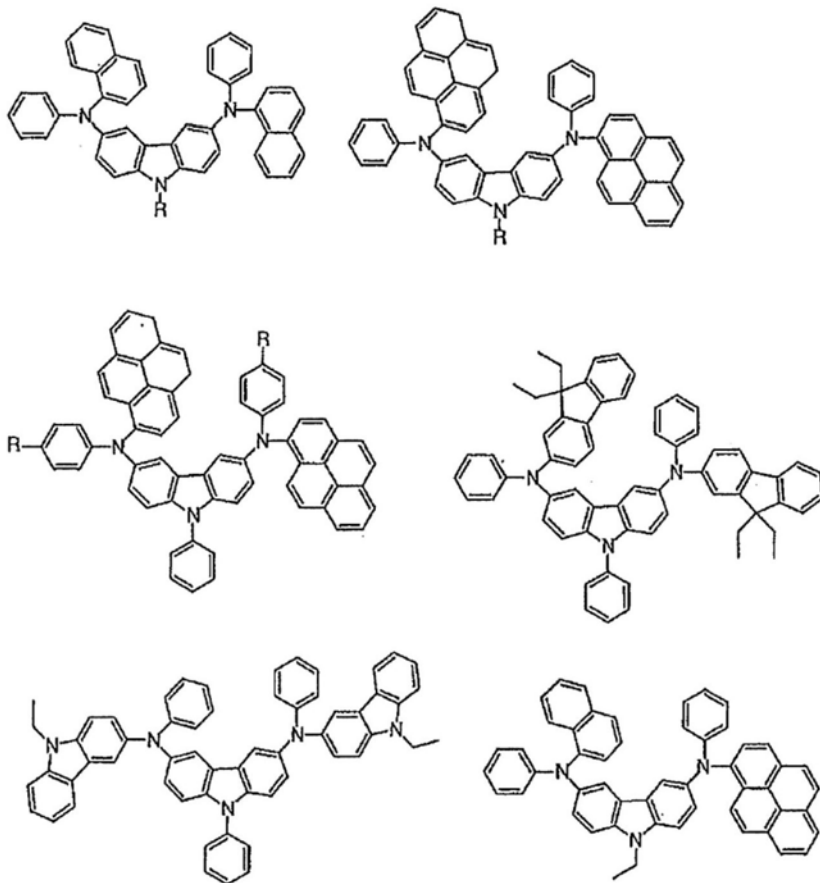
[0278]



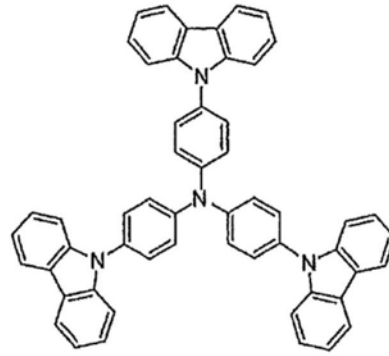
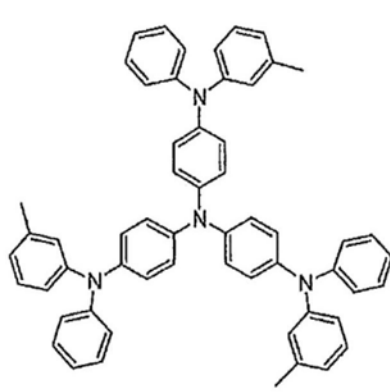
[0279] [化41]



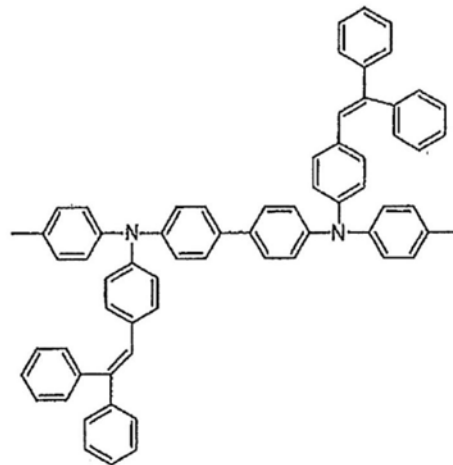
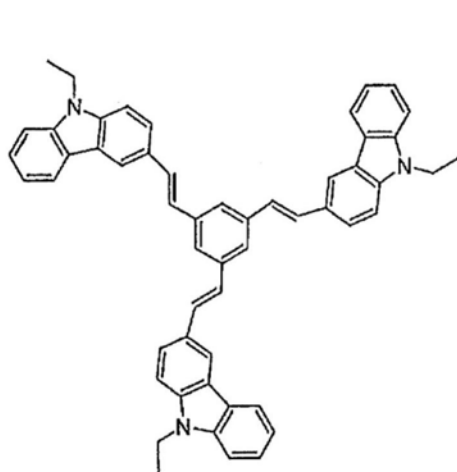
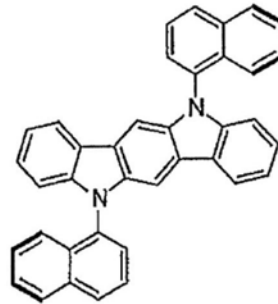
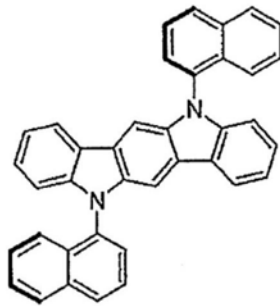
[0280]



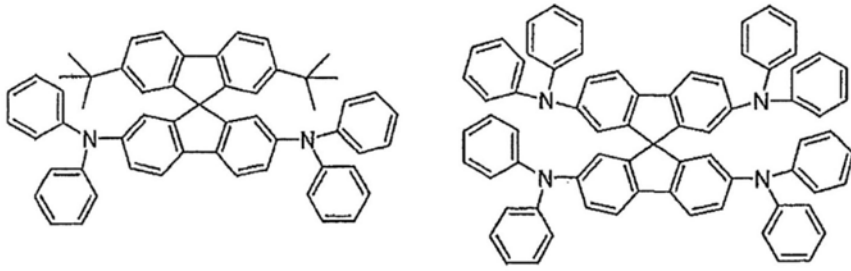
[0281] [化42]



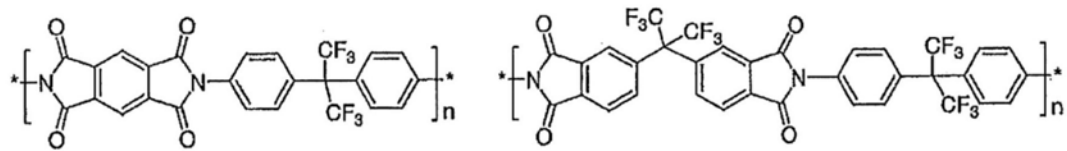
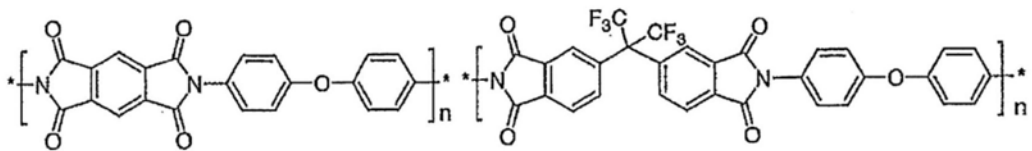
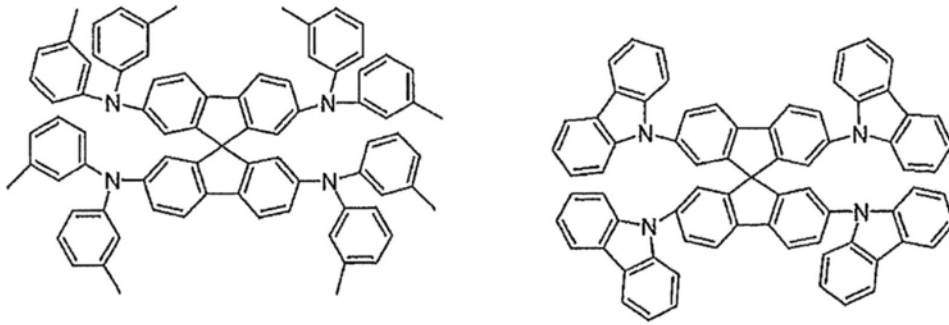
[0282]



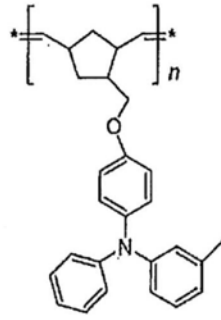
[0283] [化43]



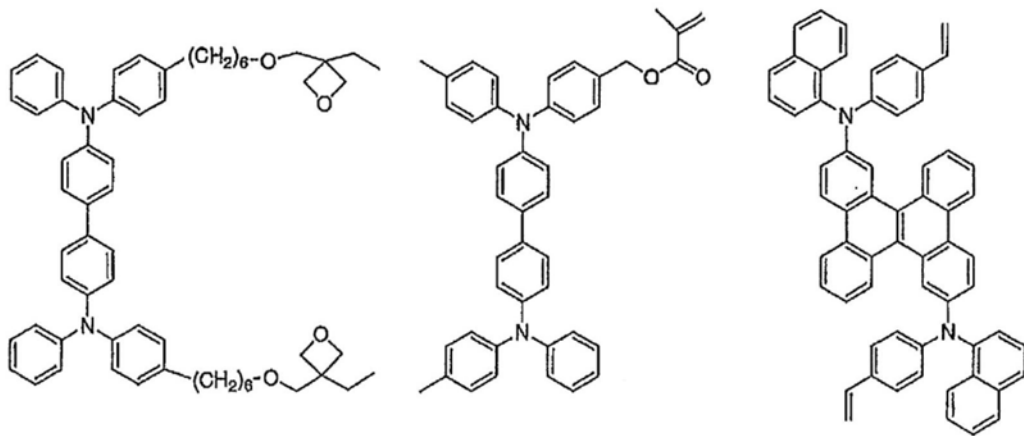
[0284]



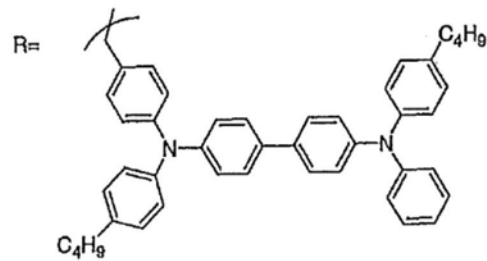
[0285] [化44]

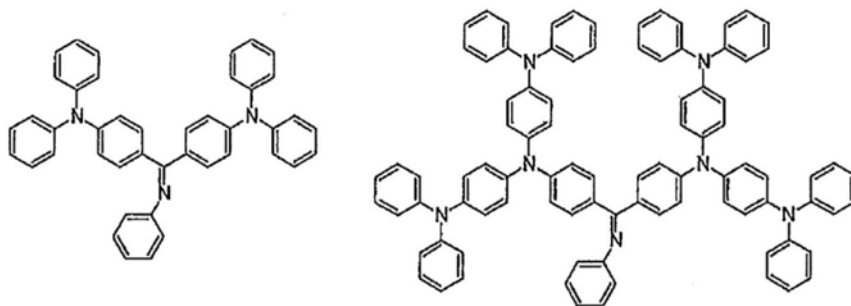


[0286]

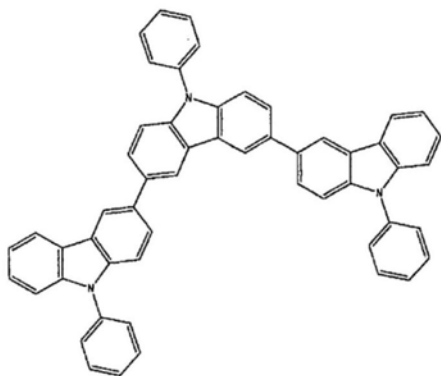
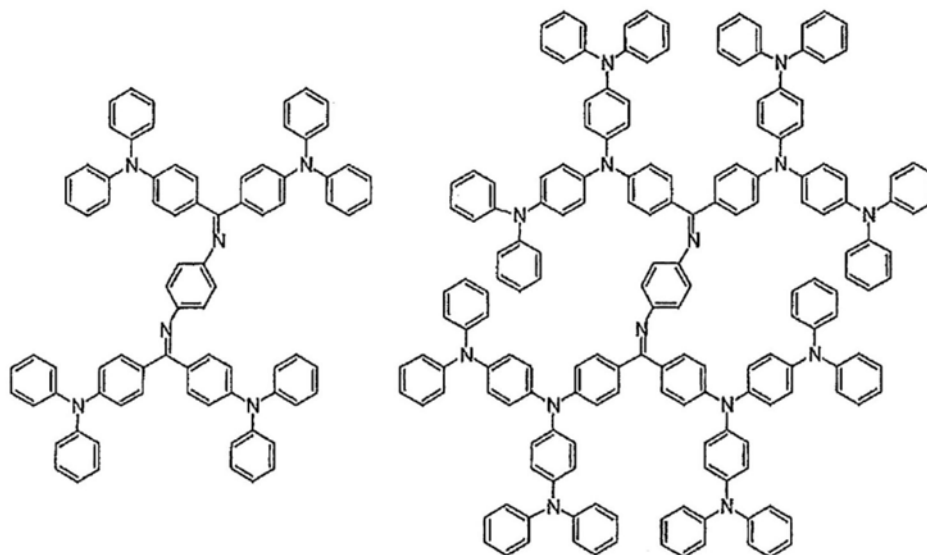


