

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4220624号
(P4220624)

(45) 発行日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int. Cl. F I
C07C 211/54 (2006.01) C O 7 C 211/54
C07C 211/56 (2006.01) C O 7 C 211/56
C07C 211/58 (2006.01) C O 7 C 211/58
C07C 211/61 (2006.01) C O 7 C 211/61
C07C 217/84 (2006.01) C O 7 C 217/84

請求項の数 1 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-216090
 (22) 出願日 平成11年7月30日(1999.7.30)
 (65) 公開番号 特開2001-39933(P2001-39933A)
 (43) 公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)
 審査請求日 平成16年5月28日(2004.5.28)

前置審査

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100105050
 弁理士 鷺田 公一
 (72) 発明者 中塚 正勝
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 島村 武彦
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
 三井化学株式会社内

審査官 野口 勝彦

最終頁に続く

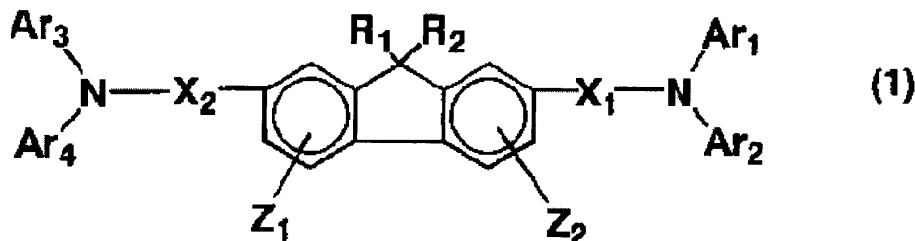
(54) 【発明の名称】 アミン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるアミン化合物。

【化1】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は未置換もしくは置換基として、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、

R_1 および R_2 は炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数 7 ~ 10 の炭素環式アラルキル基を表し、

Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは未置換もしくは置換基として、ハロゲン原子

、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよいアリール基を表し、

X_1 および X_2 は $-(A_1 - X_{11})_m - A_2 -$ を表す。

(式中、 A_1 および A_2 は未置換、もしくは、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい、1,3-フェニレン基または1,4-フェニレン基；未置換もしくは、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基または2,7-ナフチレン基；または未置換もしくは、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよいフルオレン-2,7-ジイル基を表し、

10

X_{11} は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 m は 0 または 1 を表す。)

但し、 R_1 および R_2 が共にメチル基である場合、 $Ar_1 \sim Ar_4$ が同時に無置換のフェニル基となることはない。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアミン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

従来、アミン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。

機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に使用されてきた。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子：有機EL素子）の正孔注入輸送材料に有用であることが提案されている〔例えば、Appl. Phys. Lett., 51、913 (1987)〕。

有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ピフェニルを用いることが提案されている〔Jpn. J. Appl. Phys., 27、L269 (1988)〕。

また、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、例えば、9,9-ジアルキル-2,7-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)フルオレン誘導体〔例えば、9,9-ジメチル-2,7-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)フルオレン〕を用いることが提案されている（特開平5-25473号公報）。

30

しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料とする有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。

現在では、一層改良された有機電界発光素子を得るためにも、新規なアミン化合物が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、新規なアミン化合物を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに適した新規なアミン化合物を提供することである。

40

【0004】

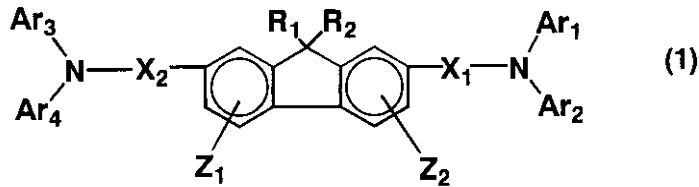
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、種々のアミン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

1 一般式(1)で表されるアミン化合物、

【0005】

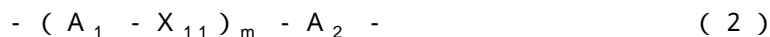
【化2】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 R_1 および R_2 は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 X_1 および X_2 は置換または未置換のアリーレン基を表す)

10

2 一般式(1)で表される化合物において、 X_1 および X_2 が一般式(2)で表される基である 1 記載のアミン化合物、に関するものである。



(式中、 A_1 および A_2 は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、 X_{11} は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 m は 0 または 1 を表す)

20

【0006】

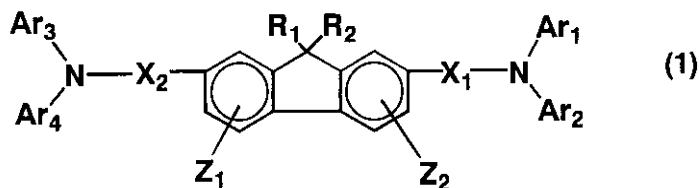
【発明の実施の形態】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

本発明は、一般式(1)で表されるアミン化合物に関するものである。

【0007】

【化3】



30

(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 R_1 および R_2 は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 X_1 および X_2 は置換または未置換のアリーレン基を表す)

40

【0008】

一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0009】

$Ar_1 \sim Ar_4$ は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 20 の炭素環式芳香族基または総炭素数 3 ~ 20 の複素環式芳香族基で

50

あり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、炭素数 1 ~ 14 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 20 の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 16 の炭素環式芳香族基である。

【0010】

Ar₁ ~ Ar₄ の具体例としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、2 - フルオレニル基、4 - キノリル基、4 - ピリジル基、3 - ピリジル基、2 - ピリジル基、3 - フリル基、2 - フリル基、3 - チエニル基、2 - チエニル基、2 - オキサゾリル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾイミダゾリル基、4 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、2 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、3 - エチルフェニル基、2 - エチルフェニル基、4 - n - プロピルフェニル基、4 - イソプロピルフェニル基、2 - イソプロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、4 - イソブチルフェニル基、4 - sec - ブチルフェニル基、2 - sec - ブチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、3 - tert - ブチルフェニル基、2 - tert - ブチルフェニル基、4 - n - ペンチルフェニル基、4 - イソペンチルフェニル基、2 - ネオペンチルフェニル基、4 - tert - ペンチルフェニル基、4 - n - ヘキシルフェニル基、4 - (2' - エチルブチル)フェニル基、4 - n - ヘプチルフェニル基、4 - n - オクチルフェニル基、4 - (2' - エチルヘキシル)フェニル基、4 - tert - オクチルフェニル基、4 - n - デシルフェニル基、4 - n - ドデシルフェニル基、4 - n - テトラデシルフェニル基、4 - シクロペンチルフェニル基、4 - シクロヘキシルフェニル基、4 - (4' - メチルシクロヘキシル)フェニル基、4 - (4' - tert - ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、2 - シクロヘキシルフェニル基、4 - エチル - 1 - ナフチル基、6 - n - ブチル - 2 - ナフチル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、3, 4 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジエチルフェニル基、2, 3, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 6 - トリメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2, 5 - ジイソプロピルフェニル基、2, 6 - ジイソブチルフェニル基、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル基、2, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル基、4, 6 - ジ - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル基、5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル基、4 - tert - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル基、9 - メチル - 2 - フルオレニル基、9 - エチル - 2 - フルオレニル基、9 - n - ヘキシル - 2 - フルオレニル基、9, 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、9, 9 - ジエチル - 2 - フルオレニル基、9, 9 - ジ - n - プロピル - 2 - フルオレニル基、

【0011】

4 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、2 - メトキシフェニル基、4 - エトキシフェニル基、3 - エトキシフェニル基、2 - エトキシフェニル基、4 - n - プロポキシフェニル基、3 - n - プロポキシフェニル基、4 - イソプロポキシフェニル基、2 - イソプロポキシフェニル基、4 - n - ブトキシフェニル基、4 - イソブトキシフェニル基、2 - sec - ブトキシフェニル基、4 - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - イソペンチルオキシフェニル基、2 - イソペンチルオキシフェニル基、4 - ネオペンチルオキシフェニル基、2 - ネオペンチルオキシフェニル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニル基、2 - (2' - エチルブチル)オキシフェニル基、4 - n - オクチルオキシフェニル基、4 - n - デシルオキシフェニル基、4 - n - ドデシルオキシフェニル基、4 - n - テトラデシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニル基、2 - メトキシ - 1 - ナフチル基、4 - メトキシ - 1 - ナフチル基、4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチル基、5 - エトキシ - 1 - ナフチル基、6 - メトキシ - 2 - ナフチル基、6 - エトキシ - 2 - ナフチル基、6 - n - ブトキシ - 2 - ナフチル基、6 - n - ヘキシ

10

20

30

40

50

ルオキシ - 2 - ナフチル基、7 - メトキシ - 2 - ナフチル基、7 - n - ブトキシ - 2 - ナフチル基、

2 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、2 - メチル - 5 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 5 - メトキシフェニル基、3 - エチル - 5 - メトキシフェニル基、2 - メトキシ - 4 - メチルフェニル基、3 - メトキシ - 4 - メチルフェニル基、2, 4 - ジメトキシフェニル基、2, 5 - ジメトキシフェニル基、2, 6 - ジメトキシフェニル基、3, 4 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジエトキシフェニル基、3, 5 - ジ - n - ブトキシフェニル基、2 - メトキシ - 4 - エトキシフェニル基、2 - メトキシ - 6 - エトキシフェニル基、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル基、

4 - フェニルフェニル基、3 - フェニルフェニル基、2 - フェニルフェニル基、4 - (4' - メチルフェニル)フェニル基、4 - (3' - メチルフェニル)フェニル基、4 - (4' - メトキシフェニル)フェニル基、4 - (4' - n - ブトキシフェニル)フェニル基、2 - (2' - メトキシフェニル)フェニル基、4 - (4' - クロロフェニル)フェニル基、3 - メチル - 4 - フェニルフェニル基、3 - メトキシ - 4 - フェニルフェニル基、9 - フェニル - 2 - フルオレニル基、

【0012】

4 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、2 - フルオロフェニル基、4 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、2 - クロロフェニル基、4 - プロモフェニル基、2 - プロモフェニル基、4 - クロロ - 1 - ナフチル基、4 - クロロ - 2 - ナフチル基、6 - プロモ - 2 - ナフチル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、3, 5 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジプロモフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロ - 1 - ナフチル基、1, 6 - ジクロロ - 2 - ナフチル基、2 - フルオロ - 4 - メチルフェニル基、2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル基、3 - フルオロ - 2 - メチルフェニル基、3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル基、2 - メチル - 4 - フルオロフェニル基、2 - メチル - 5 - フルオロフェニル基、3 - メチル - 4 - フルオロフェニル基、2 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 5 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 6 - メチルフェニル基、2 - メチル - 3 - クロロフェニル基、2 - メチル - 4 - クロロフェニル基、3 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、3 - メチル - 4 - クロロフェニル基、2 - クロロ - 4, 6 - ジメチルフェニル基、2 - メトキシ - 4 - フルオロフェニル基、2 - フルオロ - 4 - メトキシフェニル基、2 - フルオロ - 4 - エトキシフェニル基、2 - フルオロ - 6 - メトキシフェニル基、3 - フルオロ - 4 - エトキシフェニル基、3 - クロロ - 4 - メトキシフェニル基、2 - メトキシ - 5 - クロロフェニル基、3 - メトキシ - 6 - クロロフェニル基、5 - クロロ - 2, 4 - ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】

一般式(1)で表される化合物において、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、好ましくは、-N Ar_1 Ar_2 および -N Ar_3 Ar_4 は、置換または未置換の -N - カルバゾリイル基、置換または未置換の -N - フェノキサジニイル基、あるいは置換または未置換の -N - フェノチアジニイル基を形成していてもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい -N - カルバゾリイル基、-N - フェノキサジニイル基、あるいは -N - フェノチアジニイル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい -N - カルバゾリイル基、-N - フェノキサジニイル基、あるいは

10

20

30

40

50

- N - フェノチアジニール基であり、さらに好ましくは、未置換の - N - カルバゾリール基、未置換の - N - フェノキサジニール基、あるいは未置換の - N - フェノチアジニール基である。

【 0 0 1 4 】

- N A r₁ A r₂ および - N A r₃ A r₄ は含窒素複素環を形成していてもよく、具体例としては、例えば、- N - カルバゾリール基、2 - メチル - N - カルバゾリール基、3 - メチル - N - カルバゾリール基、4 - メチル - N - カルバゾリール基、3 - n - ブチル - N - カルバゾリール基、3 - n - ヘキシル - N - カルバゾリール基、3 - n - オクチル - N - カルバゾリール基、3 - n - デシル - N - カルバゾリール基、3 , 6 - ジメチル - N - カルバゾリール基、2 - メトキシ - N - カルバゾリール基、3 - メトキシ - N - カルバ
10
ゾリール基、3 - エトキシ - N - カルバゾリール基、3 - イソプロポキシ - N - カルバ
ゾリール基、3 - n - ブトキシ - N - カルバゾリール基、3 - n - オクチルオキシ - N - カ
ルバゾリール基、3 - n - デシルオキシ - N - カルバゾリール基、3 - フェニル - N - カ
ルバゾリール基、3 - (4 ' - メチルフェニル) - N - カルバゾリール基、3 - (4 ' -
tert - ブチルフェニル) - N - カルバゾリール基、3 - クロロ - N - カルバゾリール基、
- N - フェノキサジニール基、- N - フェノチアジニール基、2 - メチル - N - フェノチ
アジニール基などを挙げるができる。

【 0 0 1 5 】

一般式 (1) で表される化合物において、R₁ および R₂ は水素原子、直鎖、分岐または
20
環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラル
キル基を表し、

好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 4
~ 16 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 5 ~ 16 の置換または未置換の
アラルキル基であり、

より好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数
6 ~ 12 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 7 ~ 12 の置換または未置換
のアラルキル基であり、

さらに好ましくは、R₁ および R₂ は炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基
、炭素数 6 ~ 10 の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数 7 ~ 10 の炭素環式アラルキル基
30
である。

【 0 0 1 6 】

尚、R₁ および R₂ の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、A r₁
~ A r₄ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

R₁ および R₂ の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル
基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec -
ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert -
ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、2 - エチルブチル基、3 , 3 - ジメチ
ルブチル基、シクロヘキシル基、n - ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n - オクチ
ル基、tert - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ド
40
デシル基、n - テトラデシル基、n - ヘキサデシル基などを挙げるができるが、これ
らに限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

また、R₁ および R₂ の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベン
ンジル基、フェネチル基、- メチルベンジル基、, - ジメチルベンジル基、1 - ナ
フチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、フルフリル基、2 - メチルベンジル基、3 - メ
チルベンジル基、4 - メチルベンジル基、4 - エチルベンジル基、4 - イソプロピルベン
50
ジル基、4 - tert - ブチルベンジル基、4 - n - ヘキシルベンジル基、4 - ノニルベンジ
ル基、3 , 4 - ジメチルベンジル基、3 - メトキシベンジル基、4 - メトキシベンジル基
、4 - エトキシベンジル基、4 - n - ブトキシベンジル基、4 - n - ヘキシルオキシベン
ジル基、4 - ノニルオキシベンジル基、4 - フルオロベンジル基、3 - フルオロベンジル

基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などのアラルキル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】

Z₁ および Z₂ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4~20の置換または未置換のアリール基であり、

より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6~12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

10

【0019】

尚、Z₁ および Z₂ の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、R₁ および R₂ の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。

また、Z₁ および Z₂ の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、Ar₁ ~ Ar₄ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

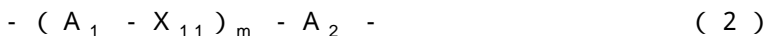
Z₁ および Z₂ のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。

20

【0020】

一般式(1)で表される化合物において、X₁ および X₂ は置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、一般式(2)で表されるアリール基である。

30



(式中、A₁ および A₂ は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、X₁₁ は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す)

【0021】

一般式(2)において、A₁ および A₂ は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、好ましくは、置換または未置換の1,3-フェニレン基、置換または未置換の1,4-フェニレン基、置換または未置換の1,4-ナフチレン基、置換または未置換の1,5-ナフチレン基、置換または未置換の2,6-ナフチレン基、置換または未置換の2,7-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2,7-ジイル基であり、より好ましくは、置換または未置換の1,4-フェニレン基、置換または未置換の1,4-ナフチレン基、置換または未置換の1,5-ナフチレン基、置換または未置換の2,6-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2,7-ジイル基である。

40

一般式(2)において、X₁₁ は単結合、酸素原子または硫黄原子を表す。

一般式(2)において、mは0または1を表す。

一般式(2)において、mが1を表す時、より好ましくは、A₁ は置換または未置換の1,4-フェニレン基である。

【0022】

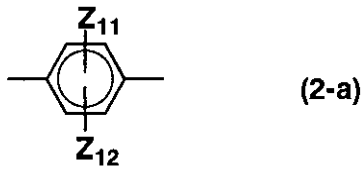
一般式(1)で表される化合物において、X₁ および X₂ としては、より好ましくは、一

50

般式(2-a)～一般式(2-h)で表されるアリーレン基である。

【0023】

【化4】

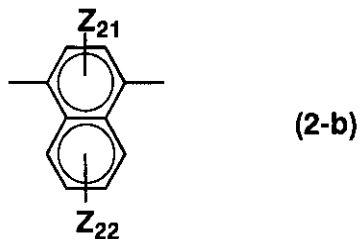


10

(式中、 Z_{11} および Z_{12} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0024】

【化5】

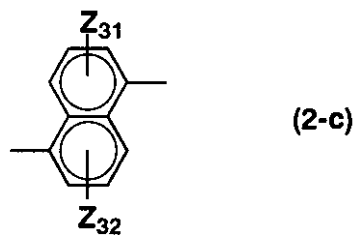


20

(式中、 Z_{21} および Z_{22} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0025】

【化6】

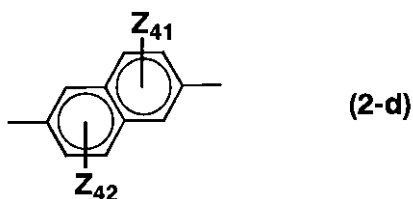


30

(式中、 Z_{31} および Z_{32} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0026】

【化7】



40

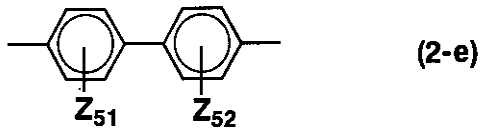
(式中、 Z_{41} および Z_{42} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

50

)

【 0 0 2 7 】

【 化 8 】

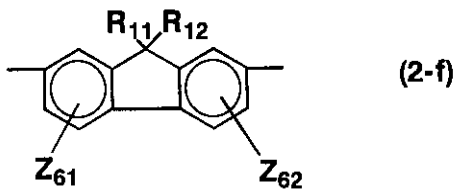


(式中、 Z_{51} および Z_{52} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

10

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】

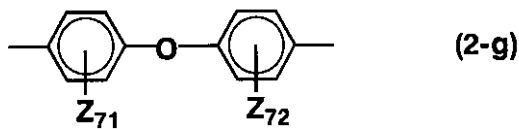


(式中、 Z_{61} および Z_{62} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 R_{11} および R_{12} は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す)

20

【 0 0 2 9 】

【 化 1 0 】



30

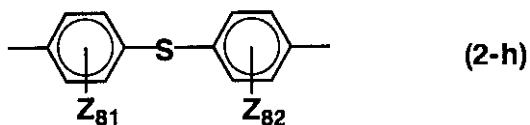
【 0 0 3 0 】

(式中、 Z_{71} および Z_{72} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【 0 0 3 1 】

【 化 1 1 】

40



(式中、 Z_{81} および Z_{82} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【 0 0 3 2 】

一般式(2-a)~一般式(2-h)において、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{21} 、 Z_{22} 、 Z_{31} 、 Z_{32} 、

50

Z_{41} 、 Z_{42} 、 Z_{51} 、 Z_{52} 、 Z_{61} 、 Z_{62} 、 Z_{71} 、 Z_{72} 、 Z_{81} および Z_{82} (以下、 $Z_{11} \sim Z_{82}$ と略記する)は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4~20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6~12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0033】

$Z_{11} \sim Z_{82}$ の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 R_1 および R_2 の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、 $Z_{11} \sim Z_{82}$ の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

【0034】

$Z_{11} \sim Z_{82}$ のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、 Z_1 および Z_2 の具体例として挙げたハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基を挙げることができる。

【0035】

一般式(2-f)で表される基において、 R_{11} および R_{12} は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4~16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5~16の置換または未置換のアラルキル基であり、

より好ましくは、水素原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7~12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、 R_{11} および R_{12} は炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7~10の炭素環式アラルキル基である。

【0036】

尚、 R_{11} および R_{12} の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 R_{11} および R_{12} の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば R_1 および R_2 の具体例として挙げた置換または未置換のアルキル基を例示することができる。また、 R_{11} および R_{12} の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、 R_1 および R_2 の具体例として挙げた置換または未置換のアラルキル基を例示することができる。

