

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2002 - 145869

(P2002 - 145869A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 0 7 D243/08	501	C 0 7 D243/08	501 3 K 0 0 7
491/048		491/048	
C 0 9 K 11/06	650	C 0 9 K 11/06	650
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16数)

(21)出願番号 特願2000 - 339088(P2000 - 339088)

(22)出願日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 松岡 賢

奈良県天理市遠田町392

(72)発明者 白井 和子

大阪府堺市出島海岸通り2丁1 - 17

(72)発明者 北口 透

神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目20番1 - 40
1

(74)代理人 100090686

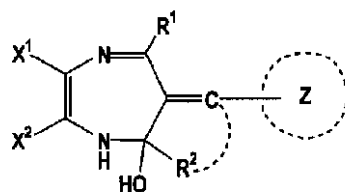
弁理士 鎌田 充生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アゼピン化合物

(57)【要約】

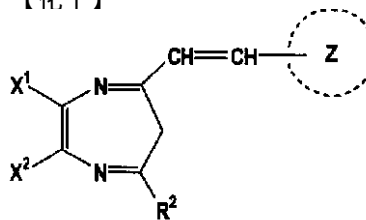
【課題】 機能性材料として有用な化合物及びその製造方法、ならびにそれを用いた有機 E L 素子を提供する。



(I)

【解決手段】 光照射又は電場の作用により発光又は変色可能な化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【化 1】



(II)

(式中、X¹及びX²は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、R²はアミノ基又はN - 置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、R²は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環

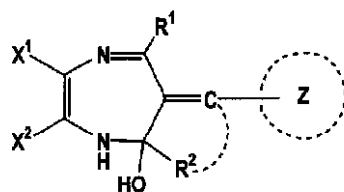
を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)そのため、前記化合物を含む有機層を一对の電極間に介在させることにより有機 E L 素子を得ることができる。

1

2

【特許請求の範囲】

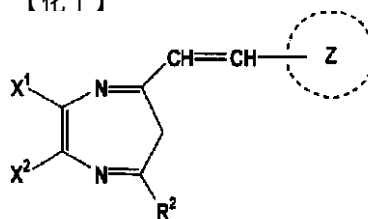
【請求項 1】 下記式(I)又は(II)で表わされるアゼピ *



(I)

*ン化合物。

【化 1】



(II)

(式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^2 はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、 R^2 は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)

【請求項 2】 X^1 及び X^2 のうち、少なくとも一方がシアノ基である請求項 1 記載のアゼピン化合物。

【請求項 3】 R^2 が、N-モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基である請求項 1 記載のアゼピン化合物。 20

【請求項 4】 R^2 が、環Zに隣接する炭素原子と結合して、4～8員環の複素環を形成する請求項 1 記載のアゼピン化合物。

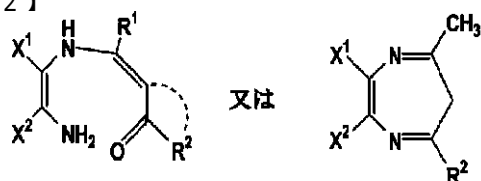
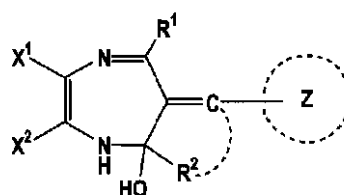
【請求項 5】 環Zの炭化水素環又は複素環が、芳香族性環である請求項 1 記載のアゼピン化合物。

【請求項 6】 光照射により蛍光を発光可能である請求項 1 記載のアゼピン化合物。

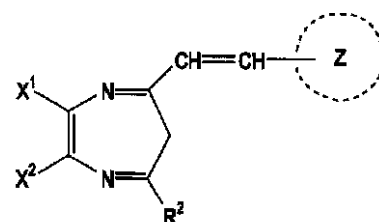
【請求項 7】 電場の作用により発光可能である請求項 1 記載のアゼピン化合物。 30

【請求項 8】 下記式(I_a)又は(II_a)で表される化合物と、

【化 2】

(I_a)(II_a)

(I)



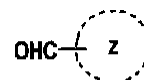
(II)

(式中、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 及び環Zは前記に同じ)

【請求項 9】 一対の電極間に有機層を有する有機エレ 50

(式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、電子吸引性基を示す。 R^1 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示す。 R^2 は、アミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I_a)において、 R^2 は、 R^2 に対してβ位の炭素原子と互いに結合して環を形成する)下記式(III)

【化 3】



(III)

(式中、環Zは、置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)で表される化合物とを反応させて、下記式(I)又は(II)で表されるアゼピン化合物を製造する方法。

【化 4】

クトロルミネッセンス素子であって、前記有機層が請求項 1 記載の式(I)又は(II)で表される化合物を含む有機

エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 有機層が、式(I)又は(II)で表される化合物で構成された発光層を有する請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】 有機層が、(1) 電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも 1 種の機能を有する発光層で形成された単層構造、又は(2) 電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも 1 種の機能を有する層と発光層とで構成された積層構造を有する請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

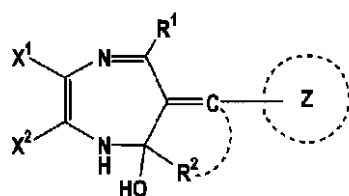
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性材料(特に有機エレクトロルミネッセンス素子用材料)として有用な新規なアゼピン化合物及びその製造方法、ならびにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光色素としては、平面構造を有し、剛直な π 共役系を有する化合物(例えば、スチルベン、クマリン、ナフタルイミド、ペリレン、ローダミンなど)などが知られている。一方、蛍光色素として、ピラジン環を有する化合物(例えば、スチリルピラジン、2,5-ビス(ジアルキルアミノ)-3,6-ジシアノピラジン、ピラジノヘテロ環化合物、ピラジノフタロシアニンなど)なども知られている。これらの色素は、光照射により蛍光を発するだけでなく、光吸収(色、多色性など)、光導電性、熱や光による可逆変化(サーモクロミズム、フォトクロミズムなど)などの機能を有するため、機能性材料として種々の分野(蛍光材料、調光材料、光記録材料など)で利用されている。特に、電場の作用により発光する色素は、フルカラー化が所望される有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という場合がある)の発光中心化合物として有用である。

【0003】従来、有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送機能、ホール輸送機能、そして発光中心機*



(I)

【0010】(式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^2 はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あ

*能を有する化合物によって構成されている。その構造としては、1つの層が上記機能を全て備えた単層タイプ、異なる層が各機能を備えている多層タイプなどが報告されている。その発光原理は、一对の電極から注入された電子とホールが発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光中心化合物を励起することに基づくと考えられている。

【0004】このような有機EL素子では、発光層を構成する発光中心化合物を適宜選択することによって発光色を選択できる。例えば、特開平8-73443号公報には、フェニル基を有するピラジン基が二価の芳香族基に結合したピラジン二量体が開示されており、有機層に前記ピラジン誘導体を含む有機EL素子が開示されている。しかし、前記ピラジン二量体の発光色は比較的波長の短い青色発光である。従って、発光波長が制限され、用途が大きく制限される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光照射又は電場の作用により発光可能であり、有機EL素子用材料などの機能性材料として有用な化合物、その製造方法及びそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、発光波長をコントロールできるとともに、長波長域の発光(例えば、黄色～赤色域の発光)も可能な化合物及びそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

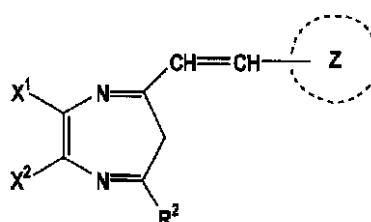
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、アゼピン環に炭素-炭素二重結合を介して特定の環が結合した化合物では、光照射又は電場の作用により発光し、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料などの機能性材料として有用であることを見だし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のアゼピン化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【0009】