[0287] [化45]





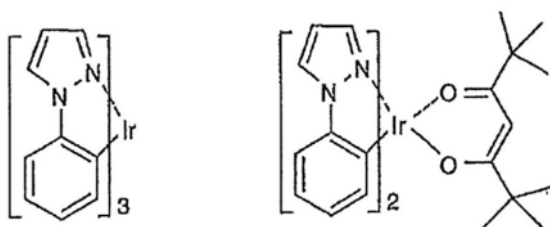
[0288]



[0289] 其次,列举可用作电子阻挡材料的优选化合物例。

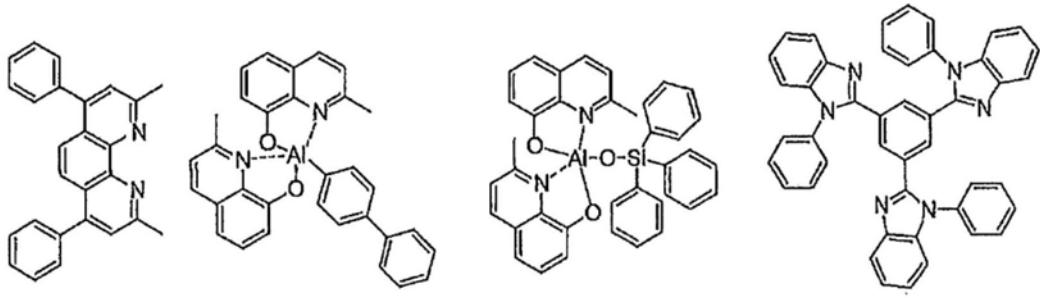
[0290] [化46]

[0291]

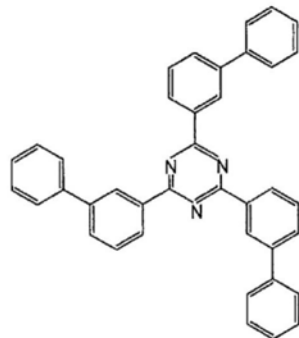
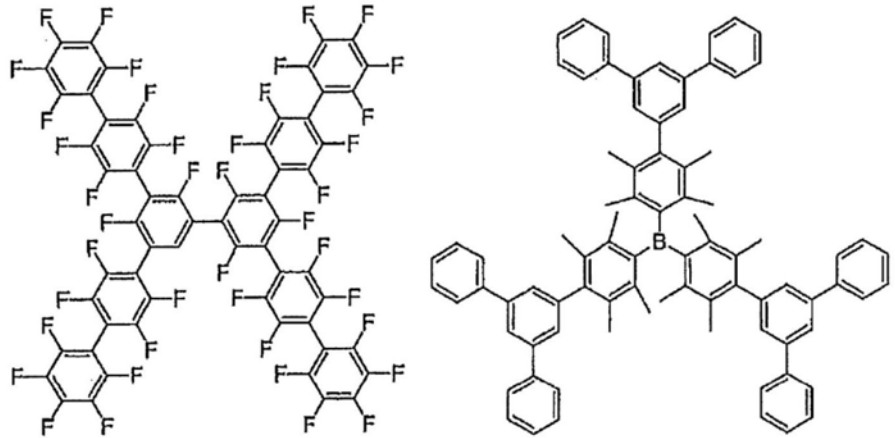


[0292] 其次,列举可用作电洞阻挡材料的优选化合物例。

[0293] [化47]

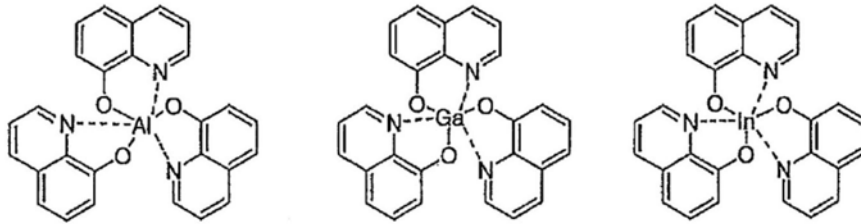
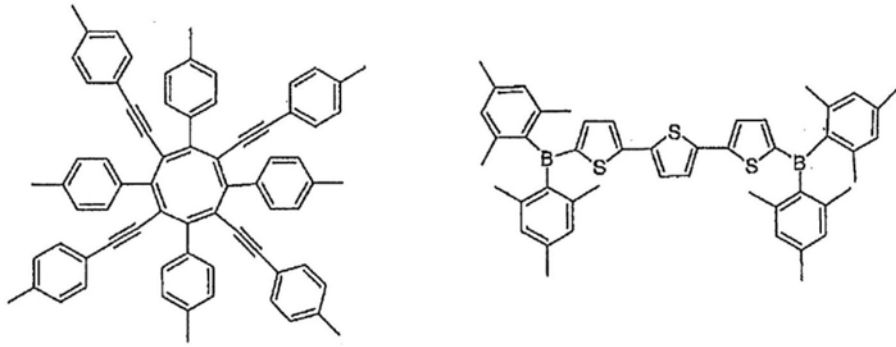


[0294]

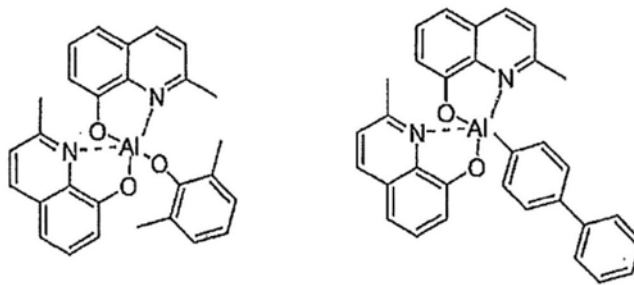
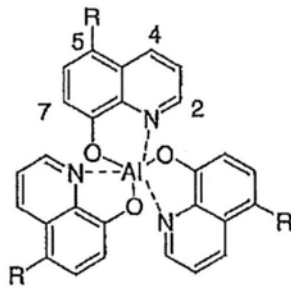


[0295] 其次,列举可用作电子传输材料的优选化合物例。

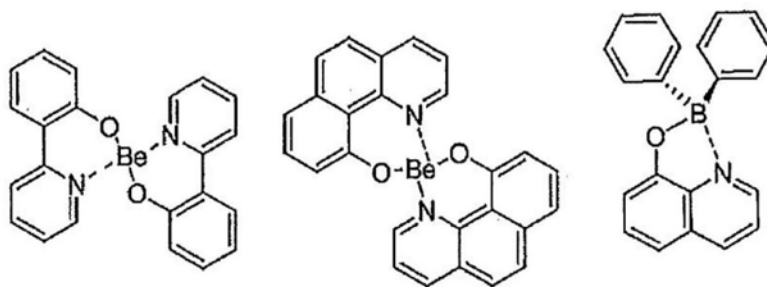
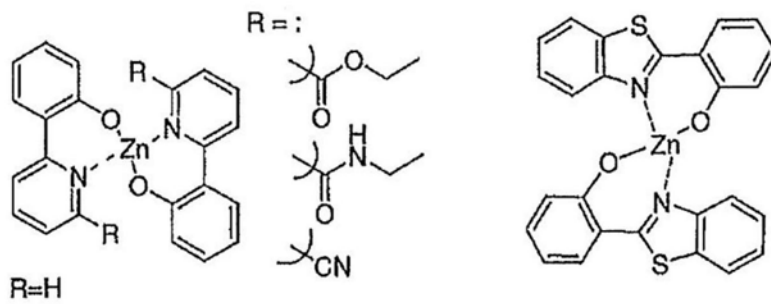
[0296] [化48]



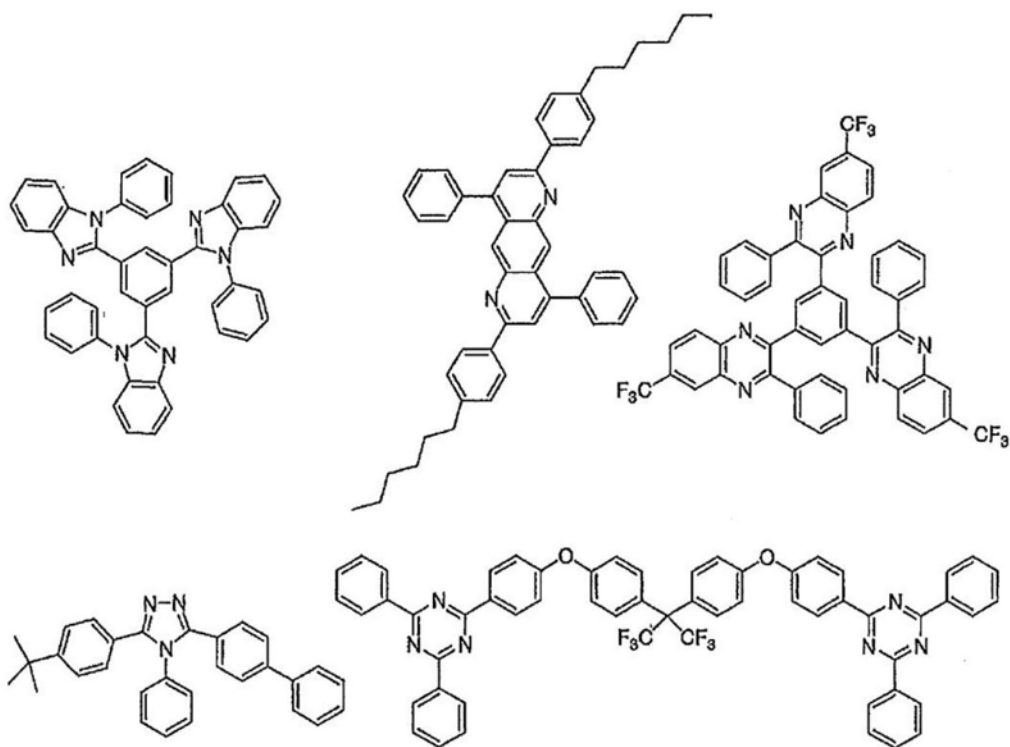
[0297]



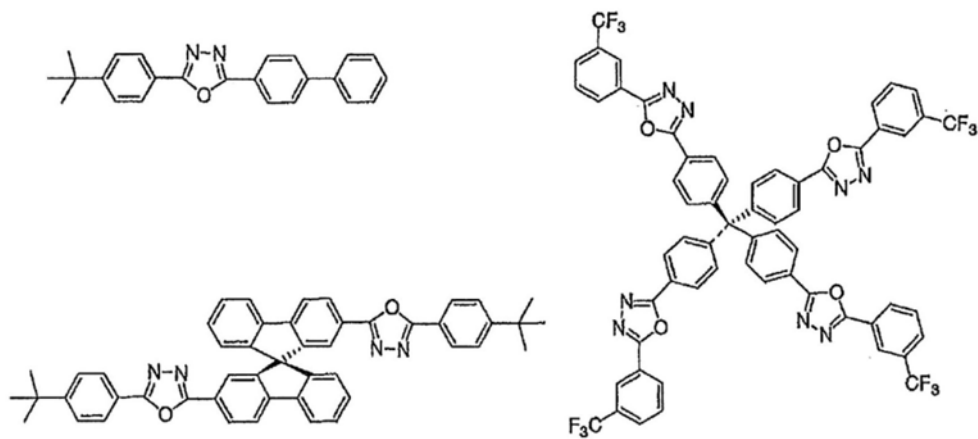
[0298] [化49]



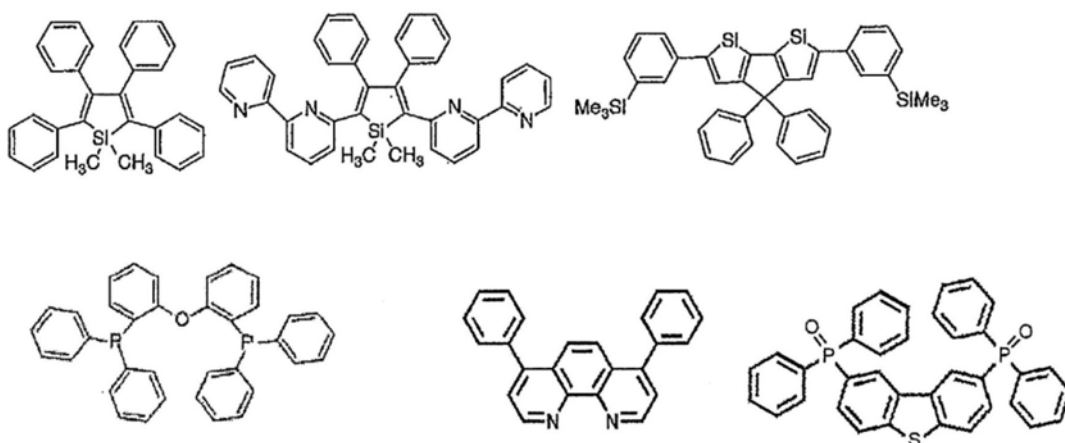
[0299]



