

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6829547号
(P6829547)

(45) 発行日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月26日(2021.1.26)

(51) Int. Cl.

C07D 209/86 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

F 1

C07D 209/86
H05B 33/14
C09K 11/06C S P
B
6 4 5

請求項の数 13 (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2016-79892 (P2016-79892)
 (22) 出願日 平成28年4月12日 (2016.4.12)
 (65) 公開番号 特開2017-119663 (P2017-119663A)
 (43) 公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 審査請求日 平成31年3月28日 (2019.3.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-256570 (P2015-256570)
 (32) 優先日 平成27年12月28日 (2015.12.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 516003621
株式会社 Kyu Lux
福岡県福岡市西区九大新町4番地1
 (73) 特許権者 504145342
国立大学法人九州大学
福岡県福岡市西区元岡744
 (74) 代理人 110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 那須 圭朗
福岡県福岡市西区九大新町4番地1 株式
会社 Kyu Lux 内
 (72) 発明者 安達 千波矢
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、発光材料および有機発光素子

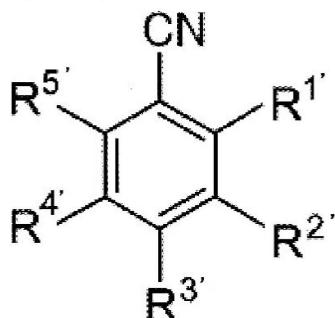
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される構造を有する化合物。

【化 1】

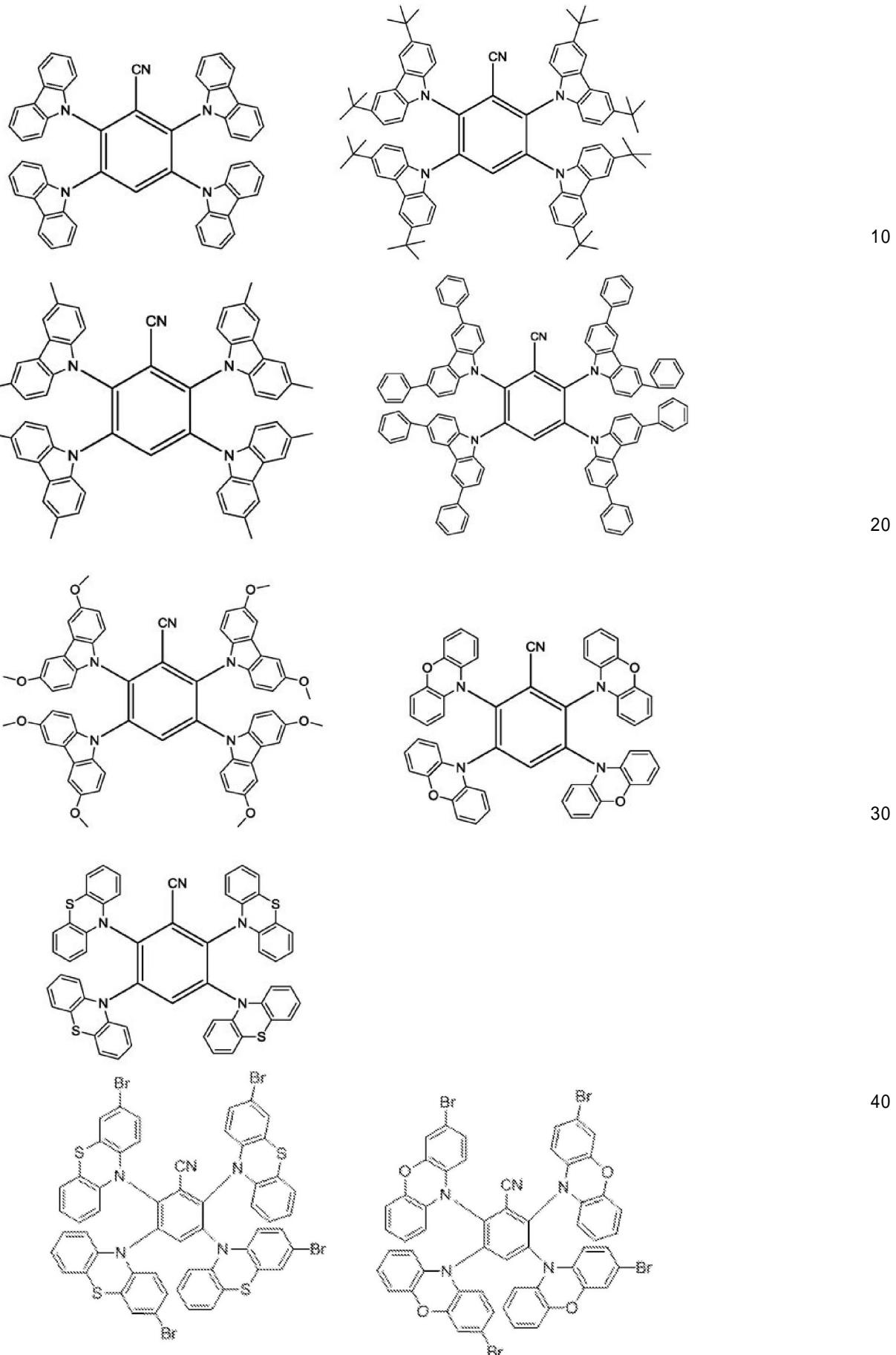
一般式(1')



[一般式(1)において、R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基を表す。残りは水素原子、炭素数1~20の無置換のアルキル基または炭素数1~20の無置換のアルコキシ基を表す。前記9-カルバゾリル基、前記10-フェノキサジル基および前記10-フェノチアジル基の各環骨格を構成する1以上の炭素原子は窒素原子で置換されていてもよい。R³は、

水素原子、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のジアルキル置換アミノ基（ジアルキルアミノ基は、アルキル基同士が酸素原子で連結して環構造を形成してもよい）を表す。ただし、下記式で表される構造を有する化合物を含まない。]

【化 2】



【請求項 2】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 のうちの3つ以上が、置換もしくは無置換の分枝状アルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、および置換もしくは無置換のジアリールアミノ基から選択される1以上の置換基で置換された9-カルバゾリル基であるか、無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 のうちの3つ以上が、置換もしくは無置換の分枝状アルキル基が1つ以上置換した9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 のすべてが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。 10

【請求項5】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 のうちの3つが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

【請求項6】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 の3つ以上が、無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

【請求項7】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 の3つ以上が、3位と6位が置換基で置換された9-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。 20

【請求項8】

R^3 が水素原子である請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の化合物を含む発光材料。

【請求項10】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項9に記載の発光材料。

【請求項11】

請求項9または10に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項12】

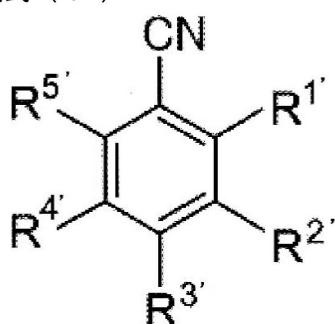
有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項11に記載の有機発光素子。 30

【請求項13】

下記一般式(1')で表される構造を有する遅延蛍光体。

【化3】

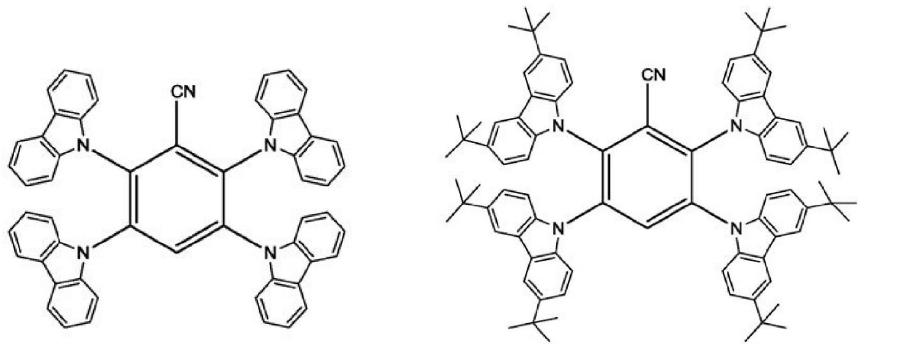
一般式(1')



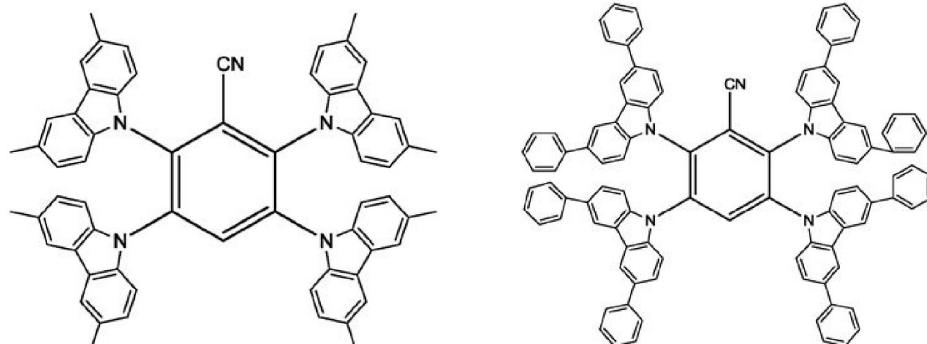
[一般式(1')において、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基を表す。残りは水素原子、炭素数1～20の無置換のアルキル基または炭素数1～20の無置換のアルコキシ基を表す。前記9-カルバゾリル基、前記10-フェノキサジル基および前記10-フェノチア 40

ジル基の各環骨格を構成する 1 以上の炭素原子は窒素原子で置換されていてもよい。R³は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のジアルキル置換アミノ基（ジアルキルアミノ基は、アルキル基同士が酸素原子で連結して環構造を形成していてもよい）を表す。ただし、下記式で表される構造を有する化合物を含まない。】

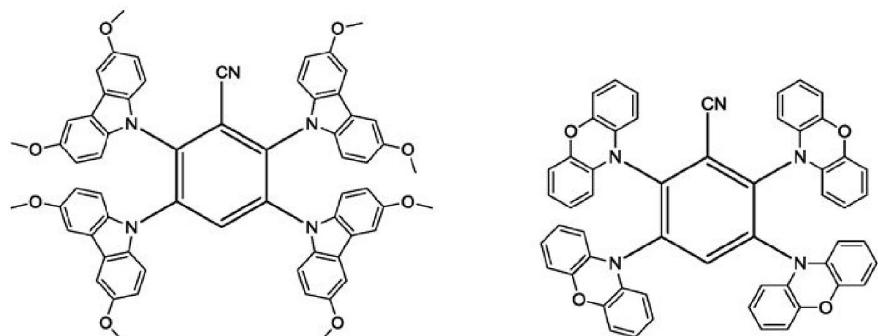
【化 4】



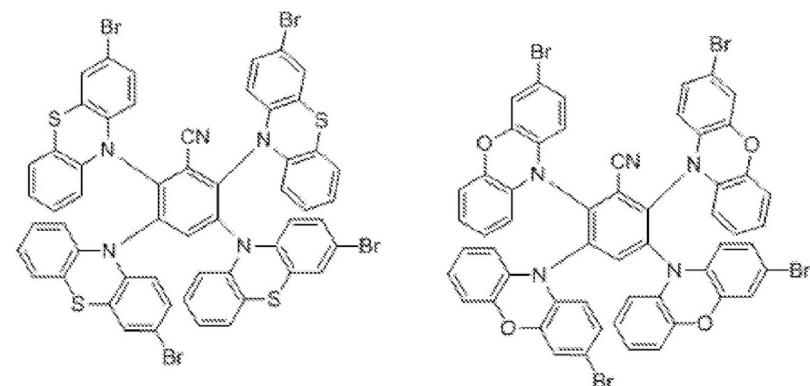
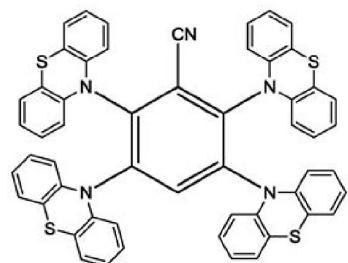
10



20



30



40

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、遅延蛍光を放射する化合物に着目した研究も見受けられる。

10

遅延蛍光は、エネルギー供与により励起状態になった化合物において、励起三重項態から励起一重項状態への逆項間交差が生じた後、その励起一重項状態から基底状態に戻る際に放射される蛍光であり、直接生じた励起一重項状態からの蛍光（通常の蛍光）よりも遅れて観測される蛍光である。こうした遅延蛍光を放射しうる化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料に用いると、その形成確率が大きい励起三重項状態のエネルギーが蛍光に変換されて発光に有効利用できるため、高い発光効率が見込めることがある。このため、遅延蛍光を放射する化合物の開発が盛んに進められ、そのような化合物を発光材料に利用する提案も幾つかなされている。

例えば、特許文献1には、ベンゼン環にシアノ基が2つとカルバゾリル基等が1つ以上置換した化合物が、遅延蛍光を放射することができる化合物であることが記載されている。そして、これらの化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子等の発光材料として用いれば、発光効率を高めることができる事が記載されている。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特許第5366106号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、一般にどのような化学構造を有する場合に遅延蛍光を放射することができるのかという点については、いまだ解明されていない。例えば、特許文献1に記載される化合物と類似する化合物であっても遅延蛍光を放射しうるとは限らず、その構造から遅延蛍光を放射することができるか否かを推測することは困難である。このため、より広範な化合物群から遅延蛍光を放射しうる化合物を採用できるよう、特許文献1で提案している化合物以外の範囲から、さらに遅延蛍光を放射しうる化合物を見出して利用に供する必要があると考えられた。

30

そのような中で、本発明者らは、特許文献1に記載されていない構造を有していながら遅延蛍光を放射する化合物を見いだすこと目的として鋭意検討を進めた。そして、そのような化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化すること目的として鋭意検討を進めた。

40

【課題を解決するための手段】**【0005】**

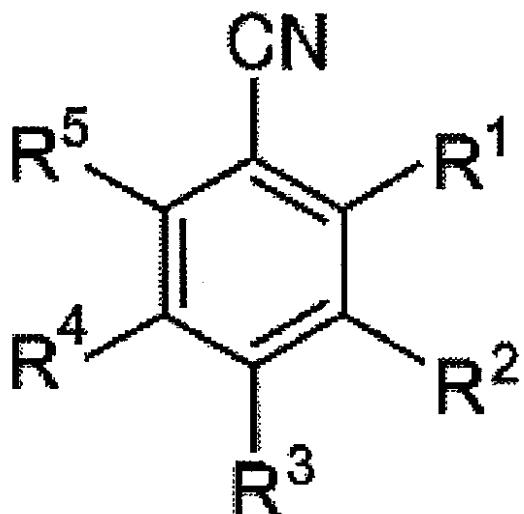
鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、ベンゼン環にシアノ基が1つだけ置換した構造を有する化合物の中にも、遅延蛍光を放射しうる化合物が存在することを見出した。そして、そのような遅延蛍光を放射しうる化合物を発光材料に用いることにより、発光効率が高い有機発光素子を提供できるとの知見を得るに至った。本発明は、このような知見に基づいて提案されたものであり、具体的に以下の構成を有する。

【0006】

[1] 下記一般式(1)で表される構造を有する化合物。

【化1】

一般式(1)



10

[一般式(1)において、R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、またはシアノ基を表す。残りは水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、またはシアノ基ではない。前記9-カルバゾリル基、前記10-フェノキサジル基および前記10-フェノチアジル基の各環骨格を構成する1以上の炭素原子は窒素原子で置換されていてもよい。R³は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、シアノ基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキニル基ではない。]

20

[2] R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上が、置換もしくは無置換の分枝状アルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、および置換もしくは無置換のジアリールアミノ基から選択される1以上の置換基で置換された9-カルバゾリル基であるか、無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]に記載の化合物。

30

[3] R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上が、置換もしくは無置換の分枝状アルキル基が1つ以上置換した9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の化合物。

[4] R¹、R²、R⁴およびR⁵のすべてが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の化合物。

[4] R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の化合物。

40

[6] R¹、R²、R⁴およびR⁵の3つ以上が、無置換の9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の化合物。

[7] R¹、R²、R⁴およびR⁵の3つ以上が、3位と6位が置換基で置換された9-カルバゾリル基であることを特徴とする[1]～[3]のいずれか1項に記載の化合物。

[8] R³が水素原子である[1]～[7]のいずれか1項に記載の化合物。

【0007】

[9] [1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物を含む発光材料。

[10] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[9]に記載の発光材料。

50

【0008】

【11】 [9] または [10] に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

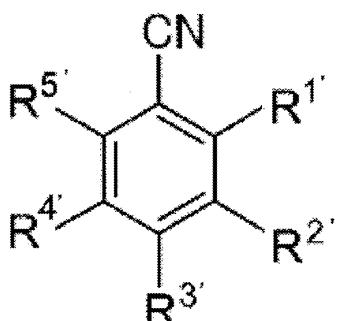
【12】 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする [11] に記載の有機発光素子。

【0009】

【13】 下記一般式 (1') で表される構造を有する遅延蛍光体。

【化2】

一般式 (1')



10

[一般式 (1')において、R^{1'}、R^{2'}、R^{4'}、およびR^{5'}のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基を表す。残りは水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、またはシアノ基ではない。前記9-カルバゾリル基、前記10-フェノキサジル基および前記10-フェノチアジル基の各環骨格を構成する1以上の炭素原子は窒素原子で置換されていてもよい。R^{3'}は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、またはシアノ基であることはない。]

20

【発明の効果】

30

【0010】

本発明の化合物は、発光材料として有用である。また、本発明の化合物は遅延蛍光を放射することができ、その励起三重項エネルギーを発光に有効利用することができる。このため、本発明の化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、高い発光効率を実現しうる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

【図2】実施例1の化合物1のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

【図3】実施例1の化合物1のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

40

【図4】実施例2の化合物2のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

【図5】実施例2の化合物2のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図6】実施例3の化合物3のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

【図7】実施例3の化合物3のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図8】実施例4の化合物814のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図9】実施例4の化合物814のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図10】実施例5の化合物816のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

【図11】実施例5の化合物816のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図12】比較化合物1のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

50

【図13】比較化合物2のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図14】比較化合物3のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図15】化合物1を用い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16】化合物1を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度・外部量子効率特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて¹Hであってもよいし、一部または全部が²H（デューテリウムD）であってもよい。

10

【0013】

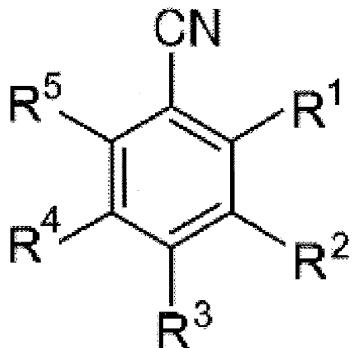
【一般式(1)で表される化合物】

本発明の発光材料は、下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする。

【化3】

一般式(1)

20



30

【0014】

一般式(1)において、R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基を表す。残りは水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、またはシアノ基ではない。

R¹、R²、R⁴およびR⁵のうち、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基であるものは、3つであってもよいし、4つであってもよいが、4つであることが好みしい。R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基であるとき、これらの基であるものは、R¹、R²およびR⁴であってもよいし、R¹、R²およびR⁵であってもよい。R¹、R²、R⁴およびR⁵のうち、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基であるものは、同一の構造であっても異なる構造であってもよいが、同一の構造であることが好みしい。

40

【0015】

R¹、R²、R⁴およびR⁵は、その少なくとも1つが置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることが好みしく、その3つ以上が置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基

50

であること、すなわち、R¹、R²、R⁴およびR⁵のすべてが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であるか、R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つが、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基であることがより好ましい。さらに、R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つ以上は、置換もしくは無置換の分枝状アルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、および置換もしくは無置換のジアリールアミノ基から選択される1以上の置換基で置換された9-カルバゾリル基であるか、無置換の9-カルバゾリル基であることがより好ましく、炭素数3～20の無置換の分枝状アルキル基、炭素数1～20の無置換のアルコキシ基、炭素数1～20の無置換のアルコキシ基で置換されたジアリールアミノ基、および無置換のジアリールアミノ基から選択される1以上の置換基で置換された9-カルバゾリル基であるか、無置換の9-カルバゾリル基であることがさらに好ましく、炭素数3～20の無置換の分枝状アルキル基が1つ以上置換した9-カルバゾリル基であるか、無置換の9-カルバゾリル基であることが特に好ましい。ここで、無置換の分枝状アルキル基の炭素数は、3～10であることがより好ましく、3～5であることがさらに好ましい。9-カルバゾリル基が置換基を有するとき、その置換位置は特に限定されない。好ましい例として、例えば3位および6位の少なくとも一方が置換されているもの、より好ましくは3位と6位の両方が置換されているものを挙げることができる。
10

【0016】

R¹、R²、R⁴およびR⁵における9-カルバゾリル基、10-フェノキサジル基および10-フェノチアジル基は、その各環骨格を構成する1以上の炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい。窒素原子で置換される炭素原子の数は、特に制限されないが、1～4であることが好ましく、1または2であることがより好ましい。
20

【0017】

R³は水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキニル基ではない。R³は水素原子であることが好ましい。

【0018】

R¹、R²、R⁴、R⁵がそれぞれ置換基で置換された10-フェノキサジル基または10-フェノチアジル基であるとき、その10-フェノキサジル基または10-フェノチアジル基の置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のアルキルスルホニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～40の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数2～20のジアルキル置換アミノ基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。
40

【0019】

R¹、R²、R⁴およびR⁵のうちの3つが置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノ
50

チアジル基であるときの残りの R^1 、 R^2 、 R^4 または R^5 がとりうる置換基として、上記の 10 - フェノキサジル基または 10 - フェノチアジル基の置換基として例示したもののうち、シアノ基以外のものを挙げることができるが、ヘテロアリール基は、置換もしくは無置換の 9 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の 10 - フェノチアジル基を含まない。より好ましい置換基は、炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換のアリール基である。