【化5】



(II)

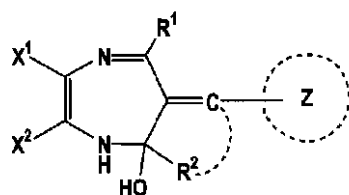
るいは式(I)において、 R^2 は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)

5

X^1 及び X^2 のうち、少なくとも一方はシアノ基であってもよい。 R^2 は、N-モノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ基であってもよい。 R^2 は、環Zに隣接する炭素原子と結合して、4～8員環の複素環を形成してもよい。環Zの炭化水素環又は複素環は、芳香族性環であってもよい。このようなアゼピン化合物は、光照射又は電場の作用により発光可能である。

【0011】本発明には、前記化合物(I)又は(II)を製造する方法も含まれる。

【0012】また、本発明には、一对の電極間に、前記 10 式(I)又は(II)で表される化合物を含む有機層(発光層)を有する有機エレクトロルミネッセンス素子も含ま*



(I)

【0015】(式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^2 はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、 R^2 は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)

X^1 及び X^2 で表される電子吸引性基としては、シアノ基、カルボニル基などが挙げられる。電子吸引性基とし 30 ては、シアノ基が好ましい。 X^1 及び X^2 は、通常、少なくとも一方がシアノ基であり、双方がシアノ基であるのが好ましい。このような X^1 及び X^2 を有するアゼピン環は、分子内電荷移動のアクセプターとして機能するようである。

【0016】 R^1 で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル基などの C_{1-20} アルキル基(例えば、 C_{1-10} アルキル基、好ましくは C_{1-6} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基、特にメチル基又はエチル基)；アリール基としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル基などの C_{6-20} アリール基(好ましくは C_{6-18} アリール基、さらに好ましくは C_{6-14} アリール基、特にフェニル基)；アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などの C_{7-20} アラルキル基(例えば C_{6-12} アリール- C_{1-8} アルキル基、好ましくは C_{6-12} アリール- C_{1-6} アルキル基、特にベンジル基)；アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ基などの C_{1-20} アルコキシ基(好ましくは C_{1-10} アルコキシ基、さ 50

6

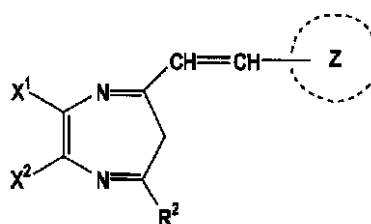
*れる。この有機EL素子の有機層は、(1)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する発光層で形成された単層構造、又は(2)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する層と発光層とで構成された積層構造であってもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアゼピン化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【0014】

【化6】



(II)

らに好ましくは C_{1-6} アルコキシ基)が挙げられる。

【0017】 R^2 で表されるN-置換アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ジブチルアミノ基などのモノ又はジ C_{1-6} アルキルアミノ基(好ましくはモノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ基、さらに好ましくはモノ又はジ C_{1-3} アルキルアミノ基、特にジ C_{1-4} アルキルアミノ基)などが挙げられる。

【0018】式(I)の化合物において、 R^2 は、環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成していてもよい。このような環には、4員環以上(例えば、4～8員環、好ましくは5～7員環、さらに好ましくは5又は6員環)の炭化水素環又は複素環が含まれる。前記炭化水素環及び複素環は、芳香族性環であってもよいが、通常、非芳香族性環である。

【0019】炭化水素環としては、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロオクテン環などの4～8員の不飽和脂肪族炭化水素環(好ましくは5又は6員の不飽和脂肪族炭化水素環)；ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族炭化水素環又はその一部が水素添加された炭化水素環などが挙げられる。また、複素環としては、環Zの項で後述する複素環(窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環)のうち、少なくとも1つの不飽和結合を有する複素環が挙げられる。

【0020】例えば、ヘテロ原子として窒素原子を有する複素環としては、ピロリン環、ピロール環、イミダゾリン環、ピリジン環などの5員又は6員の単環式複素環、インドリン環などの5又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられ、ヘテロ原子と

して酸素原子を有する複素環としては、フラン環、ピラン環、オキサシクロヘキセン環、4H-1,3-ジオキシン環などの5員又は6員の単環式複素環、クロマン環、イソベンゾフラン環などの5又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。また、ヘテロ原子として硫黄原子を有する複素環としては、2H-チオフェン環などの5員又は6員の単環式複素環、チアントレン環などの5員又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。さらに、異種のヘテロ原子を有する複素環としては、オキサ

ゾリン環、イソオキサゾール環などの5員又は6員単環式複素環、フェノキサチン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。また、これらの環の一部が水素添加した複素環も含まれる。好ましい環としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する複素環（特に、5員又は6員の単環式複素環）などが挙げられる。なお、前記複素環は、式(1)の化合物において、通常、ヒドロキシル基が結合した炭素原子に隣接する位置にヘテロ原子を有している。

【0021】環Zで表される炭化水素環は、非芳香族性炭化水素環（例えば、シクロヘキサン、シクロオクタン環などの C_{3-20} シクロアルカン環、シクロヘキセン環などの C_{3-20} シクロアルケン環）であってもよいが、通常、芳香族性炭化水素環である。芳香族性炭化水素環としては、少なくともベンゼン環を有していればよく、ベンゼン環、縮合多環式芳香族性炭化水素環（ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ファナレン環など）などが挙げられる。好ましい炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナレン環などが挙げられる。

【0022】Zで表される複素環には、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環が含まれ、単環式複素環に限らず、複数の複素環が縮合した縮合複素環、複素環と炭化水素環（非芳香族性炭化水素環又は芳香族性炭化水素環）とが縮合（オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など）した縮合複素環であってもよい。複素環は非芳香族性であってもよいが、通常、芳香族性である。

【0023】ヘテロ原子として窒素原子を有する複素環としては、ピロール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環などの5員又は6員単環式複素環、インドリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナジン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが例示でき、ヘテロ原子として酸素原子を有する複素環としては、フラン環などの5員又は6員単環式複素環、イソベンゾフラン環、クロメン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが例示できる。ヘテロ原子として硫黄原子を有する複素環には、チオフェン環などの5員又は6員単

環式複素環、チアントレン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが含まれる。また、異種のヘテロ原子を有する複素環としては、モルホリン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環などの5員又は6員単環式複素環、フェノキサチン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。

【0024】好ましい複素環には、芳香族性複素環、例えば、ヘテロ原子として窒素原子を有する5員又は6員複素環（ピロール環、ピリジン環など）、ヘテロ原子として少なくとも窒素原子を有する5員又は6員複素環と芳香族炭化水素環（特にベンゼン環又はナフタレン環）とが縮合した芳香族性複素環（カルバゾール環など）などが含まれる。

【0025】なお、環Zは隣接するC=C結合と共役系を形成するため、通常、芳香族環に結合手を有している。また、多環式環において、芳香族環に結合手を有していれば、他の環は非芳香族性環又は芳香族性環のいずれであってもよく、環の一部（非共役部位の一部）が水素添加されていてもよい。環の一部が水素添加された炭化水素環としては、1,2-ジヒドロナフタレン環などの水素添加ナフタレン環、2,3-ジヒドロフェナレン環、2,3,3a,4,5,6-ヘキサヒドロフェナレン環などの水素添加ナフタレン環などが挙げられる。また、環の一部が水素添加された複素環としては、ユロリジン環、9-ホルミルユロリジン環などが挙げられる。