[0300] [化50]



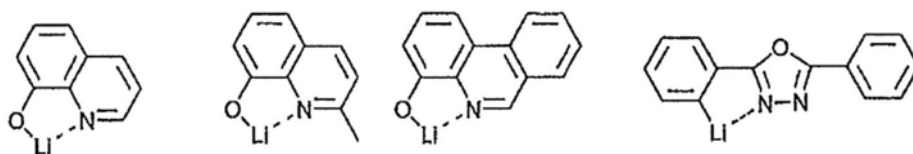
[0301]



[0302] 其次,列举可用作电子注入材料的优选化合物例。

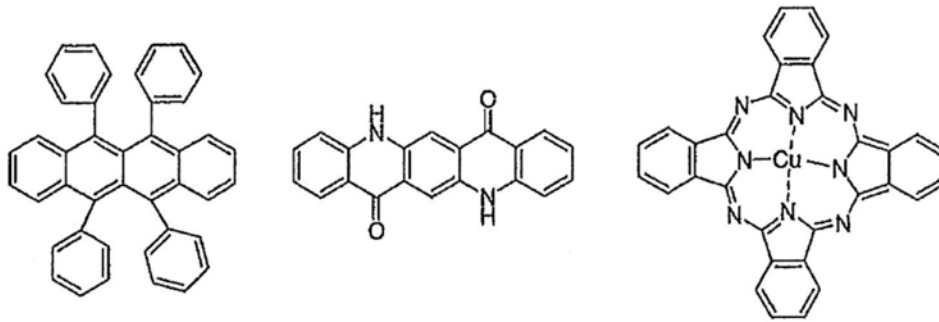
[0303] [化51]

[0304]

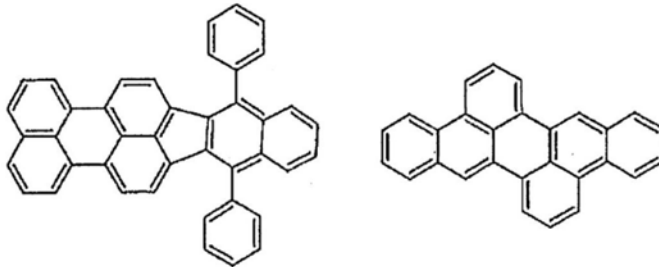


[0305] 此外,列举作为可添加的材料而优选的化合物例。例如,考虑作为稳定化材料进行添加等。

[0306] [化52]



[0307]



[0308] 通过上述方法而制作的有机电致发光元件是通过对所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场而发光。此时,如果是利用激发单重态能量的发光,则其能阶相应的波长的光被确认为荧光发光及延迟荧光发光。另外,如果是利用激发三重态能量的发光,则其能阶相应的波长的光被确认为磷光。通常的荧光的荧光寿命短于延迟荧光发光,因此发光寿命可以荧光与延迟荧光加以区别。

[0309] 另一方面,关于磷光,在如本发明的化合物的通常有机化合物中,激发三重态能量不稳定而转化为热等,寿命短而立即失活,因此在室温下基本上无法观测到。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,可通过观测极低温条件下的发光而进行测定。

[0310] 本发明的有机电致发光元件可应用于单一元件、包含配置成阵列状的构造的元件、及将阳极与阴极配置成X-Y矩阵状的构造中的任一个。根据本发明,通过使发光层含有通式(1)所表示的化合物,可获得发光效率得到大幅改善的有机发光元件。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件还可应用于各种用途。例如,可使用本发明的有机电致发光元件而制造有机电致发光显示装置,关于详细内容,可参照时任静士、安达千波矢、村田英幸合著的「有机EL显示器」(Ohmsha)。另外,尤其是本发明的有机电致发光元件也可应用于需求大的有机电致发光明或背光装置。

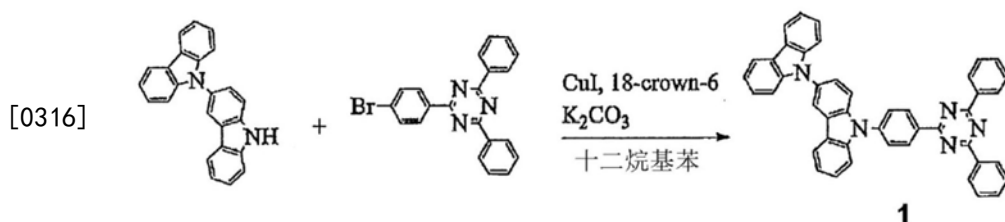
[0311] [实施例]

[0312] 以下,列举合成例及实施例而对本发明的特征进一步具体地进行说明。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等只要不偏离本发明的宗旨,则可适当进行变更。因此,本发明的范围并不受以下所示的具体例限定性地加以解释。

[0313] (合成例1)

[0314] 在本合成例中,依据以下的流程而合成化合物1。

[0315] [化53]



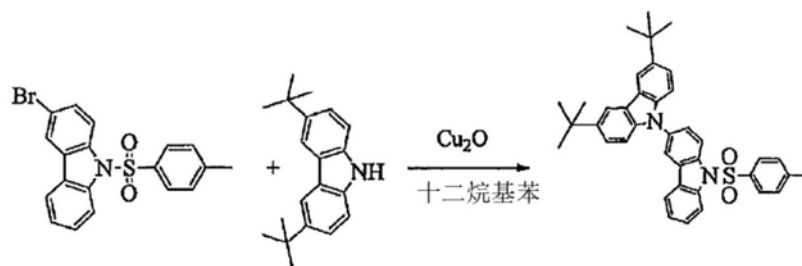
[0317] 将3-吲哚基吲哚(0.25g, 0.75mmol)、2-溴-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(0.29g, 0.75mmol)、碘化铜(0.021g, 0.11mmol)、18-冠醚-6(0.030g, 0.11mmol)、碳酸钾(0.62g, 4.5mmol)加入到十二烷基苯(2.0mL)中,在氮气环境下,以220℃加热2天。反应结束后,利用二氯甲烷进行萃取,利用碳酸钠干燥后,利用硅胶的管柱层析法(展开溶剂:己烷/二氯甲烷=80/20)进行纯化,由此获得化合物1(产量0.25g(4.0mmol),产率53%)。

[0318] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.08 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 8.84 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 4H), 8.32 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.20 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.15 (d, $J=7.5$, 1H), 7.91 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.75 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 1H), 7.67-7.59 (m, 8H), 7.55-7.51 (m, 1H), 7.45-7.41 (m, 4H), 7.38-7.35 (m, 1H), 7.33-7.29 (m, 2H)

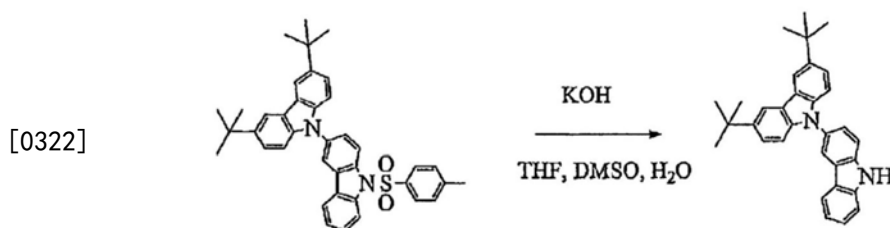
[0319] (合成例2)

[0320] 在本合成例中,依据以下的流程而合成化合物2。

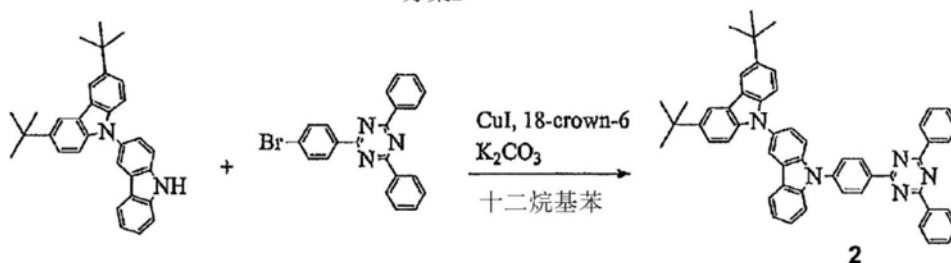
[0321] [化54]



方案1



方案2



方案3

[0323] [方案1]3,6-叔丁基-9-(9-甲苯磺酰基-9H-吲哚-3-基)-9H-吲哚的合成

[0324] 将3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-吲哚(4.47g, 11.5mmol)、3,6-二叔丁基-9H-吲哚

(3.04g, 10.9mmol)、氧化铜(I) (3.96g, 27.6mmol) 加入到十二烷基苯 (2.0mL) 中, 在氮气环境下, 以 220℃ 加热 20 小时。反应结束后, 过滤去除氧化铜 (I), 其后利用硅胶的管柱层析法 (展开溶剂: 己烷/二氯甲烷=70/30) 进行纯化 (产量 2.21g (11.5mmol), 产率 32.2%)。

[0325] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.38 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 8.16 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 1H), 8.07 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.87 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.80 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.66 (dd, $J=2.5\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.57-7.53 (m, 1H), 7.46 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$, 2H), 7.40-7.37 (m, 1H), 7.32 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.20 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.47 (s, 18H)

[0326] [方案2] 3,6-二叔丁基-9-(9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑的合成

[0327] 将 3,6-二叔丁基-9-(9-甲苯磺酰基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑 (2.08g, 3.47mmol)、氢氧化钾 (2.22g, 39.5mmol) 在四氢呋喃 (4.6mL) 与二甲基亚砜 (2.3mL) 与水 (0.7mL) 的混合溶剂中以 70℃ 搅拌 5 小时。反应结束后, 利用硫酸进行中和, 利用甲苯萃取后, 利用硫酸钠进行干燥。利用蒸发器将溶剂去除后, 通过再结晶 (异丙醇/甲醇=50/50) 进行纯化 (产量 1.17g (2.51mmol), 产率 72.5%)。

[0328] ^1H NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm) 11.54 (s, 1H), 8.34 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.30 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H), 8.20 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.72 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.56 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.53 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.48-7.44 (m, 3H), 7.25 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.19-7.16 (m, 1H), 1.43 (s, 18H)

[0329] [方案3] 9'-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'H-(3'6'-叔丁基咪唑基)咪唑的合成

[0330] 向 3-(3,6-二叔丁基-咪唑基)咪唑 (0.34g, 0.77mmol)、4-溴苯基-二苯基三嗪 (0.38g, 0.97mmol) 中加入碘化铜 (0.01g, 0.05mmol)、18-冠醚-5 (0.027g, 0.10mmol)、碳酸钾 (0.138g, 1.00mmol)、十二烷基苯 (0.9mL), 以 220℃ 反应一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 利用硅藻土进行过滤。浓缩后, 利用二氯甲烷进行萃取。利用硫酸镁使有机层干燥, 利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法 (环己烷/二氯甲烷=70/30) 进行纯化, 由此获得化合物 2 (产量 0.3g, 粗产率 51.9%)。

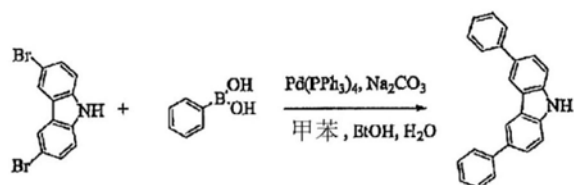
[0331] MALDI-TOF-MS $m/z=751$ ($[\text{M}]^+$)

[0332] ^1H NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm) 9.08 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.82 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 8.57 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.41 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 8.33 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 8.08 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.82 (d, 9.0Hz, 1H), 7.76-7.65 (m, 8H), 7.58-7.55 (m, 1H), 7.50 (dd, $J=1.5\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$, 2H), 7.39-7.36 (m, 1H), 7.33 (d, 9.0Hz, 2H), 1.43 (s, 18H)

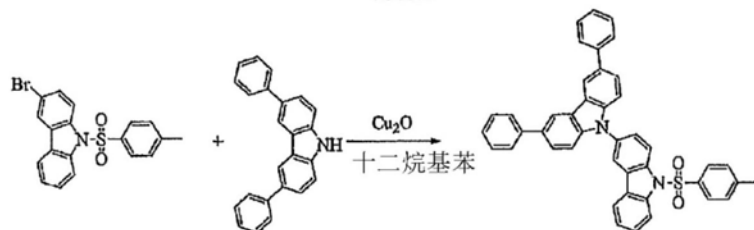
[0333] (合成例 3)