【0037】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物(化12~化58)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、式中、Phはフェニル基を、Bzはベンジル基を表す。

【0038】

【化12】

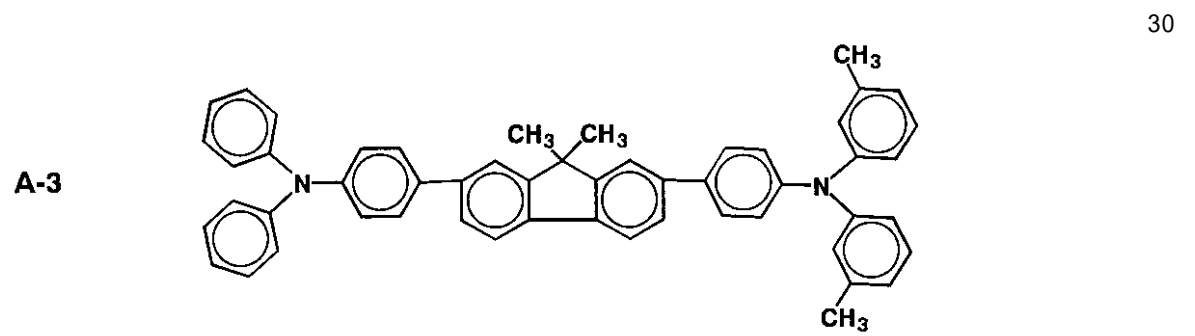
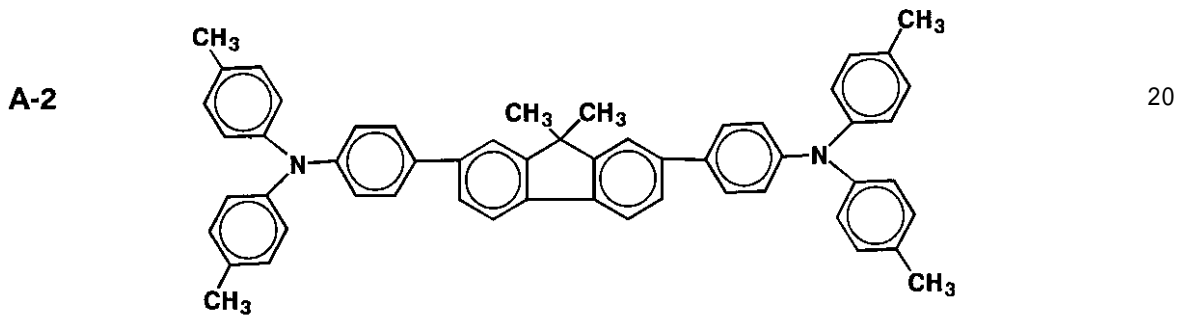
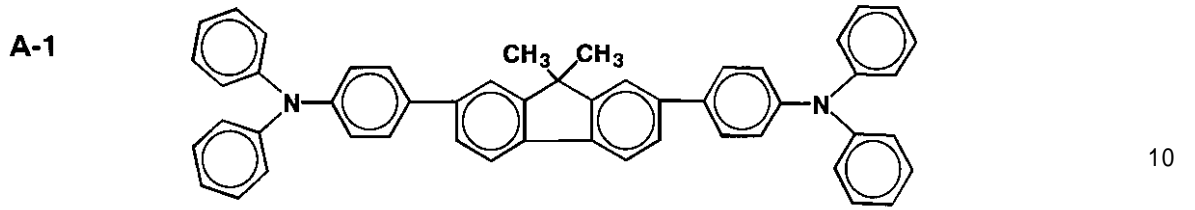
10

20

30

40

例示化合物番号

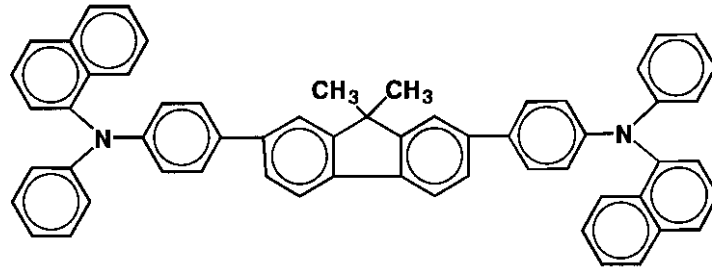


【 0 0 3 9 】

【 化 1 3 】

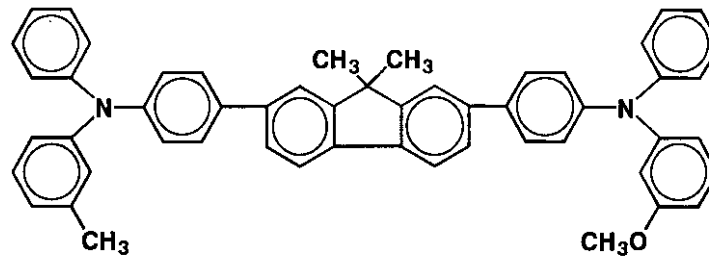
40

A-4



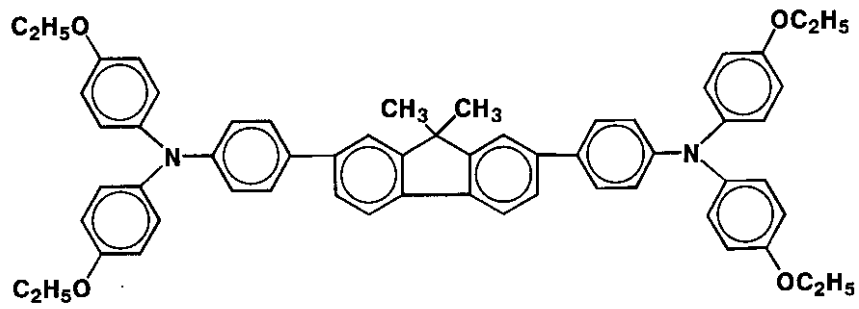
10

A-5



20

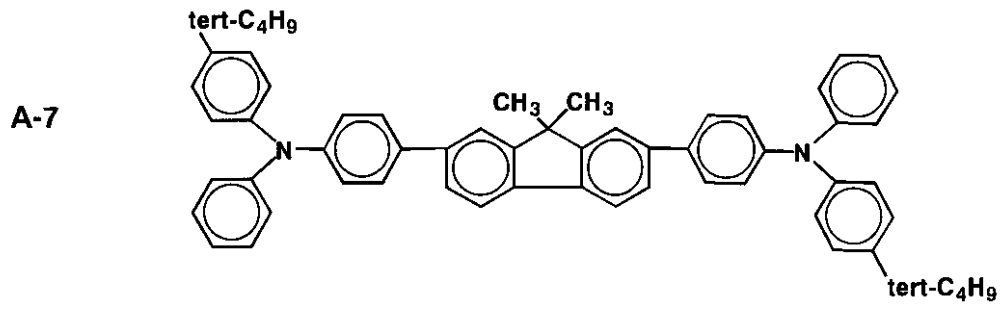
A-6



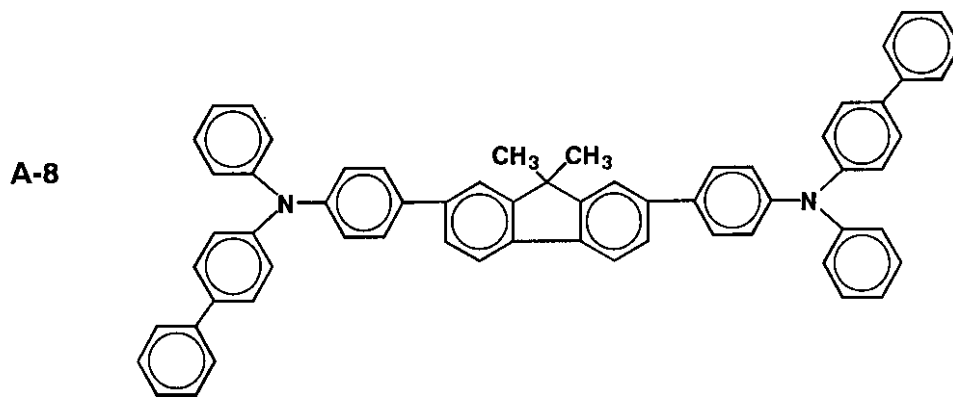
30

【 0 0 4 0 】

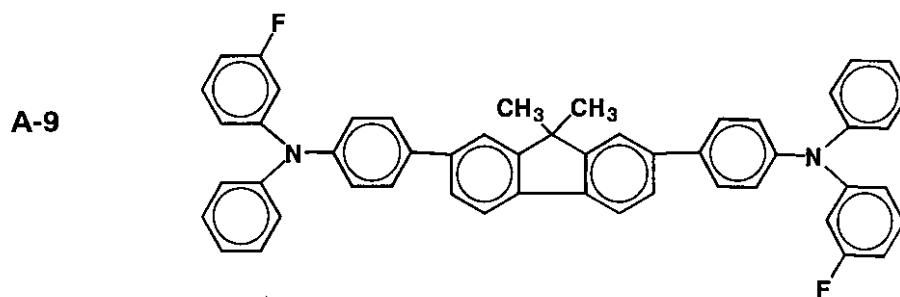
【 化 1 4 】



10

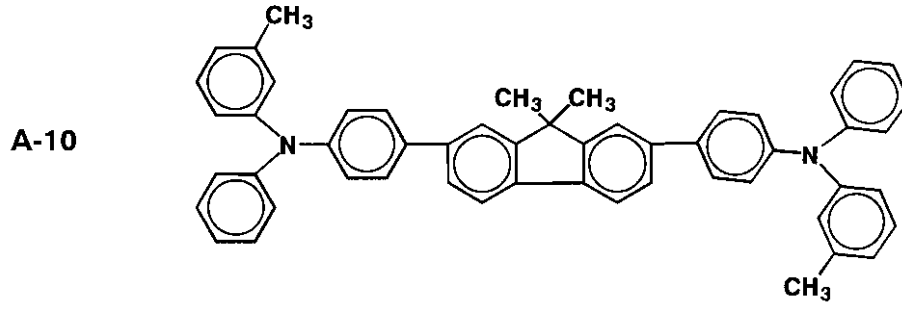


20

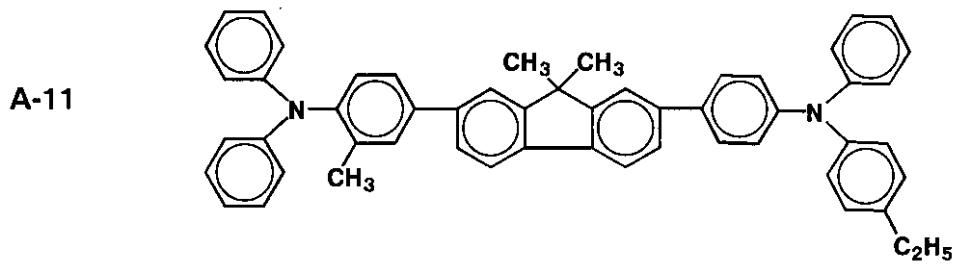


30

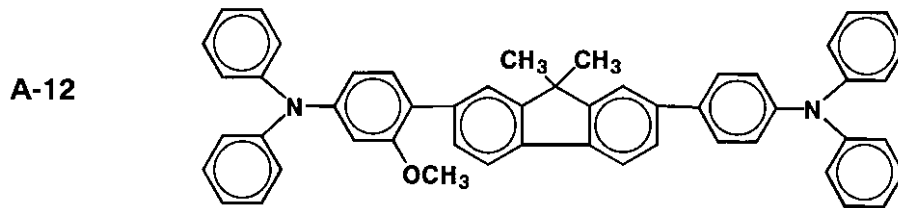
【 0 0 4 1 】
【 化 1 5 】



10



20

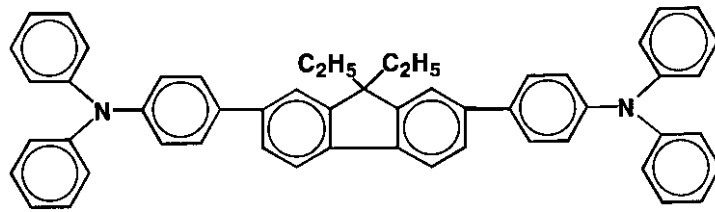


30

【 0 0 4 2 】

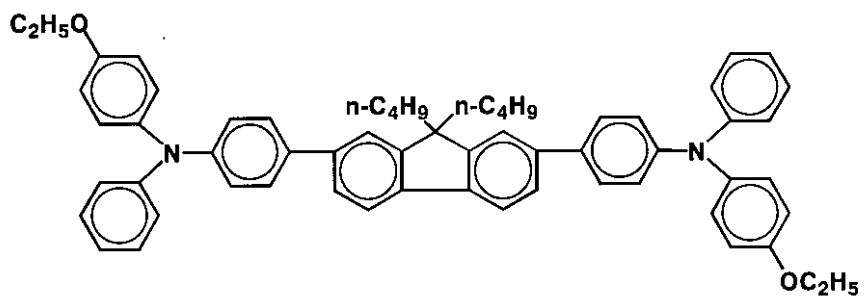
【 化 1 6 】

A-13



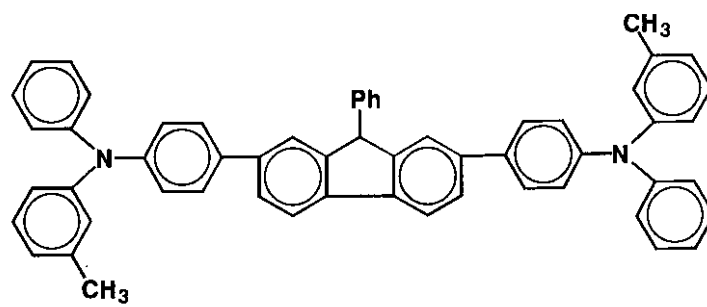
10

A-14



20

A-15

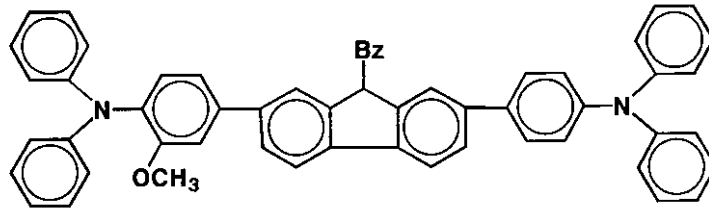


30

【 0 0 4 3 】

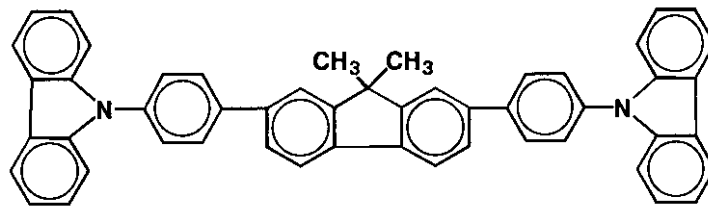
【 化 1 7 】

A-16



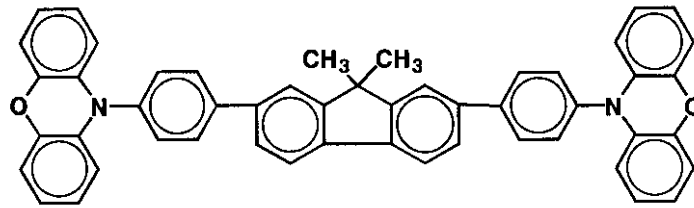
10

A-17



20

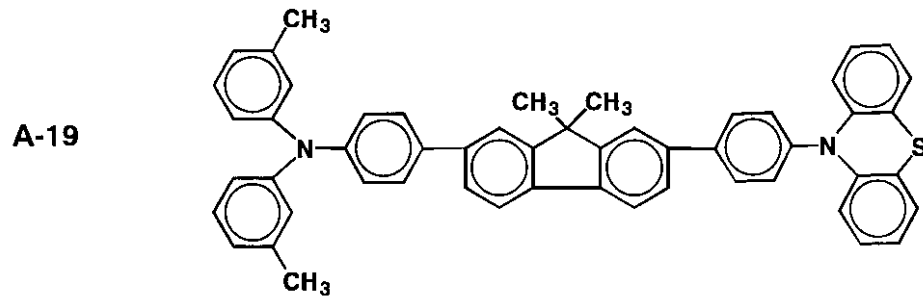
A-18



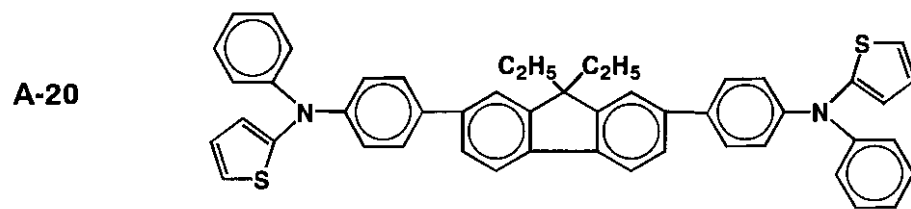
30

【 0 0 4 4 】

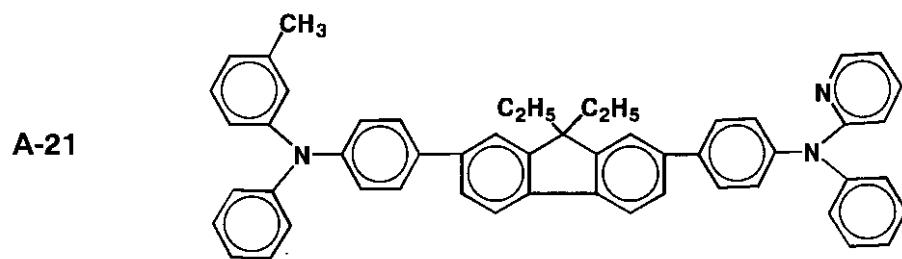
【 化 1 8 】



10



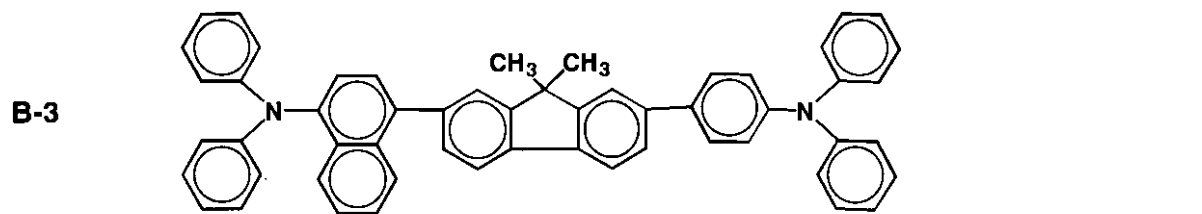
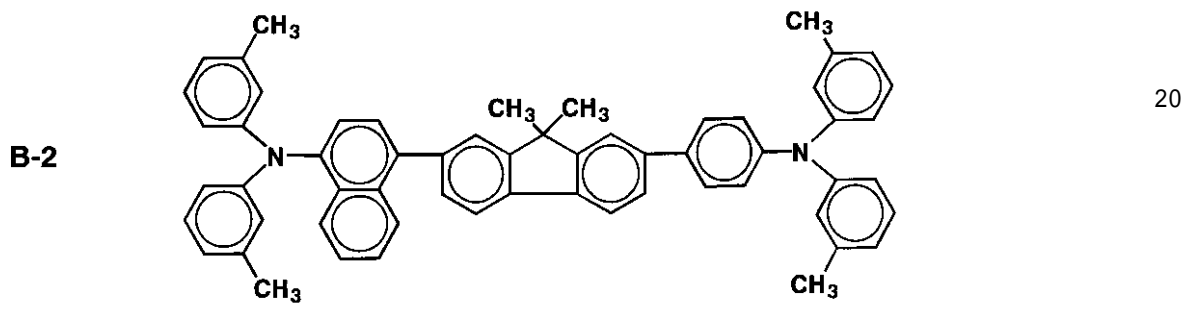
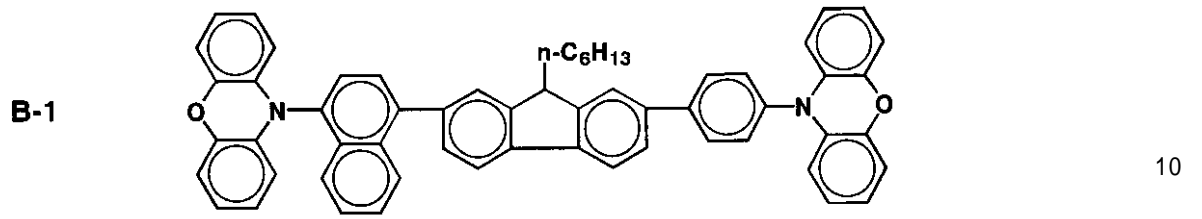
20



