

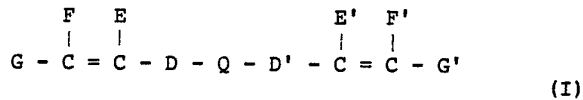


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07C 13/28, 15/50, 1/32 C07C 43/243, 41/01, 49/84 C07C 45/68, C07D 209/86 C07D 521/00, C09K 11/06 C09B 23/14, H05B 33/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/05131 (43) 国際公開日 1992年4月2日 (02.04.1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01228 (22) 国際出願日 1991年9月17日(17. 09. 91) (30) 優先権データ 特願平2/248749 1990年9月20日(20. 09. 90) JP 特願平2/279304 1990年10月19日(19. 10. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 東 久洋 (HIGASHI, Hisahiro) [JP/JP] 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP] 東海林弘 (TOKAILIN, Hiroshi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号 マガタニビル4階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

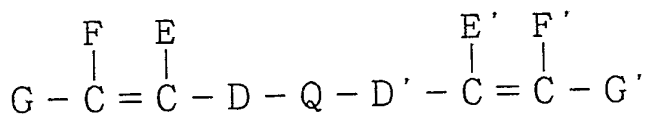


(57) Abstract

An organic electroluminescent element comprising a dimeric styryl compound represented by general formula (I) as the luminescent material, wherein D, D', E, E', F, F', G, G' and Q are each as defined in the specification. The dimeric styryl compound used is one prepared by bonding two molecules of a compound having a good luminescence efficiency and a desirable luminescence wavelength to each other via a divalent group which breaks a conjugated system without impairing the abilities of the compound to thereby increase the molecular weight (to dimerize) and improve the properties as thin film. Therefore this element is widely applicable as various display materials.

(57) 要約

一般式



〔式中、D、D'、E、E'、F、F'、G、G'及びQは明細書に記載したものと同一である。〕

で表される二量化スチリル化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）を開示したものである。

本発明の有機EL素子は、発光効率がよく、発光波長が望ましい化合物の能力を低下させることなく、この化合物同士を共役系を切る二価基で結合し、分子量を上げて（二量化）薄膜性を改善した二量化スチリル化合物を発光材料として用いたものである。

したがって、本発明の有機EL素子は、様々な表示材料として幅広く利用可能である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU ⁺	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

+SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

(1)

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、本発明は、従来より知られていた蛍光化合物を共役系を切る二価の基で結合させたスチリル化合物、その効率のよい製造方法及びその化合物を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

近年、エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子と略称する）は自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いて成る無機EL素子と有機化合物を用いて成る有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は印加電圧を大幅に低くできるために、その実用化研究が積極的になされている。

前記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極、及び陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、ま

(2)

た、電子注入輸送層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、正孔注入層が電子を運ばない場合、正孔注入層と発光層との界面付近の発光層内部に蓄積され発光効率が上がることが知られている〔「アプライド・フィジクス・レターズ」第51巻、第913頁、(1987年)〕。

ところで、従来の有機EL素子においては、発光材料の薄膜性が悪い為に、素子作製がうまくできなかつたり、発光効率の低下を招くことがあった。たとえ、発光材料自身にEL能があったとしても、素子作製時に白濁化等してしまいうまく素子化できない。それは、発光層の結晶粒径が可視光の波長に近い大きさを持っているためにEL素子が白濁して見えるためである。また、発光層の膜厚は数十nm程度と非常に薄いので大きな粒径をもつ発光層は、ピンホール等ができ不完全なものとなる確率が高い。また、素子作製をした後、空气中あるいは不活性あるいは不活性ガス雰囲気下(室温)で放置しておく次第に結晶化してしまいピンホールによる素子劣化をまねき易い。さらに、素子作製後、電流駆動をさせると、素子のジュール熱による発熱のために、発光層の結晶化、熔融、ピンホールの拡大、層の剝離等が進行し、素子が劣化したりする。

以上に示した理由により従来の有機EL素子は、高輝度、高効率の発光は得られていないのが現状である。

(3)

例えば、レーザー色素として有名なジスチリルベンゼン系化合物を発光材料とした場合、単層で 80 cd/m^2 程度の EL 発光を得られたことが報告されている（欧州特許第 0 3 1 9 8 8 1 号）。しかし、発光材料の薄膜性の悪さの為（結晶性薄膜）、高輝度、高効率の発光は得られていない。

また、陽極／正孔注入層／テトラフェニルブタジエン／陰極よりなる EL 素子〔「アプライド・フィジックス・レターズ」第 5 6 巻，第 7 9 9 頁，（1990年）〕のように、非晶質膜においてもピンホールフリーの薄膜は形成できず、発光効率の悪さが報告されている。

すでに述べたように、発光材料の薄膜性は重要である。薄膜性が良好であるためには、以下に示す 3 つの要因がある。

① 薄膜形成能

化合物を、例えば蒸着法，スピコート法，キャスト法，LB 法等の公知の方法により薄膜化を行った場合に、形成された薄膜の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 乃至 5 nm の範囲にコントロール可能であり、薄膜化の際に目視等で白濁化（結晶化）のないこと、また薄膜化直後に行う走査電子顕微鏡（SEM）観察等で明らかに認められるピンホール，剝離等がない均一な微結晶あるいはアモルファス性薄膜が形成できること、また発光層の上に電極等を積層しても、その影響を受けることなく、薄膜面を形成できることが薄膜形成能の指標となる。ここで SEM 断面写真より観察される発光層の平均膜厚さ対する膜厚の増減より以下のように定量化すること

(4)

ができる。

ランク	発光層膜厚の偏差 (平均膜厚に対する百分率)	素子	薄膜 形成性
A)	± 5 0 %	素子作製不能	×
B)	± 3 0 %	素子作製可能	△
C)	± 5 %	良好な素子	◎

② 薄膜維持能

①に記載した方法にて薄膜化した後、空气中をあるいは不活性ガス（例えばN₂, Ar等）雰囲気下において、時間の経過に対して結晶析出による薄膜面の劣化、あるいはピンホールの拡大、剝離等の進行が非常に遅く、微結晶もしくはアモルファス性の薄膜を長時間維持できることが、薄膜維持能の指標となる。これは、目視あるいはSEM写真観察により以下のように定量化できる。

ランク	結晶析出	薄膜維持性
A)	素子作製直後	×
B)	数日	△
C)	6カ月以上	◎

③ 耐熱薄膜性能

素子作製後、電波駆動をさせたときに、素子のジュール熱による発熱のために、発光層の結晶化、溶媒、ピンホールの拡大、層の剝離等の進行が遅く、素子が劣化することがないことが、耐熱薄膜性能の指標となる。これらの因子は発光材料のガラス転移温度（T_g）を測定することにより、定量的に評価できる。まず根本的に必要なことは、②とも関連するが、T_gは室温以上でなければならない。T_gが低いと分子の拡散速度の増加につながり結果的に結晶化してしまい、また積層している界面の乱れも誘発する。

(5)

ランク	Tg	耐熱薄膜性
A)	室温以下	×
B)	室温程度	△
C)	50℃以上	◎

以上示した3点が重要ポイントである。この3つの条件を満たす為に、まず考えられるのが、発光材料を高分子量にすれば良いということである。ところが単に、高分子量（例えばポリマー）にしてしまうと、EL発光波長が非常に長波長化したり、あるいはポリマー合成の際に混入する不純物の為にEL発光能力が低下してしまう原因となる。

また、ポリマーであると、分子量分布が存在し再現性ある発光が得られない可能性がある。

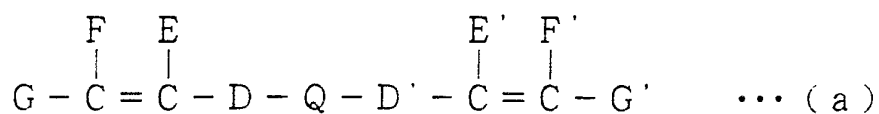
発明の開示

そこで本発明者らは、EL素子の発光効率や発光波長の望ましい化合物を見出した場合に、その化合物の能力を低下させることなく、なおかつ薄膜性を上げる手法として、これらの化合物同士を、共役系を切る二価基で結合し、分子量を上げる（二量体化）ことが効果的であることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、

一般式 (a)



〔式中、D及びD'は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数3～20の二価の芳香族複素

(6)

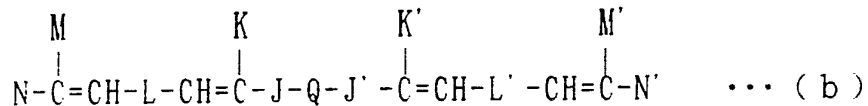
環式基であって、互いに同一であっても異なってもよい。E, E', F, F', G 及び G' はそれぞれ水素原子, 置換または無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基, シクロヘキシル基, 炭素数 1 ~ 10 のアルキル基, 炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基, 炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基あるいは置換または無置換の炭素数 3 ~ 20 の一価の芳香族複素環式基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。但し、F と G 及び F' と G' がともに水素原子の場合は除く。

ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基, 炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基, 炭素数 1 ~ 6 のアシル基, 炭素数 7 ~ 8 のアラルキル基, 炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基, 炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基, 炭素数 7 ~ 21 のアリールオキシカルボニル基, 炭素数 1 ~ 6 のアシルオキシ基, 炭素数 1 ~ 6 のアシルアミノ基, 各種ハロゲン原子, カルボキシル基, アミノカルボニル基, 水酸基, シアノ基, ニトロ基, アミノ基である (単数置換でも複数置換でもよい。)。さらに、単一置換の場合、アルキル基, アリールオキシ基, アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよく、複数置換の場合は、アルキル基, アルコキシ基, アリールオキシ基, アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよい。E は D と、あるいは E' は D' と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、一方、F は G と、あるいは F' は G' と結合して飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Q は共役を切る二価基である。]

(7)

で表される二量化スチリル化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

また、本発明は、一般式 (b)



〔式中、J, J', L 及び L' は置換あるいは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は炭素数 3 ~ 20 の二価の芳香族複素環式基であって、互いに同一であっても異なってもよい。K, K', M, M', N 及び N' はそれぞれ水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、シクロヘキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基あるいは置換または無置換の炭素数 3 ~ 20 の一価の芳香族複素環式基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。但し、M と N 及び M' と N' がともに水素原子の場合は除く。また、置換基は前記と同じであり、単一置換の場合、アルキル基、アリアルオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよく、複数置換の場合は、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよい。K は J と、あるいは K' は J' と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、一方、M は N と、あるいは M' は N' と結合して飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Q は前記と同じである。〕

(8)

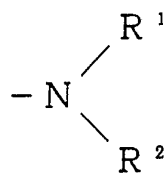
で表される二量化スチリル化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。さらに本発明は前記一般式 (a) 又は (b) で表される二量化スチリル化合物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の一般式 (a) で表される化合物において、E、F、G及びE'、F'、G'は、それぞれ水素原子、置換または無置換の炭素数6～20のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、アンズリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、ペリレニル基など）、シクロヘキシル基よりなる一価の基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～20のアラルキル基、又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、又はN、O、Sなどのヘテロ原子を有する炭素数3～20の一価の芳香族複素環式基、例えばフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基などであって、これらの芳香族複素環式基は置換基を有しても、有さなくてもよい。該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などの炭素数1～6のアシル基、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～8のアラ

(9)

ルキル基、フェノキシ基、トリルオキシ基などの炭素数 6～20 のアリアルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの炭素数 2～7 のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基などの炭素数 7～21 のアリアルオキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などの炭素数 1～6 のアシルオキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などの炭素数 1～6 のアシルアミノ基、各種ハロゲン原子、カルボキシル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、ジメチルアミノカルボニル基などのアミノカルボニル基、水酸基、メチル基、エチル基、フェニル基、トリル基などの置換基を有さない若しくは有するトリアゾール基、メチル基、エチル基、フェニル基、トリル基などの置換基を有さない若しくは有するピラゾリンよりなる一価の基又は同じくトリル基、キシリル基、フェニル基さらには一般式