【0026】環Zは、種々の置換基、例えば、メチル、エチル基などの C_{1-6} アルキル基； C_{3-10} シクロアルキル基；フェニル基などの C_{6-18} アリール基；ベンジル、ジフェニルメチル基などの C_{6-12} アリール- C_{1-4} アルキル基；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ基などの C_{1-6} アルコキシ基；ヒドロキシメチル基などのヒドロキシ C_{1-6} アルキル基；カルボニル基；カルボキシ基； C_{1-4} アルコキシカルボニル基； C_{1-6} アルキル-カルボニル基； C_{6-12} アリール-カルボニル基；アセチルオキシ基などの C_{1-6} アシルオキシ基；シアノ基；アミノ基；N-置換アミノ基（メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基などのモノ又はジ C_{1-6} アルキルアミノ基、フェニルアミノ基などのモノ又はジ C_{6-18} アリールアミノ基、アセトアミド基などの C_{1-6} アシルアミノ基など）；ニトロ基；スルホニル基などを有していてもよい。

【0027】好ましい置換基には、例えば、 C_{1-4} アルキル基、 C_{6-12} アリール基、ヒドロキシル基、 C_{1-4} アルコキシ基、アミノ基、モノ又はジ C_{1-6} アルキルアミノ基、モノ又はジ C_{6-18} アリールアミノ基、 C_{1-4} アシルオキシ基、 C_{1-4} アシルアミノ基などが含まれる。置換基としては、電子供与性の置換基（アミノ基、N-置換アミノ基など）が好ましいようである。

【0028】なお、炭化水素環や複素環に対する置換基の位置は、特に制限されず、例えば、ベンゼン環に対しては、o - , m - 又は p - のいずれであってもよく、通常、o - 及びノ又は p - 位である。また、前記炭化水素環及び複素環は、複数の置換基を有していてもよい。

【0029】このような置換基を有する炭化水素環としては、例えば、置換基を有するベンゼン環（例えば、ヒドロキシル基、C₁₋₄アルコキシ基、アミノ基及びモノ又はジC₁₋₄アルキル置換アミノ基から選択された少なくとも1種の置換基で置換されたベンゼン環など）が挙げられる。また、置換基を有する複素環としては、ヘテロ原子（窒素原子など）にC₁₋₆アルキル基が置換したN - 置換複素環〔例えば、N - C₁₋₄アルキル基などが置換したカルバゾール環など〕が挙げられる。

【0030】式(I)又は(II)において、置換基の組み合わせとしては、下記の組み合わせが例示できる。

【0031】X¹: シアノ基

X²: シアノ基

R¹: C₁₋₄アルキル基又はC₆₋₁₂アリール基

R²: アミノ基又はN - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基、あるいは式(I)の化合物の場合、環Zの隣接炭素原子とで構成された複素環（酸素原子をヘテロ原子として含む5又は6員の単環式複素環）

Z: 置換基（ヒドロキシル基、C₁₋₄アルコキシ基、アミノ基及びN - 置換アミノ基から選択された少なくとも1種）を有する芳香族性環（ベンゼン環、縮合炭化水素環などのC₆₋₂₀アリール環、又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素環など）又はその環の非共役部位の一部が水素添加された環。

【0032】式(I)で表される代表的な化合物としては、環Zが置換基を有していてもよいベンゼン環である化合物〔例えば、2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - フェニルメチリデン - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピン; 2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (4 - メトキシフェニルメチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピンなどの2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (4 - C₁₋₄アルコキシフェニルメチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピン; 2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (4 - ジメチルアミノフェニルメチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピンなどの2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (4 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノフェニルメチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピン; これらの化合物において、5位のアミノ基がN - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基である化合物など〕、前記化合物において、環Zが縮合炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素

環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物〔例えば、2, 3 - ジシアノ - 5 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (ナフタレン - 2 - イル - メチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピン、2, 3 - ジシアノ - 5 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ - 5 - ヒドロキシ - 6 - (9 - エチル - 3 - カルバゾリルメチリデン) - 7 - メチル - 4 H - 1, 4 - ジアゼピンなど〕などが挙げられる。

【0033】また、式(I)の化合物としては、前記例示の化合物において、R²が環Zに隣接する炭素原子と環を形成した化合物〔例えば、2, 3 - ジシアノ - 4 a - ヒドロキシ - 9 - メチル - 8 - (4 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノフェニル) - 4 H, 6 H, 7 H - オキサシクロC₄₋₈アルカノ〔2, 3 - e〕 - 1, 4 - ジアゼピン〕、これらの化合物において、環Zが、縮合炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物などが挙げられる。

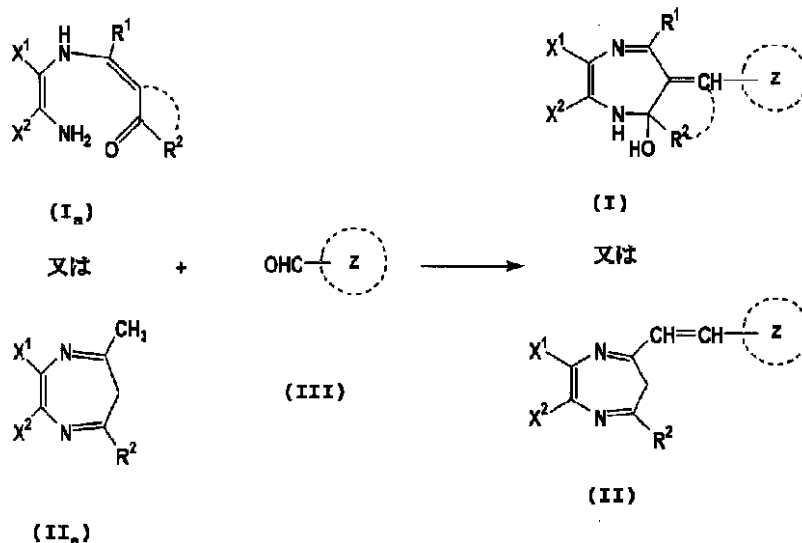
【0034】式(II)で表される代表的な化合物としては、環Zが置換基を有していてもよいベンゼン環である化合物〔例えば、2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 7 - (2 - フェニルエテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピン; 2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 7 - (2 - (4 - メトキシフェニル)エテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピンなどの2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 7 - (2 - (4 - C₁₋₄アルコキシフェニル)エテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピン; 2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 7 - (2 - (4 - ジメチルアミノフェニル)エテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピンなどの2, 3 - ジシアノ - 5 - アミノ - 7 - (2 - (4 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノフェニル)エテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピン; これらの化合物において、5位のアミノ基がN - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基である化合物〕、前記化合物において、環Zが縮合多環式炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した芳香族性複素環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物〔例えば、2, 3 - ジシアノ - 5 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ - 7 - (2 - (フェナレン - 2 - イル)エテン - 1 - イル) - 6 H - 1, 4 - ジアゼピン、2, 3 - ジシアノ - 5 - モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ - 7 - [(9 - エチル - 3 - カルバゾリル)ピニル - 1 - イル] - 6 H - 1, 4 - ジアゼピンなど〕などが挙げられる。

【0035】〔製造方法〕本発明の化合物は、例えば、下記反応式(1)に従って調製できる。

【0036】

【化7】

反応式(1)



【0037】(式中、X¹、X²、R¹、R²及び環Zは、前記に同じ)

式(I_a)又は(II_a)で表される化合物(これらの構造異性体を含む)を、式(III)で表される化合物と反応させることにより、式(I)又は(II)の化合物を得ることができる。