[0334] 在本合成例中, 依据以下的流程而合成化合物 3。

[0335] [化 55]

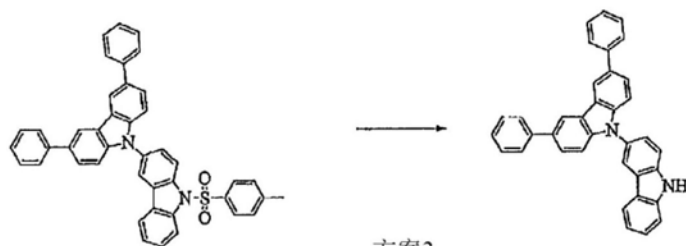


方案1

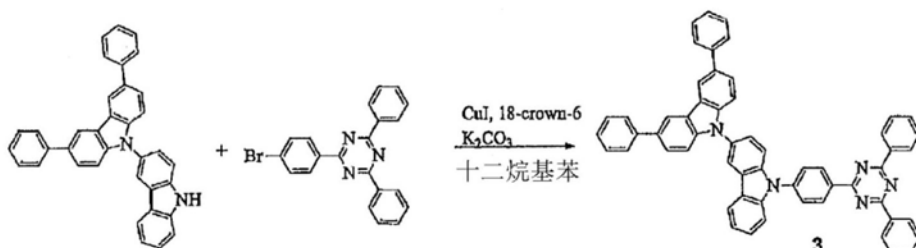


方案2

[0336]



方案3



方案4

[0337] [方案1]3,6-二苯基-咪唑的合成

[0338] 向3,6-二溴咪唑(13g,40mmol)、苯基硼酸(11.7g,96mmol)、碳酸钠(21.9g,207mmol)中加入甲苯(200ml)、乙醇(100ml)、水(53ml),脱气后进行搅拌。并且加入Pd(PPh₃)₄(4.61g,3.99mmol),脱气后以80℃反应12小时。反应结束后,利用二氯甲烷进行萃取。利用硫酸镁使有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法进行纯化(洗脱液:环己烷/二氯甲烷=50/50)。利用己烷进行再结晶(产量4.32g,产率33.8%)。

[0339] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):δ(ppm)8.34(d,J=1.5Hz,2H),8.11(s,1H),7.72(dd,J=1.0Hz,J=1.0Hz,4H),7.69(dd,J=1.5Hz,J=2.0Hz,2H),7.51-7.46(m,6H),7.36-7.33(m,2H)

[0340] [方案2]3,6-二苯基-9-甲苯磺酰基-9H-咪唑的合成

[0341] 将3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-咪唑(4.20g,13.2mmol)、3,6-二苯基-9H-咪唑(4.87g,12.5mmol)、氧化铜(I)(4.54g,31.8mmol)加入到十二烷基苯(12.3mL)中,在氮气环境下以220℃加热20小时。反应结束后,过滤去除氧化铜(I),其后利用硅胶的管柱层析法(展开溶剂:己烷/二氯甲烷=50/50)进行纯化(产量3.24g(5.07mmol),产率38.5%)。

[0342] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):δ(ppm)8.58(d,J=8.5Hz,1H),8.43(d,J=1.5Hz,2H),8.41(d,J=8.5Hz,1H),8.14(d,J=2.0Hz,1H),7.92(d,J=7.5Hz,1H),7.84(d,J=8.5Hz,

2H), 7.75-7.72 (m, 6H), 7.68 (dd, J=1.5Hz, J=2.0Hz, 2H), 7.59-7.56 (m, 1H), 7.52-7.45 (m, 5H), 7.42-7.39 (m, 1H), 7.37-7.35 (m, 2H), 2.34 (s, 3H)

[0343] [方案3] 9-(9H-咪唑-3基)-3,6-二苯基-9H-咪唑的合成

[0344] 将3,6-二苯基-9-甲磺酰基-9H-咪唑 (3.22g, 5.03mmol)、氢氧化钾 (3.22g, 57.3mmol) 在四氢呋喃 (6.7mL) 与二甲基亚砜 (3.3mL) 与水 (1.0mL) 的混合溶剂中以70℃搅拌5小时。反应结束后, 利用硫酸进行中和, 利用甲苯萃取后, 利用硫酸钠进行干燥。利用蒸发器去除溶剂后, 通过再结晶 (氯仿/己烷=50/50) 进行纯化 (产量1.20g (2.48mmol), 产率49.2%)。

[0345] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.44 (d, J=2.0Hz, 2H), 8.29 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.08 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.75 (d, J=7.0Hz, 4H), 7.68 (dd, J=1.5Hz, J=1.5Hz, 2H), 7.60 (dd, J=1.5Hz, J=2.0Hz, 1H), 7.50-7.47 (m, 8H), 7.37-7.34 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 1H)

[0346] [方案4] 9'-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'H-(3'6'-二苯基咪唑基)咪唑

[0347] 向3-(3,6-二苯基-咪唑基)咪唑 (0.35g, 0.72mmol)、4-溴苯基-二苯基三嗪 (0.31g, 0.80mmol) 中加入碘化铜 (0.010g, 0.04mmol)、18-冠醚-5 (0.038g, 0.14mmol)、碳酸钾 (0.10g, 0.72g)、十二烷基苯 (0.72mL), 以220℃反应一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 利用硅藻土进行过滤。浓缩后, 利用二氯甲烷进行萃取, 利用硫酸镁使有机层干燥, 利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法 (己烷/二氯甲烷=70/30) 进行纯化, 由此获得化合物3 (产量0.10g, 产率17.5%)。

[0348] ^1H NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm) 9.09 (d, J=8.5Hz, 2H), 8.82 (d, J=7.0Hz, 4H), 8.78 (d, J=1.5Hz, 2H), 8.68 (d, J=2.0Hz, 1H), 8.43 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.09 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.85 (d, 7.5Hz, 5H), 7.81 (dd, J=1.5Hz, J=1.5Hz, 2H), 7.76-7.67 (m, 9H), 7.53-7.49 (m, 6H), 7.42-7.35 (m, 3H)

[0349] MALDI-TOF-MS: m/z=791 ($[\text{M}]^+$)

[0350] (合成例4)

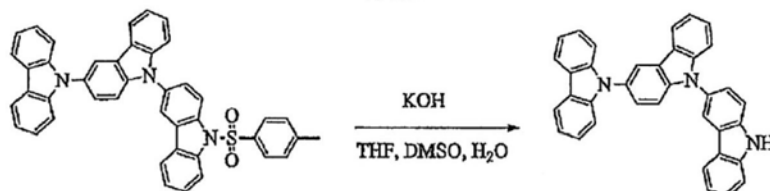
[0351] 在本合成例中, 依据以下的流程而合成化合物4。

[0352] [化56]

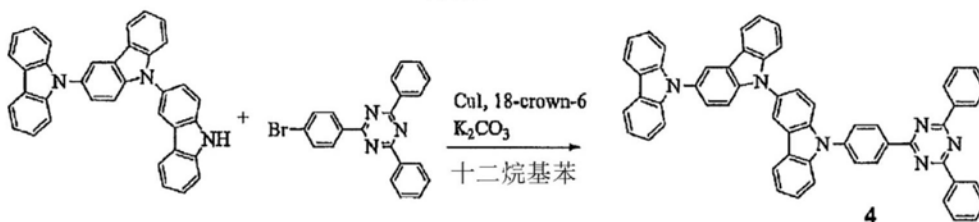


方案1

[0353]



方案2



方案3

[0354] [方案1] 9-(9-(9-甲苯磺酰基-9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑的合成

[0355] 使3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑(1.70g, 4.36mmol)、3-咔唑基咔唑(1.52g, 4.59mmol)、氧化铜(I)(2.22g, 15.5mmol)在十二烷基苯(4.3mL)中,以220℃在惰性环境下反应20小时。反应结束后,通过过滤而去除氧化铜(I),其后利用硅胶的管柱层析法(展开溶剂:己烷/二氯甲烷=50/50)进行纯化(产量1.14g(1.75mmol),产率38.1%)。

[0356] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3): 8.60 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 1H), 8.41 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 8.31 (d, $J=1.0\text{Hz}$, 1H), 8.20-8.17 (m, 3H), 8.14 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.94 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.84 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.75 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.58-7.54 (m, 3H), 7.48-7.40 (m, 7H), 7.35-7.29 (m, 3H), 7.22 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 2.34 (s, 3H)

[0357] [方案2] 9-(9-(9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑的合成

[0358] 将9-(9-(9-甲苯磺酰基-9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑基-3-基)-9H-咔唑(1.05g, 2.16mmol)、氢氧化钾(1.38g, 24.6mmol)在四氢呋喃(2.9mL)与二甲基亚砷(1.4mL)与水(0.4mL)的混合溶剂中以70℃搅拌5小时。反应结束后,利用硫酸进行中和,利用甲苯萃取后,利用硫酸钠进行干燥。利用蒸发器去除溶剂后,通过再结晶(氯仿/己烷=20/80)进行纯化(产量0.62g(1.3mmol),产率59%)。

[0359] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, DMSO): 11.62 (s, 1H), 8.56 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.50 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.37 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 8.29 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.25 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.80 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.66 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.61-7.7.59 (m, 3H), 7.50-7.43 (m, 4H), 7.41-7.38 (m, 3H), 7.32-7.29 (m, 3H), 7.22-7.19 (m, 1H)

[0360] [方案3] 9'-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'H-3,9':3',9''-叔咔唑的合成

[0361] 向3-(3-(3-咔唑基)咔唑基)咔唑(0.26g, 0.5mmol)、3,6-二溴-9-甲苯磺酰基咔唑

(0.23g, 0.6mmol)、碘化铜(0.005g, 0.02mmol)、18-冠醚-6(0.025g, 0.09mmol)、碳酸钾(0.09g, 0.65mmol)中加入十二烷基苯(0.6ml), 以220℃反应一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 利用硅藻土进行过滤。浓缩后, 利用硫酸镁使有机层干燥, 利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法进行纯化(洗脱液: 己烷/二氯甲烷=70/30), 由此获得化合物4(产量0.11g, 产率23.1%)。

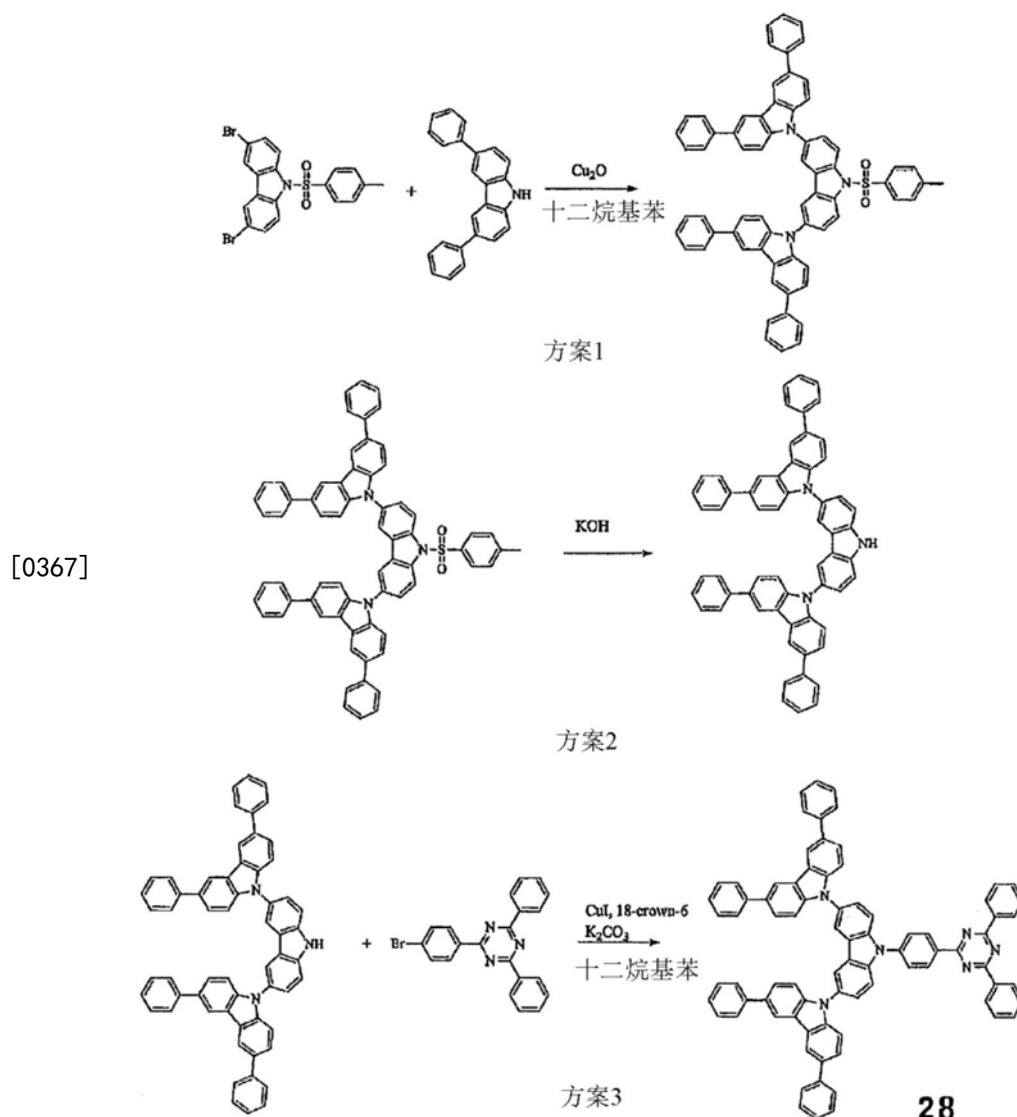
[0362] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3): 9.10 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.84 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 4H), 8.41 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.33 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 1H), 8.20-8.15 (m, 4H), 7.92 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.80 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.69-7.55 (m, 12H), 7.48 (s, 2H), 7.43 (s, 4H), 7.35-7.29 (m, 3H)