〔式中、R¹ 及び R² は、それぞれ水素原子、アルデヒド基、アルキル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基、フェニル基又はトリル基、キシリル基などの置換フェニル基であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよく、又互いに結合して置換、無

(10)

置換の飽和五員環又は置換，無置換の飽和六員環を形成していてもよい。また、それらは、E, F, G又はE', F', G'に置換している基と結合して置換，無置換の飽和五員環又は置換，無置換の飽和六員環を形成していてもよい。)で表されるアミノ基などが挙げられる。

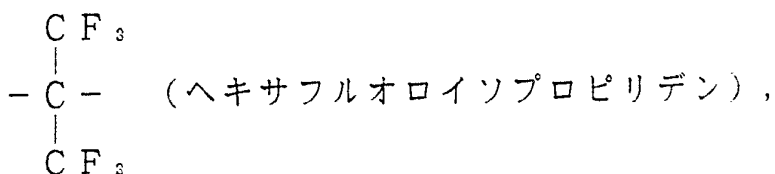
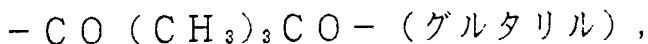
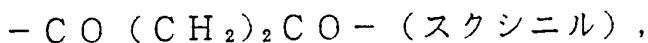
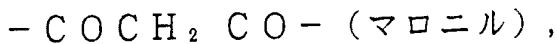
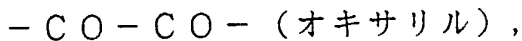
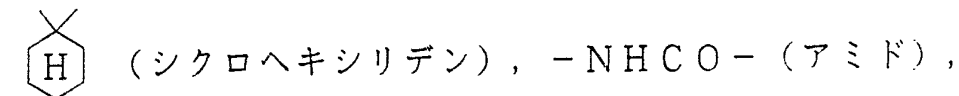
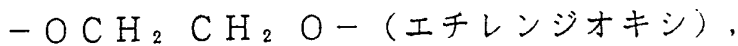
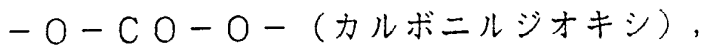
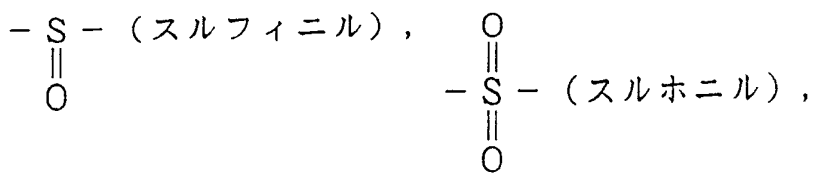
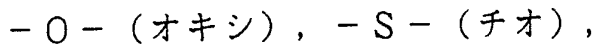
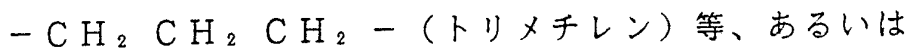
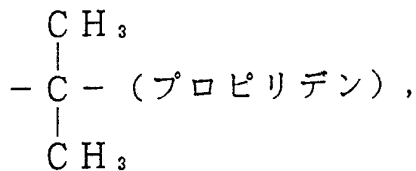
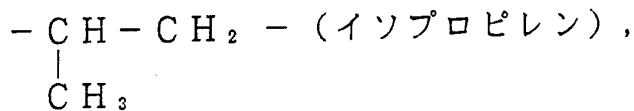
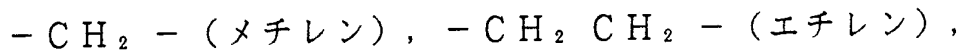
前記一般式(a)におけるE, F, G又はE', F', G'は、同一であっても互いに異なってもよく、またそれらに置換している基の間で結合して環構造を形成していてもよい。但し、FとG, F'とG'が共に水素原子である場合は除く。

前記一般式(a)におけるD及びD'はフェニレン基，ビフェニレン基，ナフチレン基，ターフェニレン基，アントラセンジイル基，ピレンジイル基，ペリレンジイル基などの炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基又はチエニレン基，ピロリレン基，ピリジレン基，キノリレン基，カルバゾリレン基，N-アルキルカルバゾリレン基などの炭素数3～20の二価の芳香族複素環式基である。また、このアリーレン基や芳香族複素環式基は、置換基を有していても有しなくてもよい。この置換基としては、前記E, F, G又はE', F', G'の説明で例示した置換基を挙げることができる。また、該D及びD'は、それに置換している基の間で結合して置換基を有する若しくは有しない飽和五員環又は飽和六員環が形成されたものであってもよい。

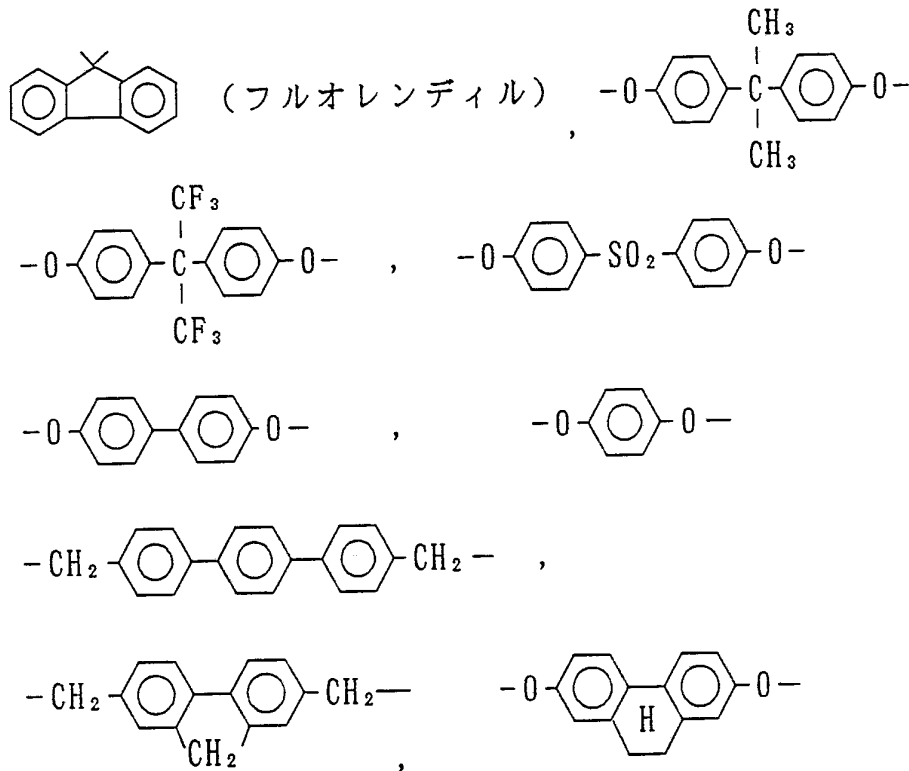
前記一般式(a)におけるD及びD'は同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

(11)

前記Qは共役系を切る二価基であり、ここで共役とは、 π 電子の非極在性によるもので、共役二重結合あるいは不對電子または孤立電子対によるものも含む。具体的には、直鎖アルカンからH原子を1個ずつ除いた二価基、例えば



(12)

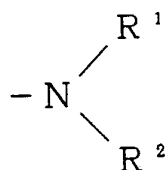


等を表している。

また、一般式 (b) において、K, M, N 及び K', M', N' は、それぞれ水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリアル基 (例えばフェニル基, ナフチル基, アンズリル基, ビフェニル基, ターフェニル基, ピレニル基, ペリレニル基など), シクロヘキシル基メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、あるいはヘテロ原子を有する炭素数 3 ~ 20 の一価の芳香族複素環式基 (例えば、フリル基, チエニル基, ピロリル基, ピリジル基, キノリル基, カルバゾリル基, N-アルキルカルバゾリル基など) である。これらのシクロヘキシル基

や一価の芳香族複素環式基は、置換基を有していてもよいし、有さなくてもよい。該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などの炭素数1~6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などの炭素数1~6のアシル基、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7~8のアラルキル基、フェノキシ基、トリルオキシ基などの炭素数6~20のアリールオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの炭素数2~7のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基などの炭素数7~21のアリールオキシカルボニル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などの炭素数1~6のアシルオキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などの炭素数1~6のアシルアミノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、ジメチルアミノカルボニル基などのアミノカルボニル基、水酸基、メチル基、エチル基、フェニル基、トリル基などの置換基を有さない若しくは有するトリアゾール基、メチル基、エチル基、フェニル基、トリル基などの置換基を有さない若しくは有するピラゾリルよりなる一価の基又は同じくトリル基、キシリル基、フェニル基さらには一般式

(14)



〔式中、 R^1 及び R^2 は前記と同様。また、それらは K , M , N 又は K' , N' , M' に置換している基と結合して置換、無置換の飽和五員環又は置換、無置換の飽和六員環を形成していてもよい〕

で表されるアミノ基などが挙げられる。

前記一般式 (b) における K , M , N 又は K' , M' , N' は、同一であってもよいし、互いに異なってもよく、またそれらに置換している基の間で結合して環構造を形成していてもよい。

但し、 M と N , M' と N' が互いに水素原子である場合は除く。

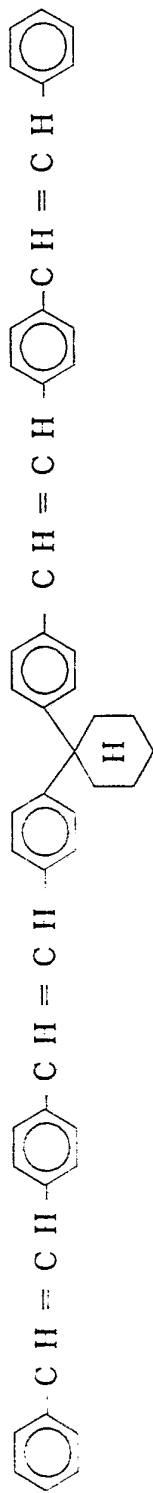
前記一般式 (b) における J , J' 及び L , L' は置換あるいは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基 (例えば、フェニレン基, ビフェニレン基, ナフチレン基など) 又はチエニレン基, ピロリレン基, ピリジレン基, キノリレン基, カルバゾリレン基などの二価の芳香族複素環式基である。また、このアリーレン基や芳香族複素環式基は置換基を有しても、有しなくてもよい。この置換基としては、前記 K , M , N 又は K' , M' , N' の説明で例示した置換基を挙げることができる。また、該 J , J' 及び L , L' は、それに置換している基の間で結合して置換基を有する若しくは有しない飽和五員環又は飽和六員環が形成されたものであってもよい。

また、前記一般式 (b) における J, J' 及び L, L' は同一でも、互いに異なってもよい。Q は共役系を切る二価基であり、具体的には、前述したものと同一である。

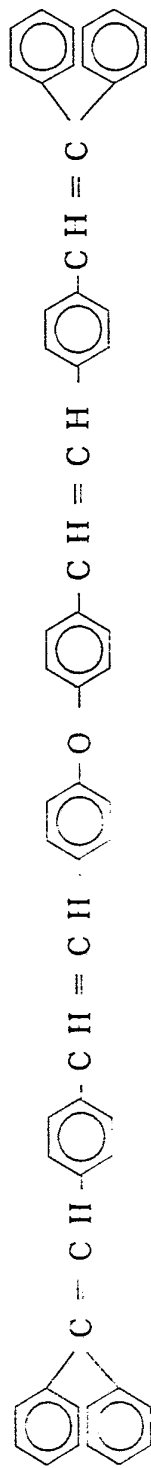
前記一般式 (a) 及び (b) で表される化合物の具体例としては、次に示す化合物 (1) ~ (77) を挙げる事ができる。