【0038】式(I_a)で表される化合物としては、N-置換ジアミノマレオニトリル類[例えば、1-[N-(4-C₁₋₄アルキルアミノ-4-オキソ-2-ブテンイル)アミノ-2-アミノ-1,2-ジシアノエテンなどの1,2-ジシアノエテン類など]などが挙げられる。式(II_a)で表される化合物としては、2,3-ジシアノジアセピン類[例えば、2,3-ジシアノ-5-アミノ又はN-C₁₋₄アルキルアミノ-7-メチル-1,4-ジアセピンなどの前記式(II)の化合物に対応するアセピン類]などが挙げられる。式(III)で表される代表的な化合物としては、アルデヒド類[例えば、環Zがベンゼン環であるアルデヒド類(ベンズアルデヒド、ハロベンズアルデヒド、アミノベンズアルデヒド、N-置換アミノベンズアルデヒド(特に、N-C₁₋₄アルキル置換アミノベンズアルデヒド)、フェノールアルデヒド、C₁₋₄アルコキシベンズアルデヒドなど)；環Zが縮合多環式炭化水素環であるアルデヒド類(ナフタレンカルバルデヒド、フェナレンカルバルデヒドなど)；環Zがヘテロ原子として窒素原子を含む5員又は6員の複素環、又は複素環と炭化水素環との縮合複素環であるアルデヒド類(9-エチル-3-ホルミルカルバゾールなど)]などが挙げられる。式(III)で表される化合物の使用量は、式(I_a)又は(II_a)の化合物1モルに対して、1~3モル、好ましくは1~1.5モル程度である。

【0039】前記反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサンなど)、脂環族炭化水素類(シクロヘキサンなど)、芳香族炭化水素類(ベン

ゼン、トルエンなど)、ハロゲン化炭化水素類(クロロホルムなど)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル)、エーテル類(ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど)、アミド類(ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなど)、ニトリル類(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド)などの存在下で行うことができる。また、必要により、触媒(例えば、ピリジン、ピペリジンなどの塩基触媒など)を使用してもよい。触媒の使用量は、前記式(I_a)又は(II_a)の化合物1モルに対して、0.001~1モル程度の範囲から選択できる。

【0040】反応温度は、溶媒を用いる場合、0~還流温度の範囲から選択でき、例えば、50~120、好ましくは60~100程度である。反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。反応は、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど)の雰囲気下で行ってもよい。

【0041】上記反応により生成した化合物(I)又は(I_a)は、反応終了後、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0042】前記反応は、式(I_a)の化合物及び(II_a)の化合物の構造異性体がエナミン骨格を有するため、アルデヒド類と効率よく反応し、炭素-炭素二重結合を形成する。そのため、前記式(I_a)又は(II_a)で表される化合物とアルデヒド類(III)との反応は、エナミン骨格を有する部位又はエナミン骨格を形成し易い部位(すなわち、アセピン環が共役系を形成可能な部位(平面構造が形成可能な部位))で起こるようである。つまり、式(I

の化合物において、 R^2 に対して β 又は γ 位の炭素原子が、ほぼ平面状態にあり、共役系を形成可能であるため、前記炭素原子のいずれにおいてもエナミン骨格を形成し易い。そのため、アルデヒド類と反応する部位は、前記炭素原子のいずれかである。

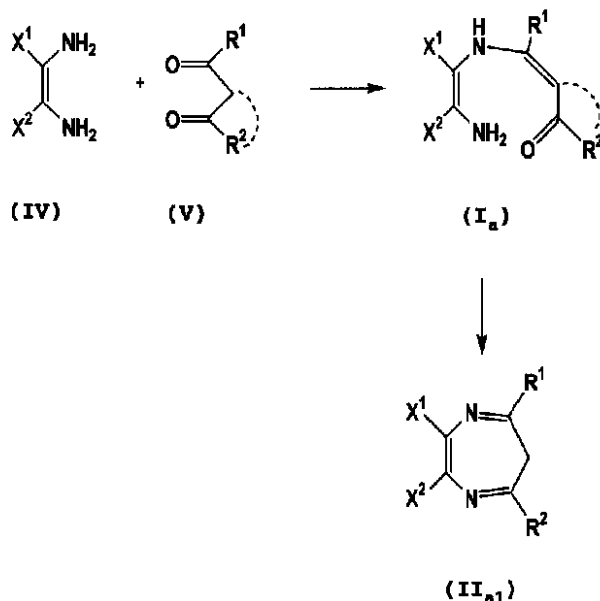
【0043】一方、式(II_a)の化合物とアルデヒド類との反応では、式(II_a)の化合物において、6位の炭素原子は平面状態でなくエナミン骨格を形成できないため、エナミン骨格を形成可能な7位でアルデヒド類との反応が起こるようである。

【0044】なお、式(I_a)において、 R^2 が β 位の炭素原子と環を形成している場合、6位(β 位)の炭素原子が環を形成しているにもかかわらず、6位でアルデヒド類と反応し、環拡大(ring-expansion)を起こして反応する。得られた化合物は、前記環の員環数が1増加した化合物が得られる。

【0045】なお、式(I_a)又は(II_a)で表される化合物及びアルデヒド類は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により製造してもよい。特に、式(I_a)又は(II_a)で表される化合物は、下記反応式(2)により調製しても

【0046】

【化8】
反応式(2)



【0047】(式中、 X^1 、 X^2 、 R^1 及び R^2 は、前記に同じ)

式(IV)で表される化合物と式(V)で表される化合物とを反応(縮合)させることにより、式(I_a)で表される化合物を生成できる。必要により、式(I_a)の化合物を脱水処理することにより式(II_{a1})で表される化合物を得ることができる。なお、式(II_a)で表される化合物は、前記式(II_{a1})の化合物の R^1 がメチル基である場合に対応する。

【0048】式(IV)で表される代表的な化合物としては、ジアミン類[例えば、1,2-ジシアノ-1,2-ジアミノエテン(ジアミノマレオニトリル)、1-シアノ-2-(ジメチルアミノ)-1,2-ジアミノエテン、1,2-ジシアノ-2-(ベンジルアミノ)-1-アミノエテンなど]などが挙げられる。式(V)で表される代表的な化合物としては、ジケトン化合物[例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどの1,3-ジC₂₋₁₂アシルメタン類; 10 -アセチルシクロペンタ-2-オン、1-オキサ-3-アセチル-シクロペンタ-2-オン、1-オキサ-3-アセチルシクロヘキサ-2-オン、3-ベンジルシクロヘキサ-2-オン、1-オキサ-3-ベンジルシクロペンタ-2-オンなどの3-C₂₋₁₂アシルシクロペンタ-2-オン類]などが挙げられる。なお、このようなジアミン類、ジケトン類は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により製造してもよい。例えば、 R^2 が β 位の炭素原子と環を形成しているジケトン類は、 R^2 と β 位の炭素原子に反応性基(ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、ハロゲン原子など)を有するジケトン類を、縮合(ヒドロキシル基とカルボキシル基の縮合反応、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応など)などに供することにより製造できる。

【0049】式(V)の化合物の使用量は、通常、式(I_a)の化合物1モルに対して、1~3モル、好ましくは1~1.5モル程度である。

【0050】前記縮合反応は、触媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。触媒としては、慣用の触媒、例えば、酸触媒(例えば、硫酸、リン酸、塩酸などの無機酸、酢酸、スルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸)、塩基触媒(例えば、ピペリジンなどのアミン類、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物又は酸化物など)などが挙げられる。触媒の使用量は、前記式(I_a)の化合物1モルに対して、0.001~1モル程度の範囲から選択できる。また、五酸化リンなどの脱水剤を使用してもよい。

【0051】なお、縮合反応は、反応に不活性な溶媒中に行ってもよい。溶媒としては、前記例示の溶媒(ベンゼンなど)が使用できる。また、溶媒を用いる場合、反応温度は0~還流温度の範囲から選択でき、例えば、50~120、好ましくは60~100程度である。反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。反応は、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど)の雰囲気下で行ってもよい。上記縮合反応により生成した化合物は、反応終了後、前記例示の分離手段などにより容易に分離精製できる。

【0052】本発明の化合物の特色は、前記式(I)又は(II)で表される特定の構造(つまり、アゼピン環と環Zで表される環)を有することにより、外部エネルギーの供給(光照射や電場の作用)により発光可能である点に

