

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年6月10日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064627 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 401/14 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070170
- (22) 国際出願日: 2009年12月1日(01.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-306303 2008年12月1日(01.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560 Yamaguchi (JP). 財団法人相模中央化学研究所 (Sagami Chemical Research Center) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2743-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相原 秀典 (AIHARA, Hidenori) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2743-1 財団法人相模中央化学研究所内 Kanagawa (JP). 久松 洋介 (HISAMATSU, Yousuke) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2743-1 財団法人相模中央化学研究所内 Kanagawa (JP). 田中 剛 (TANA-

KA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 宮下 佑一 (MIYASHITA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 新井 信道 (ARAI, Nobumichi) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 内田 直樹 (UCHIDA, Naoki) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 飯田 尚志 (IIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒1050014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

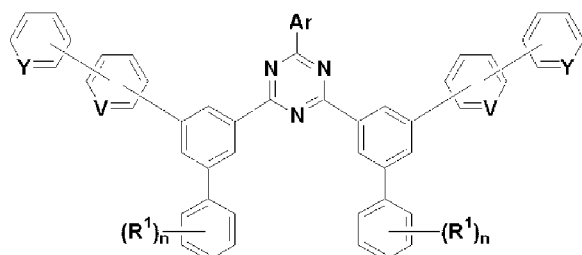
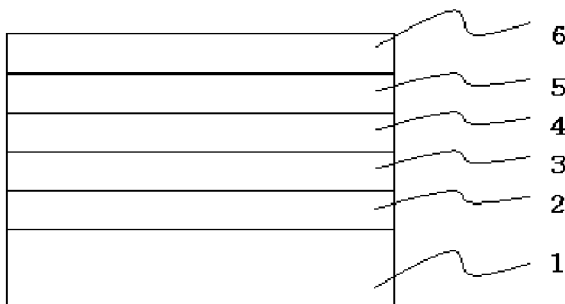
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: 1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVE, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 1, 3, 5-トリアジン誘導体とその製造方法、及びそれらを構成成分とする有機電界発光素子

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a 1,3,5-triazine derivative represented by formula (1), wherein R¹ represents a hydrogen atom, a C₁₋₄ alkyl group or an optionally substituted phenyl group; n is an integer of 1 to 3; Ar represents an optionally substituted aromatic hydrocarbon group, provided that Ar is different from two substituted quaterarylenyl groups bonded to the 1,3,5-triazine ring; and V and Y represent a carbon atom or a nitrogen atom, provided that V and Y do not simultaneously represent a carbon atom. An organic electro-luminescent element comprising the 1,3,5-triazine derivative as an electron transport material has a long service life.

(57) 要約: 下記式(1): (式中、R¹は水素原子、C₁₋₄アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1~3の整数を表す。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1,3,5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレン基とは異なる。V及びYは、炭素原子又は窒素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。)で示される1,3,5-トリアジン誘導体。この1,3,5-トリアジン誘導体を電子輸送材とする有機電界発光素子は、長寿命である。

し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。)で示される1,3,5-トリアジン誘導体。この1,3,5-トリアジン誘導体を電子輸送材とする有機電界発光素子は、長寿命である。



WO 2010/064627 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

1, 3, 5-トリアジン誘導体とその製造方法、及びそれらを構成成分とする有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子の構成成分として有用なピリジル基を含むクアテルアリーレニル基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体とその製造方法、及びそれを含有する有機電界発光素子に関するものである。

本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体は、良好な電荷輸送特性を有することから有機電界発光素子の構成成分として有用である。従って、本発明は、さらに、この1, 3, 5-トリアジン誘導体を有機電界発光素子の有機化合物層の少なくとも一層に用いた、駆動性及び耐久性に優れた有機電界発光素子に関するものである。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子は、発光材料を含有する発光層を、正孔輸送層と電子輸送層で挟み、さらにその外側に陽極と陰極を取付け、発光層に注入された正孔及び電子の再結合により生ずる励起子が失活する際の光の放出（蛍光又は燐光）を利用する素子であり、ディスプレイ等へ応用されている。

本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体は新規であり、トリアジン環の2, 4位にピリジル基を含むクアテルアリーレニル基を有することを特徴とすると共に、6位に芳香族炭化水素基を有することを特徴とする。

[0003] 最近、1, 3, 5-トリアジン誘導体を有機電界発光素子に用いる例（例えば、特許文献1～4参照）が開示されているが、これらのトリアジン誘導体は、トリアジン環の2, 4, 6位に2, 4-二置換フェニル基又は3, 4-二置換フェニル基を有している点で、2, 4位にクアテルアリーレニル基を有する本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体とは異なるものである。

[0004] また、1, 3, 5-トリアジン誘導体を有機電界発光素子に用いる例（例

例えば、特許文献5、6参照)が開示されているが、トリアジン環の2、4、6位のフェニル基上の置換基の位置は限定されておらず、2、4位にピリジル基を含むクアテルアリーレニル基を有することを特徴とする本発明の1、3、5-トリアジン誘導体は具体的に示されていない。

[0005] また、有機電界発光素子に用いるトリアジン環にピリジル基を含むクアテルアリーレニル基を有するトリアジン誘導体の例(例えば、特許文献7参照)が開示されているが、これらはクアテルアリーレニル基の末端部分がトリアジン環に結合した構造であり、本発明の1、3、5-トリアジン誘導体とは全く異なるものである。

[0006] さらに、有機電界発光素子に用いる1、3、5-トリアジン誘導体の例(例えば、特許文献8参照)が開示されているが、これらはトリアジン環の2位に3、5-二置換フェニル基を有するトリアジン誘導体であり、本発明の1、3、5-トリアジン誘導体とは異なるものである。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第6057048号明細書
特許文献2：米国特許第6229012号明細書
特許文献3：米国特許第6225467号明細書
特許文献4：特開2004-63465号公報
特許文献5：特開2004-22334号公報
特許文献6：特開2007-137829号公報
特許文献7：特開2007-314503号公報
特許文献8：特開2008-280330号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の目的は、有機電界発光素子の構成材料として用いるとき、低電圧で駆動することができ、かつ、長寿命の有機電界発光素子を与える、新規構

造を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体を提供することにある。

本発明の他の目的は、工業的に有利な、上記 1, 3, 5-トリアジン誘導体の製造方法を提供することにある。

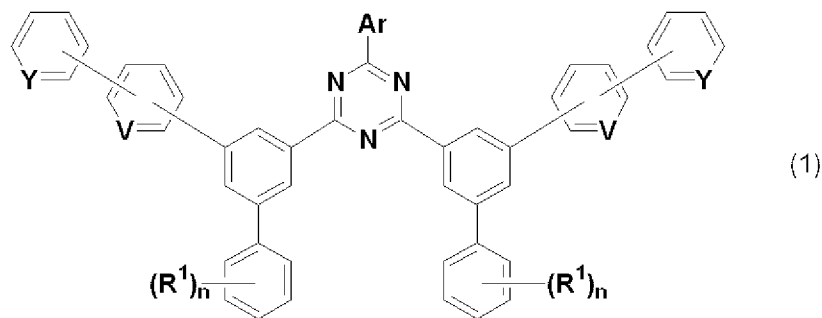
本発明のさらに他の目的は、低電圧で駆動することができ、かつ、長寿命の有機電界発光素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明の 1, 3, 5-トリアジン誘導体 (1) は、真空蒸着等の一般的な方法で非晶質の薄膜形成が可能であり、またこれらを電子輸送層として用いた有機電界発光素子が、汎用の有機電界発光素子に比べて消費電力の低減、及び長寿命化が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、一面において、下記一般式 (1)

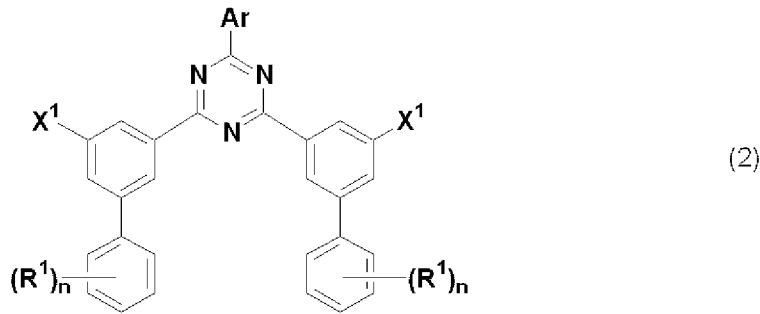
[化1]



(式中、R¹は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。n は 1～3 の整数を表し、n が 2 又は 3 の時、R¹は同一又は相異なってもよい。Ar は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Ar は、1, 3, 5-トリアジン環に結合する 2 つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。V 及び Y は、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V 及び Y は同時に炭素原子とはなり得ない。) で示される 1, 3, 5-トリアジン誘導体を提供する。

[0011] また本発明は、他の一面において、下記一般式 (2)

[化2]



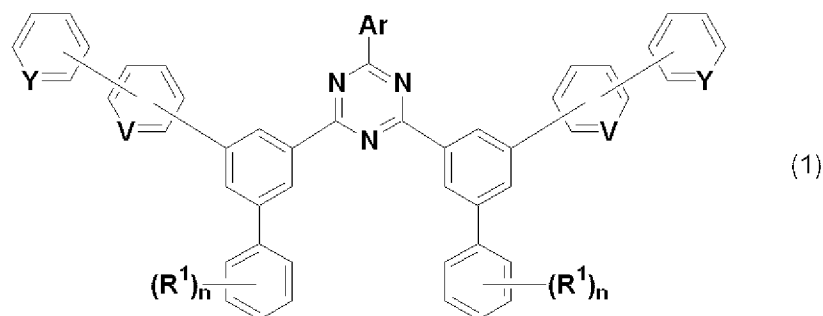
(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なってもよい。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。X¹は脱離基を表す。)で示される化合物と、下記一般式(3)

[化3]



(式中、V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。Mは、金属基又はヘテロ原子基を表す。)で示される化合物とを、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下にカップリング反応させることを特徴とする、下記一般式(1)

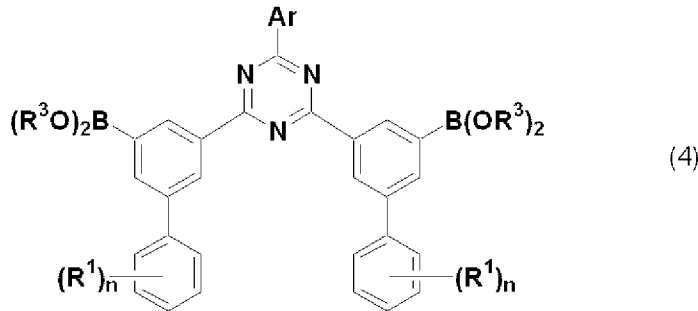
[化4]



(式中、R¹、n、Ar、V及びYは、上記一般式(2)、(3)における定義と同じである。)で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体の製造方法を

提供する。

[0012] また本発明は、さらに他の一面において、下記一般式（4）



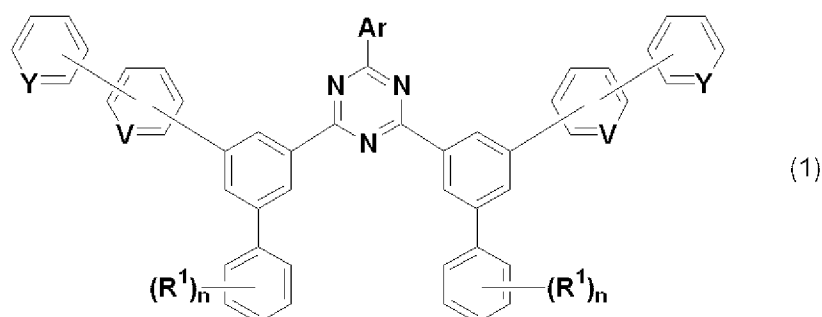
（式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なってもよい。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。R³は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を表し、B(OR³)₂の2つのR³は同一又は異なってもよい。又、2つのR³は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。）で示される化合物と、下記一般式（5）

[化5]



（式中、V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。X²は脱離基を表す。）で示される化合物とを、塩基及びパラジウム触媒の存在下にカップリング反応させることを特徴とする、下記一般式（1）

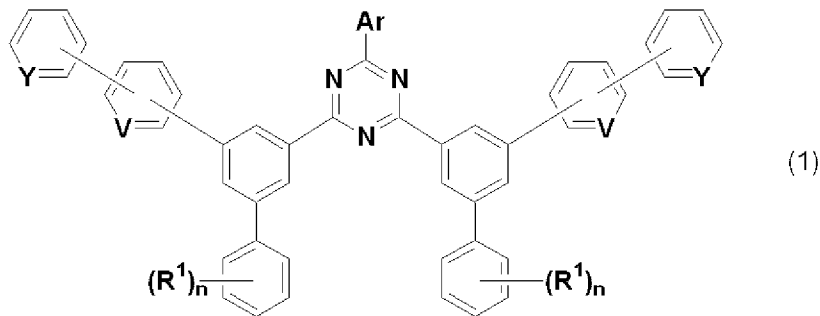
[化6]



(式中、R¹、n、Ar、V及びYは、上記一般式(4)、(5)における定義と同じである。)で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体の製造方法を提供する。

[0013] さらに本発明は、さらに他の一面において、下記一般式(1)

[化7]



(式中、R¹は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1~3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なってもよい。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。)で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体を構成成分とする有機電界発光素子を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体(1)から成る薄膜は、高い表面平滑性、アモルファス性、耐熱性、電子輸送能、正孔ブロック能、酸化還元耐性、耐水性、耐酸素性、電子注入特性等を有するため、有機電界発光素子の材料として有用であり、とりわけ電子輸送材、正孔ブロック材、発光ホスト材等として用いることができる。従って、本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体(1)から成る薄膜は、低電圧で駆動可能であり、かつ長寿命の有機電界発光素子の構成成分として有用である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体から成る薄膜の層を有する有機電界発光素子の断面構造の一例を略示する図である。

符号の説明

- [0016]
1. ITO透明電極付きガラス基板
 2. 正孔注入層
 3. 正孔輸送層
 4. 発光層
 5. 電子輸送層
 6. 陰極層

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(1)において、R¹は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。水素原子は、有機電界発光素子用材料としての性能がよい点で好ましい。

一般式(1)において、R¹で表される炭素数1~4のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基等を挙げることができ、合成容易であり有機電界発光素子用材料としての性能がよい点で、メチル基が好ましい。

[0018] 一般式(1)において、R¹で表される置換されていてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、m-トリル基、o-トリル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、メシチル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4-プロピルフェニル基、2,4-ジプロピルフェニル基、3,5-ジプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、

3, 5-ジイソプロピルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2, 4-ジブチルフェニル基、3, 5-ジブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、2-メチルビフェニル-4-イル基、3-メチルビフェニル-4-イル基、2'-メチルビフェニル-4-イル基、4'-メチルビフェニル-4-イル基、2, 2'-ジメチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-4-イル基、6-メチルビフェニル-3-イル基、5-メチルビフェニル-3-イル基、2'-メチルビフェニル-3-イル基、4'-メチルビフェニル-3-イル基、6, 2'-ジメチルビフェニル-3-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-3-イル基、5-メチルビフェニル-2-イル基、6-メチルビフェニル-2-イル基、2'-メチルビフェニル-2-イル基、4'-メチルビフェニル-2-イル基、6, 2'-ジメチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-2-イル基、2-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、3-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、6-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、5-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、5-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、6-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、3-エチルビフェニル-4-イル基、4'-エチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリエチルビフェニル-4-イル基、6-エチルビフェニル-3-イル基、4'-エチルビフェニル-3-イル基、5-エチルビフェニル-2-イル基、4'-エチルビフェニル

ル-2-イル基、2', 4', 6'-トリエチルビフェニル-2-イル基、3-プロピルビフェニル-4-イル基、4'-プロピルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリプロピルビフェニル-4-イル基、6-プロピルビフェニル-3-イル基、4'-プロピルビフェニル-3-イル基、5-プロピルビフェニル-2-イル基、4'-プロピルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリプロピルビフェニル-2-イル基、3-イソプロピルビフェニル-4-イル基、4'-イソプロピルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル-4-イル基、6-イソプロピルビフェニル-3-イル基、4'-イソプロピルビフェニル-3-イル基、5-イソプロピルビフェニル-2-イル基、4'-イソプロピルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル-2-イル基、3-ブチルビフェニル-4-イル基、4'-ブチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリブチルビフェニル-4-イル基、6-ブチルビフェニル-3-イル基、4'-ブチルビフェニル-3-イル基、5-ブチルビフェニル-2-イル基、4'-ブチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリブチルビフェニル-2-イル基、3-tert-ブチルビフェニル-4-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリtert-ブチルビフェニル-4-イル基、6-tert-ブチルビフェニル-3-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-3-イル基、5-tert-ブチルビフェニル-2-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリtert-ブチルビフェニル-2-イル基等を挙げることができる。合成容易であり、有機電界発光素子用材料としての性能がよい点でフェニル基が好ましい。