(16)

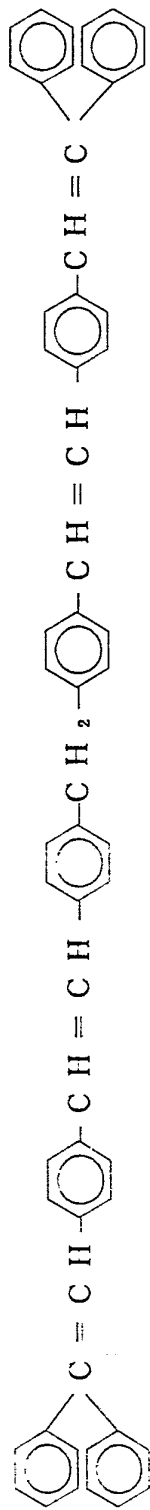
(1)



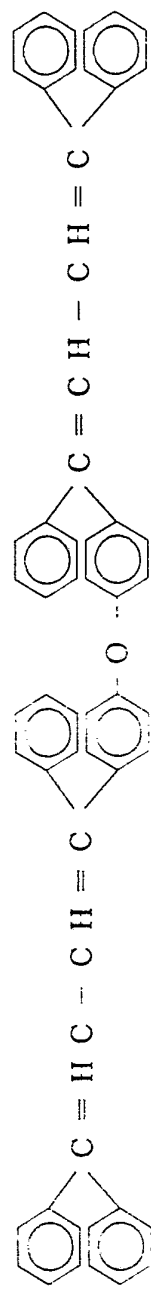
(2)



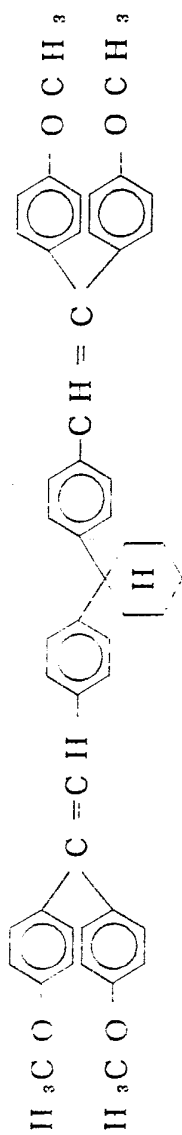
(3)



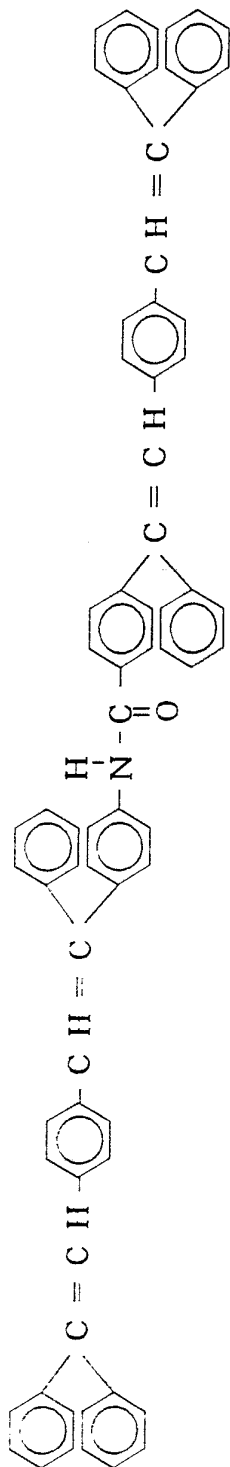
(4)



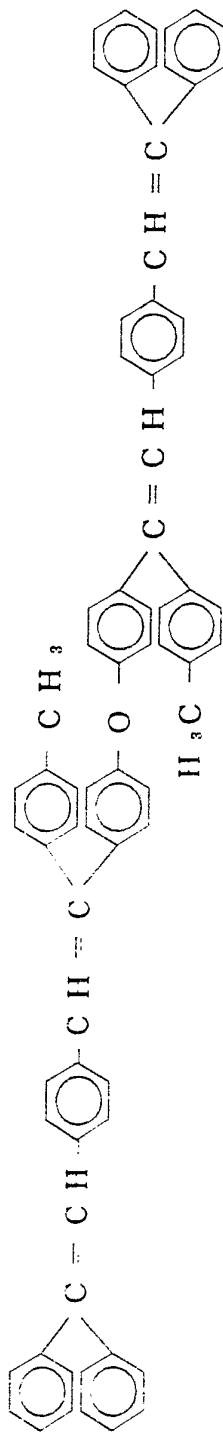
(5)



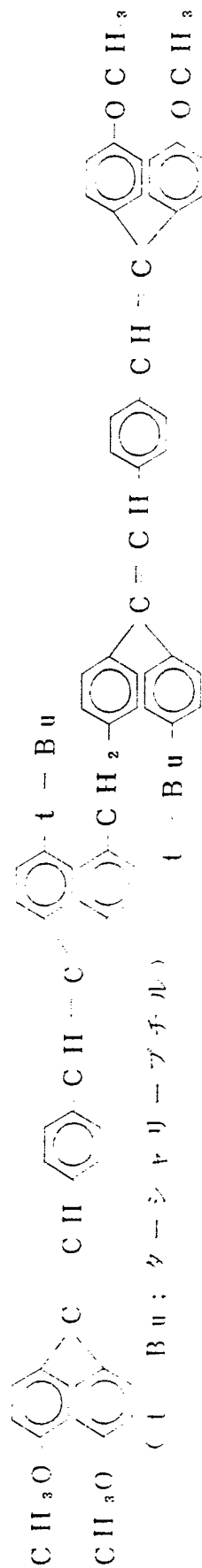
(6)



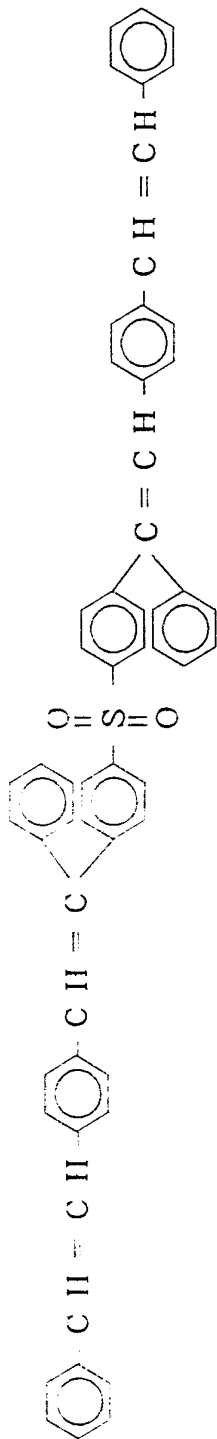
(7)



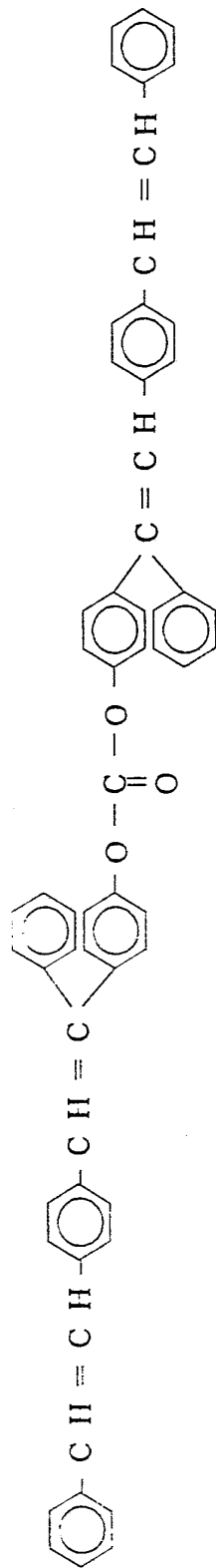
(8)



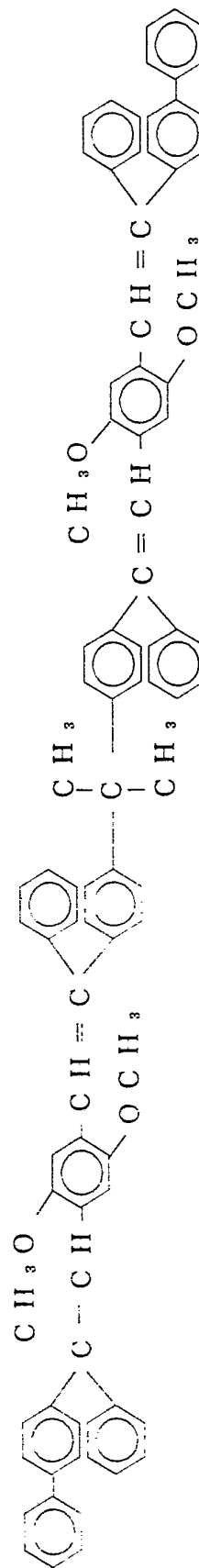
(9)



(10)

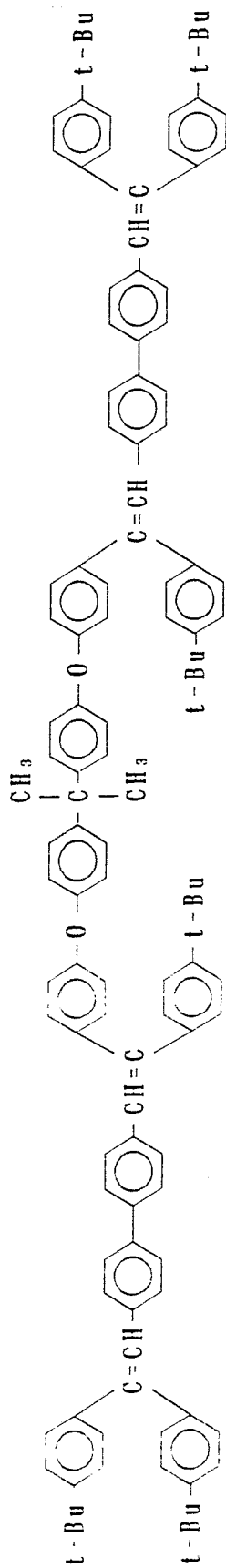


(11)

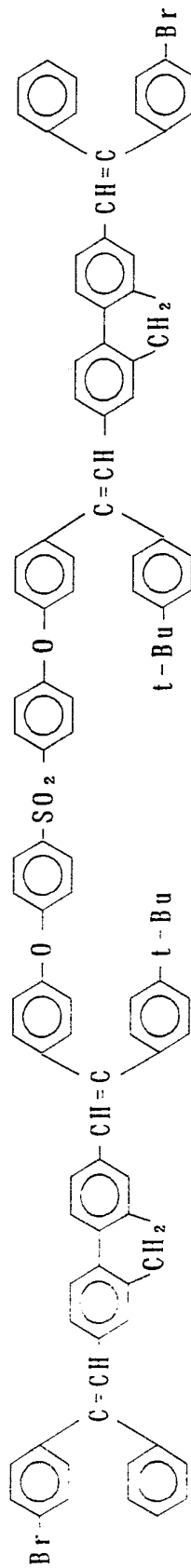


(19)