【 0 0 2 0 】

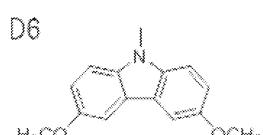
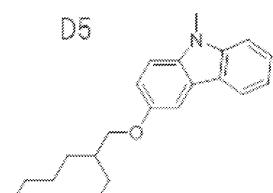
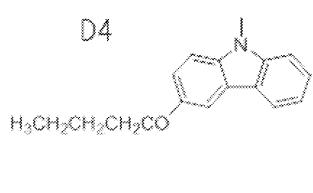
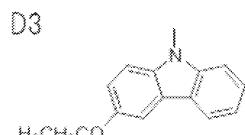
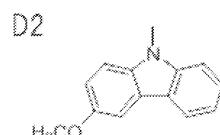
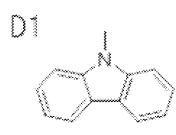
また、 R^3 がとりうる置換基として、上記の 10 - フェノキサジル基、置換 10 - フェノチアジル基の置換基として例示したもののうち、炭素数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ~ 40 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数 5 ~ 20 のトリアルキルシリルアルキニル基およびシアノ基以外のものを挙げができる。より好ましい置換基は、炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のジアルキル置換アミノ基である。ジアルキルアミノ基は、アルキル基同士が酸素原子等で連結して環構造を形成していくてもよい。

【 0 0 2 1 】

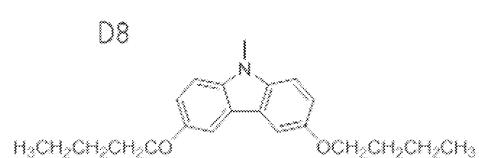
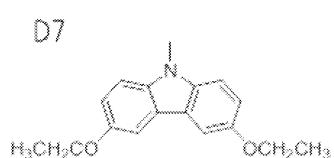
以下において、一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 の具体例 (D 1 ~ D 38) と、一般式 (1) で表される化合物の具体例 (表 1 の化合物 1 ~ 835) を例示する。ただし、本発明において、一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 、一般式 (1) で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。また、表 1 において、「t - Bu」は tert - プチル基を表し、「Ph」はフェニル基を表す。

【 0 0 2 2 】

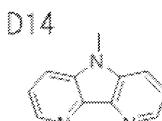
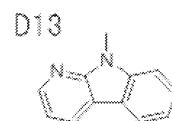
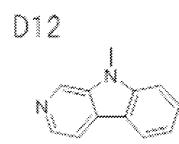
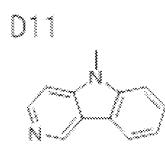
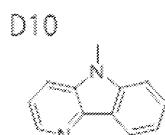
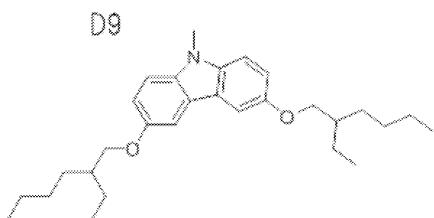
【化 4】



10



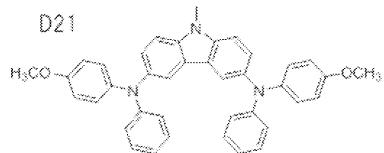
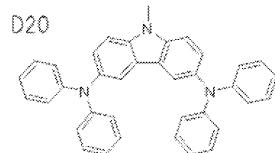
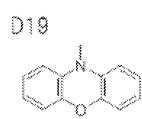
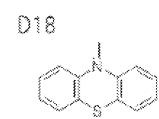
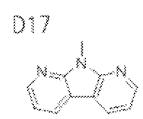
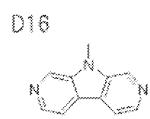
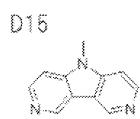
20



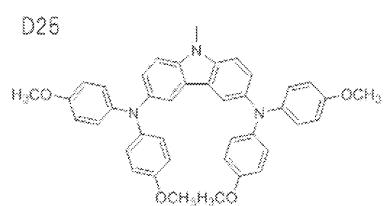
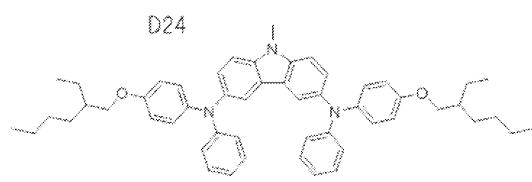
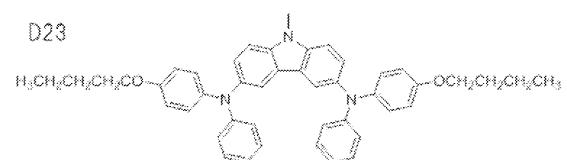
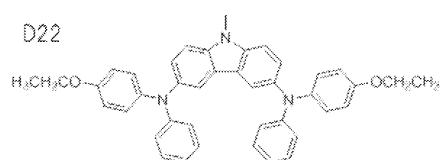
30

【 0 0 2 3 】

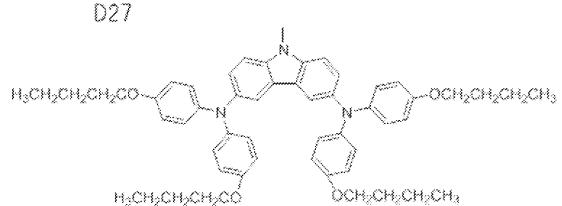
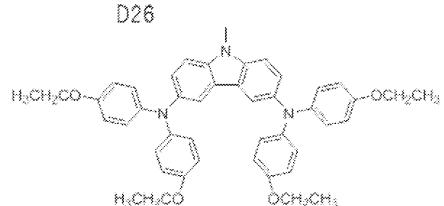
【化5】



10



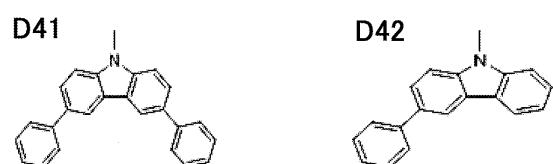
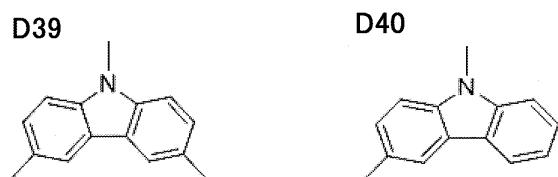
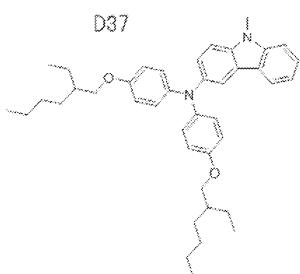
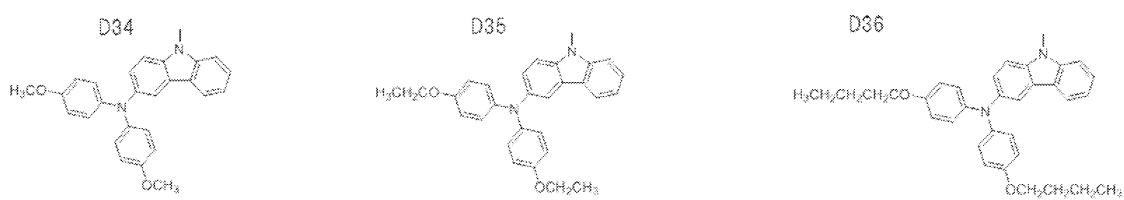
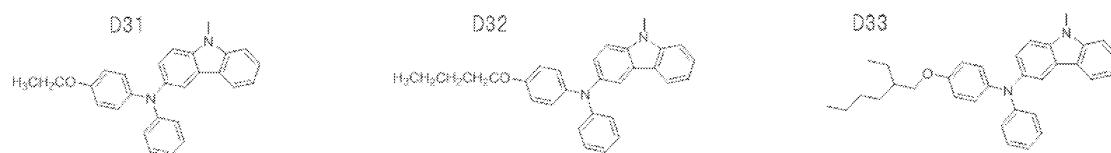
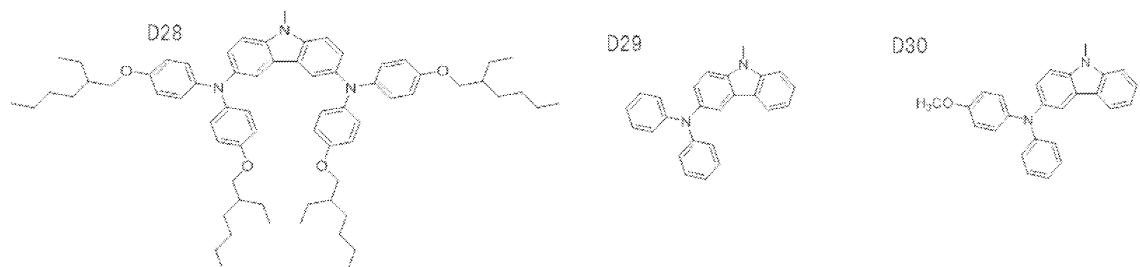
20



30

【0024】

【化6】



【0025】

【表 1】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	D1	D1	H	D1	D1
2	D1	D1	H	H	D1
3	D1	D1	H	D1	H
4	D2	D2	H	D2	H
5	D2	D2	H	H	D2
6	D2	D2	H	D2	D2
7	D3	D3	H	D3	H
8	D3	D3	H	H	D3
9	D3	D3	H	D3	D3
10	D4	D4	H	D4	H
11	D4	D4	H	H	D4
12	D4	D4	H	D4	D4
13	D5	D5	H	D5	H
14	D5	D5	H	H	D5
15	D5	D5	H	D5	D5
16	D6	D6	H	D6	H
17	D6	D6	H	H	D6
18	D6	D6	H	D6	D6
19	D7	D7	H	D7	H
20	D7	D7	H	H	D7
21	D7	D7	H	D7	D7
22	D8	D8	H	D8	H
23	D8	D8	H	H	D8
24	D8	D8	H	D8	D8
25	D9	D9	H	D9	H
26	D9	D9	H	H	D9
27	D9	D9	H	D9	D9
28	D10	D10	H	D10	H
29	D10	D10	H	H	D10
30	D10	D10	H	D10	D10
31	D11	D11	H	D11	H
32	D11	D11	H	H	D11
33	D11	D11	H	D11	D11
34	D12	D12	H	D12	H
35	D12	D12	H	H	D12
36	D12	D12	H	D12	D12
37	D13	D13	H	D13	H
38	D13	D13	H	H	D13
39	D13	D13	H	D13	D13
40	D14	D14	H	D14	H
41	D14	D14	H	H	D14
42	D14	D14	H	D14	D14
43	D15	D15	H	D15	H
44	D15	D15	H	H	D15
45	D15	D15	H	D15	D15
46	D16	D16	H	D16	H
47	D16	D16	H	H	D16
48	D16	D16	H	D16	D16
49	D17	D17	H	D17	H
50	D17	D17	H	H	D17

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
51	D17	D17	H	D17	D17
52	D18	D18	H	D18	H
53	D18	D18	H	H	D18
54	D18	D18	H	D18	D18
55	D19	D19	H	D19	H
56	D19	D19	H	H	D19
57	D19	D19	H	D19	D19
58	D20	D20	H	D20	H
59	D20	D20	H	H	D20
60	D20	D20	H	D20	D20
61	D21	D21	H	D21	H
62	D21	D21	H	H	D21
63	D21	D21	H	D21	D21
64	D22	D22	H	D22	H
65	D22	D22	H	H	D22
66	D22	D22	H	D22	D22
67	D23	D23	H	D23	H
68	D23	D23	H	H	D23
69	D23	D23	H	D23	D23
70	D24	D24	H	D24	H
71	D24	D24	H	H	D24
72	D24	D24	H	D24	D24
73	D25	D25	H	D25	H
74	D25	D25	H	H	D25
75	D25	D25	H	D25	D25
76	D26	D26	H	D26	H
77	D26	D26	H	H	D26
78	D26	D26	H	D26	D26
79	D27	D27	H	D27	H
80	D27	D27	H	H	D27
81	D27	D27	H	D27	D27
82	D28	D28	H	D28	H
83	D28	D28	H	H	D28
84	D28	D28	H	D28	D28
85	D29	D29	H	D29	H
86	D29	D29	H	H	D29
87	D29	D29	H	D29	D29
88	D30	D30	H	D30	H
89	D30	D30	H	H	D30
90	D30	D30	H	D30	D30
91	D31	D31	H	D31	H
92	D31	D31	H	H	D31
93	D31	D31	H	D31	D31
94	D32	D32	H	D32	H
95	D32	D32	H	H	D32
96	D32	D32	H	D32	D32
97	D33	D33	H	D33	H
98	D33	D33	H	H	D33
99	D33	D33	H	D33	D33
100	D34	D34	H	D34	H

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
101	D34	D34	H	H	D34
102	D34	D34	H	D34	D34
103	D35	D35	H	D35	H
104	D35	D35	H	H	D35
105	D35	D35	H	D35	D35
106	D36	D36	H	D36	H
107	D36	D36	H	H	D36
108	D36	D36	H	D36	D36
109	D37	D37	H	D37	H
110	D37	D37	H	H	D37
111	D1	D1	methyl	D1	methyl
112	D1	D1	methyl	methyl	D1
113	D1	D1	methyl	D1	D1
114	D2	D2	methyl	D2	methyl
115	D2	D2	methyl	methyl	D2
116	D2	D2	methyl	D2	D2
117	D3	D3	methyl	D3	methyl
118	D3	D3	methyl	methyl	D3
119	D3	D3	methyl	D3	D3
120	D4	D4	methyl	D4	methyl
121	D4	D4	methyl	methyl	D4
122	D4	D4	methyl	D4	D4
123	D5	D5	methyl	D5	methyl
124	D5	D5	methyl	methyl	D5
125	D5	D5	methyl	D5	D5
126	D6	D6	methyl	D6	methyl
127	D6	D6	methyl	methyl	D6
128	D6	D6	methyl	D6	D6
129	D7	D7	methyl	D7	methyl
130	D7	D7	methyl	methyl	D7
131	D7	D7	methyl	D7	D7
132	D8	D8	methyl	D8	methyl
133	D8	D8	methyl	methyl	D8
134	D8	D8	methyl	D8	D8
135	D9	D9	methyl	D9	methyl
136	D9	D9	methyl	methyl	D9
137	D9	D9	methyl	D9	D9
138	D10	D10	methyl	D10	methyl
139	D10	D10	methyl	methyl	D10
140	D10	D10	methyl	D10	D10
141	D11	D11	methyl	D11	methyl
142	D11	D11	methyl	methyl	D11
143	D11	D11	methyl	D11	D11
144	D12	D12	methyl	D12	methyl
145	D12	D12	methyl	methyl	D12
146	D12	D12	methyl	D12	D12
147	D13	D13	methyl	D13	methyl
148	D13	D13	methyl	methyl	D13
149	D13	D13	methyl	D13	D13
150	D14	D14	methyl	D14	methyl

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
151	D14	D14	methyl	methyl	D14
152	D14	D14	methyl	D14	D14
153	D15	D15	methyl	D15	methyl
154	D15	D15	methyl	methyl	D15
155	D15	D15	methyl	D15	D15
156	D16	D16	methyl	D16	methyl
157	D16	D16	methyl	methyl	D16
158	D16	D16	methyl	D16	D16
159	D17	D17	methyl	D17	methyl
160	D17	D17	methyl	methyl	D17
161	D17	D17	methyl	D17	D17
162	D18	D18	methyl	D18	methyl
163	D18	D18	methyl	methyl	D18
164	D18	D18	methyl	D18	D18
165	D19	D19	methyl	D19	methyl
166	D19	D19	methyl	methyl	D19
167	D19	D19	methyl	D19	D19
168	D20	D20	methyl	D20	methyl
169	D20	D20	methyl	methyl	D20
170	D20	D20	methyl	D20	D20
171	D21	D21	methyl	D21	methyl
172	D21	D21	methyl	methyl	D21
173	D21	D21	methyl	D21	D21
174	D22	D22	methyl	D22	methyl
175	D22	D22	methyl	methyl	D22
176	D22	D22	methyl	D22	D22
177	D23	D23	methyl	D23	methyl
178	D23	D23	methyl	methyl	D23
179	D23	D23	methyl	D23	D23
180	D24	D24	methyl	D24	methyl
181	D24	D24	methyl	methyl	D24
182	D24	D24	methyl	D24	D24
183	D25	D25	methyl	D25	methyl
184	D25	D25	methyl	methyl	D25
185	D25	D25	methyl	D25	D25
186	D26	D26	methyl	D26	methyl
187	D26	D26	methyl	methyl	D26
188	D26	D26	methyl	D26	D26
189	D27	D27	methyl	D27	methyl
190	D27	D27	methyl	methyl	D27
191	D27	D27	methyl	D27	D27
192	D28	D28	methyl	D28	methyl
193	D28	D28	methyl	methyl	D28
194	D28	D28	methyl	D28	D28
195	D29	D29	methyl	D29	methyl
196	D29	D29	methyl	methyl	D29
197	D29	D29	methyl	D29	D29
198	D30	D30	methyl	D30	methyl
199	D30	D30	methyl	methyl	D30
200	D30	D30	methyl	D30	D30

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
201	D31	D31	methyl	D31	methyl
202	D31	D31	methyl	methyl	D31
203	D31	D31	methyl	D31	D31
204	D32	D32	methyl	D32	methyl
205	D32	D32	methyl	methyl	D32
206	D32	D32	methyl	D32	D32
207	D33	D33	methyl	D33	methyl
208	D33	D33	methyl	methyl	D33
209	D33	D33	methyl	D33	D33
210	D34	D34	methyl	D34	methyl
211	D34	D34	methyl	methyl	D34
212	D34	D34	methyl	D34	D34
213	D35	D35	methyl	D35	methyl
214	D35	D35	methyl	methyl	D35
215	D35	D35	methyl	D35	D35
216	D36	D36	methyl	D36	methyl
217	D36	D36	methyl	methyl	D36
218	D36	D36	methyl	D36	D36
219	D37	D37	methyl	D37	methyl
220	D37	D37	methyl	methyl	D37
221	D37	D37	methyl	D37	D37
222	D1	D1	isopropyl	D1	isopropyl
223	D1	D1	isopropyl	isopropyl	D1
224	D1	D1	isopropyl	D1	D1
225	D2	D2	isopropyl	D2	isopropyl
226	D2	D2	isopropyl	isopropyl	D2
227	D2	D2	isopropyl	D2	D2
228	D3	D3	isopropyl	D3	isopropyl
229	D3	D3	isopropyl	isopropyl	D3
230	D3	D3	isopropyl	D3	D3
231	D4	D4	isopropyl	D4	isopropyl
232	D4	D4	isopropyl	isopropyl	D4
233	D4	D4	isopropyl	D4	D4
234	D5	D5	isopropyl	D5	isopropyl
235	D5	D5	isopropyl	isopropyl	D5
236	D5	D5	isopropyl	D5	D5
237	D6	D6	isopropyl	D6	isopropyl
238	D6	D6	isopropyl	isopropyl	D6
239	D6	D6	isopropyl	D6	D6
240	D7	D7	isopropyl	D7	isopropyl
241	D7	D7	isopropyl	isopropyl	D7
242	D7	D7	isopropyl	D7	D7
243	D8	D8	isopropyl	D8	isopropyl
244	D8	D8	isopropyl	isopropyl	D8
245	D8	D8	isopropyl	D8	D8
246	D9	D9	isopropyl	D9	isopropyl
247	D9	D9	isopropyl	isopropyl	D9
248	D9	D9	isopropyl	D9	D9
249	D10	D10	isopropyl	D10	isopropyl
250	D10	D10	isopropyl	isopropyl	D10

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
251	D10	D10	isopropyl	D10	D10
252	D11	D11	isopropyl	D11	isopropyl
253	D11	D11	isopropyl	isopropyl	D11
254	D11	D11	isopropyl	D11	D11
255	D12	D12	isopropyl	D12	isopropyl
256	D12	D12	isopropyl	isopropyl	D12
257	D12	D12	isopropyl	D12	D12
258	D13	D13	isopropyl	D13	isopropyl
259	D13	D13	isopropyl	isopropyl	D13
260	D13	D13	isopropyl	D13	D13
261	D14	D14	isopropyl	D14	isopropyl
262	D14	D14	isopropyl	isopropyl	D14
263	D14	D14	isopropyl	D14	D14
264	D15	D15	isopropyl	D15	isopropyl
265	D15	D15	isopropyl	isopropyl	D15
266	D15	D15	isopropyl	D15	D15
267	D16	D16	isopropyl	D16	isopropyl
268	D16	D16	isopropyl	isopropyl	D16
269	D16	D16	isopropyl	D16	D16
270	D17	D17	isopropyl	D17	isopropyl
271	D17	D17	isopropyl	isopropyl	D17
272	D17	D17	isopropyl	D17	D17
273	D18	D18	isopropyl	D18	isopropyl
274	D18	D18	isopropyl	isopropyl	D18
275	D18	D18	isopropyl	D18	D18
276	D19	D19	isopropyl	D19	isopropyl
277	D19	D19	isopropyl	isopropyl	D19
278	D19	D19	isopropyl	D19	D19
279	D20	D20	isopropyl	D20	isopropyl
280	D20	D20	isopropyl	isopropyl	D20
281	D20	D20	isopropyl	D20	D20
282	D21	D21	isopropyl	D21	isopropyl
283	D21	D21	isopropyl	isopropyl	D21
284	D21	D21	isopropyl	D21	D21
285	D22	D22	isopropyl	D22	isopropyl
286	D22	D22	isopropyl	isopropyl	D22
287	D22	D22	isopropyl	D22	D22
288	D23	D23	isopropyl	D23	isopropyl
289	D23	D23	isopropyl	isopropyl	D23
290	D23	D23	isopropyl	D23	D23
291	D24	D24	isopropyl	D24	isopropyl
292	D24	D24	isopropyl	isopropyl	D24
293	D24	D24	isopropyl	D24	D24
294	D25	D25	isopropyl	D25	isopropyl
295	D25	D25	isopropyl	isopropyl	D25
296	D25	D25	isopropyl	D25	D25
297	D26	D26	isopropyl	D26	isopropyl
298	D26	D26	isopropyl	isopropyl	D26
299	D26	D26	isopropyl	D26	D26
300	D27	D27	isopropyl	D27	isopropyl