ある。光照射としては、式(I)又は(II)のアゼピン化合物を励起できる波長であれば、特に制限されず、例えば紫外線(400nm以下)、可視光線(360~860nm(好ましくは400~760nm、さらに好ましくは400~700nm)程度)などが使用できる。また、発光波長は、置換基の種類、置換部位などにより、広い範囲の波長域(例えば、400~900nm、好ましくは400~800nm、さらに好ましくは400~700nm(紫色~赤色)程度の範囲)で変化する。さらに、本発明のアゼピン化合物(I)又は(II)は、置換基

の種類や置換部位によって異なるが、紫色~赤色(特に、黄色~赤色)を呈するとともに、大きなモル吸光係数を有する。このような発色は、分子内のシアノ基などを有するアゼピン環が強い電子吸引性基(アクセプター)、Zの芳香族性環が電子供与性基として働く分子内電荷移動のために起こるようである。

【0053】式(I)又は(II)の化合物は、溶液中、光(特に、可視光)照射により蛍光を発する。蛍光波長は、前記波長域で変化し、特に、本発明の化合物では、アゼピン環が非平面構造であるにもかかわらず、この環

が強い電子吸引性基として働くためか、比較的長波長域(500~700nm程度、好ましくは530~700nm程度:黄色~赤色)に蛍光を有する場合が多いようである。

【0054】また、本発明の化合物では、電場の作用(キャリアの注入)により、発光可能である。発光波長は、前記波長域で選択可能である。さらに、本発明の化合物では、比較的長波長域(500~700nm程度、好ましくは550~700nm程度:黄色~赤色)においても発光可能である。そのため、本発明の化合物は、

有機EL素子の発光中心化合物としても有用である。

【0055】なお、吸光係数や発光波長に及ぼす置換基の効果は、式(I)の化合物と式(II)の化合物において、置換基を変化させて測定した吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを比較することによって確認できる。

【0056】例えば、吸収スペクトルにおいては、 R^2 の置換基によって、式(I)又は(II)の化合物の吸光係数が変化する。例えば、 R^2 が回転自由度の小さい基(モノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ基)やパルキーな基(C_{6-12} アリール基など)である化合物の場合、立体障害から吸光係数が小さくなる。また、蛍光スペクトルにおいては、 R^2 が共役系を形成し易い基(C_{6-12} アリール基などの芳香族基など)である化合物の場合、長波長域に吸収極大を有する。そのため、式(II)の化合物においては、アゼピン環内に3つの二重結合を有するため、 π 共役系を形成し易く、同様の R^2 基を有する式(I)の化合物に比べ、長波長域に蛍光を発する。このように、同様の骨格を有する化合物であっても、置換基を変化させることによって、広範囲に発光波長をコントロールできるとともに、長波長域の発光が可能である。また、エネルギー

移動のし易さ(共役系の形成し易さ)に応じて、発光波長をコントロールすることもできる。

【0057】また、 R^2 基が電子供与性基(ジ C_{1-4} アルキルアミノ基など)である場合には、 R^2 基からアゼピン環への新たな分子内電荷移動が生じ、環Zとアゼピン環との分子内電荷移動とは異なる波長域に蛍光を発する場合がある。この場合、それぞれの蛍光強度は、 R^2 基に電子供与性基を有していない化合物に比べ、小さい。

【0058】また、式(I)又は(II)の化合物は、溶液中だけでなく、固体(例えば、化合物を蒸着させた薄膜)においても同様の特性(光照射又は電場の作用による発光など)を示すため、液体としてだけでなく、固体(例えば、フィルム、粉末、粒子など)としても使用可能であり、その用途が制限されない。なお、固体中では、分子間相互作用によって、溶液中での蛍光波長より長波長域に蛍光を発する場合がある。

【0059】本発明の化合物は、光照射又は電場の作用により発光可能であるため、機能性材料として種々の分野で利用可能である。例えば、蛍光材料(蛍光顔料、蛍光探傷剤、蛍光白色染料、特に、蛍光染料などの蛍光材料)などとしてだけでなく、ディスプレイ材料(例えば、エレクトロルミネッセンス材料などの発光素子材料)などとしても有用である。

【0060】[有機エレクトロルミネッセンス素子]本発明の有機EL素子は、一対の電極と、この電極間に介在する有機層とで構成されており、前記有機層は、少なくとも前記式(I)又は(II)で表される化合物を含んでいる。特に、前記式(I)又は(II)の化合物を含む層は、発光領域を形成し、発光層を構成する。発光層は、皮膜形成可能な式(I)又は(II)の化合物を単独で使用してもよく、皮膜形成可能又は非皮膜形成性の式(I)又は(II)の化合物と皮膜形成能を有するバインダーとで構成してもよい。バインダーとしては、通常、皮膜形成能を有する樹脂(熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂)が使用できる。

【0061】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテンなどのオレフィン系樹脂;ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPSなど)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などのスチレン系樹脂;アクリル系樹脂[(メタ)アクリル系単量体(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの C_{1-6} アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ C_{2-4} アルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリルなど)の単独または共重合体、前記(メタ)アクリレート系単量体と共重合性単量体(例えば、スチレンなどの芳香族ビニル単量体な

ど)との共重合体(メチルメタクリレート-スチレン共重合体など);ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセチルなどのビニル系樹脂;6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロンなどのポリアミド系樹脂;ポリエステル樹脂[例えば、ポリアルキレンテレフタレート(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート系樹脂又はアルキレンアリレートコポリエステル樹脂];フッ素系樹脂;ポリカーボネート;ポリアセタール;ポリフェニレンエーテル;ポリフェニレンスルフィド;ポリエーテルスルホン;ポリエーテルケトン;熱可塑性ポリイミド;熱可塑性ポリウレタン;ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。

【0062】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂など)、熱硬化性アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0063】これらのバインダーは、単独でまたは二種以上組合わせて使用してもよい。

【0064】式(I)又は(II)の化合物の含有量は、バインダー100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。

【0065】また、発光層には、必要により他の発光中心化合物を含有させてもよい。他の発光中心化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾイル)-チオフェンなどのビス(C_{1-6} アルキル-ベンゾオキサゾイル)チオフェン、ナイルレッド、クマリン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランなどの4-(ジシアノ C_{1-4} アルキレン)-2- C_{1-4} アルキル-6-(p-ジ C_{1-4} アルキルアミノスチリル)-4H-ピラン、キナクリドンなどの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物;40ルブレン、ペリレンなどの縮合多環式炭化水素;1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)などのテトラ C_{6-12} アリール-1,3-ブタジエン;1,4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼンなどのビス(2-(4- C_{1-4} アルキルフェニル) C_{2-4} アルキニル)ベンゼン;4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニルなどのビス(2,2'-ジ C_{6-12} アリールビニル)ビフェニルなどが挙げられる。これらの発光中心化合物は、単独で又は2種以上組合わせて使用できる。これらの発光中心化

合物の含有量は、前記式(I)又は(II)の化合物の発光効率に影響を及ぼさない範囲で選択され、バインダー100重量部に対して、0.01~10重量部、0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。式(I)又は(II)の化合物と他の発光中心化合物との割合は、前者/後者(重量比)=40/60~100/0、好ましくは50/50~95/5、さらに好ましくは60/40~90/10程度である。

【0066】式(I)又は(II)の化合物を含む発光層には、必要により、電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を付与してもよい。このような機能を付与するためには、(1)発光層に前記機能を有する有機高分子又は化合物を添加してもよく、(2)前記機能を有する層を積層させてもよい。(1)の場合には、単層構造の有機EL素子を形成できる。