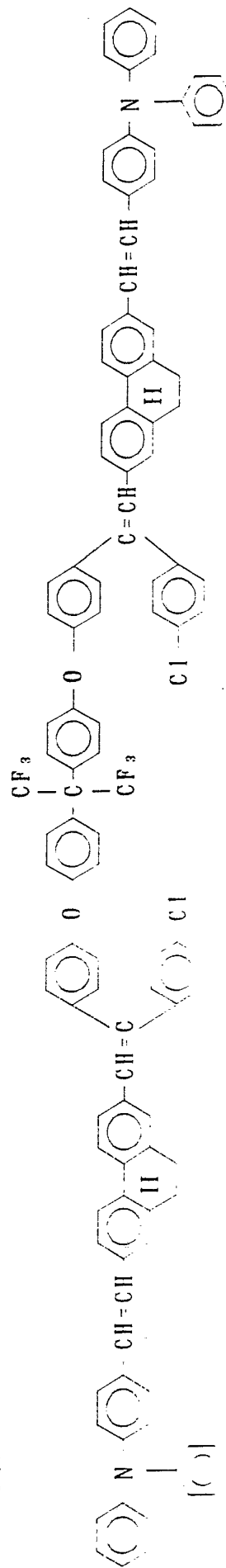
(12)



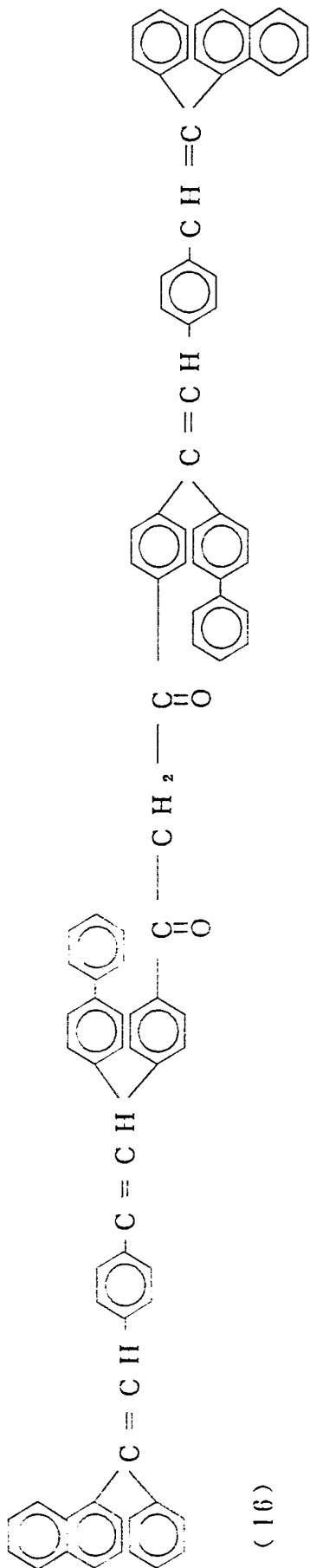
(13)



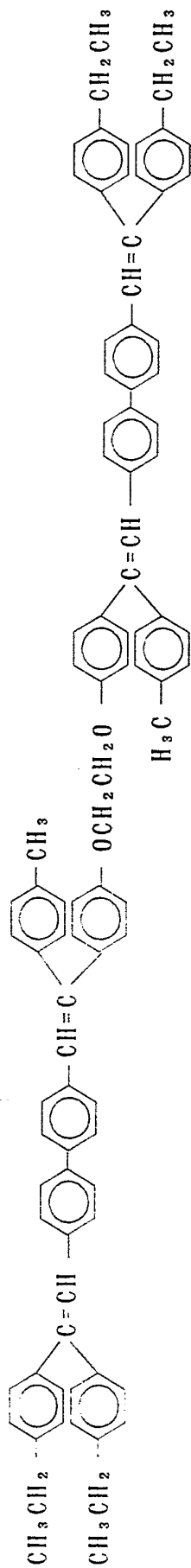
(14)



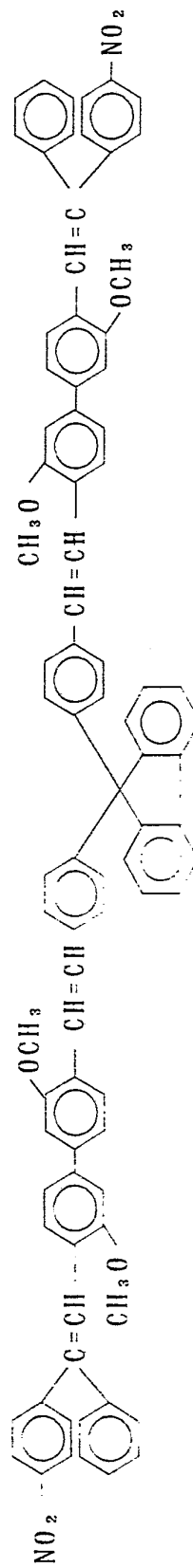
(15)

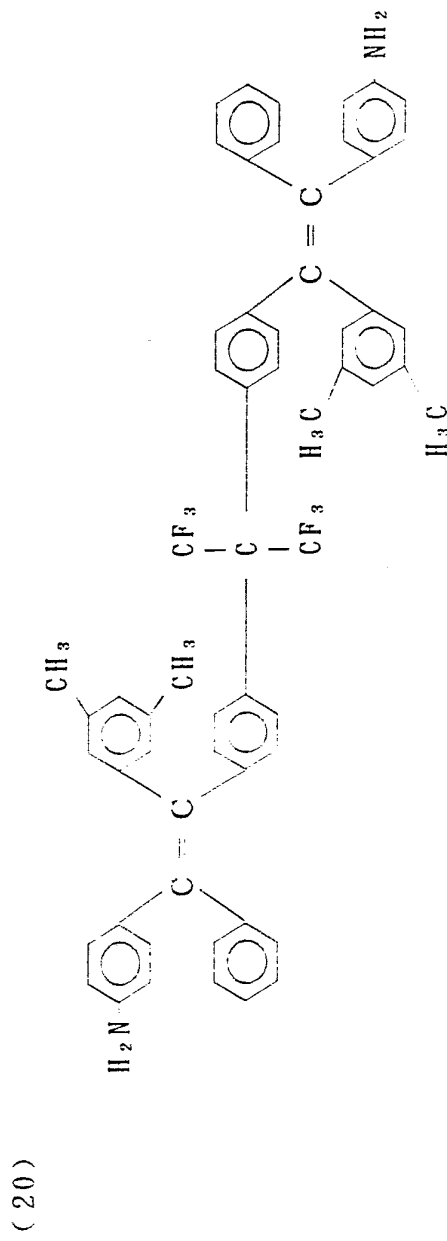
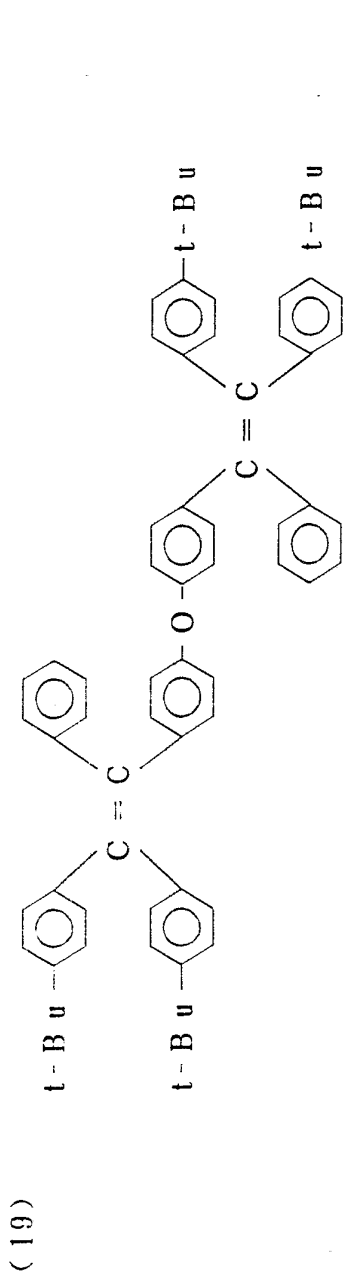
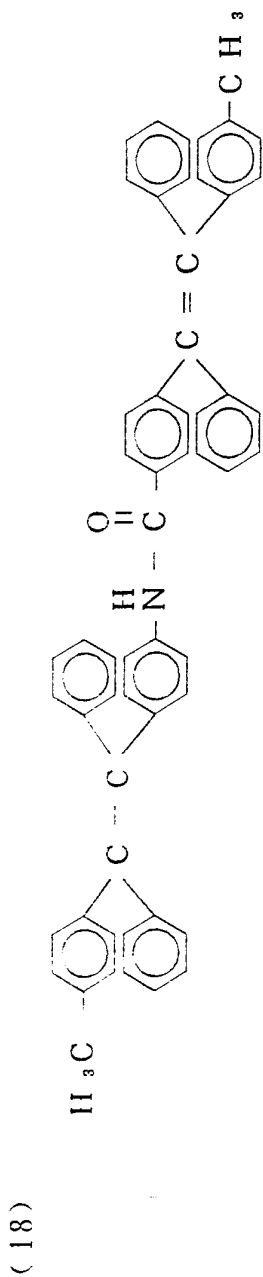


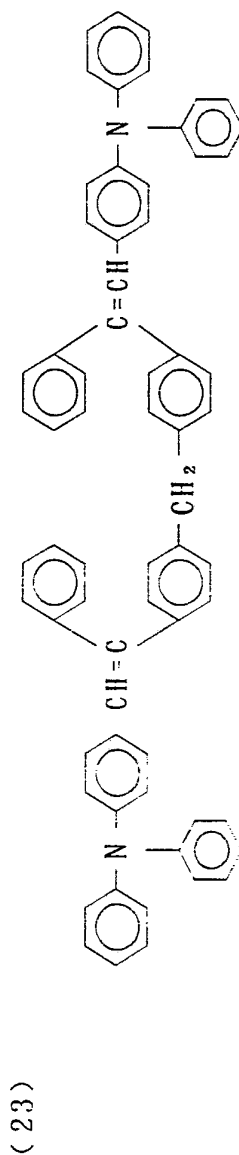
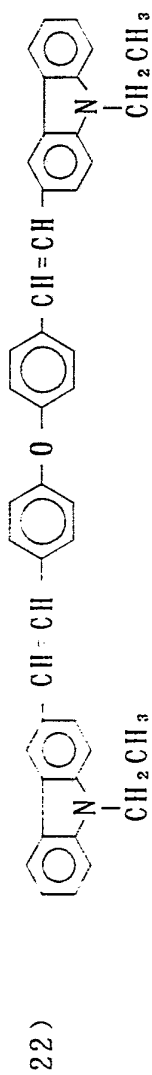
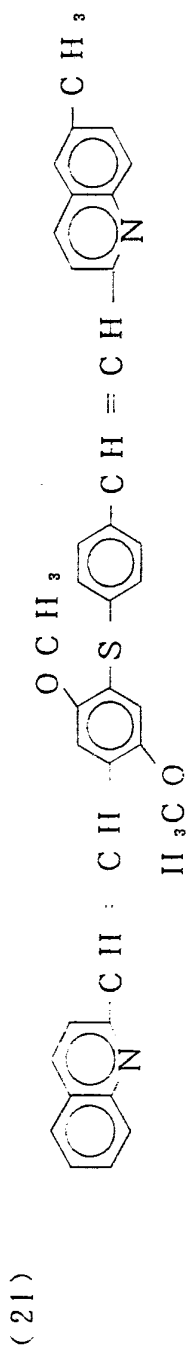
(16)



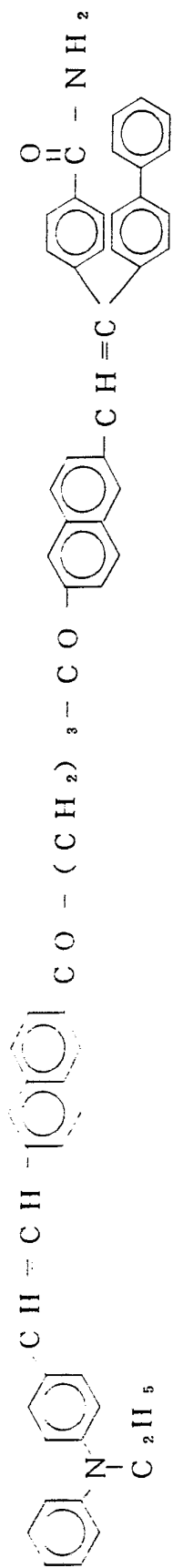
(17)



