



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106062126 A

(43)申请公布日 2016. 10. 26

(21)申请号 201580010956.2

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22)申请日 2015.02.25

代理人 张世俊

(30)优先权数据

2014-037719 2014.02.28 JP

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G07C 255/58(2006.01)

2016.08.26

G07D 209/86(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 51/50(2006.01)

PCT/JP2015/055314 2015.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/129715 JA 2015.09.03

(71)申请人 九州有机光材股份有限公司

地址 日本福岡

(72)发明人 种田将嗣 志津功将 田中启之

野田大贵 中野谷一 安达千波矢

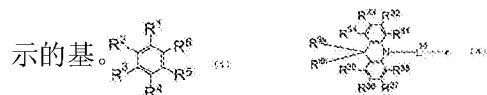
权利要求书6页 说明书41页 附图7页

(54)发明名称

发光材料、有机发光元件及化合物

(57)摘要

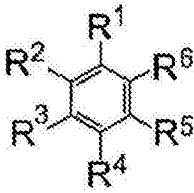
本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作发光材料。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基,或R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基。剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>表示下述通式(4)等所表示的基。



1. 一种发光材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[化1]

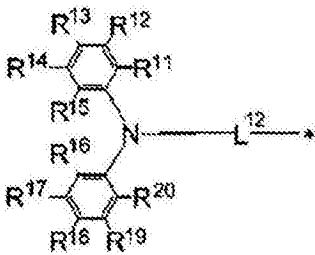
通式(1)



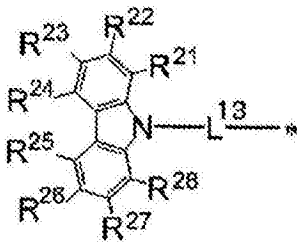
[通式(1)中,R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基,或R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基,剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>分别独立表示下述通式(2)~(8)的任一通式所表示的基],

[化2-1]

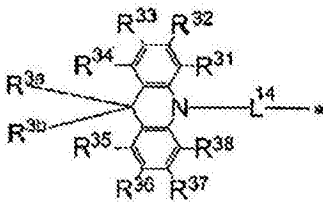
通式(2)



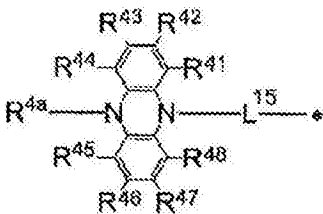
通式(3)



通式(4)

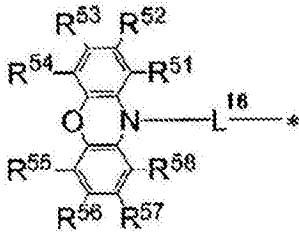


通式(5)

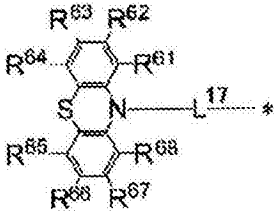


[化2-2]

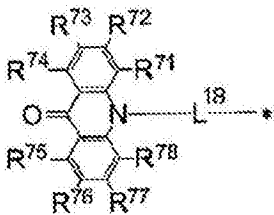
通式(6)



通式(7)



通式(8)



[通式(2)~(8)中,  $L^{12} \sim L^{18}$ 表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \*表示与通式(1)中的苯环的键结部位;  $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分别独立表示氢原子或取代基;  $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 与 $R^{17}$ 、 $R^{17}$ 与 $R^{18}$ 、 $R^{18}$ 与 $R^{19}$ 、 $R^{19}$ 与 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 与 $R^{3b}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 与 $R^{66}$ 、 $R^{66}$ 与 $R^{67}$ 、 $R^{67}$ 与 $R^{68}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 与 $R^{76}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 也可以分别相互键结而形成环状结构]。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1$ 、 $R^3$ 及 $R^5$ 为氰基。

3. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 为氰基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(2)~(8)的 $L^{12} \sim L^{18}$ 为经取代或未经取代的亚苯基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的所述剩余的 $R^1 \sim R^6$ 均为通式(2)所表示的基。

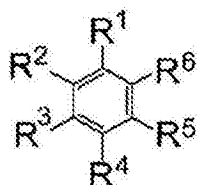
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的所述剩余的 $R^1 \sim R^6$ 均为通式(3)所表示的基。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的发光材料,其特征在于:分子具有旋转对称结构。

8. 一种延迟荧光体,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[化3]

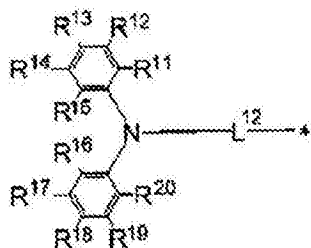
通式(1)



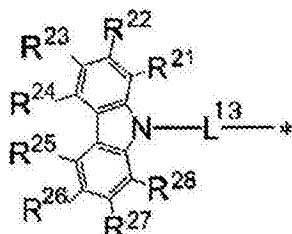
[通式(1)中, R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基, 或R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基, 剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>分别独立表示下述通式(2)~(8)的任一通式所表示的基],

[化4-1]

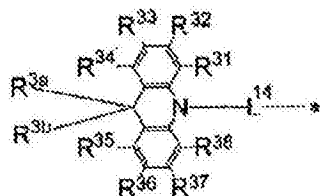
通式(2)



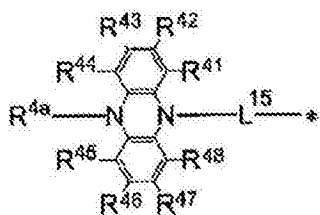
通式(3)



通式(4)

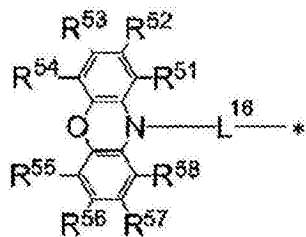


通式(5)

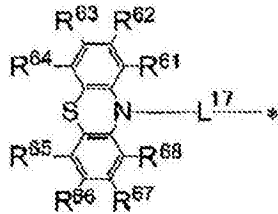


[化4-2]

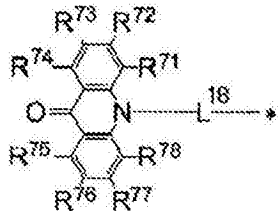
通式(6)



通式(7)



通式(8)



[通式(2)~(8)中,  $L^{12} \sim L^{18}$ 表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \*表示与通式(1)中的苯环的键结部位;  $R^{11} \sim R^{20}$ ,  $R^{21} \sim R^{28}$ ,  $R^{31} \sim R^{38}$ ,  $R^{3a}$ ,  $R^{3b}$ ,  $R^{41} \sim R^{48}$ ,  $R^{4a}$ ,  $R^{51} \sim R^{58}$ ,  $R^{61} \sim R^{68}$ ,  $R^{71} \sim R^{78}$ 分别独立表示氢原子或取代基;  $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 与 $R^{17}$ 、 $R^{17}$ 与 $R^{18}$ 、 $R^{18}$ 与 $R^{19}$ 、 $R^{19}$ 与 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 与 $R^{3b}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 与 $R^{66}$ 、 $R^{66}$ 与 $R^{67}$ 、 $R^{67}$ 与 $R^{68}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 与 $R^{76}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 也可以分别相互键结而形成环状结构]。

9. 一种有机发光元件, 其特征在于: 包含根据权利要求1至7中任一项所述的发光材料。

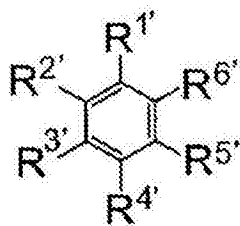
10. 根据权利要求9所述的有机发光元件, 其特征在于发射延迟荧光。

11. 根据权利要求9或10所述的有机发光元件, 其特征在于: 其为有机电致发光元件。

12. 一种下述通式(1')所表示的化合物,

[化5]

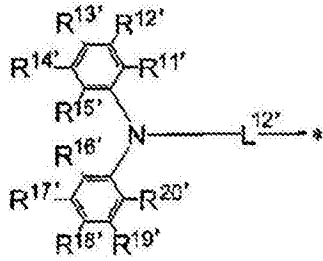
通式(1')



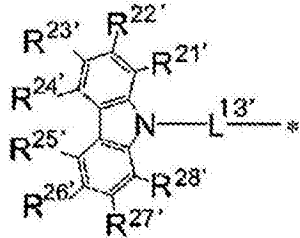
[通式(1')中,  $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 及 $R^{5'}$ 表示氰基, 或 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{4'}$ 及 $R^{5'}$ 表示氰基, 剩余的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 分别独立表示下述通式(2')~(8')的任一通式所表示的基],

[化6-1]

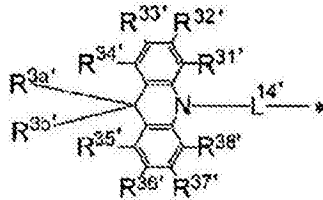
通式(2')



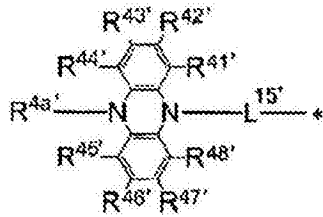
通式(3')



通式(4')

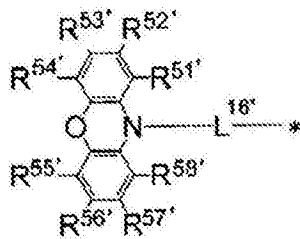


通式(5')

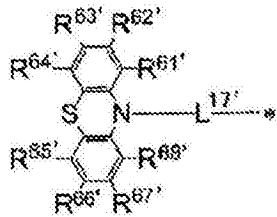


[化6-2]

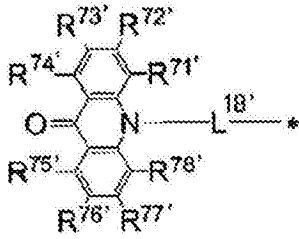
通式(6')



通式(7')



通式(8')



[通式(2')~(8')中,  $L^{12'} \sim L^{18'}$  表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \* 表示与通式(1)中的苯环的键结部位;  $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$  分别独立表示氢原子或取代基;  $R^{11'}$  与  $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$  与  $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$  与  $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$  与  $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$  与  $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$  与  $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$  与  $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$  与  $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$  与  $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$  与  $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$  与  $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$  与  $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$  与  $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$  与  $R^{27'}$ 、 $R^{27'}$  与  $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$  与  $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$  与  $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$  与  $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$  与  $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$  与  $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$  与  $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$  与  $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$  与  $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$  与  $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$  与  $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$  与  $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$  与  $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$  与  $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$  与  $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$  与  $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$  与  $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$  与  $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$  与  $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$  与  $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$  与  $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$  与  $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$  与  $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$  与  $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$  与  $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$  与  $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$  与  $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$  与  $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$  与  $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$  与  $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$  与  $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$  与  $R^{78'}$  也可以分别相互键结而形成环状结构]。

## 发光材料、有机发光元件及化合物

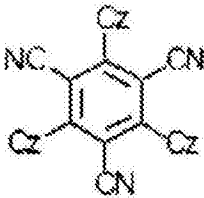
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可以用作发光材料的化合物与使用其的有机发光元件。

### 背景技术

[0002] 业界正积极地进行提高有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件的发光效率的研究。尤其正对通过新开发构成有机电致发光元件的电子传输材料、电洞传输材料、发光材料等并加以组合而提高发光效率进行各种钻研。例如,作为发光层的材料,已知有具有咪唑基或二苯基氨基等取代氨基的化合物,其中,也发现具有氰基的化合物。例如在专利文献1中,记载有能够使用下述式所表示的具有咪唑基(Cz)与氰基的化合物作为发光层的主体材料。

[0003] [化1]



[0004]

1-20

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] 专利文献1:日本专利特开2009-94486号公报

### 发明内容

[0008] [发明要解决的问题]

[0009] 在专利文献1中,虽然具体地证明了各种化合物均可用作发光层的主体材料,但对除此以外的用途尚未证实。发光材料(掺杂剂材料)由于所要求的性质或功能与主体材料不同,所以对专利文献1中所记载的化合物的作为发光材料的有用性尚未确证。

[0010] 因此,本发明者等人对具有取代氨基与氰基的化合物群开始各种研究,为了从大量类似的化合物中找出发光特性优异的化合物而反复研究。并且,为了导出可以用作发光材料的化合物的通式,并使发光效率高的有机发光元件的构成普遍化而进行了努力研究。

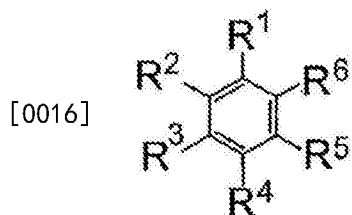
[0011] [解决问题的技术手段]

[0012] 本发明者等人进行了努力研究,结果发现,在具有取代氨基与氰基的化合物中,具有特定结构的化合物具有作为发光材料的优异的性质。另外发现,在此种化合物群中,存在可以用作延迟荧光材料的化合物,且明确出能够廉价地提供发光效率高的有机发光元件。本发明者等人基于这些知识见解,提供以下的本发明作为解决所述课题的方法。

[0013] [1]一种发光材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[0014] [化2]

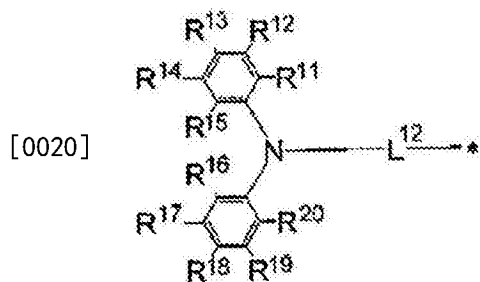
[0015] 通式(1)



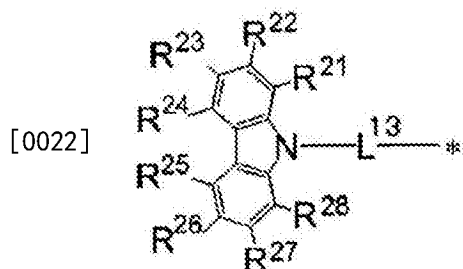
[0017] [通式(1)中, R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基, 或R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>表示氰基, 剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>分别独立表示下述通式(2)~(8)的任一通式所表示的基],

[0018] [化3-1]

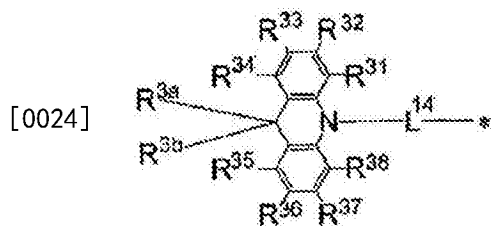
[0019] 通式(2)



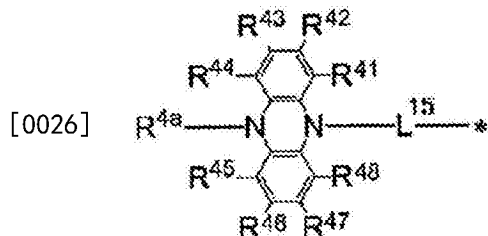
[0021] 通式(3)



[0023] 通式(4)

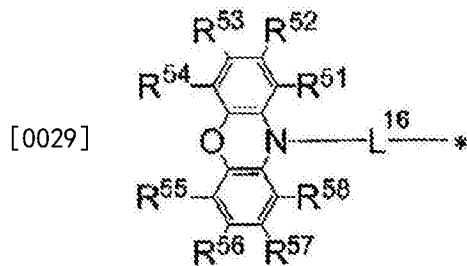


[0025] 通式(5)

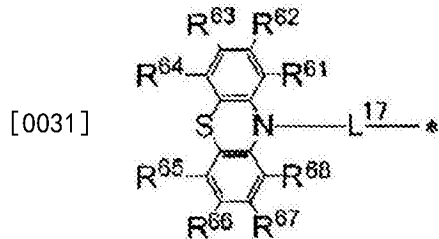


[0027] [化3-2]

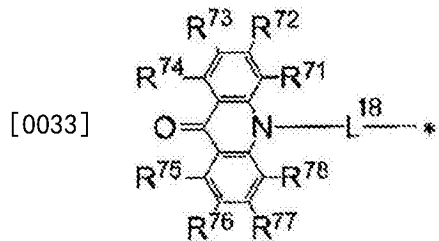
[0028] 通式(6)



[0030] 通式(7)



[0032] 通式(8)



[0034] [通式(2)~(8)中,  $L^{12} \sim L^{18}$ 表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \*表示与通式(1)中的苯环的键结部位;  $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分别独立表示氢原子或取代基;  $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 与 $R^{17}$ 、 $R^{17}$ 与 $R^{18}$ 、 $R^{18}$ 与 $R^{19}$ 、 $R^{19}$ 与 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 与 $R^{3b}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 与 $R^{66}$ 、 $R^{66}$ 与 $R^{67}$ 、 $R^{67}$ 与 $R^{68}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 与 $R^{76}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 也可以分别相互键结而形成环状结构]。

[0035] [2]根据[1]所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1$ 、 $R^3$ 及 $R^5$ 为氰基。

[0036] [3]根据[1]所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 为氰基。

[0037] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(2)~(8)的 $L^{12} \sim L^{18}$ 为经取代或未经取代的亚苯基。

[0038] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的所述剩余的 $R^1 \sim R^6$ 均为通式(2)所表示的基。

[0039] [6]根据[1]至[4]中任一项所述的发光材料,其特征在于:通式(1)的所述剩余的 $R^1 \sim R^6$ 均为通式(3)所表示的基。

[0040] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的发光材料,其特征在于:分子具有旋转对称结构。

[0041] [8]一种延迟荧光体,其包含所述通式(1)所表示的化合物。

[0042] [9]一种有机发光元件,其特征在于:包含根据[1]至[7]中任一项所述的发光材

料。

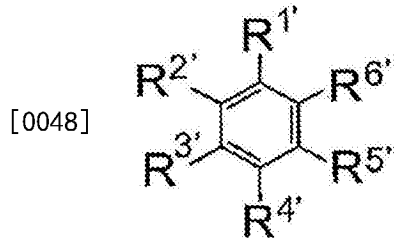
[0043] [10]根据[9]所述的有机发光元件,其特征在于发射延迟荧光。

[0044] [11]根据[9]或[10]所述的有机发光元件,其特征在于为有机电致发光元件。

[0045] [12]一种下述通式(1')所表示的化合物,

[0046] [化4]

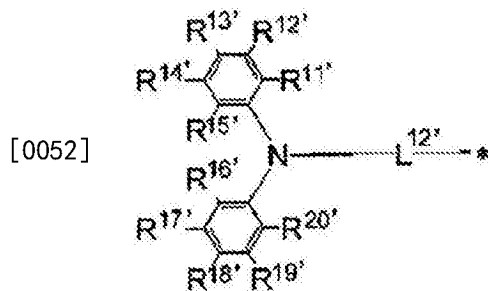
[0047] 通式(1')