【0067】前記電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する有機高分子としては、例えば、主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体、例えば、ポリフェニレンビニレン類[例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリ(2,5-ジメトキシフェニレンビニレン)、ポリナフタレンビニレンなどの置換基(C_{1-10} アルコキシ基など)を有していてもよい C_{6-12} アリーレンビニレンの単独又は共重合体];ポリフェニレン類(特に、ポリパラフェニレン類)[例えば、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジメトキシパラフェニレンなどの置換基(C_{1-10} アルコキシ基など)を有していてもよいフェニレンの単独又は共重合体];ポリチオフェン類[ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリ C_{1-20} アルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリ C_{3-20} シクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などの置換基(C_{1-10} アルキル基)を有していてもよい C_{6-20} アリールチオフェン類の単独又は共重合体];ポリ C_{1-20} アルキルフルオレンなどのポリフルオレン類;ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)、ポリ-N,N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA)、ポリ-4-(5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール)スチレンなどの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体;ポリメチルフェニルシランなどのポリ C_{1-4} アルキルフェニルシラン;芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体;またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組合わせて使用してもよい。好ましいターゲットとしては、ポリ-N-ビニル

カルバゾール又はN-ピニルカルバゾールを主成分(50重量%以上、好ましくは60~98重量%程度)として含む共重合体、芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体などが好ましい。

【0068】PVKは、非晶質で、耐熱性に優れている(ガラス転移温度 T_g : 224)。上記PVKの重合度は、特に制限されないが、例えば、100~1000、好ましくは200~800程度である。

【0069】前記(I)又は(II)の化合物と前記有機高分子とで発光層を構成する場合、式(I)又は(II)の化合物の含有量は、前記有機高分子100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。

【0070】なお、式(I)又は(II)の化合物と前記有機高分子とで構成された発光層には、必要に応じて、電子輸送機能又はホール輸送機能を有する化合物を含有させてもよい。

【0071】電子輸送機能を有する化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体[例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)、1,3-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]ベンゼン(BPOB)、1,3,5-トリス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]ベンゼン(TPOB)、1,3,5-トリス[5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール]ベンゼン(TNOB)などの置換基を有していてもよい C_{6-20} アリール基を有するオキサジアゾール誘導体];ジフェノキノン類[例えば、3,5,3',5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどの置換基(C_{1-10} アルキル基など)を有していてもよいジフェノキノン類;1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPCP);トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム錯体などのキノリン酸錯体が挙げられる。特に、PBDが好ましい。

【0072】ホール輸送機能を有する化合物としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ(3-メチルフェニル)-1,3-ジアミノベンゼン(PDA)、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス(1-

ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)、4,4',4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4,4',4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス[4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(m-MTDAPB)、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン類;フタロシアニン類などが挙げられる。

【0073】前記電子輸送機能又はホール輸送機能を有する化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0074】電子及び/又はホール輸送機能を有する化合物の含有量は、バインダー(及び/又は前記有機高分子)100重量部に対して、10~200重量部、好ましくは30~150重量部、さらに好ましくは50~130重量部程度である。

【0075】なお、発光層が電子輸送機能およびホール輸送機能のうち、いずれかの機能を具備していない場合や、各機能を向上させる場合には、その機能を有する層を、従来の方法(例えば、蒸着法や溶液塗布法など)により積層させてもよい。これらの層は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

【0076】有機層を構成する各層の厚みは、特に制限されず、それぞれ1nm~1μm、好ましくは5~800nm、さらに好ましくは10~500nm、特に15~300nm程度である。

【0077】有機EL素子の陽極としては、慣用の方法(真空蒸着法など)により形成された透明電極(例えば、インジウム-スズ-酸化物(ITO)電極)などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属(例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など)が使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量(例えば、1~10重量%)の銀と共蒸着させてもよい。

【0078】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法としては、特に制限されず、慣用の方法により製造できる。例えば、透明な基板上に前記透明電極(ITO電極など)の皮膜を形成させ、このITO電極上に、式(I)又は(II)の化合物を含む塗布液を慣用の方法(例えば、スピンコーティング法、キャスト法など)などにより塗布又は流延し、有機層(発光層など)を形成する。さらにこの有機層上に蒸着法などにより陰極を形成させることにより製造できる。また、必要により、電子輸送及び/又はホール輸送機能を有する層を、蒸着、塗布などの慣用の方法により、陽極又は発光層上に積層させてもよい。

【0079】なお、基板としては、例えば、発光中心化合物からの発光を透過可能な程度に透明な基板(例え

ば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。

【0080】有機EL素子全体（有機層及び電極など）の厚みは、特に制限されないが、50nm～10μm、好ましくは100nm～8μm、さらに好ましくは300nm～5μm程度である。

【0081】本発明によれば、有機EL素子の有機層（特に発光層）として特定の構造のアゼピン化合物を使用するので、発光波長を制御可能である。さらに、本発明によれば、前記アゼピン化合物が、アゼピン環部位が非平面構造を有するにもかかわらず、比較的長波長域（530～700nm程度：黄色～赤色）の発光が可能であるとともに、高い輝度を示す高耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。

【0082】

【発明の効果】本発明の化合物では、アゼピン環と特定の環Zを有するので、光照射又は電場の作用により発光可能である。そのため、蛍光材料、ディスプレイ材料などの機能性材料として有用である。特に、電場の作用で発光する化合物は、有機EL素子の発光中心化合物として有用であるとともに、広範囲の波長域において発光が可能であるため、有機EL素子の発光波長をコントロールできる。

【0083】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0084】なお、実施例における分析方法を以下に示す。

【0085】¹H-NMRスペクトル及び¹³C-NMRスペクトルは、ジューテロクロホルム又はジューテロジメチルスルホキシド中、内部標準としてテトラメチルシランを用いて、Varian Unity-plus 300NMR分光計により測定した。マスペクトルは、GCMS-QP5000分光計（島津製作所（株）製）を用いて測定した。融点は、補正することなくYamamoto製融点装置（MP-21）により測定した。元素分析は、Yanaco製CHNMT-3レコーダーにより測定した。また、WakoゲルC-300（シリカゲル）をカラムクロマトグラフィーに使用した。

【0086】UV/可視スペクトル及び蛍光スペクトルは、実施例及び合成例で得られたアゼピン化合物を、それぞれクロロホルム中に、 1.5×10^{-5} mol/Lの割合で溶解させて、それぞれ、U-2010分光計（日立（株）製）及びF-4500蛍光分光計（日立（株）製）を用いて測定した。

【0087】なお、出発原料として、ジアミノマレオニ

トリルは、日本ソーダ（株）製を使用した。1-ジメチルアミノブタン-1,3-ジオン及び3-アセチルオキサシクロペンタ-2-オンはダイセル化学工業（株）製を使用した。これ以外の試薬は、精製することなく市販品を使用した。

【0088】合成例1

ベンゼン50mL中、ジアミノマレオニトリル10ミリモル、ジケトン類として1-フェニルブタン-1,3-ジオン10ミリモル及びシュウ酸30mgの混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、3時間還流し、生成した水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンを減圧下で除去した。残渣を水で洗浄して濾過した。沈殿物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し、再結晶により精製して、収率82%でN-(4-フェニル-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0089】融点（分解）：146～148

NMR δ_H (CDCl₃) : 12.26 (1H, broad, NH), 7.83 (2H, d, phenyl proton), 7.47 (3H, m, phenyl proton), 5.95 (1H, s, 6-H), 5.23 (2H, broad, NH₂), 2.07 (3H, s, CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.65 4.79 22.21

実測値 65.94 4.74 23.13

マスペクトルm/e (M⁺) : 252

合成例2

ジケトン類として、1-エトキシブタン-1,3-ジオンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率58%でN-(4-エトキシ-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3c)を得た。分析結果を以下に示す。

【0090】融点（分解）：154～155

NMR δ_H (CDCl₃) : 9.45 (1H, s, NH), 4.91 (1H, broad, 6-H), 4.68 (2H, broad, NH₂), 4.13 (2H, q, J = 7.2, CH₂), 2.06 (3H, s, CH₃), 1.28 (3H, t, J = 7.2, CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 54.54 5.49 25.44