[0363] MALDI-TOF-MS: $m/z=803$ ($[\text{M}-1]^+$)

[0364] (合成例5)

[0365] 在本合成例中, 依据以下的流程而合成化合物28。

[0366] [化57]



[0368] [方案1]9-甲苯磺酰基-3,3',6,6''-四苯基-3',6'-二咪唑基咪唑的合成

[0369] 向3,6-二溴-9-甲苯磺酰基咪唑(1.92g, 4.0mmol)、3,6-二苯基咪唑(2.58g, 8.08mmol)、氧化铜(1.39g, 9.7mmol)中加入十二烷基苯(3.5ml), 以220℃反应一夜。反应结

束后,利用二氯甲烷进行萃取,利用硫酸镁使有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法(洗脱液:己烷/二氯甲烷=70/30)进行纯化(产量7.42g,产率19.0%)。

[0370] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.66 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 8.40 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 4H), 8.18 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.97 (d, $J=8.50\text{Hz}$, 2H), 7.82 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.72 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 8H), 7.67 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 4H), 7.48-7.46 (m, 12H), 7.36-7.33 (m, 6H), 2.42 (s, 3H)

[0371] [方案2] 3,3'',6,6''四苯基-3',6'-二咪唑基咪唑的合成

[0372] 向9-甲苯磺酰基-3,3'',6,6''-四苯基-3',6'-二咪唑基咪唑(0.25g, 0.25mmol)、氢氧化钾(0.14g, 2.5mmol)中加入THF(2.3ml)、DMSO(1.4ml)、水(0.3ml),加热回流4小时。反应结束后,利用1当量浓度的HCl进行中和。利用水、二氯甲烷进行萃取,利用硫酸镁使有机层干燥。利用蒸发器将有机层浓缩。利用己烷、二氯甲烷进行再结晶(产量0.16g,产率80.0%)。

[0373] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.52 (s, 1H), 8.42 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 4H), 8.30 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.77 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.73 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H), 7.70 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.67 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$, 5H), 7.49-7.46 (m, 12H), 7.35-7.33 (m, 4H)

[0374] [方案3] 9'-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'H-(3'6'-二苯基咪唑基)咪唑

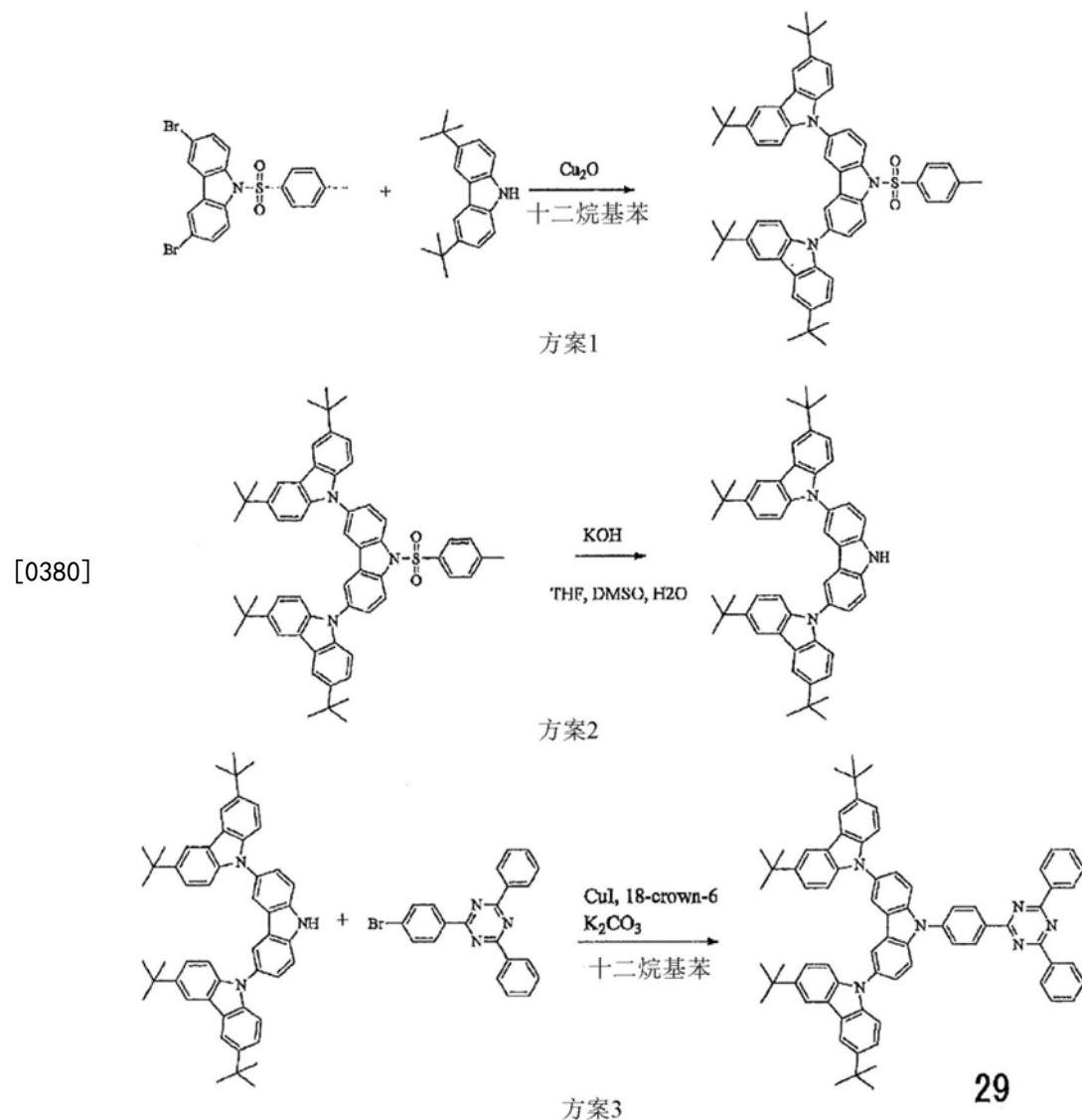
[0375] 向3,3'',6,6''四苯基-3',6'-二咪唑基咪唑(0.97g, 1.2mmol)、二苯基三嗪(0.47g, 1.21mmol)、碘化铜(0.004g, 0.02mmol)、18-冠醚-6(0.035g, 0.13mmol)、碳酸钾(0.17g, 1.43mmol)中加入十二烷基苯(1.2ml),以220°C反应2天。反应结束后,利用二氯甲烷进行萃取,利用硫酸镁使有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法(洗脱液:己烷/二氯甲烷=70/30)进行纯化,由此获得化合物28(产量0.20g,产率15.3%)。

[0376] ^1H NMR (500MHz, $d_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) 9.16 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 8.87-8.83 (m, 6H), 8.77 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 8.23 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.96 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.86-7.80 (m, 16H), 7.76-7.71 (m, 4H), 7.55 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 7.52-7.49 (m, 8H), 7.37-7.34 (m, 4H)

[0377] (合成例6)

[0378] 在本合成例中,依据以下的流程而合成化合物29。

[0379] [化58]



[0381] [方案1]3,3'',6,6''-四叔丁基-9'-甲苯磺酰基-3',6'-二咪唑基咪唑的合成

[0382] 向3,6-二叔丁基咪唑 (2.69g, 9.59mmol)、3,6-二溴咪唑 (2.40g, 5.00mmol)、氧化铜 (1.71g, 12.3mmol) 中加入十二烷基苯 (4ml)、NMP (1ml), 以220℃反应一夜。反应结束后, 通过过滤而去除氧化铜, 利用蒸发器进行浓缩。通过硅胶的管柱层析法 (环己烷/二氯甲烷 = 50/50) 进行纯化, 结果被认为是目标物者为0.44g左右 (产率10%左右)。并且, 向含有单体及原料者中加入氧化铜 (II) 0.85g (5.94mmol)、十二烷基苯 (2ml), 以220℃加热回流一夜 (产量1.02g, 产率23.3%)。

[0383] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.56 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.14 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 4H), 8.05 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.91 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.73 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.44 (dd, $J=2.0\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 4H), 7.33-7.2.8 (m, 6H), 2.39 (s, 3H), 1.45 (s, 36H)

[0384] [方案2] (3,6-二(3,6-二叔丁基咪唑基))-咪唑的合成

[0385] 向3,3'',6,6''-四叔丁基-9'-甲苯磺酰基-3',6'-二咪唑基咪唑 (4.78g, 5.45mmol)、氢氧化钾 (2.41g, 56mmol) 中加入THF (49ml)、DMSO (24ml)、水 (5ml), 加热搅拌3小时。反应结束后, 利用1当量浓度的HCl进行中和, 利用二氯甲烷进行萃取。利用硫酸镁使有机层干燥, 利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法 (展开溶剂: 环己烷/二氯甲烷 =

70/30) 进行纯化。利用己烷进行再结晶 (产量2.95, 产率75%)。

[0386] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.42 (s, 1H), 8.17-8.15 (m, 6H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.61 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.65-7.55 (m, 1H), 7.47-7.43 (m, 4H), 7.32-7.30 (m, 4H), 1.48-1.46 (m, 36H)

[0387] [方案3] 9'-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'H-(3'6'-二叔丁基咪唑基)咪唑

[0388] 向(3,6-二(3,6-二(叔丁基咪唑基))-咪唑(0.51g, 0.7mmol)、3,6-二溴-9-甲苯磺酰基咪唑(0.31g, 0.81mmol)、碘化铜(0.007g, 0.04mmol)、18-冠醚-6(0.02g, 0.08mmol)、碳酸钾(0.09g, 0.65mmol)中加入十二烷基苯(0.6ml), 加热回流一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 利用硅藻土进行过滤。浓缩后, 利用硫酸镁使有机层干燥, 利用蒸发器进行浓缩。利用硅胶的管柱层析法进行纯化(洗脱液: 己烷/二氯甲烷=50/50), 由此获得化合物29(产量0.16g, 产率22.5%)。

[0389] MALDI-TOF-MS: $m/z=1030$ ($[\text{M}+1]^+$)

[0390] (实施例1)

[0391] 在本实施例中, 制备化合物1~4、27~29的各甲苯溶液(浓度 10^{-5}mol/L), 一面通入氮气一面以300K进行光照射, 结果可见发光。吸收波长、发光波长、量子产率如表1所示。另外, 对于各甲苯溶液可见延迟荧光。

[0392] [表1]

化合物	吸收波长 (nm)	发光波长 (nm)	量子产率 (%)
化合物 1	360	450	71.6
化合物 2	370	461	56.9
化合物 3	357	451	68.1
化合物 4	360	442	82.5
化合物 27	361	448	57.1
化合物 28	360	450	74.2
化合物 29	370	460	68.5

[0393] (实施例2)

[0394] 在本实施例中, 制作有机光致发光元件, 并对特性进行评价。

[0395] 在硅基板上, 利用真空蒸镀法, 在真空度 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的条件下自不同的蒸镀源而蒸镀化合物1与DPEPO, 以 0.3nm/sec 并以100nm的厚度形成化合物1的浓度为6重量%的薄膜, 而制成有机光致发光元件。

[0396] 代替化合物1而使用化合物2~4、27~29的各化合物, 通过相同方式制作有机光致发光元件。

[0397] 在300K下, 对源自通过 N_2 雷射而对所制作的各有机光致发光元件照射337nm的光时的薄膜的发光光谱进行特性评价。

[0398] 将使用化合物1的有机光致发光元件的发光光谱示于图2, 将使用化合物2的有机光致发光元件的发光光谱示于图6, 将使用化合物3的有机光致发光元件的发光光谱示于图10, 将使用化合物4的有机光致发光元件的发光光谱示于图14。另外, 将使用化合物27的有