30

【 0 0 4 5 】
【 化 1 9 】

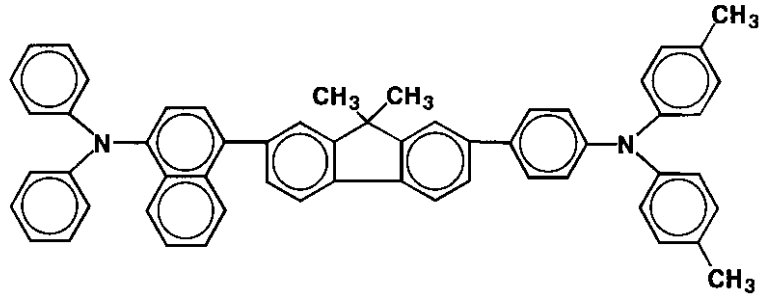
例示化合物番号



【 0 0 4 6 】
【 化 2 0 】

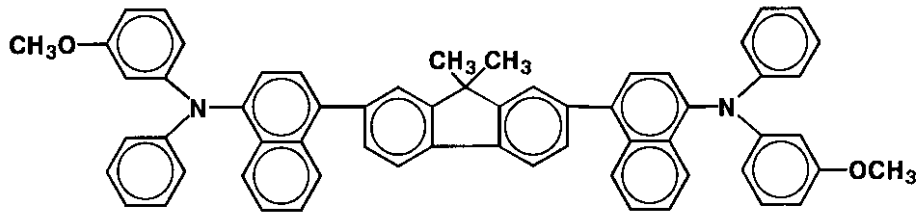
40

B-4



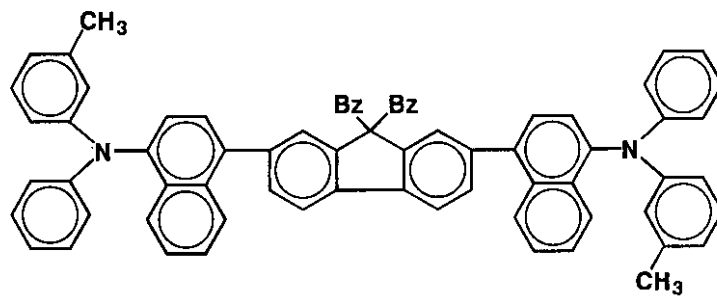
10

B-5



20

B-6

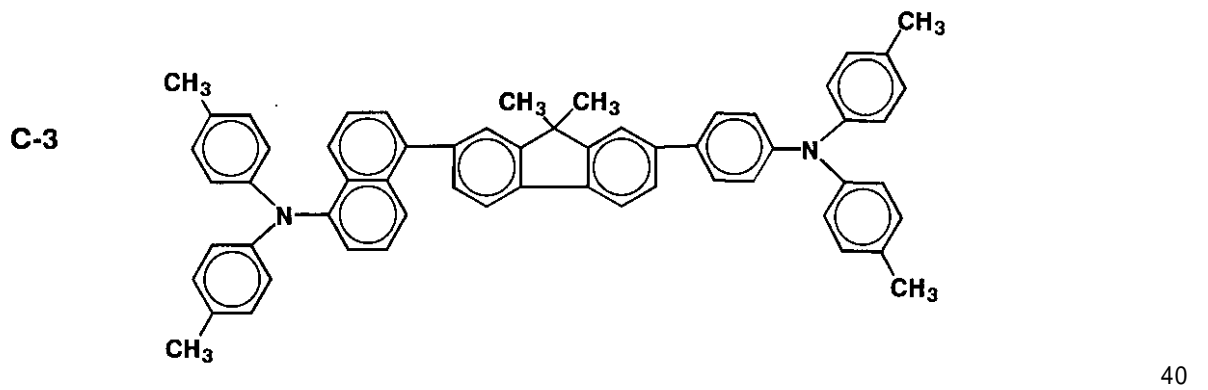
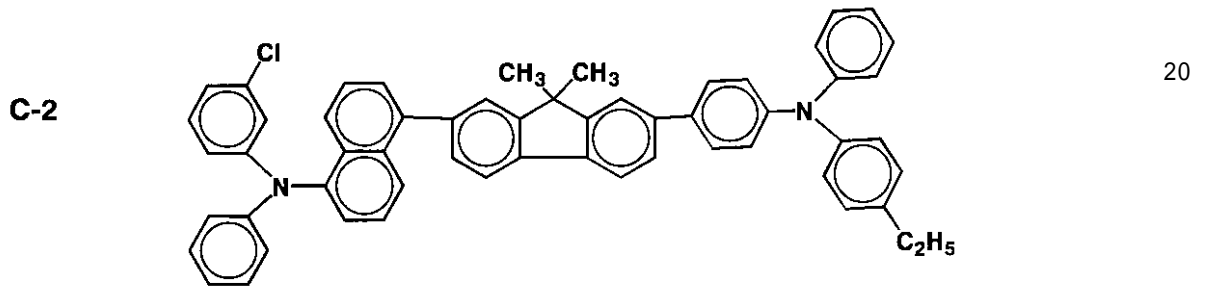
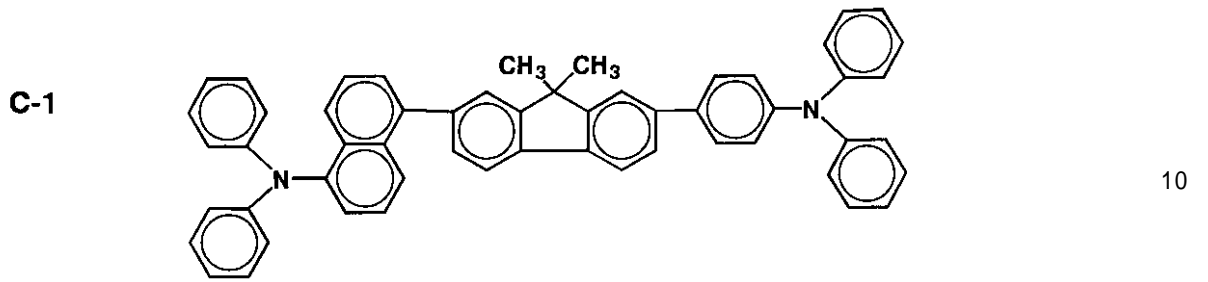


30

【 0 0 4 7 】

【 化 2 1 】

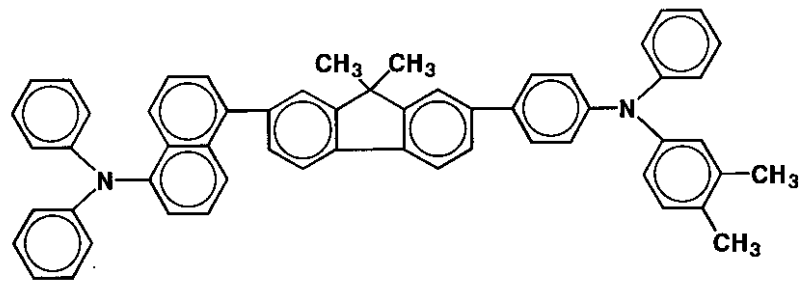
例示化合物番号



【 0 0 4 8 】

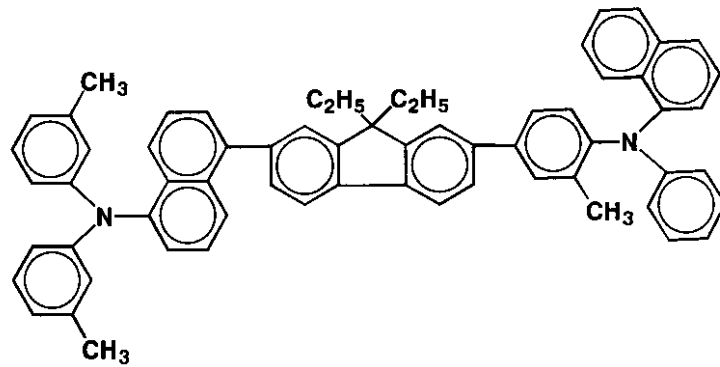
【 化 2 2 】

C-4



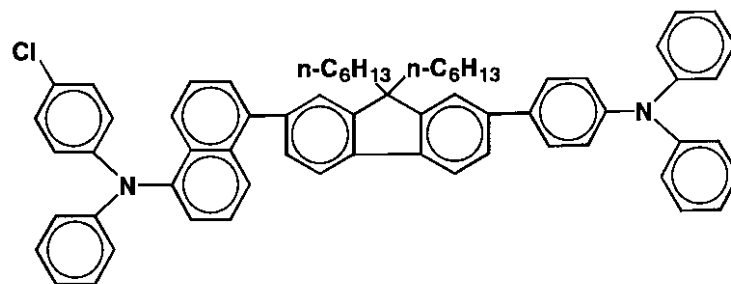
10

C-5



20

C-6

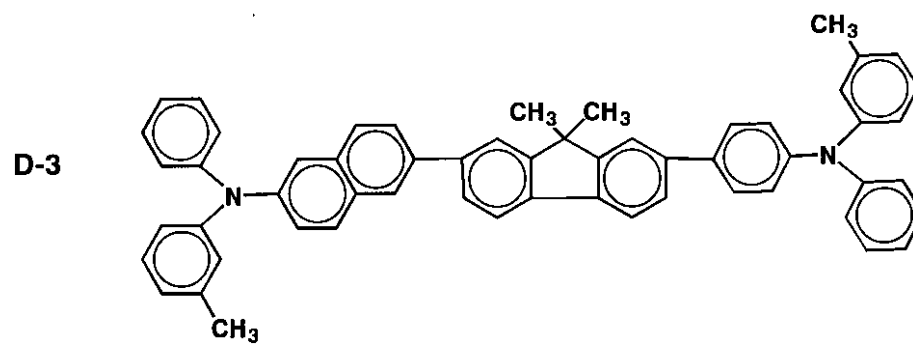
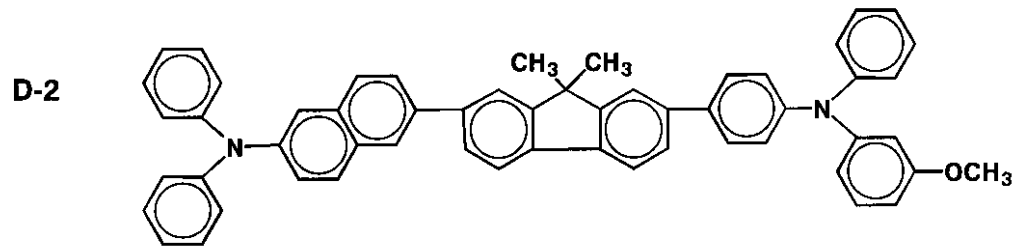
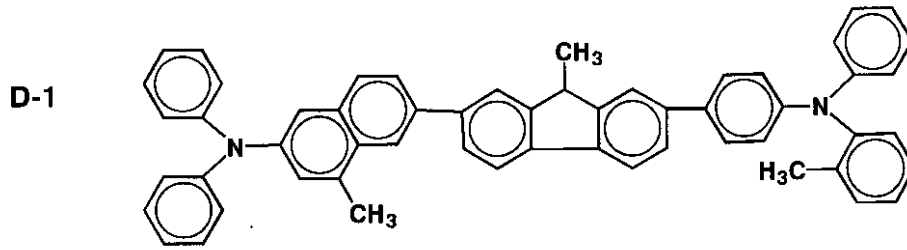


30

【 0 0 4 9 】

【 化 2 3 】

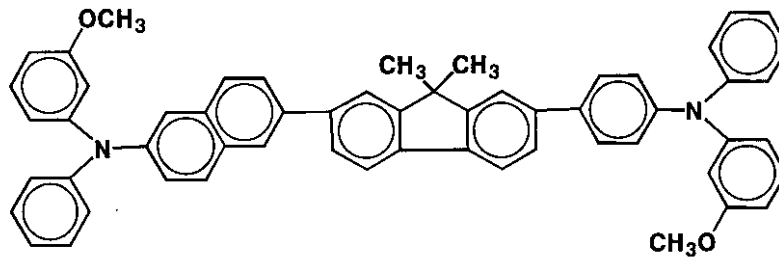
例示化合物番号



【 0 0 5 0 】
【 化 2 4 】

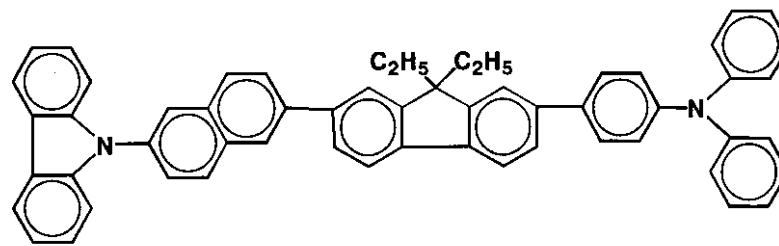
40

D-4



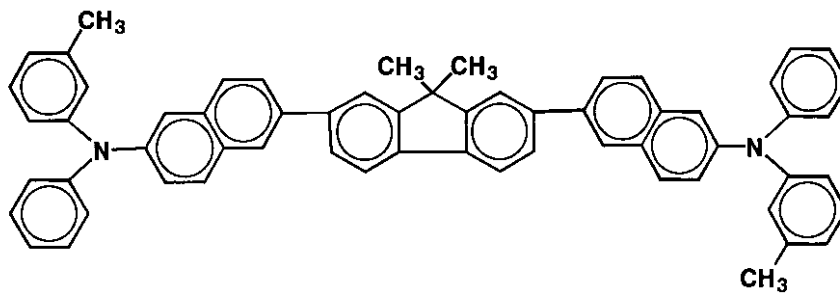
10

D-5



20

D-6

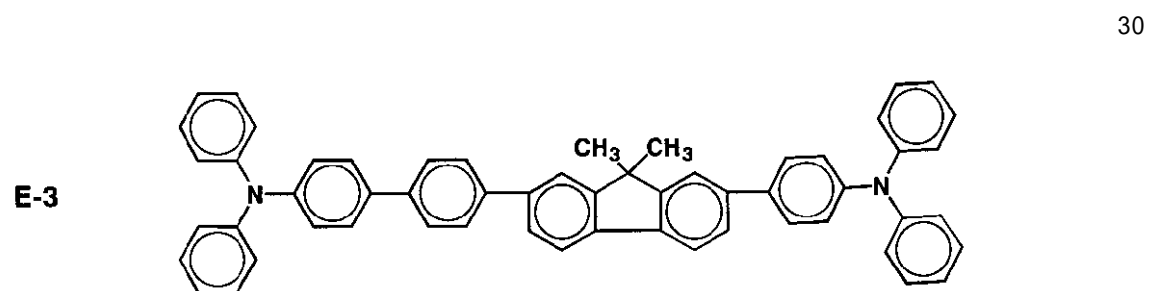
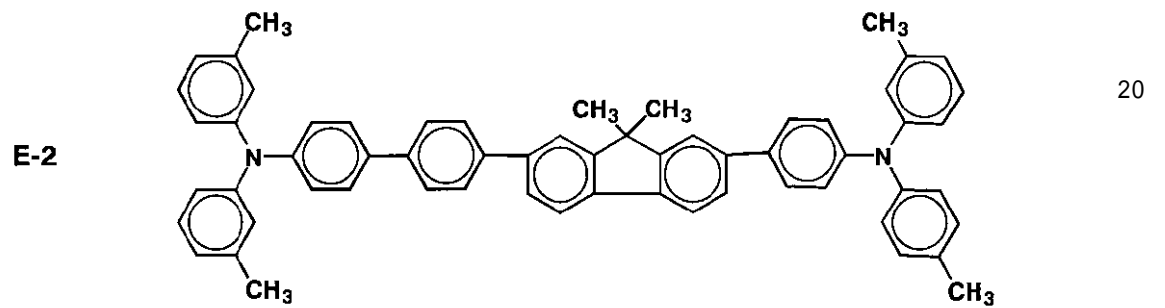
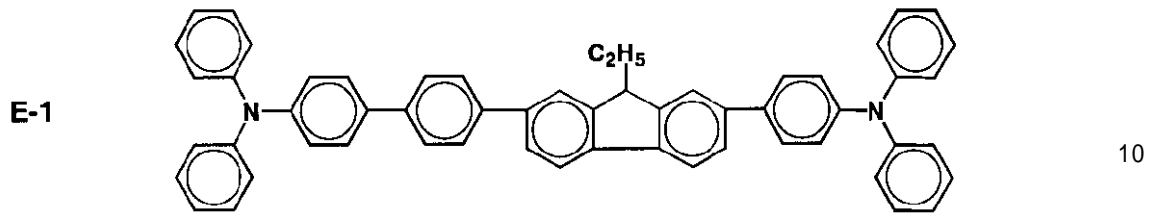


30

【 0 0 5 1 】

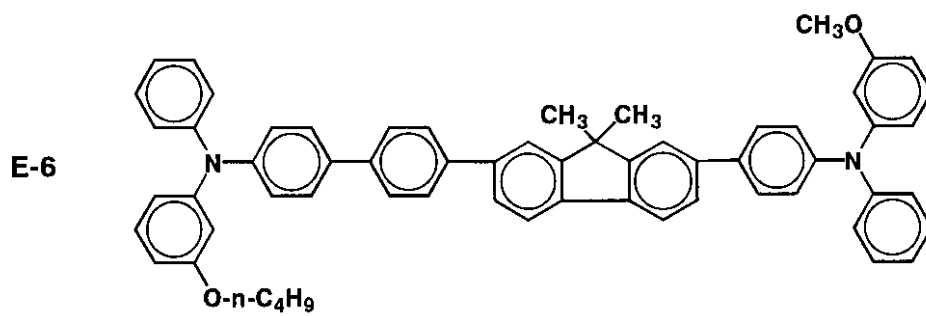
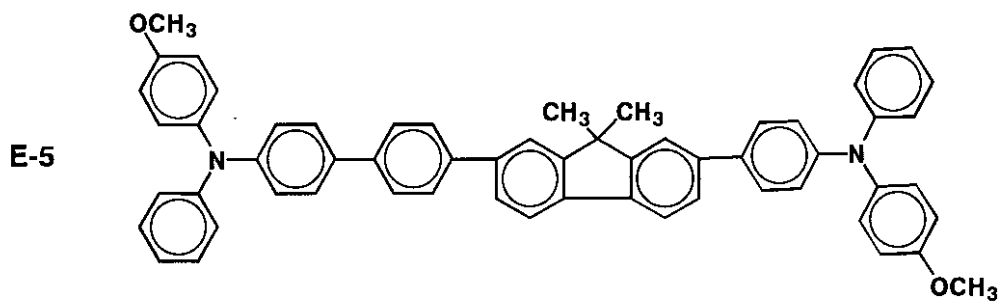
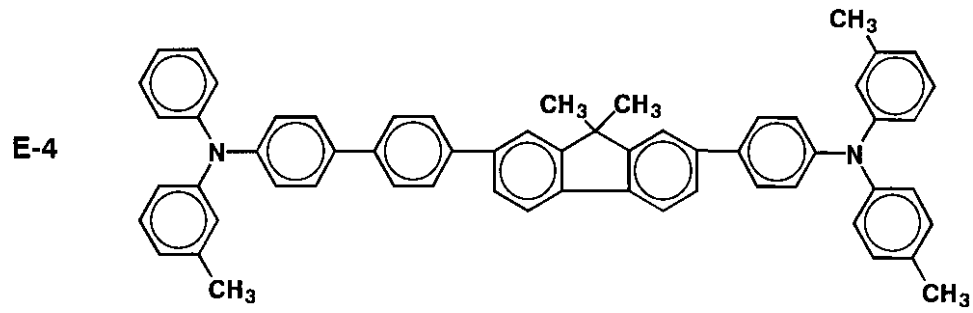
【 化 2 5 】