実測値 54.33 5.57 25.46

マスペクトルm/e (M⁺) : 220

合成例3

ジケトン類として、1-ジメチルアミノブタン-1,3-ジオンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率83%でN-(4-ジメチルアミノ-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3d)を得た。分析結果を以下に示す。

【0091】融点（分解）：149～151

23

NMR δ_{H} (d_6 -DMSO) : 10.34 (1H, s, NH), 7.40 (2H, s, NH_2), 5.17 (1H, s, 6-H), 2.96 (3H, broad, NMe), 2.83 (3H, broad, NMe), 1.89 (3H, s, CH_3); (CDCl_3) : 3.55 (2H, s, NH_2), 3.00 (3H, s, NMe), 2.93 (3H, s, NMe), 2.29 (3H, s, CH_3)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 54.78 5.98 31.94

実測値 54.66 5.96 31.92

マスペクトル m/e (M^+) : 219

合成例4

ジケトン類として、3-アセチルオキサシクロペンタ-2-オンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率75%でN-[1-(2-オキソオキサシクロペンタン-3-イリデン)エチル]ジアミノマレオニトリル(3e)を得た。分析結果を以下に示す。

【0092】融点(分解) : 147~148

NMR δ_{H} (CDCl_3) : 8.97 (1H, s, NH), 4.79 (2H, broad, NH_2), 4.39 (2H, t, $J=7.8$, OCH_2), 2.91 (2H, t, $J=7.8$, CH_2), 2.08 (3H, d, $J=0.9$, CH_3); (d_6 -DMSO) : 8.50 (1H, s, NH), 7.59 (2H, s, NH_2), 4.26 (2H, t, $J=7.8$, OCH_2), 2.83 (2H, t, $J=7.8$, CH_2), 1.90 (3H, s, CH_3)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 55.04 4.62 25.68

実測値 54.80 4.64 25.69

マスペクトル m/e (M^+) : 218

合成例5

エタノール200mL中、ジアミノマレオニトリル50ミリモル、ジケトン類として1-メチルブタン-1,3-ジオン50ミリモル及び五酸化リン2.6gの混合物を、フラスコ中で6時間還流した。混合物を室温まで冷却し、エタノールを40mLまでエバポレートした。分離した沈殿物を濾過し、乾燥して、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し、再結晶により精製して、2,3-ジシアノ-5,7-ジメチル-6H-1,4-ジアゼピン(4a)を得た。分析結果を以下に示す。

【0093】融点(分解) : 199~200

NMR δ_{H} (CDCl_3) : 4.27 (1H, broad, CH_2), 2.30 (6H, s, 2 CH_3), 1.85 (1H, broad, CH_2)

マスペクトル m/e (M^+) : 172

合成例6

ジケトン類として、1-フェニルブタン-1,3-ジオンを用いる以外、合成例5と同様にして、2,3-ジシ

24

アノ-7-メチル-5-フェニル-6H-1,4-ジアゼピン(4b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0094】融点(分解) : 126~127

NMR δ_{H} (CDCl_3) : 8.01 (2H, d, $J=8.2$, phenyl protons), 7.62 (1H, m, phenyl proton), 7.56 (2H, m, phenyl proton), 5.06 (1H, d, $J=10$, CH_2), 2.22 (3H, s, CH_3), 1.87 (1H, d, $J=10$, CH_2)

マスペクトル m/e (M^+) : 234

合成例7

ベンゼン50mL中、合成例1の化合物3b(5ミリモル)、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド5ミリモル及びピペリジン数滴の混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、6時間還流し、生成した水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンをエバポレートして、分離した沈殿物を濾過した。生成物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、収率12%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-フェニル-7-メチル-6-[(4-ジメチルアミノフェニル)メチリデン]-4H-1,4-ジアゼピン(5b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0095】融点(分解) : 180~183

NMR δ_{H} (CDCl_3) : 13.92 (1H, s, NH), 8.39 (1H, s, OH), 8.07 (2H, broad, phenyl protons), 7.97 (2H, d, $J=7$, phenyl protons), 7.51 (3H, m, $J=7$, phenyl protons), 6.74 (2H, d, $J=9$, phenyl protons), 6.09 (1H, s, CH), 3.49 (4H, q, $J=7.2$, CH_2), 2.54 (3H, s, CH_3), 1.25 (6H, t, $J=7.2$, CH_3)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 72.97 6.12 17.02

実測値 72.47 6.41 16.59

マスペクトル m/e (M^+) : 411

合成例8

合成例1の3bに代えて、合成例2の化合物3cを用いる以外、合成例7と同様にして、収率23%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-エトキシ-7-メチル-6-[(4-ジメチルアミノフェニル)メチリデン]-4H-1,4-ジアゼピン(5c)を得た。分析結果を以下に示す。

【0096】融点(分解) : 164~166

NMR δ_{H} (CDCl_3) : 11.97 (1H, s, NH), 8.33 (1H, s, OH), 7.90 (2H, d, $J=9.0$, phenyl protons), 6.69 (2H, d, $J=9.0$, phenyl protons), 4.97 (1H, s, CH), 4.25 (2H, q, $J=7.2$, C

25

H₂), 3.46 (4H, q, J = 7.2, 2CH₂), 2.38 (3H, s, CH₃), 1.32 (3H, t, J = 7.2, CH₃), 1.23 (6H, t, J = 7.2, 2CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.47 6.64 18.46

実測値 66.43 6.54 17.91

マスペクトルm/e (M⁺): 379

実施例1

合成例1の3bに代えて、合成例3の化合物3dを用いる以外、合成例7と同様にして、収率25%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-ジメチルアミノ-7-メチル-6-[(4-ジメチルアミノフェニル) メチリデン] -4H-1,4-ジアゼピン(5d)を得た。分析結果を以下に示す。

【0097】融点(分解): 155~158

NMR δ_H (CDCl₃): 13.39 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH), 7.95 (2H, broad, phenyl protons), 6.67 (2H, d, J = 7.8, phenyl protons), 5.17 (1H, s, CH), 3.44 (4H, q, J = 7.2, CH₂), 3.06 (6H, s, NCH₃), 2.39 (3H, s, CH₃), 1.22 (6H, t, J = 7.2, CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.64 6.92 22.21

実測値 66.52 6.97 22.21

マスペクトルm/e (M⁺): 378

実施例2

合成例7の化合物3bに代えて、合成例4の化合物3eを用いる以外、合成例7と同様にして、収率40%で2,3-ジシアノ-4a-ヒドロキシ-9-メチル-8-(4-ジエチルアミノフェニル)-4H,6H,7H-オキサシクロヘキサノ[2,3-e]-1,4-ジアゼピン(5e)を得た。分析結果を以下に示す。

【0098】融点(分解): 184~185

NMR δ_H (CDCl₃): 11.63 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH), 7.91 (2H, broad, phenyl protons), 6.72 (2H, d, J = 8, phenyl protons), 4.41 (2H, t, CH₂), 3.44 (4H, q, J = 7, CH₂), 3.00 (2H, t, CH₂), 2.43 (3H, s, CH₃), 1.22 (6H, t, J = 7, CH₃); δ_C (CDCl₃): 172.9 (7-C), 160.5 (2'-C), 151.7 (4'-C), 146.5 (3-C), 122.2 (1'-C), 117.1 (C-N), 114.7, 113.5, 112.3 (2-, 6-, and olefinic-C), 111.5 (3'-C), 98.4 (5'-C), 65.4 (OCH₂), 44.7 (NCH₂), 26.3 (OCH₂CH₂), 17.8

26

(7-Me), 12.6 (NCH₂Me)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.82 6.14 18.56