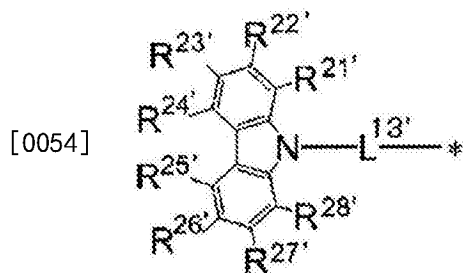
[0049] [通式(1')中,R<sup>1'</sup>、R<sup>3'</sup>及R<sup>5'</sup>表示氰基,或R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>4'</sup>及R<sup>5'</sup>表示氰基,剩余的R<sup>1'</sup>~R<sup>6'</sup>分别独立表示下述通式(2')~(8')的任一通式所表示的基],

[0050] [化5-1]

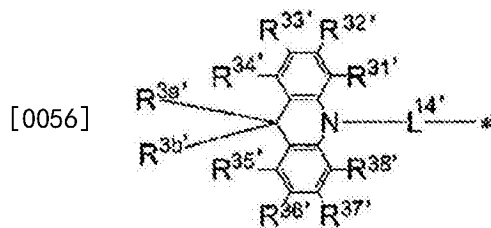
[0051] 通式(2')



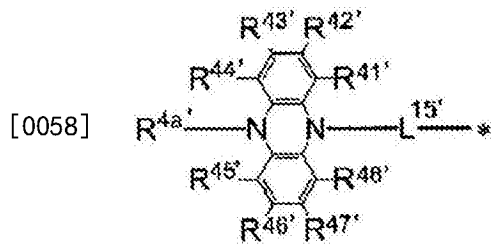
[0053] 通式(3')



[0055] 通式(4')

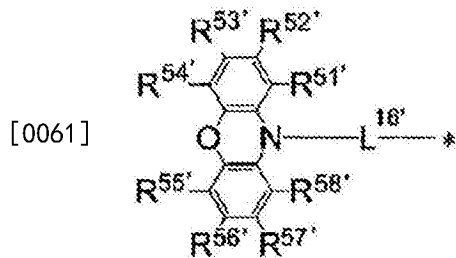


[0057] 通式(5')

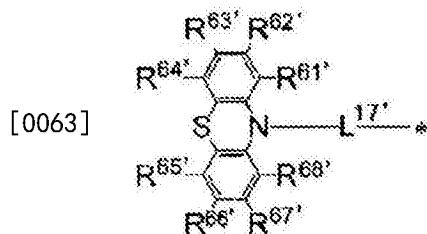


[0059] [化5-2]

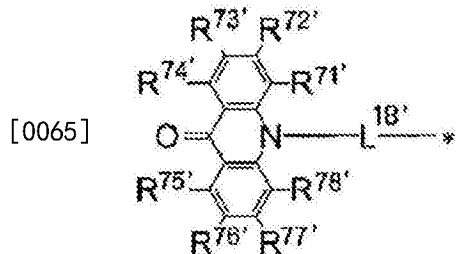
[0060] 通式(6')



[0062] 通式(7')



[0064] 通式(8')



[0066] [通式(2')~(8')中,  $L^{12'} \sim L^{18'}$  表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \* 表示与通式(1)中的苯环的键结部位;  $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$  分别独立表示氢原子或取代基;  $R^{11'}$  与  $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$  与  $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$  与  $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$  与  $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$  与  $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$  与  $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$  与  $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$  与  $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$  与  $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$  与  $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$  与  $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$  与  $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$  与  $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$  与  $R^{27'}$ 、 $R^{27'}$  与  $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$  与  $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$  与  $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$  与  $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$  与  $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$  与  $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$  与  $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$  与  $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$  与  $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$  与  $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$  与  $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$  与  $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$  与  $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$  与  $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$  与  $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$  与  $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$  与  $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$  与  $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$  与  $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$  与  $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$  与  $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$  与  $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$  与  $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$  与  $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$  与  $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$  与  $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$  与  $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$  与  $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$  与  $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$  与  $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$  与  $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$  与  $R^{78'}$  也可以分别相互键结而形成环状结构]。

[0067] [发明的效果]

[0068] 本发明的化合物可以用作发光材料。另外,在本发明的化合物中包含发射延迟荧光的化合物。使用本发明的化合物作为发光材料的有机发光元件可以实现高发光效率。

## 附图说明

- [0069] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的概略剖视图。
- [0070] 图2是实施例1的化合物1的甲苯溶液的吸收发光光谱。
- [0071] 图3是具有仅实施例1的化合物1的薄膜的有机光致发光元件的吸收光谱。
- [0072] 图4是实施例1的化合物1的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0073] 图5是实施例1的化合物1与mCP的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0074] 图6是实施例1的化合物1的甲苯溶液的瞬态衰减曲线。
- [0075] 图7是实施例1的化合物1与mCP的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0076] 图8是实施例2的化合物2的甲苯溶液的吸收发光光谱。
- [0077] 图9是实施例2的化合物2的薄膜型有机光致发光元件的吸收光谱。
- [0078] 图10是实施例2的化合物2的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0079] 图11是实施例2的化合物2与mCP的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0080] 图12是实施例2的化合物2与mCP的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0081] 图13是使用了实施例3的化合物2的有机电致发光元件的发光光谱。
- [0082] 图14是表示使用了实施例3的化合物2的有机电致发光元件的电压-电流密度-亮度特性的曲线图。
- [0083] 图15是表示使用了实施例3的化合物2的有机电致发光元件的亮度-外部量子效率-功率效率特性的曲线图。

## 具体实施方式

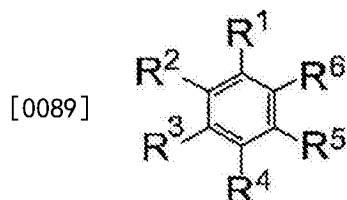
[0084] 以下,对本发明的内容详细地进行说明。以下所记载的构成要件的说明存在基于本发明的代表性实施方式或具体例而完成的情况,但本发明并不限于此种实施方式或具体例。另外,在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。另外,在本发明中使用的化合物的分子内所存在的氢原子的同位素种类并无特别限定,例如分子内的氢原子可以全部为 $^1\text{H}$ ,也可以一部分或全部为 $^2\text{H}$ (氘D)。

[0085] [通式(1)所表示的化合物]

[0086] 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。

[0087] [化6]

[0088] 通式(1)



[0090] 通式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^5$ 表示氰基,或 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 表示氰基,剩余的 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 分别独立表示下述通式(2)~(8)的任一通式所表示的基。即,当 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^5$ 为氰基时,剩余的 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^6$ 分别独立为下述通式(2)~(8)所表示的任一基。另外,当 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 为氰基时,剩余的 $\text{R}^3$ 、

R<sup>6</sup>分别独立为下述通式(2)~(8)所表示的任一基。

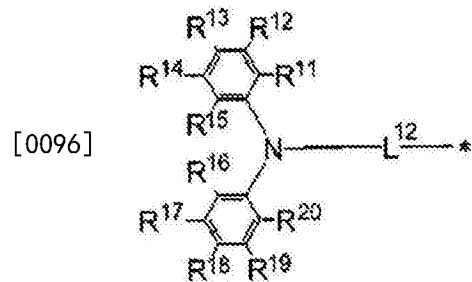
[0091] 剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>可以全部为通式(2)~(8)的任一通式所表示的基,也可以是互不相同的通式所表示的基。

[0092] 在剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>全部为通式(2)~(8)的任一通式所表示的情况下,优选剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>全部为具有相同结构的基。当剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>全部为具有相同结构的基时,通式(1)所表示的化合物会具有旋转对称结构。剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>全部具有相同结构的化合物例如在用作掺杂剂的情况等时有用。

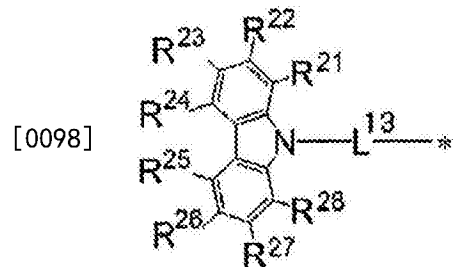
[0093] 另一方面,剩余的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>的一部分或全部为不同结构的化合物也有用。此种化合物例如在形成仅包含该化合物的层(净膜)并用作发光层的情况等时有用。

[0094] [化7-1]

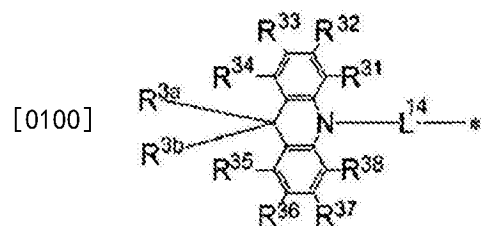
[0095] 通式(2)



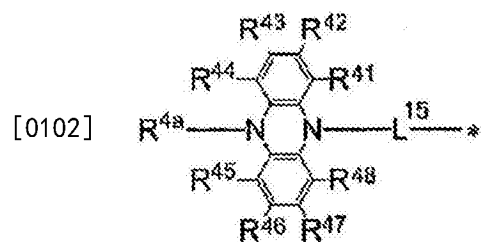
[0097] 通式(3)



[0099] 通式(4)

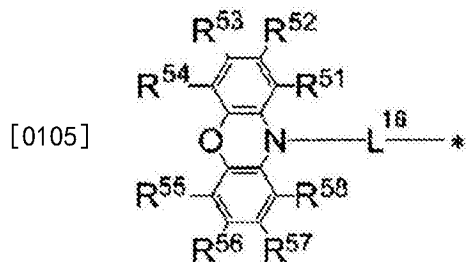


[0101] 通式(5)

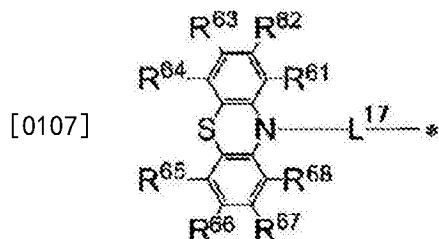


[0103] [化7-2]

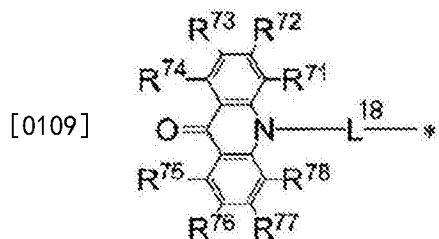
[0104] 通式(6)



[0106] 通式(7)



[0108] 通式(8)



[0110] 通式(2)~(8)中,  $L^{12} \sim L^{18}$ 表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \*表示与通式(1)中的苯环的键结部位。当 $L^{12} \sim L^{18}$ 为亚芳基时,作为亚芳基,优选碳数6~18的亚芳基。作为碳数6~18的亚芳基,可以列举:亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚苯并菲基(triphenylenylene)等,更优选的连结基为亚苯基,进而优选的连结基为1,4-亚苯基。关于亚芳基具有取代基时的取代基的说明与优选范围,可以参照下述 $R^{11} \sim R^{20}$ 等可以采取的取代基的说明与优选范围。另外, $L^{12} \sim L^{18}$ 也优选为单键。

[0111]  $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 分别独立表示氢原子或取代基。取代基的数量并无特别限制, $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 全部也可以未经取代(即为氢原子)。于通式(2)~(8)各式中,在 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 中的2个以上为取代基的情况下,多个取代基彼此可以相同也可以不同。

[0112] 作为 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 可以采取的取代基,例如可以列举:羟基、卤素原子、氰基、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数1~20的烷基取代氨基、碳数2~20的酰基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、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的卤烷基、酰胺基、碳数2~10的烷基酰胺基、碳数3~20的三烷基硅烷基、碳数4~20的三烷基硅烷基烷基、碳数5~20的三烷基硅烷基烯基、碳数5~20的三烷基硅烷基炔基及硝基等。这些具体例中,可以进一步经取代基取代的基也可以被取代。更优选的取代基为卤素原子、氰基、碳数1~20的经取代或未经取代的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数6~40的经取代或未经取代的芳基、碳数3~40的经取代或未经取代的杂芳基、碳数1~20的二烷基取代氨基。进而优选的取代基为氟原子、氯原子、氰基、碳数1~

10的经取代或未经取代的烷基、碳数1~10的经取代或未经取代的烷氧基、碳数6~15的经取代或未经取代的芳基、碳数3~12的经取代或未经取代的杂芳基。

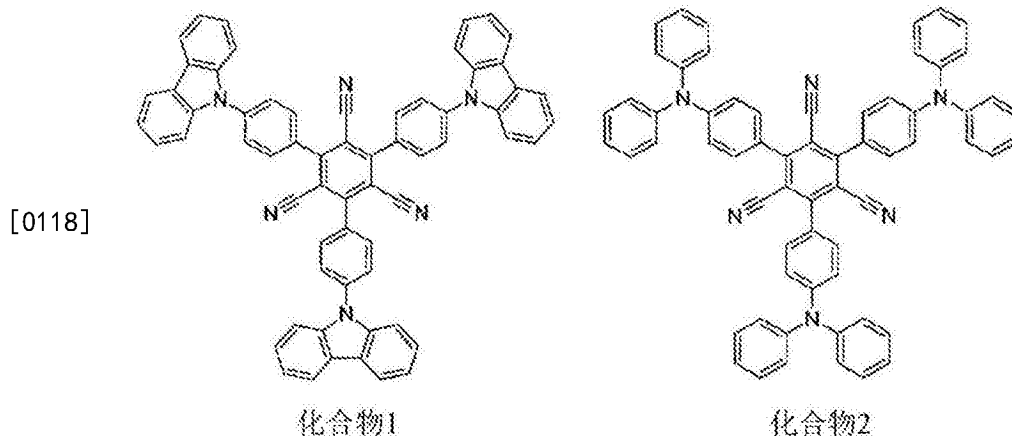
[0113]  $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 与 $R^{17}$ 、 $R^{17}$ 与 $R^{18}$ 、 $R^{18}$ 与 $R^{19}$ 、 $R^{19}$ 与 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 与 $R^{3b}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 与 $R^{66}$ 、 $R^{66}$ 与 $R^{67}$ 、 $R^{67}$ 与 $R^{68}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 与 $R^{76}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 也可以相互键结而形成环状结构。环状结构可以是芳香环也可以是脂肪环,另外,可以包含杂原子,进而环状结构也可以是2环以上的缩合环。作为此处所说的杂原子,优选自由氮原子、氧原子及硫原子所组成的群中的杂原子。作为所形成的环状结构的例,可以列举:苯环、萘环、吡啶环、喹啉环、咪唑环、吡嗪环、吡咯环、咪唑环、吡啶环、三唑环、咪唑啉环、恶唑环、异恶唑环、噻唑环、异噻唑环、环己二烯环、环己烯环、环戊烯环、环庚三烯环、环庚二烯环、环庚烯环等。

[0114]  $R^{11}$ ~ $R^{20}$ 、 $R^{21}$ ~ $R^{28}$ 、 $R^{31}$ ~ $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{41}$ ~ $R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{51}$ ~ $R^{58}$ 、 $R^{61}$ ~ $R^{68}$ 、 $R^{71}$ ~ $R^{78}$ 也优选分别独立为所述通式(2)~(8)的任一通式所表示的基。另外, $R^{3a}$ 及 $R^{3b}$ 优选经取代或未经取代的烷基,更优选碳数1~6的经取代或未经取代的烷基。在通式(2)~(8)存在取代基的情况下,其取代基如果是通式(2),则优选 $R^{12}$ ~ $R^{19}$ 的任一个,如果是通式(3),则优选 $R^{22}$ ~ $R^{27}$ 的任一个,如果是通式(4),则优选 $R^{32}$ ~ $R^{37}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 的任一个,更优选 $R^{3a}$ 及 $R^{3b}$ 的至少任一个。如果是通式(5),则优选 $R^{42}$ ~ $R^{47}$ 的任一个,如果是通式(6),则优选 $R^{52}$ ~ $R^{57}$ 的任一个,如果是通式(7),则优选 $R^{62}$ ~ $R^{67}$ 的任一个,如果是通式(8),则优选 $R^{72}$ ~ $R^{77}$ 的任一个。

[0115] 作为通式(1)所表示的化合物的优选例,可以列举 $R^1$ 、 $R^3$ 及 $R^5$ 为氰基、或 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 为氰基且剩余的 $R^1$ ~ $R^6$ 全部为通式(2)或(3)所表示的基的化合物。

[0116] 以下,例示通式(1)所表示的化合物的具体例。但是,本发明中可以使用的通式(1)所表示的化合物不应受这些具体例作限定性解释。

[0117] [化8]



[0119] 关于通式(1)所表示的化合物的分子量,例如在意图通过蒸镀法将包含通式(1)所表示的化合物的有机层制膜并加以利用的情况下,优选1500以下,更优选1200以下,进而优选1000以下,进而更优选800以下。分子量的下限值为通式(1)所表示的最小化合物的分子量。

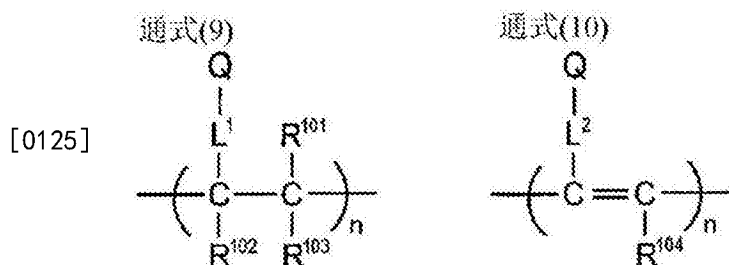
[0120] 通式(1)所表示的化合物无论分子量如何,均可以利用涂布法进行成膜。如果使用涂布法,则即便为分子量相对大的化合物也可以成膜。

[0121] 也可以考虑应用本发明而将分子内包含多个通式(1)所表示的结构的化合物用作发光材料。

[0122] 例如,考虑将通过预先使聚合性基存在于通式(1)所表示的结构中并使该聚合性基聚合而获得的聚合物用作发光材料。具体而言,考虑准备在通式(1)的 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 的任一者中包含聚合性官能基的单体,使其均聚合、或与其他单体一起共聚合,由此获得具有重复单元的聚合物,并将该聚合物用作发光材料。或者,也考虑通过使具有通式(1)所表示的结构的化合物彼此反应而获得二聚物或三聚物,并将这些用作发光材料。

[0123] 作为具有包含通式(1)所表示的结构的重复单元的聚合物的例,可以列举包含下述通式(9)或(10)所表示的结构的聚合物。

[0124] [化9]



[0126] 通式(9)或(10)中,Q表示包含通式(1)所表示的结构的基, $L^1$ 及 $L^2$ 表示连结基。连结基的碳数优选0~20,更优选1~15,进而优选2~10。连结基优选具有 $-X^{11}-L^{11}-$ 所表示的结构的基。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亚芳基,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亚苯基。