例示化合物番号



【 0 0 5 2 】

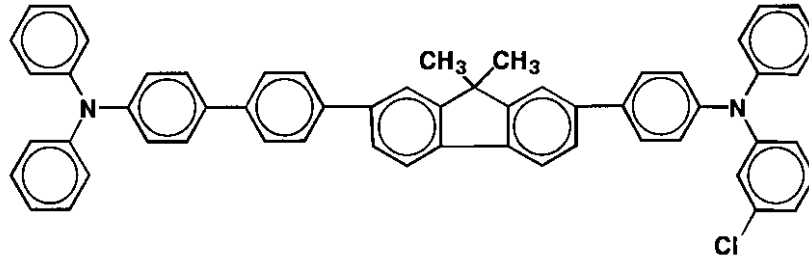
【 化 2 6 】



【 0 0 5 3 】

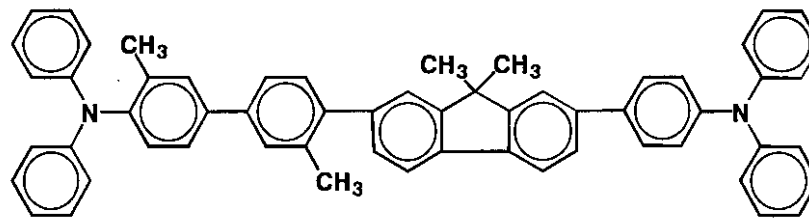
【 化 2 7 】

E-7



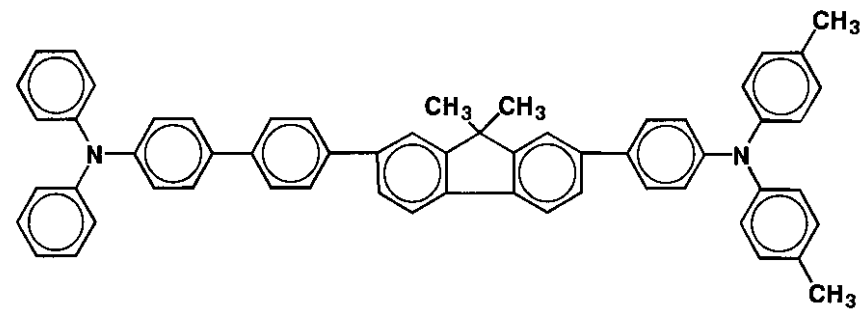
10

E-8



20

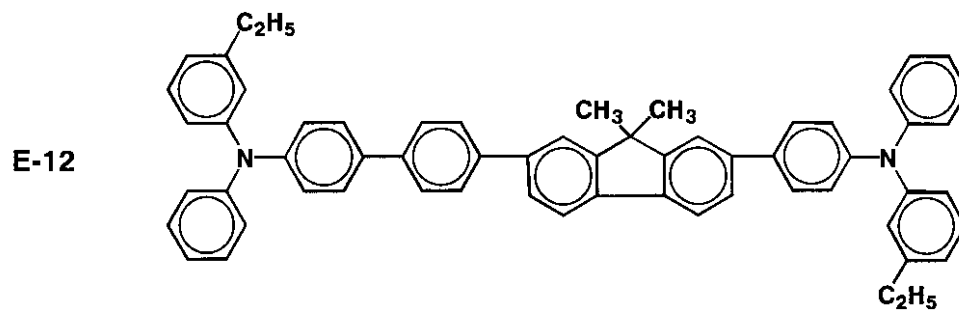
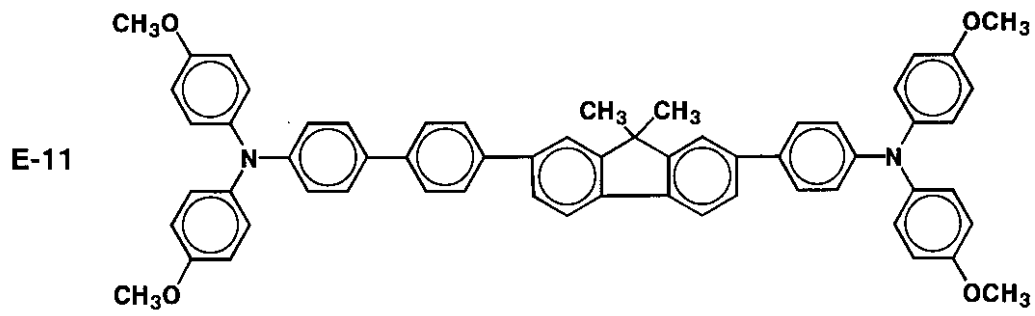
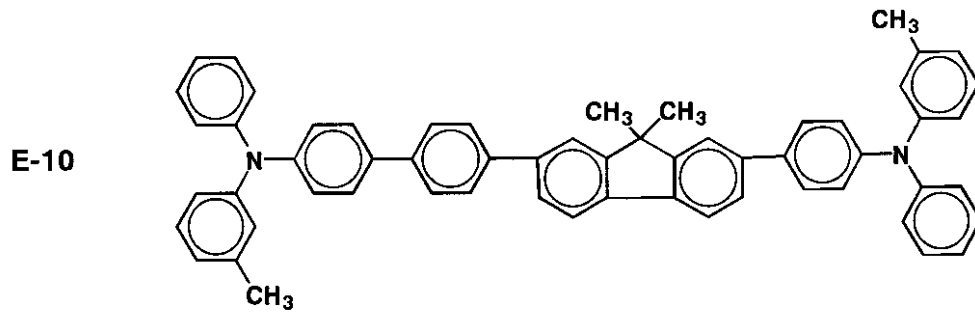
E-9



30

【 0 0 5 4 】

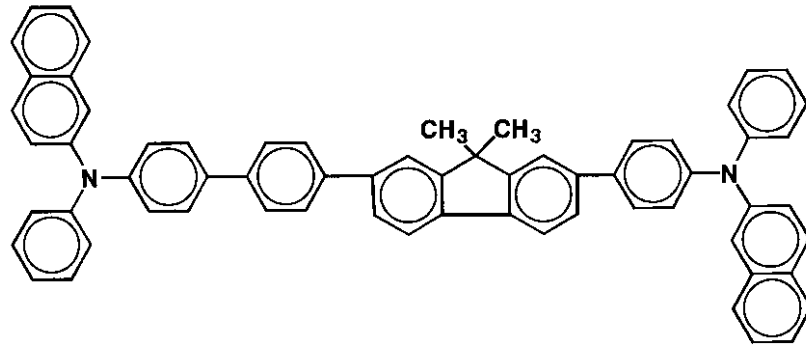
【 化 2 8 】



【 0 0 5 5 】

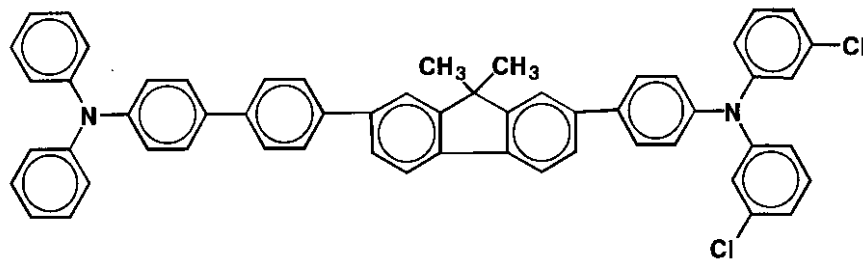
【 化 2 9 】

E-13



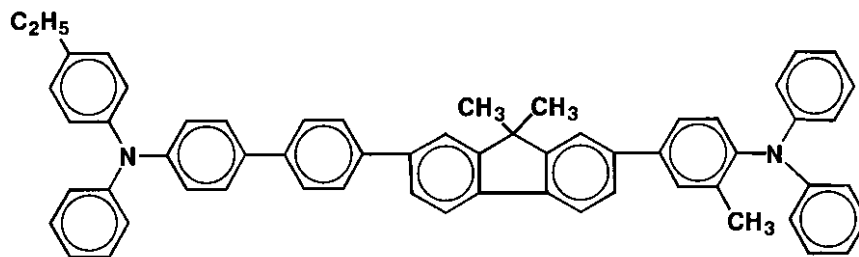
10

E-14



20

E-15

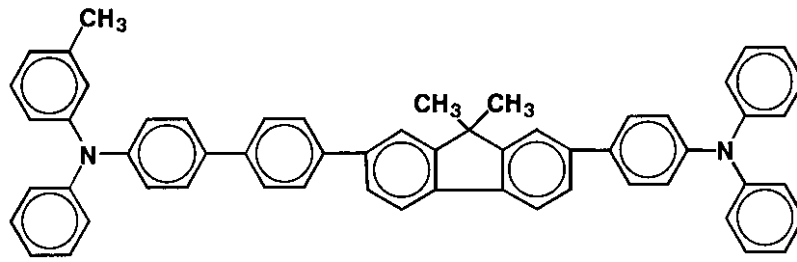


30

【 0 0 5 6 】

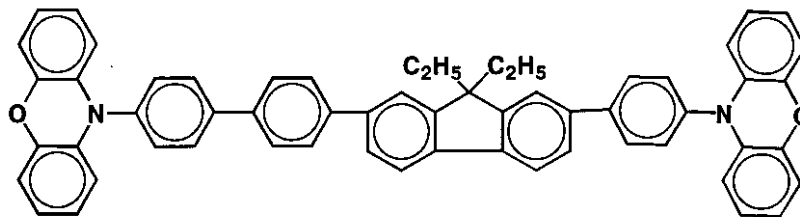
【 化 3 0 】

E-16



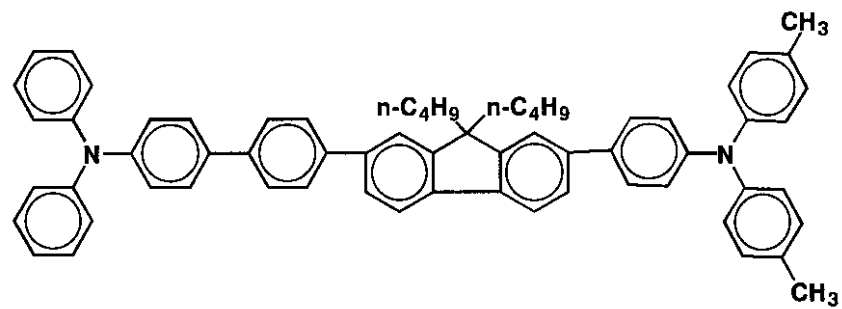
10

E-17



20

E-18

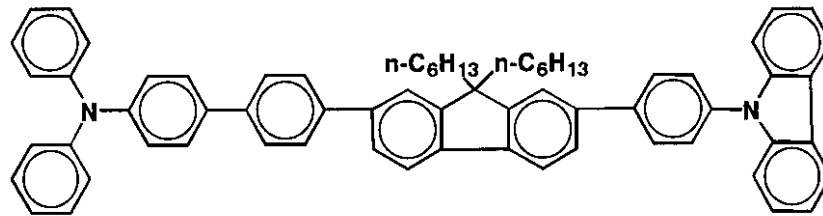


30

【 0 0 5 7 】

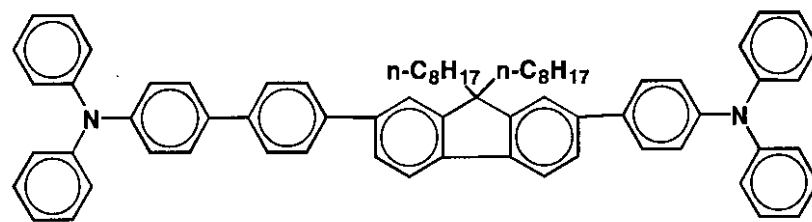
【 化 3 1 】

E-19



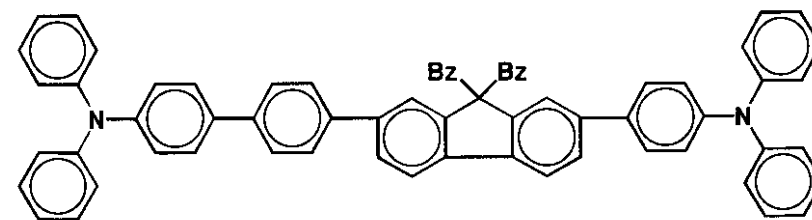
10

E-20



20

E-21

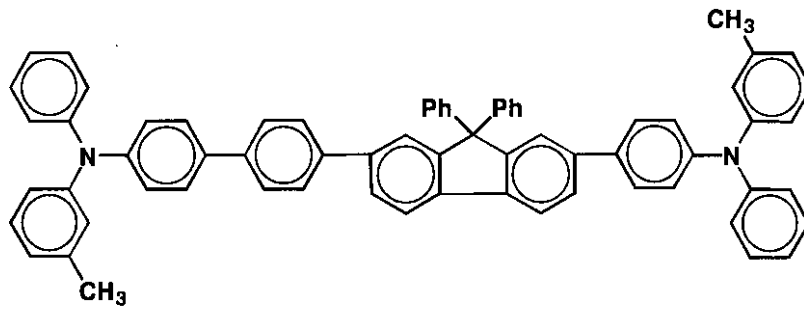


30

【 0 0 5 8 】

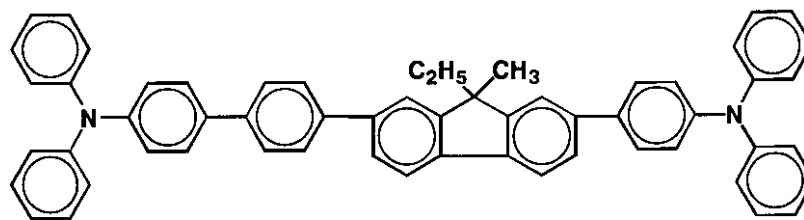
【 化 3 2 】

E-22



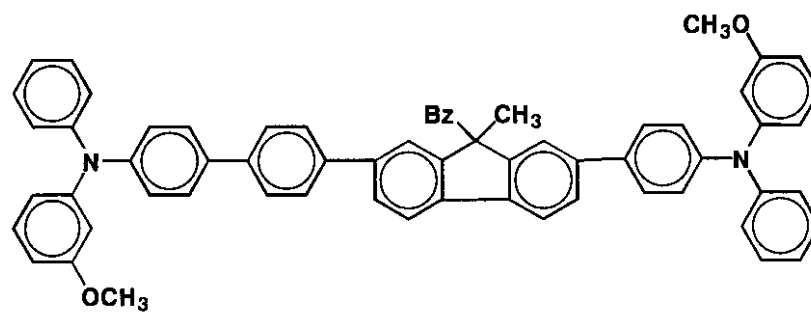
10

E-23



20

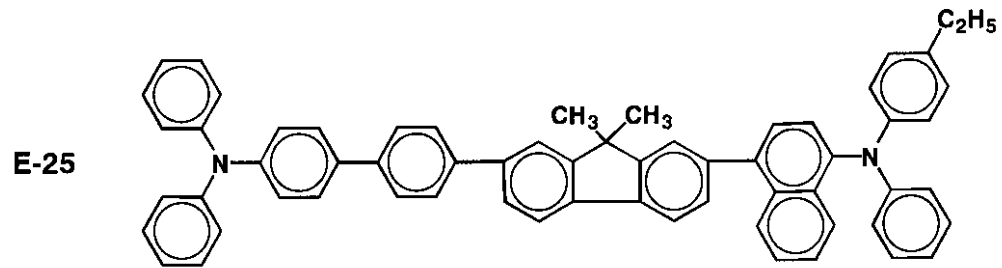
E-24



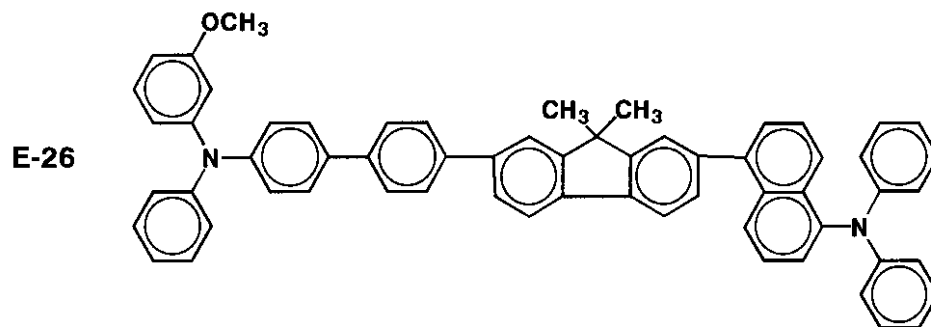
30

【 0 0 5 9 】

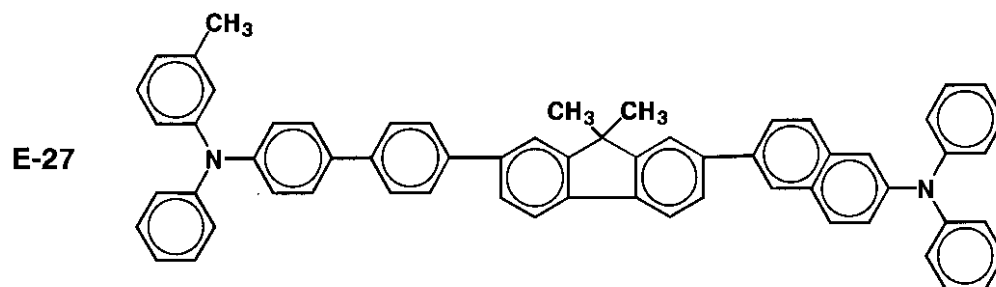
【 化 3 3 】



10



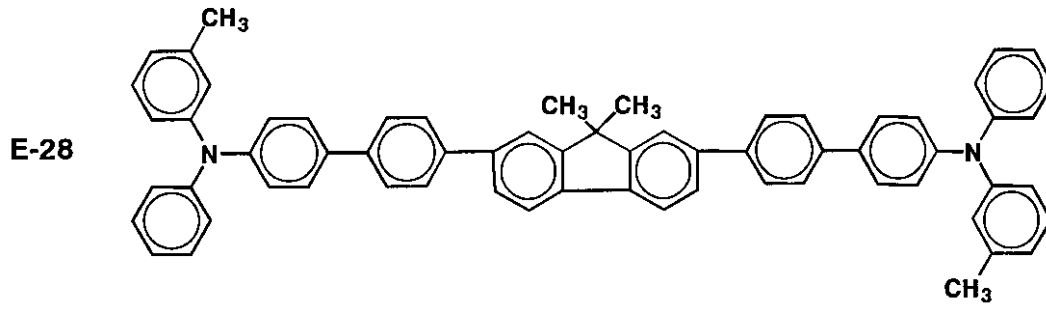
20



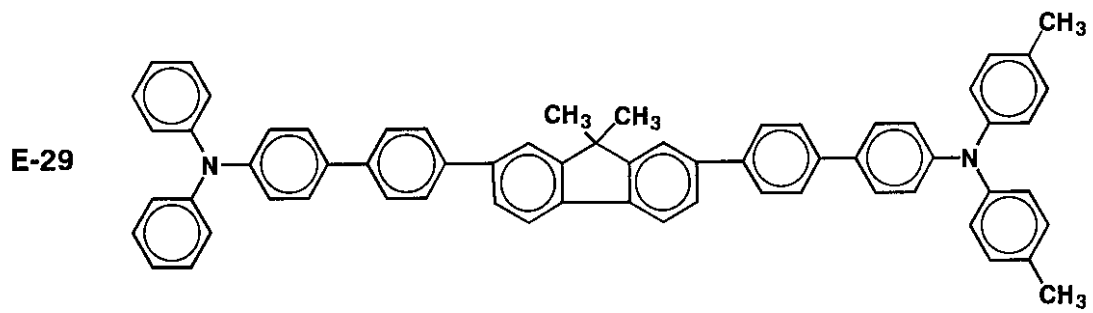
30

【 0 0 6 0 】

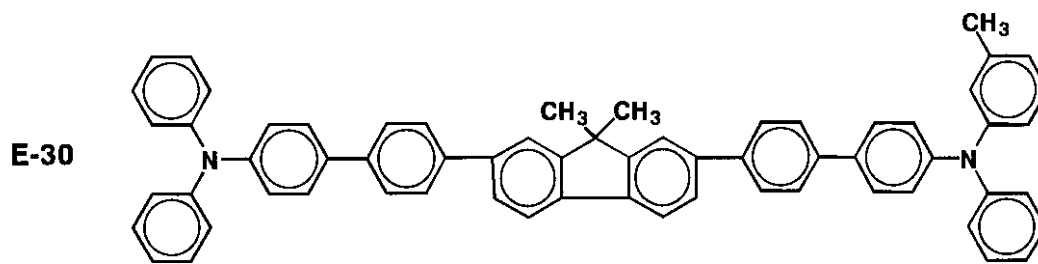
【 化 3 4 】



10



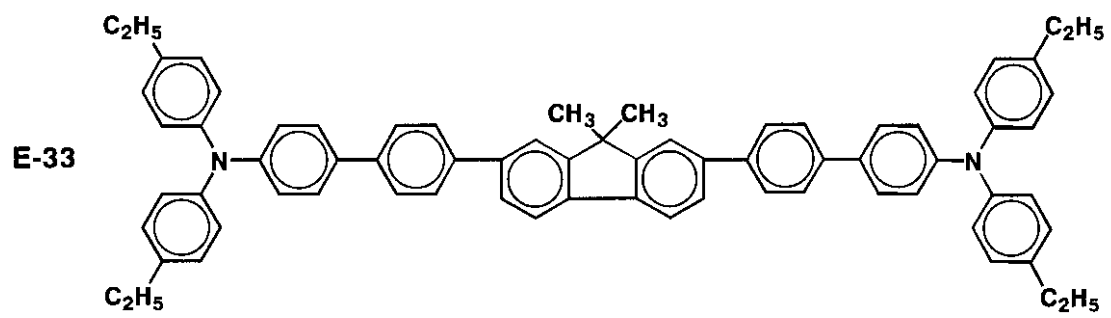
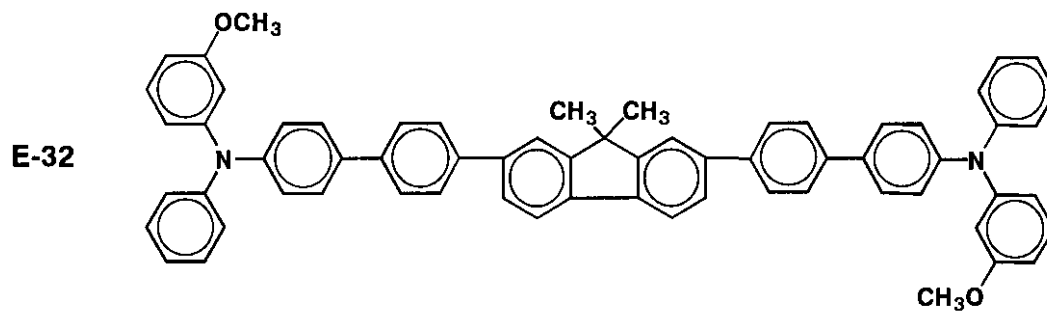
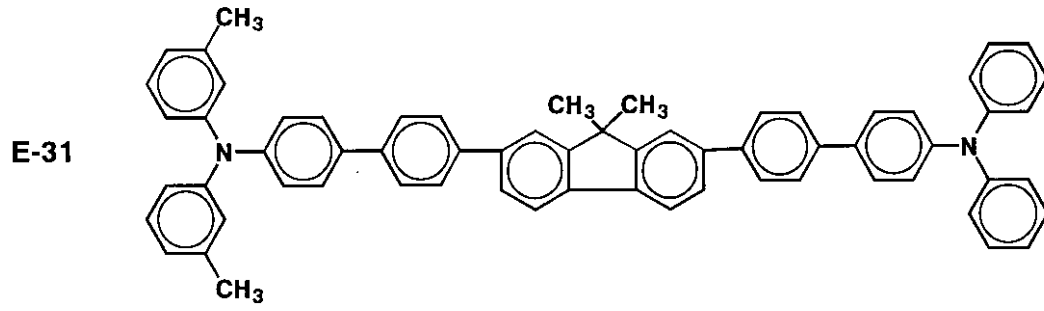
20