[0019] 一般式(1)において、Arで表される置換されていてもよい芳香族炭化水素基としては、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアントリル基、置換されていてもよいペリレニル基及び置換されていてもよいトリフェニレニル基等を挙げることが

できる。有機電界発光素子用材料としての性能がよい点で、置換されていてもよいフェニル基及び置換されていてもよいナフチル基が好ましく、合成容易である点で、無置換、メチル置換、フェニル置換又はフェニル二置換のフェニル基、又はナフチル基がさらに好ましい。以下、具体的な例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0020] 置換されていてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基のほか、*p*-トリル基、*m*-トリル基、*o*-トリル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、2, 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、メシチル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、3, 5-ジエチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4-プロピルフェニル基、2, 4-ジプロピルフェニル基、3, 5-ジプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2, 4-ジイソプロピルフェニル基、3, 5-ジイソプロピルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2, 4-ジブチルフェニル基、3, 5-ジブチルフェニル基、2-*tert*-ブチルフェニル基、3-*tert*-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、3-クロロフェニル基、4-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、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、3, 4-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基等の置換フェニル基、4-ビフェニル基、3-ビフェニル基、2-ビフェニル基のほか、2-メチルビフェニル-4-イル基、3-メチルビフェニル-4-イル基、2'-メチルビフェニル-4-イル基、4'-メチルビフェニル-4-イル基、2, 2'-ジメチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-4-イル基、6-メチルビフェニル-3-イル基、

5-メチルビフェニル-3-イル基、2'-メチルビフェニル-3-イル基、4'-メチルビフェニル-3-イル基、6, 2'-ジメチルビフェニル-3-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-3-イル基、5-メチルビフェニル-2-イル基、6-メチルビフェニル-2-イル基、2'-メチルビフェニル-2-イル基、4'-メチルビフェニル-2-イル基、6, 2'-ジメチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリメチルビフェニル-2-イル基、2-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、3-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-4-イル基、6-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、5-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-3-イル基、5-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、6-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、2'-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、4'-トリフルオロメチルビフェニル-2-イル基、3-エチルビフェニル-4-イル基、4'-エチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリエチルビフェニル-4-イル基、6-エチルビフェニル-3-イル基、4'-エチルビフェニル-3-イル基、5-エチルビフェニル-2-イル基、4'-エチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリエチルビフェニル-2-イル基、3-プロピルビフェニル-4-イル基、4'-プロピルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリプロピルビフェニル-4-イル基、6-プロピルビフェニル-3-イル基、4'-プロピルビフェニル-3-イル基、5-プロピルビフェニル-2-イル基、4'-プロピルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリプロピルビフェニル-2-イル基、3-イソプロピルビフェニル-4-イル基、4'-イソプロピルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル-4-イル基、6-イソプロピルビフェニル-3-イル基、4'-イソプロピルビフェニル-3-イル基、5-イソプロピルビフェニル-2-イル基、

4'-イソプロピルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル-2-イル基、3-ブチルビフェニル-4-イル基、4'-ブチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリブチルビフェニル-4-イル基、6-ブチルビフェニル-3-イル基、4'-ブチルビフェニル-3-イル基、5-ブチルビフェニル-2-イル基、4'-ブチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリブチルビフェニル-2-イル基、3-tert-ブチルビフェニル-4-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル基、2', 4', 6'-トリtert-ブチルビフェニル-4-イル基、6-tert-ブチルビフェニル-3-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-3-イル基、5-tert-ブチルビフェニル-2-イル基、4'-tert-ブチルビフェニル-2-イル基、2', 4', 6'-トリtert-ブチルビフェニル-2-イル基等の置換ビフェニル基、1, 1' : 4', 1''-ターフェニル-3-イル基、1, 1' : 4', 1''-ターフェニル-4-イル基、1, 1' : 3', 1''-ターフェニル-3-イル基、1, 1' : 3', 1''-ターフェニル-4-イル基、1, 1' : 3', 1''-ターフェニル-5'-イル基、1, 1' : 2', 1''-ターフェニル-3-イル基、1, 1' : 2', 1''-ターフェニル-4-イル基等のターフェニル基、3-(1-ナフチル)フェニル基、4-(1-ナフチル)フェニル基、3-(2-ナフチル)フェニル基、4-(2-ナフチル)フェニル基、3-(1-アントリル)フェニル基、3-(2-アントリル)フェニル基、3-(9-アントリル)フェニル基、4-(1-アントリル)フェニル基、4-(2-アントリル)フェニル基、4-(9-アントリル)フェニル基、3-(1-ペリレニル)フェニル基、3-(2-ペリレニル)フェニル基、4-(1-ペリレニル)フェニル基、4-(2-ペリレニル)フェニル基、3-トリフェニレニルフェニル基、4-トリフェニレニルフェニル基等が挙げられる。有機電界発光素子用材料としての性能がよい点で、フェニル基、p-トリル基、m-トリル基、o-トリル基、2, 6-ジメチル

フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、2-ビフェニリル基、1, 1' : 4', 1''-ターフェニル-4-イル基、1, 1' : 2', 1''-ターフェニル-4-イル基、1, 1' : 3', 1''-ターフェニル-5'-イル基、4-(1-ナフチル)フェニル基、4-(9-アントリル)フェニル基が好ましく、合成が容易な点でフェニル基、p-トリル基、4-ビフェニリル基、2-ビフェニリル基、1, 1' : 3', 1''-ターフェニル-5'-イル基がさらに好ましい。

[0021] また、置換されていてもよいナフチル基の具体例としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基のほか、4-メチルナフタレン-1-イル基、4-トリフルオロメチルナフタレン-1-イル基、4-エチルナフタレン-1-イル基、4-プロピルナフタレン-1-イル基、4-ブチルナフタレン-1-イル基、4-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、5-メチルナフタレン-1-イル基、5-トリフルオロメチルナフタレン-1-イル基、5-エチルナフタレン-1-イル基、5-プロピルナフタレン-1-イル基、5-ブチルナフタレン-1-イル基、5-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、6-メチルナフタレン-2-イル基、6-トリフルオロメチルナフタレン-2-イル基、6-エチルナフタレン-2-イル基、6-プロピルナフタレン-2-イル基、6-ブチルナフタレン-2-イル基、6-tert-ブチルナフタレン-2-イル基、7-メチルナフタレン-2-イル基、7-トリフルオロメチルナフタレン-2-イル基、7-エチルナフタレン-2-イル基、7-プロピルナフタレン-2-イル基、7-ブチルナフタレン-2-イル基、7-tert-ブチルナフタレン-2-イル基等が挙げられる。有機電界発光素子用材料としての性能がよい点で、置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、4-メチルナフタレン-1-イル基、4-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、5-メチルナフタレン-1-イル基、5-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、2-ナフチル基、6-メチルナフタレン-2-イル基、6-tert-ブチルナフタレン-2-イル基、7-メチルナフタレン-2-イル基又は7-tert-ブチル

ナフタレン-2-イル基が好ましく、合成が容易な点で2-ナフチル基がさらに好ましい。

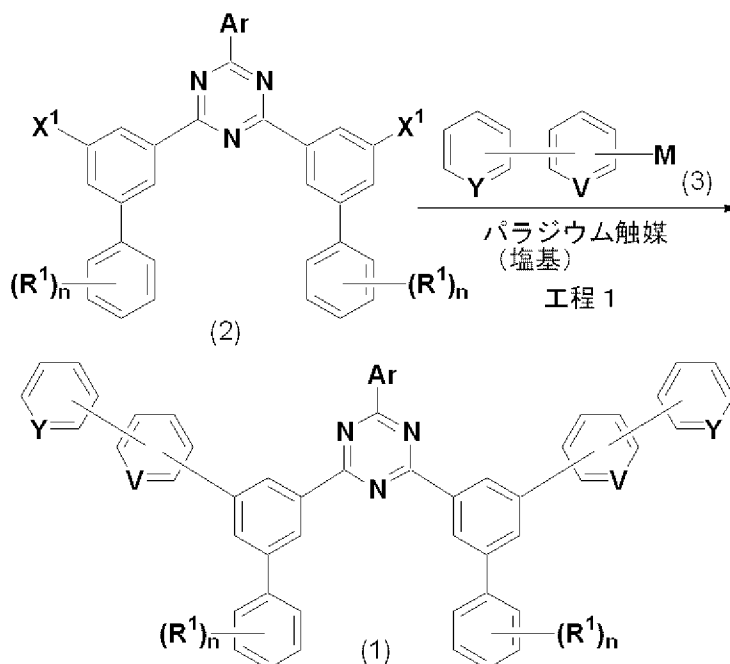
[0022] 一般式(1)において、Arで表される置換されていてもよいアントリル基、置換されていてもよいペリレニル基、及び置換されていてもよいトリフェニレニル基の具体例としては、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基及び1-トリフェニレニル基等を挙げる事ができる。

[0023] 一般式(1)において、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリレニル基と同一であることはない。Arと上記2つの置換クアテルアリレニル基の3者が同一であると、1, 3, 5-トリアジン誘導体は結晶性が高まり、その薄膜の層を有する有機電界発光素子は、駆動時における長期安定性等の特性が十分でなくなる。

[0024] 次に、一般式(1)で表される1, 3, 5-トリアジン誘導体(以下「化合物(1)」ということがある)の製造方法について説明する。

化合物(1)は、次の反応式

[化8]



[0025] (一般式(1)、(2)、(3)中、R¹、n、Ar、X¹、V、Y及びMは、

前記のとおりである。)で示される方法により製造することができる。

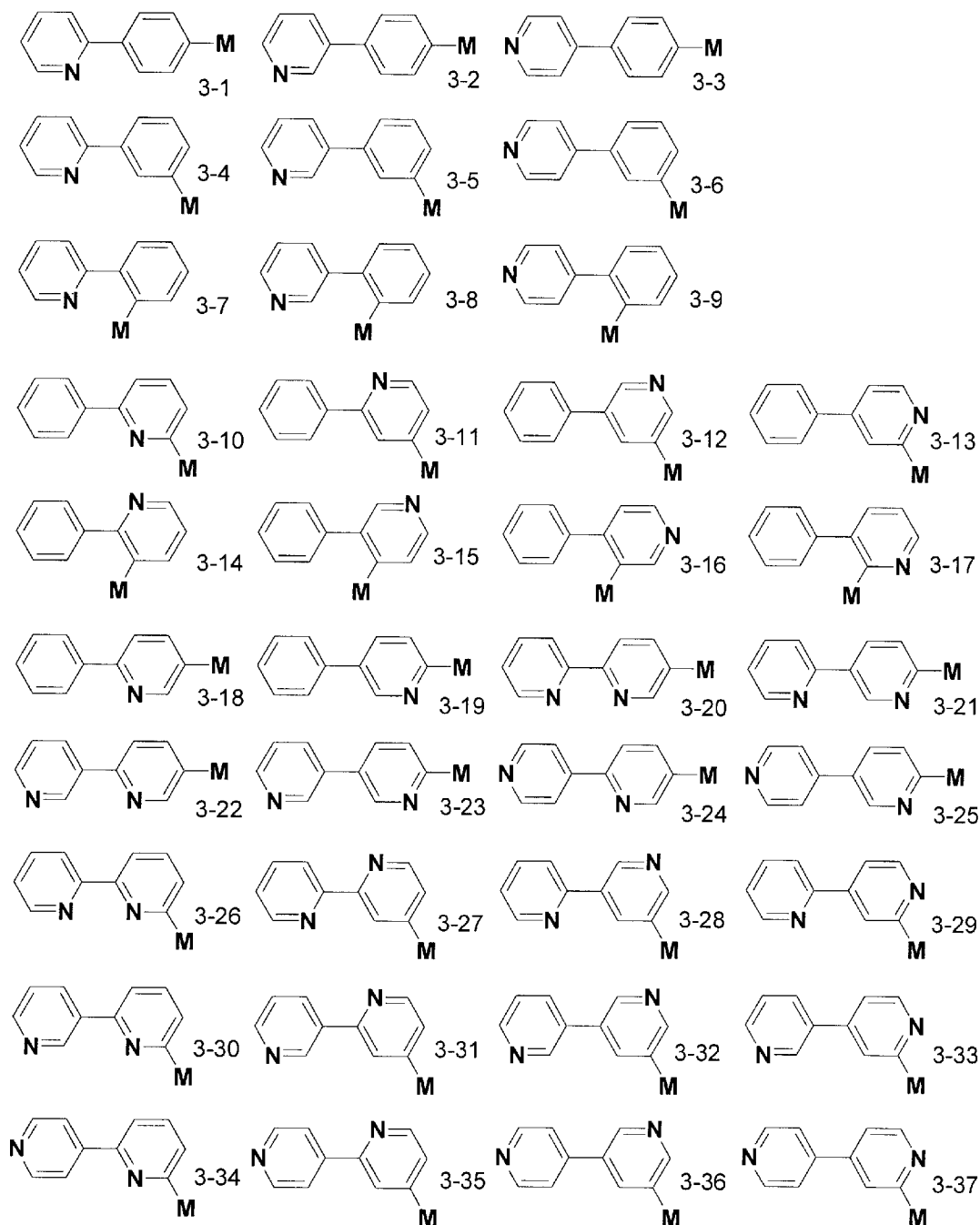
X¹で表される脱離基は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。収率がよい点で、臭素原子又は塩素原子が好ましい。

[0026] 上記一般式(2)で示される化合物(以下、「化合物(2)」ということがある)は、例えば、後記「参考例-1」から「参考例-7」に示した方法を用いて製造することができる。

上記一般式(3)で示される化合物(以下、「化合物(3)」ということがある)は、例えば、J. Tsuji著、「Palladium Reagents and Catalysts」, John Wiley & Sons, 2004年、Journal of Organic Chemistry, 60巻, 7508-7510, 1995年、Journal of Organic Chemistry, 65巻, 164-168, 2000年、Organic Letters, 10巻, 941-944, 2008年、又はChemistry of Materials, 20巻, 5951-5953, 2008年に開示されている方法を用いて製造することができる。化合物(3)の好ましい例として、次の3-1~3-37(式中、Mは、金属基又はヘテロ原子基を表す。)を例示することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0027]

[化9]

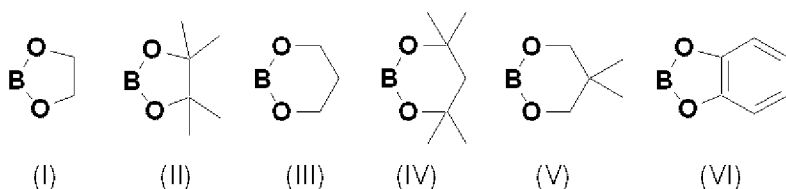


[0028] Mで表される金属基としては、一般的なカップリング反応に用いられるものであれば特に制限はなく、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は8～13族金属原子を挙げることができ、これらは各々ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数3～16の

第三級アミン類、炭素数6～20の芳香族イミン類で置換されていてもよい。具体的にはLi、Na、MgCl、MgBr、MgI、CuCl、CuBr、CuI、AlCl₂、AlBr₂、Al(Me)₂、Al(Et)₂、Al(iBu)₂、Sn(Me)₃、Sn(Bu)₃、ZnR₂(R₂:ハロゲン原子)等が例示でき、ZnR₂としては、ZnCl、ZnBr、ZnI等が例示できる。金属基としては、調製が容易である点で収率が良い点で、金属基としては、ZnClが好ましく、収率がよい点でテトラメチルエチレンジアミンが配位している置換したZnCl(TMEDA)がより好ましい。