実測値 66.42 6.33 18.28

マスペクトルm/e (M⁺): 377

合成例9

ベンゼン50mL中、合成例5の化合物4a(5ミリモル)、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド5ミリモル及びピペリジン数滴の混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、6時間還流し、生成する水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンをエバポレートして、分離した沈殿物を濾過した。生成物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、収率50%で2,3-ジシアノ-5-メチル-7-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-6H-1,4-ジアゼピン(6a)を得た。分析結果を以下に示す。

【0099】融点(分解): >300

NMR δ_H (CDCl₃): 7.45 (2H, d, J = 8.7, phenyl protons), 7.44 (1H, d, J = 15.9, CH), 6.68 (2H, d, J = 8.7, phenyl protons), 6.67 (1H, d, J = 15.9, CH), 4.57 (1H, broad, CH₂), 3.43 (4H, q, J = 7.2, 2CH₂), 1.83 (1H, broad, CH₂), 1.59 (3H, s, CH₃), 1.21 (6H, t, J = 7.2, 2CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 72.48 6.39 21.13

実測値 72.63 6.40 20.41

マスペクトルm/e (M⁺): 331

合成例10

合成例5の4aに代えて、合成例6の化合物4bを用いる以外、合成例9と同様にして、収率33%で2,3-ジシアノ-5-フェニル-7-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-6H-1,4-ジアゼピン(6b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0100】融点(分解): 198~200

NMR δ_H (CDCl₃): 7.99 (2H, d, J = 8.1, phenyl protons), 7.50 (3H, m, phenyl protons), 7.50 (1H, d, J = 15.9, CH), 7.36 (2H, d, J = 8.7, phenyl protons), 6.61 (2H, d, J = 8.7, phenyl protons), 6.58 (1H, d, J = 15.9, CH), 5.30 (1H, broad, CH₂), 3.40 (4H, q, J = 7.2, 2CH₂), 1.95 (1H, broad, CH₂), 1.19 (6H, t, J = 7.2, 2CH₃)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 76.31 5.89 17.80

実測値 75.78 6.04 17.27

マスペクトルm/e (M⁺): 393

得られた化合物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの結果を表1に示す。なお、表1において、化合物の番号は、各実施例及び合成例で得られた化合物番号を示す。

*maxにおける吸光係数、F maxは蛍光の極大波長を示す。

【0101】

なお、表中、 $\lambda_{\max}$ は吸収極大波長、 $\epsilon_{\max}$ は吸収極大 λ^*

【表1】

表1

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	F max (nm)	蛍光強度 (相対強度)	ストークスシフト (nm)
5 b	529	41,000	582	1420(4.1)	53
5 c	500	45,500	543	600(1.7)	43
5 d	502	34,200	543	350(1.0)	41
5 e	510	37,400	554	730(2.1)	44
6 a	493	42,400	591	1600(4.6)	98
6 b	511	35,500	632	800(2.3)	111

【0102】表1から明らかなように、いずれの化合物も大きな吸光係数を有する。そして、 R^2 基として回転自由度の小さい基（化合物5 dのジメチルアミノ基、化合物5 b及び6 bのフェニル基）を有する化合物では、吸光係数が、他の化合物に比べて小さい。

【0103】また、蛍光スペクトルにおいて、式(II)の化合物では、式(I)の化合物より短波長域に吸収を示すにもかかわらず、共役系を形成し易いため、黄色～橙色の長波長域に蛍光を発する。特に、式(II)の化合物において、 R^2 がフェニル基の場合には、最も長波長域の蛍光を発する。

【0104】実施例3及び4

実施例1及び2で得られた化合物5 d～5 e（それぞれ1.1mg）を、それぞれ1, 2-ジクロロエタン50mLに溶解させた。この溶液15mLに、1, 2-ジクロロエタン5mLを加え、さらに、表1に示す割合で、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）と、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール（PBD）と、バインダーとしてのポリメチルメタクリレート（PMMA）を添加し、塗布溶液を得た。

【0105】

【表2】

表2

	実施例3	実施例4
TPD(mg)	49.4	50.6
PBD(mg)	99.6	100.6
PMM(mg)	150.4	150.4

*【0106】一方、ガラス基板上にインジウム-スズ-酸化物（ITO）皮膜を形成させ、前記塗布液を、1000rpmで10秒、2000rpmで10秒の条件でスピコート製膜し、膜厚約0.1 μ mの発光層を形成させた。次いで、前記発光層上に、厚み200nmのAl/Li電極（高純度化学（株）製、Li含有量0.78重量%）を真空蒸着法により作製し、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

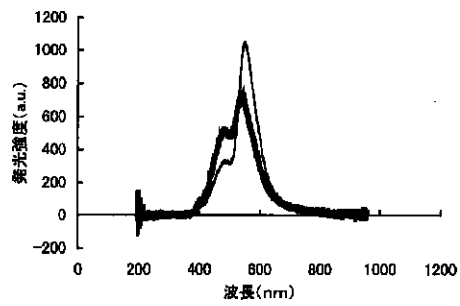
【0107】得られた有機エレクトロルミネッセンス素子のITO電極を陽極、Al/Li電極を陰極とし、大気中で両電極間に電圧を印加し発光させた。電圧22Vでの発光スペクトルを測定した。この発光スペクトルを図1に示す。また、印加電圧に対する発光輝度のグラフを図2に示す。

【図面の簡単な説明】

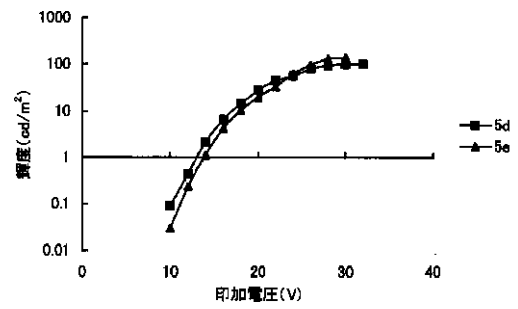
【図1】図1は、実施例3及び4で得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図2】図2は、実施例3及び4で得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の印加電圧（V）に対する発光輝度（cd/m²）を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 蒲原 茂樹
兵庫県姫路市余部区上余部500 - 426

Fターム(参考) 3K007 CA01 CB01 CB03 DB03 FA01

专利名称(译)	Azepine化合物		
公开(公告)号	JP2002145869A	公开(公告)日	2002-05-22
申请号	JP2000339088	申请日	2000-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业有限公司		
[标]发明人	松岡賢 白井和子 北口透 蒲原茂樹		
发明人	松岡 賢 白井 和子 北口 透 蒲原 茂樹		
IPC分类号	H01L51/50 C07D243/08 C07D243/10 C07D491/048 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07D243/08 C07D243/10 H01L51/0067 H01L51/50 H01L2251/308		
FI分类号	C07D243/08.501 C07D491/048 C09K11/06.650 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/CB03 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC07 3K107/DD59 4C050/AA01 4C050/BB04 4C050/BB05 4C050/BB09 4C050/CC11 4C050/CC16 4C050/CC18 4C050/CC19 4C050/CC20 4C050/EE02 4C050/EE03 4C050/EE04 4C050/FF02 4C050/FF04 4C050/FF05 4C050/FF10 4C050/GG03 4C050/HH01 4C050/HH02 4C050/HH03 4C050/HH04		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供用作功能材料的化合物，其制备方法以及使用该化合物的有机EL器件。能够通过光照射或电场的作用而发光或变色的化合物由下式（I）或（II）表示。[化学1]（式中，X¹和X²相同或不同，表示吸电子基，R¹表示氢原子，烷基，芳基，芳烷基或烷氧基，R²表示氨基或N-取代的氨基，或者在式（I）中，R²键合至与环Z相邻的碳原子而形成环，其中环Z为取代基。因此，通过在一对电极之间插入含有该化合物的有机层，可以得到有机EL元件。我可以

【化1】