30

【 0 0 6 1 】

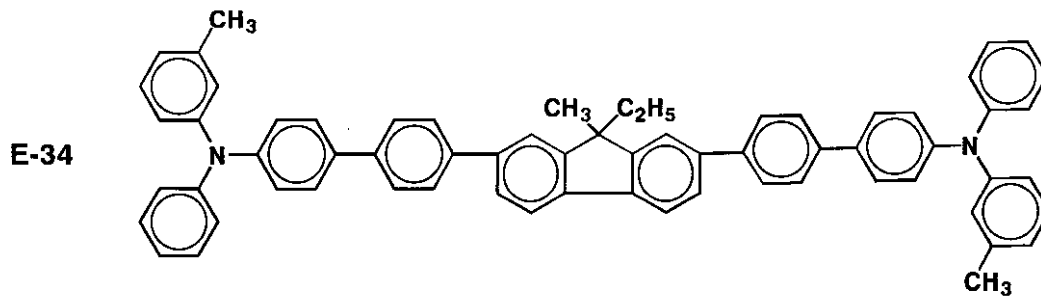
【 化 3 5 】



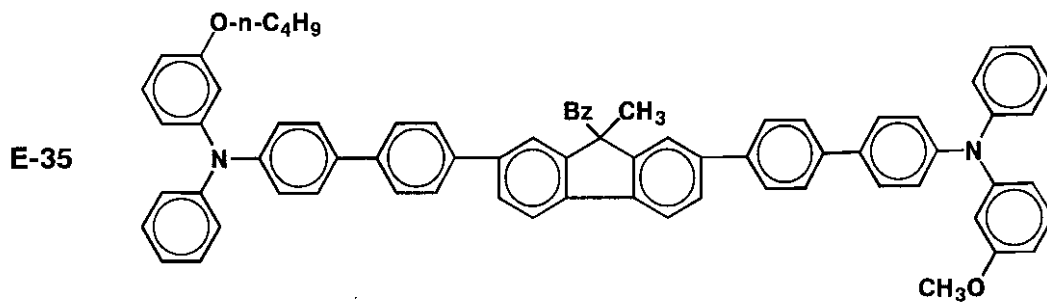
【 0 0 6 2 】

【 化 3 6 】

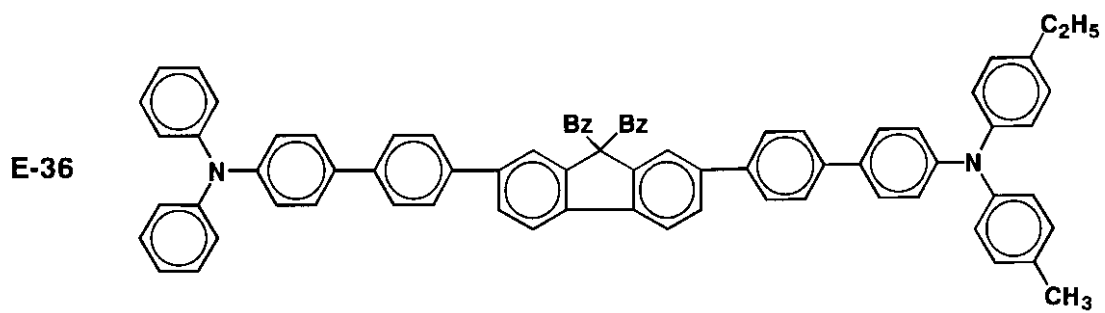
40



10



20

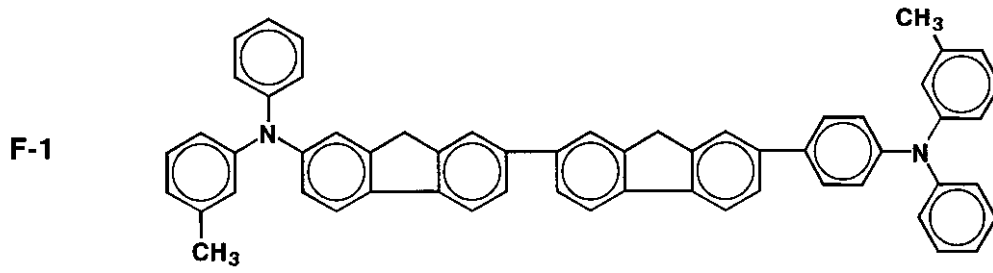


30

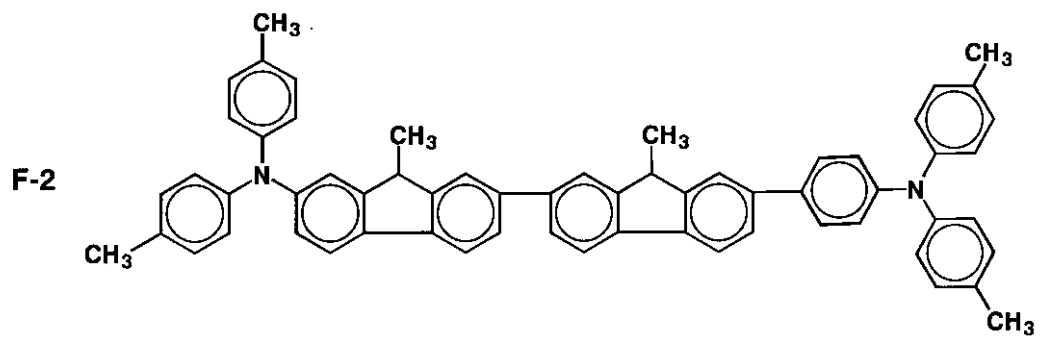
【 0 0 6 3 】
【 化 3 7 】

40

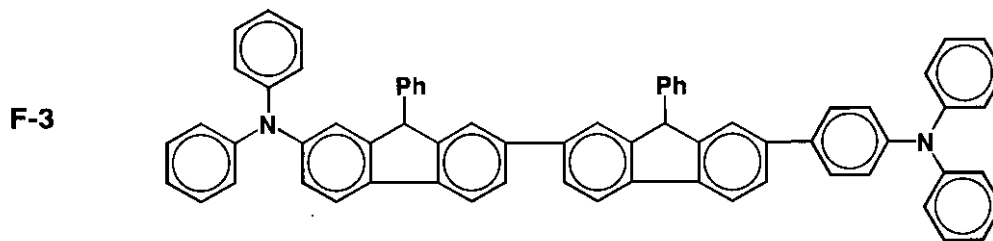
例示化合物番号



10



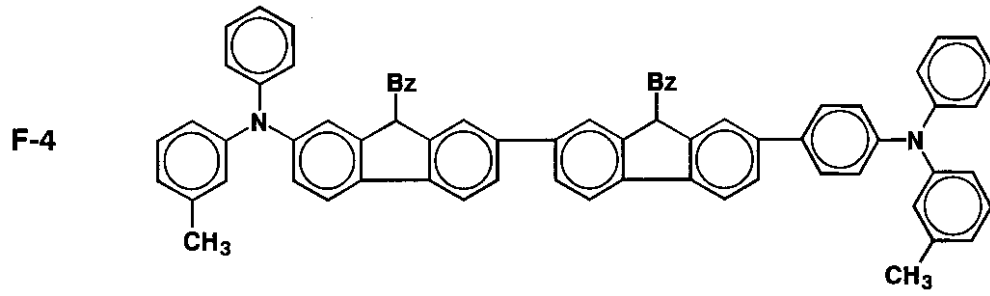
20



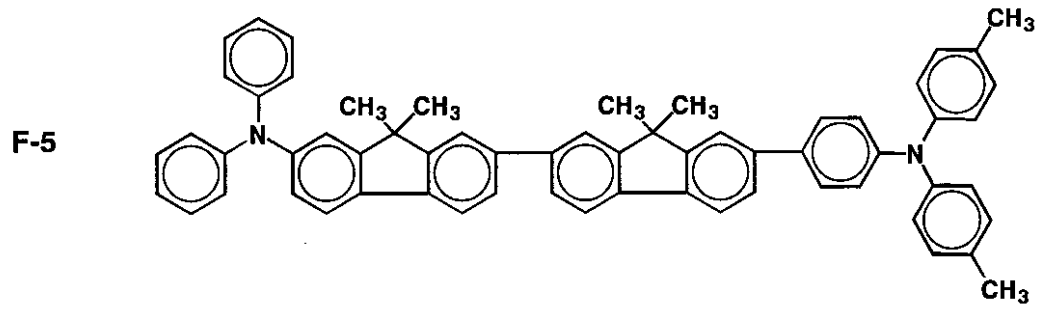
30

【 0 0 6 4 】

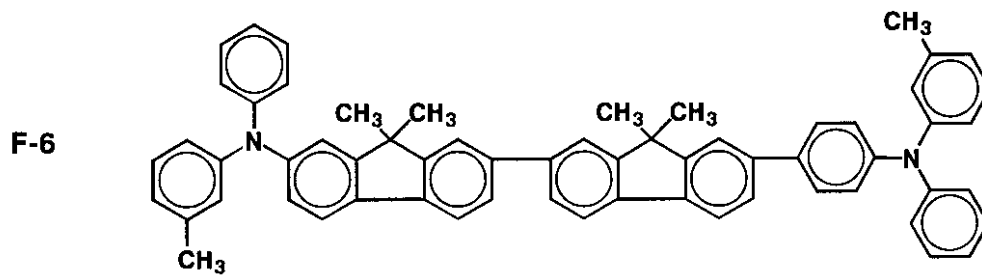
【 化 3 8 】



10



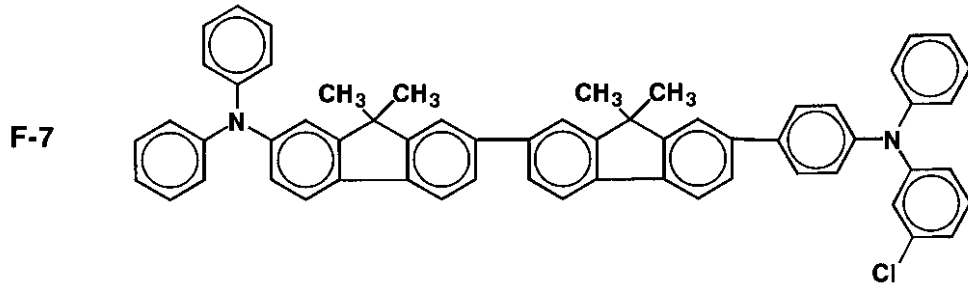
20



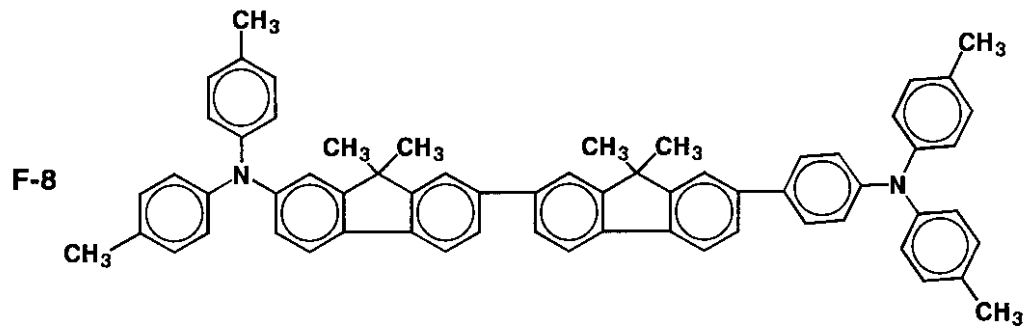
30

【 0 0 6 5 】

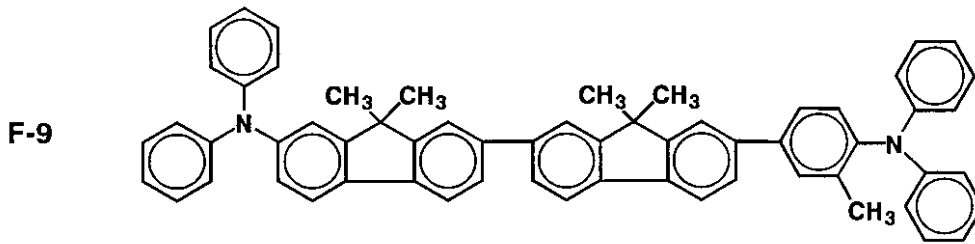
【 化 3 9 】



10



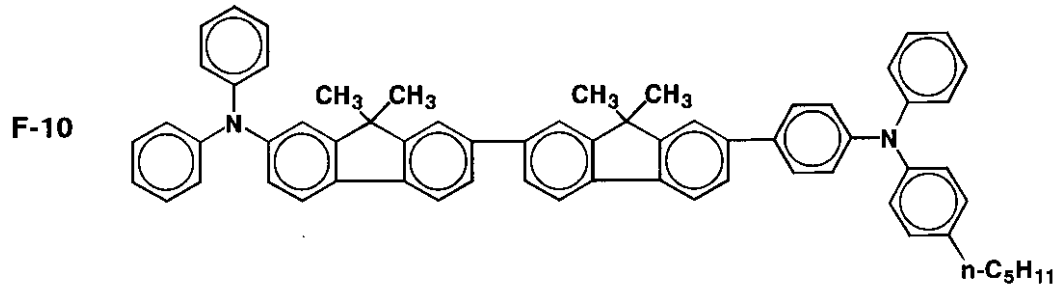
20



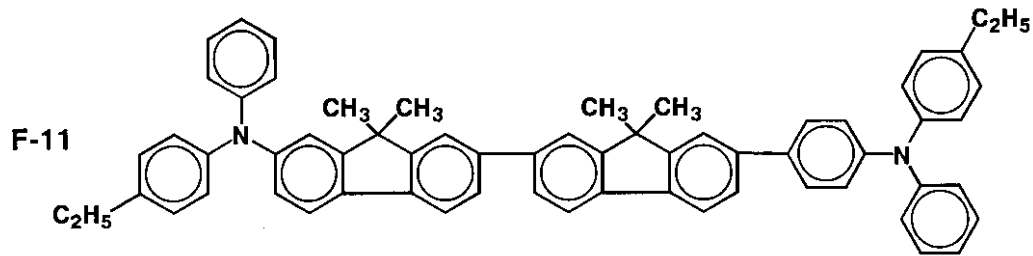
30

【 0 0 6 6 】

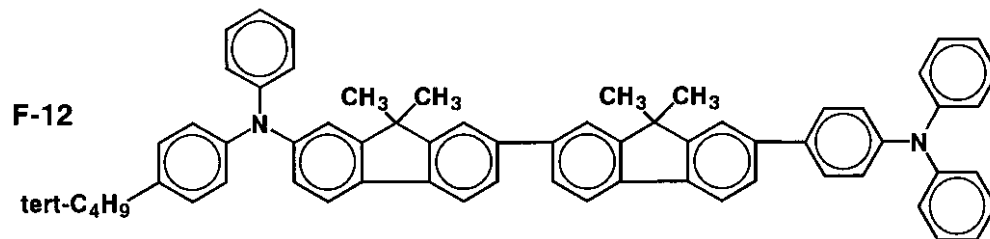
【 化 4 0 】



10



20

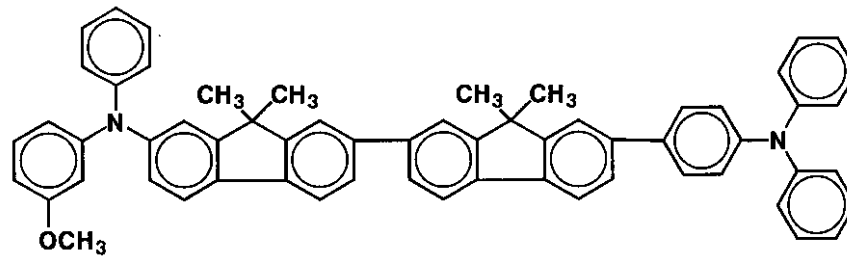


30

【 0 0 6 7 】

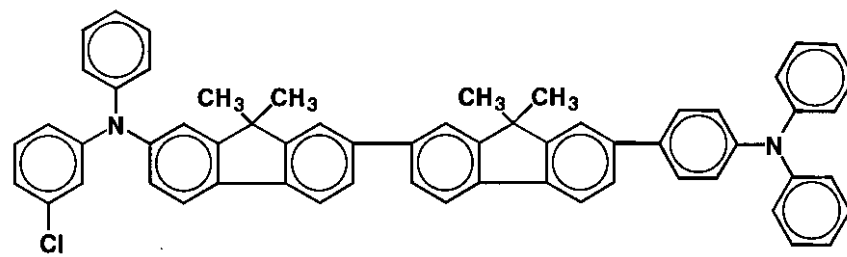
【 化 4 1 】

F-13



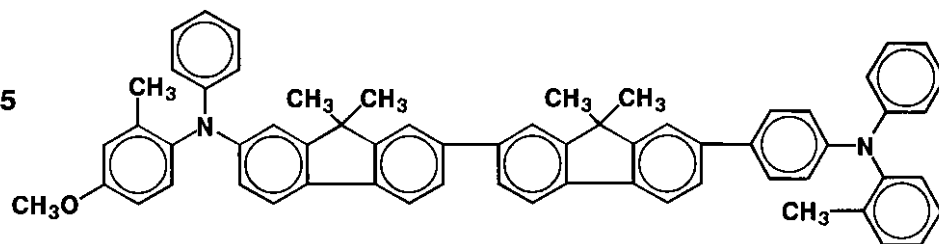
10

F-14



20

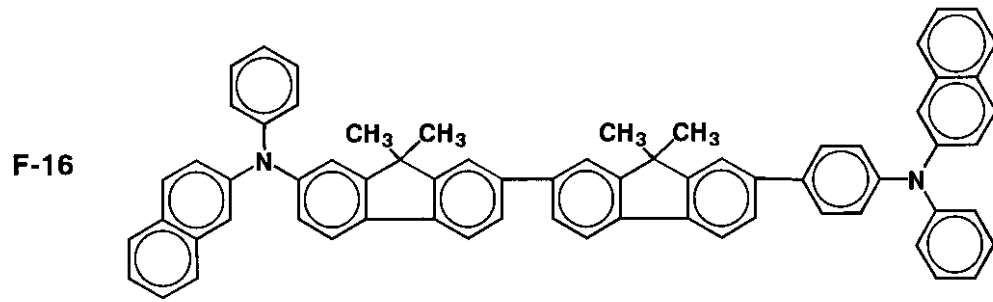
F-15