[0029] Mで表されるヘテロ原子基としては、一般的なカップリング反応に用いられるものであれば特に制限はなく、ホウ素原子、ケイ素原子、ゲルマン原子又はスズ原子等を挙げることができ、これらは各々ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6から10のアリールオキシ基で置換されていてもよい。具体的には、Si(Ph)₃、SnF₃、B(OR³)₂(R³:水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基)等が例示でき、B(OR³)₂としては、B(OH)₂、B(OMe)₂、B(OiPr)₂、B(OBu)₂、B(OPh)₂等が例示できる。また、2つのR³が一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成してもよく、そのような環を形成したB(OR³)₂の例としては、次の(I)から(VI)で示される基が例示でき、収率がよい点で(II)で示される基が好ましい。

[化10]



[0030] 「工程1」は、化合物(2)を場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(3)と反応させ、本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体(1)を製造する方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用

することにより、収率よく目的物を得ることができる。

[0031] 「工程 1」で用いることのできるパラジウム触媒の具体例としては、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム等の塩を例示することができる。さらに、 π -アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナト、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム及びジクロロ（1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン）パラジウム等の錯化合物を例示することができる。中でも、第三級ホスフィンを配位子として有するパラジウム錯体は収率がよい点で好ましく、入手容易であり、収率がよい点で、トリフェニルホスフィンを配位子として有するパラジウム錯体がさらに好ましい。「工程 1」で用いるパラジウム触媒の量は、いわゆる触媒量であれば特に制限はないが、収率がよい点で、パラジウム触媒と化合物（2）とのモル比は、1 : 50 ~ 1 : 10 が好ましい。

[0032] なお、これらの第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は、パラジウム塩又は錯化合物に第三級ホスフィンを添加し、反応系中で調製することもできる。パラジウム塩又は錯化合物に添加できる第三級ホスフィンの具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（tert-ブチル）ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、tert-ブチルジフェニルホスフィン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサントフェン、2-（ジフェニルホスフィノ）-2'-（N, N-ジメチルアミノ）ビフェニル、2-（ジtert-ブチルホスフィノ）ビフェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）ビフェニル、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、トリ（2-フリル）ホスフィン、トリ（o-トリル）ホスフィン、トリス（2, 5-キシリル）ホスフィン、（

士) - 2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 4', 6' - トリイソプロピルビフェニル等を例示することができる。入手容易であり、収率がよい点で、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 4', 6' - トリイソプロピルビフェニル又はトリ (t e r t - ブチル) ホスフィンが好ましい。第三級ホスフィンとパラジウム塩又は錯化合物とのモル比は、1 : 10 ~ 10 : 1 が好ましく、収率がよい点で 1 : 2 ~ 5 : 1 がさらに好ましい。

[0033] 「工程 1」の反応は、M が B (OR³)₂ である鈴木 - 宮浦反応の場合には、塩基の存在に反応を実施することにより、収率を向上させることができる。この際、用いることのできる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等を例示することができ、収率がよい点で炭酸セシウム又は水酸化ナトリウムが好ましい。塩基と化合物 (3) とのモル比に特に制限はないが、1 : 2 ~ 10 : 1 が好ましく、収率がよい点で 1 : 1 ~ 3 : 1 がさらに好ましい。

[0034] 「工程 1」で用いる化合物 (2) と化合物 (3) とのモル比に特に制限はないが、1 : 1 ~ 5 : 1 が好ましく、収率がよい点で 2 : 1 ~ 3 : 1 がさらに好ましい。

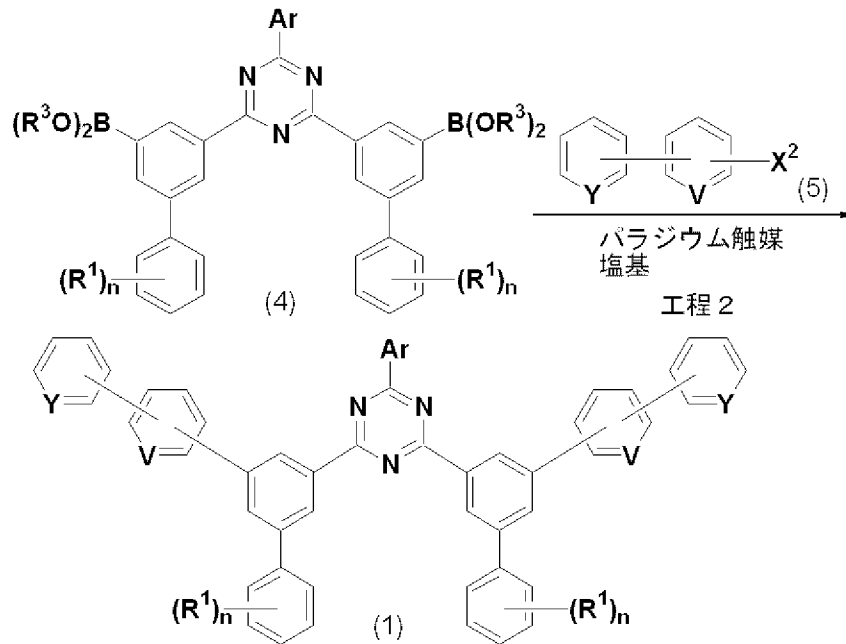
「工程 1」の反応は溶媒中で実施することができる。「工程 1」で用いることのできる溶媒として、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル又はキシレン等を例示することができ、これらを適宜組み合わせて用いてもよい。収率がよい点でテトラヒドロフランを用いることが好ましい。

[0035] 化合物 (1) は、「工程 1」の終了後に通常の処理を行うことで得ることができる。必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

また、本発明の 1, 3, 5 - トリアジン誘導体 [化合物 (1)] は、次の

反応式

[化11]



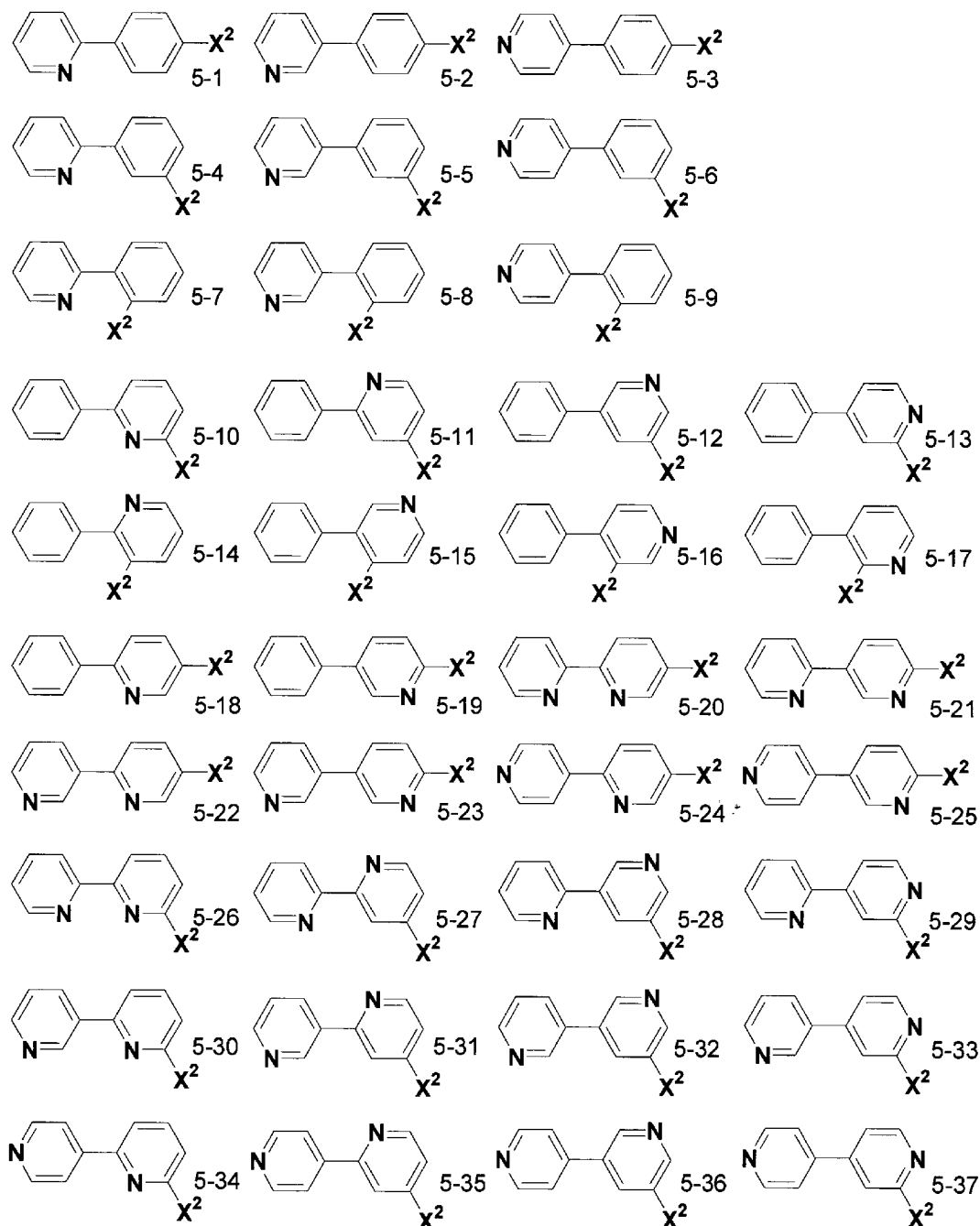
[0036] (一般式 (1)、(4)、(5) 中、 R^1 、 R^3 、 n 、 Ar 、 V 、 Y 及び X^2 は、前記のとおりである。) で示される工程によっても製造することができる。

X^2 で表される脱離基は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。収率がよい点で、臭素原子が好ましい。

[0037] 上記一般式 (4) で示される化合物 (以下、「化合物 (4)」ということがある) は、例えば、後記「参考例-8」に示した方法を用いて製造することができる。

上記一般式 (5) で示される化合物 (以下、「化合物 (5)」ということがある) は、例えば、Synlett, 6巻, 852-854, 2003年に開示されている方法を用いて製造することができる。化合物 (5) の好ましい例として、次の「5-1」~「5-37」(式中、 X^2 は脱離基を表す。) を例示することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[化12]



[0038] 「工程2」は化合物(4)を、パラジウム触媒及び塩基の存在下に化合物(5)と反応させ、化合物(1)を得る方法であり、一般的な鈴木-宮浦反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。

「工程2」で用いることのできるパラジウム触媒としては、「工程1」で例示したパラジウム塩及び錯化合物を例示することができる。中でも、第三

級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は収率がよい点で好ましく、入手容易であり、収率がよい点で、トリフェニルホスフィン配位子として有するパラジウム錯体が特に好ましい。「工程2」で用いるパラジウム触媒の量は、いわゆる触媒量であれば特に制限はないが、収率がよい点で、パラジウム触媒と化合物(4)とのモル比は、1:50~1:10が好ましい。

[0039] なお、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は、パラジウム塩又は錯化合物に第三級ホスフィンを添加し、反応系中で調製することもできる。パラジウム塩又は錯化合物に添加できる第三級ホスフィンとしては、「工程1」で例示した第三級ホスフィンを例示することができる。中でも入手容易であり、収率がよい点で、トリフェニルホスフィンが好ましい。第三級ホスフィンとパラジウム塩又は錯化合物とのモル比は、1:10~10:1が好ましく、収率がよい点で1:2~5:1がさらに好ましい。

[0040] 「工程2」は塩基の存在下に実施することが必須である。「工程2」で用いることのできる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等を例示することができ、収率がよい点で炭酸ナトリウムが望ましい。塩基と化合物(4)とのモル比に特に制限はないが、1:2~10:1が好ましく、収率がよい点で1:1~3:1がさらに好ましい。

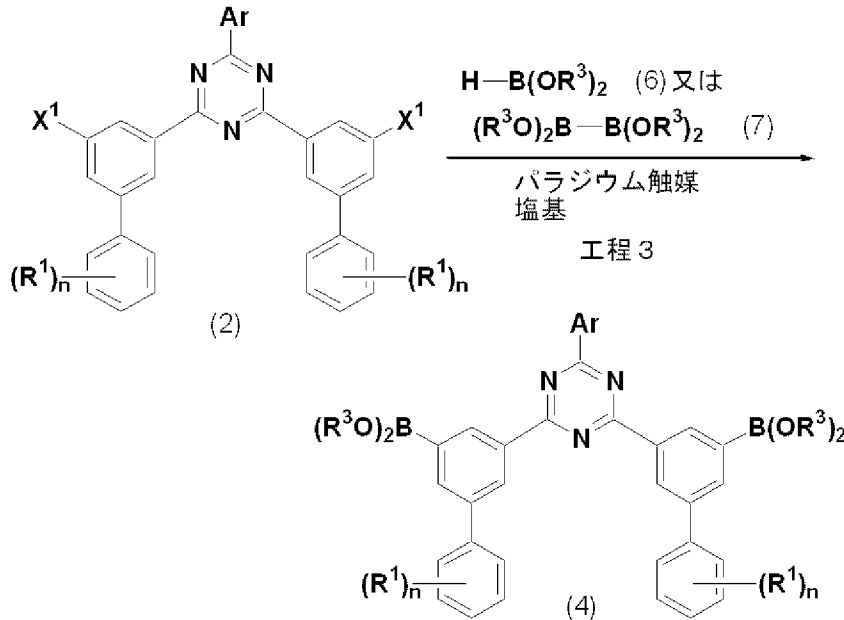
[0041] 「工程2」の反応は溶媒中で実施することができる。「工程2」で用いることのできる溶媒として、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、エタノール、メタノール又はキシレン等が例示でき、これらを適宜組み合わせて用いてもよい。収率がよい点でトルエン及び水の混合溶媒を用いることが望ましい。

化合物(1)は、「工程2」の終了後に通常の処理をすることで得られる

。必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

[0042] 化合物（１）を製造する「工程２」の原料である化合物（４）は、例えば、次の反応式

[化13]



[0043] (一般式（２）、（４）中、 R^1 、 n 、 Ar 、 X^1 及び R^3 は前記のとおりであり、一般式（６）、（７）中の R^3 も一般式（４）中の R^3 と同様である。)で示した方法により製造することができる。

[0044] 「工程３」は、化合物（２）を塩基及びパラジウム触媒の存在下に、一般式（６）で示されるボラン化合物（以下、「化合物（６）」ということがある）、又は一般式（７）で示されるジボロン化合物（以下、「化合物（７）」ということがある）と反応させることにより、「工程２」で用いる化合物（４）を製造する工程であり、例えば、*The Journal of Organic Chemistry*, 60巻, 7508-7510, 1995年又は*Journal of Organic Chemistry*, 65巻, 164-168, 2000年に開示されている反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。

[0045] 「工程３」で用いることのできるパラジウム触媒の具体例としては、「工

程 1」で例示したパラジウム塩又は錯化合物と同様のものを例示することができる。中でも、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は収率がよい点で好ましく、入手容易であり、収率がよい点で、トリフェニルホスフィン配位子として有するパラジウム錯体が特に好ましい。「工程 3」で用いるパラジウム触媒の量は、いわゆる触媒量であれば特に制限はないが、収率がよい点で、パラジウム触媒と化合物 (2) とのモル比は、1 : 50 ~ 1 : 10 が好ましい。

[0046] なお、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は、パラジウム塩又は錯化合物に第三級ホスフィンを添加し、反応系中で調製することもできる。パラジウム塩又は錯化合物に添加できる第三級ホスフィンの具体例としては、「工程 1」で例示した第三級ホスフィンを例示することができる。中でも入手容易である点で、トリフェニルホスフィンが好ましい。第三級ホスフィンとパラジウム塩又は錯化合物とのモル比は、1 : 10 ~ 10 : 1 が好ましく、収率がよい点で 1 : 2 ~ 5 : 1 がさらに好ましい。

[0047] 「工程 3」の反応は塩基の存在下で実施することが必須である。「工程 3」で用いることのできる塩基の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等を例示することができ、収率がよい点で酢酸カリウムが望ましい。塩基と化合物 (2) とのモル比に特に制限はないが、1 : 2 ~ 10 : 1 が好ましく、収率がよい点で 1 : 1 ~ 3 : 1 がさらに好ましい。

「工程 3」で用いるボラン化合物 (6) 又はジボロン化合物 (7) と化合物 (2) とのモル比に特に制限はないが、1 : 1 ~ 5 : 1 が好ましく、収率がよい点で 2 : 1 ~ 3 : 1 がさらに好ましい。