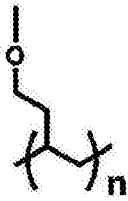
[0127] 通式(9)或(10)中, $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ 及 $R^{104}$ 分别独立表示取代基。优选碳数1~6的经取代或未经取代的烷基、碳数1~6的经取代或未经取代的烷氧基、卤素原子,更优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子,进而优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基。

[0128]  $L^1$ 及 $L^2$ 所表示的连结基可以键结于构成Q的通式(1)的结构的 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 的任一者、通式(2)的结构的 $R^{11}$ ~ $R^{20}$ 的任一者、通式(3)的结构的 $R^{21}$ ~ $R^{28}$ 的任一者、通式(4)的结构的 $R^{31}$ ~ $R^{38}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 的任一者、通式(5)的结构的 $R^{41}$ ~ $R^{48}$ 、 $R^{4a}$ 的任一者、通式(6)的结构的 $R^{51}$ ~ $R^{58}$ 的任一者、通式(7)的结构的 $R^{61}$ ~ $R^{68}$ 的任一者、通式(8)的结构的 $R^{71}$ ~ $R^{78}$ 的任一者。也可以对1个Q连结2个以上连结基而形成交联结构或网状结构。

[0129] 作为重复单元的具体结构例,可以列举下述式(11)~(14)所表示的结构。

[0130] [化10]

式(11)

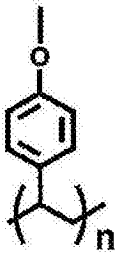


式(12)

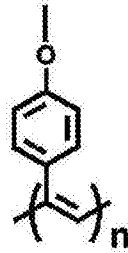


[0131]

式(13)

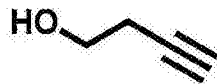


式(14)



[0132] 具有包含这些式(11)~(14)的重复单元的聚合物可以通过预先于通式(1)的结构中的 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 的任一者中导入羟基,将其作为连结子使下述化合物反应而导入聚合性基,并使该聚合性基进行聚合而合成。

[0133] [化11]



[0134]



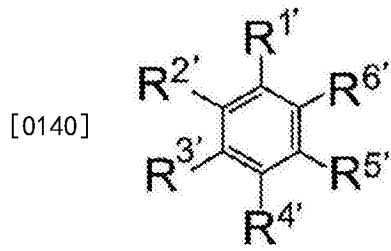
[0135] 分子内包含通式(1)所表示的结构的聚合物可以是仅包含具有通式(1)所表示的结构的重复单元的聚合物,也可以是包含具有其以外的结构的重复单元的聚合物。另外,聚合物中所包含的具有通式(1)所表示的结构的重复单元可以为单独一种,也可以是两种以上。作为不具有通式(1)所表示的结构的重复单元,可以列举由通常的共聚合中所使用的单体所衍生的重复单元。例如可以列举由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不饱和键的单体所衍生的重复单元。

[0136] [通式(1')所表示的化合物]

[0137] 下述通式(1')所表示的化合物为新颖化合物。

[0138] [化12]

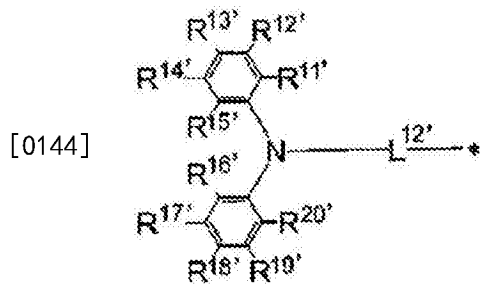
[0139] 通式(1')



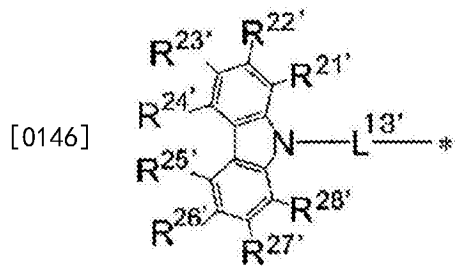
[0141] 通式(1')中, R<sup>1'</sup>、R<sup>3'</sup>及R<sup>5'</sup>表示氰基,或R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>4'</sup>及R<sup>5'</sup>表示氰基,剩余的R<sup>1'</sup>~R<sup>6'</sup>分别独立表示下述通式(2')~(8')的任一通式所表示的基。

[0142] [化13-1]

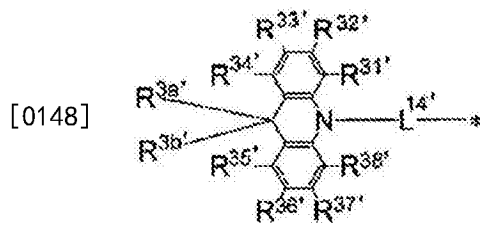
[0143] 通式(2')



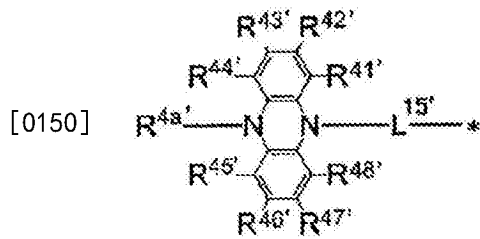
[0145] 通式(3')



[0147] 通式(4')

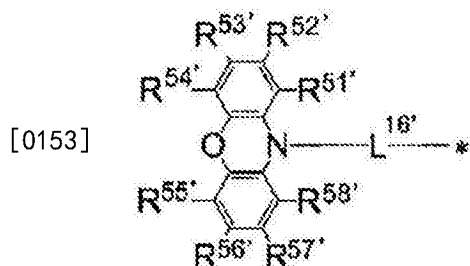


[0149] 通式(5')

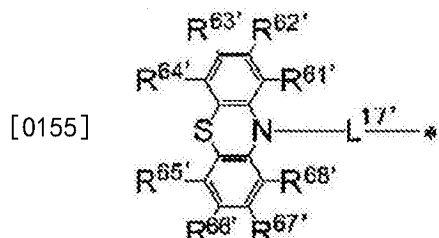


[0151] [化13-2]

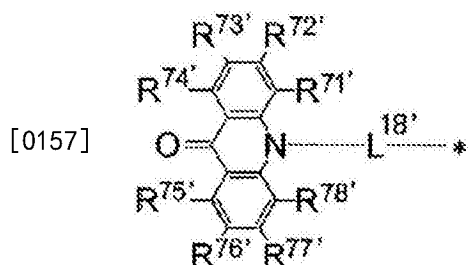
[0152] 通式(6')



[0154] 通式(7')



[0156] 通式(8')



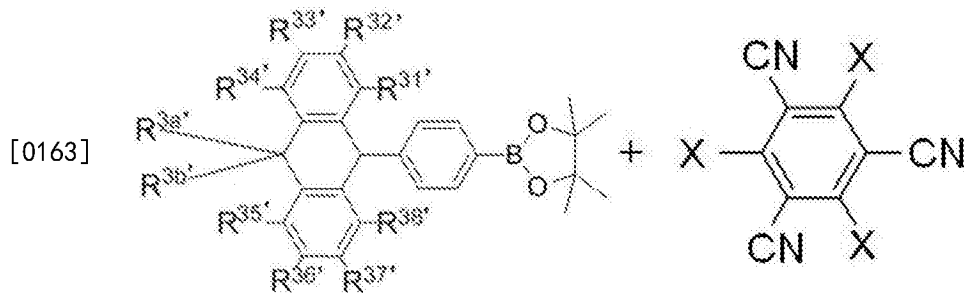
[0158] 通式(2')~(8')中,  $L^{12'} \sim L^{18'}$  表示单键、或者经取代或未经取代的亚芳基, \* 表示与通式(1)中的苯环的键结部位。 $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$  分别独立表示氢原子或取代基。 $R^{11'}$  与  $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$  与  $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$  与  $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$  与  $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$  与  $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$  与  $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$  与  $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$  与  $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$  与  $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$  与  $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$  与  $R^{24'}$ 、 $R^{24'}$  与  $R^{25'}$ 、 $R^{25'}$  与  $R^{26'}$ 、 $R^{26'}$  与  $R^{27'}$ 、 $R^{27'}$  与  $R^{28'}$ 、 $R^{31'}$  与  $R^{32'}$ 、 $R^{32'}$  与  $R^{33'}$ 、 $R^{33'}$  与  $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$  与  $R^{36'}$ 、 $R^{36'}$  与  $R^{37'}$ 、 $R^{37'}$  与  $R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$  与  $R^{3b'}$ 、 $R^{41'}$  与  $R^{42'}$ 、 $R^{42'}$  与  $R^{43'}$ 、 $R^{43'}$  与  $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$  与  $R^{46'}$ 、 $R^{46'}$  与  $R^{47'}$ 、 $R^{47'}$  与  $R^{48'}$ 、 $R^{51'}$  与  $R^{52'}$ 、 $R^{52'}$  与  $R^{53'}$ 、 $R^{53'}$  与  $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$  与  $R^{56'}$ 、 $R^{56'}$  与  $R^{57'}$ 、 $R^{57'}$  与  $R^{58'}$ 、 $R^{61'}$  与  $R^{62'}$ 、 $R^{62'}$  与  $R^{63'}$ 、 $R^{63'}$  与  $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$  与  $R^{66'}$ 、 $R^{66'}$  与  $R^{67'}$ 、 $R^{67'}$  与  $R^{68'}$ 、 $R^{71'}$  与  $R^{72'}$ 、 $R^{72'}$  与  $R^{73'}$ 、 $R^{73'}$  与  $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$  与  $R^{76'}$ 、 $R^{76'}$  与  $R^{77'}$ 、 $R^{77'}$  与  $R^{78'}$  也可以分别相互键结而形成环状结构。

[0159] 关于通式(1')中的  $R^1 \sim R^6$  与通式(2')~(8')中的  $L^{12'} \sim L^{18'}$ 、\*、 $R^{11'} \sim R^{20'}$ 、 $R^{21'} \sim R^{28'}$ 、 $R^{31'} \sim R^{38'}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3b'}$ 、 $R^{41'} \sim R^{48'}$ 、 $R^{4a'}$ 、 $R^{51'} \sim R^{58'}$ 、 $R^{61'} \sim R^{68'}$ 、 $R^{71'} \sim R^{78'}$  的说明与优选的范围, 可以参照通式(1)所表示的化合物的说明。

[0160] [通式(1')所表示的化合物的合成方法]

[0161] 通式(1')所表示的化合物可以通过将已知的反应组合而进行合成。例如, 通式(1')的  $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  为氰基、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  为通式(4')所表示的基且  $L^{16'}$  为 1,4-亚苯基的化合物可以通过使以下两种化合物反应而进行合成。

[0162] [化14]



[0164] 关于所述反应式中的 $R^{31'}$ ~ $R^{38'}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 的说明,可以参照通式(1')中的对应的记载。 $X$ 表示卤素原子,可以列举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,优选氯原子、溴原子、碘原子,进而优选溴原子。

[0165] 所述反应是应用公知的反应,可以适当选择使用公知的反应条件。关于所述反应的详细内容,可以参考下述合成例。另外,通式(1')所表示的化合物也可以通过将其他公知的合成反应组合而合成。

[0166] [有机发光元件]

[0167] 本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作有机发光元件的发光材料。因此,本发明的通式(1)所表示的化合物可以在有机发光元件的发光层中有效地用作发光材料。在通式(1)所表示的化合物中,包含发射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。使用了此种化合物作为发光材料的有机发光元件具有发射延迟荧光、且发光效率高的特征。如果以有机电致发光元件为例说明其原理,则如下所述。

[0168] 在有机电致发光元件中,从正负两电极向发光材料注入载子,产生激发状态的发光材料,使其发光。通常,在载子注入型有机电致发光元件的情况下,所生成的激子中,被激发成激发单重态的激子为25%,剩余75%被激发成激发三重态。因此,利用来自激发三重态的发光即磷光的情况下,能量的利用效率高。然而,激发三重态由于寿命长,所以产生激发状态的饱和或因与激发三重态的激子的相互作用所引起的能量失活,通常大多情况下磷光的量子产率不高。另一方面,延迟荧光材料通过系间窜越等而能量向激发三重态跃迁后,通过三重态-三重态湮灭或热能的吸收,反系间窜越至激发单重态而发射荧光。在有机电致发光元件中,认为其中利用热能的吸收的热活化型延迟荧光材料尤其有用。在有机电致发光元件中利用延迟荧光材料的情况下,激发单重态的激子如通常般发射荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收装置所发出的热,向激发单重态进行系间窜越而发射荧光。此时,由于是来自激发单重态的发光,所以是与荧光相同波长的发光,但因从激发三重态向激发单重态的反系间窜越,而所产生的光的寿命(发光寿命)比普通的荧光或磷光更长,因此,以比这些延迟的荧光的形式被观察到。可以将其定义为延迟荧光。如果使用此种热活化型激子移动机制,则通过在载子注入后经过热能的吸收,可以将通常仅生成25%的激发单重态的化合物的比率提高至25%以上。如果使用在低于 $100^{\circ}\text{C}$ 的低温下也发出强荧光及延迟荧光的化合物,则利用装置的热而充分地产生从激发三重态向激发单重态的系间窜越而发射延迟荧光,所以可以飞跃性地提高发光效率。

[0169] 另外,本发明的通式(1)所表示的化合物在作为发光层进行成膜时,有对该膜形成面表现出良好的配向性的倾向。如果对化合物的膜形成面的配向性优异,则存在化合物所

发出的光的行进方向一致,容易提高从发光层的光提取效率的优点。

[0170] 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,可以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)等优异的有机发光元件。此时,本发明的通式(1)所表示的化合物也可以具有作为所谓辅助掺杂剂而辅助发光层中所含有的其他发光材料的发光的功能。即,发光层中所含有的本发明的通式(1)所表示的化合物也可以具有发光层中所含有的主体材料的最低激发单重态能级与发光层中所含有的其他发光材料的最低激发单重态能级之间的最低激发单重态能级。

[0171] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成有发光层的构造。另外,有机电致发光元件具有至少形成阳极、阴极、及阳极与阴极之间的有机层的构造。有机层至少包含发光层,可以仅包含发光层,也可以除了发光层以外还具有1层以上的有机层。作为此种其他有机层,可以列举: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。电洞传输层也可以是具有电洞注入功能的电洞注入传输层,电子传输层也可以是具有电子注入功能的电子注入传输层。将具体的有机电致发光元件的结构例示于图1。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。

[0172] 以下,对有机电致发光元件的各构件及各层进行说明。另外,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。

[0173] (基板)

[0174] 本发明的有机电致发光元件优选被基板所支撑。关于该基板,并无特别限制,只要为一直以来于有机电致发光元件中所惯用的基板即可,例如可以使用包含玻璃、透明塑料、石英、硅等的基板。

[0175] (阳极)

[0176] 作为有机电致发光元件中的阳极,可以优选地使用将功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极材料的阳极。作为此种电极材料的具体例,可以列举: Au等金属、CuI、铟锡氧化物(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等导电性透明材料。另外,也可以使用IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶质且能够制作透明导电膜的材料。阳极可以通过蒸镀或溅镀等方法使这些电极材料形成薄膜,并通过光刻法而形成所需形状的模式,或在不太需要图案精度的情况下(100μm以上左右),也可以在所述电极材料的蒸镀或溅镀时介隔所需形状的掩膜来形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物般可以涂布的材料的情况下,也可以使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在从该阳极提取发光的情况下,较理想为使透过率大于10%,另外,作为阳极的薄片电阻优选几百Ω/□以下。此外,膜厚虽然也取决于材料,但通常是在10~1000nm、优选10~200nm的范围内选择。

[0177] (阴极)

[0178] 另一方面,作为阴极,可以使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极材料的阴极。作为此种电极材料的具体例,可以列举: 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、铟、锂/铝混合物、稀土金属等。这些中,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与功函数的值更大而稳定的金属即第二金属的混合物、例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、锂/

铝混合物、铝等。阴极可以通过利用蒸镀或溅镀等方法使这些电极材料形成薄膜而制作。另外,作为阴极的薄片电阻优选几百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常是在10nm~5 $\mu\text{m}$ 、优选50~200nm的范围内选择。另外,为了使所发出的光透过,只要有机电致发光元件的阳极或阴极的任一极为透明或半透明,则发光亮度会提高而适合。

[0179] 另外,通过将阳极的说明中所列举的导电性透明材料用于阴极,可以制作透明或半透明的阴极,通过应用该阴极,可以制作阳极与阴极两者具有透过性的元件。

[0180] (发光层)

[0181] 发光层是在通过从阳极及阴极分别注入的电洞及电子再结合而产生激子后,进行发光的层,可以将发光材料单独用于发光层中,优选包含发光材料与主体材料。作为发光材料,可以使用选自通式(1)所表示的本发明的化合物群中的一种或两种以上。为了使本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件表现出高发光效率,重要的是将发光材料中所产生的单重态激子及三重态激子封闭在发光材料中。因此,优选在发光层中除了发光材料以外还使用主体材料。作为主体材料,可以使用激发单重态能量、激发三重态能量的至少任一者具有高于本发明的发光材料的值的有机化合物。其结果为,可以将本发明的发光材料中所产生的单重态激子及三重态激子封闭在本发明的发光材料的分子中,从而可以充分地提升其发光效率。但是,由于也存在即便无法充分地封闭单重态激子及三重态激子也可以获得高发光效率的情况,所以只要为可以实现高发光效率的主体材料,则可以无特别限制地用在本发明中。在本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光是由发光层中所含有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,也可以使发光的一部分或局部地存在来自主体材料的发光。

[0182] 在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所含有的量优选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,进而优选10重量%以下。

[0183] 作为发光层中的主体材料,优选具有电洞传输能力、电子传输能力,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。

[0184] (注入层)

[0185] 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间的层,有电洞注入层与电子注入层,也可以使其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。注入层可以根据需要而设置。

[0186] (阻挡层)

[0187] 阻挡层是可以阻挡存在于发光层中的电荷(电子或者电洞)及/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可以配置在发光层及电洞传输层之间,阻挡电子朝电洞传输层移动而通过发光层。同样地,电洞阻挡层可以配置在发光层及电子传输层之间,阻挡电洞朝电子传输层移动而通过发光层。另外,阻挡层可以用于阻挡激子扩散至发光层的外侧。即,电子阻挡层、电洞阻挡层也可以分别兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书中所说的电子阻挡层或激子阻挡层是以如下含义使用:包含由一层而具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层。

[0188] (电洞阻挡层)

[0189] 电洞阻挡层广义上具有电子传输层的功能。电洞阻挡层具有传输电子并且阻挡电

洞到达电子传输层的作用,由此可以提高发光层中的电子与电洞的再结合机率。作为电洞阻挡层的材料,根据需要可以使用下述电子传输层的材料。

[0190] (电子阻挡层)