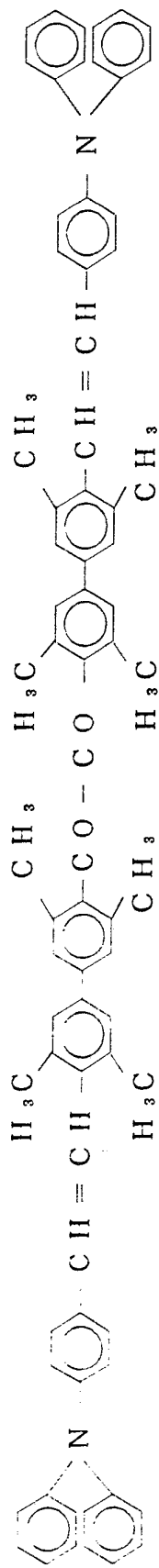




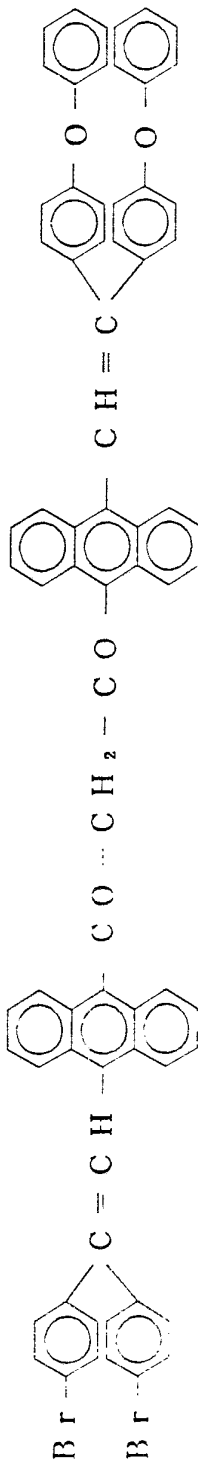
(24)



(25)



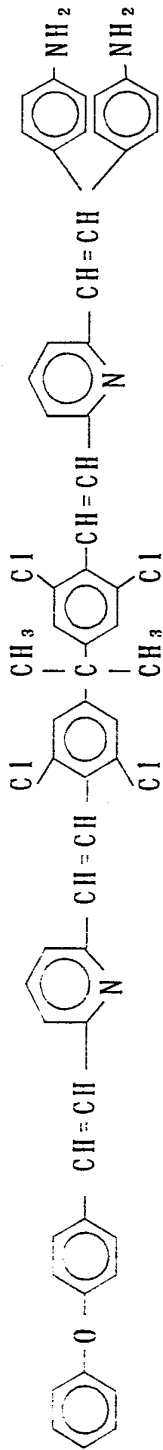
(26)



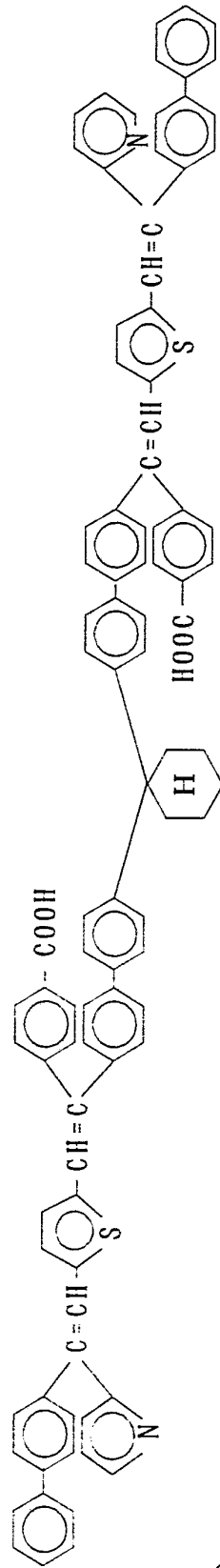
(27)



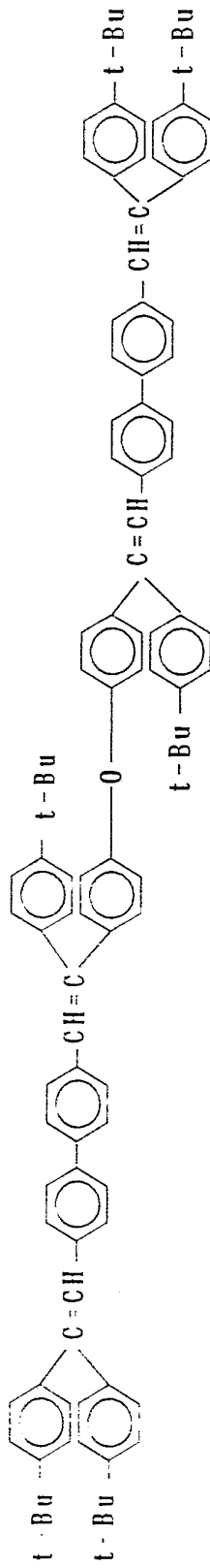
(28)



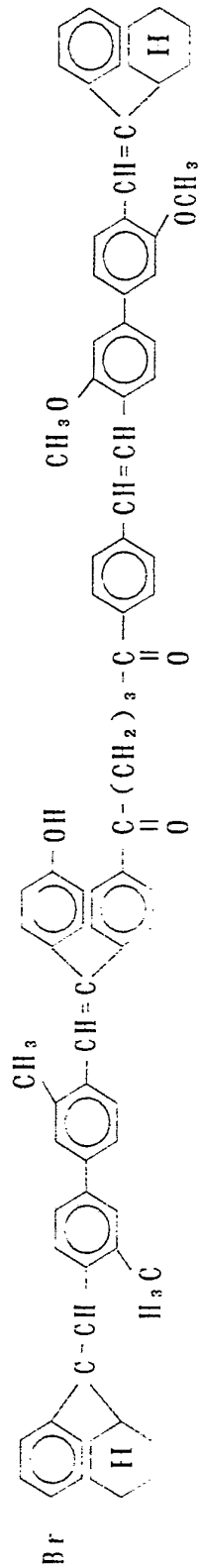
(29)



(30)

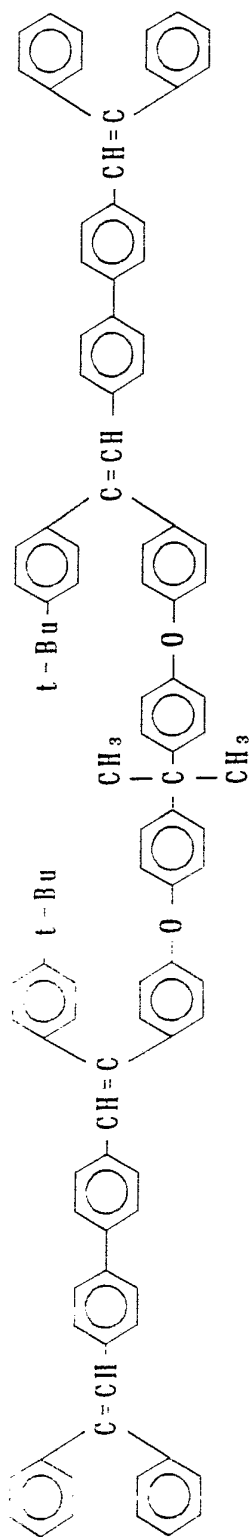


(31)

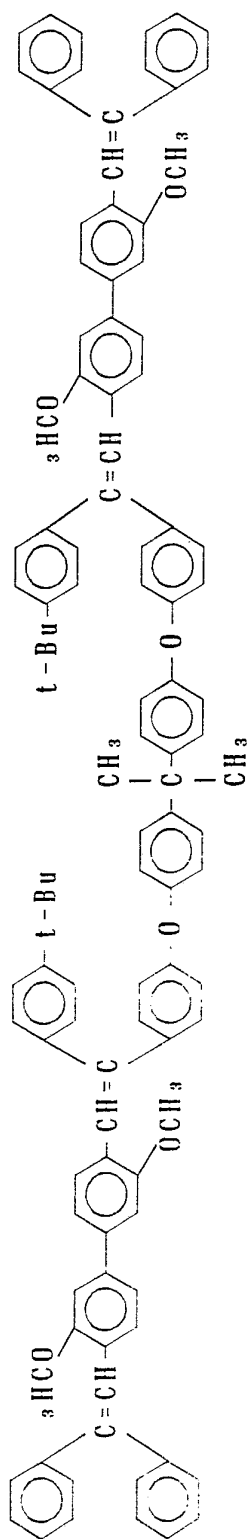


(t - B u ; ターシャリーブチル)

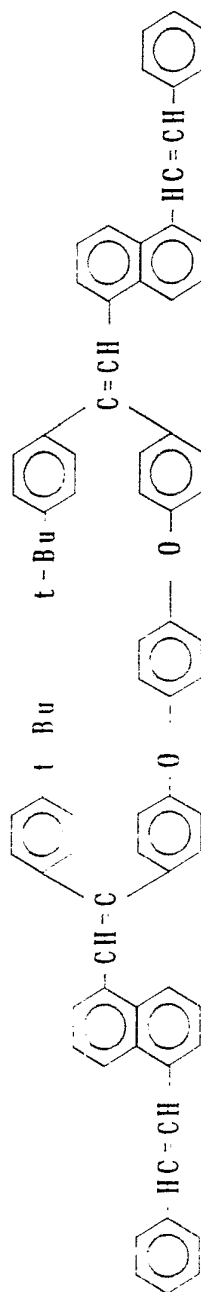
(32)



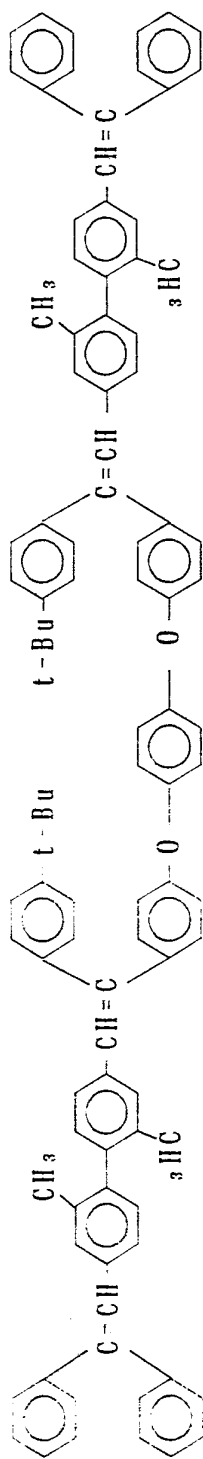
(33)



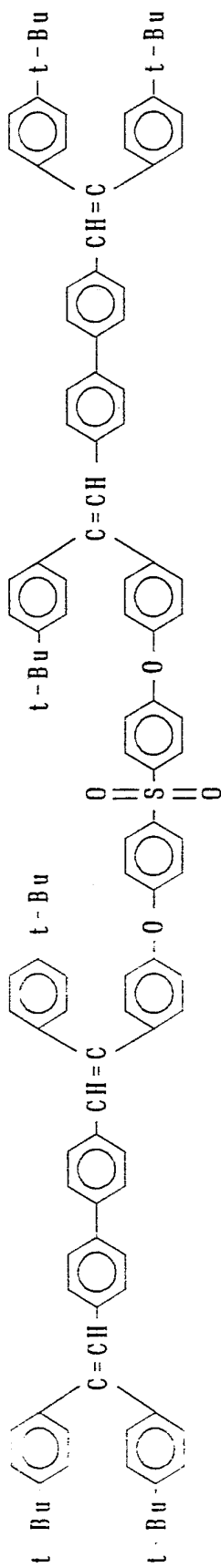
(34)