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
301	D27	D27	isopropyl	isopropyl	D27
302	D27	D27	isopropyl	D27	D27
303	D28	D28	isopropyl	D28	isopropyl
304	D28	D28	isopropyl	isopropyl	D28
305	D28	D28	isopropyl	D28	D28
306	D29	D29	isopropyl	D29	isopropyl
307	D29	D29	isopropyl	isopropyl	D29
308	D29	D29	isopropyl	D29	D29
309	D30	D30	isopropyl	D30	isopropyl
310	D30	D30	isopropyl	isopropyl	D30
311	D30	D30	isopropyl	D30	D30
312	D31	D31	isopropyl	D31	isopropyl
313	D31	D31	isopropyl	isopropyl	D31
314	D31	D31	isopropyl	D31	D31
315	D32	D32	isopropyl	D32	isopropyl
316	D32	D32	isopropyl	isopropyl	D32
317	D32	D32	isopropyl	D32	D32
318	D33	D33	isopropyl	D33	isopropyl
319	D33	D33	isopropyl	isopropyl	D33
320	D33	D33	isopropyl	D33	D33
321	D34	D34	isopropyl	D34	isopropyl
322	D34	D34	isopropyl	isopropyl	D34
323	D34	D34	isopropyl	D34	D34
324	D35	D35	isopropyl	D35	isopropyl
325	D35	D35	isopropyl	isopropyl	D35
326	D35	D35	isopropyl	D35	D35
327	D36	D36	isopropyl	D36	isopropyl
328	D36	D36	isopropyl	isopropyl	D36
329	D36	D36	isopropyl	D36	D36
330	D37	D37	isopropyl	D37	isopropyl
331	D37	D37	isopropyl	isopropyl	D37
332	D37	D37	isopropyl	D37	D37
333	D1	D1	tBu	D1	tBu
334	D1	D1	tBu	tBu	D1
335	D1	D1	tBu	D1	D1
336	D2	D2	tBu	D2	tBu
337	D2	D2	tBu	tBu	D2
338	D2	D2	tBu	D2	D2
339	D3	D3	tBu	D3	tBu
340	D3	D3	tBu	tBu	D3
341	D3	D3	tBu	D3	D3
342	D4	D4	tBu	D4	tBu
343	D4	D4	tBu	tBu	D4
344	D4	D4	tBu	D4	D4
345	D5	D5	tBu	D5	tBu
346	D5	D5	tBu	tBu	D5
347	D5	D5	tBu	D5	D5
348	D6	D6	tBu	D6	tBu
349	D6	D6	tBu	tBu	D6
350	D6	D6	tBu	D6	D6

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
351	D7	D7	tBu	D7	tBu
352	D7	D7	tBu	tBu	D7
353	D7	D7	tBu	D7	D7
354	D8	D8	tBu	D8	tBu
355	D8	D8	tBu	tBu	D8
356	D8	D8	tBu	D8	D8
357	D9	D9	tBu	D9	tBu
358	D9	D9	tBu	tBu	D9
359	D9	D9	tBu	D9	D9
360	D10	D10	tBu	D10	tBu
361	D10	D10	tBu	tBu	D10
362	D10	D10	tBu	D10	D10
363	D11	D11	tBu	D11	tBu
364	D11	D11	tBu	tBu	D11
365	D11	D11	tBu	D11	D11
366	D12	D12	tBu	D12	tBu
367	D12	D12	tBu	tBu	D12
368	D12	D12	tBu	D12	D12
369	D13	D13	tBu	D13	tBu
370	D13	D13	tBu	tBu	D13
371	D13	D13	tBu	D13	D13
372	D14	D14	tBu	D14	tBu
373	D14	D14	tBu	tBu	D14
374	D14	D14	tBu	D14	D14
375	D15	D15	tBu	D15	tBu
376	D15	D15	tBu	tBu	D15
377	D15	D15	tBu	D15	D15
378	D16	D16	tBu	D16	tBu
379	D16	D16	tBu	tBu	D16
380	D16	D16	tBu	D16	D16
381	D17	D17	tBu	D17	tBu
382	D17	D17	tBu	tBu	D17
383	D17	D17	tBu	D17	D17
384	D18	D18	tBu	D18	tBu
385	D18	D18	tBu	tBu	D18
386	D18	D18	tBu	D18	D18
387	D19	D19	tBu	D19	tBu
388	D19	D19	tBu	tBu	D19
389	D19	D19	tBu	D19	D19
390	D20	D20	tBu	D20	tBu
391	D20	D20	tBu	tBu	D20
392	D20	D20	tBu	D20	D20
393	D21	D21	tBu	D21	tBu
394	D21	D21	tBu	tBu	D21
395	D21	D21	tBu	D21	D21
396	D22	D22	tBu	D22	tBu
397	D22	D22	tBu	tBu	D22
398	D22	D22	tBu	D22	D22
399	D23	D23	tBu	D23	tBu
400	D23	D23	tBu	tBu	D23

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
401	D23	D23	tBu	D23	D23
402	D24	D24	tBu	D24	tBu
403	D24	D24	tBu	tBu	D24
404	D24	D24	tBu	D24	D24
405	D25	D25	tBu	D25	tBu
406	D25	D25	tBu	tBu	D25
407	D25	D25	tBu	D25	D25
408	D26	D26	tBu	D26	tBu
409	D26	D26	tBu	tBu	D26
410	D26	D26	tBu	D26	D26
411	D27	D27	tBu	D27	tBu
412	D27	D27	tBu	tBu	D27
413	D27	D27	tBu	D27	D27
414	D28	D28	tBu	D28	tBu
415	D28	D28	tBu	tBu	D28
416	D28	D28	tBu	D28	D28
417	D29	D29	tBu	D29	tBu
418	D29	D29	tBu	tBu	D29
419	D29	D29	tBu	D29	D29
420	D30	D30	tBu	D30	tBu
421	D30	D30	tBu	tBu	D30
422	D30	D30	tBu	D30	D30
423	D31	D31	tBu	D31	tBu
424	D31	D31	tBu	tBu	D31
425	D31	D31	tBu	D31	D31
426	D32	D32	tBu	D32	tBu
427	D32	D32	tBu	tBu	D32
428	D32	D32	tBu	D32	D32
429	D33	D33	tBu	D33	tBu
430	D33	D33	tBu	tBu	D33
431	D33	D33	tBu	D33	D33
432	D34	D34	tBu	D34	tBu
433	D34	D34	tBu	tBu	D34
434	D34	D34	tBu	D34	D34
435	D35	D35	tBu	D35	tBu
436	D35	D35	tBu	tBu	D35
437	D35	D35	tBu	D35	D35
438	D36	D36	tBu	D36	tBu
439	D36	D36	tBu	tBu	D36
440	D36	D36	tBu	D36	D36
441	D37	D37	tBu	D37	tBu
442	D37	D37	tBu	tBu	D37
443	D37	D37	tBu	D37	D37
444	D1	D1	methoxy	D1	methoxy
445	D1	D1	methoxy	methoxy	D1
446	D1	D1	methoxy	D1	D1
447	D2	D2	methoxy	D2	methoxy
448	D2	D2	methoxy	methoxy	D2
449	D2	D2	methoxy	D2	D2
450	D3	D3	methoxy	D3	methoxy

10

20

30

40

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
451	D3	D3	methoxy	methoxy	D3
452	D3	D3	methoxy	D3	D3
453	D4	D4	methoxy	D4	methoxy
454	D4	D4	methoxy	methoxy	D4
455	D4	D4	methoxy	D4	D4
456	D5	D5	methoxy	D5	methoxy
457	D5	D5	methoxy	methoxy	D5
458	D5	D5	methoxy	D5	D5
459	D6	D6	methoxy	D6	methoxy
460	D6	D6	methoxy	methoxy	D6
461	D6	D6	methoxy	D6	D6
462	D7	D7	methoxy	D7	methoxy
463	D7	D7	methoxy	methoxy	D7
464	D7	D7	methoxy	D7	D7
465	D8	D8	methoxy	D8	methoxy
466	D8	D8	methoxy	methoxy	D8
467	D8	D8	methoxy	D8	D8
468	D9	D9	methoxy	D9	methoxy
469	D9	D9	methoxy	methoxy	D9
470	D9	D9	methoxy	D9	D9
471	D10	D10	methoxy	D10	methoxy
472	D10	D10	methoxy	methoxy	D10
473	D10	D10	methoxy	D10	D10
474	D11	D11	methoxy	D11	methoxy
475	D11	D11	methoxy	methoxy	D11
476	D11	D11	methoxy	D11	D11
477	D12	D12	methoxy	D12	methoxy
478	D12	D12	methoxy	methoxy	D12
479	D12	D12	methoxy	D12	D12
480	D13	D13	methoxy	D13	methoxy
481	D13	D13	methoxy	methoxy	D13
482	D13	D13	methoxy	D13	D13
483	D14	D14	methoxy	D14	methoxy
484	D14	D14	methoxy	methoxy	D14
485	D14	D14	methoxy	D14	D14
486	D15	D15	methoxy	D15	methoxy
487	D15	D15	methoxy	methoxy	D15
488	D15	D15	methoxy	D15	D15
489	D16	D16	methoxy	D16	methoxy
490	D16	D16	methoxy	methoxy	D16
491	D16	D16	methoxy	D16	D16
492	D17	D17	methoxy	D17	methoxy
493	D17	D17	methoxy	methoxy	D17
494	D17	D17	methoxy	D17	D17
495	D18	D18	methoxy	D18	methoxy
496	D18	D18	methoxy	methoxy	D18
497	D18	D18	methoxy	D18	D18
498	D19	D19	methoxy	D19	methoxy
499	D19	D19	methoxy	methoxy	D19
500	D19	D19	methoxy	D19	D19

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
501	D20	D20	methoxy	D20	methoxy
502	D20	D20	methoxy	methoxy	D20
503	D20	D20	methoxy	D20	D20
504	D21	D21	methoxy	D21	methoxy
505	D21	D21	methoxy	methoxy	D21
506	D21	D21	methoxy	D21	D21
507	D22	D22	methoxy	D22	methoxy
508	D22	D22	methoxy	methoxy	D22
509	D22	D22	methoxy	D22	D22
510	D23	D23	methoxy	D23	methoxy
511	D23	D23	methoxy	methoxy	D23
512	D23	D23	methoxy	D23	D23
513	D24	D24	methoxy	D24	methoxy
514	D24	D24	methoxy	methoxy	D24
515	D24	D24	methoxy	D24	D24
516	D25	D25	methoxy	D25	methoxy
517	D25	D25	methoxy	methoxy	D25
518	D25	D25	methoxy	D25	D25
519	D26	D26	methoxy	D26	methoxy
520	D26	D26	methoxy	methoxy	D26
521	D26	D26	methoxy	D26	D26
522	D27	D27	methoxy	D27	methoxy
523	D27	D27	methoxy	methoxy	D27
524	D27	D27	methoxy	D27	D27
525	D28	D28	methoxy	D28	methoxy
526	D28	D28	methoxy	methoxy	D28
527	D28	D28	methoxy	D28	D28
528	D29	D29	methoxy	D29	methoxy
529	D29	D29	methoxy	methoxy	D29
530	D29	D29	methoxy	D29	D29
531	D30	D30	methoxy	D30	methoxy
532	D30	D30	methoxy	methoxy	D30
533	D30	D30	methoxy	D30	D30
534	D31	D31	methoxy	D31	methoxy
535	D31	D31	methoxy	methoxy	D31
536	D31	D31	methoxy	D31	D31
537	D32	D32	methoxy	D32	methoxy
538	D32	D32	methoxy	methoxy	D32
539	D32	D32	methoxy	D32	D32
540	D33	D33	methoxy	D33	methoxy
541	D33	D33	methoxy	methoxy	D33
542	D33	D33	methoxy	D33	D33
543	D34	D34	methoxy	D34	methoxy
544	D34	D34	methoxy	methoxy	D34
545	D34	D34	methoxy	D34	D34
546	D35	D35	methoxy	D35	methoxy
547	D35	D35	methoxy	methoxy	D35
548	D35	D35	methoxy	D35	D35
549	D36	D36	methoxy	D36	methoxy
550	D36	D36	methoxy	methoxy	D36

10

20

30

40

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
551	D36	D36	methoxy	D36	D36
552	D37	D37	methoxy	D37	methoxy
553	D37	D37	methoxy	methoxy	D37
554	D37	D37	methoxy	D37	D37
555	D1	D1	methyl	H	D1
556	D2	D2	methyl	H	D2
557	D3	D3	methyl	H	D3
558	D4	D4	methyl	H	D4
559	D5	D5	methyl	H	D5
560	D6	D6	methyl	H	D6
561	D7	D7	methyl	H	D7
562	D8	D8	methyl	H	D8
563	D9	D9	methyl	H	D9
564	D10	D10	methyl	H	D10
565	D11	D11	methyl	H	D11
566	D12	D12	methyl	H	D12
567	D13	D13	methyl	H	D13
568	D14	D14	methyl	H	D14
569	D15	D15	methyl	H	D15
570	D16	D16	methyl	H	D16
571	D17	D17	methyl	H	D17
572	D18	D18	methyl	H	D18
573	D19	D19	methyl	H	D19
574	D20	D20	methyl	H	D20
575	D21	D21	methyl	H	D21
576	D22	D22	methyl	H	D22
577	D23	D23	methyl	H	D23
578	D24	D24	methyl	H	D24
579	D25	D25	methyl	H	D25
580	D26	D26	methyl	H	D26
581	D27	D27	methyl	H	D27
582	D28	D28	methyl	H	D28
583	D29	D29	methyl	H	D29
584	D30	D30	methyl	H	D30
585	D31	D31	methyl	H	D31
586	D32	D32	methyl	H	D32
587	D33	D33	methyl	H	D33
588	D34	D34	methyl	H	D34
589	D35	D35	methyl	H	D35
590	D36	D36	methyl	H	D36
591	D37	D37	methyl	H	D37
592	D1	D1	H	methyl	D1
593	D2	D2	H	methyl	D2
594	D3	D3	H	methyl	D3
595	D4	D4	H	methyl	D4
596	D5	D5	H	methyl	D5
597	D6	D6	H	methyl	D6
598	D7	D7	H	methyl	D7
599	D8	D8	H	methyl	D8
600	D9	D9	H	methyl	D9

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
601	D10	D10	H	methyl	D10
602	D11	D11	H	methyl	D11
603	D12	D12	H	methyl	D12
604	D13	D13	H	methyl	D13
605	D14	D14	H	methyl	D14
606	D15	D15	H	methyl	D15
607	D16	D16	H	methyl	D16
608	D17	D17	H	methyl	D17
609	D18	D18	H	methyl	D18
610	D19	D19	H	methyl	D19
611	D20	D20	H	methyl	D20
612	D21	D21	H	methyl	D21
613	D22	D22	H	methyl	D22
614	D23	D23	H	methyl	D23
615	D24	D24	H	methyl	D24
616	D25	D25	H	methyl	D25
617	D26	D26	H	methyl	D26
618	D27	D27	H	methyl	D27
619	D28	D28	H	methyl	D28
620	D29	D29	H	methyl	D29
621	D30	D30	H	methyl	D30
622	D31	D31	H	methyl	D31
623	D32	D32	H	methyl	D32
624	D33	D33	H	methyl	D33
625	D34	D34	H	methyl	D34
626	D35	D35	H	methyl	D35
627	D36	D36	H	methyl	D36
628	D37	D37	H	methyl	D37
629	D1	D1	H	D1	methyl
630	D2	D2	H	D2	methyl
631	D3	D3	H	D3	methyl
632	D4	D4	H	D4	methyl
633	D5	D5	H	D5	methyl
634	D6	D6	H	D6	methyl
635	D7	D7	H	D7	methyl
636	D8	D8	H	D8	methyl
637	D9	D9	H	D9	methyl
638	D10	D10	H	D10	methyl
639	D11	D11	H	D11	methyl
640	D12	D12	H	D12	methyl
641	D13	D13	H	D13	methyl
642	D14	D14	H	D14	methyl
643	D15	D15	H	D15	methyl
644	D16	D16	H	D16	methyl
645	D17	D17	H	D17	methyl
646	D18	D18	H	D18	methyl
647	D19	D19	H	D19	methyl
648	D20	D20	H	D20	methyl
649	D21	D21	H	D21	methyl
650	D22	D22	H	D22	methyl

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
651	D23	D23	H	D23	methyl
652	D24	D24	H	D24	methyl
653	D25	D25	H	D25	methyl
654	D26	D26	H	D26	methyl
655	D27	D27	H	D27	methyl
656	D28	D28	H	D28	methyl
657	D29	D29	H	D29	methyl
658	D30	D30	H	D30	methyl
659	D31	D31	H	D31	methyl
660	D32	D32	H	D32	methyl
661	D33	D33	H	D33	methyl
662	D34	D34	H	D34	methyl
663	D35	D35	H	D35	methyl
664	D36	D36	H	D36	methyl
665	D37	D37	H	D37	methyl
666	D1	D1	methoxy	H	D1
667	D2	D2	methoxy	H	D2
668	D3	D3	methoxy	H	D3
669	D4	D4	methoxy	H	D4
670	D5	D5	methoxy	H	D5
671	D6	D6	methoxy	H	D6
672	D7	D7	methoxy	H	D7
673	D8	D8	methoxy	H	D8
674	D9	D9	methoxy	H	D9
675	D10	D10	methoxy	H	D10
676	D11	D11	methoxy	H	D11
677	D12	D12	methoxy	H	D12
678	D13	D13	methoxy	H	D13
679	D14	D14	methoxy	H	D14
680	D15	D15	methoxy	H	D15
681	D16	D16	methoxy	H	D16
682	D17	D17	methoxy	H	D17
683	D18	D18	methoxy	H	D18
684	D19	D19	methoxy	H	D19
685	D20	D20	methoxy	H	D20
686	D21	D21	methoxy	H	D21
687	D22	D22	methoxy	H	D22
688	D23	D23	methoxy	H	D23
689	D24	D24	methoxy	H	D24
690	D25	D25	methoxy	H	D25
691	D26	D26	methoxy	H	D26
692	D27	D27	methoxy	H	D27
693	D28	D28	methoxy	H	D28
694	D29	D29	methoxy	H	D29
695	D30	D30	methoxy	H	D30
696	D31	D31	methoxy	H	D31
697	D32	D32	methoxy	H	D32
698	D33	D33	methoxy	H	D33
699	D34	D34	methoxy	H	D34
700	D35	D35	methoxy	H	D35

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
701	D36	D36	methoxy	H	D36
702	D37	D37	methoxy	H	D37
703	D1	D1	H	methoxy	D1
704	D2	D2	H	methoxy	D2
705	D3	D3	H	methoxy	D3
706	D4	D4	H	methoxy	D4
707	D5	D5	H	methoxy	D5
708	D6	D6	H	methoxy	D6
709	D7	D7	H	methoxy	D7
710	D8	D8	H	methoxy	D8
711	D9	D9	H	methoxy	D9
712	D10	D10	H	methoxy	D10
713	D11	D11	H	methoxy	D11
714	D12	D12	H	methoxy	D12
715	D13	D13	H	methoxy	D13
716	D14	D14	H	methoxy	D14
717	D15	D15	H	methoxy	D15
718	D16	D16	H	methoxy	D16
719	D17	D17	H	methoxy	D17
720	D18	D18	H	methoxy	D18
721	D19	D19	H	methoxy	D19
722	D20	D20	H	methoxy	D20
723	D21	D21	H	methoxy	D21
724	D22	D22	H	methoxy	D22
725	D23	D23	H	methoxy	D23
726	D24	D24	H	methoxy	D24
727	D25	D25	H	methoxy	D25
728	D26	D26	H	methoxy	D26
729	D27	D27	H	methoxy	D27
730	D28	D28	H	methoxy	D28
731	D29	D29	H	methoxy	D29
732	D30	D30	H	methoxy	D30
733	D31	D31	H	methoxy	D31
734	D32	D32	H	methoxy	D32
735	D33	D33	H	methoxy	D33
736	D34	D34	H	methoxy	D34
737	D35	D35	H	methoxy	D35
738	D36	D36	H	methoxy	D36
739	D37	D37	H	methoxy	D37
740	D1	D1	H	D1	methoxy
741	D2	D2	H	D2	methoxy
742	D3	D3	H	D3	methoxy
743	D4	D4	H	D4	methoxy
744	D5	D5	H	D5	methoxy
745	D6	D6	H	D6	methoxy
746	D7	D7	H	D7	methoxy
747	D8	D8	H	D8	methoxy
748	D9	D9	H	D9	methoxy
749	D10	D10	H	D10	methoxy
750	D11	D11	H	D11	methoxy