[0191] 电子阻挡层广义上具有传输电洞的功能。电子阻挡层具有传输电洞并且阻挡电子到达电洞传输层的作用,由此可以提高发光层中的电子与电洞进行再结合的机率。

[0192] (激子阻挡层)

[0193] 激子阻挡层是用以阻挡通过电洞与电子在发光层内再结合而产生的激子扩散至电荷传输层的层,可以通过插入本层而将激子有效率地封闭在发光层内,从而可以提高元件的发光效率。激子阻挡层可以与发光层邻接而插入至阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入两侧。即,于在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可以在电洞传输层与发光层之间与发光层邻接而插入该层,在插入至阴极侧的情况下,可以在发光层与阴极之间与发光层邻接而插入该层。另外,在阳极、与和发光层的阳极侧邻接的激子阻挡层之间可以具有电洞注入层或电子阻挡层等,在阴极、与和发光层的阴极侧邻接的激子阻挡层之间可以具有电子注入层、电子传输层、电洞阻挡层等。在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的至少任一者高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0194] (电洞传输层)

[0195] 电洞传输层包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,电洞传输层可以设置单层或多个层。

[0196] 作为电洞传输材料,是具有电洞的注入或传输、电子的障壁性的任一功能的材料,可以是有机物、无机物的任一种。作为可以使用的公知的电洞传输材料,例如可以列举:三唑衍生物、恶二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡啶啉衍生物及吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、恶唑衍生物、苯乙烯基葱衍生物、萘酮衍生物、脞衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等,优选使用吡啶化合物、芳香族三级胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族三级胺化合物。

[0197] (电子传输层)

[0198] 电子传输层包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可以设置单层或多个层。

[0199] 作为电子传输材料(也存在兼作电洞阻挡材料的情况),只要具有将从阴极注入的电子传导至发光层的功能即可。作为可以使用的电子传输层,例如可以列举:硝基取代萘衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二酰亚胺、亚萘基甲烷衍生物、葱醌二甲烷及葱酮衍生物、恶二唑衍生物等。进而,在所述恶二唑衍生物中,将恶二唑环的氧原子取代为硫原子而成的噻二唑衍生物、具有作为拉电子基而已知的噻恶啉环的噻恶啉衍生物也可以用作电子传输材料。此外也可以使用将这些材料导入至高分子链中、或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

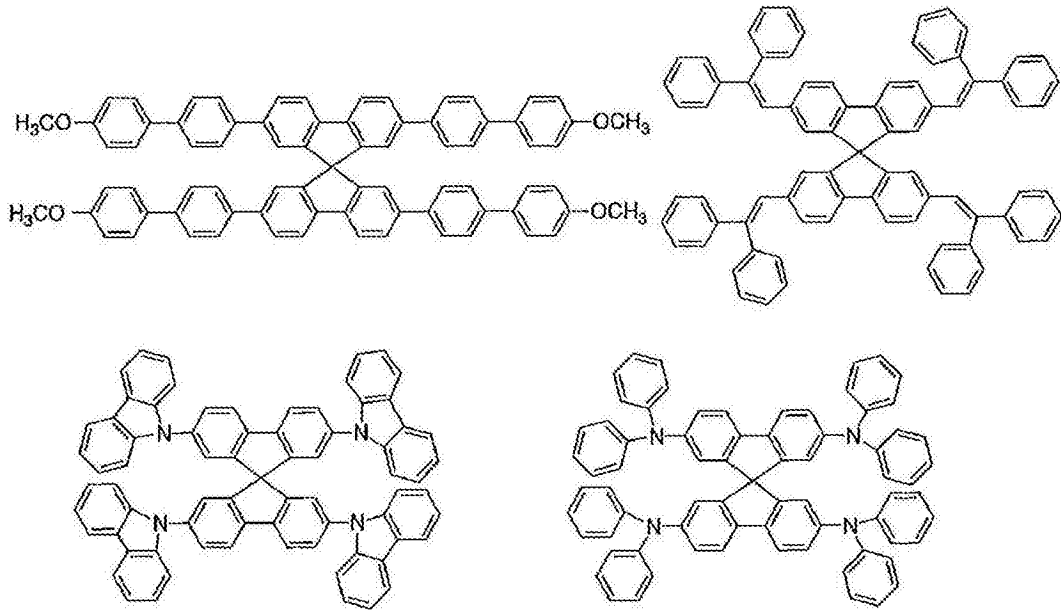
[0200] 当制作有机电致发光元件时,将通式(1)所表示的化合物不仅可以用于发光层,也可以用于发光层以外的层中。此时,发光层中所使用的通式(1)所表示的化合物、与发光层以外的层中所使用的通式(1)所表示的化合物可以相同也可以不同。例如,也可以在所述注

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。这些层的制膜方法并无特别限定,可以通过干式制程、湿式制程的任一制程来制作。

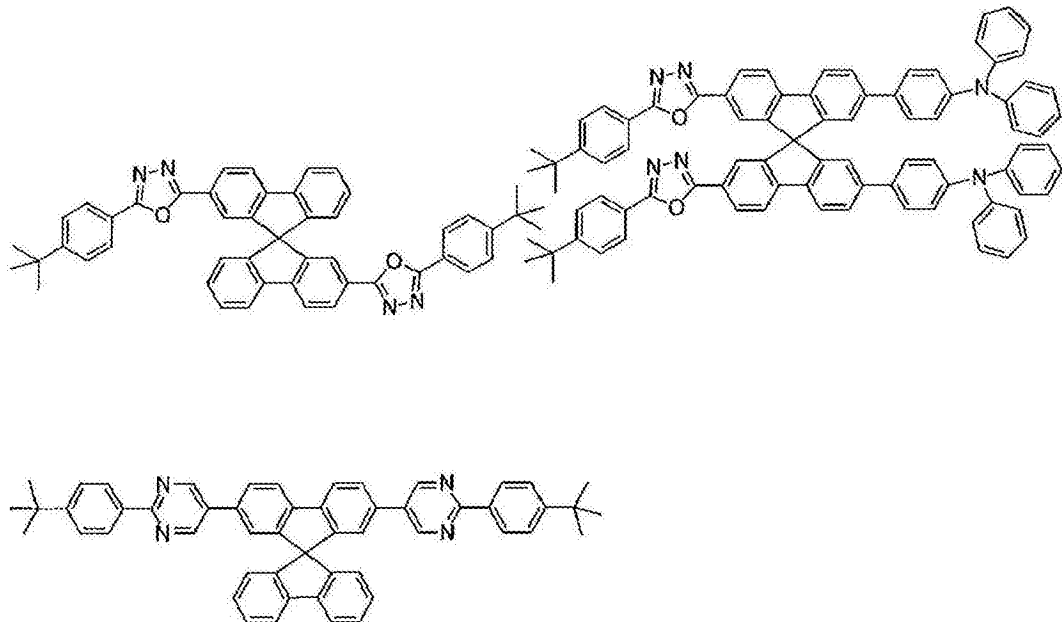
[0201] 以下,具体地例示可以用于有机电致发光元件的优选材料。其中,本发明中可以使用的材料不受以下的例示化合物作限定性解释。另外,即便为作为具有特定功能的材料而例示的化合物,也可以转用作具有其他功能的材料。另外,以下的例示化合物的结构式中的R、R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>分别独立表示氢原子或取代基。n表示3~5的整数。

[0202] 首先,列举也可以用作发光层的主体材料的优选化合物。

[0203] [化15]

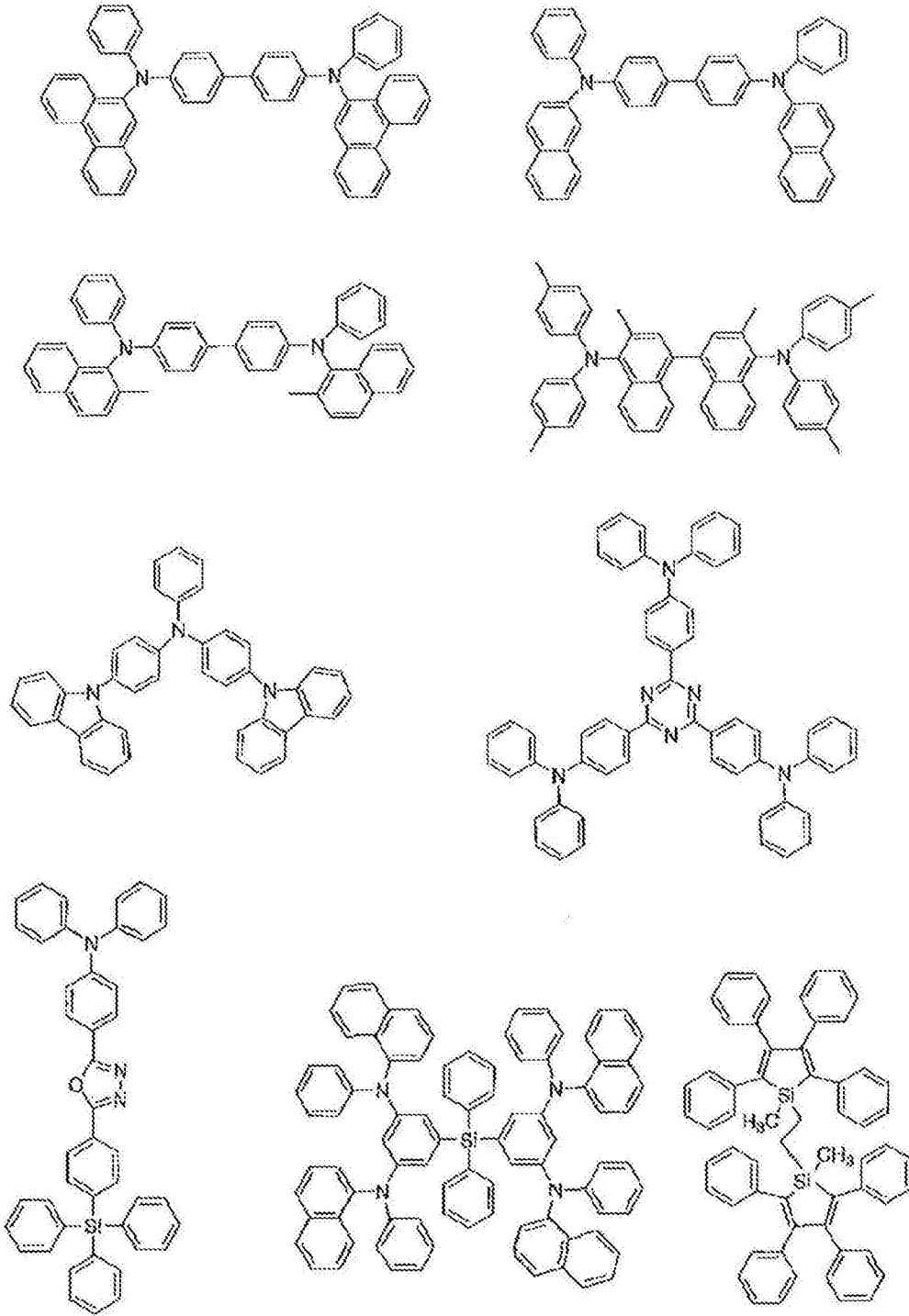


[0204]

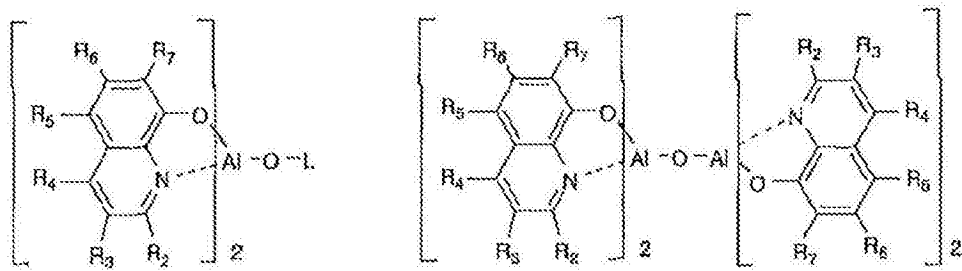


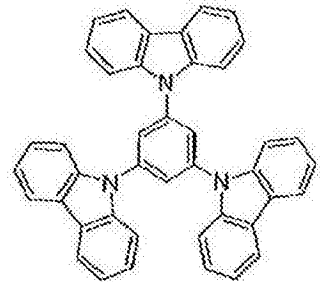
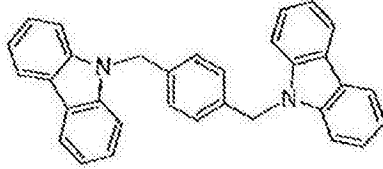
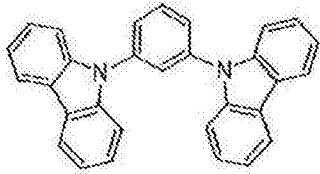
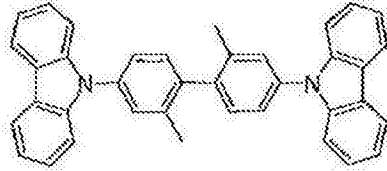
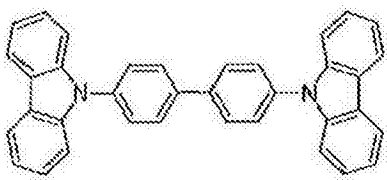
[0205] [化16]

[0206]

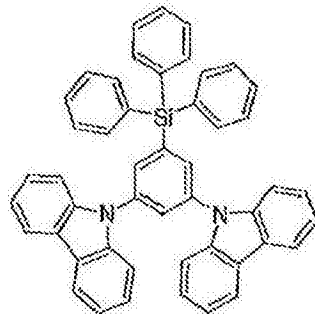
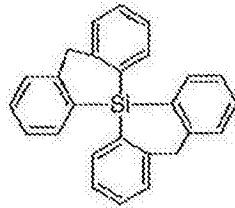
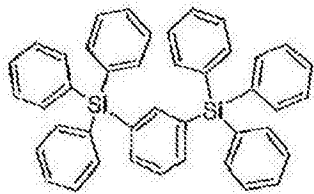
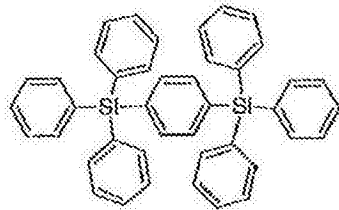


[0207] [化17]

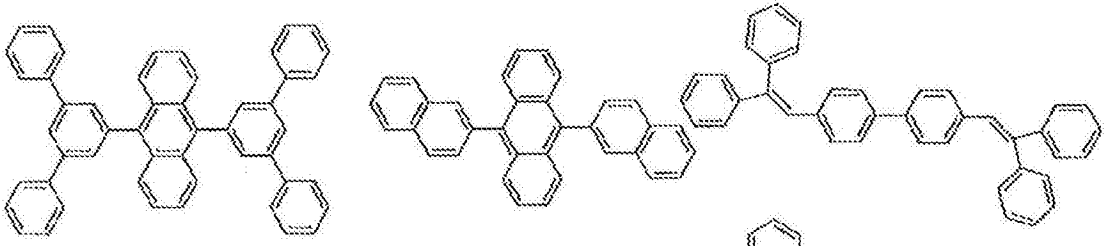




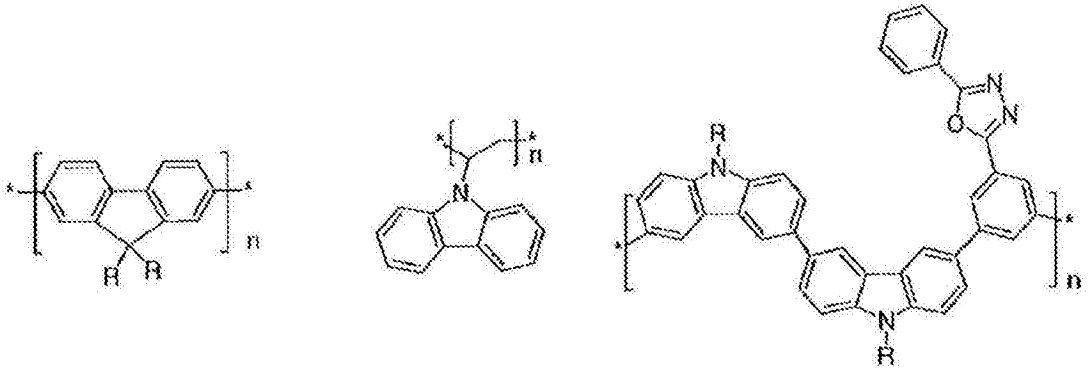
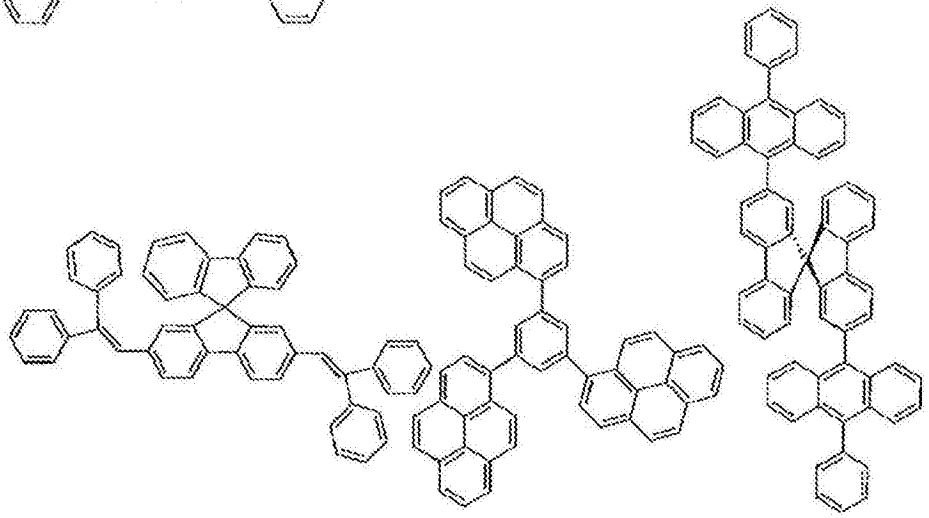
[0208]



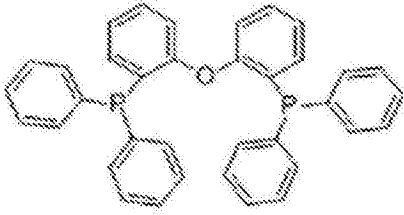
[0209] [化18]