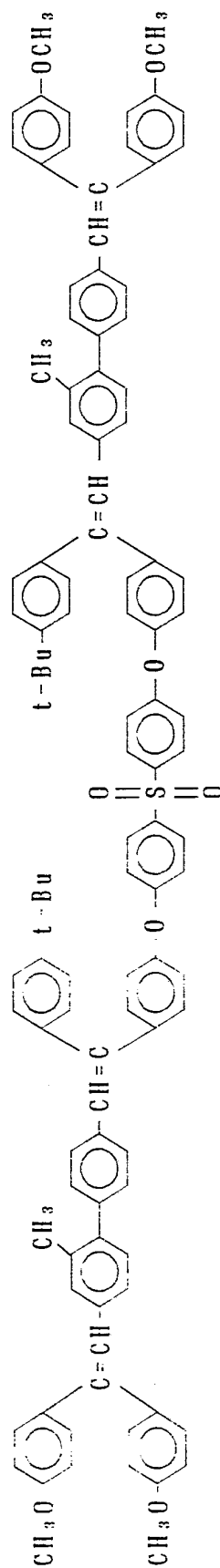
(35)



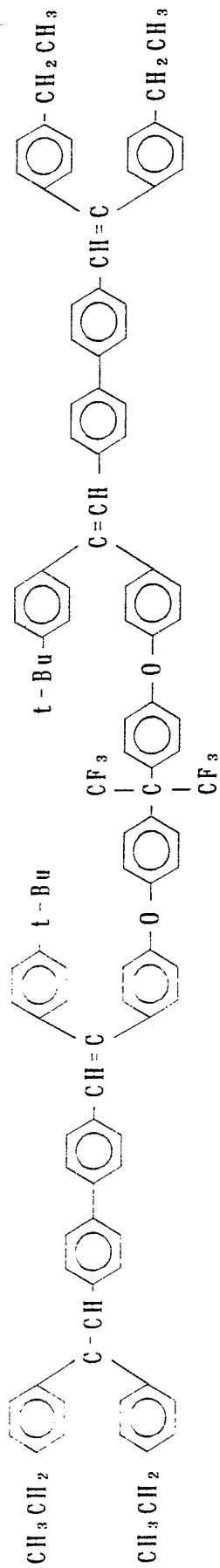
(36)



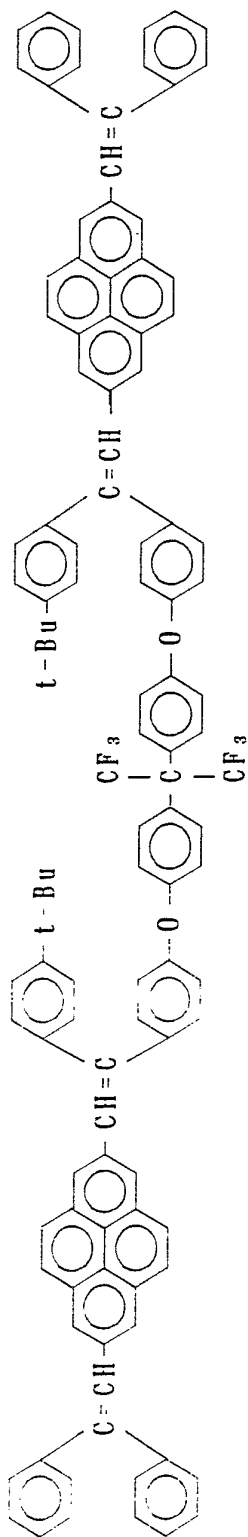
(37)



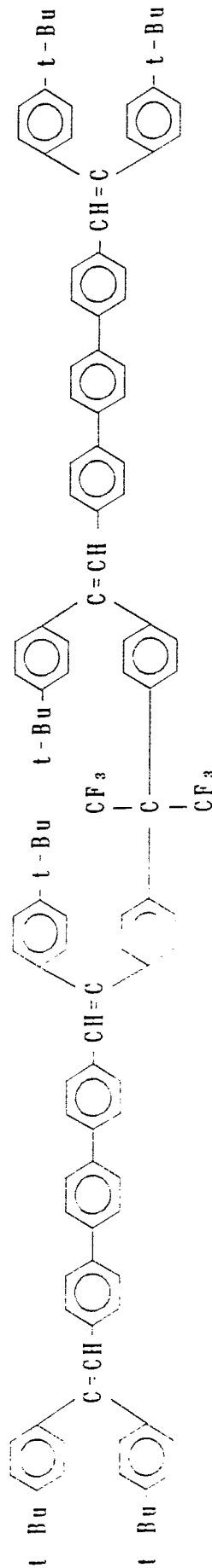
(38)



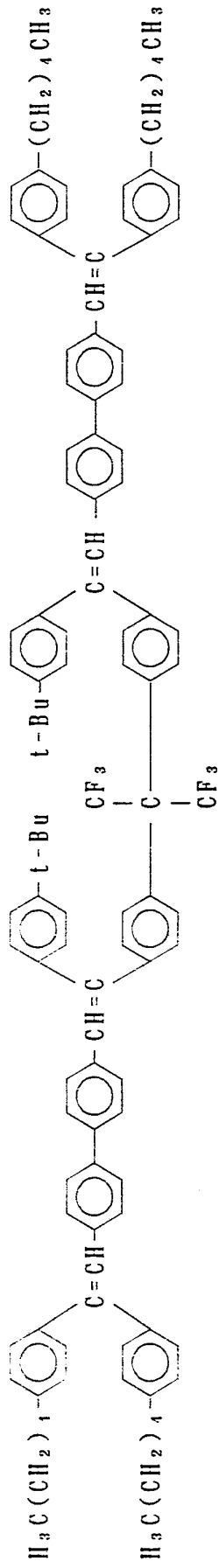
(39)



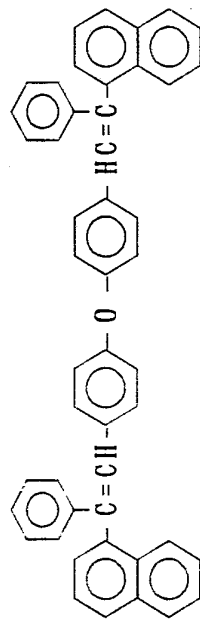
(40)



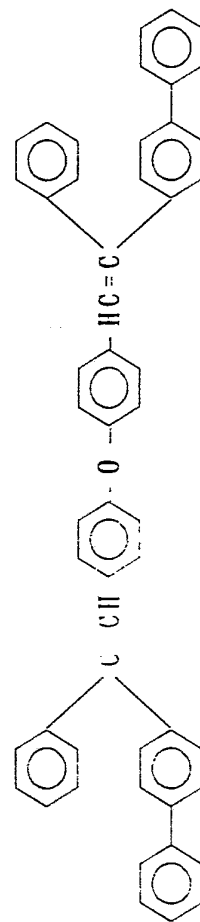
(41)



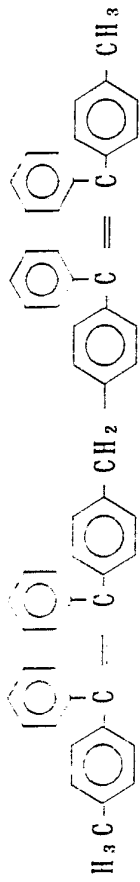
(42)



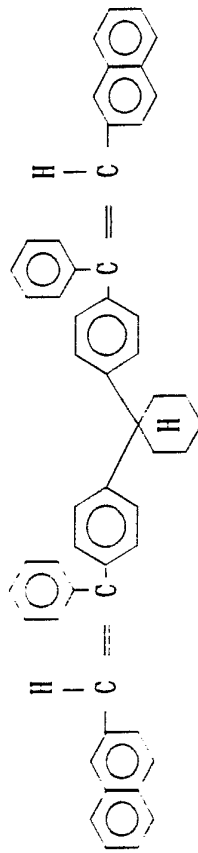
(43)



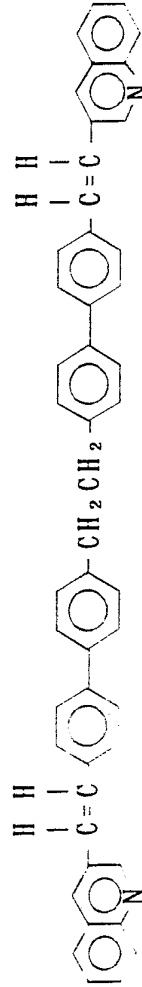
(44)



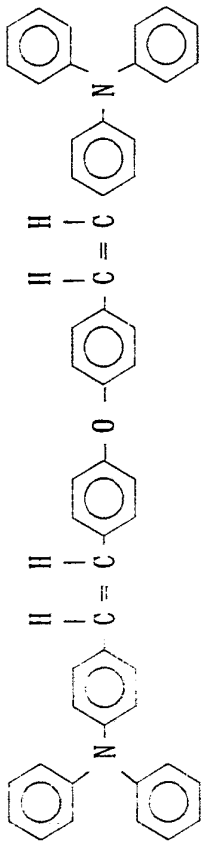
(45)



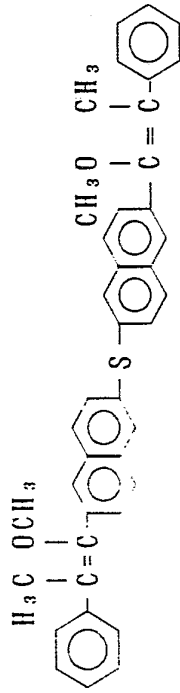
(46)



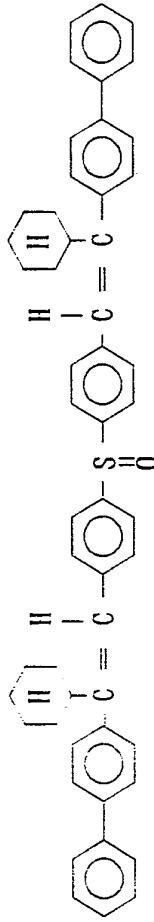
(47)



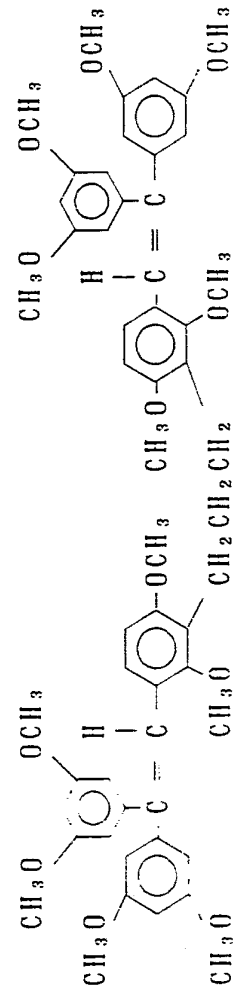
(48)



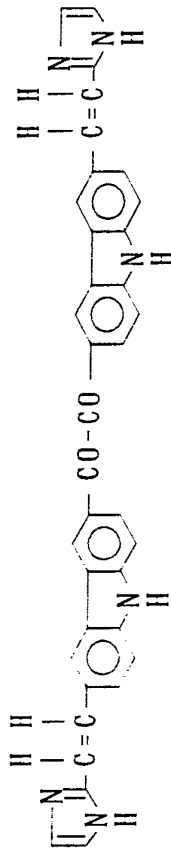
(49)