[0048] 「工程 3」の反応は溶媒中で実施することができる。「工程 3」で用いることのできる溶媒として、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、エタノール

ール、メタノール又はキシレン等が例示でき、これらを適宜組み合わせて用いてもよい。収率がよい点でテトラヒドロフランを用いることが望ましい。

本工程で得られた化合物(4)は、反応後単離してもよいが、単離せずに「工程2」に供してもよい。

[0049] 本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体〔化合物(1)〕から成る有機電界発光素子用薄膜の製造方法に特に限定はないが、真空蒸着法による成膜が可能である。真空蒸着法による成膜は、汎用の真空蒸着装置を用いることにより行うことができる。真空蒸着法で膜を形成する際の真空槽の真空度は、有機電界発光素子作製の製造タクトタイムや製造コストを考慮すると、一般的に用いられる拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、クライオポンプ等により到達し得る $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa程度が好ましい。蒸着速度は、形成する膜の厚さによるが0.005~1.0 nm/秒が好ましい。また、1, 3, 5-トリアジン誘導体(1)は、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、酢酸エチル又はテトラヒドロフラン等に対する溶解度が高いため、汎用の装置を用いたスピコート法、インクジェット法、キャスト法又はディップ法等による成膜も可能である。

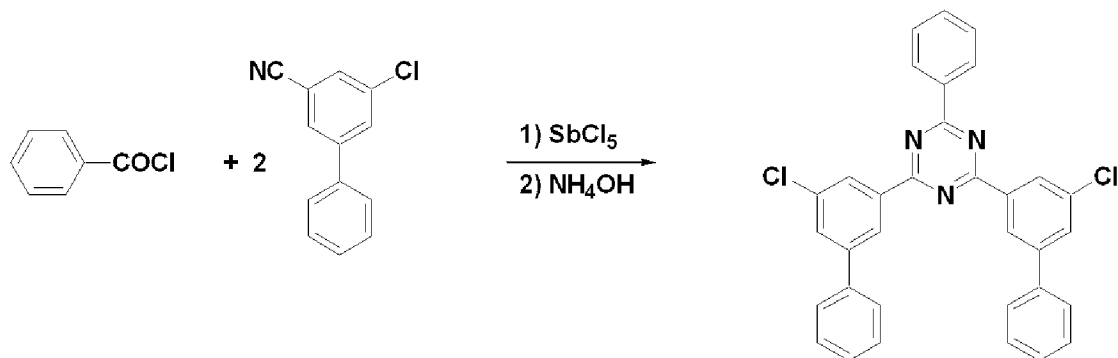
[0050] 本発明の1, 3, 5-トリアジン誘導体〔化合物(1)〕から成る薄膜は、高い表面平滑性、アモルファス性、耐熱性、電子輸送能、正孔ブロック能、酸化還元耐性、耐水性、耐酸素性、電子注入特性等を有するため、有機電界発光素子の材料として有用であり、とりわけ電子輸送材、正孔ブロック材、発光ホスト材等として用いることができる。従って、〔化合物(1)〕から成る薄膜は、低電圧で駆動可能であり、かつ長寿命の有機電界発光素子の構成成分として有用である。

実施例

[0051] 以下、実施例及び参考例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例-1

[化14]



[0052] アルゴン下、還流管を取り付けた300mL三口反応容器に、ベンゾイルクロリド(4.93g)と5-クロロピフェニル-3-カルボニトリル(15.0g)を取り、クロロベンゼン(100mL)を加えた。得られた溶液を0°Cに冷却し、5塩化アンチモン(10.5g)を滴下した。混合物を室温で20分、さらに100°Cで2時間還流した。得られた橙色の懸濁液を-20°Cに冷却し、28%アンモニア水溶液(50mL)を加えた。乳白色懸濁液を室温で一晩攪拌した後、油浴を用いてゆっくり140°Cまで加熱し、有機溶媒(65mL)と水(33mL)を留去した。クロロベンゼン(100mL)を加え、130°Cで加熱ろ過した。ろ液を放冷後、メタノール(100mL)を加えた。析出した固体をろ取し、メタノール(30mL×2)で洗浄した後、乾燥することで、4-ビス(5-クロロピフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジンの白色粉末(収量12.8g、収率69%)を得た。

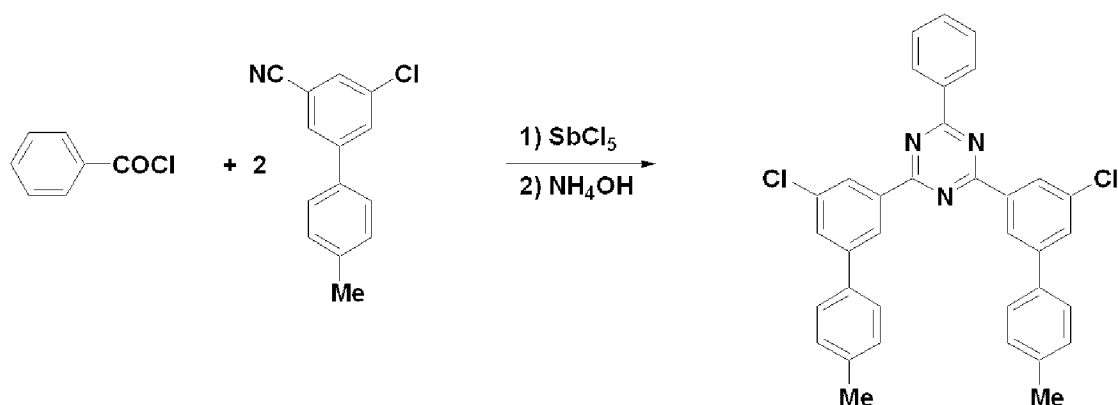
[0053] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.46–7.51 (m, 2H), 7.56 (dd, $J=7.8, 7.3$ Hz, 4H), 7.59–7.63 (m, 2H), 7.64–7.69 (m, 1H), 7.73 (dd, $J=7.8, 1.4$ Hz, 4H), 7.81 (dd, $J=1.8, 1.6$ Hz, 2H), 8.68 (dd, $J=1.8, 1.6$ Hz, 2H), 8.75 (dd, $J=7.0, 1.5$ Hz, 2H), 8.84 (dd, $J=1.8, 1.6$ Hz, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 125.9 (CH×2), 127.3 (CH

×4), 127.6 (CH×2), 128.3 (CH×2), 128.8 (CH×2), 129.1 (CH×4), 129.2 (CH×2), 131.3 (CH×2), 133.0 (CH), 135.3 (quart. ×2), 135.7 (quart.), 138.1 (quart. ×2), 139.4 (quart. ×2), 143.4 (quart. ×2), 170.7 (quart. ×2), 172.0 (quart.).

[0054] 参考例-2

[化15]



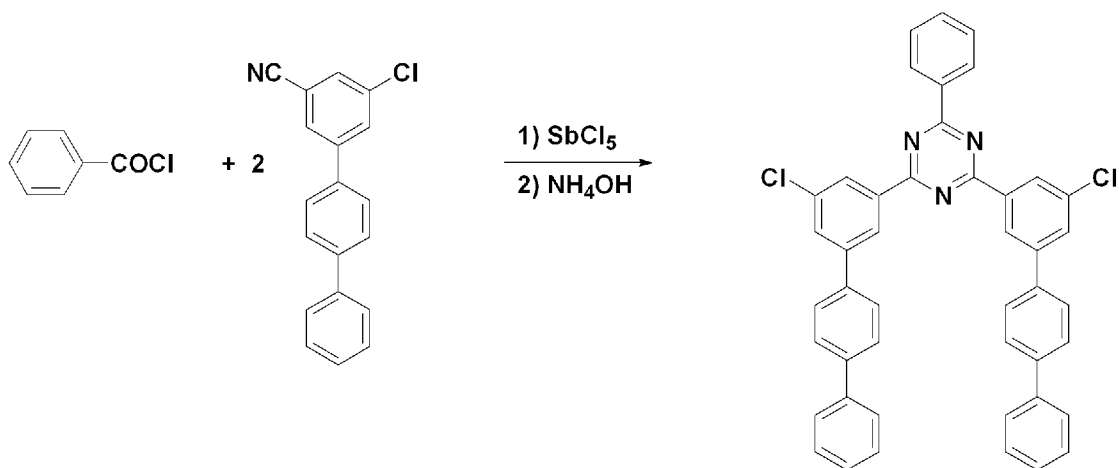
[0055] アルゴン下、還流管を取り付けた200mL三口反応容器に、ベンゾイルクロリド(1.23g)と5-クロロ-4'-メチルビフェニル-3-カルボニトリル(4.00g)を取り、クロロベンゼン(40mL)を加えた。得られた溶液を0°Cに冷却し、5塩化アンチモン(2.63g)を滴下した。混合物を室温で20分、さらに100°Cで2.5時間還流した。得られた赤色の溶液を-20°Cに冷却し、28%アンモニア水溶液(15mL)を加えた。乳白色懸濁液を室温で一晩攪拌した後、油浴を用いてゆっくり140°Cまで加熱し、有機溶媒(25mL)と水(5mL)を留去した。クロロベンゼン(50mL×2)を加え、130°Cで加熱ろ過した。ろ液を放冷後、メタノール(100mL)を加えた。析出した固体をろ取り、メタノール(30mL×2)で洗浄した後、乾燥することで2,4-ビス(3-クロロ-4'-メチルビフェニル-5-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジンの白色粉末(収量1.94g、収率39%)を得た。

[0056] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2. 49 (s, 6H), 7. 33–7. 39 (m, 1H), 7. 37 (d, $J=8. 0\text{ Hz}$, 4H), 7. 59–7. 68 (m, 6H), 7. 81 (brs, 2H), 8. 68 (dd, $J=1. 6$, 1. 8 Hz, 2H), 8. 77 (d, $J=7. 1\text{ Hz}$, 2H), 8. 85 (dd, $J=1. 5$, 1. 6 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 21. 3 ($\text{CH}_3 \times 2$), 125. 6 ($\text{CH} \times 2$), 127. 1 ($\text{CH} \times 4$), 127. 3 ($\text{CH} \times 2$), 128. 8 ($\text{CH} \times 2$), 129. 1 ($\text{CH} \times 2$), 129. 8 ($\text{CH} \times 4$), 131. 0 ($\text{CH} \times 2$), 133. 0 (CH), 135. 3 (quart. $\times 2$), 135. 6 (quart.), 136. 6 (quart. $\times 2$), 138. 2 (quart. $\times 2$), 138. 3 (quart. $\times 2$), 143. 4 (quart. $\times 2$), 170. 8 (quart. $\times 2$), 172. 0 (quart.).

[0057] 参考例－3

[化16]



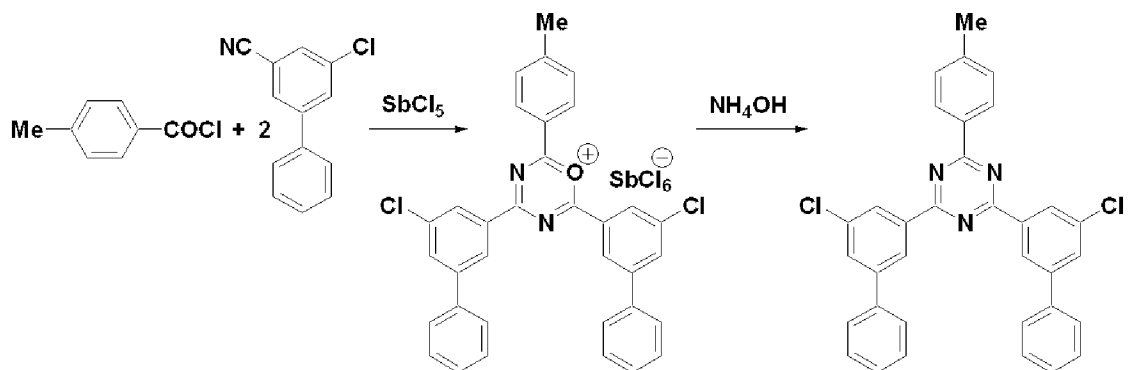
[0058] アルゴン下、還流管を取り付けた100mL三口反応容器に、ベンゾイルクロリド(218mg)と5-クロロ-1, 1' : 4' : 1"-ターフェニル-3-カルボニトリル(900mg)を取り、クロロベンゼン(15mL)を加えた。得られた溶液を0℃に冷却し、5塩化アンチモン(469mg)を滴下した。混合物を室温で10分攪拌し、さらに100℃で3時間還流

した。得られた黒色の溶液を -20°C に冷却し、28%アンモニア水溶液（4 mL）を加えた。茶色懸濁液を室温で12時間攪拌した後、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 クロロホルム：ヘキサン=1：2～3：2）で精製し、目的の2，4-ビス（5-クロロ-1，1'-4'-1''-ターフェニル-3-イル）-6-フェニル-1，3，5-トリアジンの白色粉末（収量0.052 g、収率5%）を得た。

[0059] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.41–7.46 (m, 1H), 7.50–7.55 (m, 1H), 7.62–7.72 (m, 4H), 7.72 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H), 7.81 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 4H), 7.85 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 4H), 7.91 (dd, $J=1.9, 1.7\text{ Hz}$, 2H), 8.76 (dd, $J=1.9, 1.4\text{ Hz}$, 2H), 8.84 (br d, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H), 8.97 (br s, 2H).

[0060] 参考例-4

[化17]



[0061] 4-メチルベンゾイルクロリド（5.42 g）と5-クロロビフェニル-3-カルボニトリル（15.0 g）をクロロホルム（84 mL）に溶解し、 0°C に冷却した後、5塩化アンチモン（10.5 g）を滴下した。混合物を室温で10分間攪拌後、4時間還流した。室温まで冷却後、溶媒を減圧下留去し、2，4-ビス（5-クロロビフェニル-3-イル）-6-（4-メチルフェニル）-1，3，5-オキサジアジン-1-イウム=ヘキサクロロアンチモン酸を黄色固体として得た。

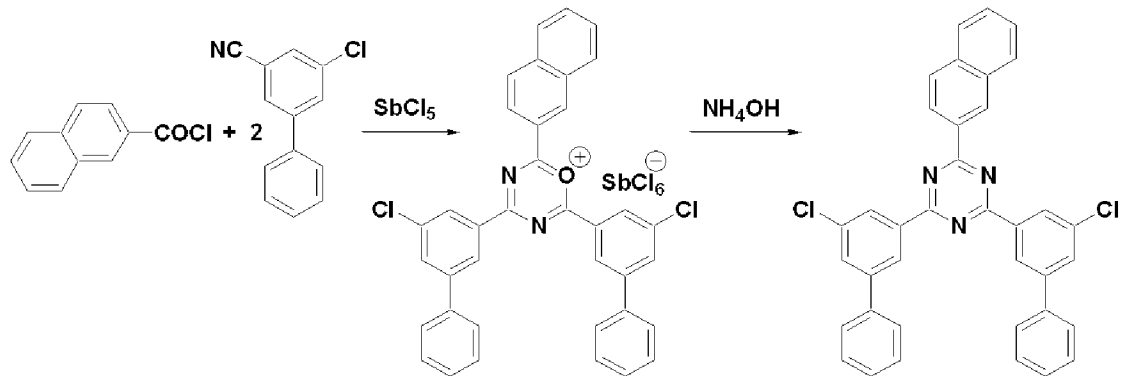
得られた黄色固体を0°Cに冷却した28%アンモニア水溶液(300mL)に徐々に加えると白色固体が生成した。室温で1時間攪拌し、ろ過後、得られた白色固体を水、メタノールで洗浄した。白色固体を乾燥後、クロロホルム(80mL)を加え、加熱ろ過した。ろ液のクロロホルムを減圧下留去し、得られた固体をジクロロメタン-メタノールで再結晶し、2,4-ビス(5-クロロピフェニル-3-イル)-6-p-トリル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収量2.81g、収率15%)を得た。

[0062] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.51 (s, 3H), 7.41 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.57 (m, 4H), 7.74 (d, $J=7.1\text{ Hz}$, 4H), 7.83 (dd, $J=1.9, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 8.66 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 8.69 (dd, $J=1.9, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 8.86 (t, $J=1.5\text{ Hz}$, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 21.8 (CH_3), 125.3 ($\text{CH}\times 2$), 127.3 ($\text{CH}\times 4$), 127.6 ($\text{CH}\times 2$), 128.2 ($\text{CH}\times 2$), 129.0 ($\text{CH}\times 4$), 129.1 ($\text{CH}\times 2$), 129.5 ($\text{CH}\times 2$), 131.1 ($\text{CH}\times 2$), 133.0 (quart.), 135.3 (quart. $\times 2$), 138.3 (quart. $\times 2$), 139.5 (quart. $\times 2$), 143.5 (quart. $\times 2$), 143.7 (quart.), 170.7 (quart. $\times 2$), 172.1 (quart.)