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
751	D12	D12	H	D12	methoxy
752	D13	D13	H	D13	methoxy
753	D14	D14	H	D14	methoxy
754	D15	D15	H	D15	methoxy
755	D16	D16	H	D16	methoxy
756	D17	D17	H	D17	methoxy
757	D18	D18	H	D18	methoxy
758	D19	D19	H	D19	methoxy
759	D20	D20	H	D20	methoxy
760	D21	D21	H	D21	methoxy
761	D22	D22	H	D22	methoxy
762	D23	D23	H	D23	methoxy
763	D24	D24	H	D24	methoxy
764	D25	D25	H	D25	methoxy
765	D26	D26	H	D26	methoxy
766	D27	D27	H	D27	methoxy
767	D28	D28	H	D28	methoxy
768	D29	D29	H	D29	methoxy
769	D30	D30	H	D30	methoxy
770	D31	D31	H	D31	methoxy
771	D32	D32	H	D32	methoxy
772	D33	D33	H	D33	methoxy
773	D34	D34	H	D34	methoxy
774	D35	D35	H	D35	methoxy
775	D36	D36	H	D36	methoxy
776	D37	D37	H	D37	methoxy
777	D1	D1	morpholine	D1	D1
778	D2	D2	morpholine	D2	D2
779	D3	D3	morpholine	D3	D3
780	D4	D4	morpholine	D4	D4
781	D5	D5	morpholine	D5	D5
782	D6	D6	morpholine	D6	D6
783	D7	D7	morpholine	D7	D7
784	D8	D8	morpholine	D8	D8
785	D9	D9	morpholine	D9	D9
786	D10	D10	morpholine	D10	D10
787	D11	D11	morpholine	D11	D11
788	D12	D12	morpholine	D12	D12
789	D13	D13	morpholine	D13	D13
790	D14	D14	morpholine	D14	D14
791	D15	D15	morpholine	D15	D15
792	D16	D16	morpholine	D16	D16
793	D17	D17	morpholine	D17	D17
794	D18	D18	morpholine	D18	D18
795	D19	D19	morpholine	D19	D19
796	D20	D20	morpholine	D20	D20
797	D21	D21	morpholine	D21	D21
798	D22	D22	morpholine	D22	D22
799	D23	D23	morpholine	D23	D23
800	D24	D24	morpholine	D24	D24

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
801	D25	D25	morpholine	D25	D25
802	D26	D26	morpholine	D26	D26
803	D27	D27	morpholine	D27	D27
804	D28	D28	morpholine	D28	D28
805	D29	D29	morpholine	D29	D29
806	D30	D30	morpholine	D30	D30
807	D31	D31	morpholine	D31	D31
808	D32	D32	morpholine	D32	D32
809	D33	D33	morpholine	D33	D33
810	D34	D34	morpholine	D34	D34
811	D35	D35	morpholine	D35	D35
812	D36	D36	morpholine	D36	D36
813	D37	D37	morpholine	D37	D37
814	D38	D38	H	D38	H
815	D38	D38	H	H	D38
816	D38	D38	H	D38	D38
817	D38	D38	methyl	D38	methyl
818	D38	D38	methyl	methyl	D38
819	D38	D38	methyl	D38	D38
820	D38	D38	isopropyl	D38	isopropyl
821	D38	D38	isopropyl	isopropyl	D38
822	D38	D38	isopropyl	D38	D38
823	D38	D38	tBu	D38	tBu
824	D38	D38	tBu	tBu	D38
825	D38	D38	tBu	D38	D38
826	D38	D38	methoxy	D38	methoxy
827	D38	D38	methoxy	methoxy	D38
828	D38	D38	methoxy	D38	D38
829	D38	D38	methyl	H	D38
830	D38	D38	H	methyl	D38
831	D38	D38	H	D38	methyl
832	D38	D38	methoxy	H	D38
833	D38	D38	H	methoxy	D38
834	D38	D38	H	D38	methoxy
835	D38	D38	morpholine	D38	D38
836	D39	D39	H	D39	H
837	D39	D39	H	H	D39
838	D39	D39	H	D39	D39
839	D39	D39	methyl	D39	methyl
840	D39	D39	methyl	methyl	D39
841	D39	D39	methyl	D39	D39
842	D39	D39	isopropyl	D39	isopropyl
843	D39	D39	isopropyl	isopropyl	D39
844	D39	D39	isopropyl	D39	D39
845	D39	D39	tBu	D39	tBu
846	D39	D39	tBu	tBu	D39
847	D39	D39	tBu	D39	D39
848	D39	D39	methoxy	D39	methoxy
849	D39	D39	methoxy	methoxy	D39
850	D39	D39	methoxy	D39	D39

10

20

30

40

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
851	D39	D39	methyl	H	D39
852	D39	D39	H	methyl	D39
853	D39	D39	H	D39	methyl
854	D39	D39	methoxy	H	D39
855	D39	D39	H	methoxy	D39
856	D39	D39	H	D39	methoxy
857	D39	D39	morpholine	D39	D39
858	D40	D40	H	D40	H
859	D40	D40	H	H	D40
860	D40	D40	H	D40	D40
861	D40	D40	methyl	D40	methyl
862	D40	D40	methyl	methyl	D40
863	D40	D40	methyl	D40	D40
864	D40	D40	isopropyl	D40	isopropyl
865	D40	D40	isopropyl	isopropyl	D40
866	D40	D40	isopropyl	D40	D40
867	D40	D40	tBu	D40	tBu
868	D40	D40	tBu	tBu	D40
869	D40	D40	tBu	D40	D40
870	D40	D40	methoxy	D40	methoxy
871	D40	D40	methoxy	methoxy	D40
872	D40	D40	methoxy	D40	D40
873	D40	D40	methyl	H	D40
874	D40	D40	H	methyl	D40
875	D40	D40	H	D40	methyl
876	D40	D40	methoxy	H	D40
877	D40	D40	H	methoxy	D40
878	D40	D40	H	D40	methoxy
879	D40	D40	morpholine	D40	D40
880	D41	D41	H	D41	H
881	D41	D41	H	H	D41
882	D41	D41	H	D41	D41
883	D41	D41	methyl	D41	methyl
884	D41	D41	methyl	methyl	D41
885	D41	D41	methyl	D41	D41
886	D41	D41	isopropyl	D41	isopropyl
887	D41	D41	isopropyl	isopropyl	D41
888	D41	D41	isopropyl	D41	D41
889	D41	D41	tBu	D41	tBu
890	D41	D41	tBu	tBu	D41
891	D41	D41	tBu	D41	D41
892	D41	D41	methoxy	D41	methoxy
893	D41	D41	methoxy	methoxy	D41
894	D41	D41	methoxy	D41	D41
895	D41	D41	methyl	H	D41
896	D41	D41	H	methyl	D41
897	D41	D41	H	D41	methyl
898	D41	D41	methoxy	H	D41
899	D41	D41	H	methoxy	D41
900	D41	D41	H	D41	methoxy
901	D41	D41	morpholine	D41	D41

【0026】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらにより好ましい。分子量の下限値は、一般式(1)で表される最小化合物の分子量である。

一般式(1)で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。塗布

10

20

30

40

50

法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

〔 0 0 2 7 〕

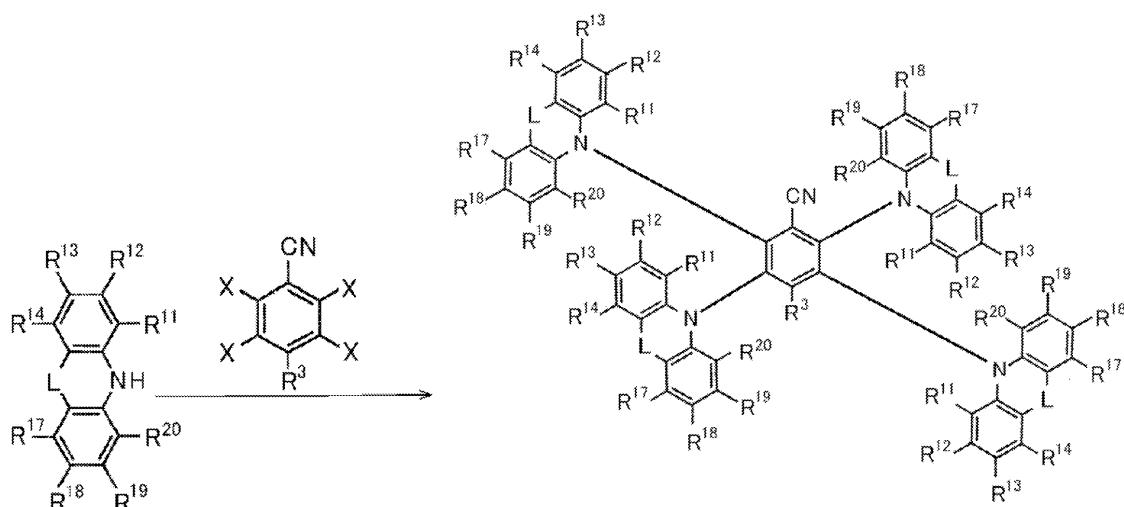
[一般式 (1) で表される化合物の合成方法]

一般式(1)で表される化合物は、新規化合物である。

一般式(1)で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、一般式(1)のR¹、R²、R⁴、R⁵が置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキサジル基、または置換もしくは無置換の10-フェノチアジル基である化合物は、以下のヘテロ芳香族化合物にシアノベンゼン誘導体を反応させることにより合成することが可能である。

【化7】

10



20

【 0 0 2 8 】

上記の反応式における R^3 の説明については、一般式(1)における対応する説明を参照することができる。 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。Lは単結合、酸素原子または硫黄原子を表す。Xはハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

30

上記の反応は、公知のカップリング反応を応用したものであり、公知の反応条件を適宜選択して用いることができる。上記の反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式(1)で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

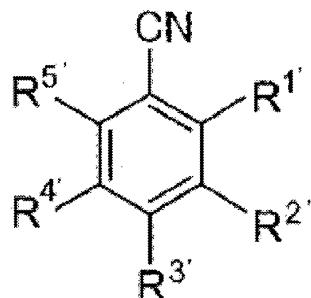
【 0 0 2 9 】

[選延螢光體]

本発明の遅延蛍光体は、下記一般式(1')で表される構造を有する。

【化 8】

一般式 (1')



40

一般式(1')において、 R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 、のうちの3つ以上は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の10-フェノキ

50

サジル基、または置換もしくは無置換の 10 - フェノチアジル基を表す。残りは水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の 9 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノキサジル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノチアジル基、またはシアノ基ではない。前記 9 - カルバゾリル基、前記 10 - フェノキサジル基および前記 10 - フェノチアジル基の各環骨格を構成する 1 以上の炭素原子は窒素原子で置換されていてもよい。R³は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、該置換基は、置換もしくは無置換の 9 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノキサジル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノチアジル基、またはシアノ基であることはない。

R¹ ~ R⁵についての説明と好ましい範囲、具体例については、上記の一般式(1)で表される化合物におけるR¹ ~ R⁵についての説明と好ましい範囲、具体例を参照することができる。ただし、R³がとりうる置換基の例には、R³がとりうる置換基の他に、炭素数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ~ 40 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基(置換もしくは無置換の 9 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノキサジル基、置換もしくは無置換の 10 - フェノチアジル基を除く)、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数 5 ~ 20 のトリアルキルシリルアルキニル基も挙げることができる。

【0030】

本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される構造を複数個含む化合物を、発光材料として用いることも考えられる。また、一般式(1')で表される構造を複数個含む化合物を、遅延蛍光体として用いることも考えられる。

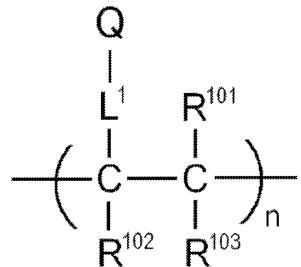
例えは、一般式(1)または一般式(1')で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料や遅延蛍光体として用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)のR¹ ~ R⁵のいずれか、または一般式(1')のR¹ ~ R⁵のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料や遅延蛍光体として用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしをカップリングさせることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料や遅延蛍光体として用いることも考えられる。

【0031】

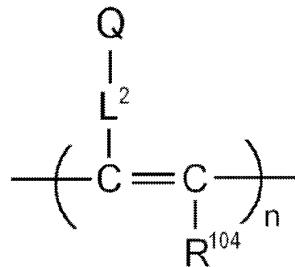
一般式(1)または一般式(1')で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式(11)または(12)で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

【化9】

一般式(11)



一般式(12)



【0032】

一般式(11)または(12)において、Qは一般式(1)または一般式(1')で表される構造を含む基を表し、L¹およびL²は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは 0 ~ 20 であり、より好ましくは 1 ~ 15 であり、さらに好ましくは 2 ~ 10 である。連結基は - X¹¹ - L¹¹ - で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、X¹¹は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。L¹¹は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換も

10

20

30

40

50

しくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

一般式(11)または(12)において、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} および R^{104} は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数1～3の無置換のアルキル基、炭素数1～3の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数1～3の無置換のアルキル基、炭素数1～3の無置換のアルコキシ基である。

L^1 および L^2 で表される連結基は、Qを構成する一般式(1)の構造の R^1 ～ R^5 のいずれか、一般式(1')の $R^{1'}$ ～ $R^{5'}$ のいずれかに結合することができる。1つのQに対して連結基が2つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成してもよい。

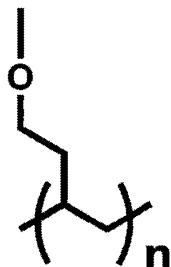
10

【0033】

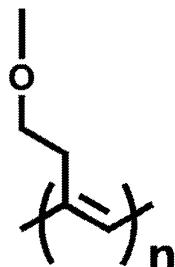
繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式(13)～(16)で表される構造を挙げることができる。

【化10】

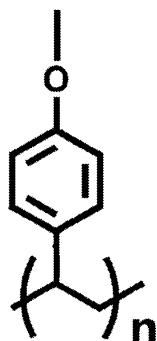
式(13)



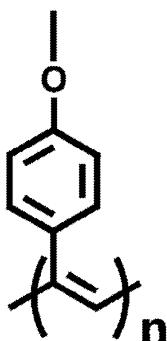
式(14)



式(15)



式(16)



【0034】

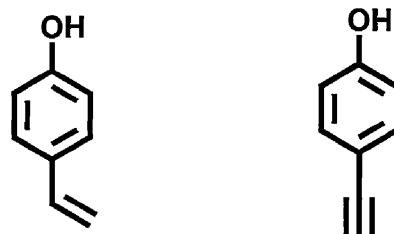
これらの式(13)～(16)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の構造の R^1 ～ R^5 のいずれか、または一般式(1')の構造の $R^{1'}$ ～ $R^{5'}$ にヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

20

30

40

【化11】



10

【0035】

分子内に一般式(1)または一般式(1')で表される構造を含む重合体は、一般式(1)または一般式(1')で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)または一般式(1')で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)または一般式(1')で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げることができる。

20

【0036】

[有機発光素子]

本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。また、本発明の一般式(1)で表される化合物は、ホストまたはアシストドーパントとして用いてもよい。

一般式(1)で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料(遅延蛍光体)が含まれている。すなわち本発明は、一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式(1)で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式(1)で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下のようになる。

30

【0037】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロルミネッセンス素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励

40

50

起一重項へ項間交差され蛍光を放射する。このとき、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差により、生じる光の寿命（発光寿命）は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いれば、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は25%しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。100 未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で充分に励起三重項状態から励起一重項状態への項間交差が生じて遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

【0038】

10

本発明の一般式（1）で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子（有機PL素子）や有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

20

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

【0039】

（基板）

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

30

【0040】

（陽極）

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100μm以上程度）、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

40

【0041】

（陰極）

50

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 5 μm、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0042】

(発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。ただし、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は0.1重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、また、50重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

【0043】

(注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

10

20

30

40

50

【0044】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子もしくは正孔）および／または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されことができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

10

【0045】

(正孔阻止層)

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中の電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0046】

(電子阻止層)

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中の電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

20

【0047】

(励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

30

【0048】

(正孔輸送層)

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

40

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えは、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好

50

ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【0049】

(電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、二トロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【0050】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式(1)で表される化合物を1層の有機層(例えば、電子輸送層)に用いるだけでなく、複数の有機層にも用いてよい。その際、各有機層に用いる一般式(1)で表される化合物は、互いに同一であっても異なっていてもよい。例えば、電子輸送層や発光層の他に、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層などにも一般式(1)で表される化合物を用いてよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

20

【0051】

以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるR、R'、R₁～R₁₀は、各々独立に水素原子または置換基を表す。Xは環骨格を形成する炭素原子または複素原子を表し、nは3～5の整数を表し、Yは置換基を表し、mは0以上の整数を表す。

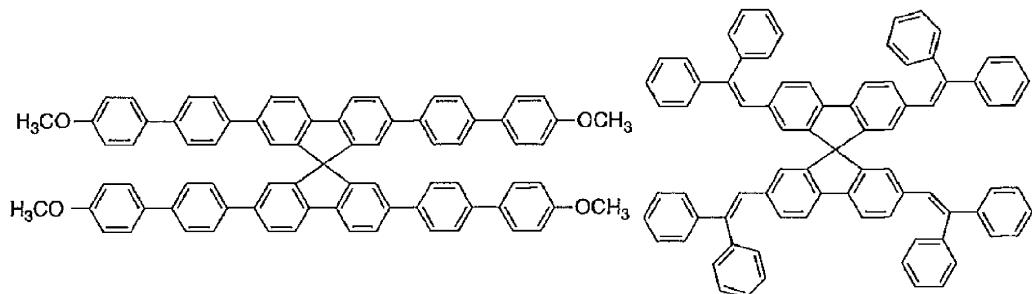
30

【0052】

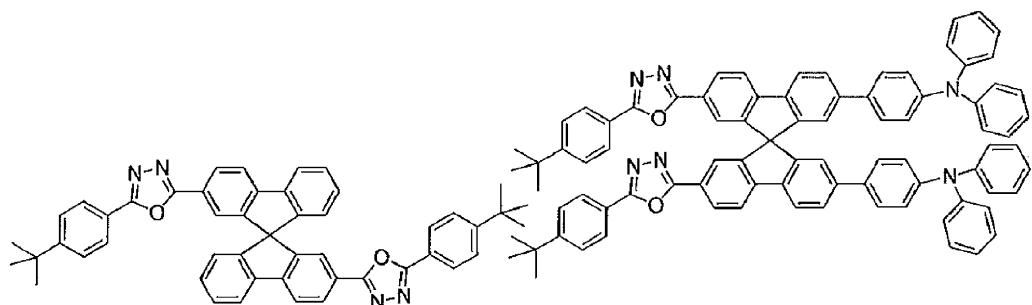
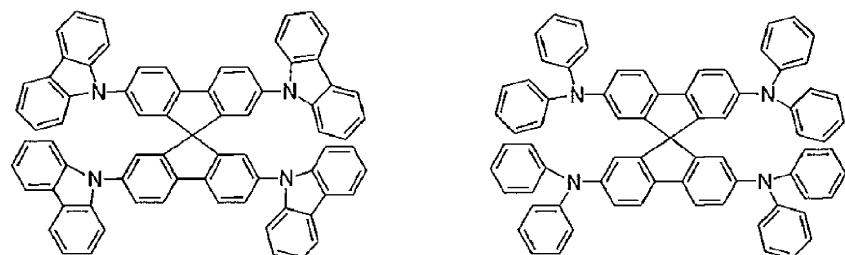
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0053】

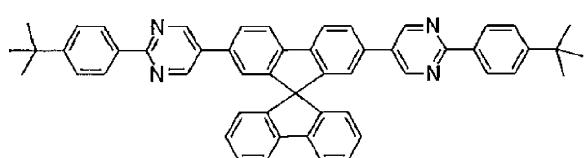
【化 1 2 】



10



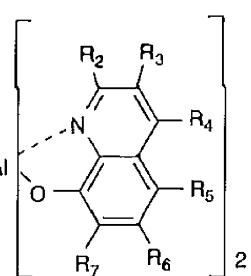
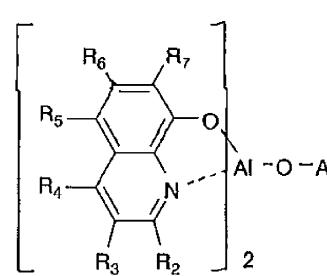
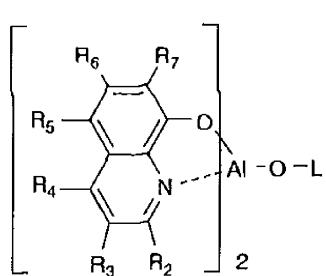
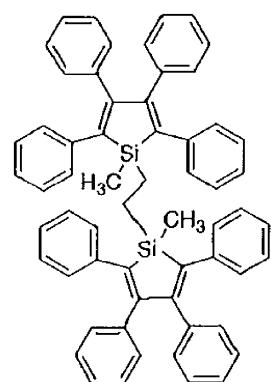
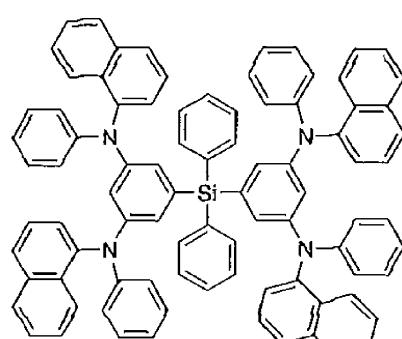
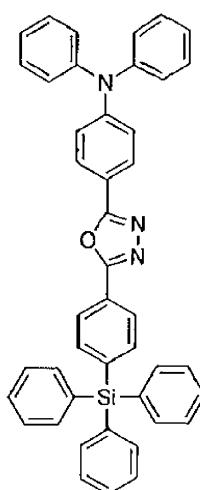
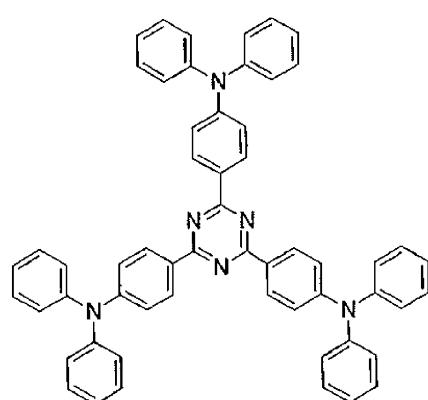
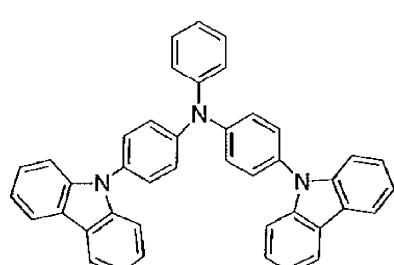
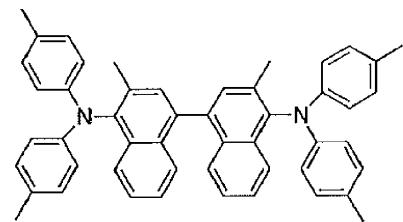
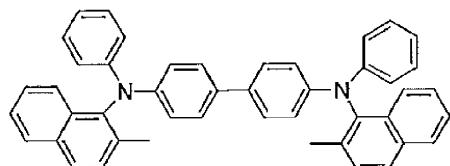
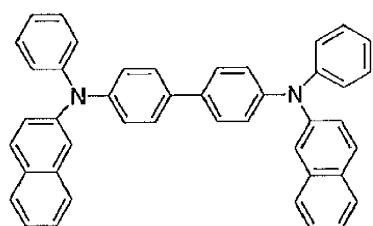
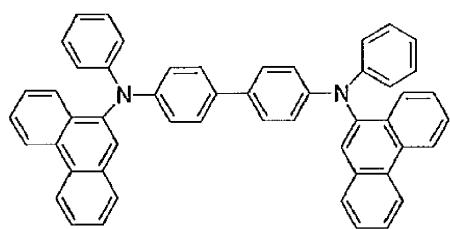
20