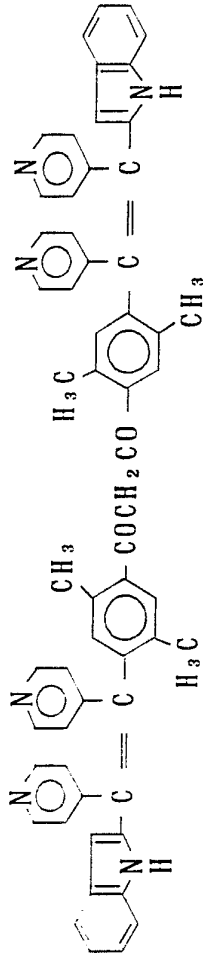
(50)



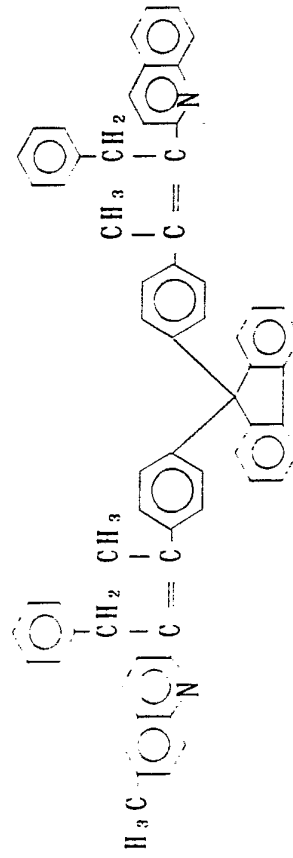
(51)

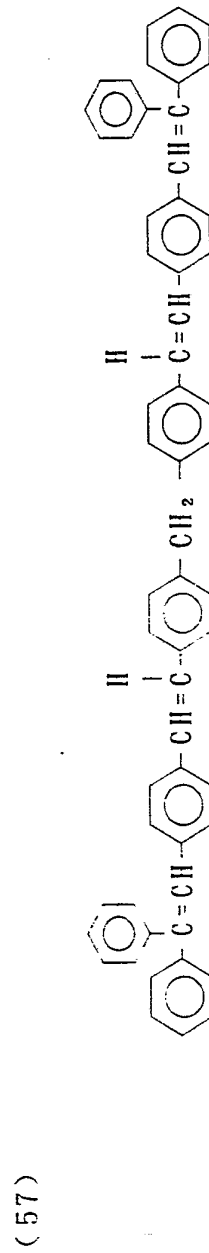
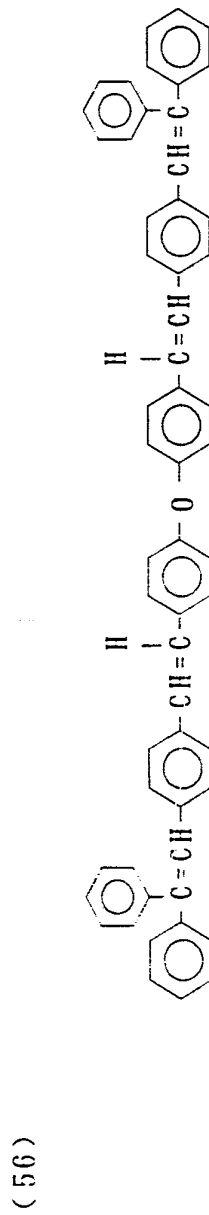
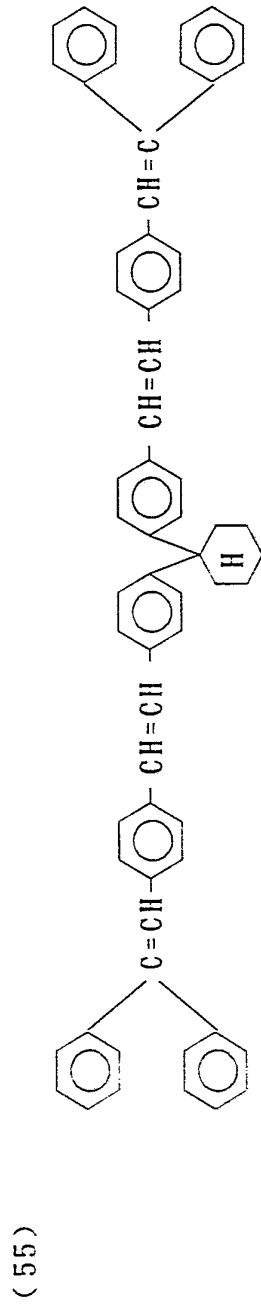
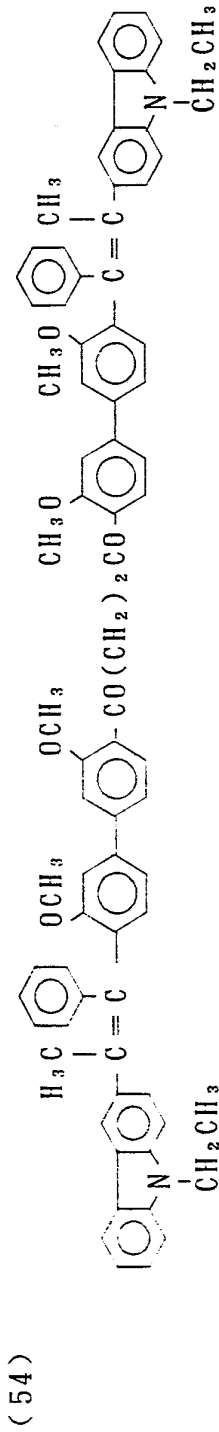


(52)

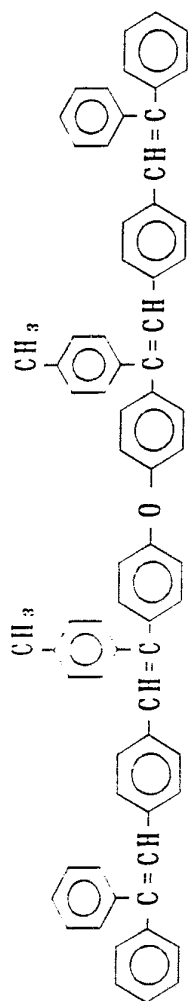


(53)

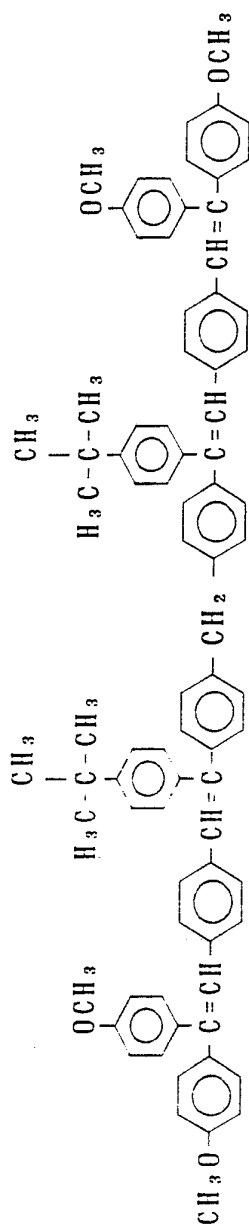




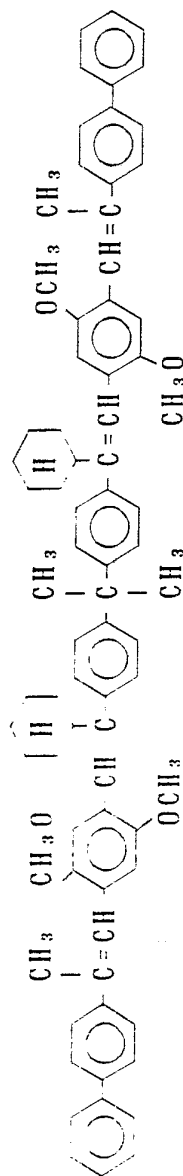
(58)



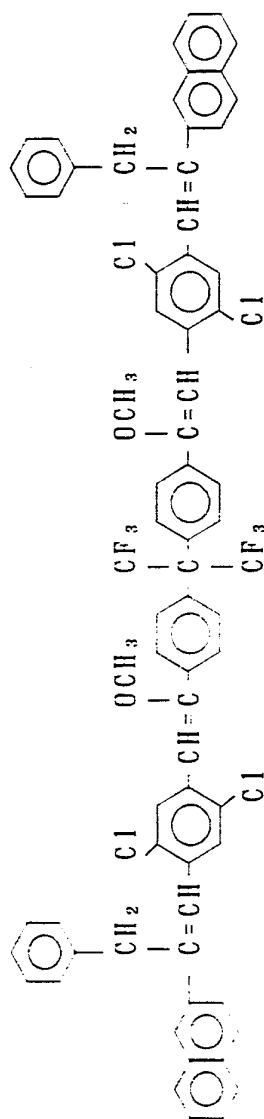
(59)



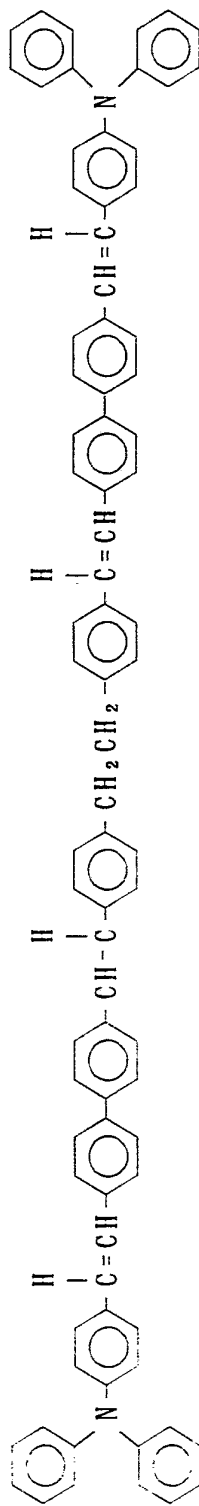
(60)



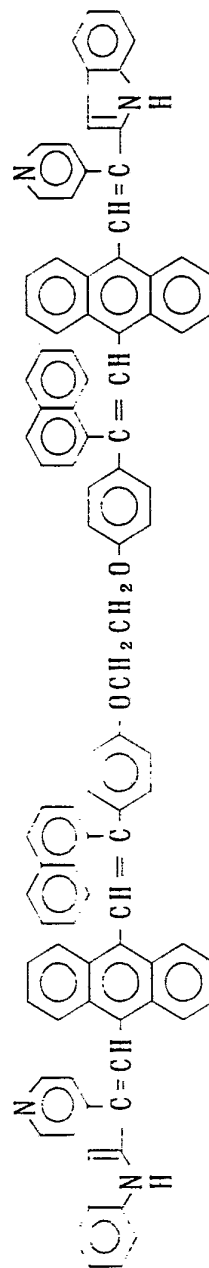
(61)



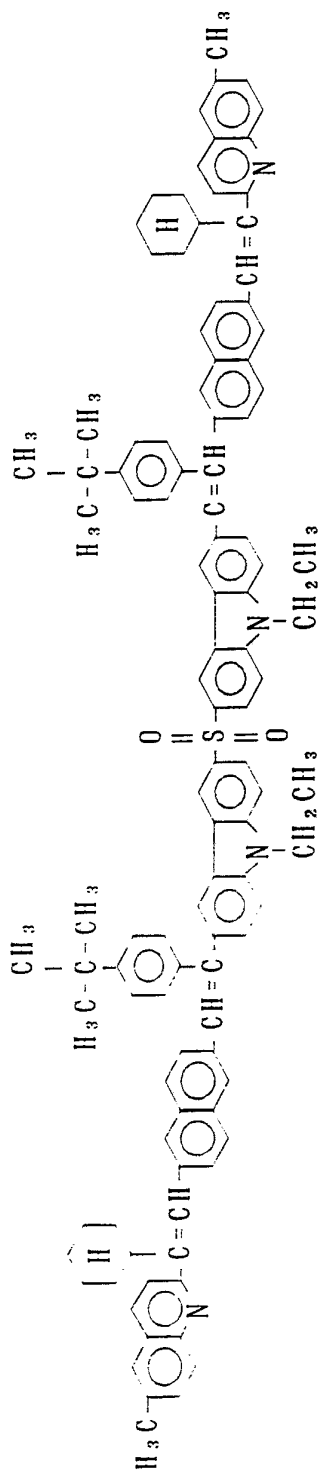
(62)