[0063] 参考例-5

[化18]



[0064] 2-ナフトイルクロリド (6.69 g) と5-クロロビフェニル-3-カルボニトリル (15.0 g) をクロロホルム (84 mL) に溶解し、0°Cに冷却した後、5塩化アンチモン (10.5 g) を滴下した。混合物を室温で10分間攪拌後、7時間還流した。室温まで冷却後、溶媒を減圧下留去し、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-(2-ナフチル)-1,3,5-オキサジアジン-1-イウム=ヘキサクロロアンチモン酸を黄色固体として得た。

得られた黄色固体を0°Cに冷却した28%アンモニア水溶液 (300 mL) に徐々に加えると白色固体が生成した。室温で1時間攪拌し、ろ過後、得られた白色固体を水、メタノールで洗浄した。白色固体を乾燥後、クロロホルム (300 mL) を加え、加熱ろ過した。さらに、ろ別した不溶成分にクロロホルム (100 mL) を加え、再度、加熱ろ過した。全てのろ液を集め、クロロホルムを減圧下留去し、得られた固体をキシレンで再結晶し、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-(2-ナフチル)-1,3,5-トリアジンの白色固体 (収量7.80 g、収率36%) を得た。

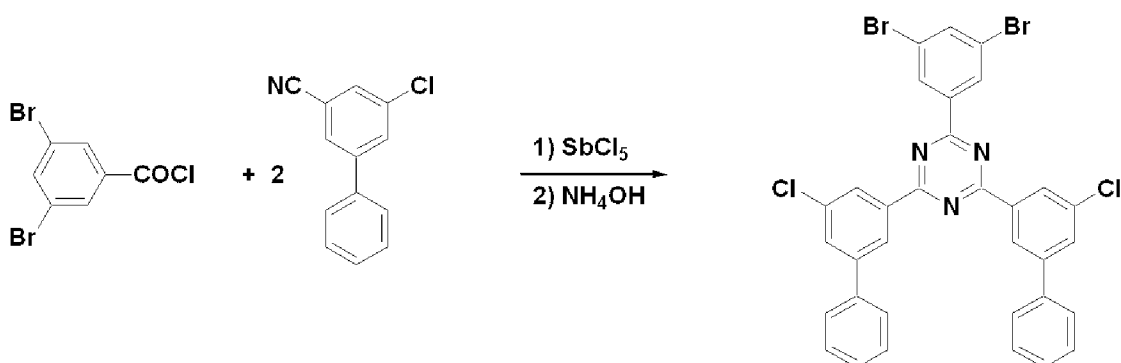
[0065] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.47–7.53 (m, 2H), 7.55–7.62 (m, 4H), 7.59–7.68 (m, 2H), 7.76 (br d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.85 (dd, $J=1.9, 1.7$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.76 (dd, $J=1.7, 1.5$ Hz, 2H), 8.81 (dd, $J=8.6, 1.$

5 Hz, 1H), 8.91 (brs, 2H), 9.33 (brs, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 125.0 (CH), 125.9 (CH \times 2), 126.6 (CH), 127.3 (CH \times 4), 127.6 (CH \times 2), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH \times 2), 128.6 (CH), 129.1 (CH \times 4), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH \times 2), 132.9 (quart.), 133.1 (quart.), 135.4 (quart. \times 2), 135.9 (quart.), 138.3 (quart. \times 2), 139.5 (quart. \times 2), 144.5 (quart. \times 2), 170.9 (quart. \times 2), 172.1 (quart.).

[0066] 参考例-6

[化19]



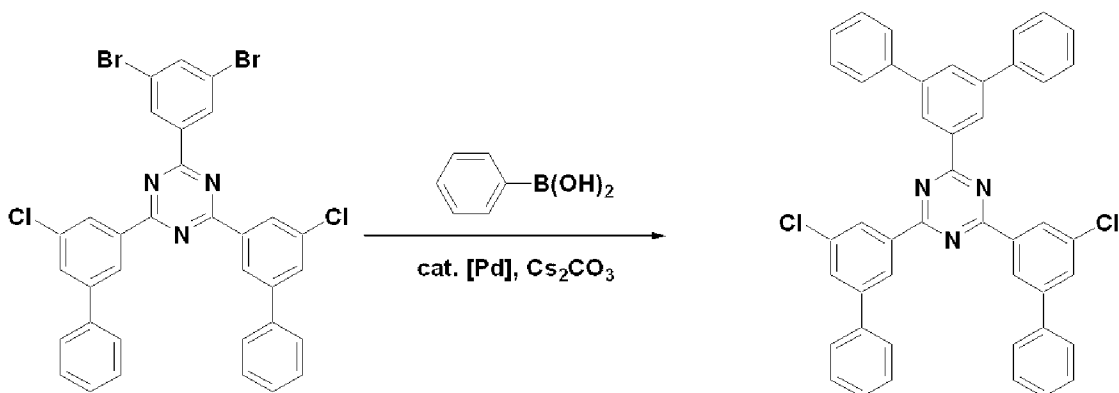
[0067] アルゴン下、還流管を取り付けた300mL三口反応容器に、3,5-ジブロモベンゾイルクロリド(10.5g)と3-クロロビフェニル-3-カルボニトリル(15.0g)を取り、クロロベンゼン(100mL)を加えた。得られた溶液を0°Cに冷却し、5塩化アンチモン(10.5g)を滴下した。混合物を室温で20分、さらに100°Cで2.5時間還流した。得られた赤色の溶液を-20°Cに冷却し、28%アンモニア水溶液(50mL)を加えた。乳白色懸濁液を室温で3時間攪拌した後、油浴を用いてゆっくり140°Cまで加熱し、有機溶媒(80mL)と水(28mL)を留去した。クロロベンゼン(100mL \times 3)を加え、130°Cで加熱ろ過した。ろ液を放冷後、メタノール(300mL)を加えた。析出した固体をろ取し、メ

タノール（50 mL × 2）で洗浄した後、乾燥することで、4, 6-ビス（5-クロロビフェニル-3-イル）-2-（3, 5-ジブロモフェニル）-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末（収量 2. 21 g、収率 9%）を得た。

[0068] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7. 37 (brt, $J=7. 1\text{ Hz}$, 2H), 7. 44 (brt, $J=7. 1\text{ Hz}$, 4H), 7. 59 (brdd, $J=8. 1, 1. 6\text{ Hz}$, 4H), 7. 69 (t, $J=1. 7\text{ Hz}$, 2H), 7. 79 (t, $J=1. 8\text{ Hz}$, 1H), 8. 47 (t, $J=1. 7\text{ Hz}$, 2H), 8. 60 (t, $J=1. 8\text{ Hz}$, 2H), 8. 63 (t, $J=1. 7\text{ Hz}$, 2H).

[0069] 参考例-7

[化20]



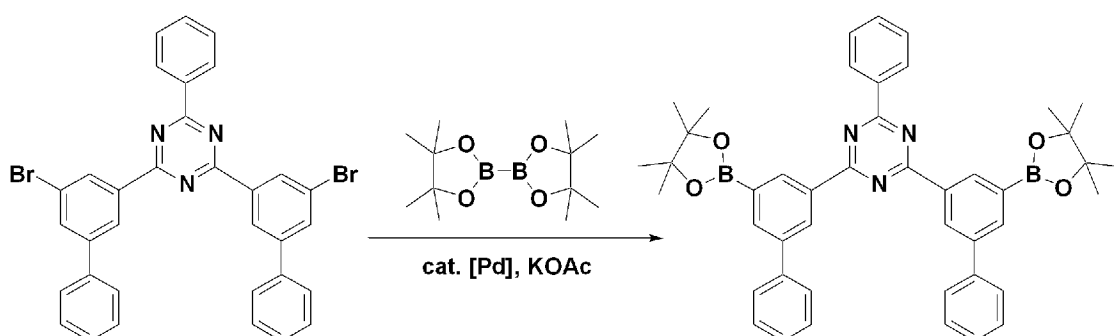
[0070] アルゴン気流下、フェニルボロン酸（904 mg）、4, 6-ビス（5-クロロビフェニル-3-イル）-2-（3, 5-ジブロモフェニル）-1, 3, 5-トリアジン（1. 70 g）、炭酸セシウム（2. 41 g）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（114 mg）をテトラヒドロフラン（80 mL）に懸濁し、18時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 クロロホルム：ヘキサン=1：2～1：0）で精製し、目的の2, 4-ビス（5-クロロビフェニル-3-イル）-6-〔（1, 1' ; 3', 1' '）-ターフェニル-5'-イル〕-1, 3, 5-トリアジンの黄白色粉末（収量 1. 42 g、収率 84%）を

得た。

[0071] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.35–7.51 (m, 12H), 7.65 (brd, $J=6.8\text{ Hz}$, 4H), 7.62–7.71 (m, 6H), 7.99 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 1H), 8.62 (t, $J=1.5\text{ Hz}$, 2H), 8.82 (t, $J=1.5\text{ Hz}$, 2H), 8.87 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H).

[0072] 参考例－8

[化21]



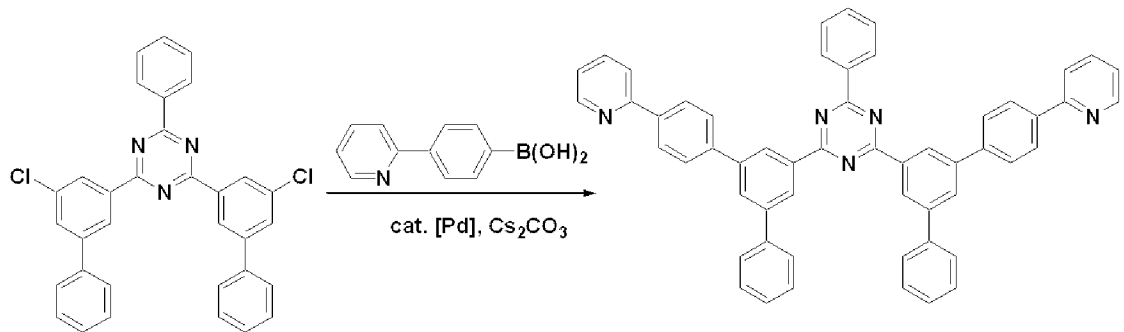
[0073] アルゴン気流下、2,4-ビス(5-ブロモビフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (3.00 g)、ビスピナコラートジボロン (2.70 g)、酢酸カリウム (2.09 g)、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム (II) (0.136 g) をテトラヒドロフラン (100 mL) に懸濁し、21時間還流した。室温まで冷却後、減圧下で低沸点成分を除去し、得られた固体にクロロホルム (100 mL) を加え、有機層を水 (100 mL) で洗浄した後に、硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別し、クロロホルムを減圧留去し得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒 クロロホルム) で精製し、2-フェニル-4,6-ビス[5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ビフェニル-3-イル]-1,3,5-トリアジンの黄色固体 (収量 2.77 g, 収率 80%) を得た。

[0074] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.49 (s, 24H), 7.33 (tt, $J=7.3, 1.4\text{ Hz}$, 2H), 7.44 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 4H)

, 7.51–7.57 (m, 3H), 7.74 (br dd, $J=7.3, 1.4$ Hz, 4H), 8.23 (dd, $J=1.8, 1.2$ Hz, 2H), 8.77 (br dd, $J=7.3, 1.4$ Hz, 2H), 9.06 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 9.11 (br dd, $J=1.8, 1.2$ Hz, 2H).

[0075] 実施例－1

[化22]



[0076] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 (2.25 g)、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (2.00 g)、炭酸セシウム (3.68 g)、酢酸パラジウム (33.9 mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル (143 mg) をテトラヒドロフラン (150 mL) に懸濁し、19時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 メタノール:クロロホルム=1:100~1:75) で精製し、目的の6-フェニル-2,4-ビス[4-(2-ピリジル)-1,1';3',1''-ターフェニル-5'-イル]-1,3,5-トリアジンの白色粉末 (収量2.47 g, 収率85%) を得た。

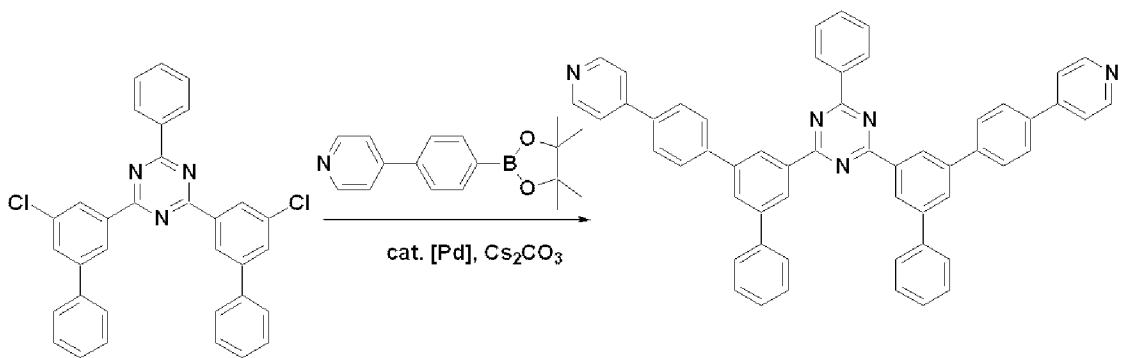
[0077] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.26–7.30 (m, 2H), 7.45 (br t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.53–7.64 (m, 7H), 7.79–7.85 (m, 8H), 7.93 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 8.12 (t, $J=1.7$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=8.4$ Hz,

4H), 8.75 (brd, $J=5.0$ Hz, 2H), 8.84 (brdd, $J=7.5, 1.7$ Hz, 2H), 9.01 (t, $J=1.7$ Hz, 2H), 9.06 (t, $J=1.7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 120.6 ($\text{CH}\times 2$), 122.3 ($\text{CH}\times 2$), 126.6 ($\text{CH}\times 2$), 126.9 ($\text{CH}\times 2$), 127.6 ($\text{CH}\times 4$), 127.7 ($\text{CH}\times 4$), 127.78 ($\text{CH}\times 4$), 127.81 ($\text{CH}\times 2$), 128.7 ($\text{CH}\times 2$), 129.0 ($\text{CH}\times 4$), 129.1 ($\text{CH}\times 2$), 130.1 ($\text{CH}\times 2$), 132.7 (CH), 136.0 (quart. $\times 2$), 136.9 ($\text{CH}\times 2$), 137.4 (quart. $\times 2$), 138.8 (quart. $\times 2$), 140.8 (quart. $\times 2$), 141.2 (quart.), 141.4 (quart. $\times 2$), 142.4 (quart. $\times 2$), 149.8 ($\text{CH}\times 2$), 157.0 (quart. $\times 2$), 171.76 (quart. $\times 2$), 171.84 (quart.).