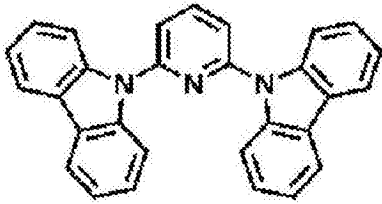
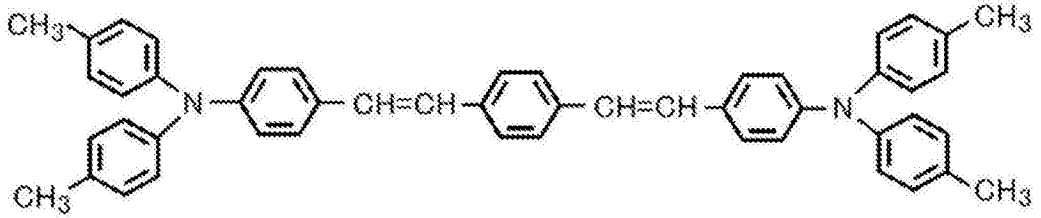
[0210]



[0211] [化19]

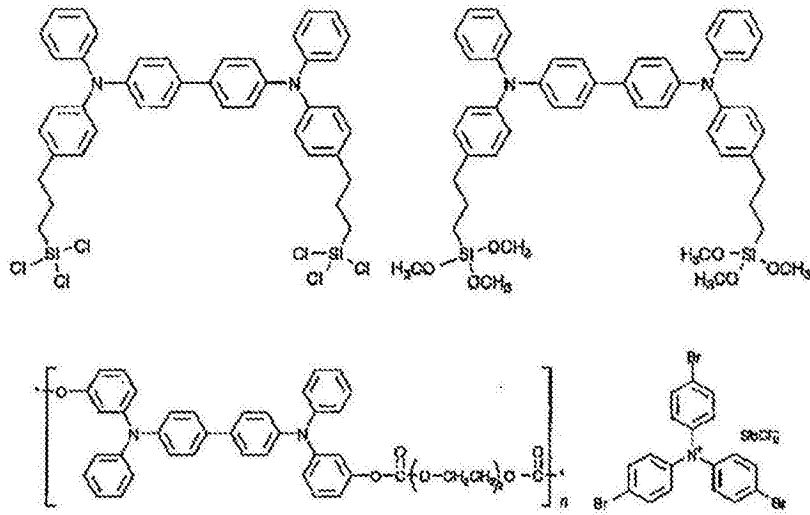


[0212]

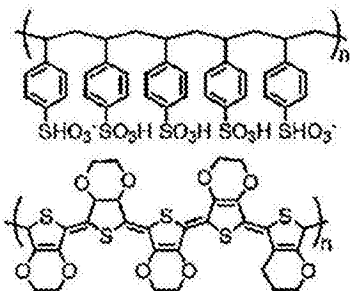
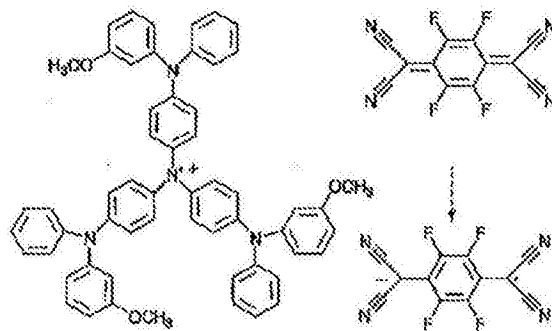


[0213] 接着,列举可以用作电洞注入材料的优选化合物例。

[0214] [化20]

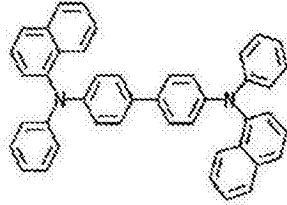
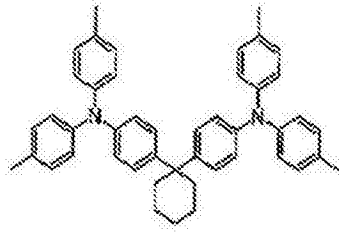


[0215]

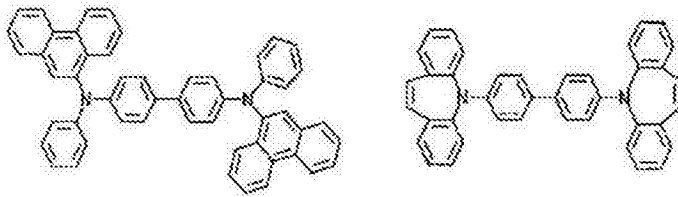
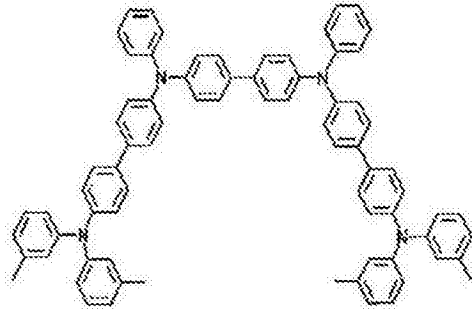


[0216] 接着,列举可以用作电洞传输材料的优选化合物例。

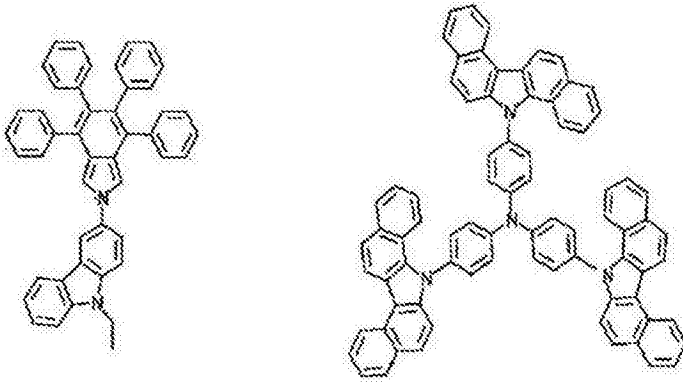
[0217] [化21]



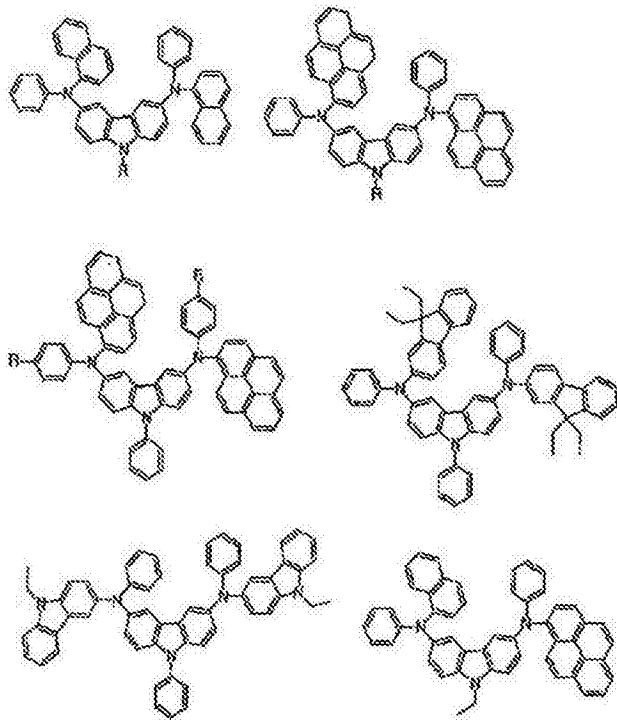
[0218]



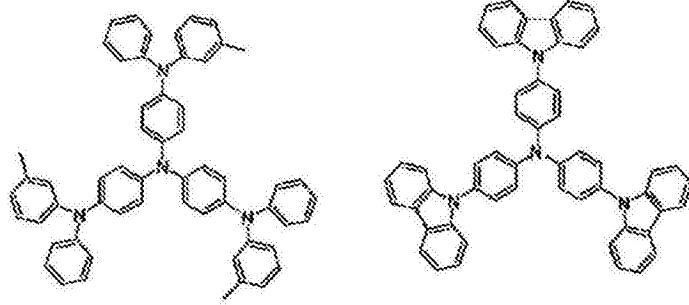
[0219] [化22]



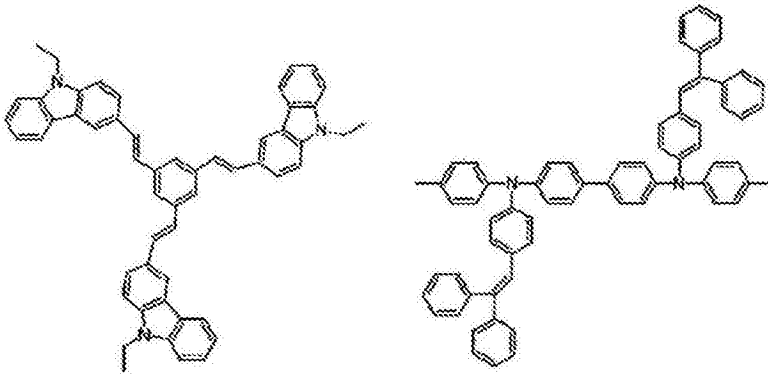
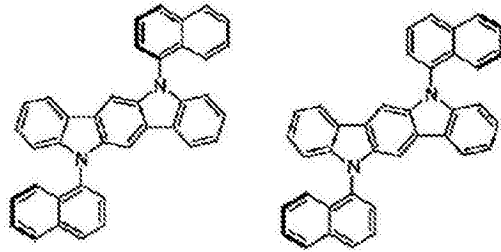
[0220]



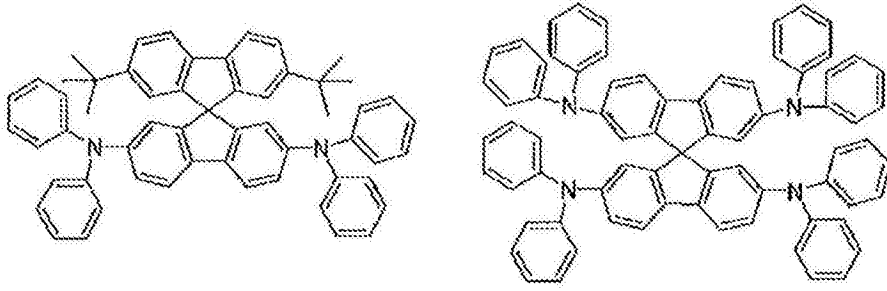
[0221] [化23]



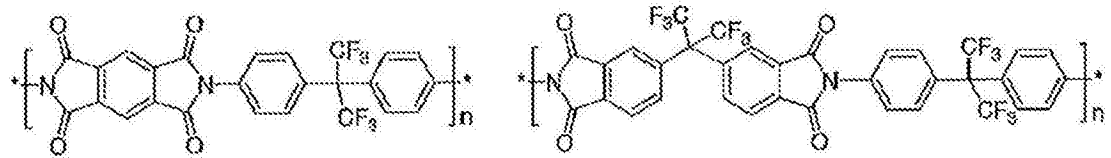
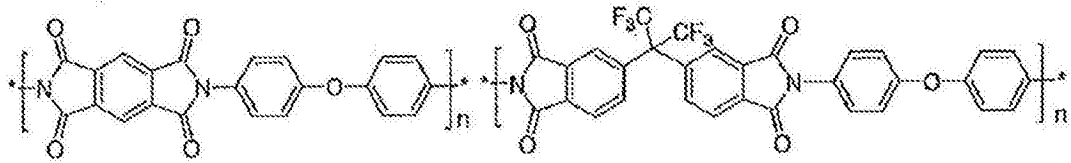
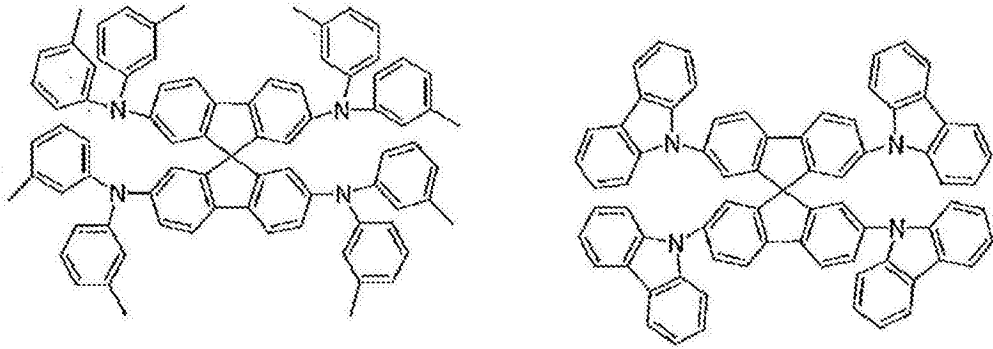
[0222]



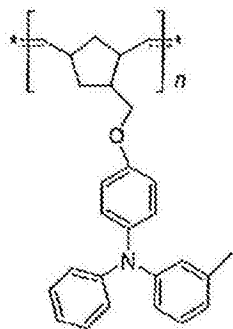
[0223] [化24]



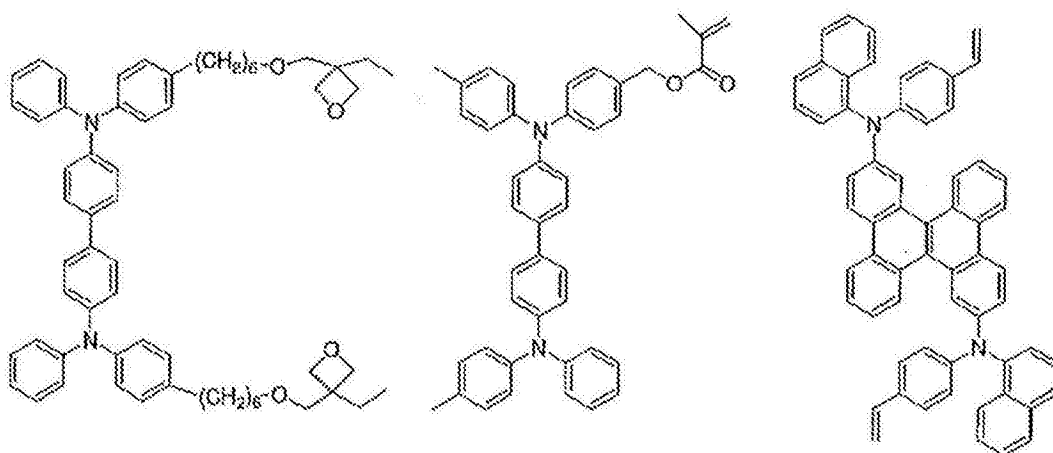
[0224]



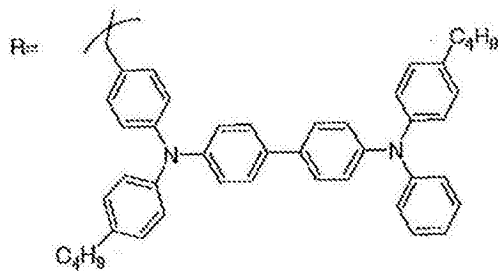
[0225] [化25]

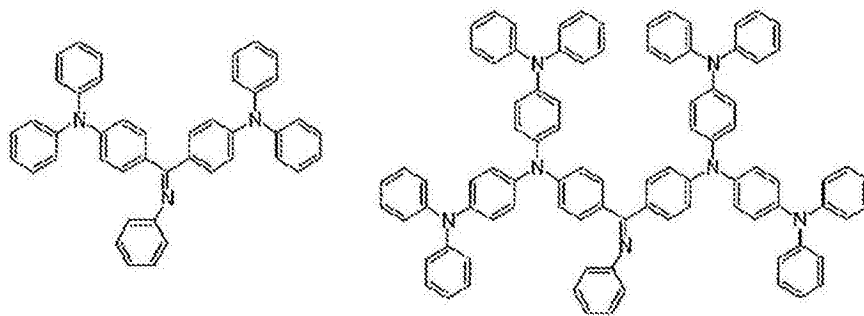


[0226]

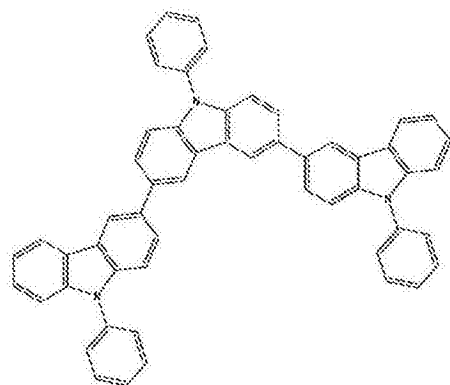
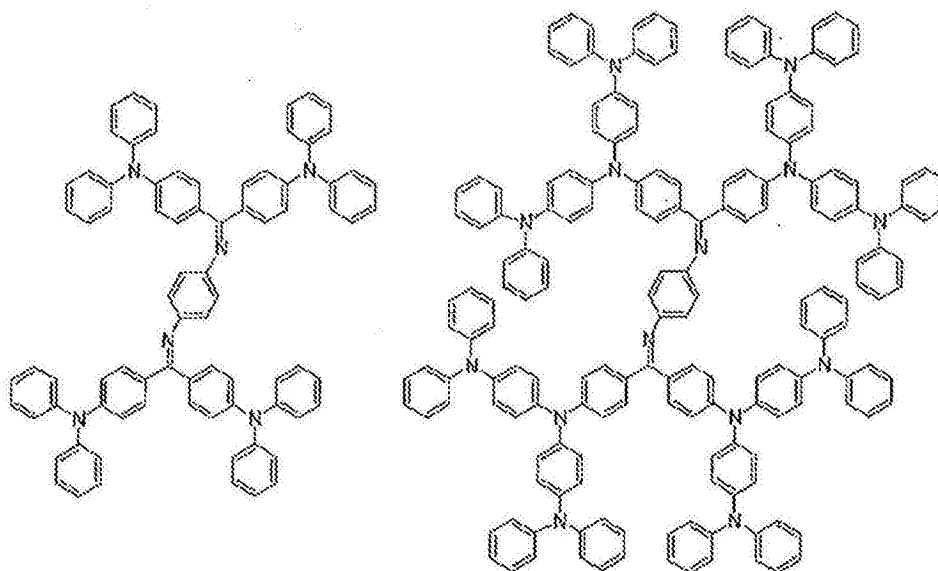


[0227] [化26]



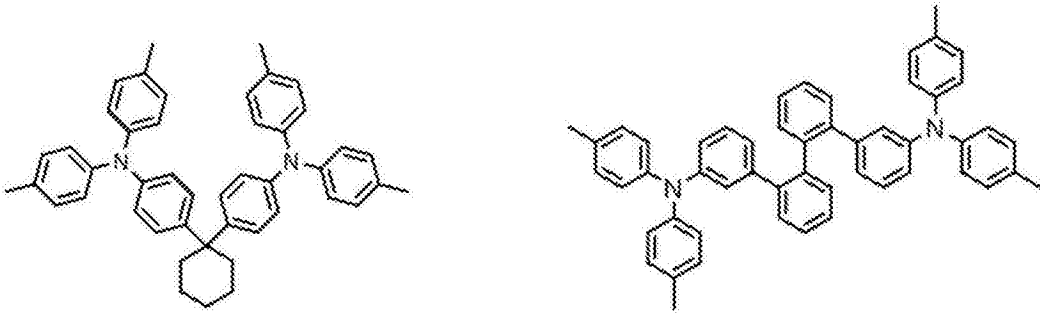


[0228]