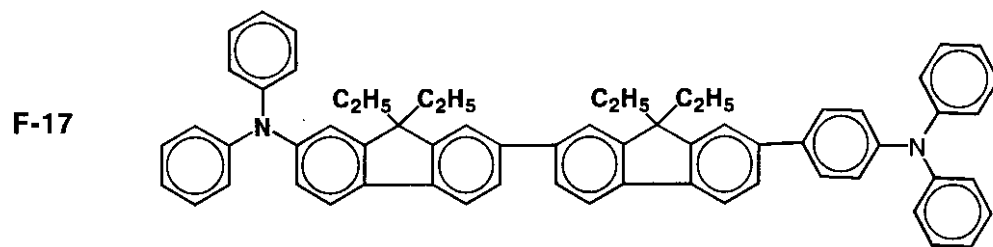
30

【 0 0 6 8 】

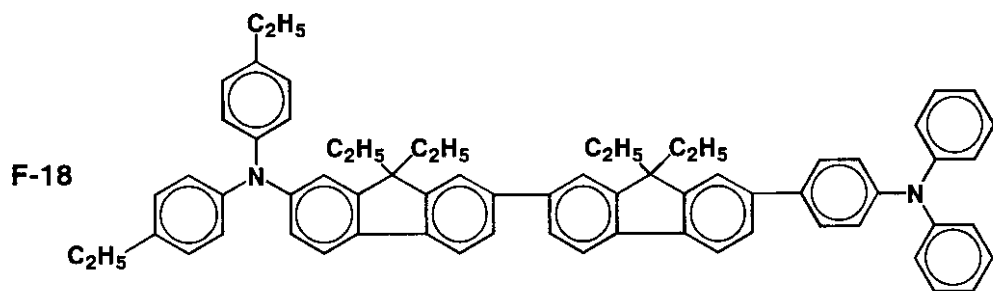
【 化 4 2 】



10



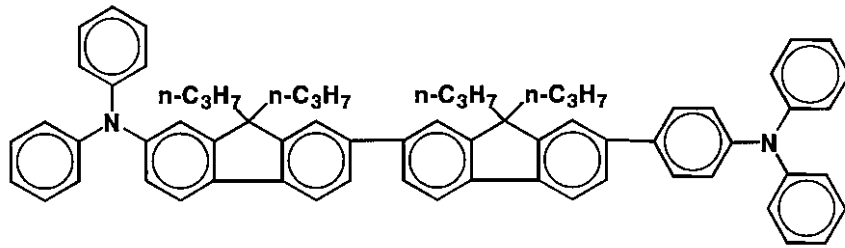
20



30

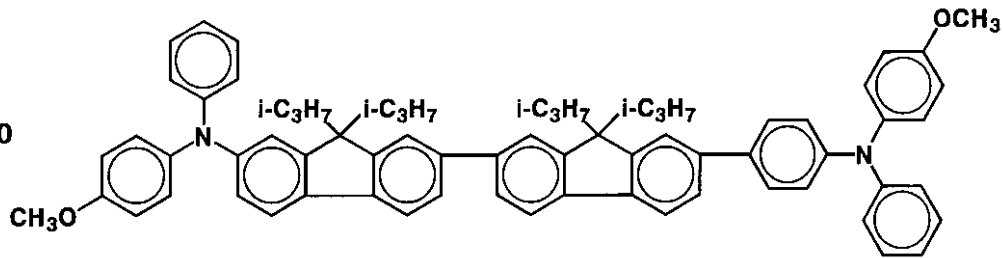
【 0 0 6 9 】
【 化 4 3 】

F-19



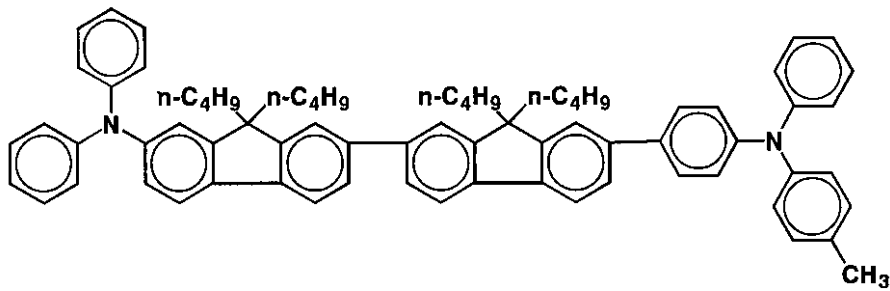
10

F-20



20

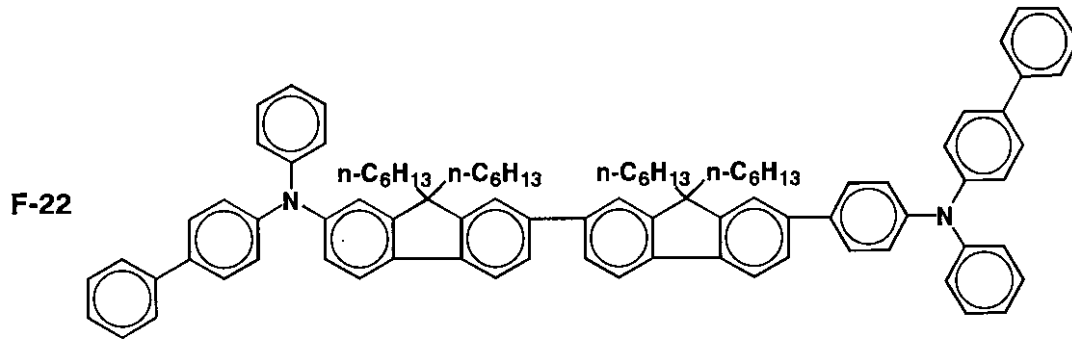
F-21



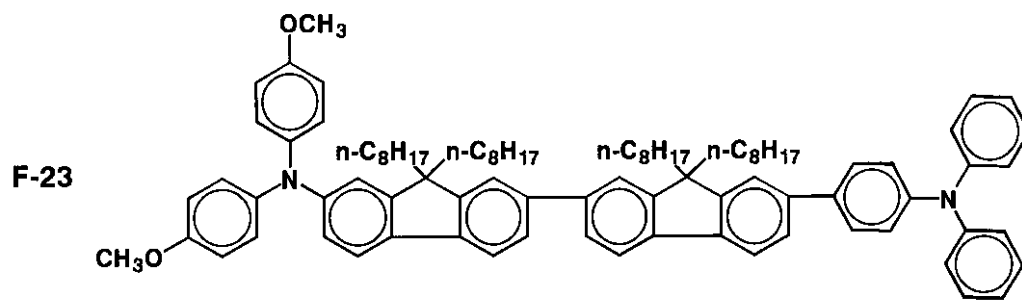
30

【 0 0 7 0 】

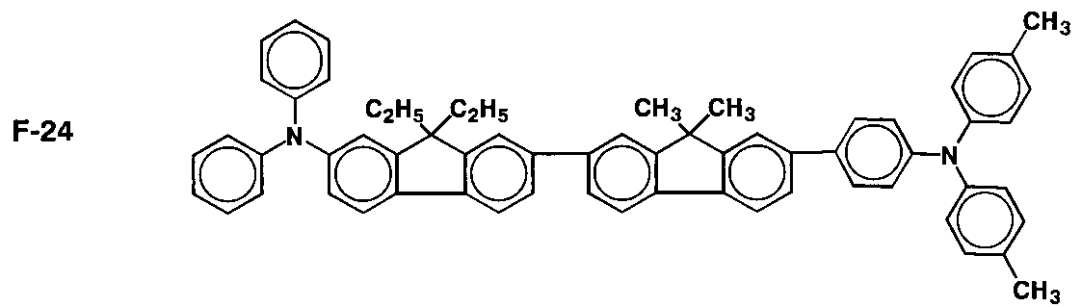
【 化 4 4 】



10



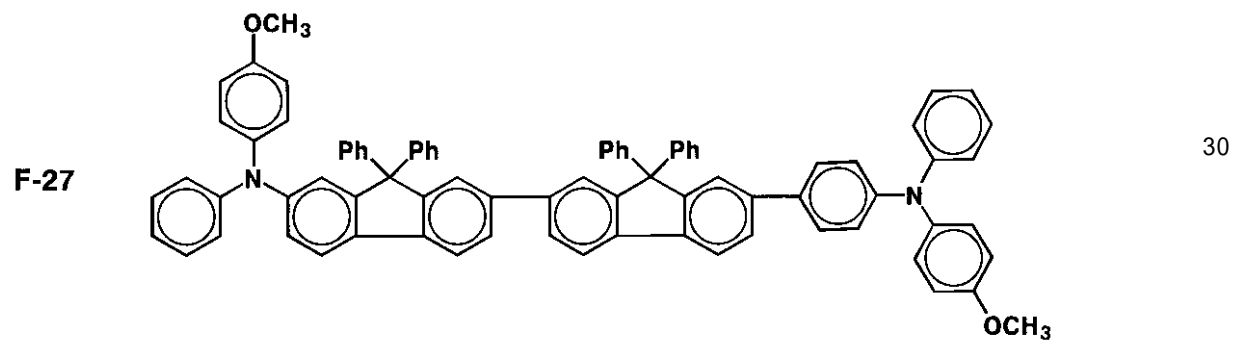
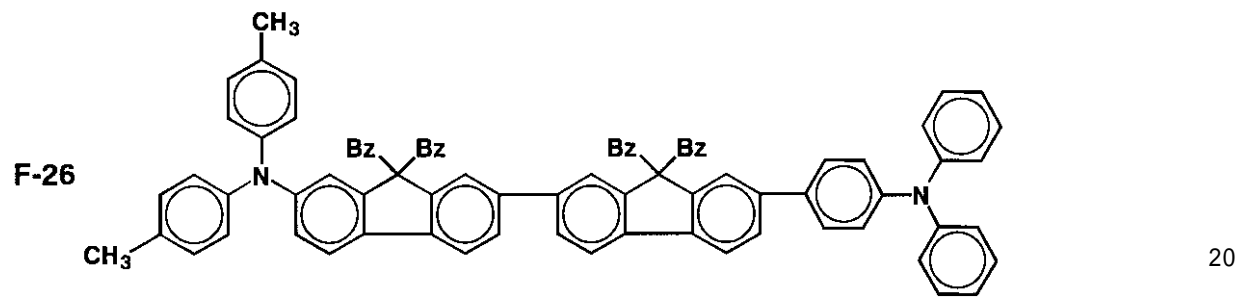
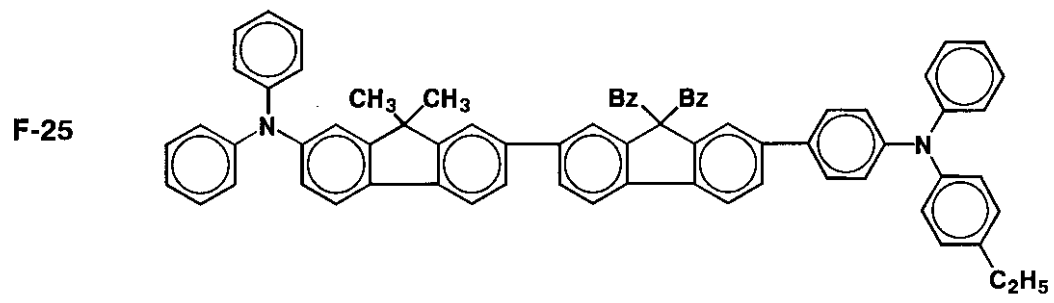
20



30

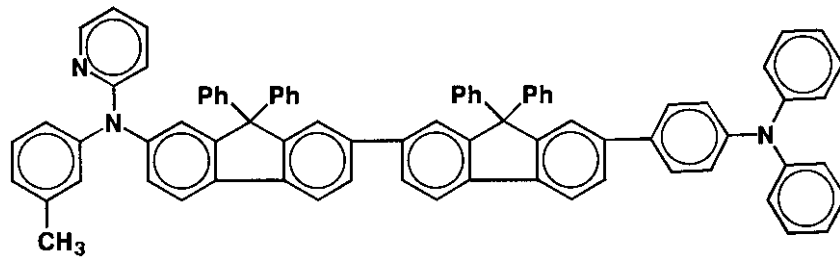
【 0 0 7 1 】
【 化 4 5 】

40



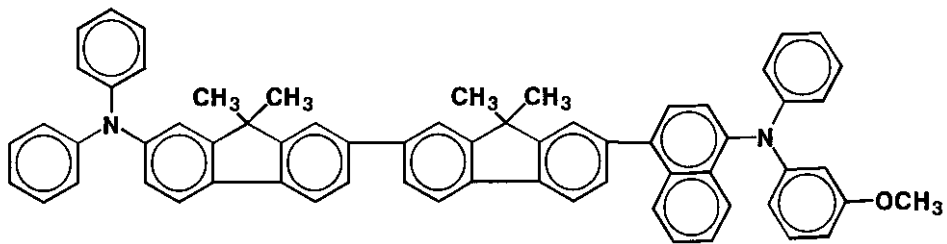
【 0 0 7 2 】
【 化 4 6 】

F-28



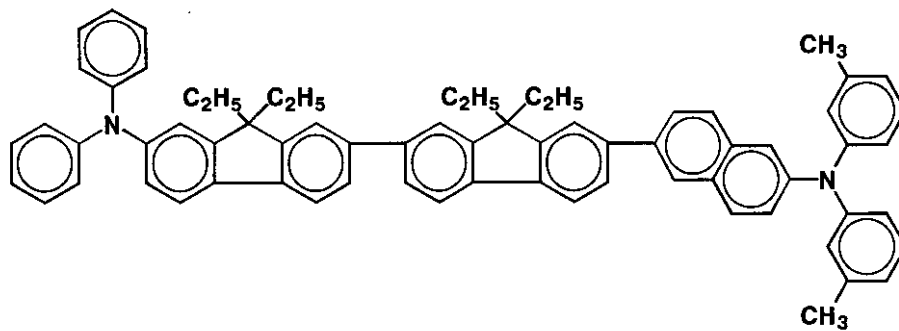
10

F-29



20

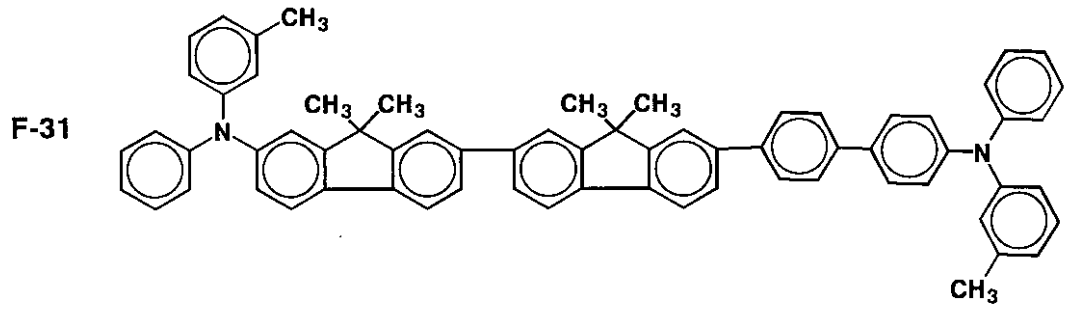
F-30



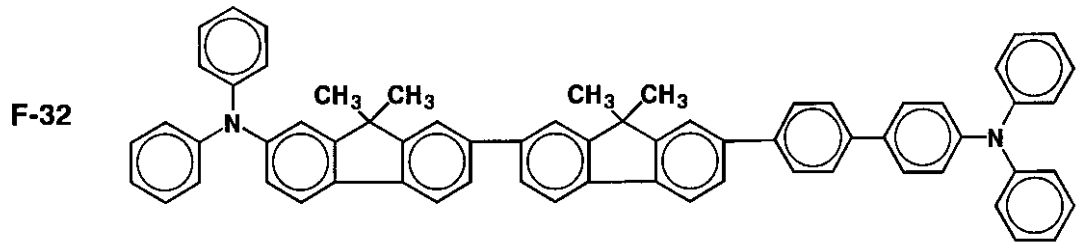
30

【 0 0 7 3 】

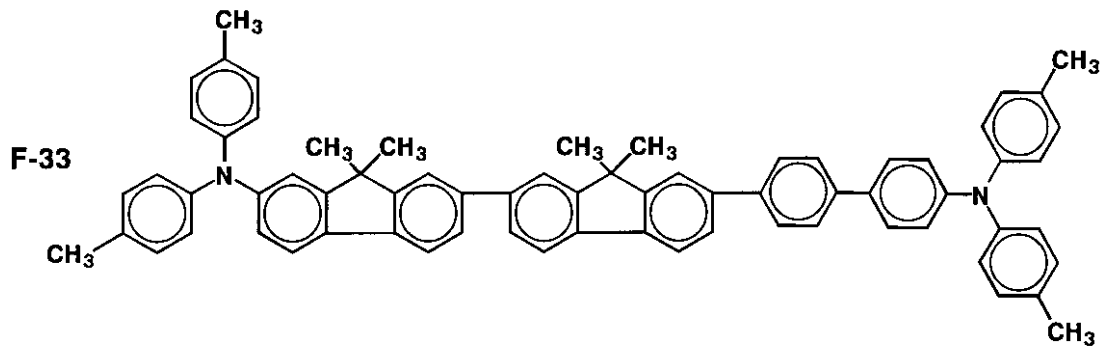
【 化 4 7 】



10



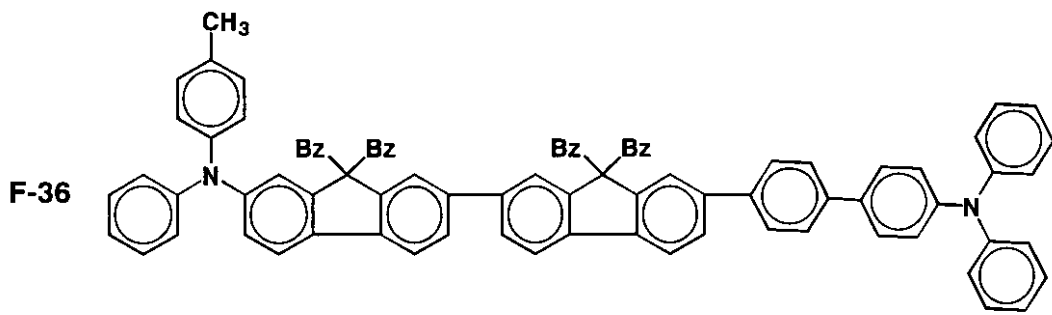
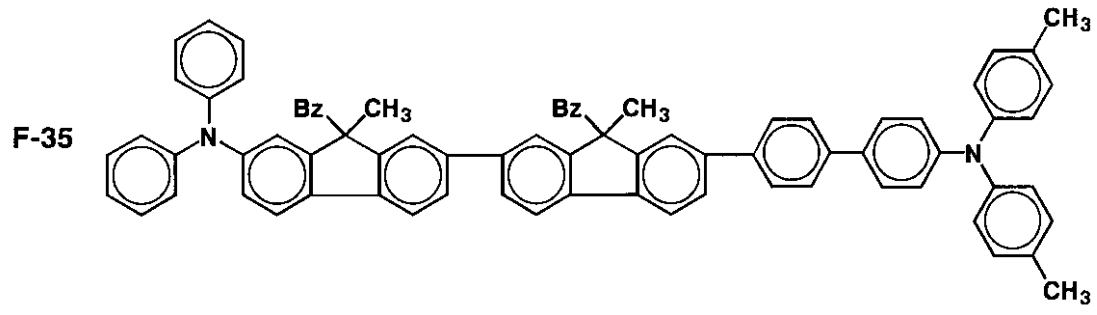
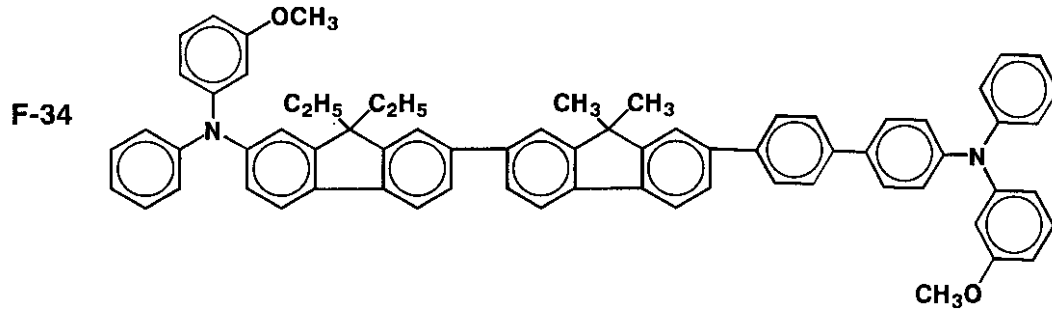
20