[0078] 実施例-2

[化23]



[0079] アルゴン気流下、4-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]ピリジン (420mg)、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (263mg)、炭酸セシウム (485mg)、酢酸パラジウム (5.6mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル (23.7mg) をテトラヒドロフラン (1

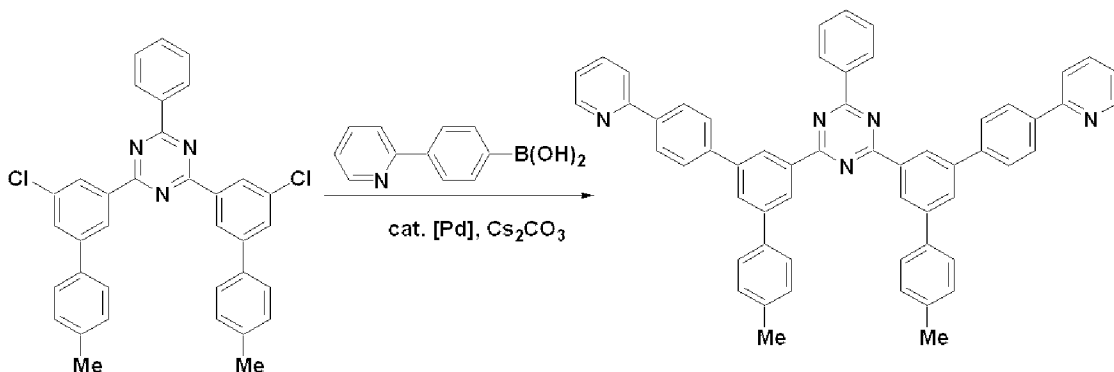
5 mL) に懸濁し、22 時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 メタノール：クロロホルム=1：100～1：50）で精製し、目的の6-フェニル-2,4-ビス[4-(4-ピリジル)-1,1'-3',1''-ターフェニル-5'-イル]-1,3,5-トリアジンの白色粉末（収量232mg, 収率61%）を得た。

[0080] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.49 (brt, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H), 7.57 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 4H), 7.61–7.66 (m, 7H), 7.82–7.86 (m, 8H), 7.94 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H), 8.10 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H), 8.73 (dd, $J=4.5, 1.6\text{ Hz}$, 4H), 8.84 (brdd, $J=7.7, 1.7\text{ Hz}$, 2H), 9.04 (d, $J=1.7\text{ Hz}$, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 121.5 (CH \times 4), 126.5 (CH \times 2), 127.1 (CH \times 2), 127.4 (CH \times 4), 127.6 (CH \times 4), 127.9 (CH \times 2), 128.1 (CH \times 4), 128.7 (CH \times 2), 129.0 (CH \times 4), 129.1 (CH \times 2), 130.0 (CH \times 2), 132.8 (CH), 136.1 (quart.), 137.5 (quart. \times 2), 137.6 (quart. \times 2), 140.7 (quart. \times 2), 141.4 (quart. \times 2), 141.6 (quart. \times 2), 142.6 (quart. \times 2), 147.8 (quart. \times 2), 150.4 (CH \times 4), 171.8 (quart. \times 2), 171.9 (quart.).

[0081] 実施例-3

[化24]



[0082] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 (2.47 g)、2,4-ビス[5-クロロ-4'-メチルビフェニル-3-イル]-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (2.30 g)、炭酸セシウム (4.04 g)、酢酸パラジウム (37.0 mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル (157 mg) をテトラヒドロフラン (200 mL) に懸濁し、17時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 メタノール:クロロホルム=0:100~1:100) で精製し、目的の6-フェニル-2,4-ビス[4-(2-ピリジル)-4''-メチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル]-1,3,5-トリアジンの白色粉末 (収量3.10 g, 収率95%) を得た。

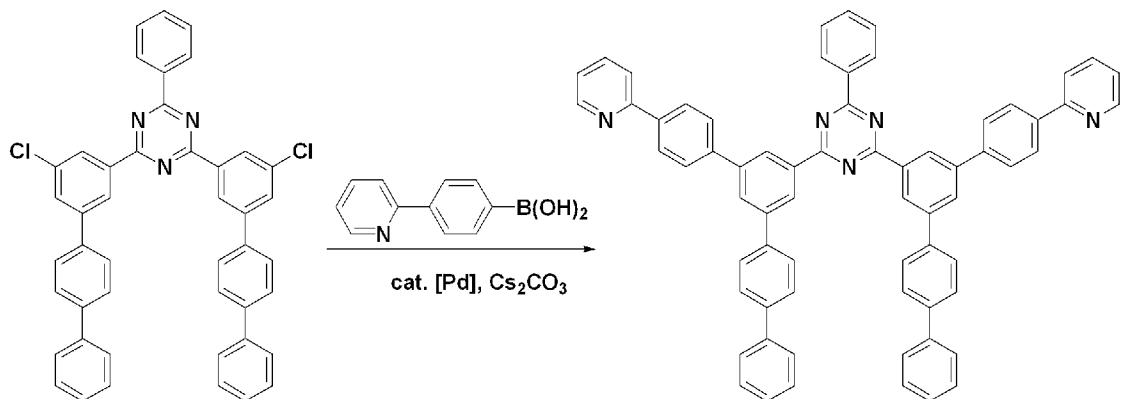
[0083] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.46 (s, 6H), 7.24-7.30 (m, 2H), 7.36 (d, J=8.0 Hz, 4H), 7.57-7.65 (m, 3H), 7.72 (d, J=8.0 Hz, 4H), 7.78-7.85 (m, 4H), 7.92 (d, J=8.4 Hz, 4H), 8.09 (t, J=1.6 Hz, 2H), 8.18 (d, J=8.4 Hz, 4H), 8.74 (br d, J=4.6 Hz, 2H), 8.83 (br dd, J=7.6, 1.6 Hz, 2H), 8.99 (t, J=1.6 Hz, 2H), 9.02 (t, J=1.6 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 21.3 (CH₃×2), 120.6 (CH

×2), 122.2 (CH×2), 126.4 (CH×2), 126.8 (CH×2), 127.3 (CH×4), 127.5 (CH×4), 127.8 (CH×4), 128.7 (CH×2), 129.1 (CH×2), 129.7 (CH×4), 130.0 (CH×2), 132.7 (CH), 136.1 (quart. ×2), 136.8 (CH×2), 137.4 (quart. ×2), 137.6 (quart. ×2), 137.9 (quart. ×2), 138.7 (quart.), 141.7 (quart. ×2), 141.8 (quart. ×2), 142.8 (quart. ×2), 149.8 (CH×2), 157.0 (quart. ×2), 171.82 (quart. ×2), 171.84 (quart.).

[0084] 実施例－4

[化25]



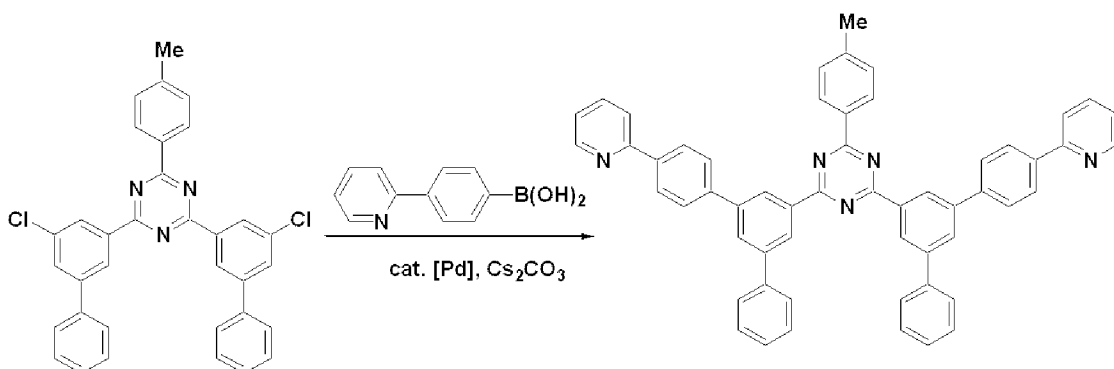
[0085] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸(116mg)、2,4-ビス(5-クロロ-1,1'-:4':1''-ターフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン(100mg)、炭酸セシウム(190mg)、酢酸パラジウム(3.3mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル(14mg)をテトラヒドロフラン(15mL)に懸濁し、17時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:メタノール:クロロホルム=0:100~1:100)で精製し、目的の6-フェニル-

2, 4-ビス [4-(2-ピリジル)-1, 1'-3', 1''-4'', 1'''-クアテルフェニル-5'-イル]-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末 (収量 125 mg, 収率 93%) を得た。

[0086] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.19–7.22 (m, 2H), 7.29–7.35 (m, 2H), 7.42 (brt, $J=7.3$ Hz, 4H), 7.55–7.65 (m, 7H), 7.71–7.79 (m, 8H), 7.85 (d, $J=7.3$ Hz, 4H), 7.88 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 8.10 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 8.68 (brd, $J=4.7$ Hz, 2H), 8.78 (brd, $J=7.9$ Hz, 2H), 9.01 (d, $J=1.7$ Hz, 4H).

[0087] 実施例-5

[化26]



[0088] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 (1.21 g)、2, 4-ビス (5-クロロビフェニル-3-イル)-6-p-トリル-1, 3, 5-トリアジン (1.50 g)、炭酸セシウム (1.97 g)、酢酸パラジウム (24.7 mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリーイソプロピル-1, 1'-ビフェニル (105 mg) をテトラヒドロフラン (135 mL) に懸濁し、16時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン:クロロホルム=2:3) で精製し、目的の2, 4-ビス [4-(2-ピリジル)-1, 1'-3', 1''-ターフェニル-5'-イル]-6-p-トリル-1

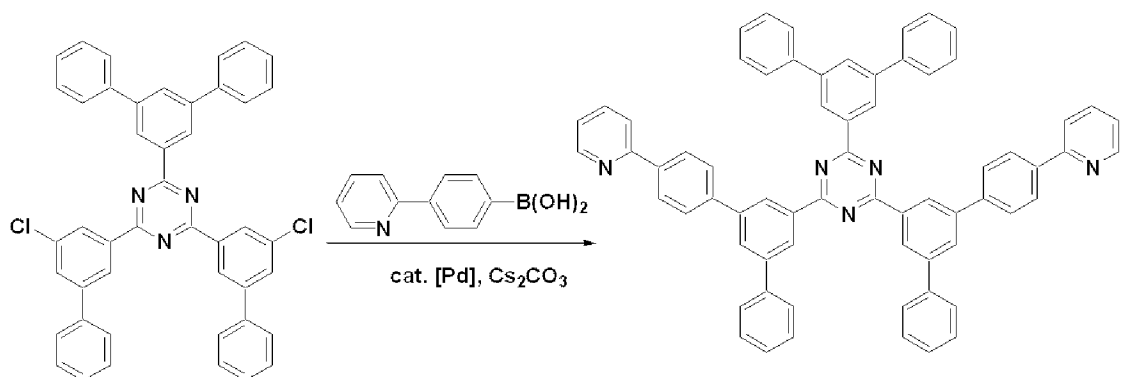
, 3, 5-トリアジンの白色固体 (収量 1.85 g, 収率 86%) を得た。

[0089] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.41 (s, 3H), 7.16–7.22 (m, 2H), 7.31 (brd, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.37 (brt, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H), 7.47 (brt, $J=7.3\text{ Hz}$, 4H), 7.67–7.76 (m, 8H), 7.83 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 8.00 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 8.09 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 8.62 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 2H), 8.67 (brdd, $J=4.6, 1.3, 1.3\text{ Hz}$, 2H), 8.91 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 8.94 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 21.8 (CH_3), 120.5 ($\text{CH}\times 2$), 122.2 ($\text{CH}\times 2$), 126.6 ($\text{CH}\times 2$), 126.9 ($\text{CH}\times 2$), 127.45 ($\text{CH}\times 4$), 127.47 ($\text{CH}\times 4$), 127.7 ($\text{CH}\times 4$), 127.8 ($\text{CH}\times 2$), 129.0 ($\text{CH}\times 4$), 129.1 ($\text{CH}\times 2$), 129.5 ($\text{CH}\times 2$), 130.0 ($\text{CH}\times 2$), 133.5 (quart.), 136.8 ($\text{CH}\times 2$), 137.6 (quart. $\times 2$), 138.8 (quart. $\times 2$), 140.9 (quart. $\times 2$), 141.4 (quart. $\times 2$), 141.7 (quart. $\times 2$), 142.4 (quart. $\times 2$), 143.4 (quart.), 149.8 ($\text{CH}\times 2$), 157.1 (quart. $\times 2$), 171.7 (quart. $\times 2$), 171.9 (quart.).

[0090] 実施例-6

[化27]

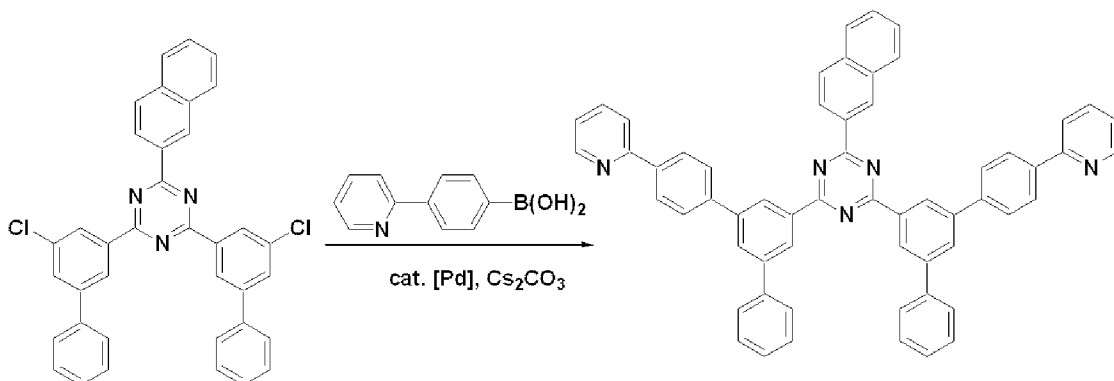


[0091] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸(1.19g)、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-(1,1';3',1''-ターフェニル-5'-イル)-1,3,5-トリアジン(1.36g)、炭酸セシウム(1.95g)、酢酸パラジウム(17.9mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル(75.9mg)をテトラヒドロフラン(160mL)に懸濁し、19時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒メタノール:クロロホルム=0:100~1:66)で精製し、目的の2,4-ビス[4-(2-ピリジル)-1,1';3',1''-ターフェニル-5'-イル]-6-(1,1';3',1''-ターフェニル-5'-イル)-1,3,5-トリアジンの白色粉末(収量890mg,収率49%)を得た。

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.27-7.32 (m, 2H), 7.44-7.50 (m, 4H), 7.53-7.60 (m, 8H), 7.78-7.87 (m, 12H), 7.94 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 8.09 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 1H), 8.14 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H), 8.19 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 8.78 (br ddd, $J=4.6, 1.3, 1.3\text{ Hz}$, 2H), 9.03 (d, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H), 9.05 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H), 9.08 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 2H).

[0093] 実施例-7

[化28]



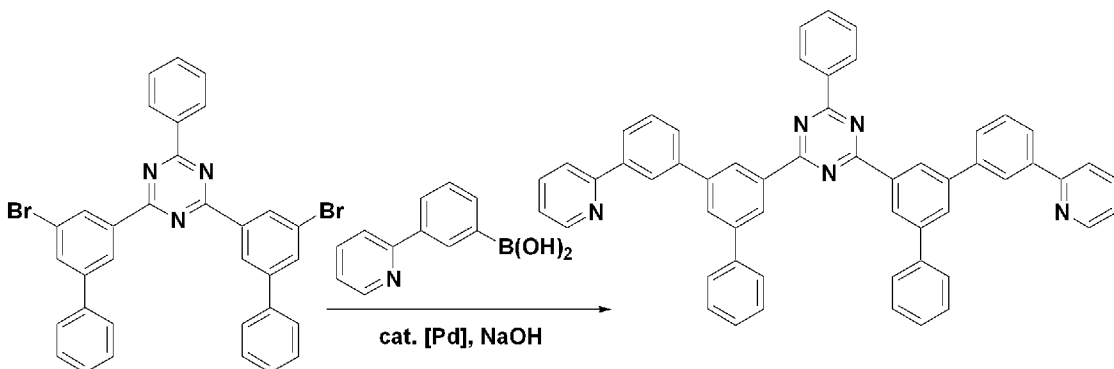
[0094] アルゴン気流下、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 (2.06 g)、2,4-ビス(5-クロロビフェニル-3-イル)-6-(2-ナフチル)-1,3,5-トリアジン (2.00 g)、炭酸セシウム (3.68 g)、酢酸パラジウム (31.0 mg)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル (132 mg) をテトラヒドロフラン (150 mL) に懸濁し、22時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 メタノール:クロロホルム = 1:100~1:66) で精製し、目的の2-(2-ナフチル)-4,6-ビス[4-(2-ピリジル)-1,1';3',1''-ターフェニル-5'-イル]-1,3,5-トリアジンの白色粉末 (収量2.67 g, 収率95%) を得た。

[0095] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.26-7.33 (m, 2H), 7.49 (br t, J=7.3 Hz, 2H), 7.56-7.67 (m, 6H), 7.80-7.87 (m, 8H), 7.94-7.97 (m, 1H), 7.95 (d, J=8.4 Hz, 4H), 8.05 (d, J=8.7 Hz, 1H), 8.12 (t, J=1.6 Hz, 2H), 8.12-8.14 (m, 1H), 8.23 (d, J=8.4 Hz, 4H), 8.78 (br ddd, J=4.6, 1.3, 1.3 Hz, 2H), 8.87 (dd, J=8.7, 1.6 Hz, 1H), 9.06 (t, J=1.6 Hz, 2H), 9.10 (t, J=1.6 Hz, 2H), 9.34 (br s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 120.5 ($\text{CH}\times 2$), 122.2 ($\text{CH}\times 2$), 125.2 (CH), 126.4 (CH), 126.6 ($\text{CH}\times 2$), 126.9 ($\text{CH}\times 2$), 127.5 ($\text{CH}\times 8$), 127.7 ($\text{CH}\times 4$), 127.77 ($\text{CH}\times 2$), 127.84 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 129.0 ($\text{CH}\times 4$), 129.7 (CH), 130.0 ($\text{CH}\times 2$), 130.2 (CH), 133.1 (quart.), 133.5 (quart.), 135.8 (quart.), 136.8 ($\text{CH}\times 2$), 137.4 (quart. $\times 2$), 138.8 (quart. $\times 2$), 140.8 (quart. $\times 2$), 141.3 (quart. $\times 2$), 141.6 (quart. $\times 2$), 142.4 (quart. $\times 2$), 149.8 ($\text{CH}\times 2$), 157.0 (quart. $\times 2$), 171.7 (quart. $\times 2$), 171.9 (quart.).