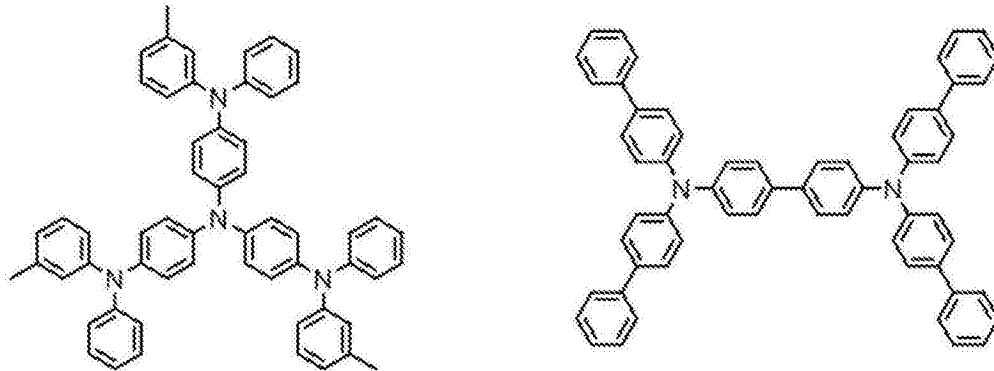


[0229] 接着,列举可以用作电子阻挡材料的优选化合物例。

[0230] [化27]

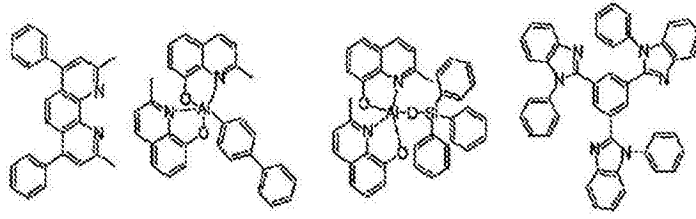


[0231]

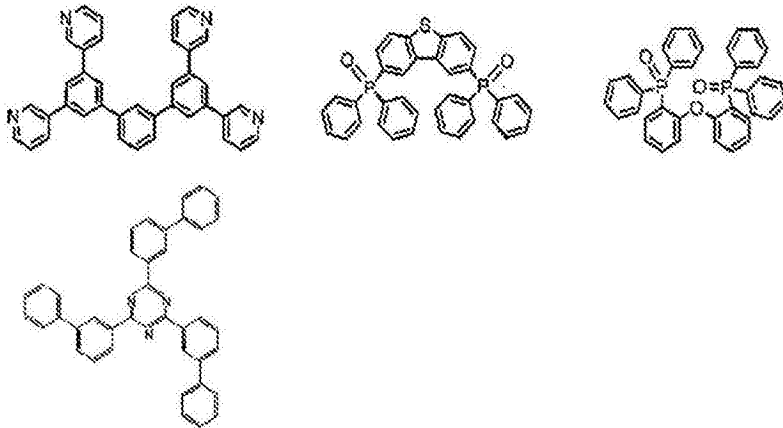
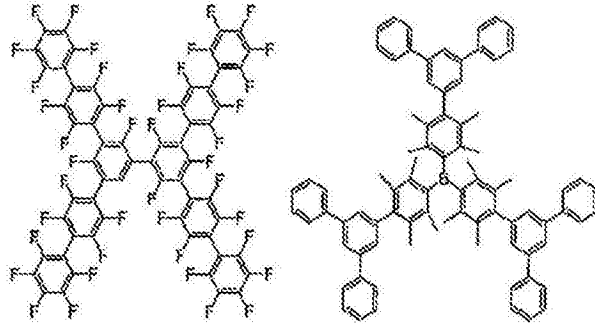


[0232] 接着,列举可以用作电洞阻挡材料的优选化合物例。

[0233] [化28]

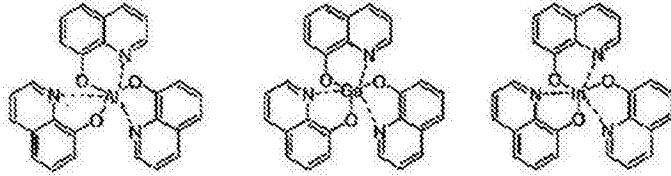
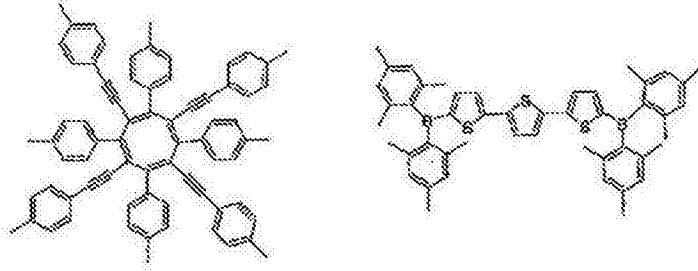


[0234]

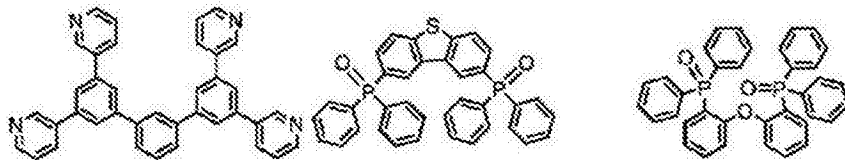
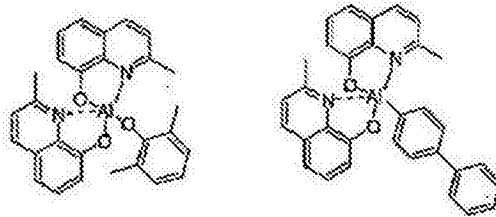
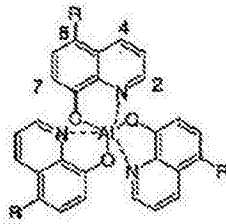


[0235] 接着,列举可以用作电子传输材料的优选化合物例。

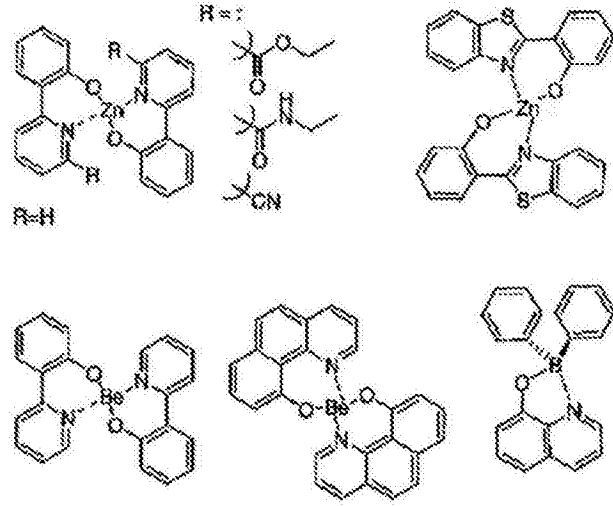
[0236] [化29]



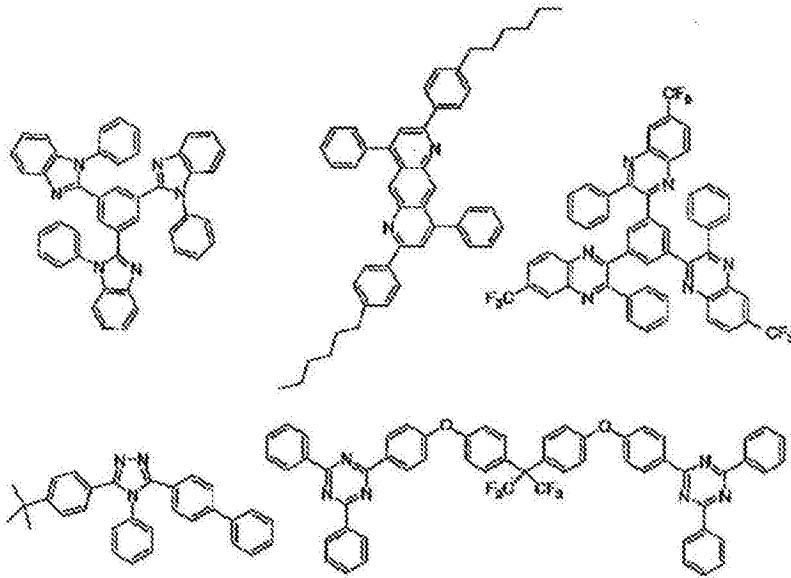
[0237]



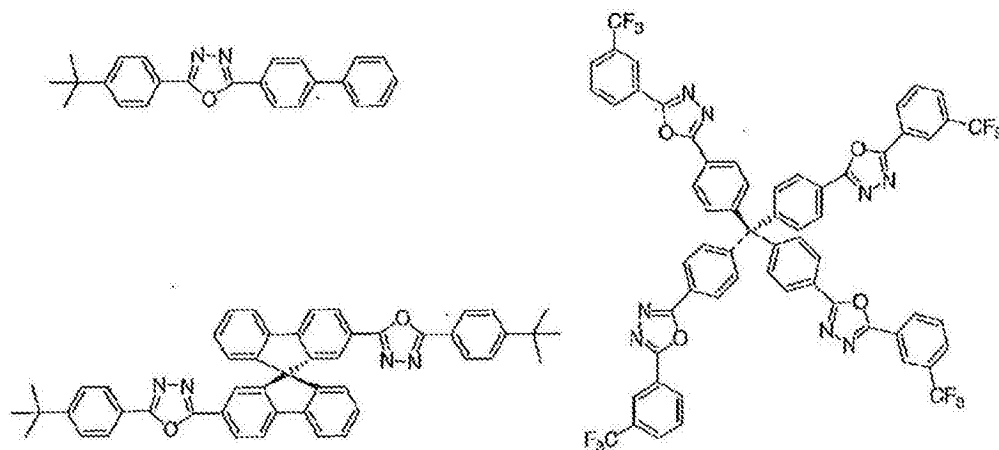
[0238] [化30]



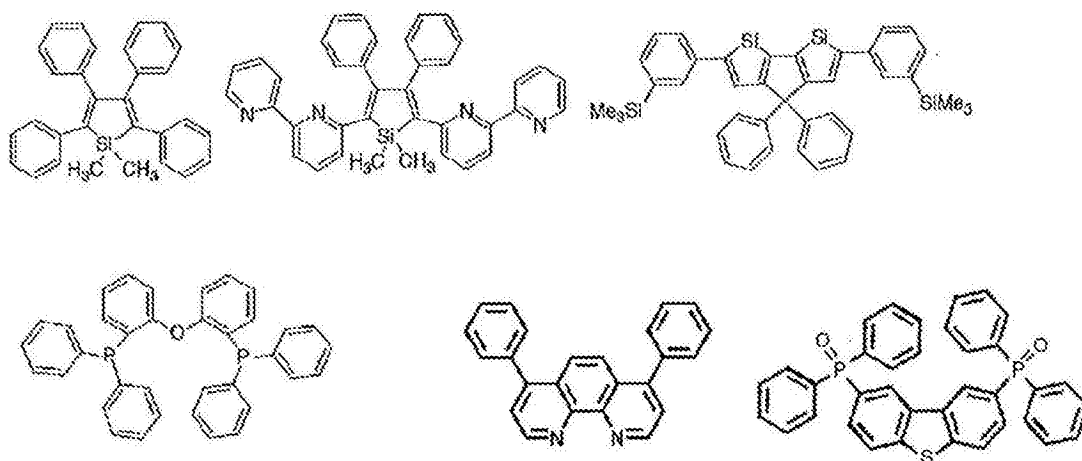
[0239]



[0240] [化31]

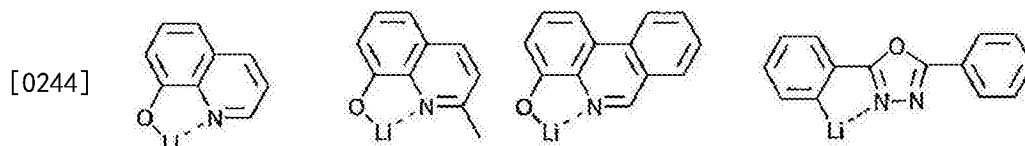


[0241]



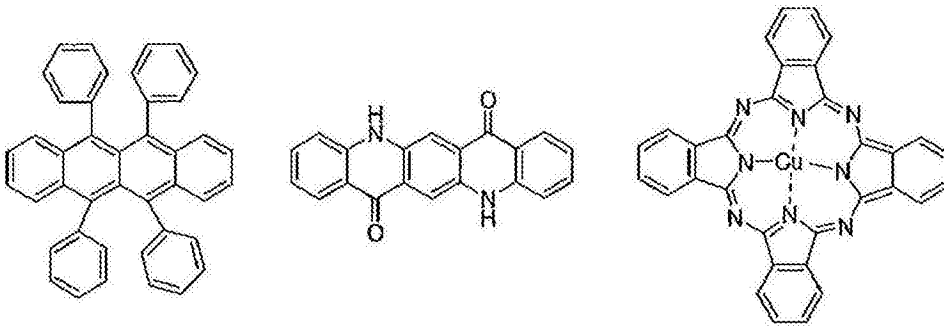
[0242] 接着,列举可以用作电子注入材料的优选化合物例。

[0243] [化32]

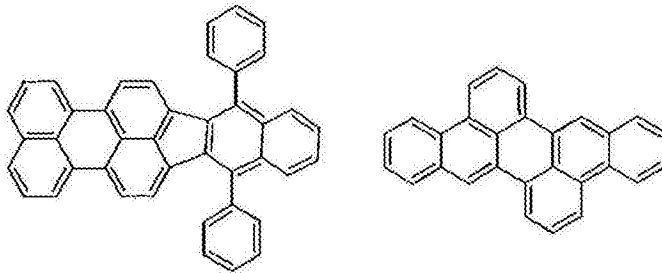


[0245] 列举作为可以进一步添加的材料而优选的化合物例。例如,可以想到作为稳定材料而添加等。

[0246] [化33]



[0247]



[0248] 通过所述方法制作的有机电致发光元件是通过在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,则与该能级对应的波长的光是作为荧光发光及延迟荧光发光而被确认到。另外,如果是利用激发三重态能量的发光,则与该能级对应的波长是作为磷光而被确认到。通常的荧光由于荧光寿命短于延迟荧光发光,所以发光寿命可以由荧光与延迟荧光加以区别。

[0249] 另一方面,关于磷光,对于如本发明的化合物般的通常的有机化合物而言,由于激发三重态能量不稳定而被转换为热等,寿命短而立即失活,所以在室温下几乎无法观测到。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,能够通过观测极低温度条件下的发光而进行测定。

[0250] 本发明的有机电致发光元件在单一元件、包含呈阵列状配置的结构元件、将阳极与阴极呈X-Y矩阵状配置的结构任一结构中均可以应用。根据本发明,通过使发光层中含有通式(1)所表示的化合物,可以获得发光效率经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可以进一步应用于各种用途。例如可以使用本发明的有机电致发光元件来制造有机电致发光显示设备,关于详细内容,可以参照时任静士、安达千波矢、村田英幸共著的“有机EL显示器”(Ohm公司)。另外,尤其本发明的有机电致发光元件也可以应用于大需求的有机电致发光明或背光。

[0251] [实施例]

[0252] 以下列举合成例及实施例而更具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨,则可以适当进行变更。因此,本发明的范围不应受如下所示的具体例作限定性解释。另外,发光特性的评价是使用高效(High Performance)紫外可见近红外分光亮度计(珀金埃尔默(PerkinElmer)公司制造:Lambda950)、荧光分光亮度计(堀场制作所公司制造:FluoroMax-4)、绝对PL量子产率测定装置(浜松光子公司制造:C11347)、电源电表(吉时利公司制造:2400系列)、半导体参数分析器(安捷伦科技公司制造:E5273A)、光功率计测定装置(美国理波公司制造:1930C)、光学分光器(海洋光学公司制造:USB2000)、分光发射计(拓普康公司制造:SR-3)及快速照相机

(streak camera)(浜松光子股份有限公司制造的C4334型)而进行。另外,分子配向的测定是使用椭圆偏光计(J.A.Woolam公司制造的M-2000)而进行。用于光学模型的构筑、使光学模型与实测值的均方误差最小化的配适等是使用作为椭圆偏光法数据分析用软件的WASE32(J.A.Woolam公司制造)而进行。用于评价配向性程度的序参数S是以下式定义。

[0253] [数1]

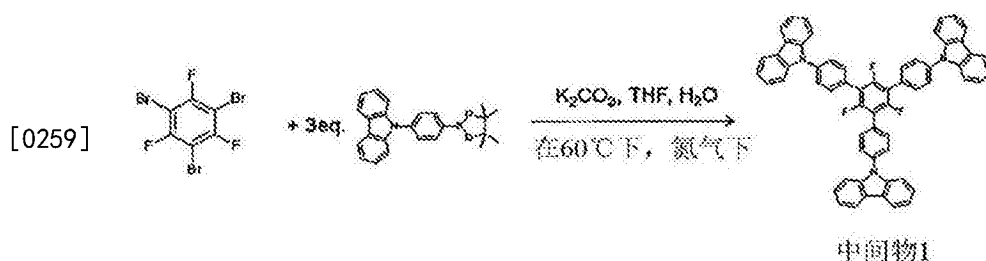
$$[0254] \quad S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

[0255]  $\theta$ 为基板的法线方向与分子所成的角度的平均值, $k_o$ 、 $k_e$ 分别为相对于基板于水平方向及法线方向具有跃迁偶极的分子的消光系数。

[0256] [合成例1]化合物1的合成

[0257] (1-1)中间物1的合成步骤

[0258] [化34]

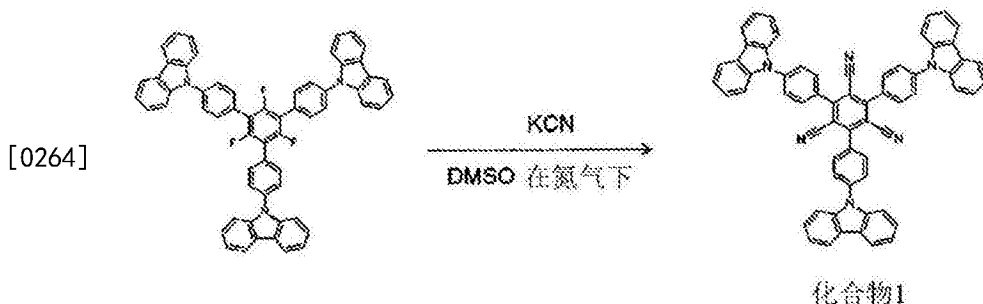


[0260] 将1,3,5-三溴-2,4,6-三氟苯(0.738g, 2mmol)、2-{4-(9H-吡啶基-9-基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(0.52g, 1.4mmol)、四氢呋喃(55ml)、四(三苯基膦)钯( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ : 0.30g, 0.26mmol)、及2M的 $\text{K}_2\text{CO}_3$ aq(15ml)添加至200ml三口烧瓶中并进行脱气。将经脱气的溶液在氮气流下升温至66℃,进而历时12小时滴加使1,4-{4-(9H-吡啶基-9-基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(1.70g, 4.6mmol)溶解在四氢呋喃20ml中而成的溶液,一边将温度保持为66℃,一边搅拌6天。使该反应溶液恢复到室温后,使用蒸发器将四氢呋喃从反应溶液中去除,获得沉淀物。对该沉淀物进行滤取后,利用水洗净,并进行真空干燥。将所获得的固体物添加至经加热的二氯甲烷200ml中而制成溶液,将该溶液过滤后进行浓缩。向所获得的浓缩物中添加正己烷而析出白色粉末,对所析出的白色粉末(中间物1)进行滤取。通过以上的步骤,以产量683mg(0.80mmol)、产率40%获得了中间物1的1,3,5-(4-(9H-吡啶基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯。

[0261]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =7.33(t,  $J$ =7.4Hz, 6H; ArH), 7.46(dt,  $J_{\text{ortho}}$ =7.6Hz,  $J_{\text{meta}}$ =1.0Hz, 6H; ArH), 7.55(d,  $J$ =8.2Hz, 6H; ArH), 7.76(d,  $J$ =8.4Hz, 6H; ArH), 7.84(d,  $J$ =8.2Hz, 6H; ArH), 8.17(d,  $J$ =7.8Hz, 6H; ArH).  $^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =-115.32.