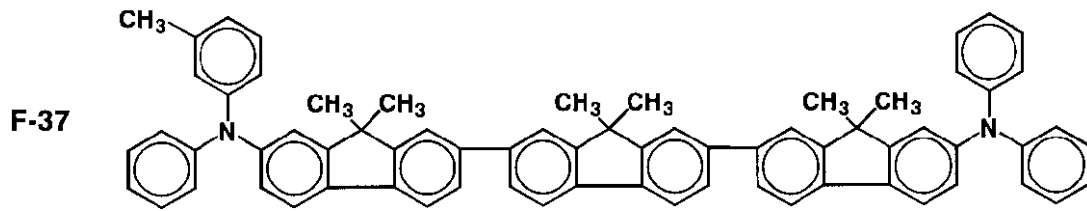
30

【 0 0 7 4 】
【 化 4 8 】

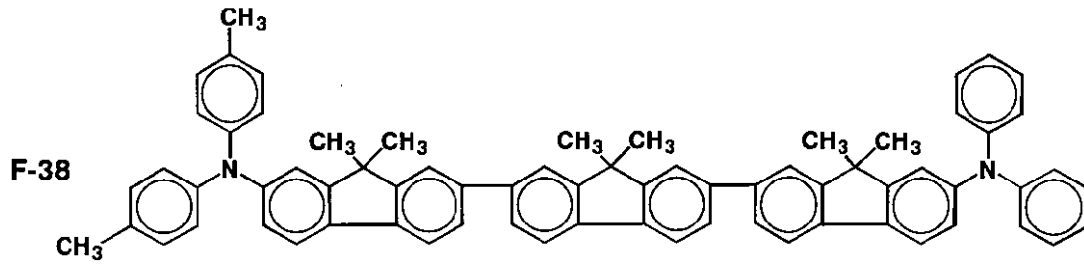
40



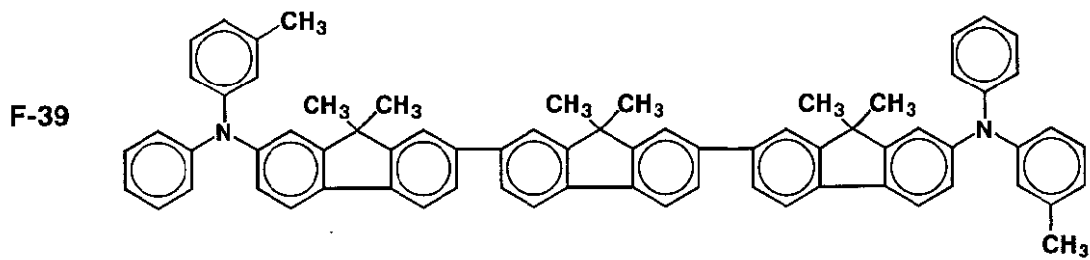
【 0 0 7 5 】
【 化 4 9 】



10



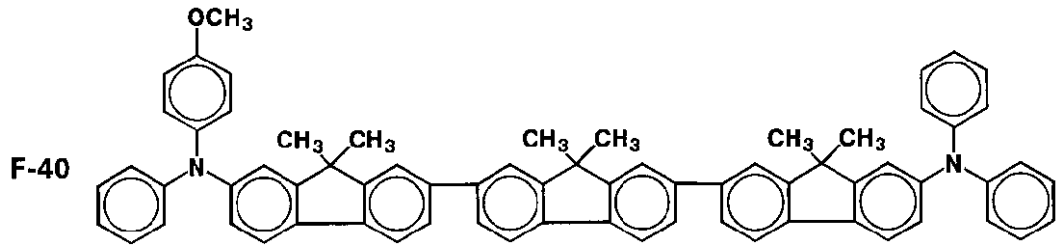
20



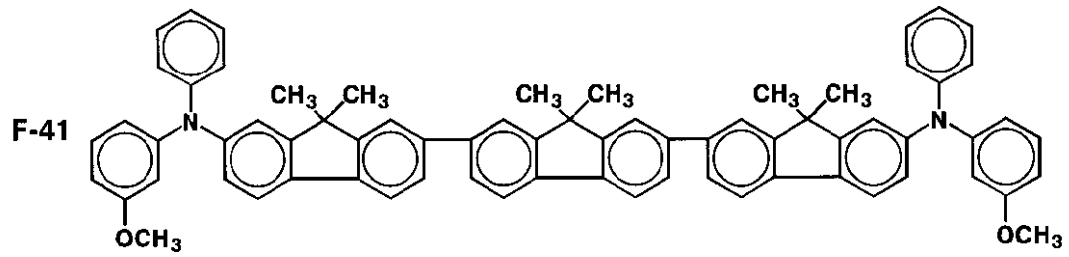
30

【 0 0 7 6 】

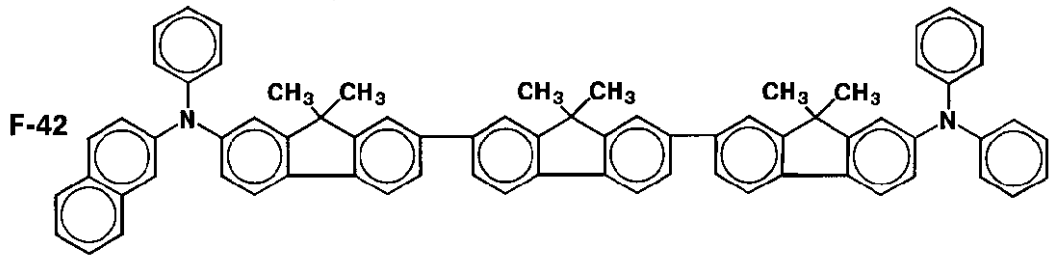
【 化 5 0 】



10

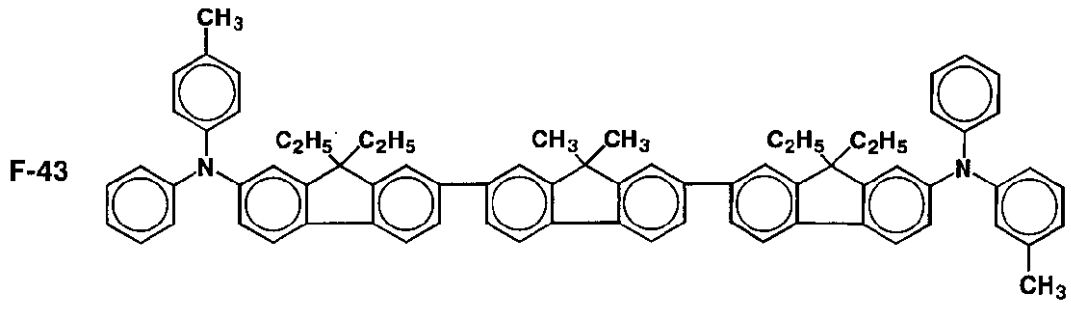


20

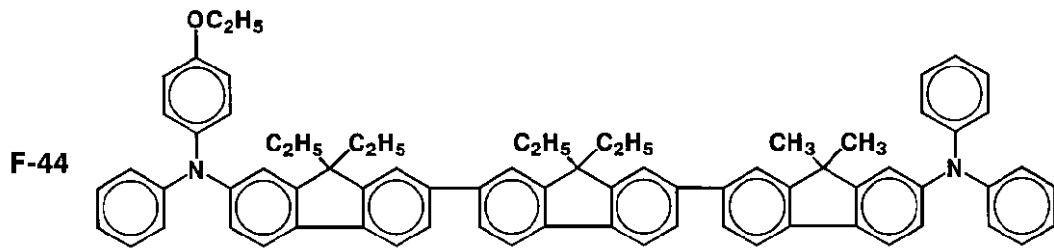


30

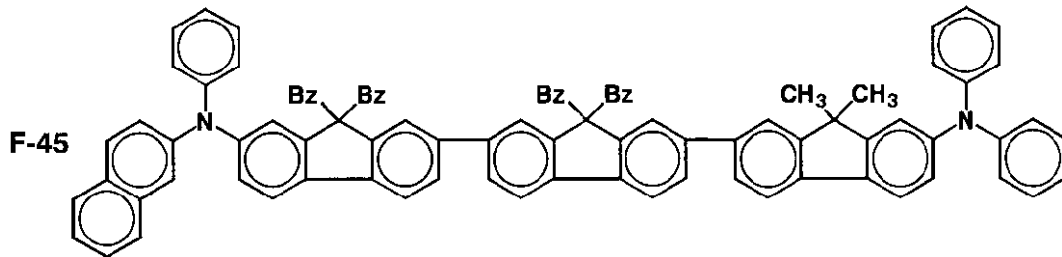
【 0 0 7 7 】
【 化 5 1 】



10



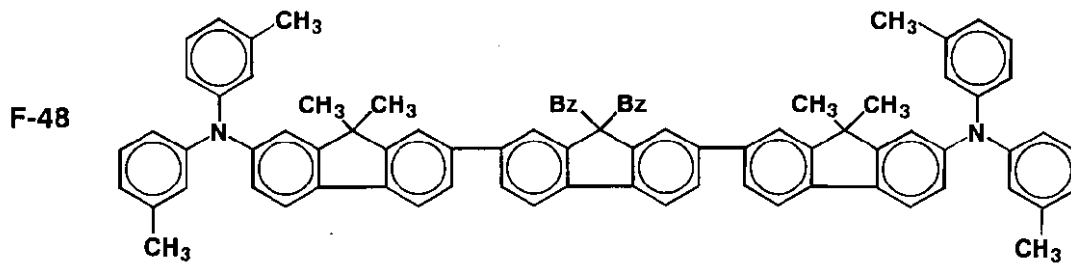
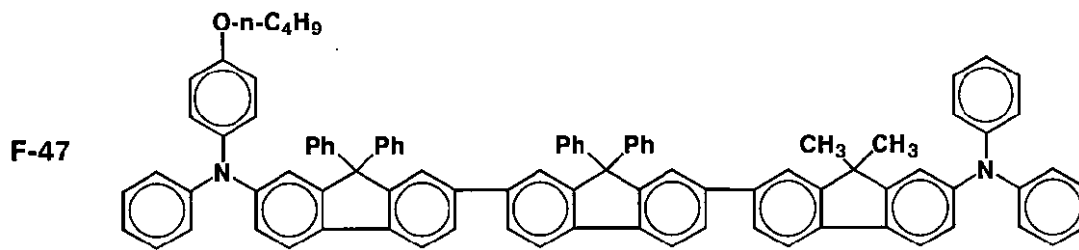
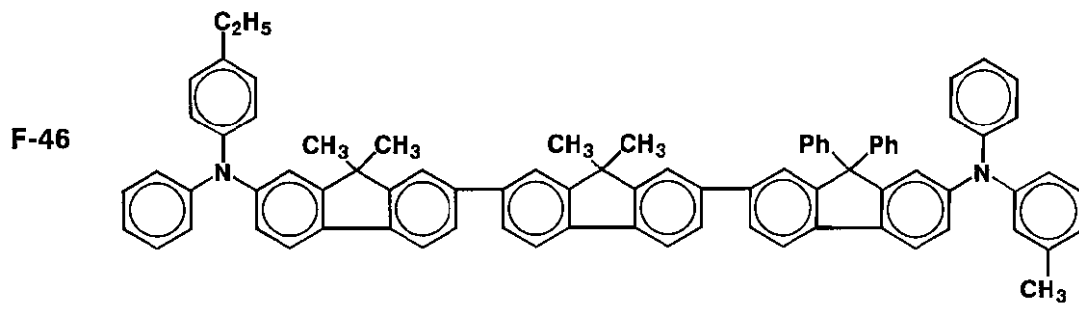
20