机光致发光元件的发光光谱示于图18,将使用化合物28的有机光致发光元件的发光光谱示于图22,将使用化合物29的有机光致发光元件的发光光谱示于图26。

[0400] (实施例3)

[0401] 在本实施例中,制作有机电致发光元件,并对特性进行评价。

[0402] 在形成有包含膜厚100nm的铟-锡氧化物(ITO)的阳极的玻璃基板上,利用真空蒸镀法,在真空度 5.0×10^{-4} Pa下积层各薄膜。首先,在ITO上将 α -NPD形成为35nm的厚度,在其上将CBP形成为10nm的厚度。进而在其上,自不同的蒸镀源而蒸镀化合物1与DPEPO,从而将化合物1的浓度为6重量%的薄膜形成为15nm的厚度。在其上将TPBi形成为40nm的厚度,进而将氟化锂(LiF)真空蒸镀为0.8nm的厚度,接着将铝(Al)蒸镀为80nm的厚度,由此形成阴极,而制成有机电致发光元件。

[0403] 代替化合物1而使用化合物2~4、27~29的各化合物,通过相同方式制作有机电致发光元件。

[0404] 针对所制作的各有机电致发光元件,使用半导体参数-分析仪(Agilent Technology公司制造:E5273A)、光功率计测定装置(NEWPORT公司制造:1930C)、光学分光器(Ocean Optics公司制造:USB2000)及快速照相机(Hamamatsu Photonics(股)制造的C4334型)进行测定。

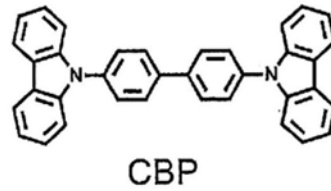
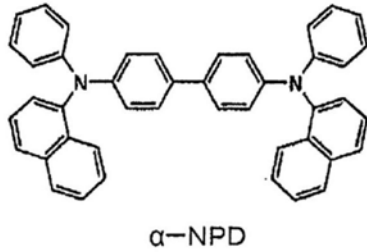
[0405] 将使用化合物1的有机电致发光元件的发光光谱示于图2,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图3,将电压-电流密度特性示于图4,将电流密度-外部量子效率特性示于图5。将使用化合物2的有机电致发光元件的发光光谱示于图6,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图7,将电压-电流密度特性示于图8,将电流密度-外部量子效率特性示于图9。将使用化合物3的有机电致发光元件的发光光谱示于图10,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图11,将电压-电流密度特性示于图12,将电流密度-外部量子效率特性示于图13。将使用化合物4的有机电致发光元件的发光光谱示于图14,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图15,将电压-电流密度特性示于图16,将电流密度-外部量子效率特性示于图17。另外,将使用化合物27的有机电致发光元件的发光光谱示于图18,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图19,将电压-电流密度特性示于图20,将电流密度-外部量子效率特性示于图21。将使用化合物28的有机电致发光元件的发光光谱示于图22,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图23,将电压-电流密度特性示于图24,将电流密度-外部量子效率特性示于图25。将使用化合物29的有机电致发光元件的发光光谱示于图26,将常压下与真空中的暂态衰减曲线示于图27,将电压-电流密度特性示于图28,将电流密度-外部量子效率特性示于图29。

[0406] 暂态衰减曲线是表示测定对化合物照射激发光而发光强度失活的过程而获得的发光寿命测定结果的曲线。在通常的一成分的发光(荧光或磷光)中,发光强度是以单一指数函数衰减。当图的纵轴为半对数的情况下,是指线性地衰减。在延迟荧光体的暂态衰减曲线中,在观测初期虽观测到上述线性成分(荧光),但数 μ m以后,出现自线性偏离的成分。这是延迟成分的发光,且与初期的成分相加的信号成为向长时间侧缓慢下拉边缘的曲线。通过上述方式对发光寿命进行测定,由此确认本发明的化合物是除了含有荧光成分外还含有延迟成分的发光体。

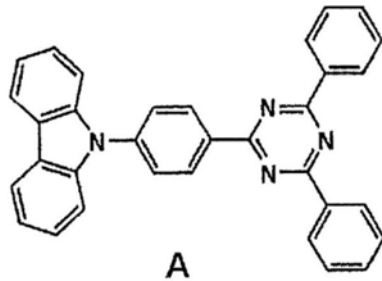
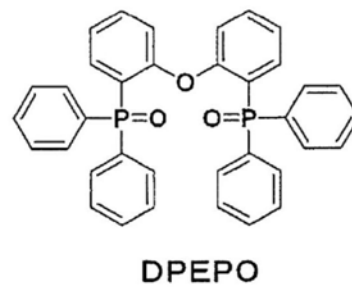
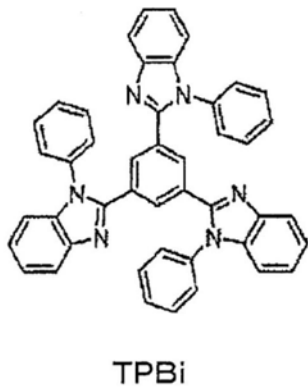
[0407] (比较例1)

[0408] 在本比较例中,制备日本专利特开2009-21336号公报及日本专利特开2002-193952号公报所记载的下述化合物A的甲苯溶液(浓度 10^{-5} mol/L),一面通入氮气一面以300K进行光照射,结果获得图30所示的发光光谱。另外,该溶液的暂态衰减曲线如图31所示,未发现延迟荧光成分。

[0409] [化59]



[0410]



[0411] [产业上的可利用性]

[0412] 本发明的有机发光元件可实现高发光效率。另外,通式(1)所表示的化合物可用作此种有机发光元件用的发光材料。因此,本发明在产业上的可利用性高。

[0413] [符号的说明]