[0262] (1-2)化合物1的合成步骤

[0263] [化35]



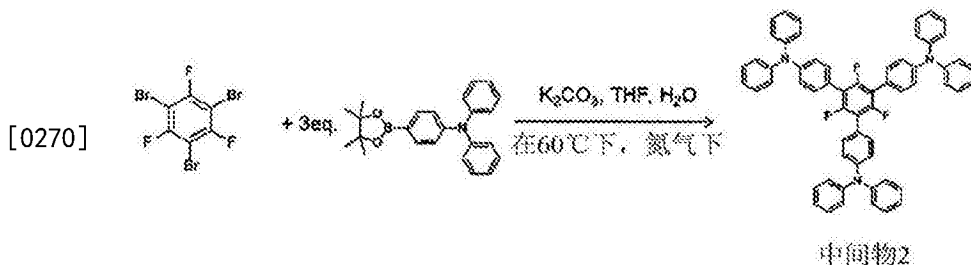
[0265] 在氮气流下,将中间物1[(1,3,5-(4-(9H-吡啶基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯](0.86g,1.0mmol)、氰化钾(0.85g,13mmol)添加至200ml三口烧瓶中,添加二甲基亚砜70ml并在160℃下加热搅拌1小时。向经放置冷却的反应溶液中添加二氯甲烷450ml与水800ml,进行分液。其中于水层中添加二氯甲烷450ml进行萃取,将所获得的有机层与先前的分液中获得有机层合并。利用水500ml与饱和盐水500ml将该有机层洗净后,利用无水硫酸镁使其干燥,使用蒸发器将溶剂去除。使所获得的残渣在二氯甲烷/正己烷的混合溶剂中进行再结晶,以橙色固体(化合物1)的形式以产量719mg(0.82mmol)、产率82%获得了1,3,5-(4-(9H-吡啶基-9-基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟基苯。

[0266]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35$ (dt,  $J_{\text{ortho}} = 6.8\text{Hz}$ ,  $J_{\text{meta}} = 0.7\text{Hz}$ , 6H; ArH), 7.48(dt,  $J_{\text{ortho}} = 7.7\text{Hz}$ ,  $J_{\text{meta}} = 1.2\text{Hz}$ , 6H; ArH), 7.60(d,  $J = 8.3\text{Hz}$ , 6H; ArH), 7.91-7.97(m, 12H; ArH), 8.17(d,  $J = 7.8\text{Hz}$ , 6H; ArH). 理论计算值(Anal. Calcd for)  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2$ : C, 86.28; H, 4.14; N, 9.58%. 实验值(Found): C, 86.35; H, 4.11; N, 9.29%.

[0267] (合成例2)化合物2的合成

[0268] (2-1)中间物2的合成步骤

[0269] [化36]

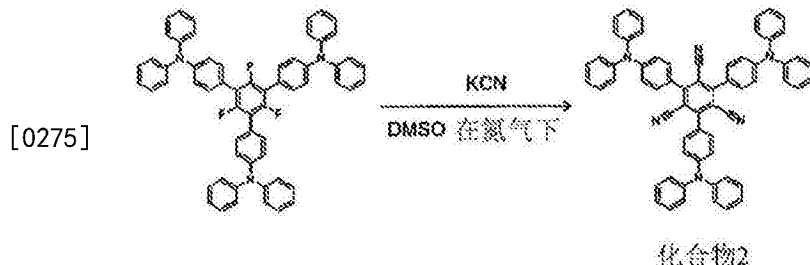


[0271] 将1,3,5-三溴-2,4,6-三氟苯(0.738g,2mmol)、2-{4-(二苯基氨基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(0.25g,0.7mmol)、四氢呋喃(55ml)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.30g,0.26mmol)、2M的 $\text{K}_2\text{CO}_3$ aq(15ml)添加至200ml三口烧瓶中并进行脱气。将经脱气的溶液在氮气流下升温至66℃,进而历时12小时滴加使1,4-{4-(二苯基氨基)苯基-1-基}-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(2.0g,5.4mmol)溶解在20ml的四氢呋喃中而成的溶液,一边将温度保持为66℃,一边搅拌4天。使该反应溶液恢复到室温后,使用蒸发器将四氢呋喃从反应溶液中去除,获得沉淀物。对该沉淀物进行滤取后,利用水洗净,并进行真空干燥。将所获得的固体物添加至经加热的二氯甲烷25ml中而制成溶液,将该溶液过滤后进行浓缩。向所获得的浓缩物中添加正己烷而析出白色粉末,对所析出的白色粉末(中间物2)进行滤取,并利用甲醇洗净。通过以上的步骤,以产量577mg(0.67mmol)、产率34%获得了中间物2的1,3,5-(4-(二苯基氨基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟基苯。

[0272]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=7.05(\text{t}, J=7.3\text{Hz}, 6\text{H}; \text{ArH}), 7.13(\text{dd}, J_{\text{ortho}}=8.8\text{Hz}, J_{\text{meta}}=2.0\text{Hz}, 6\text{H}; \text{ArH}), 7.15(\text{td}, J_{\text{ortho}}=7.5\text{Hz}, J_{\text{meta}}=1.1\text{Hz}, 12\text{H}; \text{ArH}), 7.28(\text{dt}, J_{\text{ortho}}=7.0\text{Hz}, J_{\text{meta}}=1.5\text{Hz}, 12\text{H}; \text{ArH}), 7.34(\text{d}, J=8.5\text{Hz}, 6\text{H}; \text{ArH})$ .  $^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=-117.09$ .

[0273] (2-2)化合物2的合成步骤

[0274] [化37]



[0276] 在氮气流下,将1,3,5-(4-(二苯基氨基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯(0.86g, 1.0mmol)、氰化钾(1.02g, 16mmol)添加至200ml三口烧瓶中,添加二甲基亚砜60ml并在160°C下加热搅拌80分钟。向经放置冷却的反应溶液中添加二氯甲烷450ml与水450ml,进行分液。其中利用水500ml与饱和盐水500ml将有机层洗净后,利用无水硫酸镁使其干燥,利用蒸发将溶剂去除。使所获得的残渣在二氯甲烷/正己烷的混合溶剂中进行再结晶,以橙色固体(化合物2)的形式以产量875mg(0.99mmol)、产率99%获得了1,3,5-(4-(二苯基氨基)苯基-1-基)-2,4,6-三氟苯。

[0277]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=7.11-7.14(\text{m}, 12\text{H}; \text{ArH}), 7.21(\text{d}, J=7.6\text{Hz}, 12\text{H}; \text{ArH}), 7.32(\text{t}, J=7.9\text{Hz}, 12\text{H}; \text{ArH}), 7.41(\text{d}, J=8.7\text{Hz}, 6\text{H}; \text{ArH})$ . 理论计算值(Anal. Calcd for  $\text{C}_{63}\text{H}_{42}\text{N}_6$ ): C, 85.69; H, 4.79; N, 9.52%. 实验值(Found): C, 85.44; H, 4.74; N, 9.42%.

[0278] (比较合成例1)比较化合物1的合成

[0279] 将依据合成例1的合成法而获得的中间物1作为比较化合物1。

[0280] (比较合成例2)比较化合物2的合成

[0281] 将依据合成例2的合成法而获得的中间物2作为比较化合物2。

[0282] (实施例1)使用了化合物1的有机光致发光元件的制作与评价

[0283] 在氩气环境的手套箱中制备化合物1的甲苯溶液。

[0284] 另外,在石英基板上通过真空蒸镀法在真空度 $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下的条件下以50nm的厚度形成化合物1的薄膜,制成了有机光致发光元件。

[0285] 不同于此,在石英基板上通过真空蒸镀法在真空度 $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下的条件下从不同蒸镀源蒸镀化合物1与mCP,以50nm的厚度形成化合物1的浓度为6.0重量%的薄膜,制成了有机光致发光元件。

[0286] 对具有仅化合物1的薄膜的有机光致发光元件通过椭圆偏光分光法测定配向性,结果分子相对于化合物1的膜形成面的配向角为 $16.8^\circ$ 。

[0287] 另外,对这些使用了化合物1的样品测定了基于337nm激发光的发光光谱。将甲苯溶液的吸收发光光谱示于图2。将具有仅化合物1的薄膜的有机光致发光元件的吸收光谱示于图3,将发光光谱示于图4。另外,将具有化合物1与mCP的薄膜的有机光致发光元件的发光光谱示于图5。

[0288] 在甲苯溶液中,最大发光波长为487nm,光致发光量子效率于空气中为67.0%,脱气后为89.3%。在具有仅化合物1的薄膜的有机光致发光元件中,最大发光波长为519nm,光致发光量子效率为85%。在具有化合物1与mCP的薄膜的有机光致发光元件中,最大发光波长为493nm,光致发光量子效率为90%。

[0289] 另外,将对化合物1的甲苯溶液测定瞬态衰减曲线的结果示于图6。该瞬态衰减曲线是表示测定对化合物照射激发光而发光强度逐渐失活的过程的发光寿命测定结果。对于通常的单成分的发光(荧光或磷光)而言,发光强度以单一指数函数的形式衰减。这意味着在曲线图的纵轴为半 $\log$ 的情况下,呈线性衰减。在图6所示的化合物1的瞬态衰减曲线中,虽然在观测初期观测到此种线性成分(荧光),但在数 $\mu$ 秒后出现偏离直线性的成分。其为延迟成分的发光,与初期的成分相加的信号成为在向时间侧延伸的平缓曲线。通过如此般测定发光寿命,确认到化合物1是除了荧光成分以外还包含延迟成分的发光体。空气中的甲苯溶液的发光寿命 $\tau$ 为7.53ns。另外,在脱气后的甲苯溶液的瞬态衰减曲线中,可以观测到两种荧光(实时荧光、延迟荧光),实时荧光的发光寿命 $\tau_1$ 为13.7ns,延迟荧光的发光寿命 $\tau_2$ 为7.72 $\mu$ s。

[0290] 此外,对具有化合物1与mCP的薄膜的有机光致发光元件在300K、200K、100K、5K的各温度下测定了瞬态衰减曲线。将其结果示于图7。根据图7,确认到其是伴随着温度上升而延迟荧光成分增加的热活性型延迟荧光。

[0291] (实施例2)使用化合物2的有机光致发光元件的制作与评价

[0292] 变更使用化合物2代替化合物1的方面,制作了化合物2的甲苯溶液、具有仅化合物1的薄膜的有机光致发光元件、及具有化合物2与mCP的薄膜的有机光致发光元件。

[0293] 对具有仅化合物2的薄膜的有机光致发光元件通过椭圆偏光分光法测定配向性,结果分子相对于化合物2的膜形成面的配向角为20.4°。

[0294] 另外,对这些使用了化合物2的样品测定基于337nm激发光的发光光谱。将甲苯溶液的吸收发光光谱示于图8。将具有仅化合物2的薄膜的有机光致发光元件的吸收光谱示于图9,将发光光谱示于图10。另外,将具有化合物2与mCP的薄膜的有机光致发光元件的发光光谱示于图11。

[0295] 在甲苯溶液中,最大发光波长为506nm,光致发光量子效率于空气中为76.5%,脱气后为81.5%。在具有仅化合物2的薄膜的有机光致发光元件中,最大发光波长为626nm,光致发光量子效率为49%。另外,具有化合物2与mCP的薄膜的有机光致发光元件的光致发光量子效率为100%。

[0296] 另外,对化合物2的甲苯溶液测定瞬态衰减曲线,结果空气中的发光寿命 $\tau$ 为4.175ns,脱气后的发光寿命 $\tau_1$ 为5.412ns。

[0297] 此外,对具有化合物2与mCP的薄膜的有机光致发光元件分别在300K、200K、100K、5K的各温度下测定了瞬态衰减曲线。将其结果示于图12。根据图12,确认到其是伴随着温度上升而延迟荧光成分增加的热活性型延迟荧光。

[0298] (比较例1)使用比较化合物1的有机光致发光元件的制作与评价

[0299] 变更使用比较化合物1代替化合物1的方面,制作了比较化合物1的二氯甲烷溶液、及具有仅比较化合物1的薄膜的有机光致发光元件。

[0300] 经脱气的二氯甲烷溶液的发光波长峰值为363nm,发光量子产率为48%。发光寿命

$\tau$ 为4.795ns,未观测到延迟成分。纯净薄膜的发光波长峰值为381nm,发光量子产率为30%。发光寿命为4.993ns,未观测到延迟成分。

[0301] (比较例2)使用比较化合物2的有机光致发光元件的制作与评价

[0302] 变更使用比较化合物2代替化合物1的方面,制作了比较化合物2的二氯甲烷溶液、及具有仅比较化合物2的薄膜的有机光致发光元件。

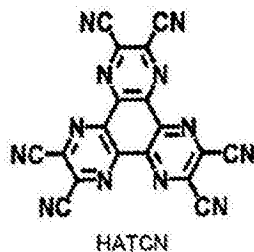
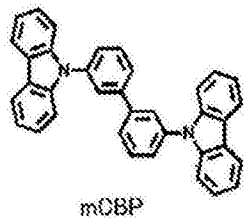
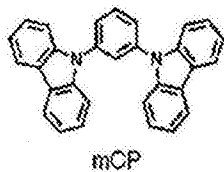
[0303] 经脱气的甲苯溶液的发光波长峰值为395nm,发光量子产率为41%。发光寿命 $\tau$ 为0.91ns,未观测到延迟成分。纯净薄膜的发光波长峰值为393nm,发光量子产率为25%。发光寿命为0.807ns,未观测到延迟成分。

[0304] (实施例3)使用了化合物2的有机电致发光元件的制作与评价

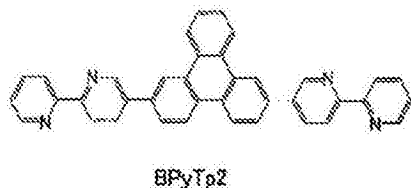
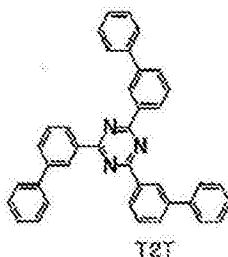
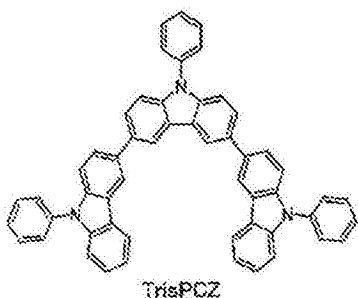
[0305] 在形成有膜厚100nm的包含铟锡氧化物(ITO)的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法在真空度 $4 \times 10^{-4}$ Pa下积层各薄膜。首先,在ITO上以10nm的厚度形成HATCN(Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile,六氮杂苯并菲六腈),于其上以30nm的厚度形成TrisPCZ。接着,从不同蒸镀源将化合物2与mCBP共蒸镀,形成了30nm厚度的层作为发光层。此时,化合物2的浓度是设为6重量%。接着,以10nm的厚度形成T2T,于其上以30nm、40nm或50nm的厚度形成了BPyTP2。进而将氟化锂(LiF)真空蒸镀0.8nm,然后以100nm的厚度蒸镀铝(Al),由此形成阴极。通过以上的步骤,制作BPyTP2的厚度不同的3种有机电致发光元件。

[0306] 将所制作的有机电致发光元件的发光光谱示于图13,将电压-电流密度-亮度特性示于图14,将亮度-外部量子效率-功率效率特性示于图15。使用化合物2作为发光材料的有机电致发光元件达成了14.6%的高外部量子效率。如果使用发光量子效率为100%的荧光材料来尝试制作取得了平衡的理想有机电致发光元件,则只要光提取效率为20~30%,荧光发光的外部量子效率便成为5~7.5%。该值通常被视为使用荧光材料的有机电致发光元件的外部量子效率的理论极限值。就实现超出理论极限值的高外部量子效率的观点而言,使用化合物2的本发明的有机电致发光元件极为优异。

[0307] [化38]



[0308]



[0309] [产业上的可利用性]

[0310] 本发明的化合物可以用作发光材料。因此，本发明的化合物可以有效地用作有机电致发光元件等有机发光元件用发光材料。在本发明的化合物中，由于也包含发射延迟荧光的化合物，所以也可以提供一种发光效率高的有机发光元件。因此，本发明的产业上的可利用性高。

[0311] [符号的说明]