30

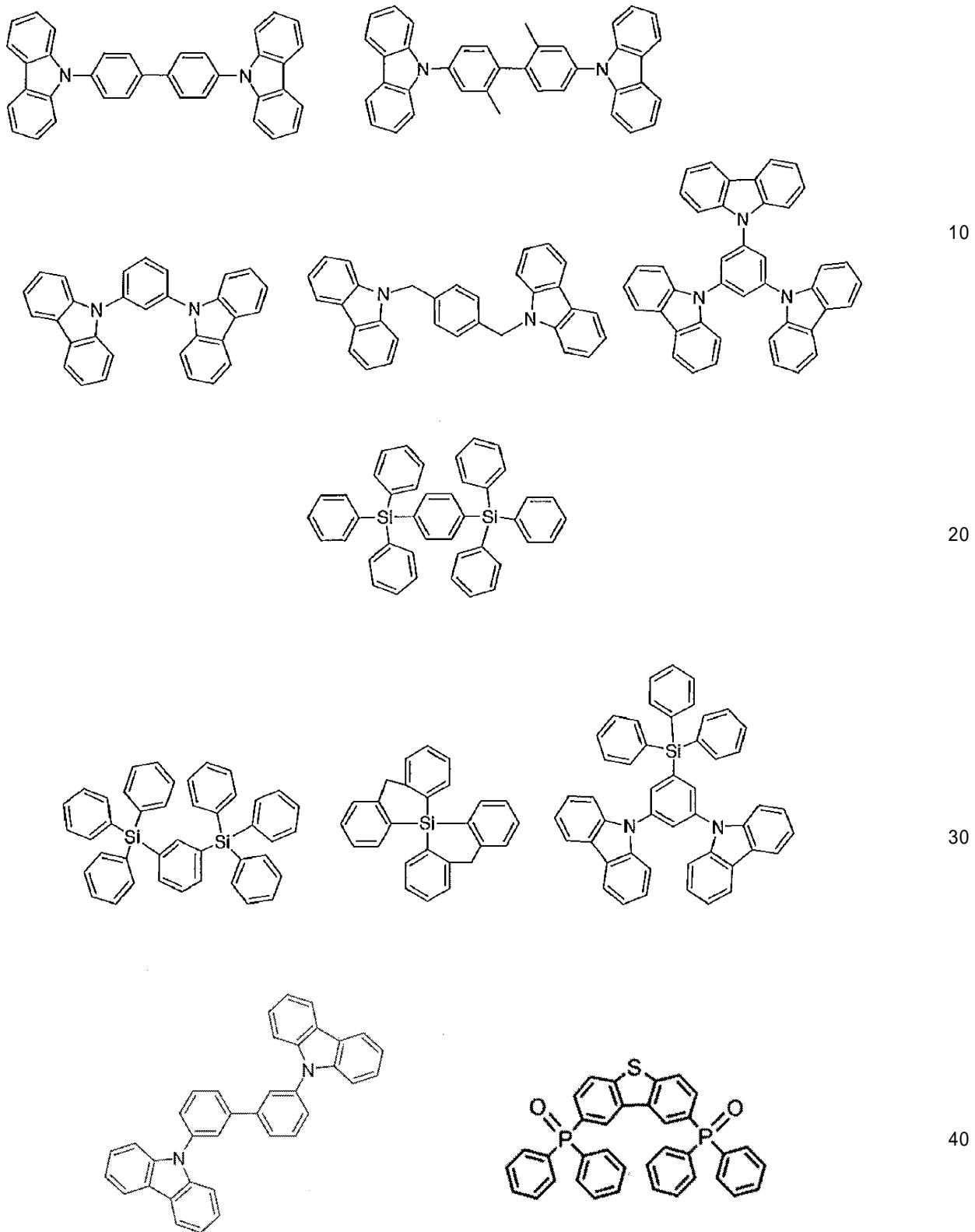
【 0 0 5 4 】

【化 1 3】



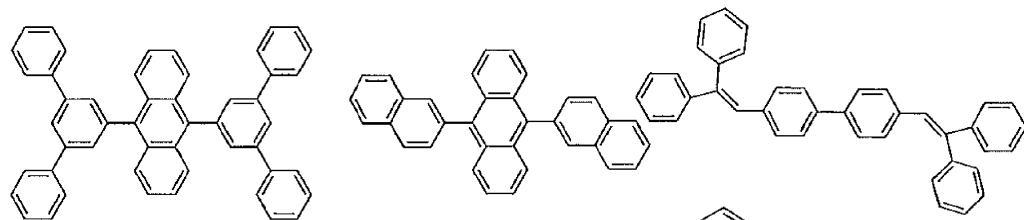
【 0 0 5 5 】

【化 1 4】

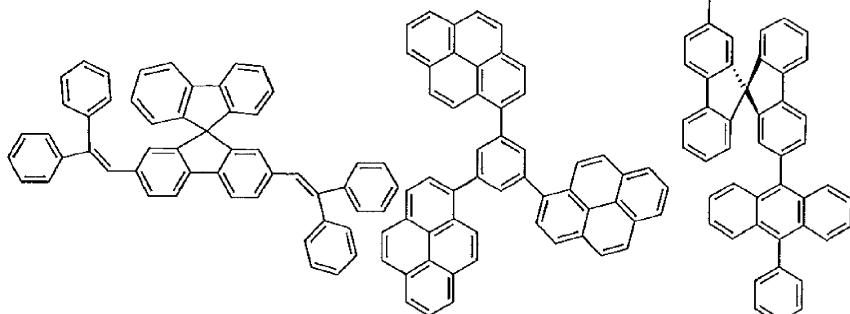


【0056】

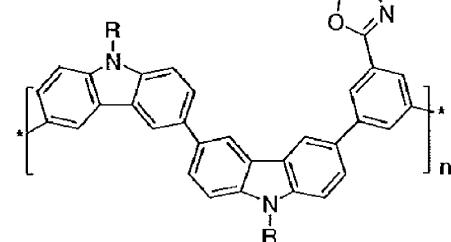
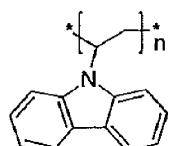
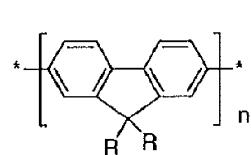
【化 15】



10



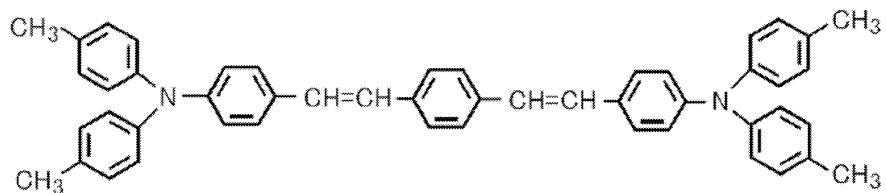
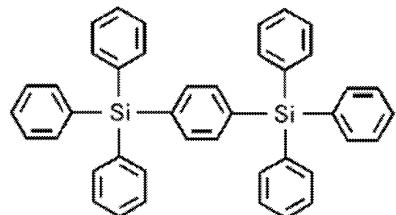
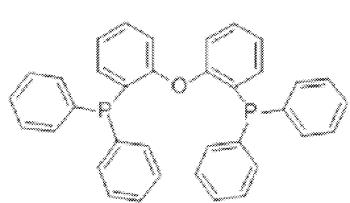
20



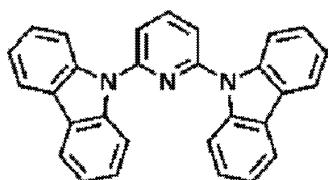
【 0 0 5 7 】

30

【化16】



10



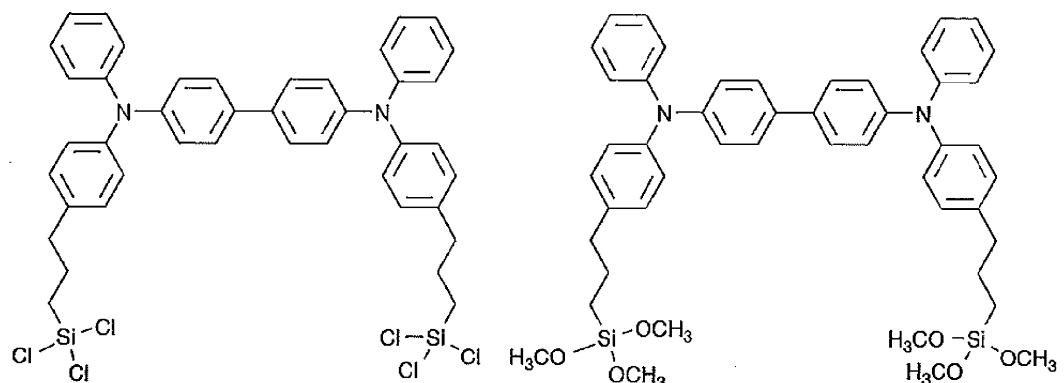
20

【0058】

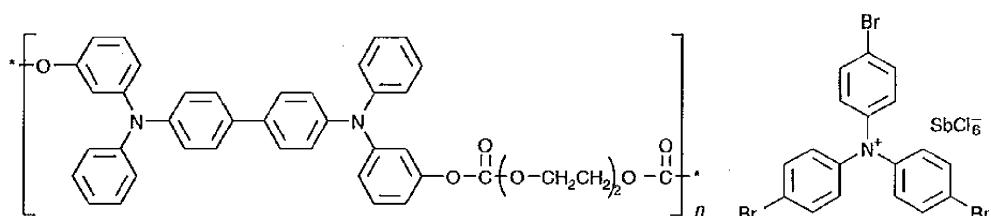
正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0059】

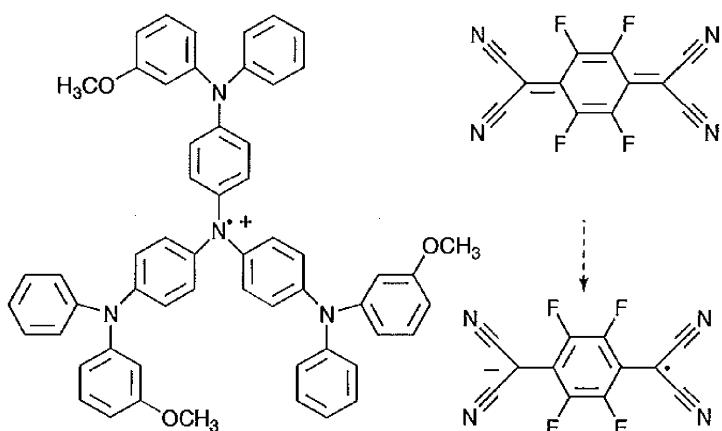
【化17】



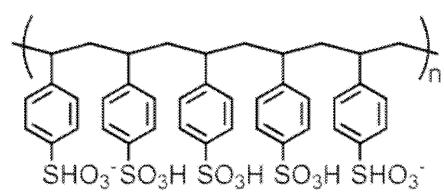
10



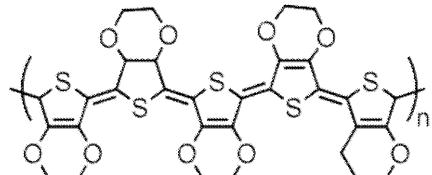
20



30



40

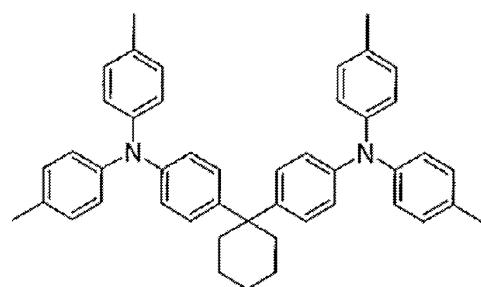


【0060】

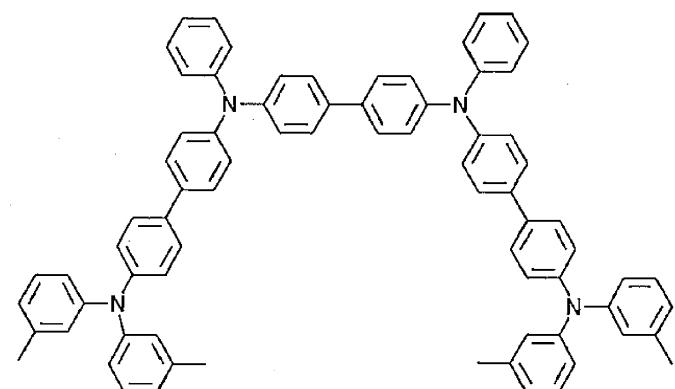
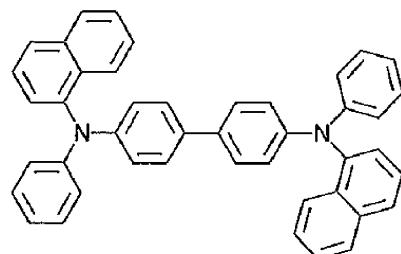
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0061】

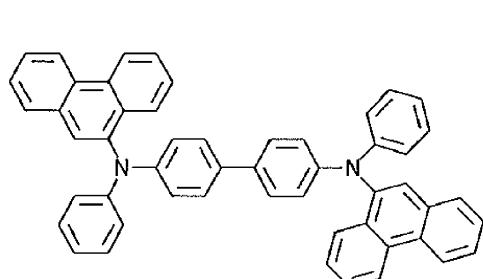
【化 18】



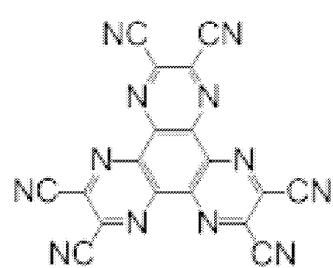
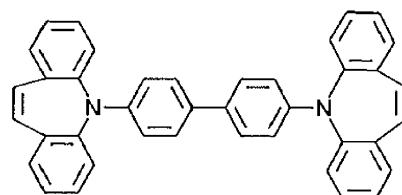
10



20



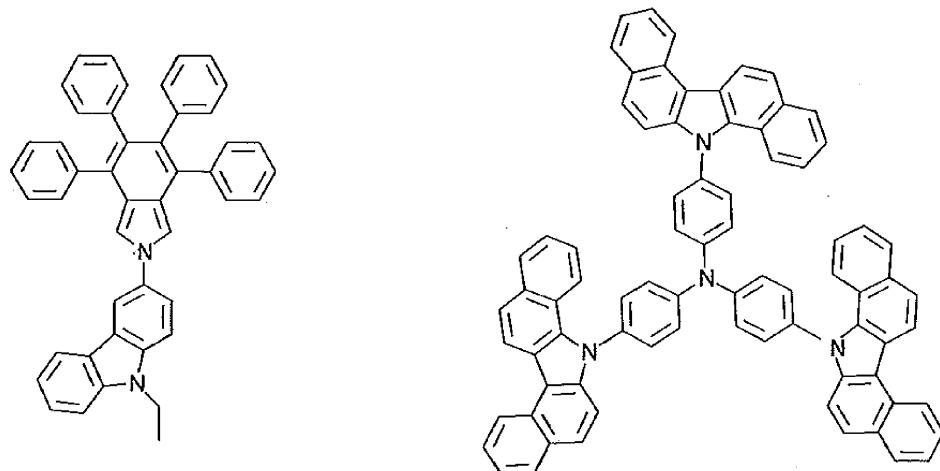
30



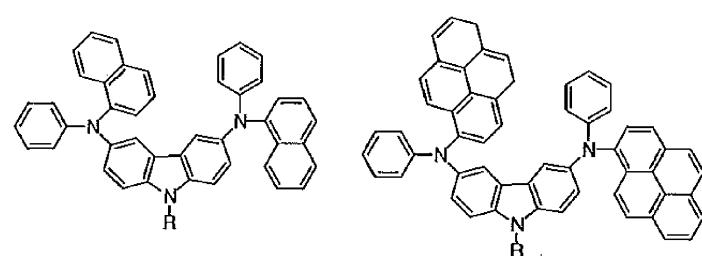
40

【0062】

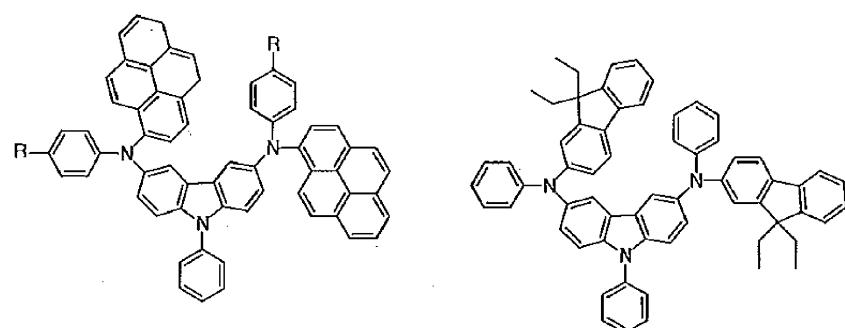
【化 19】



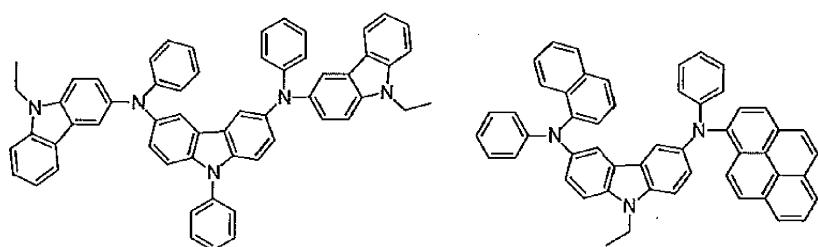
10



20



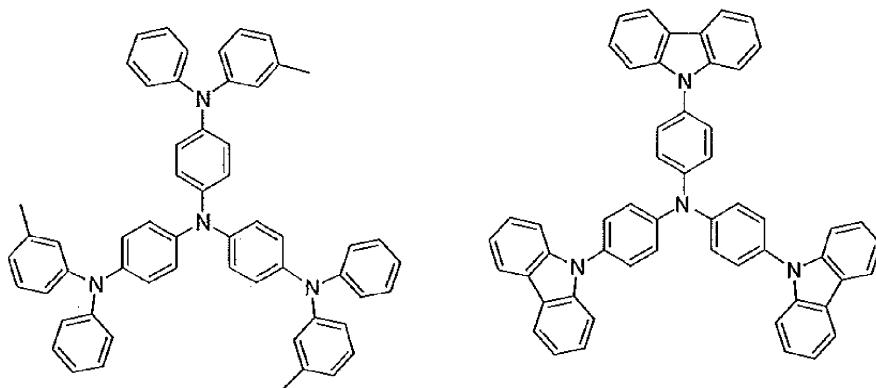
30



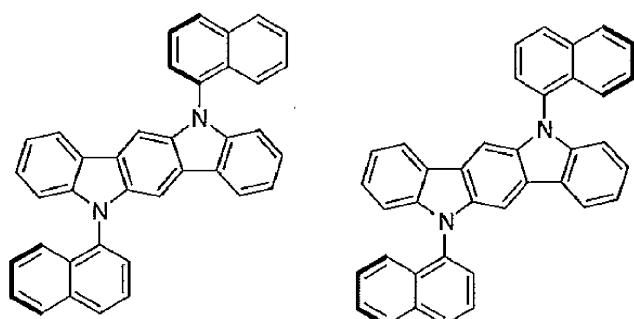
40

【 0 0 6 3 】

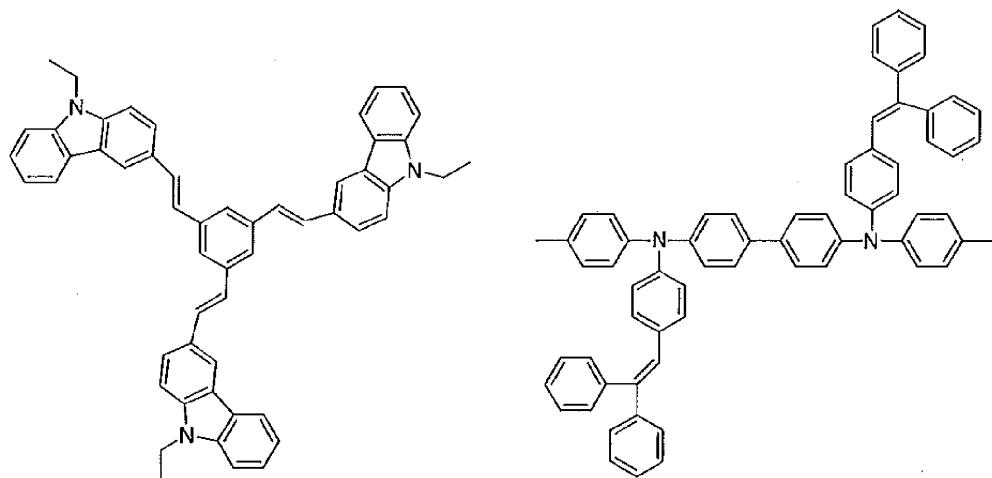
【化 20】



10



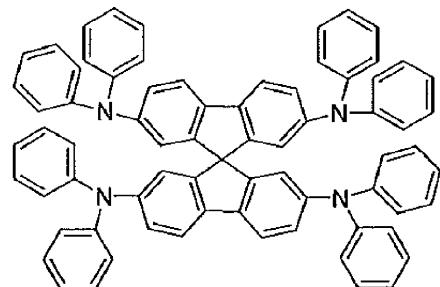
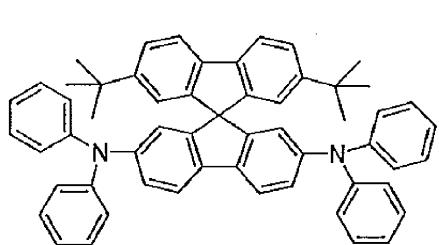
20