30

【 0 0 7 8 】

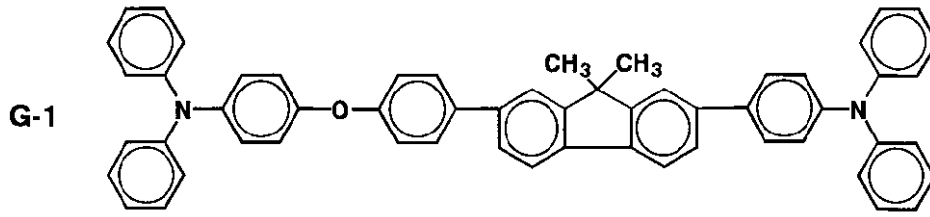
【 化 5 2 】



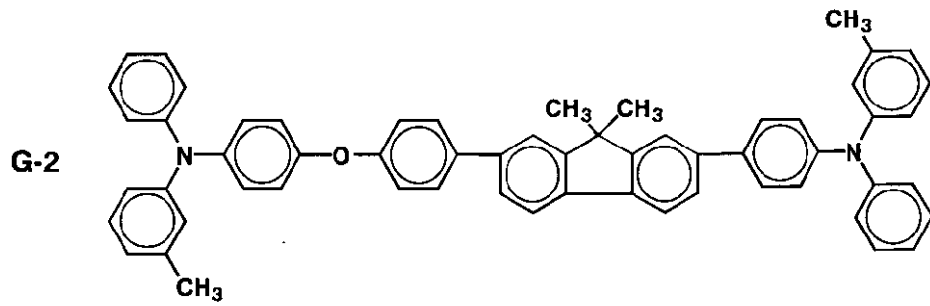
【 0 0 7 9 】

【 化 5 3 】

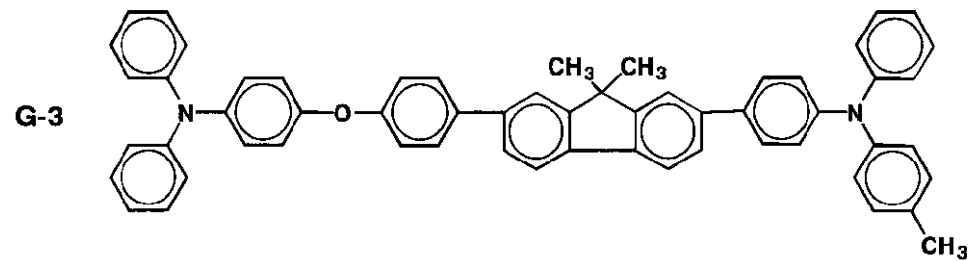
例示化合物番号



10



20

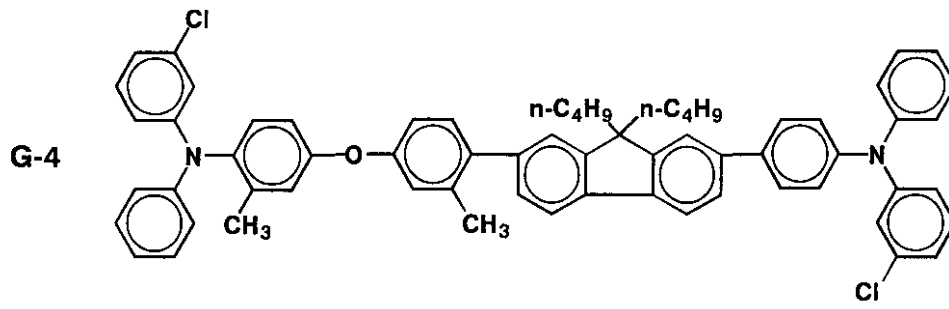


30

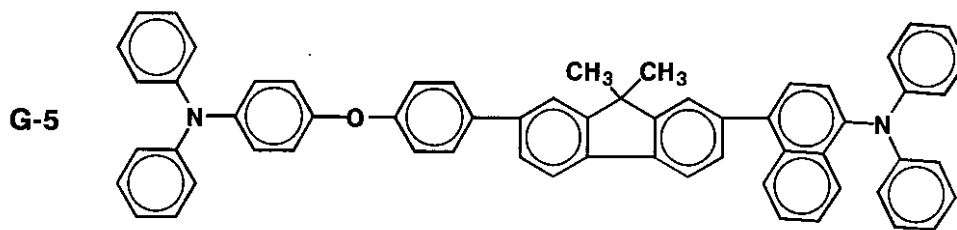
【 0 0 8 0 】

【 化 5 4 】

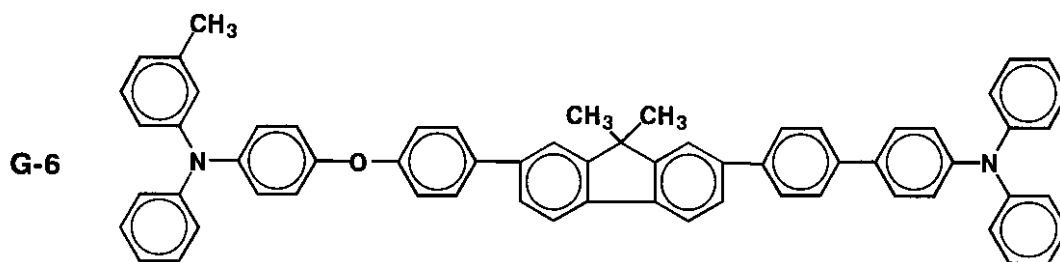
40



10



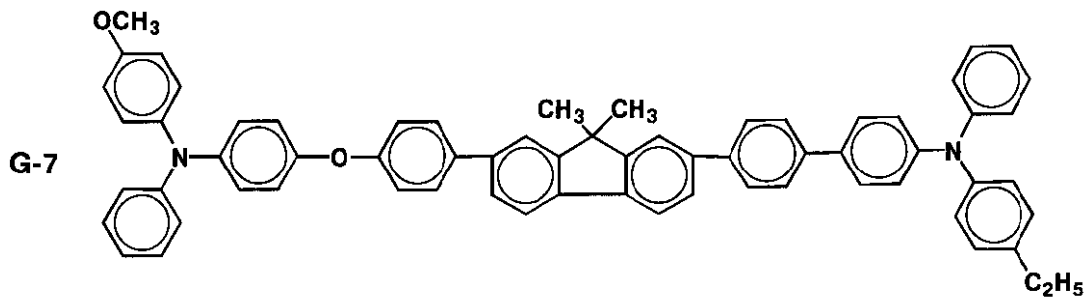
20



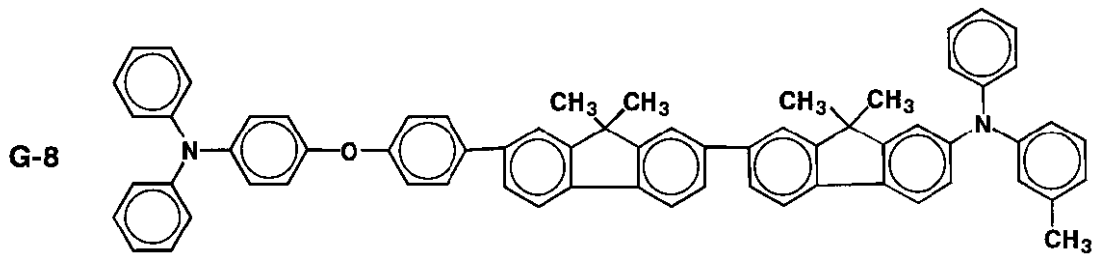
30

【 0 0 8 1 】

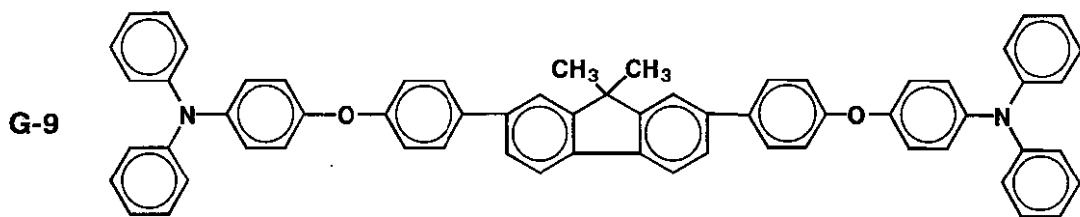
【 化 5 5 】



10



20

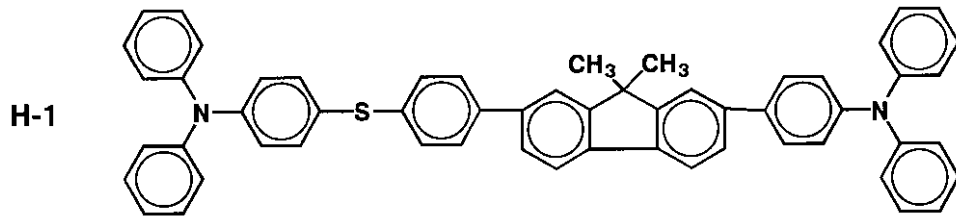


30

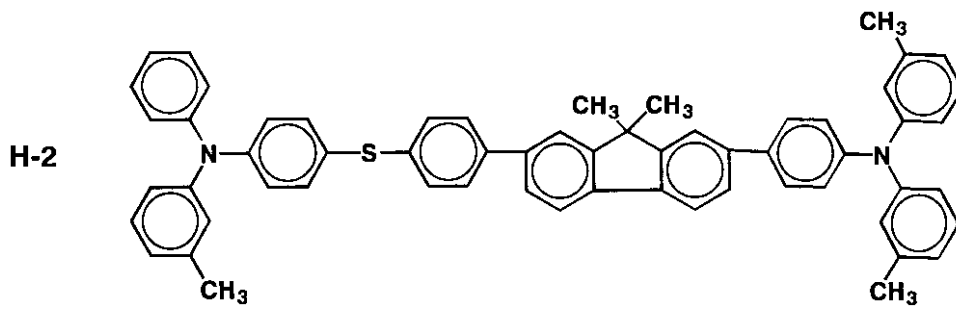
【 0 0 8 2 】

【 化 5 6 】

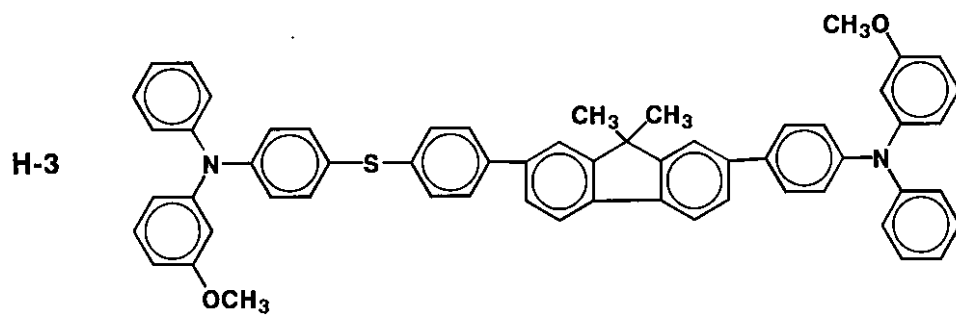
例示化合物番号



10



20

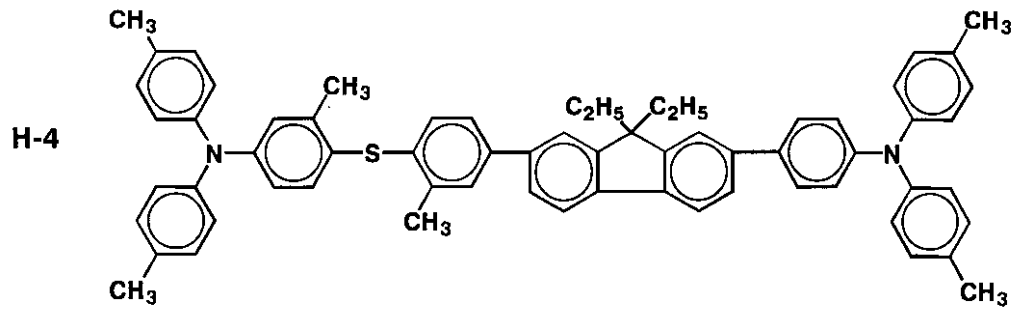


30

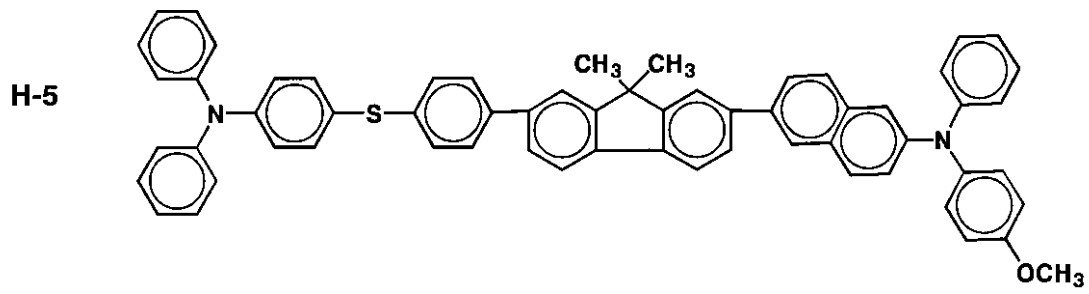
【 0 0 8 3 】

【 化 5 7 】

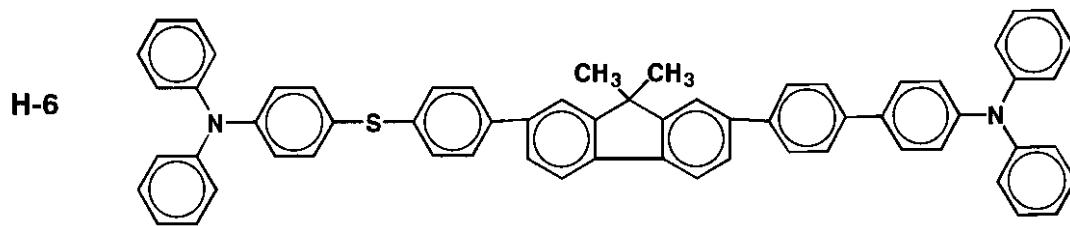
40



10



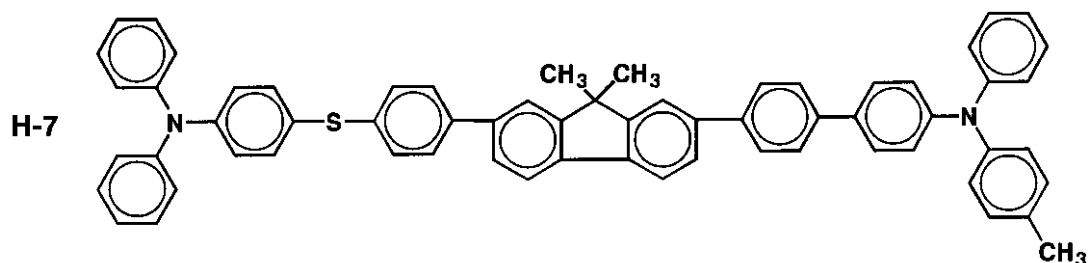
20



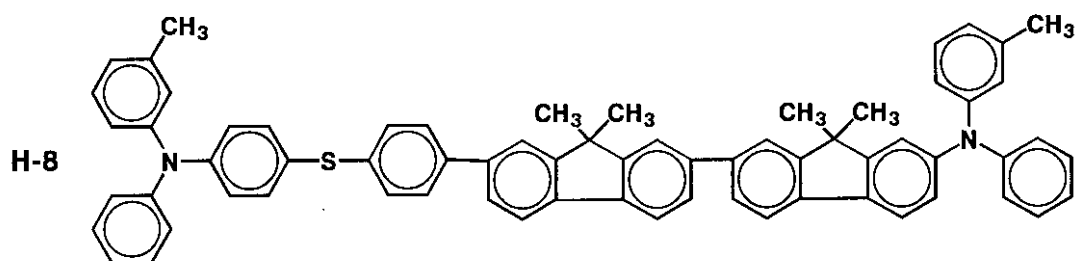
30

【 0 0 8 4 】

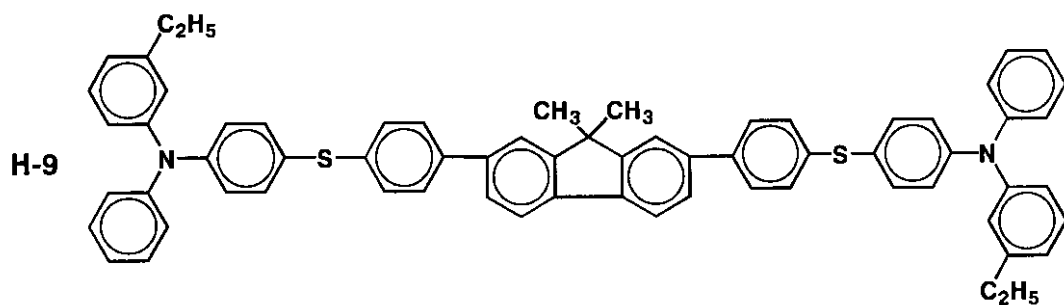
【 化 5 8 】



10



20



30

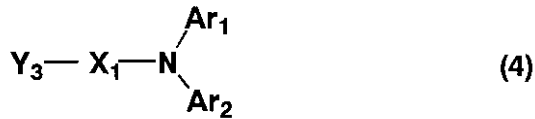
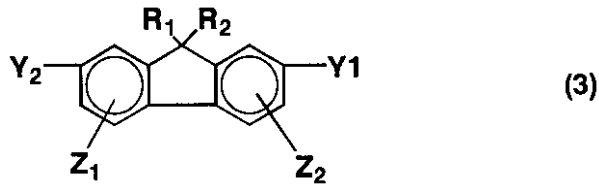
【 0 0 8 5 】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、其自体公知の方法により製造することができる。すなわち、例えば、一般式(3)で表される化合物と、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することができる。

40

【 0 0 8 6 】

【 化 5 9 】



10



〔式中、 $Y_1 \sim Y_4$ はハロゲン原子を表し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 R_1 、 R_2 、 Z_1 、 Z_2 、 X_1 および X_2 は一般式(1)と同じ意味を表す〕

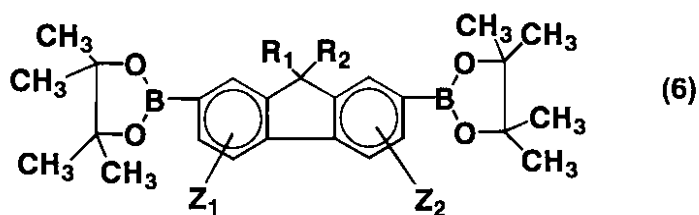
【0087】

また、一般式(6)で表される化合物〔例えば、*Macromolecules* 30、7686 (1997)に記載されている方法に従って製造することができる〕と、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を、パラジウム化合物〔例えば、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム〕の存在下で反応〔スズキカップリング反応、総説として、例えば、*Chem. Rev.*, 95、2457 (1995)に詳細に記載されている〕させることにより製造することもできる。このスズキカップリング反応を用いて製造することはより好ましいことである。

20

【0088】

【化60】



30

〔式中、 R_1 、 R_2 、 Z_1 および Z_2 は一般式(1)と同じ意味を表す〕

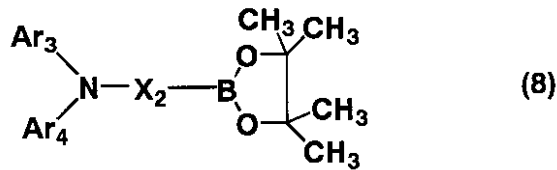
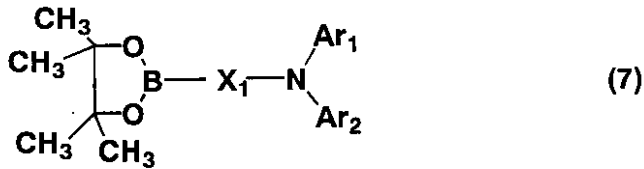
【0089】

さらには、一般式(3)で表される化合物と、一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物を、パラジウム化合物〔例えば、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム〕の存在下で反応させることにより製造することもできる。

40

【0090】

【化61】



10

〔式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 X_1 および X_2 は一般式(1)と同じ意味を表す〕

【0091】

上式中、 $Y_1 \sim Y_4$ はハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、より好ましくは、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0092】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

実施例1 例示化合物番号A-1の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2,7-ビス(4',4',5',5'-テトラメチル-1',3',2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン8.7g、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミン13g、テラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0.3g、無水炭酸カリウム2.8gをトルエン(100ml)および水(50ml)の混合物中で30時間、加熱、還流した。

反応混合物にトルエン(200ml)および水(50ml)を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサン(30)の混合溶媒を用いて再結晶した。

30

その後、減圧下(10^{-6} torr)で昇華精製(350)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-1の化合物を9.8g得た。

ガラス転移温度128

【0093】

実施例2 例示化合物番号A-2の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N,N-ジ(4-メチルフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-2の化合物を製造した。

40

ガラス転移温度133

【0094】

実施例3 例示化合物番号A-4の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N-フェニル-N-(1-ナフチル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度140

【0095】

実施例4 例示化合物番号A-6の化合物の製造

50

実施例 1 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンを使用する代わりに、N, N - ジ (4 - エトキシフェニル) - N - (4 ' - プロモフェニル) アミンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 A - 6 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 3 7

【 0 0 9 6 】

実施例 5 例示化合物番号 A - 1 0 の化合物の製造

実施例 1 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンを使用する代わりに、N - フェニル - N - (3 - メチルフェニル) - N - (4 ' - プロモフェニル) アミンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 A - 1 0 の化合物を製造した。

10

ガラス転移温度 1 1 8

【 0 0 9 7 】

実施例 6 例示化合物番号 A - 1 3 の化合物の製造

実施例 1 において、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用する代わりに、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 , 9 - ジエチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 A - 1 3 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 3 3

20

【 0 0 9 8 】

実施例 7 例示化合物番号 A - 1 7 の化合物の製造

実施例 1 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンを使用する代わりに、4 - (N - カルバゾリイル) プロモベンゼンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 A - 1 7 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 4 3

【 0 0 9 9 】

実施例 8 例示化合物番号 B - 5 の化合物の製造

実施例 1 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンを使用する代わりに、N - フェニル - N - (3 - メトキシフェニル) - N - (4 ' - プロモ - 1 ' - ナフチル) アミンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 B - 5 の化合物を製造した。

30

ガラス転移温度 1 3 7

【 0 1 0 0 】

実施例 9 例示化合物番号 E - 3 の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン 8 . 7 g、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミン 6 . 5 g、4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - 4 ' - プロモビフェニル 8 g、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム 0 . 3 g、無水炭酸カリウム 2 . 8 g をトルエン (1 0 0 m l) および水 (5 0 m l) の混合物中で 3 0 時間、加熱、還流した。

40

反応混合物にトルエン (2 0 0 m l) および水 (5 0 m l) を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー (溶出液 : トルエン) で処理した後、トルエンと n - ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。

その後、減圧下 (10^{-6} torr) で昇華精製 (3 5 0) し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号 E - 3 の化合物を 4 . 2 g 得た。

ガラス転移温度 1 3 8

【 0 1 0 1 】

実施例 1 0 例示化合物番号 E - 9 の化合物の製造

50

実施例 9 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、N, N - ジ (4 - メチルフェニル) - N - (4 ' - ブロモフェニル) アミンを使用した以外は、実施例 9 に記載の方法に従い、例示化合物番号 E - 9 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 4 2

【 0 1 0 2 】

実施例 1 1 例示化合物番号 E - 2 3 の化合物の製造

実施例 9 において、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用する代わりに、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 - メチル - 9 - エチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 9 に記載の方法に従い、例示化合物番号 E - 2 3 の化合物を製造した。

10

ガラス転移温度 1 4 4

【 0 1 0 3 】

実施例 1 2 例示化合物番号 E - 2 5 の化合物の製造

実施例 9 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、N - フェニル - N - (4 - エチルフェニル) - N - (4 ' - ブロモ - 1 ' - ナフチル) アミンを使用した以外は、実施例 9 に記載の方法に従い、例示化合物番号 E - 2 5 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 4 7

20

【 0 1 0 4 】

実施例 1 3 例示化合物番号 E - 2 8 の化合物の製造

実施例 1 において、N, N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、4 - [N - フェニル - N - (3 ' - メチルフェニル) アミノ] - 4 ' - プロモピフェニルを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 E - 2 8 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 5 2

【 0 1 0 5 】

実施例 1 4 例示化合物番号 F - 5 の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 7 - ビス (4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル - 1 ' , 3 ' , 2 ' - ジオキサボラン - 2 ' - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン 8 . 7 g、N, N - ジ (4 - メチルフェニル) - N - (4 ' - ブロモフェニル) アミン 7 g、2 - (N, N - ジフェニルアミノ) - 7 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン 8 . 8 g、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム 0 . 3 g、無水炭酸カリウム 2 . 8 g をトルエン (1 0 0 m l) および水 (5 0 m l) の混合物中で 3 0 時間、加熱、還流した。

30

反応混合物にトルエン (2 0 0 m l) および水 (5 0 m l) を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー (溶出液 : トルエン) で処理した後、トルエンと n - ヘキサンとの混合溶媒を用いて再結晶した。

40

その後、減圧下 (10^{-6} torr) で昇華精製 (3 5 0) し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号 F - 5 の化合物を 3 . 5 g 得た。

ガラス転移温度 1 4 2

【 0 1 0 6 】

実施例 1 5 例示化合物番号 F - 8 の化合物の製造

実施例 1 4 において、2 - (N, N - ジフェニルアミノ) - 7 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用する代わりに、2 - [N, N - ジ (4 ' - メチルフェニル) アミノ] - 7 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 4 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 8 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 4 3

50

【 0 1 0 7 】

実施例 1 6 例示化合物番号 F - 2 4 の化合物の製造

実施例 1 4 において、2 - (N , N - ジフェニルアミノ) - 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用する代わりに、2 - (N , N - ジフェニルアミノ) - 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジエチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 4 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 2 4 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 4 8

【 0 1 0 8 】

実施例 1 7 例示化合物番号 F - 3 2 の化合物の製造

実施例 1 4 において、N , N - ジ (4 - メチルフェニル) - N - (4 ' - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、4 - (N , N - ジフェニル) - 4 ' - ブロモビフェニルを使用した以外は、実施例 1 4 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 3 2 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 5 5

【 0 1 0 9 】

実施例 1 8 例示化合物番号 F - 3 9 の化合物の製造

実施例 1 において、N , N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、2 - [N - フェニル - N - (3 ' - メチルフェニル) アミノ] - 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 3 9 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 6 7

【 0 1 1 0 】

実施例 1 9 例示化合物番号 F - 4 1 の化合物の製造

実施例 1 において、N , N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、2 - [N - フェニル - N - (3 ' - メトキシフェニル) アミノ] - 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 4 1 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 7 2

【 0 1 1 1 】

実施例 2 0 例示化合物番号 F - 4 3 の化合物の製造

実施例 1 において、N , N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、2 - [N - フェニル - N - (3 ' - メチルフェニル) アミノ] - 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジエチル - 9 H - フルオレンを使用した以外は、実施例 1 に記載の方法に従い、例示化合物番号 F - 4 3 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 7 8

【 0 1 1 2 】

実施例 2 1 例示化合物番号 G - 6 の化合物の製造

実施例 9 において、N , N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンを使用する代わりに、4 - [4 ' - [N - フェニル - N - (3 " - メチルフェニル) アミノ] フェニルオキシ] プロモベンゼンを使用した以外は、実施例 9 に記載の方法に従い、例示化合物番号 G - 6 の化合物を製造した。

ガラス転移温度 1 2 9

【 0 1 1 3 】

応用例 1

厚さ 2 0 0 n m の I T O 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに U V / オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。

まず、I T O 透明電極上に、例示化合物番号 A - 2 の化合物を、蒸着速度 0.2 nm / sec で 75 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

10

20

30

40

50

次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。

さらにその上に、陰極として、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2 nm/secで200 nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。

作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50、乾燥雰囲気下、10 mA/cm²の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.7 V、輝度460 cd/m²の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は540時間であった。

【0114】

応用例2~11

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A-2の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号A-4の化合物(応用例2)、例示化合物番号A-13の化合物(応用例3)、例示化合物番号B-5の化合物(応用例4)、例示化合物番号E-9の化合物(応用例5)、例示化合物番号E-23の化合物(応用例6)、例示化合物番号E-28の化合物(応用例7)、例示化合物番号F-5の化合物(応用例8)、例示化合物番号F-24の化合物(応用例9)、例示化合物番号F-32の化合物(応用例10)、例示化合物番号F-39の化合物(応用例11)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0115】

比較例1~2

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A-2の化合物を使用する代わりに、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル(比較例1)、9,9-ジメチル-2,7-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)フルオレン(比較例2)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0116】

【表1】

10

20

第1表

有機電界 発光素子	初期特性 (50℃)		半減期 (50℃) (hr)
	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	
応用例 2	450	6.6	530
応用例 3	460	6.4	540
応用例 4	470	6.5	530
応用例 5	500	6.7	520
応用例 6	460	6.5	550
応用例 7	480	6.4	530
応用例 8	510	6.5	540
応用例 9	480	6.6	520
応用例 10	460	6.5	540
応用例 11	480	6.4	530
比較例 1	300	6.6	5
比較例 2	450	6.5	100

10

20

【0117】

【発明の効果】

本発明により、新規なアミン化合物を提供することが可能になった。特に、有機電界発光素子用の正孔注入輸送材料として優れた特性を有するアミン化合物を提供することが可能

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C 217/90</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C 217/90	
<i>C 0 7 C 323/37</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C 323/37	
<i>C 0 7 D 209/86</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 209/86	
<i>C 0 7 D 213/74</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 213/74	
<i>C 0 7 D 265/38</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 265/38	
<i>C 0 7 D 279/26</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 279/26	
<i>C 0 7 D 333/36</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 333/36	
<i>G 0 3 G 5/06</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 3 G 5/06	3 1 2
<i>H 0 1 L 51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 3 G 5/06	3 1 4 B
		H 0 5 B 33/22	D

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 0 1 4 4 6 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 1 1 4 6 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 1 3 1 5 4 1 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 6 2 6 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 211/54
 CA(STN)
 REGISTRY(STN)