[0312] 1 基板

[0313] 2 阳极

[0314] 3 电洞注入层

[0315] 4 电洞传输层

[0316] 5 发光层

[0317] 6 电子传输层

[0318] 7 阴极

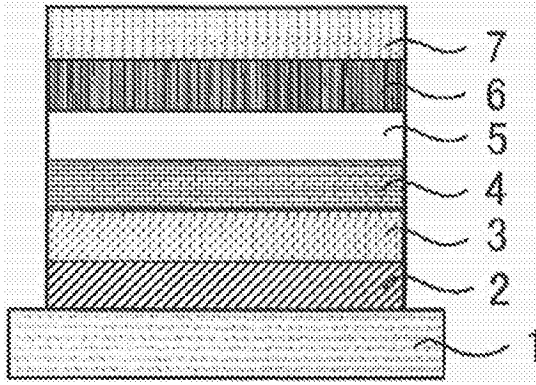


图1

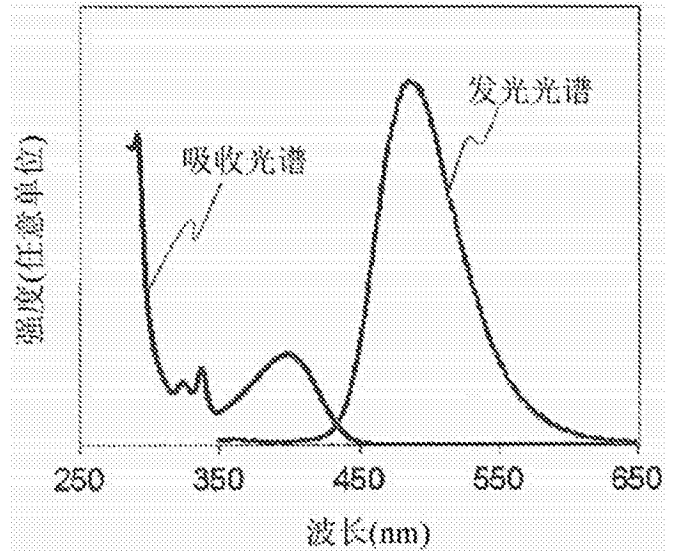


图2

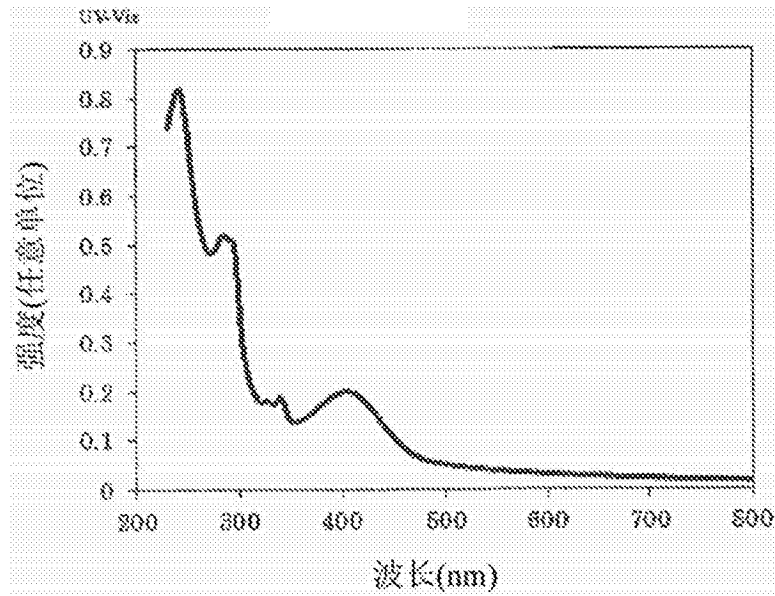


图3

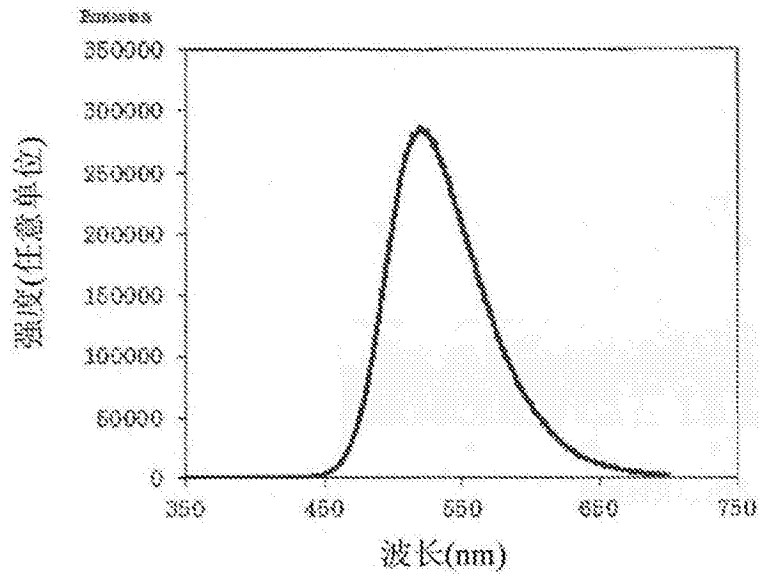


图4

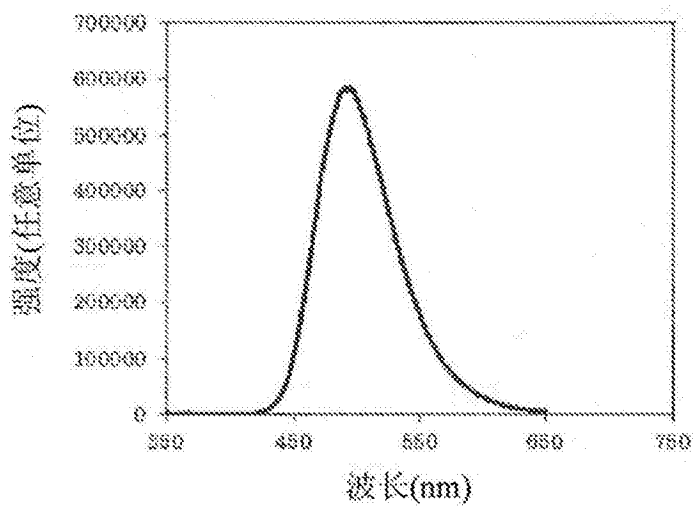


图5

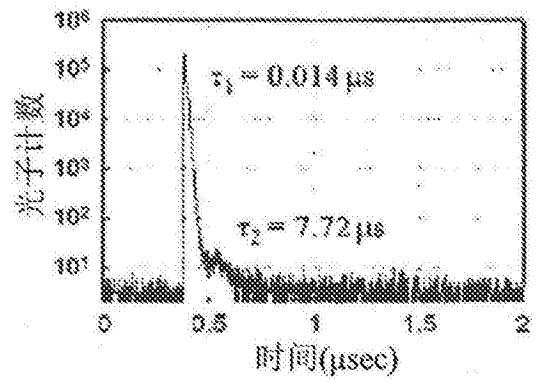


图6

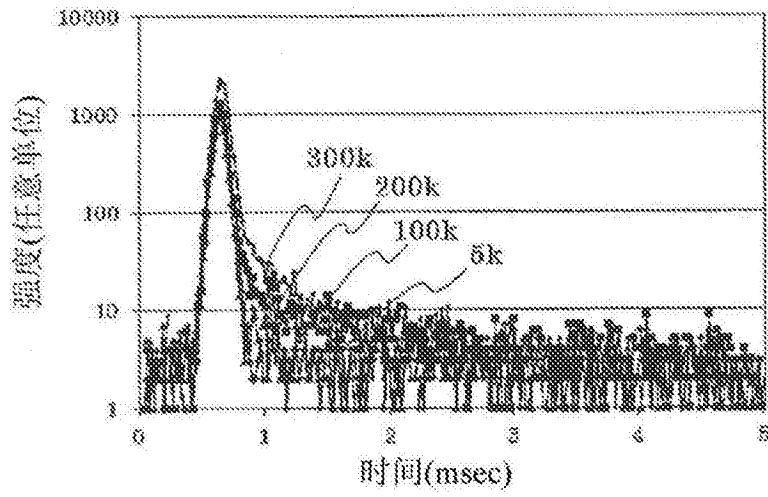


图7

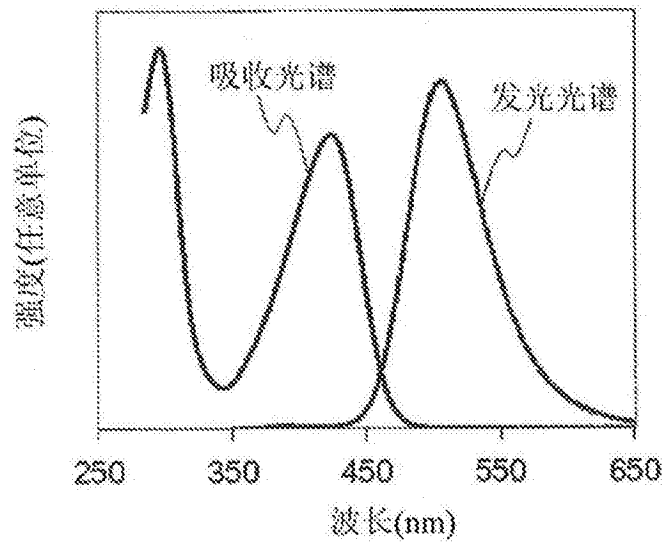


图8

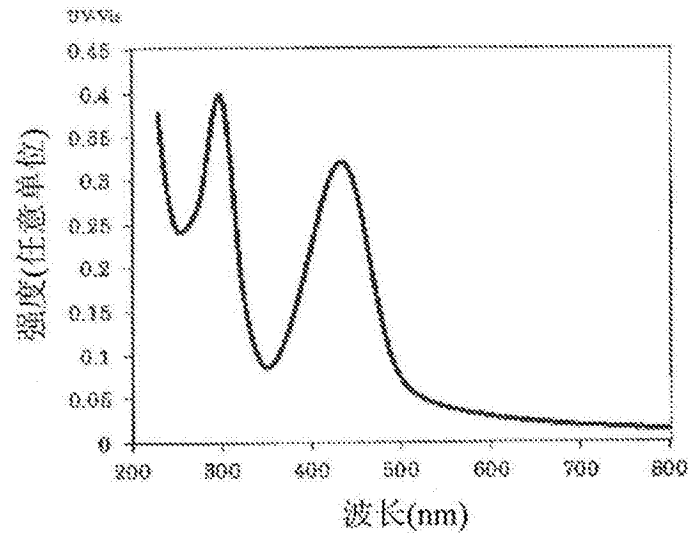


图9

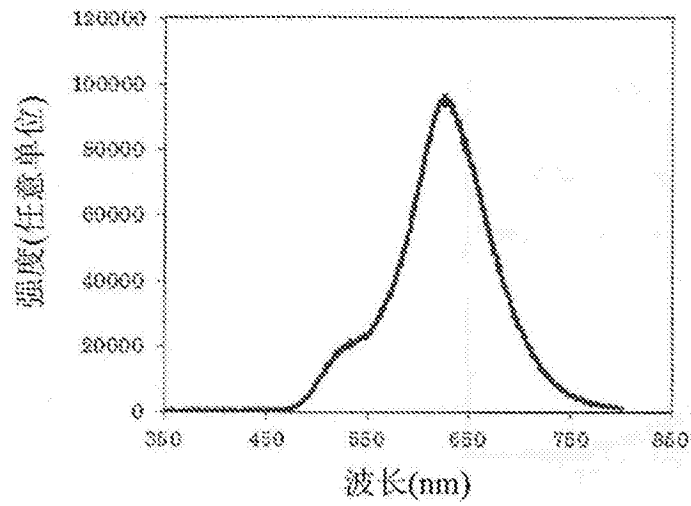


图10

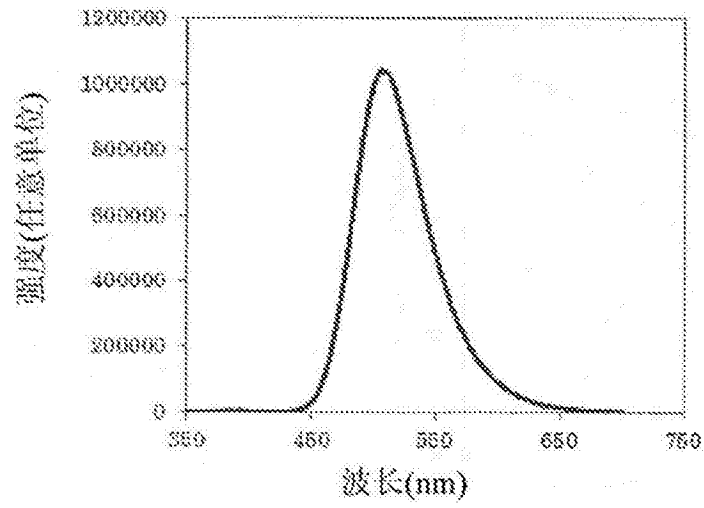


图11

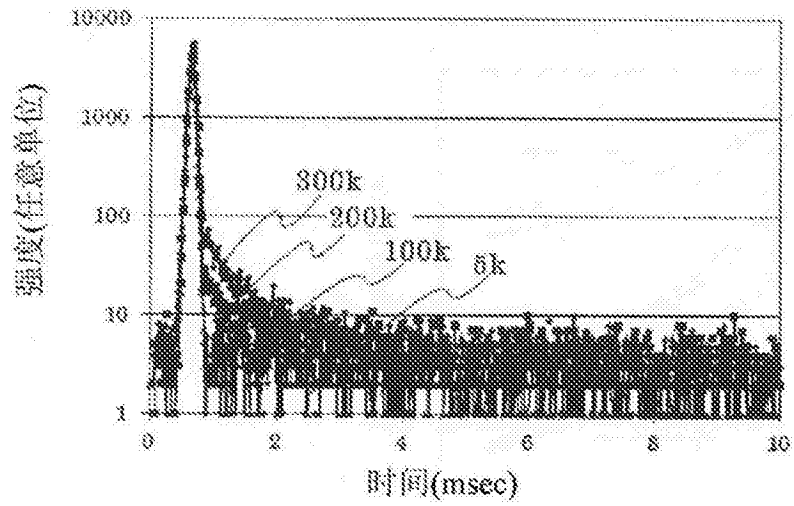


图12

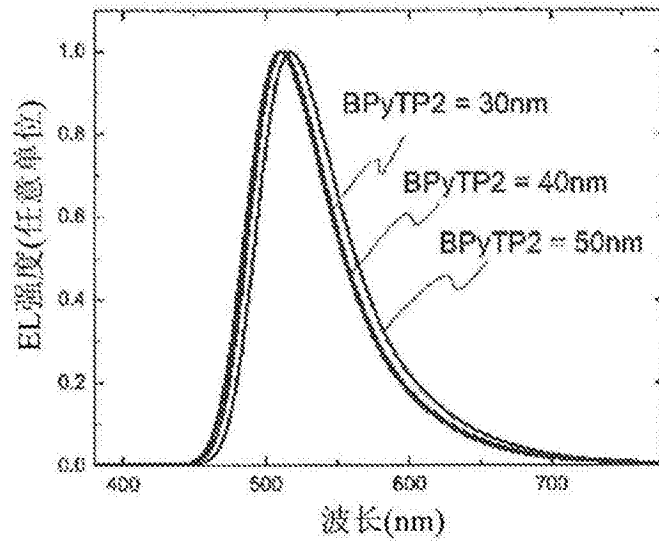


图13

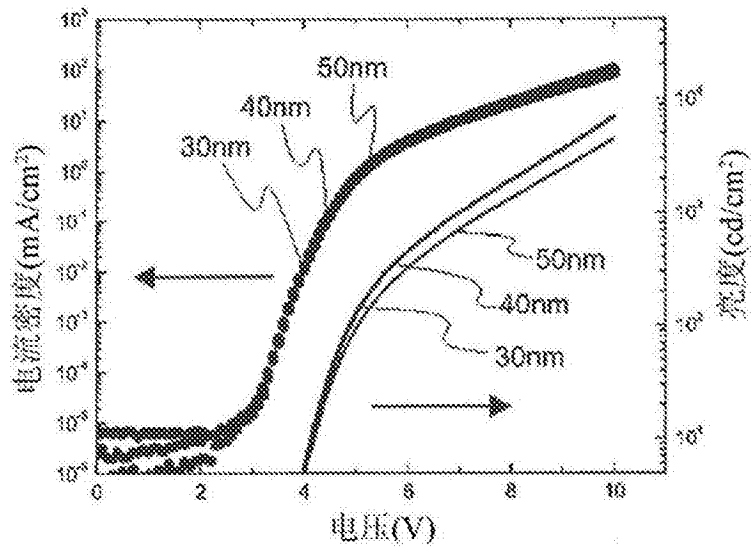


图14

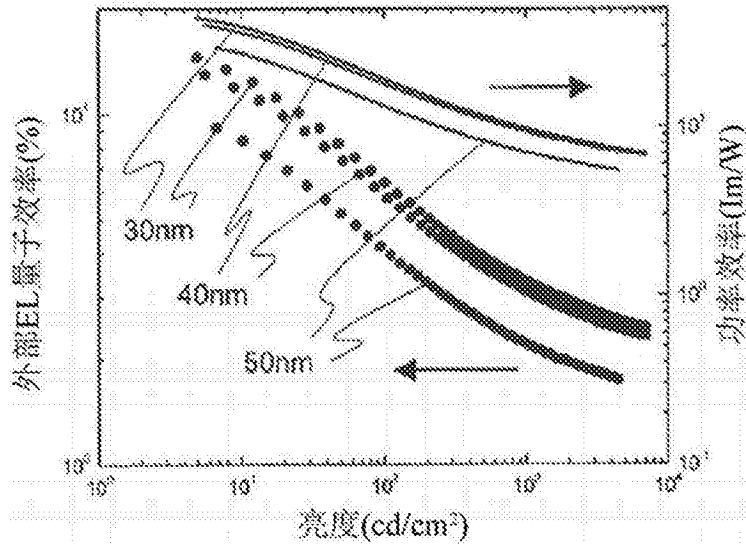
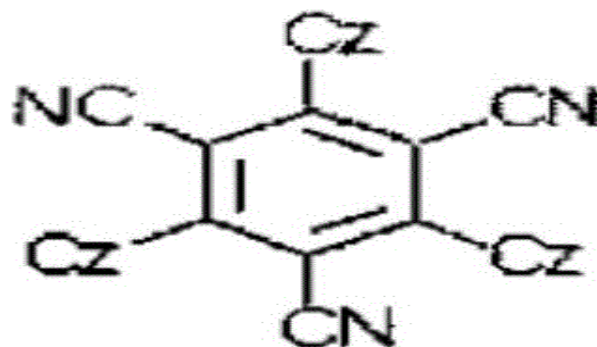


图15

专利名称(译)	发光材料、有机发光元件及化合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN106062126A</a>	公开(公告)日	2016-10-26
申请号	CN201580010956.2	申请日	2015-02-25
申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
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	种田将嗣 志津功将 田中启之 野田大贵 中野谷一 安达千波矢		
发明人	种田将嗣 志津功将 田中启之 野田大贵 中野谷一 安达千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07C255/58 C07D209/86 H01L51/50		
CPC分类号	C07C255/58 C07D209/86 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	张世俊		
优先权	2014037719 2014-02-28 JP		
其他公开文献	CN106062126B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作发光材料。R1、R3及R5表示氰基，或R1、R2、R4及R5表示氰基。剩余的R1~R6表示下述通式(4)等所表示的基。



**1-20**