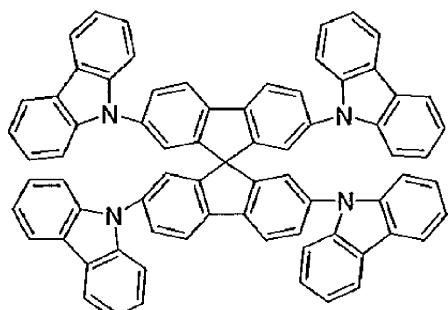
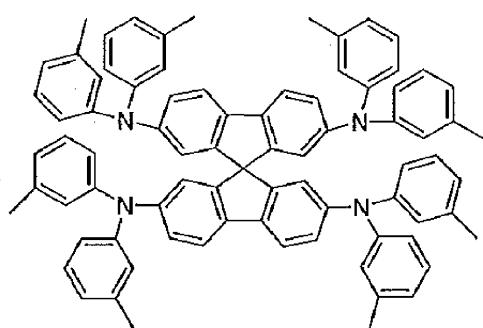
30

【 0 0 6 4 】

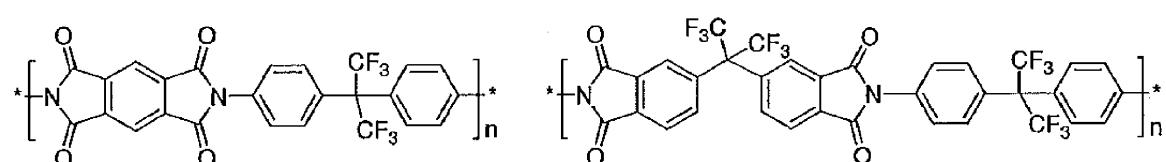
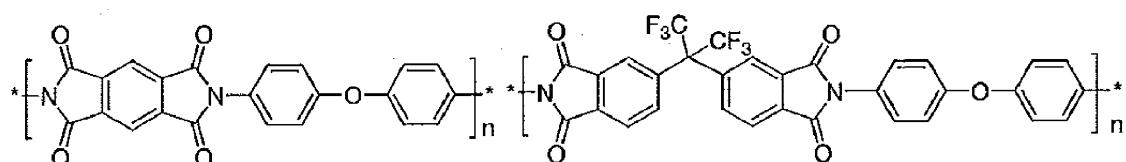
【化 21】



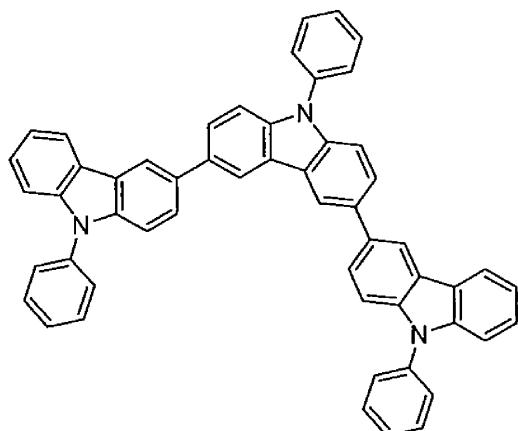
10



20



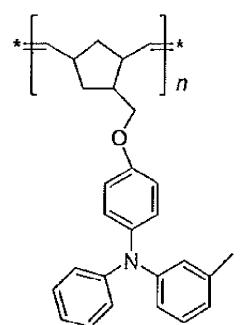
30



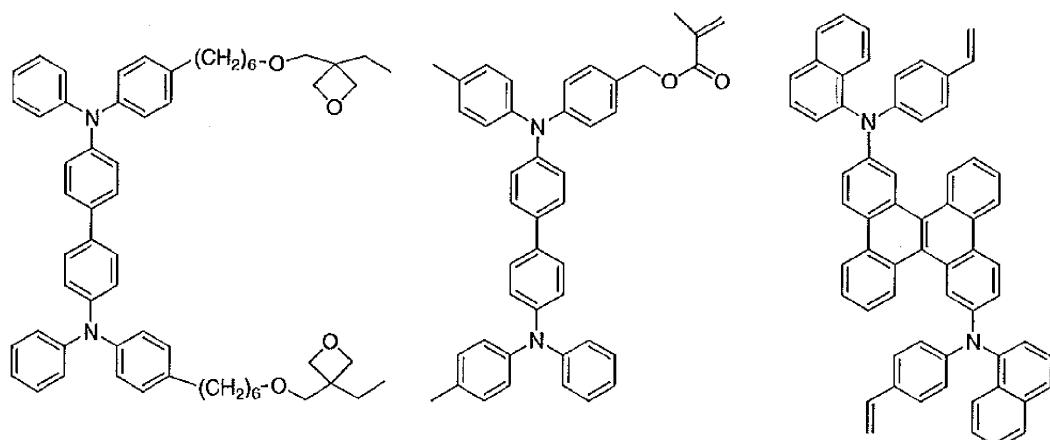
40

【 0 0 6 5 】

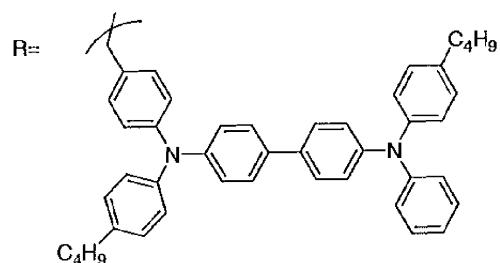
【化 2 2】



10



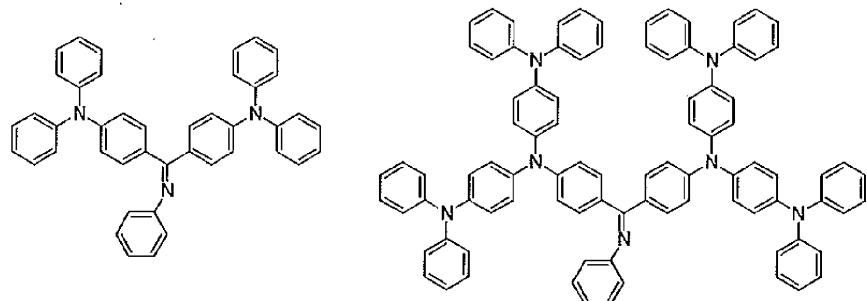
20



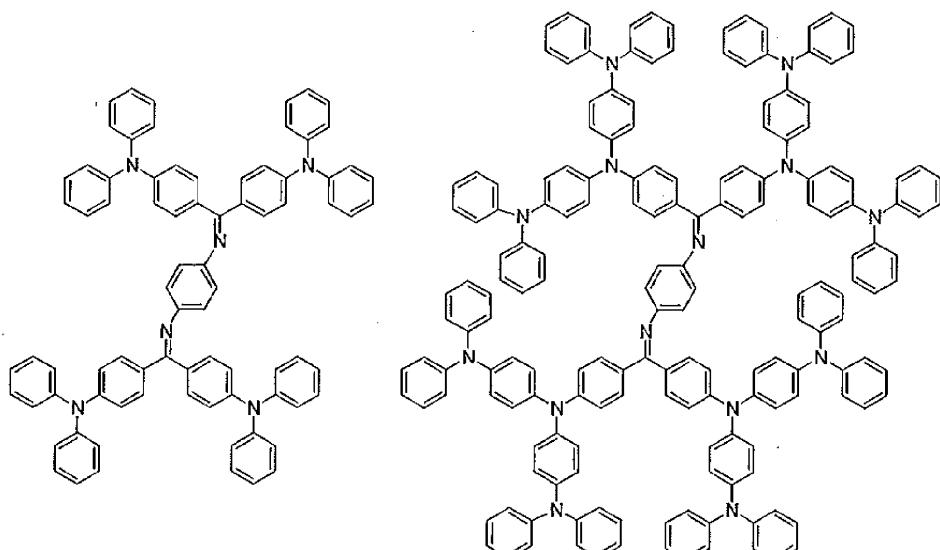
30

【 0 0 6 6 】

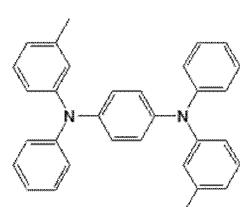
【化 2 3】



10



20



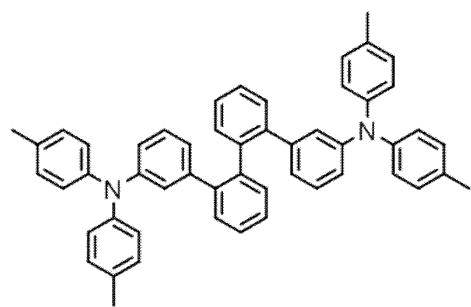
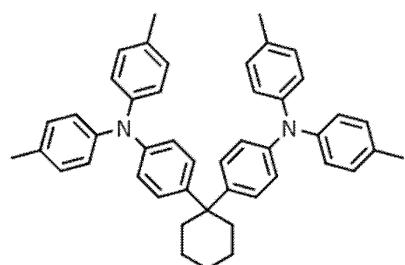
30

【0067】

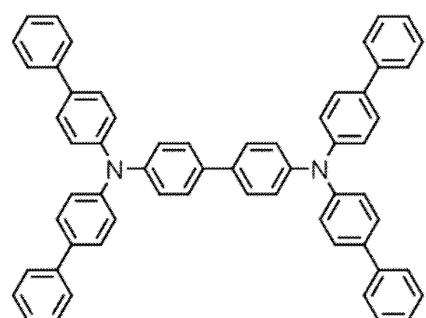
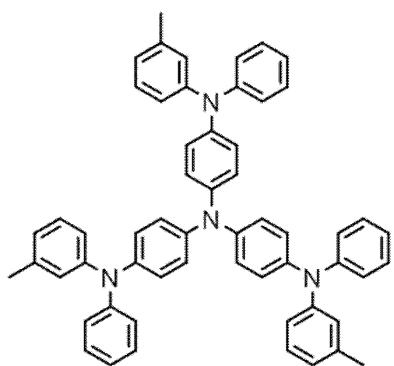
次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0068】

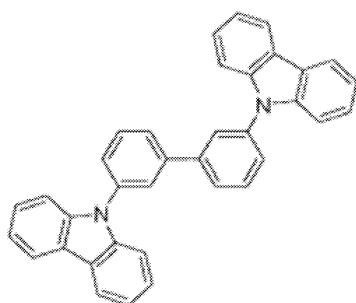
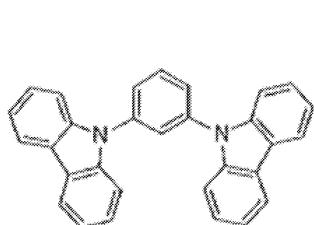
【化 24】



10



20



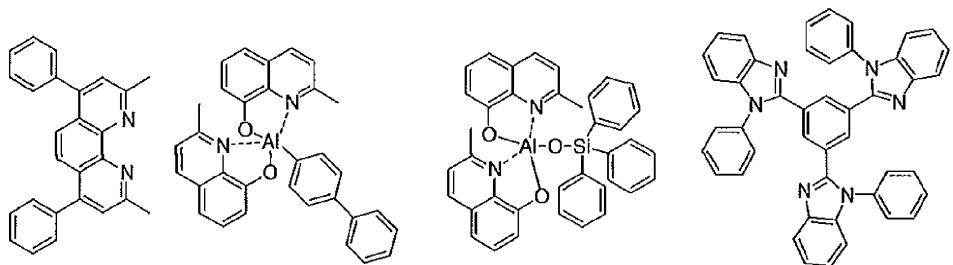
30

【0069】

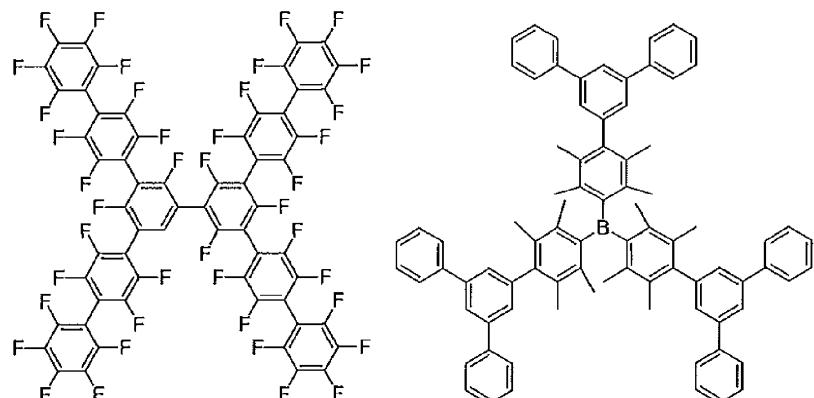
次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0070】

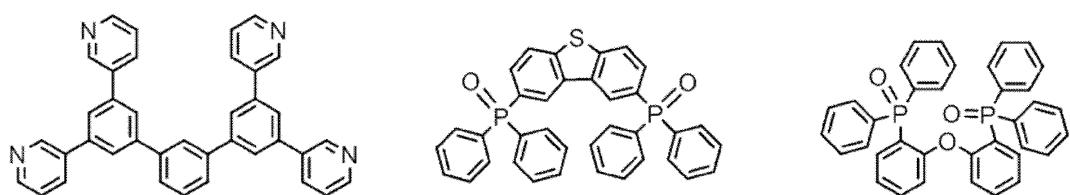
【化 25】



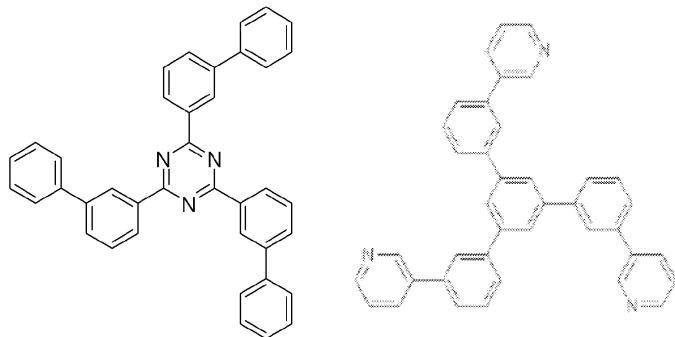
10



20



30



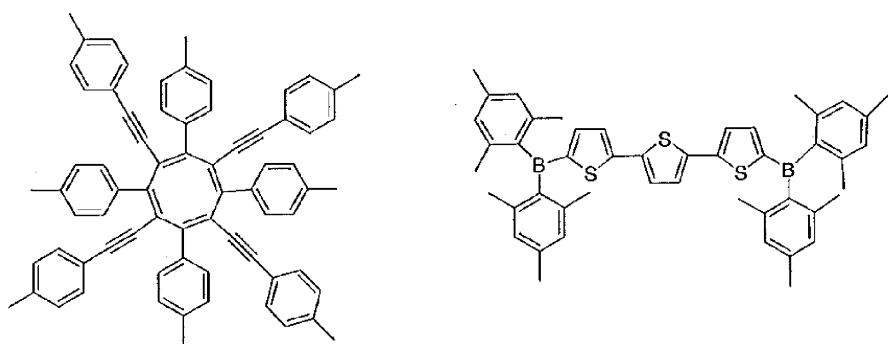
40

【0071】

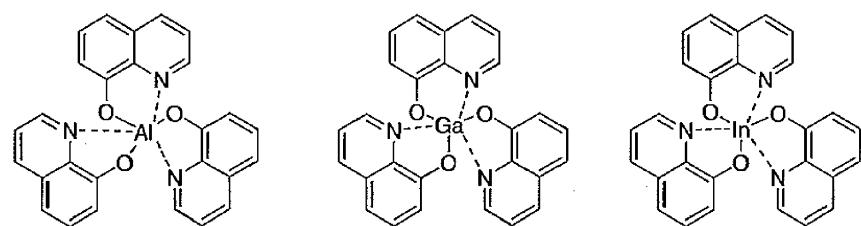
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0072】

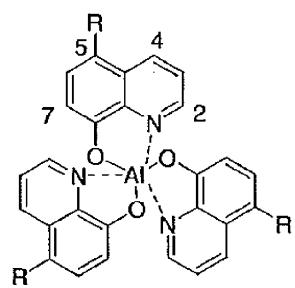
【化 2 6】

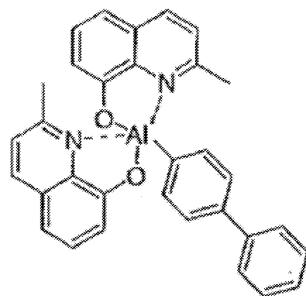
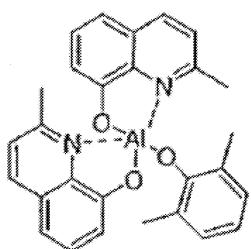


10

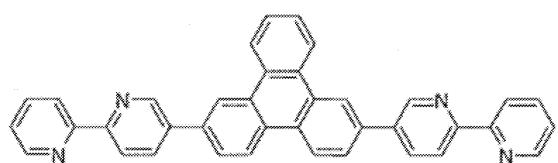
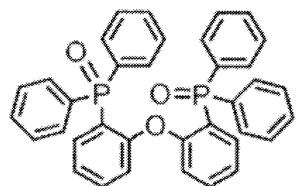
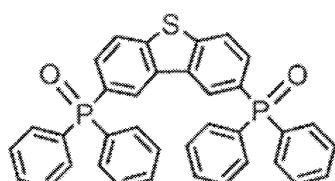
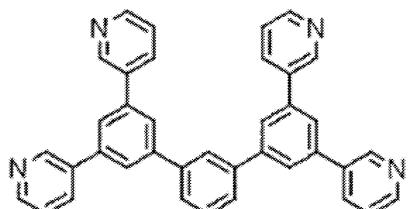