[0414] 1 基板

[0415] 2 阳极

[0416] 3 电洞注入层

[0417] 4 电洞传输层

[0418] 5 发光层

[0419] 6 电子传输层

[0420] 7 阴极

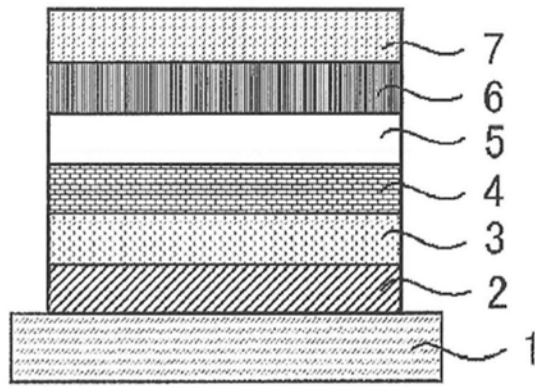


图1

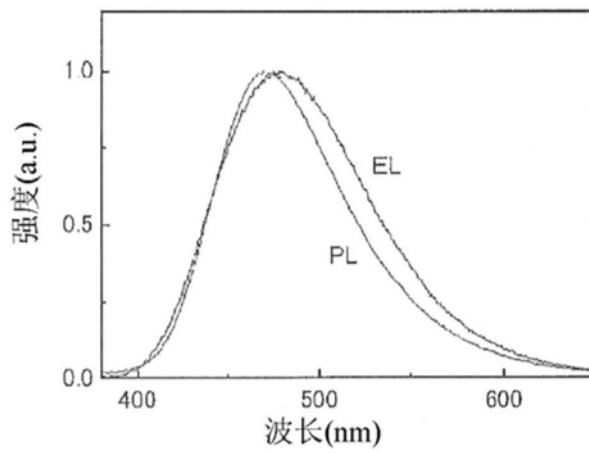


图2

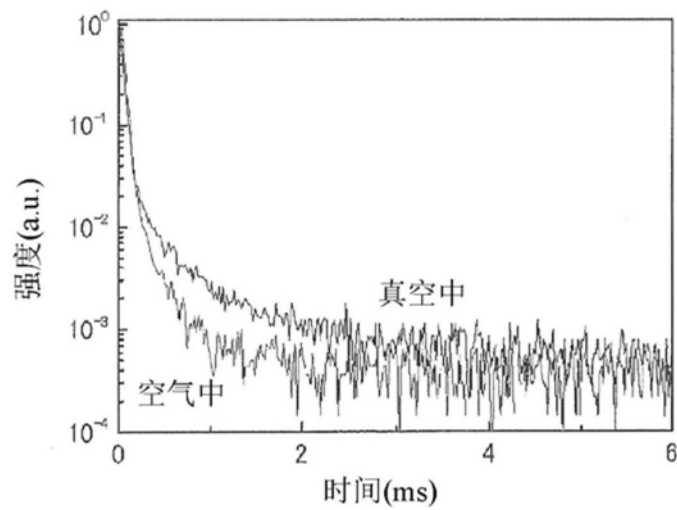


图3

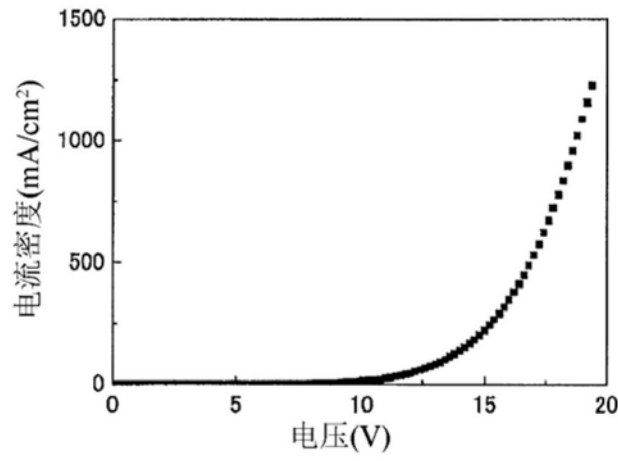


图4

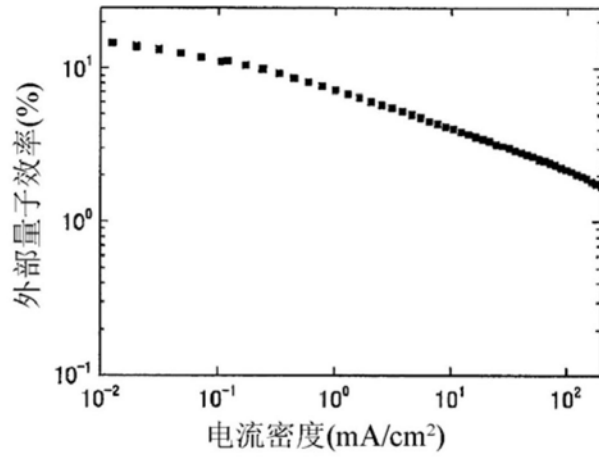


图5

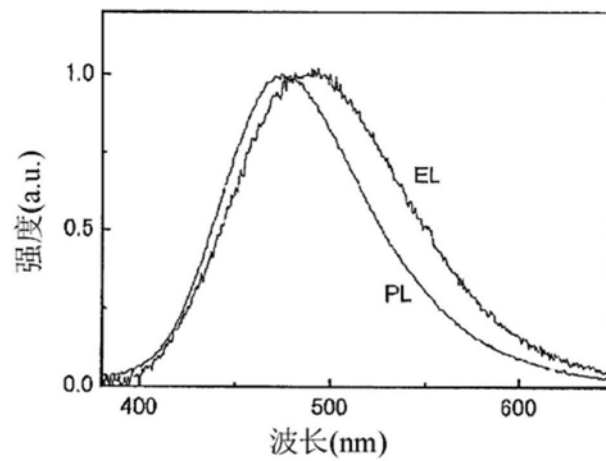


图6

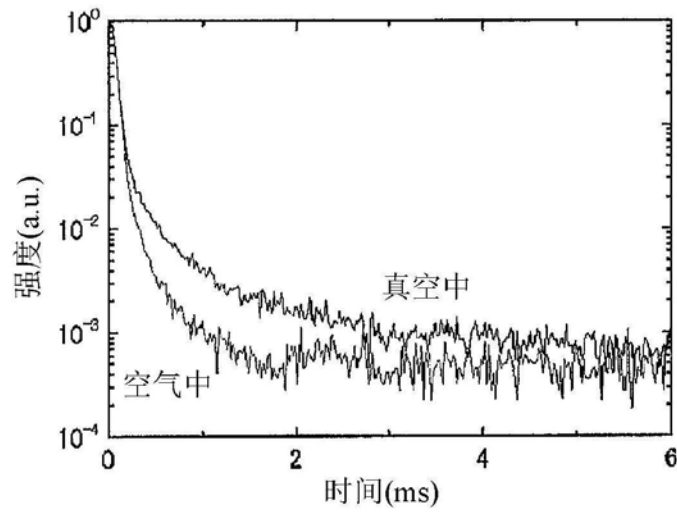


图7

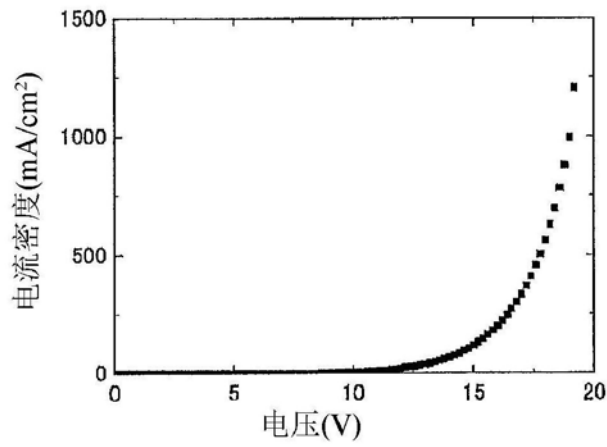


图8

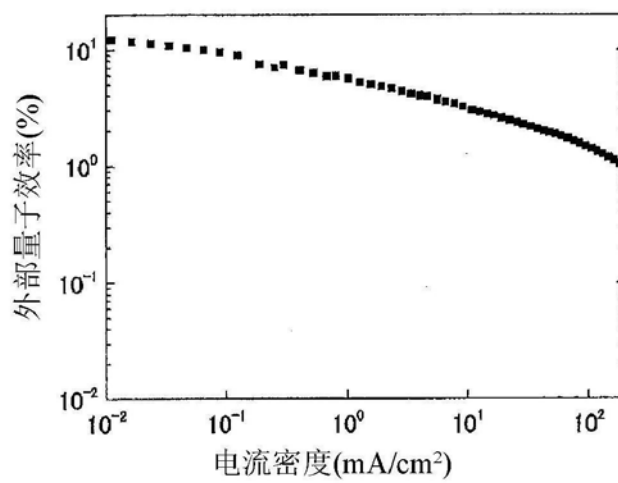


图9

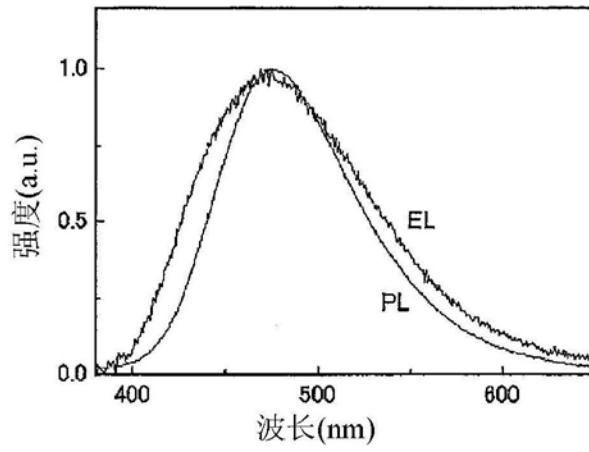


图10

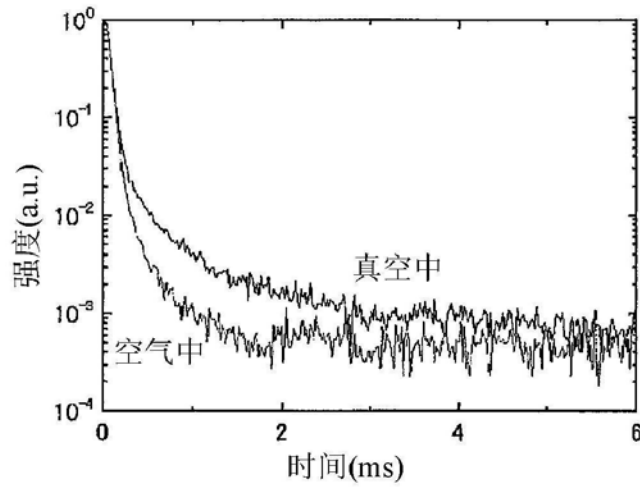


图11

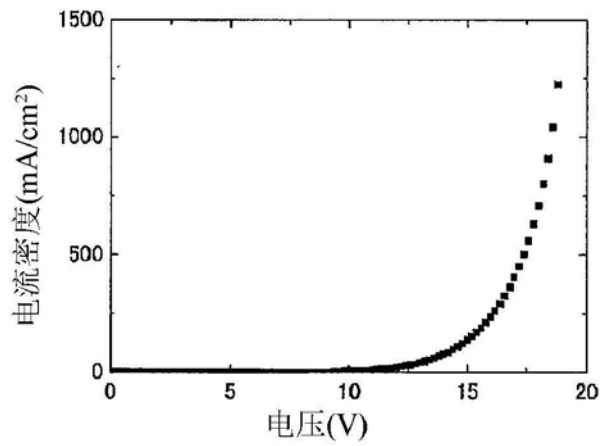


图12

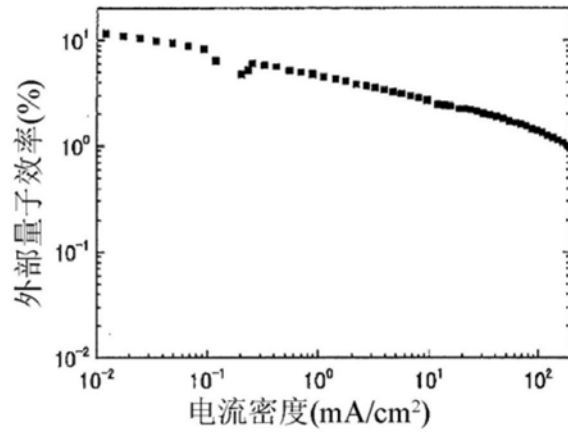


图13

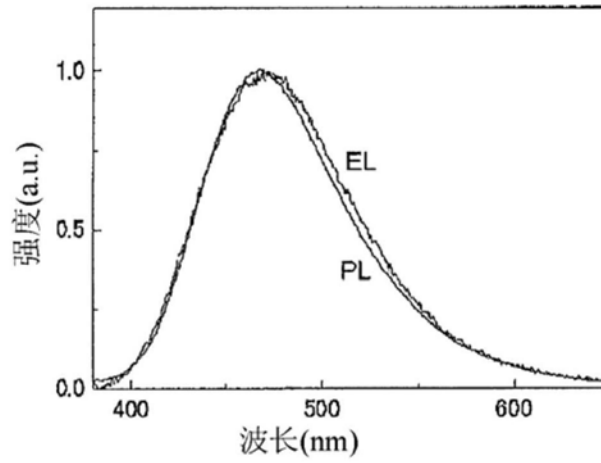


图14

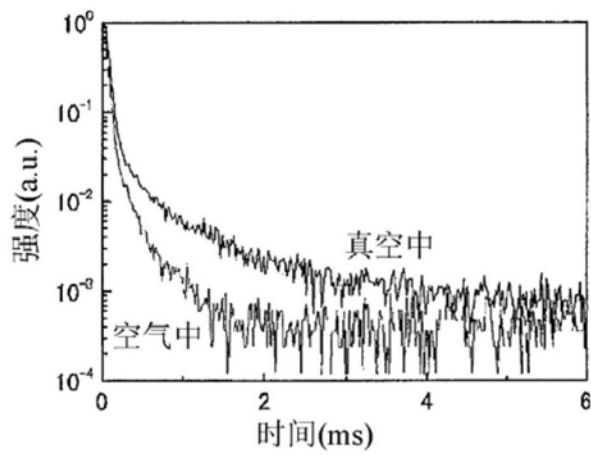


图15

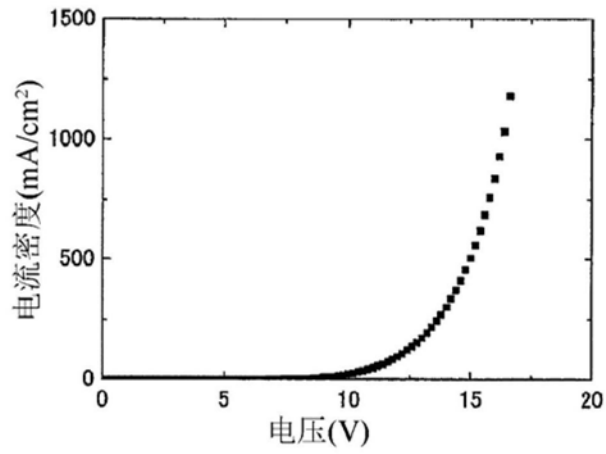


图16

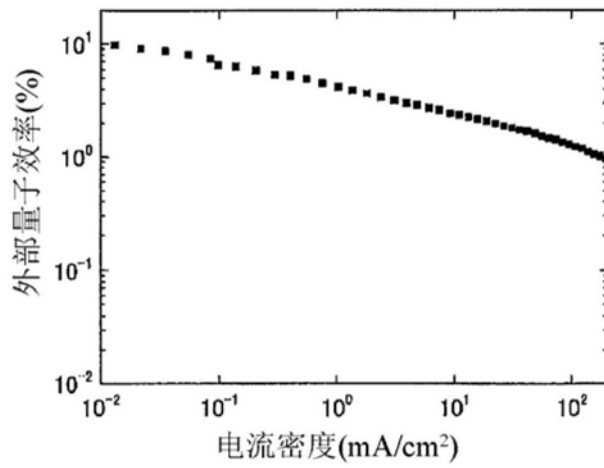


图17

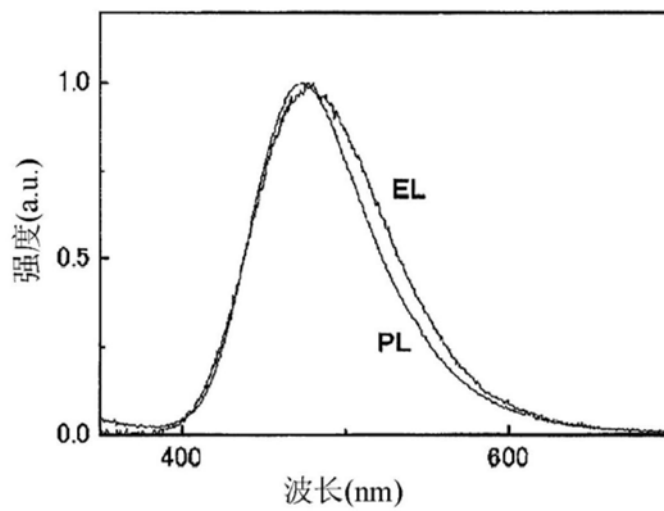


图18

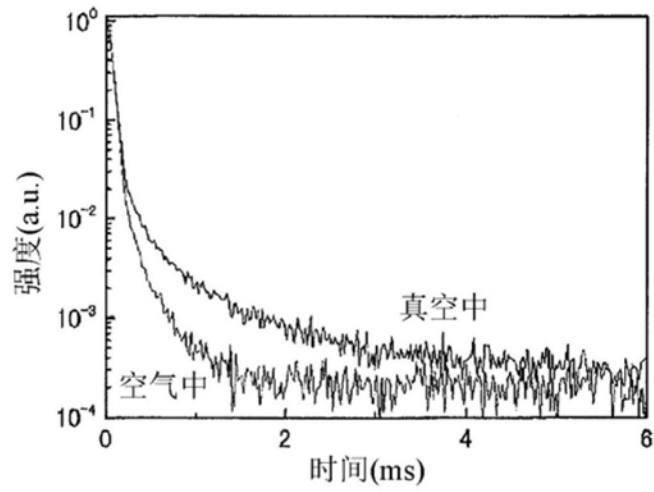


图19

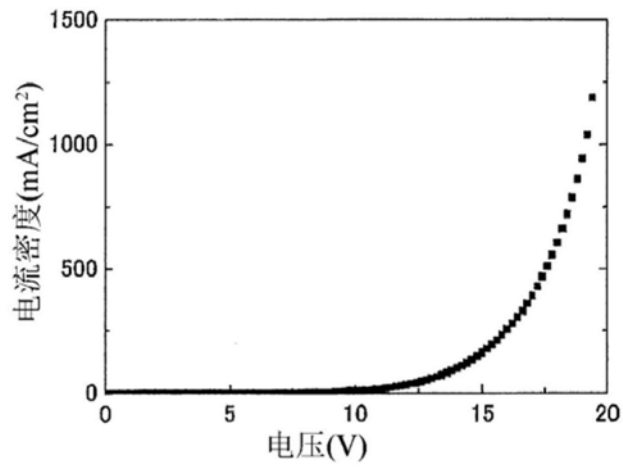


图20

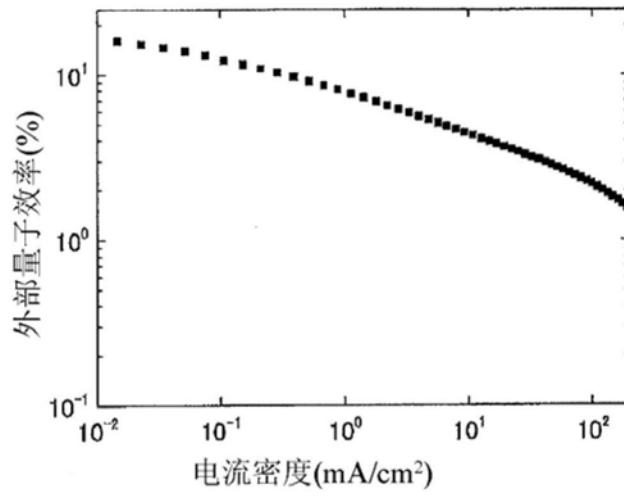


图21

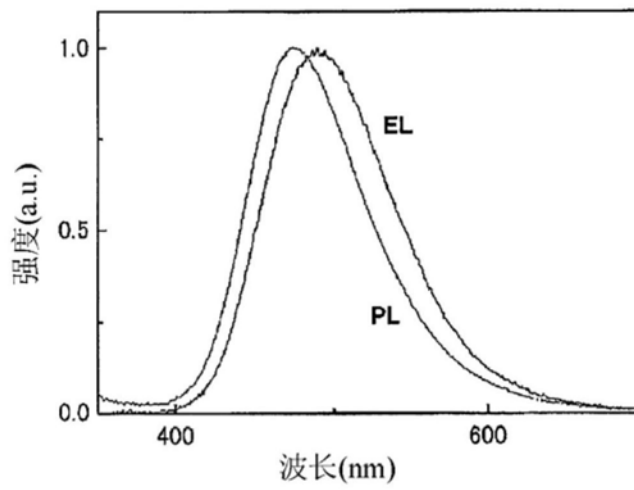


图22

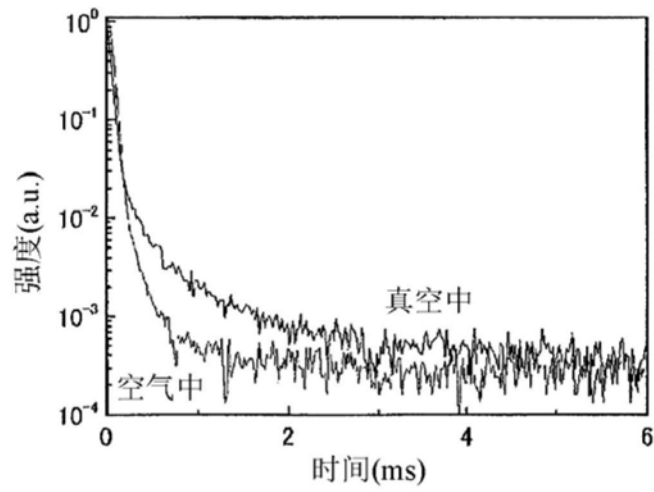


图23