[0096] 実施例－8

[化29]



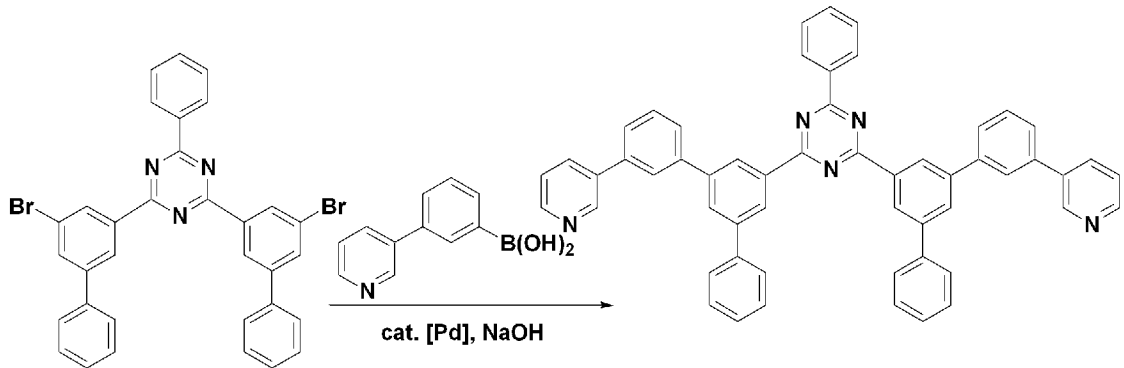
[0097] アルゴン気流下、3-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 (149mg)、2,4-ビス(5-ブロモビフェニル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (179.7mg)、酢酸パラジウム (1.4mg)、1mol/Lのトリ-tert-ブチルホスフィン トルエン溶液 (18.0 μ L)をテトラヒドロフラン (5mL)に懸濁し、4mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 (1.16mL)を5分間かけて滴下した後、19時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、析出した固体をろ別し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、目的の6-フェニル-2

, 4-ビス [3-(2-ピリジル)-1, 1'-; 3', 1''-ターフェニル-5'-イル]-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末 (収量200mg, 反応収率90%) を得た。

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.33-7.39 (m, 2H), 7.44-7.48 (m, 2H), 7.53-7.57 (m, 4H), 7.61-7.69 (m, 5H), 7.85-7.93 (m, 10H), 8.12 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H), 8.19 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.78 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 8.86 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 9.06 (s, 2H), 9.09 (s, 2H).

[0099] 実施例-9

[化30]



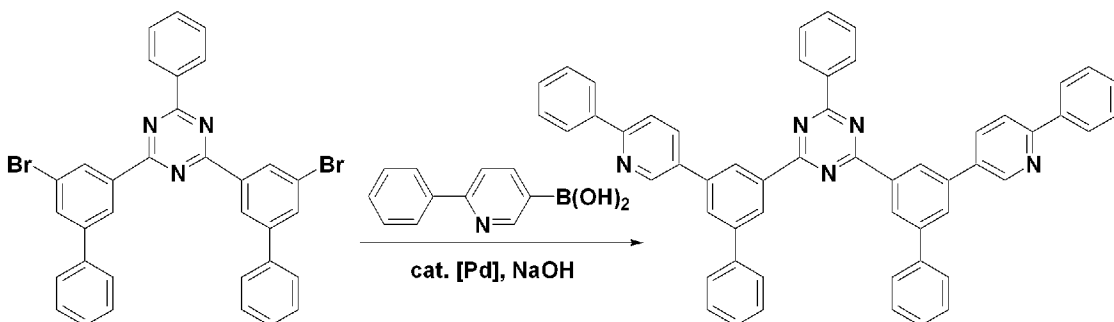
[0100] アルゴン気流下、3-(3-ピリジル)フェニルボロン酸 (1.04g)、2,4-ビス(5-ブロモビフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (1.24g)、酢酸パラジウム (9.0mg)、1mol/Lのトリ-tert-ブチルホスフィン トルエン溶液 (120 μ L) をテトラヒドロフラン (50mL) に懸濁し、4mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 (2.0mL) を5分間かけて滴下。その後、19時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、析出した固体をろ別し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、目的の6-フェニル-2,4-ビス [3-(3-ピリジル)-1, 1'-; 3', 1''-ターフェニル-5'-イル]-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末 (収量1.52g, 反応収率99%) を得た。

[0101] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.29–7.49 (m, 4H), 7.54 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 4H), 7.60–7.68 (m, 7H), 7.80–7.84 (m, 6H), 7.96 (s, 2H), 8.03 (d, $J=7.9\text{ Hz}$, 2H), 8.07 (s, 2H), 8.67 (d, $J=4.7\text{ Hz}$, 2H), 8.81 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 8.99 (s, 2H), 9.02 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 124.0, 125.8, 126.6, 126.7, 127.1, 127.5, 128.0, 128.8, 129.1, 129.2, 129.9, 130.4, 132.8, 135.2, 136.9, 137.5, 138.4, 140.6, 141.9, 141.9, 142.5, 147.9, 148.2, 171.7, 171.9.

[0102] 実施例－10

[化31]



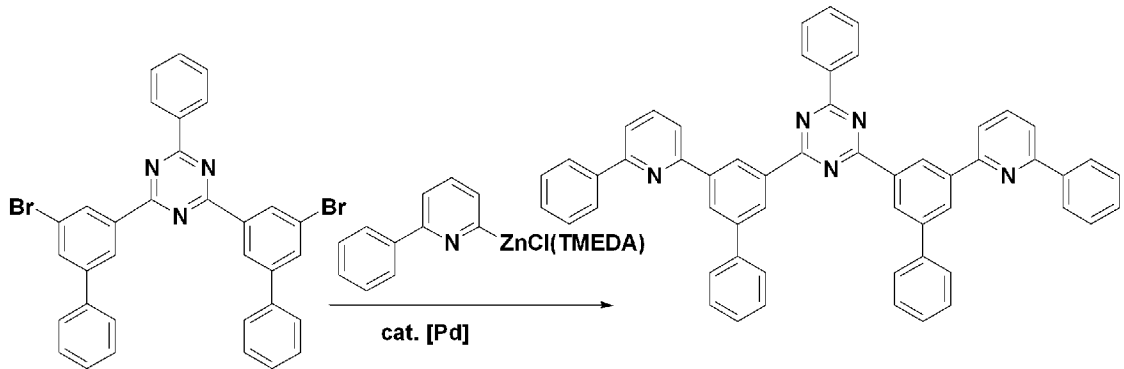
[0103] アルゴン気流下、6-フェニルピリジン-3-イルボロン酸 (1.29 g)、2,4-ビス(5-ブロモビフェニル-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (1.55 g)、酢酸パラジウム (11.2 mg)、1 mol/L の *tert*-ブチルホスフィン トルエン溶液 (150 μL) をテトラヒドロフラン (50 mL) に懸濁し、4 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 (4.7 mL) を5分間かけて滴下した後、19時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、析出した固体をろ別した。固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン:クロロホルム=2:1~1:2) で精製した後、トルエンから再結晶し、目的

の2, 4-ビス [5-(6-フェニルピリジン-3-イル) ビフェニル-3-イル] -6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末 (収量1. 20 g, 収率63%) を得た。

[0104] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7. 49-7. 69 (m, 15H), 7. 84 (d, $J=7. 4\text{ Hz}$, 4H), 7. 96 (d, $J=8. 2\text{ Hz}$, 2H), 8. 10 (s, 2H), 8. 14 (d, $J=7. 5\text{ Hz}$, 4H), 8. 23 (d, $J=8. 0\text{ Hz}$, 2H), 8. 84 (d, $J=7. 1\text{ Hz}$, 2H), 9. 04 (s, 2H), 9. 07 (s, 2H), 9. 19 (s, 2H).

[0105] 実施例-11

[化32]



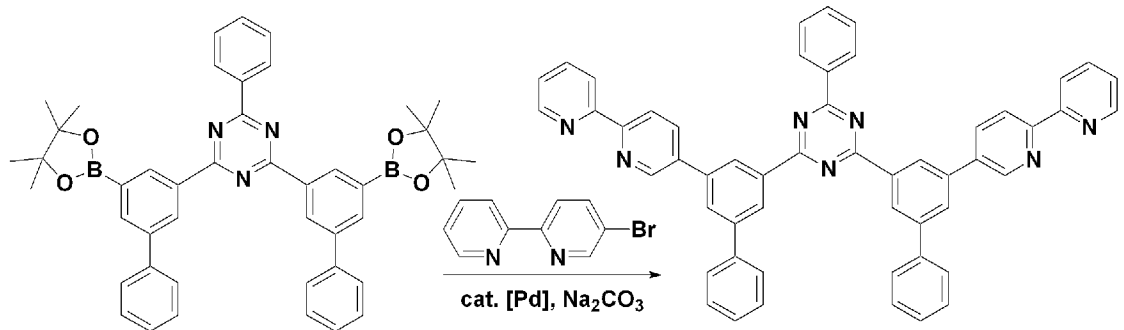
[0106] アルゴン気流下、テトラヒドロフラン (3 mL) を -78°C に冷却し、1. 58 mol/L の *tert*-ブチルリチウム テトラヒドロフラン溶液 (1. 18 mL) を加えた。続いて、2-ブロモ-6-フェニルピリジン (211 mg) のテトラヒドロフラン溶液 (2 mL) を滴下し、 -78°C に保持したまま15分攪拌した。その後、塩化亜鉛テトラメチルエチレンジアミン錯体 (530 mg) を加え室温まで自然昇温した。ここに、2, 4-ビス (5-ブロモビフェニル-3-イル) -6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン (185. 8 mg) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (13. 9 mg) のテトラヒドロフラン懸濁液 (2 mL) を滴下した後、 50°C で19時間攪拌した。反応混合物を放冷後、低沸点分を減圧留去し、メタノールを加えた。析出した固体をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン : クロロホルム = 2 : 1) で精製し、目的の

2, 4-ビス [5- (6-フェニルピリジン-2-イル) ビフェニル-3-イル] -6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンの白色粉末 (収量 120 mg, 収率 52%) を得た。

[0107] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.29-7.60 (m, 15H), 7.82 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.91 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 8.27 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 8.72 (s, 2H), 8.94 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 9.15 (s, 2H), 9.60 (s, 2H).

[0108] 実施例-12

[化33]



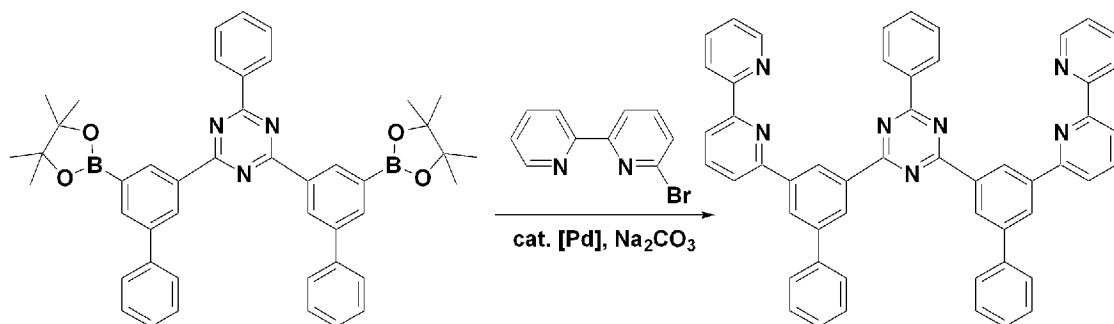
[0109] アルゴン気流下、2-フェニル-4, 6-ビス [5- (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル) ビフェニル-3-イル] -1, 3, 5-トリアジン (1.50 g)、5-ブromo-2, 2'-ビピリジン (1.23 g)、テラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (194 mg)、2M-炭酸ナトリウム水溶液 (25 mL) をトルエン (50 mL) に懸濁し、53時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点成分を減圧留去し、水を加え、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒 メタノール : クロロホルム = 1 : 100 ~ 1 : 50) で精製し、目的の2, 4-ビス [5- (2, 2'-ビピリジン-5-イル) ビフェニル-3-イル] -6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンの白色固体 (収量 1.32 g, 収率 8

1%)を得た。

[0110] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.39 (brt, $J=5.7\text{ Hz}$, 2H), 7.51 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.58–7.69 (m, 7H), 7.86 (d, $J=7.3\text{ Hz}$, 4H), 7.88–7.94 (m, 2H), 8.14 (t, $J=1.8\text{ Hz}$, 2H), 8.27 (dd, $J=8.3, 2.3\text{ Hz}$, 2H), 8.54 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 8.62 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 8.77 (brd, $J=4.1\text{ Hz}$, 2H), 8.87 (brd, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 9.09 (t, $J=1.8\text{ Hz}$, 4H), 9.18 (d, $J=1.8\text{ Hz}$, 2H).

[0111] 実施例-13

[化34]



[0112] アルゴン気流下、2-フェニル-4,6-ビス[5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ビフェニル-3-イル]-1,3,5-トリアジン(1.17g)、6-ブromo-2,2'-ビピリジン(925mg)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(152mg)、2M-炭酸ナトリウム(20mL)をトルエン(50mL)に懸濁し、72時間還流した。反応混合物を放冷後、低沸点成分を減圧留去し、メタノールを加え、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒メタノール:クロロホルム=1:77~1:50)で精製し、目的の2,4-ビス[5-(2,2'-ビピリジン-6-イル)ビフェニル-3-イル]-6-フェニル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収量976mg、収

率77%)を得た。

[0113] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.48–7.51 (m, 2H), 7.59 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 4H), 7.66–7.73 (m, 7H), 7.91 (brd, $J=8.3\text{ Hz}$, 4H), 7.97 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 8.06 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H), 8.49 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 8.70 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 8.73–8.75 (m, 2H), 8.76 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 8.94 (brd, $J=4.2\text{ Hz}$, 2H), 9.17 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 9.65 (t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H).