20

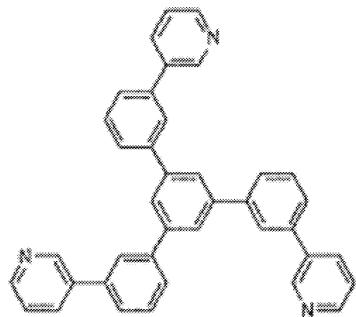




10



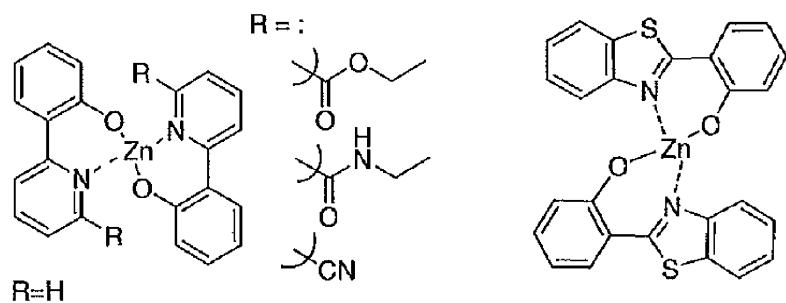
20



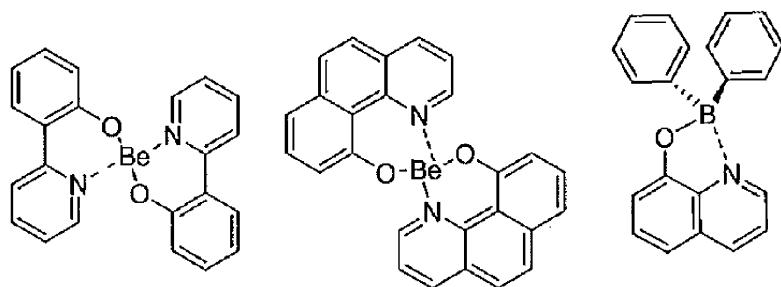
30

【 0 0 7 3 】

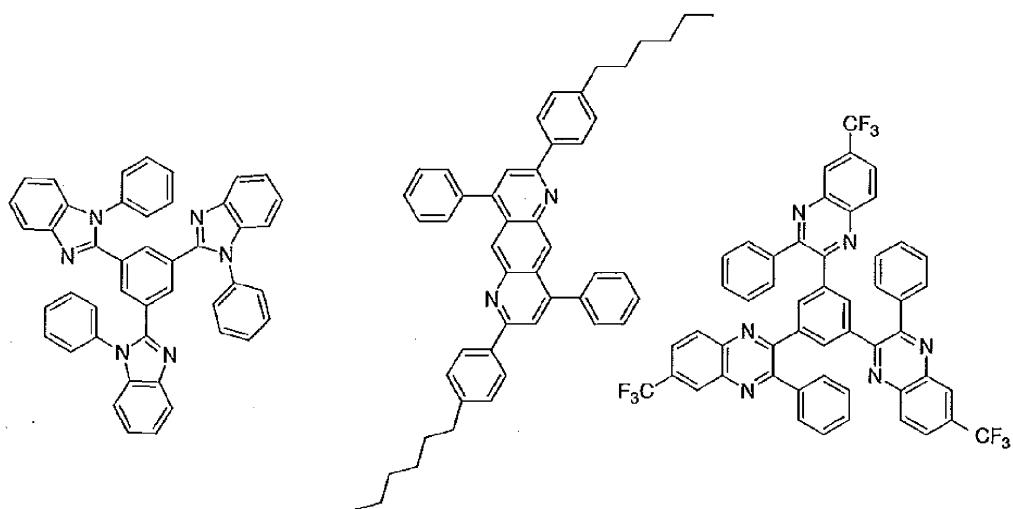
【化 27】



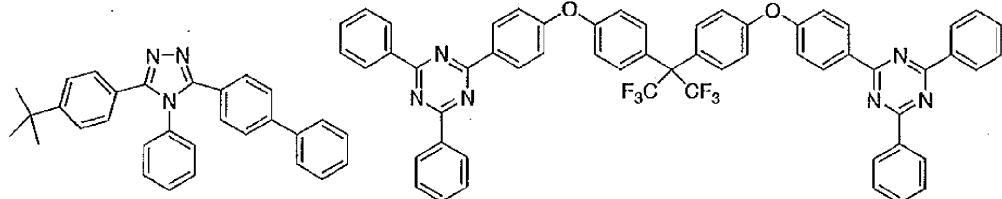
10



20



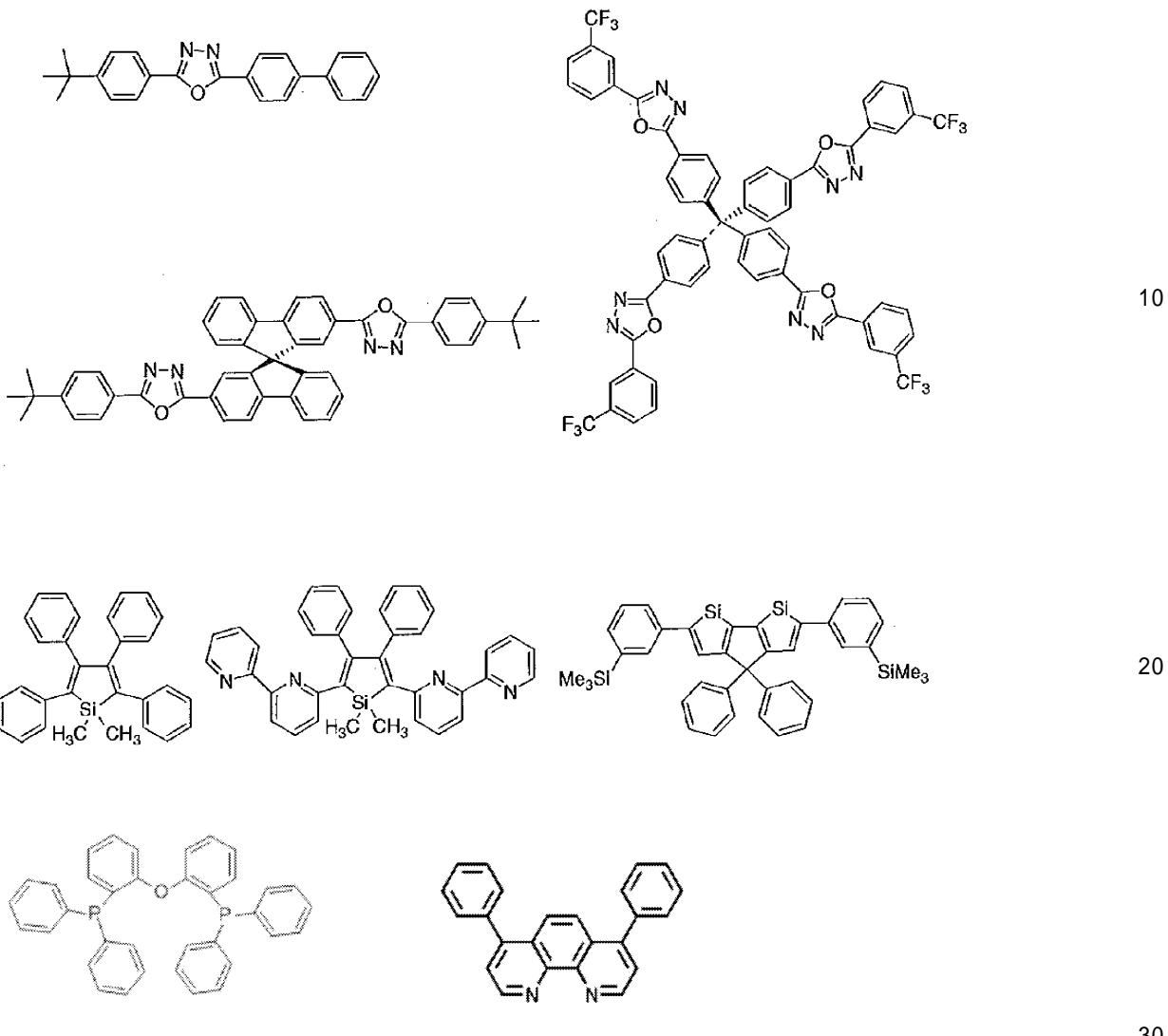
30



40

【0074】

【化 2 8】

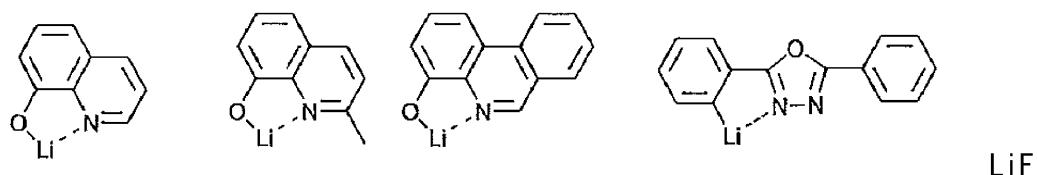


【0075】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0076】

【化 2 9】

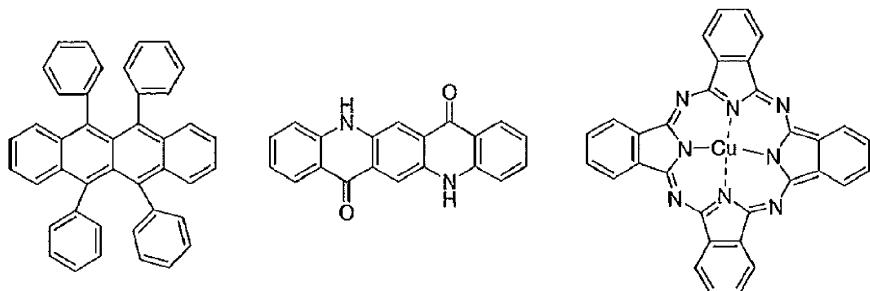


【0077】

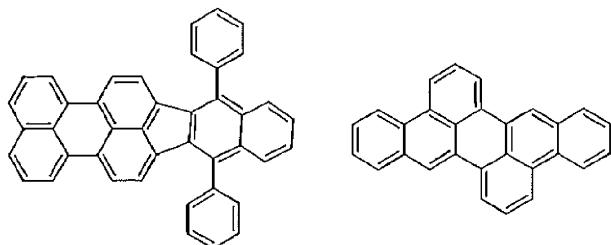
さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

【0078】

【化 3 0】



10



【0079】

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定であり、熱失活の速度定数が大きく、発光の速度定数が小さいことから直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

ここで、本発明の有機発光素子は、有機層の少なくとも1層が本発明の一般式(1)で表される化合物を含むことにより、発光層や発光材料に電子や正孔が円滑に輸送され、上記のような発光を効率よく生じさせることができる。また、高温による特性劣化や駆動時の経時的な特性劣化が抑えられ、高い熱的安定性と長い素子寿命を得ることができる。

【0080】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式(1)で表される化合物を含有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」(オーム社)を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

【実施例】

【0081】

以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、紫外線吸収スペクトルの測定はUV-2550(島津製作所社製)また

20

30

40

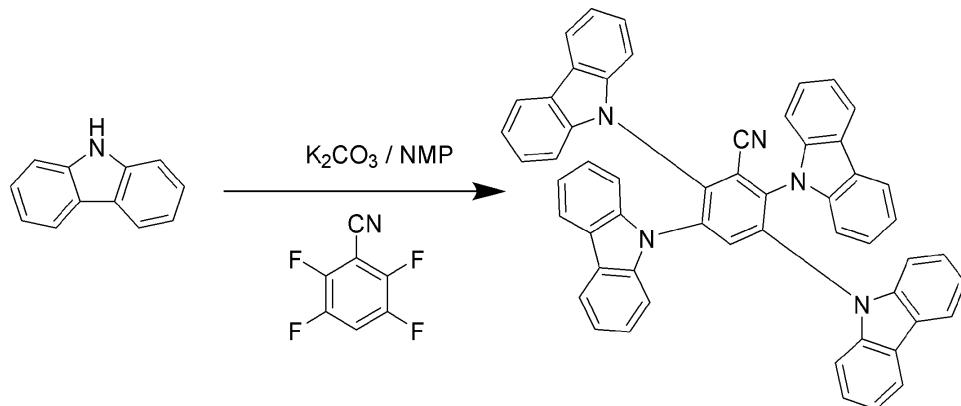
50

は LAMBDA 950 - PKA (PerkinElmer 社製) を用いて行い、発光スペクトルの測定は Fluoromax - 4 (HORIBA Jobin Yvon 社製) を用いて行い、過渡減衰曲線の測定は Quantaurus - tau (浜松ホトニクス社製) を用いて行った。また、本実施例では、発光寿命が 0.05 μs 以上の蛍光を遅延蛍光として判定した。

【0082】

(合成例 1) 化合物 1 の合成

【化 31】



10

化合物 1

20

【0083】

炭酸カリウム (8.14 g, 58.9 mmol)、9H-カルバゾール (6.57 g, 39.3 mmol) を窒素置換した 100 mL の三口フラスコに加え、さらに、脱水 N メチル - 2 - ピロリドン 45 mL を加えて 1 時間室温で攪拌した。この混合物に、窒素気流下で、2,3,5,6 - テトラフルオロベンゾニトリル (1.37 g, 7.85 mmol) を加え、80 °C で 12 時間攪拌した。反応により析出した固体を吸引ろ過により回収し、水とメタノールで洗浄した。洗浄した固体にメタノールを加えて加熱攪拌を行い、吸引ろ過により固体を回収した。酢酸エチルで再結晶をしたところ、目的物の黄色固体を収量 3.28 g、收率 54.7 % で得た。

¹H - NMR (500 MHz, CDCl₃,) : 8.45 (s, 1H), 7.80 - 7.77 (m, 8H), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.32 - 7.31 (m, 4H), 7.19 (td, J = 7.5 Hz, 1.0 Hz, 4H), 7.15 - 7.10 (m, 12H)

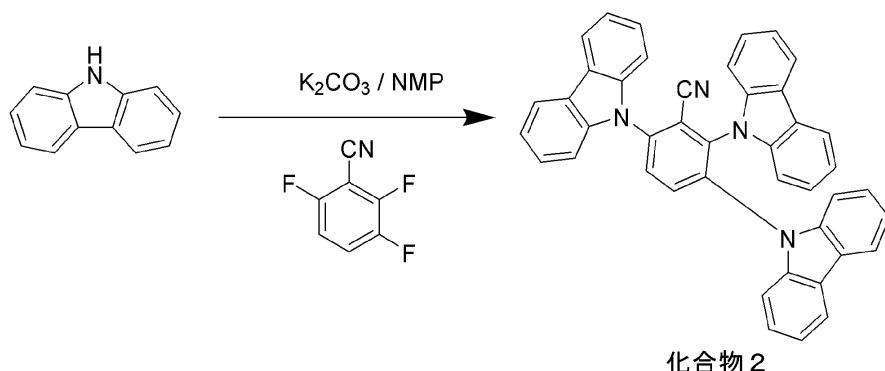
30

ASAP マススペクトル分析：理論値 763.9、観測値 763.9

【0084】

(合成例 2) 化合物 2 の合成

【化 32】



40

【0085】

炭酸カリウム (25.7 g, 187 mmol)、9H-カルバゾール (20.8 g, 124 mmol) を窒素置換した 300 mL の三口フラスコに加え、さらに、脱水 N メチ

50

ル - 2 - ピロリドン 1 8 0 m L を加えて 1 時間室温で攪拌した。この混合物に、窒素気流下で、2 , 3 , 6 - トリフルオロベンゾニトリル (3 . 0 0 g , 1 9 . 1 m m o l) を加え、1 0 0 で 1 2 時間攪拌した。攪拌後、この混合物に水を加えて固体を析出させ、析出した固体を吸引ろ過により回収し、水とメタノールで洗浄した。洗浄した固体にメタノールを加えて加熱攪拌を行い、吸引ろ過により固体を回収した。得られた固体を加熱したクロロホルムに溶解し、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、そのフラクションを濃縮して固体を得た。得られた固体にメタノールを加えて加熱攪拌を行い、吸引ろ過により固体を回収した。その固体を加熱したメタノールで洗浄することにより、目的物の淡黄色の固体を収量 8 . 1 1 g 、収率 7 1 . 1 % で得た。

10

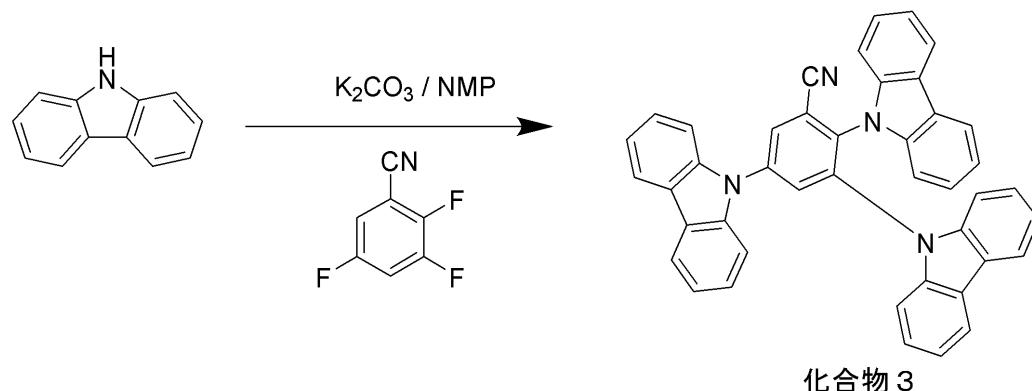
¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l ₃ ,) : 8 . 2 3 (d , J = 9 . 0 H z , 1 H) , 8 . 2 0 (d , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 9 9 (d , J = 8 . 5 H z , 1 H) , 7 . 7 8 (d d , J = 8 . 0 H z , 2 . 0 H z , 2 H) , 7 . 7 5 (d d , J = 8 . 0 H z , 2 . 0 H z , 2 H) , 7 . 6 0 - 7 . 5 4 (m , 4 H) , 7 . 4 1 (t d , J = 8 . 5 H z , 1 . 0 H z , 2 H) , 7 . 2 0 - 7 . 1 5 (m , 4 H) , 7 . 1 4 - 7 . 0 4 (m , 8 H)

A S A P マススペクトル分析：理論値 5 9 8 . 7 、観測値 5 9 8 . 6

【 0 0 8 6 】

(合成例 3) 化合物 3 の合成

【 化 3 3 】



20

【 0 0 8 7 】

炭酸カリウム (4 2 . 9 g , 3 1 0 m m o l) 、9 H - カルバゾール (3 4 . 6 g , 2 0 7 m m o l) を窒素置換した 3 0 0 m L の三口フラスコに加え、さらに、脱水 N - メチル - 2 - ピロリドン 1 8 0 m L を加えて 1 時間室温で攪拌した。この混合物に、窒素気流下で、2 , 3 , 5 - トリフルオロベンゾニトリル (5 . 0 0 g , 3 1 . 8 m m o l) を加え、1 0 0 で 1 2 時間攪拌した。攪拌後、この混合物に水を加えて固体を析出させ、析出した固体を吸引ろ過により回収し、水とメタノールで洗浄した。洗浄した固体にメタノールを加えて加熱攪拌を行い、吸引ろ過により固体を回収した。得られた固体を加熱したクロロホルムに溶解し、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、そのフラクションを濃縮して固体を得た。得られた固体にメタノールを加えて加熱攪拌を行い、吸引ろ過により固体を回収した。その固体を加熱したメタノールで洗浄することにより、目的物の淡黄色の固体を収量 1 4 . 2 g 、収率 7 4 . 7 % で得た。

30

¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l ₃ ,) : 8 . 3 0 (d d , J = 7 . 5 H z , 2 . 5 H z , 2 H) , 8 . 1 8 (d , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 7 8 - 7 . 7 2 (m , 4 H ,) , 7 . 6 8 (d , J = 8 . 0 H z , 2 H) , 7 . 5 2 (t d , J = 7 . 5 H z , 1 . 0 H z , 2 H) , 7 . 4 0 (t d , J = 7 . 5 H z , 1 . 0 H z , 2 H) 7 . 1 9 - 7 . 1 6 (m , 2 H) , 7 . 1 4 - 7 . 0 9 (m , 6 H) , 7 . 0 9 - 7 . 0 1 (m , 4 H)

40

)

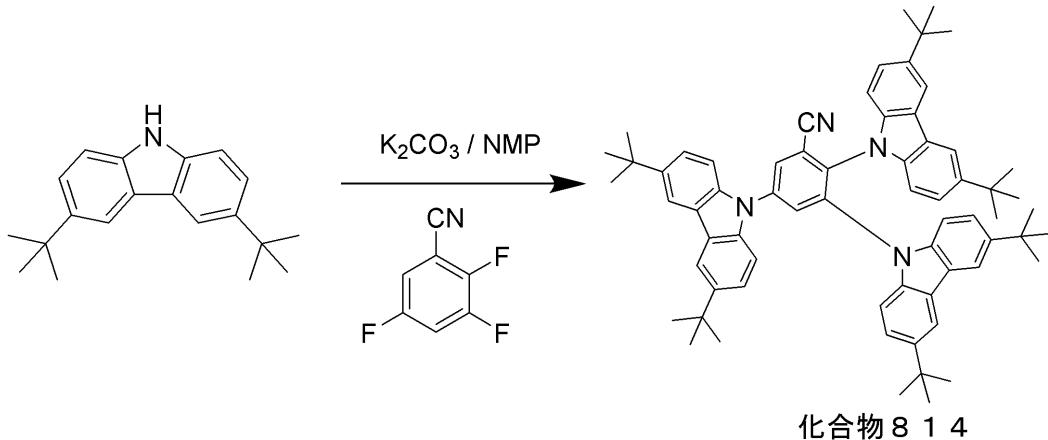
50

A S A P マススペクトル分析：理論値 598.7、観測値 598.6

【0088】

(合成例4) 化合物814の合成

【化34】



【0089】

炭酸カリウム (2.33 g, 16.9 mmol)、3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール (3.14 g, 11.3 mmol) を窒素置換した300 mLの三口フラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン30 mLを加えて1時間室温で20 搅拌した。この混合物に、窒素気流下で、2,3,5-トリフルオロベンゾニトリル (0.392 g, 2.50 mmol) を加え、100 °C で36時間搅拌した。搅拌後、この混合物に水を加えて固体を析出させ、析出した固体を吸引ろ過により回収し、水とヘキサンで洗浄した。洗浄した固体にヘキサンを加えて加熱搅拌を行った後、吸引ろ過を行うことにより、目的物の白色の固体を収量1.55 g、収率66.2%で得た。

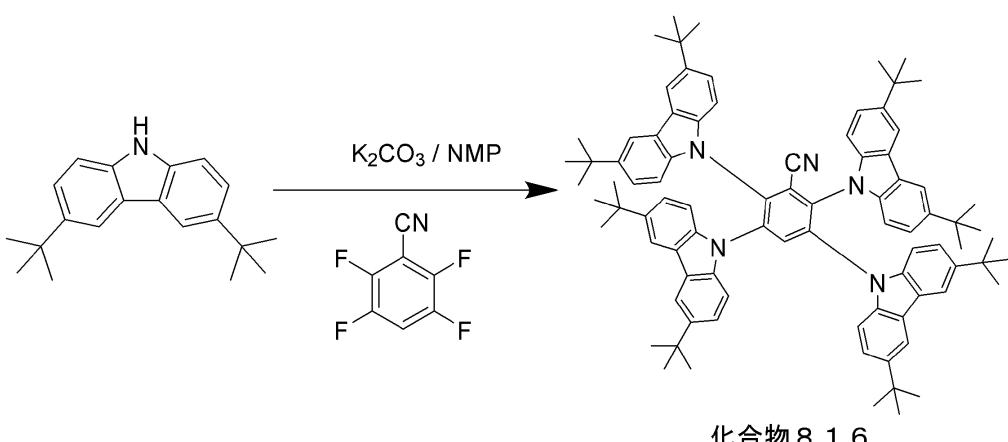
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃,) : 8.28 (dd, J = 14 Hz, 2.5 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.59 - 7.56 (m, 6H,), 6.93 (dd, J = 8.5 Hz, 2.0 Hz, 2H), 6.88 (dd, J = 8.5 Hz, 2.0 Hz, 2H), 6.86 (d d, J = 8.5 Hz, 2.0 Hz, 2H), 6.76 (dd, J = 8.5 Hz, 2.0 Hz, 2H), 1.49 (s, 18H), 1.34 (d, 36H)