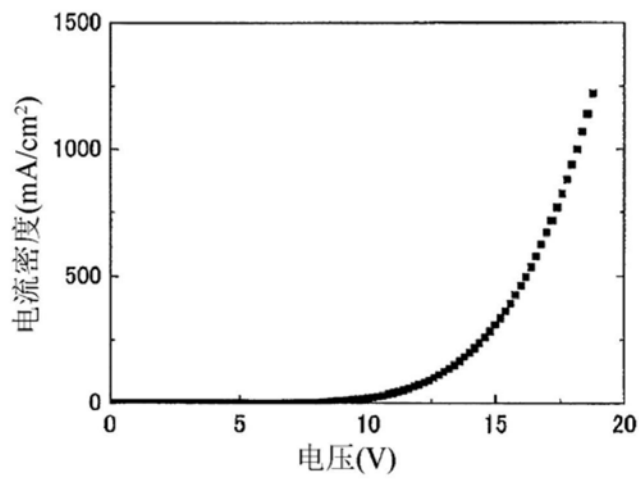


图24

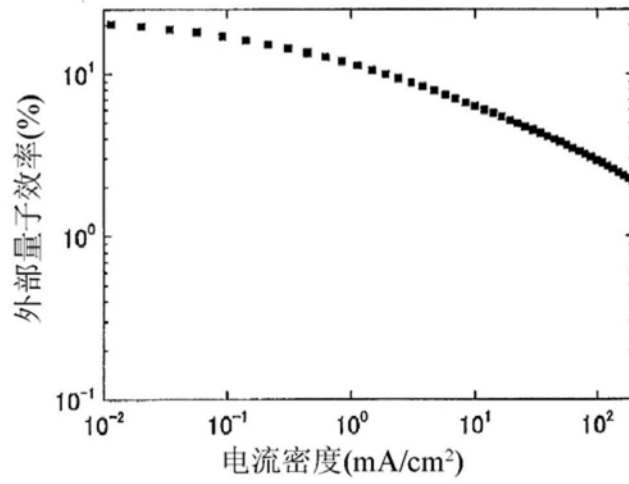


图25

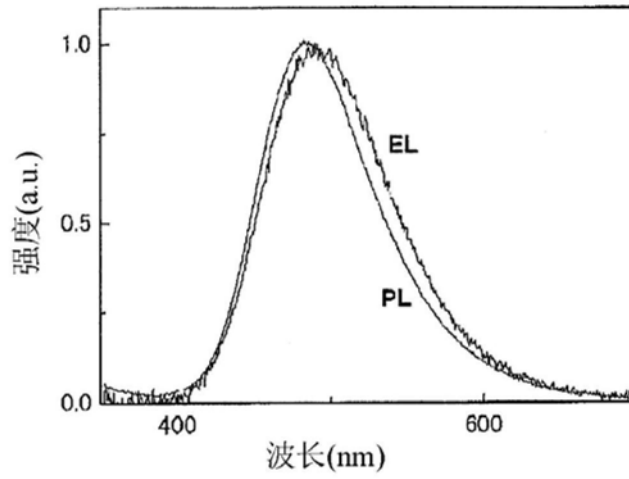


图26

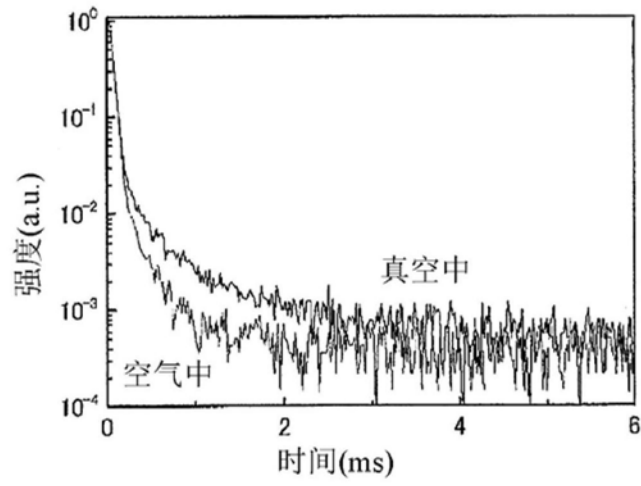


图27

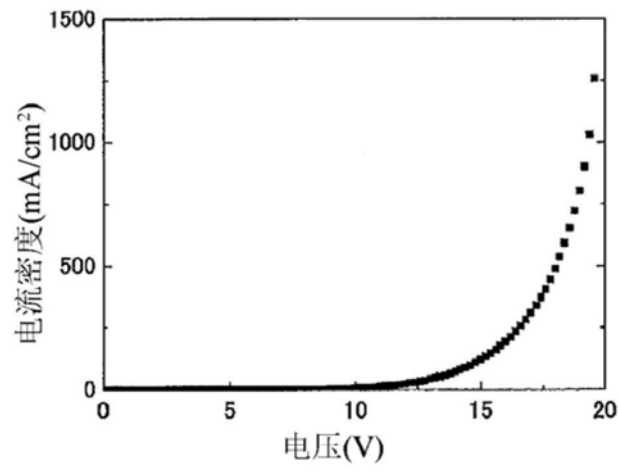


图28

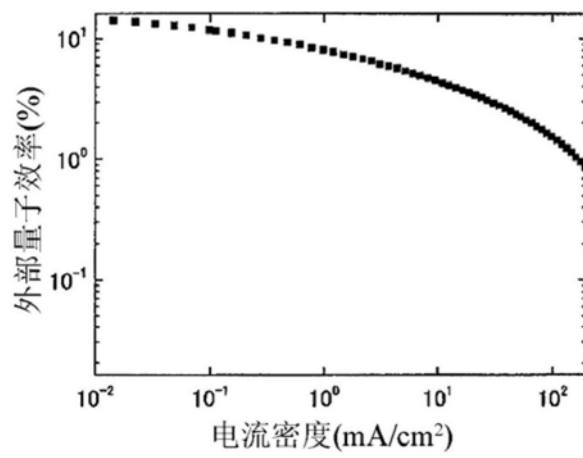


图29

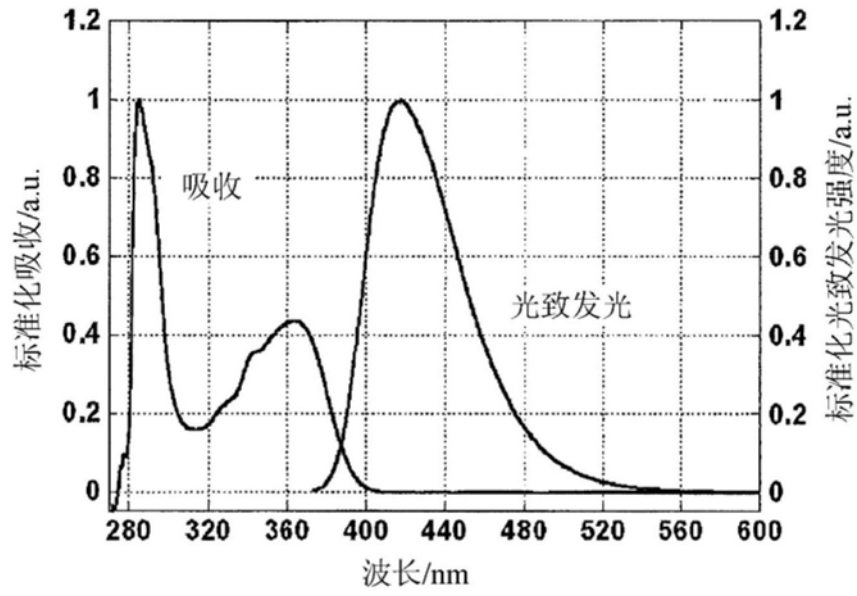


图30

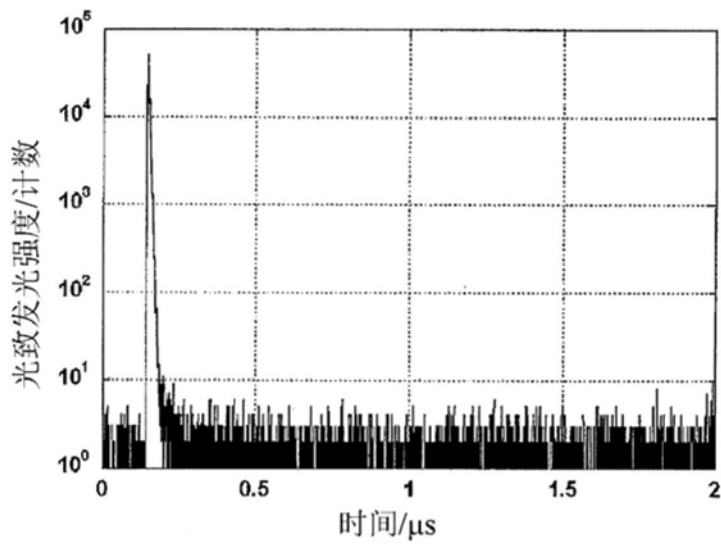


图31

专利名称(译)	发光材料及使用其的有机发光元件		
公开(公告)号	CN105121595B	公开(公告)日	2018-02-02
申请号	CN201480005878.2	申请日	2014-01-22
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
[标]发明人	平田修造 坂井由美 益居健介 志津功将 田中启之 安达千波矢		
发明人	平田修造 坂井由美 益居健介 志津功将 田中启之 安达千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/14 H01L51/50		
CPC分类号	C07D403/14 C09K2211/1029 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 C09K11/06 C09K2211/1007		
代理人(译)	张世俊		
审查员(译)	金英		
优先权	2013010153 2013-01-23 JP 2013010154 2013-01-23 JP		
其他公开文献	CN105121595A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种发光材料及使用其的有机发光元件。在发光层具有下述通式所表示的化合物的有机发光元件在发光效率方面较高。通式(1)中，R1及R2表示咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基；R5及R6表示烷基；R7、R8及R9表示芳基、烷基、咪唑基；R10表示咪唑基，该咪唑基也可经咪唑基、芳基、杂芳基、烷基、环烷基取代；n1、n2、n6及n7表示0~4中的任一整数；n5表示0~3中的任一整数；n8及n9表示0~5中的任一整数；n10表示0或1。