[0114] 試験例－1

1, 3, 5-トリアジンを構成成分とする有機電界発光素子の作製と性能評価

基板には、2mm幅の酸化インジウムスズ (ITO) 膜がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用いた。この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。洗浄後の基板に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、断面図を図1に示すような発光面積4mm²有機電界発光素子を作製した。

[0115] まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した。その後、図1の1で示す前記ガラス基板上に有機化合物層として、正孔注入層2、正孔輸送層3、発光層4及び電子輸送層5を順次成膜し、その後陰極層6を成膜した。正孔注入層2としては、昇華精製したフタロシアニン銅 (II) を25nmの膜厚で真空蒸着した。正孔輸送層3としては、N, N'-ジ (ナフチレン-1-イル) -N, N'-ジフェニルベンジジン (NPD) を45nmの膜厚で真空蒸着した。発光層4としては、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニル-エテン-1-イル) ビフェニル (DPVBi) と4, 4'-ビス (4- (ジ-*p*-トリルアミノ) スチリル) ビフェニル (DPAVBi) を97:3 (質量%) の割合で40nmの膜厚で真空蒸着した。電子輸送層5としては、本発明の実施例1で合成した6-フェニル-

2, 4-ビス [4-(2-ピリジル)-1, 1'; 3', 1"-ターフェニル-5'-イル]-1, 3, 5-トリアジン を 20 nm の膜厚で真空蒸着した。なお、各有機材料は抵抗加熱方式により成膜し、加熱した化合物を 0.3~0.5 nm/秒の成膜速度で真空蒸着した。最後に、ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、陰極層 6 を成膜する。陰極層 6 は、フッ化リチウムとアルミニウムをそれぞれ 0.5 nm と 100 nm の膜厚で真空蒸着し、2 層構造とした。それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K) で測定した。さらに、この素子を酸素及び水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと前記成膜基板エポキシ型紫外線硬化樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いた。

[0116] 作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、TOPCON 社製の LUMINANCE METER (BM-9) の輝度計を用いて発光特性を評価した。発光特性として、電流密度 20 mA/cm² を流した時の電圧 (V)、輝度 (cd/m²)、電流効率 (cd/A)、電力効率 (lm/W) を測定し、連続点灯時の輝度半減時間を測定した。

作製した素子の測定値は、5.5 V、2240 cd/m²、11.2 cd/A、6.3 lm/W であった。また、この素子の輝度半減時間は、178 時間であった。

[0117] 試験例-2

試験例-1 の発光層 4 に代えて、Alq を 40 nm の膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例-1 と同様に作製した。作製した素子の測定値は、4.6 V、953 cd/m²、4.8 cd/A、3.2 lm/W であった。また、この素子の輝度半減時間は、3510 時間であった。

試験例-3

[0118] 試験例-1 と同様に、図 1 の 1 で示す試験例-1 に記載のガラス基板上に有機化合物層として、正孔注入層 2、正孔輸送層 3、発光層 4 及び電子輸送層 5 を順次成膜し、その後陰極層 6 を成膜した有機電界発光素子を作製した

。正孔注入層2としては、昇華精製したフタロシアニン銅 (I I) を 1 0 n m の膜厚で真空蒸着した。正孔輸送層3としては、N, N' - ジ (ナフチレン - 1 - イル) - N, N' - ジフェニルベンジジン (N P D) を 3 0 n m の膜厚で真空蒸着した。発光層4としては、4 - 4' - ビス (カルバゾール - 9 - イル) ビフェニル (C B P) と トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) (I r (p p y) ₃) を 9 4 : 6 (質量 %) の割合で 3 0 n m の膜厚で真空蒸着した。電子輸送層5としては、本発明の実施例1で合成した 6 - フェニル - 2, 4 - ビス [4 - (2 - ピリジル) - 1, 1' ; 3', 1'' - ターフェニル - 5' - イル] - 1, 3, 5 - トリアジン を 5 0 n m の膜厚で真空蒸着した。

作製した素子の測定値は、10.1 V、2690 cd/m²、13.5 cd/A、4.2 lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、105時間であった。

[0119] 試験例 - 4

試験例 - 3 の電子輸送層5に代えて、本発明の実施例7で合成した 2 - (2 - ナフチル) - 4, 6 - ビス [4 - (2 - ピリジル) - 1, 1' ; 3', 1'' - ターフェニル - 5' - イル] - 1, 3, 5 - トリアジン を 5 0 n m の膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例 - 3 と同様に作製した。作製した素子の測定値は、9.7 V、1588 cd/m²、7.9 cd/A、2.6 lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、133時間であった。

[0120] 試験例 - 5

試験例 - 3 の電子輸送層5に代えて、本発明の実施例12で合成した 2, 4 - ビス [5 - (2, 2' - ビピリジン - 5 - イル) ビフェニル - 3 - イル] - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン を 5 0 n m の膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例 - 3 と同様に作製した。作製した素子の測定値は、9.1 V、2070 cd/m²、10.4 cd/A、3.6 lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、131時間であった。

[0121] 試験例－6

試験例－3の電子輸送層5に代えて、本発明の実施例13で合成した2,4-ビス[5-(2,2'-ビピリジン-6-イル)ビフェニル-3-イル]-6-フェニル-1,3,5-トリアジンを50nmの膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例－3と同様に作製した。作製した素子の測定値は、8.6V、3850cd/m²、19.3cd/A、7.1lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、103時間であった。

[0122] 比較例－1

試験例－1の電子輸送層5に代えて、汎用電子輸送材料であるAlqを20nmの膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例－1と同様に作製した。作製した素子の測定値は、6.8V、1939cd/m²、9.7cd/A、4.5lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、163時間であった。

[0123] 比較例－2

試験例－2の電子輸送層5に代えて、汎用電子輸送材料であるAlqを20nmの膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例－2と同様に作製した。作製した素子の測定値は、5.4V、917cd/m²、4.6cd/A、2.7lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、1680時間であった。

[0124] 比較例－3

試験例－3の電子輸送層5に代えて、汎用電子輸送材料であるAlqを50nmの膜厚で真空蒸着した有機電界発光素子を試験例－3と同様に作製した。作製した素子の測定値は、10.4V、3450cd/m²、17.3cd/A、5.2lm/Wであった。また、この素子の輝度半減時間は、108時間であった。

産業上の利用可能性

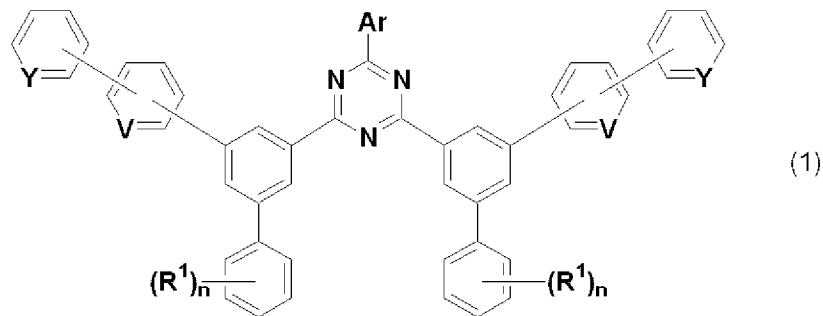
[0125] 本発明の化合物を用いた有機電界発光素子は、既存材料に比較して、低消費電力化、長寿命化を達成できることを確認した。また、本発明の化合物は

、本実施例の電子輸送層以外にも、発光ホスト層などにも適用可能である。更に、蛍光発光材料や燐光発光材料を用いた様々な有機電界発光素子への適用も可能である。さらに、フラットパネルディスプレイなどの用途以外にも、低消費電力と長寿命の両立が求められる照明用途などにも有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）

[化1]



（式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なってもよい。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。）で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体。

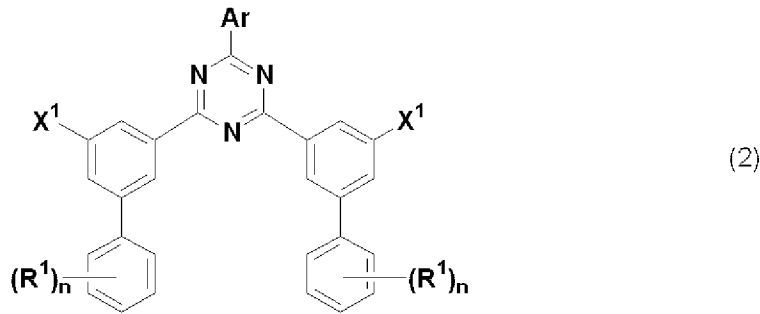
[請求項2] R¹が水素原子、メチル基又はフェニル基であることを特徴とする請求項1に記載の1, 3, 5-トリアジン誘導体。

[請求項3] Arが置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の1, 3, 5-トリアジン誘導体。

[請求項4] Arが無置換、メチル置換、フェニル置換若しくはフェニル二置換のフェニル基、又はナフチル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の1, 3, 5-トリアジン誘導体。

[請求項5] 下記一般式（2）

[化2]



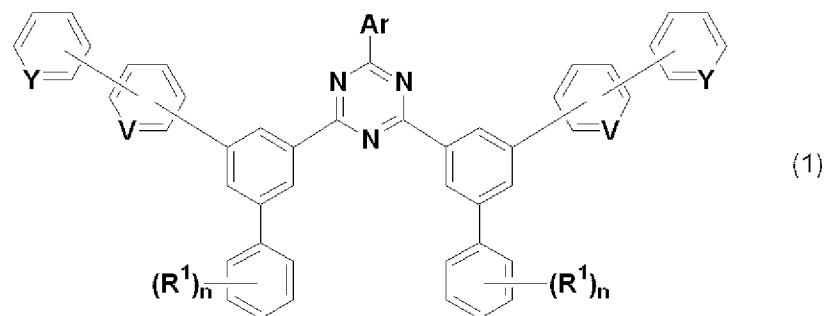
(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なっているもよい。Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、Arは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。X¹は脱離基を表す。)で示される化合物と、下記一般式(3)

[化3]



(式中、V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。Mは、金属基又はヘテロ原子基を表す。)で示される化合物とを、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下にカップリング反応させることを特徴とする、下記一般式(1)

[化4]



(式中、R¹、n、Ar、V及びYは、上記一般式(2)、(3)に

おける定義と同じである。)で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体の製造方法。

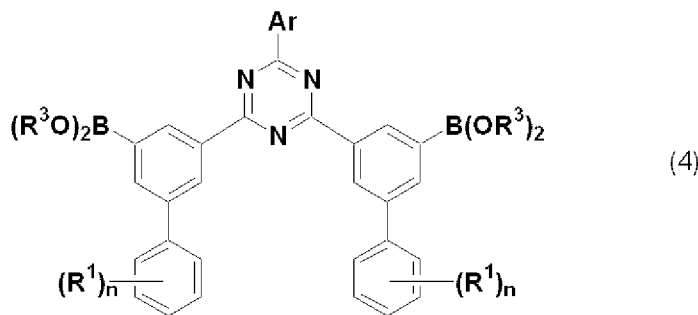
[請求項6]

Mで表される金属基が $Z_n R^2$ で示される基(但し、 R^2 は、ハロゲン原子を表す。)であり、また、Mで表されるヘテロ原子基が $B(OR^3)_2$ (但し、 R^3 は水素原子、炭素数1から4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $B(OR^3)_2$ の2つの R^3 は同一又は異なってもよい。又、2つの R^3 は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。)で示される基であることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

[請求項7]

下記一般式(4)

[化5]



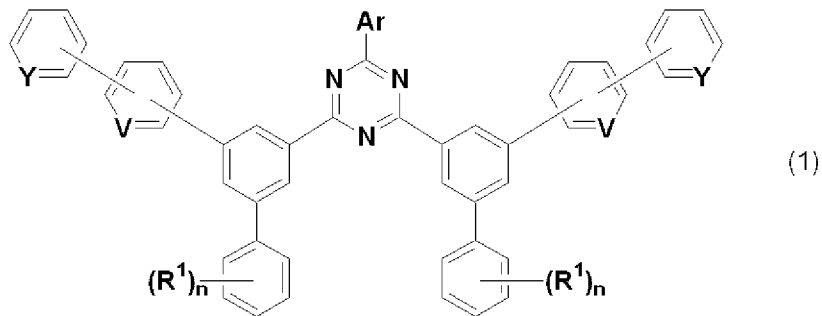
(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。 n は1~3の整数を表し、 n が2又は3の時、 R^1 は同一又は相異なってもよい。 A_r は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、 A_r は、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。 R^3 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $B(OR^3)_2$ の2つの R^3 は同一又は異なってもよい。又、2つの R^3 は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。)で示される化合物と、下記一般式(5)

[化6]



(式中、V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。X²は脱離基を表す。)で示される化合物とを、塩基及びパラジウム触媒の存在下にカップリング反応させることを特徴とする、下記一般式(1)

[化7]



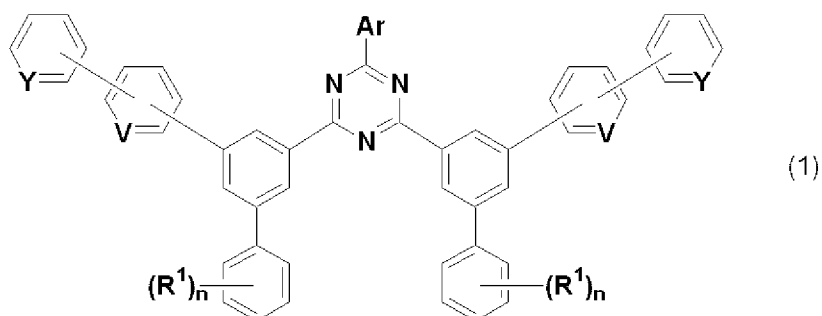
(式中、R¹、n、Ar、V及びYは、上記一般式(4)、(5)における定義と同様である。)で示される1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法。

[請求項8] パラジウム触媒が、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法。

[請求項9] 第三級ホスフィンが、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2',4',6'-トリイソプロピルビフェニルであることを特徴とする請求項8に記載の1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法。

[請求項10] 下記一般式(1)

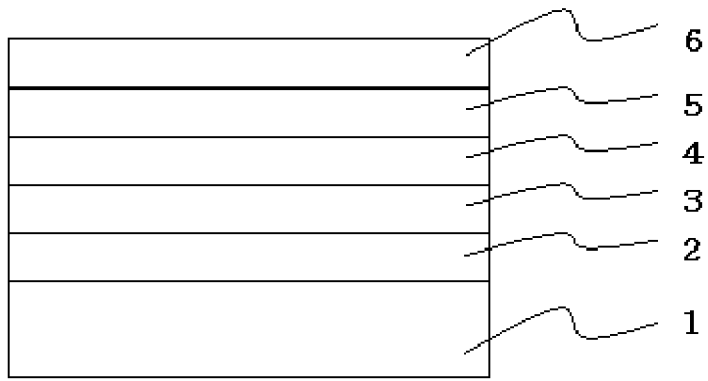
[化8]



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は置換されて

いてもよいフェニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2又は3の時、R¹は同一又は相異なってもよい。A_rは置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。ただし、A_rは、1, 3, 5-トリアジン環に結合する2つの置換クアテルアリーレニル基とは異なる。V及びYは、各々窒素原子又は炭素原子を表す。但し、V及びYは同時に炭素原子とはなり得ない。)で示される1, 3, 5-トリアジン誘導体を構成成分とする有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D401/14, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-022334 A (KONICA CORP.), 22 January 2004 (22.01.2004), & JP 4106974 B2	1-10
A	JP 2007-137829 A (CHEMIPRO KASEI KABUSHIKI KAISHA), 07 June 2007 (07.06.2007), (Family: none)	1-10
A	JP 2007-314503 A (TOSOH CORP.), 06 December 2007 (06.12.2007), & WO 2007/023840 A1 & EP 1930329 A1 & CN 101248058 A & KR 2008039941 A	1-10
A	JP 2007-223929 A (TOSOH CORP.), 06 September 2007 (06.09.2007), (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2009 (17.12.09)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/129912 A1 (TOSOH CORP.), 30 October 2008 (30.10.2008), & JP 2008-280330 A	1-10
A	WO 2008/023628 A1 (HODOGAYA CHEM CO., LTD.), 28 February 2008 (28.02.2008), & EP 2055704 A1 & KR 2009060276 A	1-10
P,A	MEIER, C., Adsorbate-Substrate-Mediated Growth of Oligopyridine Monolayers at the Solid/Liquid Interface, Journal of Physical Chemistry C, 2009.01.29, Vol.113, No.4, p.1507-1514	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D401/14, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-022334 A (KONICA CORP) 2004.01.22 & JP 4106974 B2	1-10
A	JP 2007-137829 A (CHEMIPRO KASEI KK) 2007.06.07 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-314503 A (TOSOH CORP) 2007.12.06 & WO 2007/023840 A1 & EP 1930329 A1 & CN 101248058 A & KR 2008039941 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.12.2009	国際調査報告の発送日 28.12.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安藤 倫世 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-223929 A (TOSOH CORP) 2007.09.06 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2008/129912 A1 (TOSOH CORP) 2008.10.30 & JP 2008-280330 A	1-10
A	WO 2008/023628 A1 (HODOGAYA CHEM CO LTD) 2008.02.28 & EP 2055704 A1 & KR 2009060276 A	1-10
PA	MEIER, C., Adsorbate-Substrate-Mediated Growth of Oligopyridine Monolayers at the Solid/Liquid Interface, Journal of Physical Chemistry C, 2009.01.29, Vol.113, No.4, p.1507-1514	1-10