A S A P マススペクトル分析：理論値 935.4、観測値 935.2

【0090】

(合成例5) 化合物816の合成

【化35】



【0091】

炭酸カリウム (3.46 g, 25.0 mmol)、3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾール (4.67 g, 16.7 mmol) を窒素置換した100 mLの三口フ

50

ラスコに加え、さらに、脱水N-メチル-2-ピロリドン30mLを加えて1時間室温で攪拌した。この混合物に、窒素気流下で、2,3,5,6-テトラフルオロベンゾニトリル(0.450g, 2.57mmol)を加えて、95で12時間攪拌した。攪拌後、析出した固体を吸引ろ過により回収し、水とヘキサンで洗浄した。洗浄した固体にヘキサンを加えて加熱攪拌を行った後、吸引ろ過を行うことにより、目的物の黄色固体を収量2.65g、收率85.2%で得た。

¹H NMR (500MHz, CDCl₃,) : 8.43 (s, 1H), 7.61 (d, J = 7.0Hz, 8H), 7.09 - 6.99 (m, 16H), 1.37 (s, 72H)
ASAPマススペクトル分析：理論値1212、観測値1212

【0092】

10

(実施例1) 化合物1を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

Ar雰囲気のグローブボックス中で化合物1のトルエン溶液(濃度1×10⁻⁵mol/L)を調製した。

化合物1のトルエン溶液について、300nm励起光を用いて測定した発光スペクトルと吸収スペクトルを図2に示し、アルゴンでバブリングした後に340nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図3に示す。図2において、実線は発光スペクトルを表し、点線は吸収スペクトルを表す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で12.0%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で45.4%であった。また、図3から、減衰が速い蛍光成分と減衰が遅い遅延蛍光成分が確認され、減衰が速い蛍光成分の発光寿命は1.65ns(ナノ秒)であり、遅延蛍光成分の発光寿命は70μsであった。

20

これらの結果から、化合物1が遅延蛍光を放射しうる化合物であり、高い発光効率を有することを確認することができた。

【0093】

(実施例2) 化合物2を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物1の代わりに化合物2を用い、実施例1と同様の条件でトルエン溶液(濃度1×10⁻⁵mol/L)を調製した。

化合物2のトルエン溶液について、337nm励起光を用いて測定した発光スペクトルと吸収スペクトルを図4に示し、アルゴンでバブリングした後に340nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図5に示す。図4において、実線は発光スペクトルを表し、点線は吸収スペクトルを表す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で10.0%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で13.7%であった。また、図5から、減衰が速い蛍光成分と減衰が遅い遅延蛍光成分が確認され、減衰が速い蛍光成分の発光寿命は2.8nsであり、遅延蛍光成分の発光寿命は17μsであった。

30

これらの結果から、化合物2が遅延蛍光を放射しうる化合物であり、高い発光効率を有することを確認することができた。

【0094】

(実施例3) 化合物3を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物1の代わりに化合物3を用い、実施例1と同様の条件でトルエン溶液(濃度1×10⁻⁵mol/L)を調製した。

40

化合物3のトルエン溶液について、337nm励起光を用いて測定した発光スペクトルと吸収スペクトルを図6に示し、アルゴンでバブリングした後に340nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図7に示す。図6において、実線は発光スペクトルを表し、点線は吸収スペクトルを表す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で17.8%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で21.0%であった。また、図7から、減衰が速い蛍光成分と減衰が遅い遅延蛍光成分が確認され、減衰が速い蛍光成分の発光寿命は6.6nsであり、遅延蛍光成分の発光寿命は96μsであった。

これらの結果から、化合物3が遅延蛍光を放射しうる化合物であり、高い発光効率を有することを確認することができた。

【0095】

50

(実施例4) 化合物814を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物1の代わりに化合物814を用い、実施例1と同様の条件でトルエン溶液（濃度 1×10^{-5} mol/L）を調製した。

化合物814のトルエン溶液について、337 nm励起光を用いて測定した発光スペクトルを図8に示し、アルゴンでバブリングした後に340 nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図9に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で27.4%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で37.4%であった。また、図9から、減衰が速い蛍光成分と減衰が遅い遅延蛍光成分が確認され、減衰が速い蛍光成分の発光寿命は6.7 nsであり、遅延蛍光成分の発光寿命は2.5 μsであった。

これらの結果から、化合物814が遅延蛍光を放射しうる化合物であり、高い発光効率を有することを確認することができた。 10

【0096】

(実施例5) 化合物816を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物1の代わりに化合物816を用い、実施例1と同様の条件でトルエン溶液（濃度 1×10^{-5} mol/L）を調製した。

化合物816のトルエン溶液について、337 nm励起光を用いて測定した発光スペクトルと吸収スペクトルを図10に示し、アルゴンでバブリングした後に340 nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図11に示す。図10において、実線は発光スペクトルを表し、点線は吸収スペクトルを表す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で13.1%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で39.4%であった。また、図11から、減衰が速い蛍光成分と減衰が遅い遅延蛍光成分が確認され、減衰が速い蛍光成分の発光寿命は2.2 nsであり、遅延蛍光成分の発光寿命は6.3 μsであった。 20

これらの結果から、化合物816が遅延蛍光を放射しうる化合物であり、高い発光効率を有することを確認することができた。

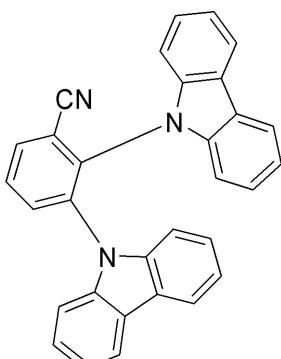
【0097】

(比較例1) 比較化合物1を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物1の代わりに下記式で表される比較化合物1を用い、実施例1と同様の条件でトルエン溶液（濃度 1×10^{-5} mol/L）を調製した。

【0098】

【化36】



比較化合物1

【0099】

比較化合物1のトルエン溶液について、アルゴンでバブリングした後に280 nm励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図12に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で17.0%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で35.1%であった。図12から遅延蛍光成分は確認されず、観測されたのは減衰が速い蛍光成分（発光寿命：10.9 ns）のみであった。 40

【0100】

10

20

30

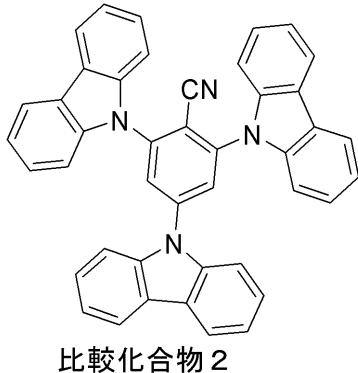
40

50

(比較例 2) 比較化合物 2 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価
化合物 1 の代わりに下記式で表される比較化合物 2 を用い、実施例 1 と同様の条件でトルエン溶液（濃度 1×10^{-5} mol / L）を調製した。

【0101】

【化37】



10

【0102】

比較化合物 2 のトルエン溶液について、アルゴンでバブリングした後に 280 nm 励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図 13 に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で 14.4%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で 18.9% であった。図 13 から遅延蛍光成分は確認されず、観測されたのは減衰が速い蛍光成分（発光寿命：3.75 ns）のみであった。

20

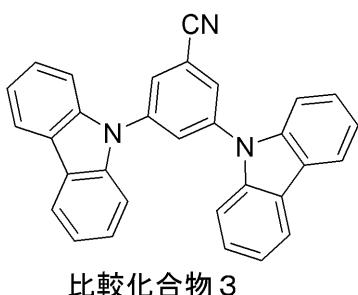
【0103】

(比較例 3) 比較化合物 1 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物 1 の代わりに下記式で表される比較化合物 3 を用い、実施例 1 と同様の条件でトルエン溶液（濃度 1×10^{-5} mol / L）を調製した。

【0104】

【化38】



30

【0105】

比較化合物 3 のトルエン溶液について、アルゴンでバブリングした後に 280 nm 励起光を用いて測定した過渡減衰曲線を図 14 に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリング前のトルエン溶液で 8.60%、アルゴンでバブリングした後のトルエン溶液で 10.7% であった。図 14 から遅延蛍光成分は確認されず、観測されたのは減衰が速い蛍光成分（発光寿命：3.94 ns）のみであった。

40

【0106】

(実施例 6) 化合物 1 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の調製と評価

膜厚 100 nm のインジウム・スズ酸化物 (ITO) からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5×10^{-4} Pa で積層した。まず、ITO 上に HAT-CN を 10 nm の厚さに形成し、その上に TAPC を 30 nm の厚さに形成し、その上に mCP を 10 nm の厚さに形成した。次に、化合物 1 と PPT を異なる蒸着源から共蒸着し、30 nm の厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物 1 の濃度は 15 重量% とした。次に、PPT を 40 nm の厚さに形成し、さらにフッ化リチウム (LiF)

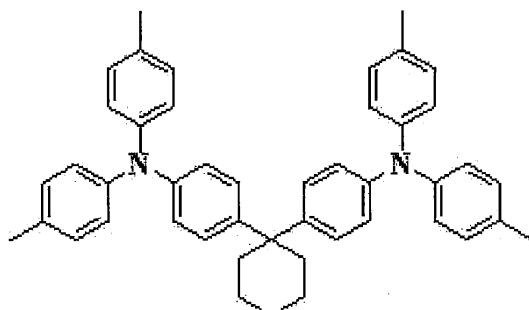
50

iF) を 0.8 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム (Al) を 100 nm の厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

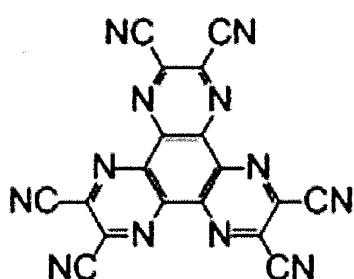
製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図15に示す。CIE(0.16, 0.19)であった。また、輝度-外部量子効率特性を図16に示す。外部量子効率20%を達成したことが確認された。

〔 0 1 0 7 〕

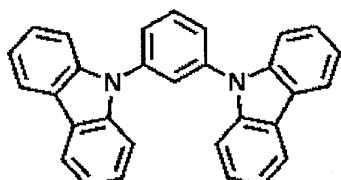
【化 3 9】



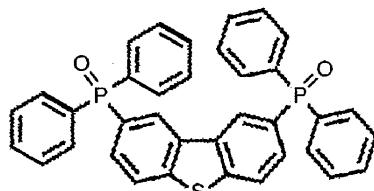
TAPC



HAT-CN



mCP



PPT

【産業上の利用可能性】

〔 0 1 0 8 〕

本発明の化合物は発光材料として有用である。このため本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子用の発光材料として効果的に用いられる。本発明の化合物の中には、遅延蛍光が放射するものも含まれているため、発光効率が高い有機発光素子を提供することも可能である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

[0 1 0 9]

- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 發光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 陰極

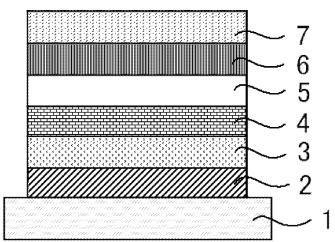
10

20

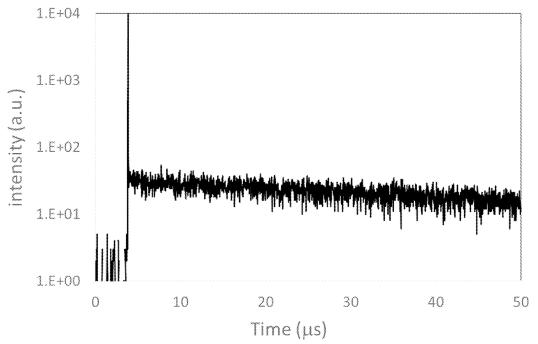
30

40

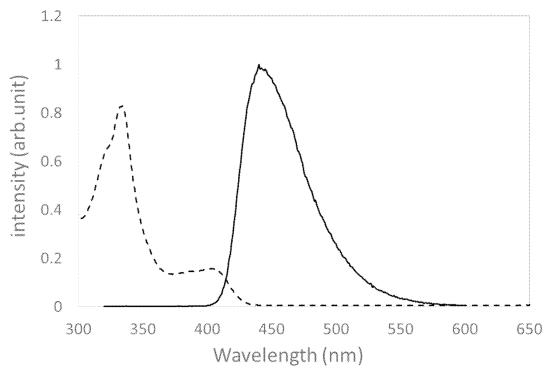
【図1】



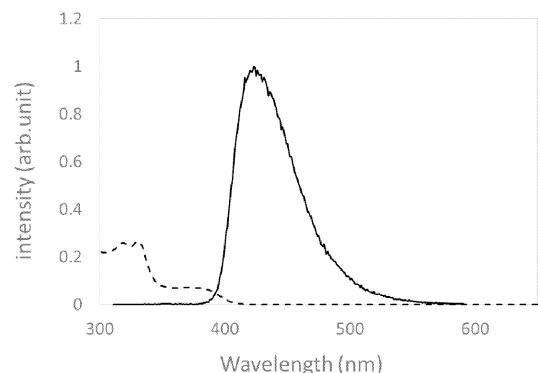
【図3】



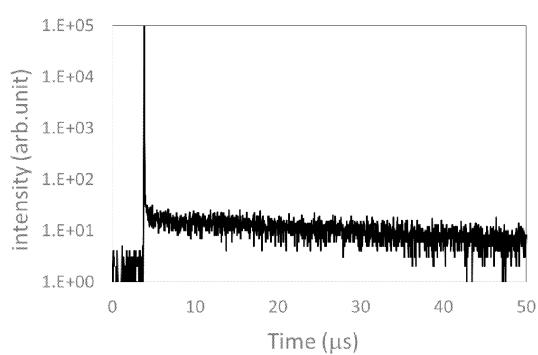
【図2】



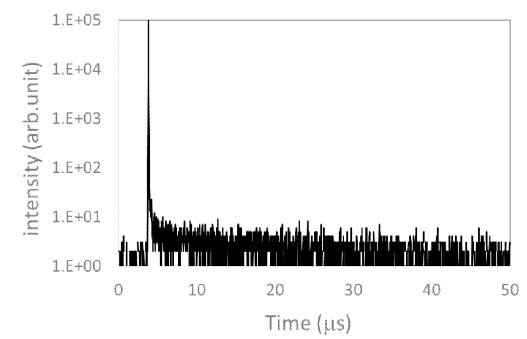
【図4】



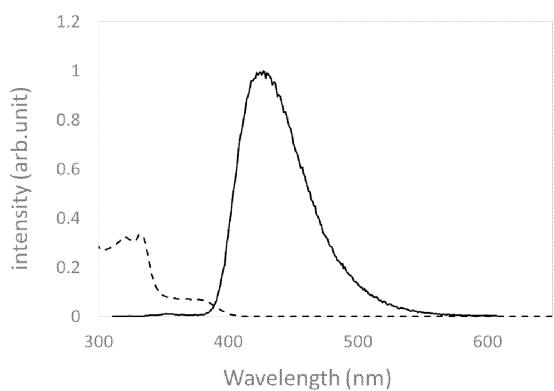
【図5】



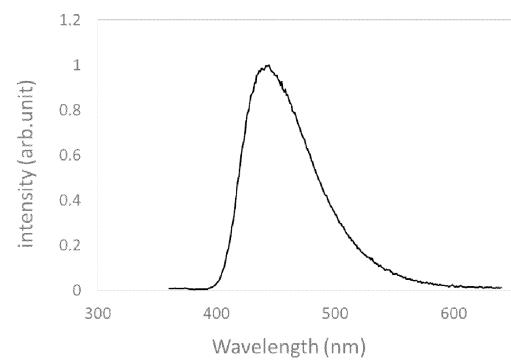
【図7】



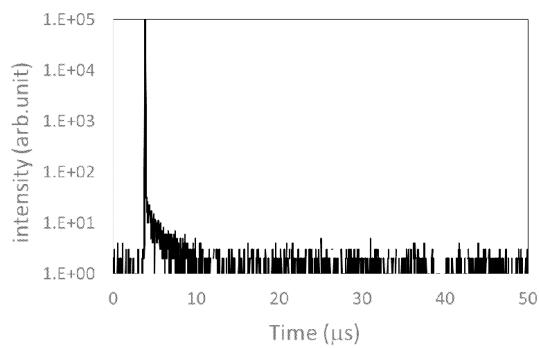
【図6】



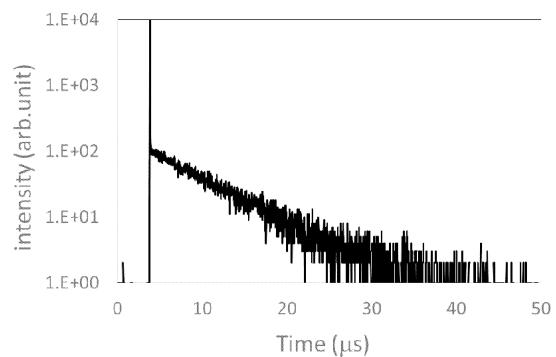
【図8】



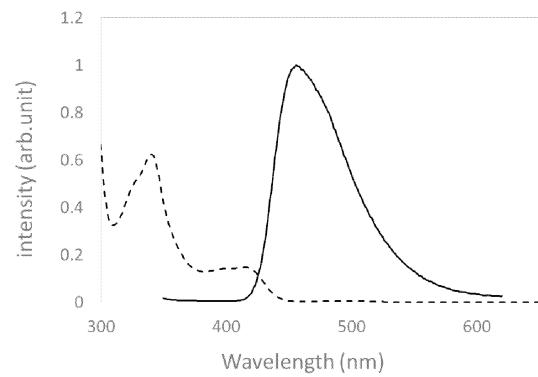
【図9】



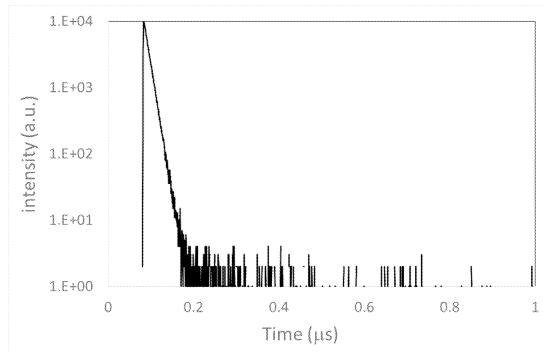
【図11】



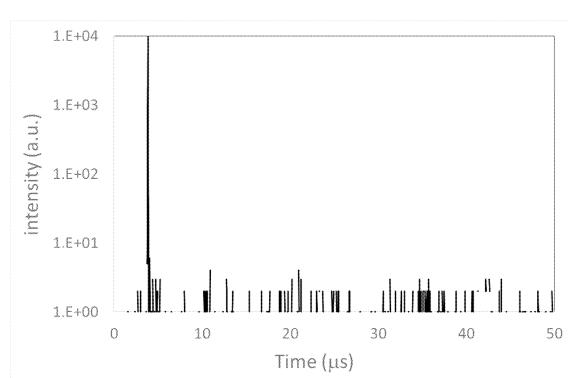
【図10】



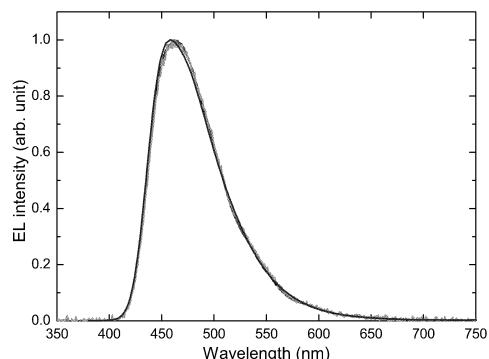
【図12】



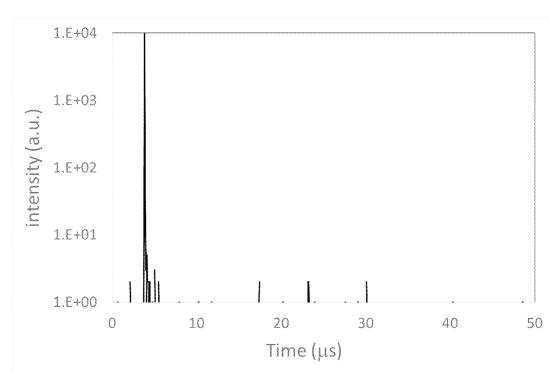
【図13】



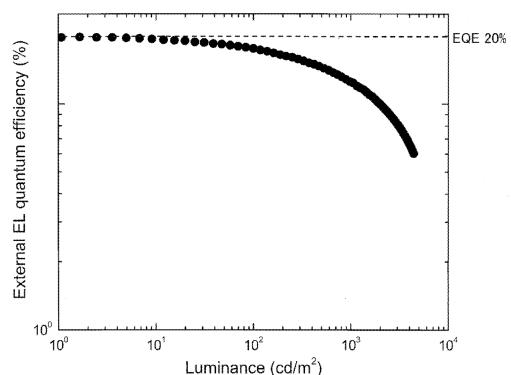
【図15】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 中野谷 一

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 野村 洋子

福岡県福岡市西区九大新町4番地1 株式会社K y u l u x内

審査官 安藤 倫世

(56)参考文献 国際公開第2014/183080 (WO, A1)

特開2009-094486 (JP, A)

特開2015-129113 (JP, A)

中国特許出願公開第104725298 (CN, A)

国際公開第2013/154064 (WO, A1)

特開2015-072889 (JP, A)

国際公開第2015/066354 (WO, A1)

国際公開第2016/202251 (WO, A1)

国際公開第2017/107749 (WO, A1)

国際公開第2017/101675 (WO, A1)

Nature (London, United Kingdom), 2012年, VOL.492, NO.7428, pp.234-238

The Journal of Organic Chemistry, 2015年 8月20日, VOL.80, NO.18, pp.9126-9131

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D

C 0 9 K

H 0 1 L

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)