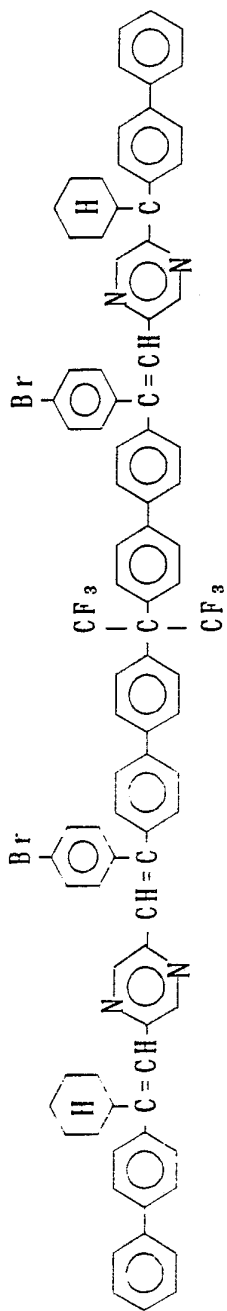
(63)



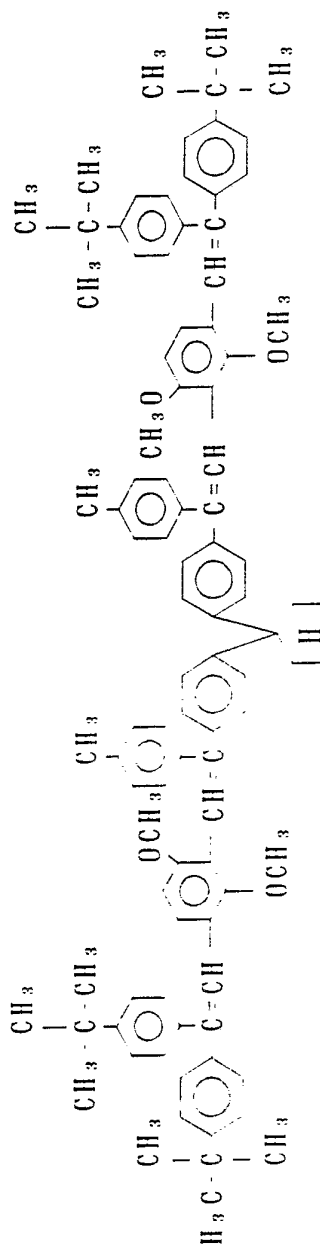
(64)



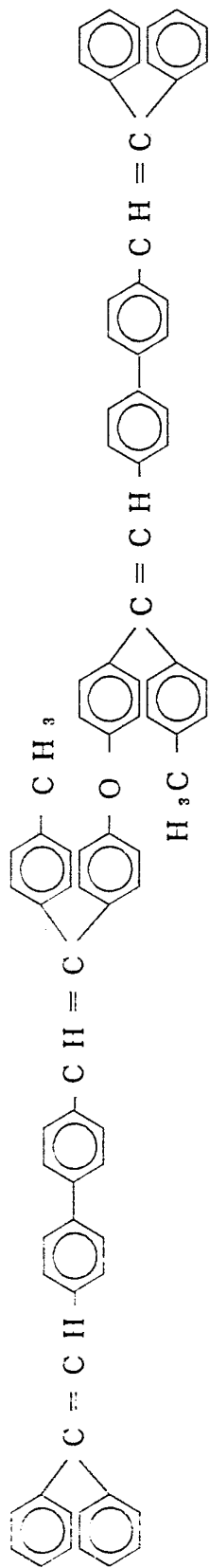
(65)



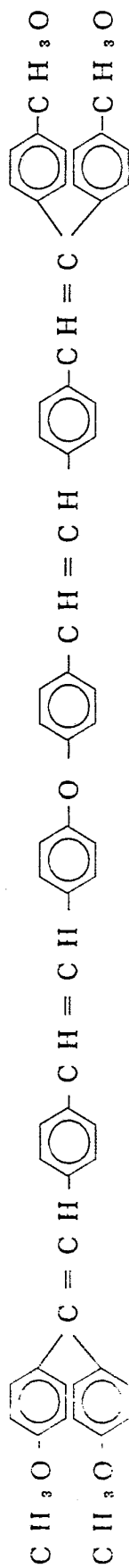
(66)



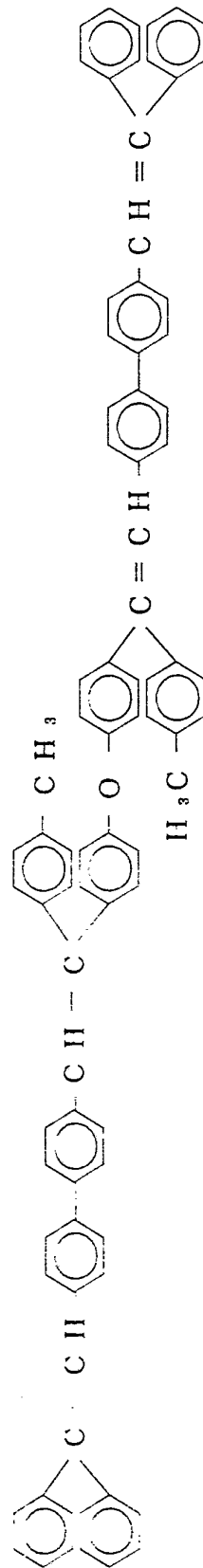
(67)



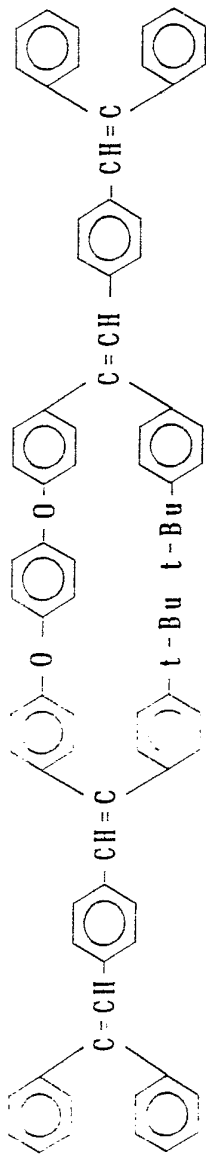
(68)



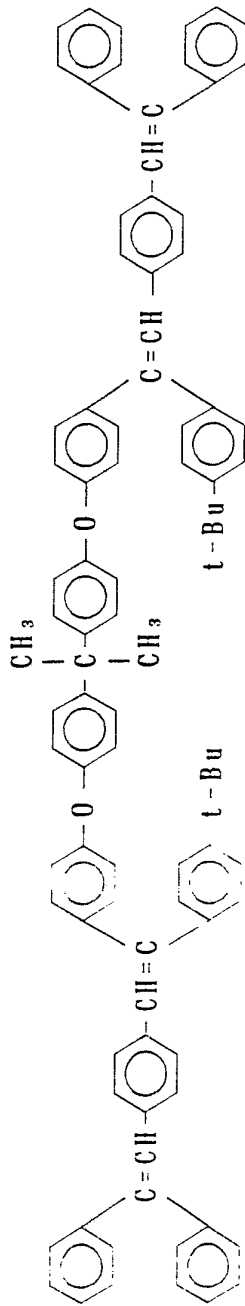
(69)



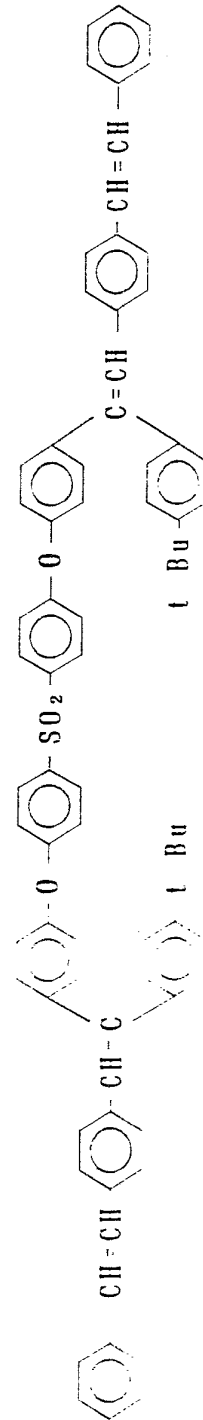
(70)

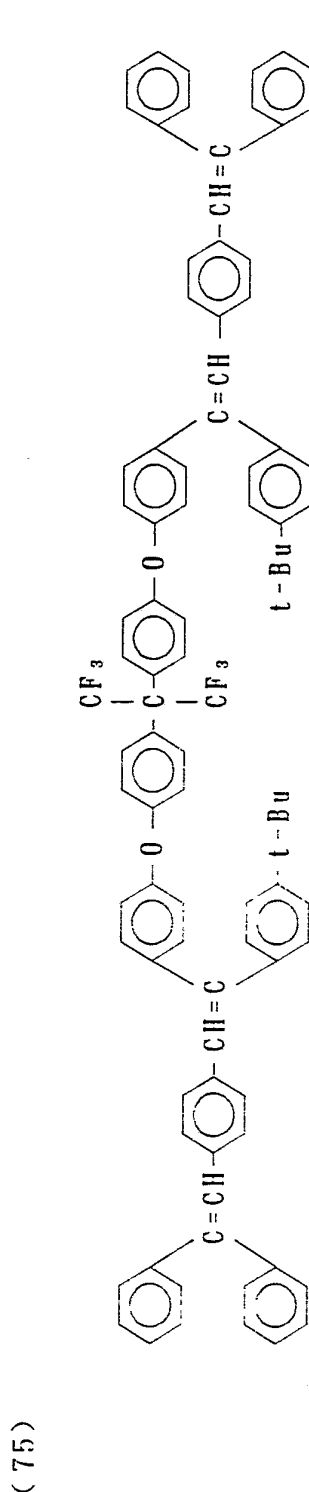
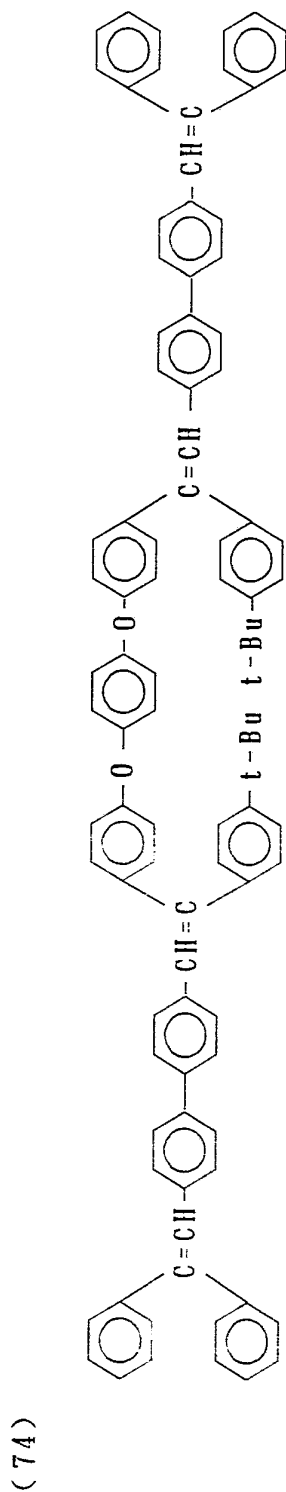
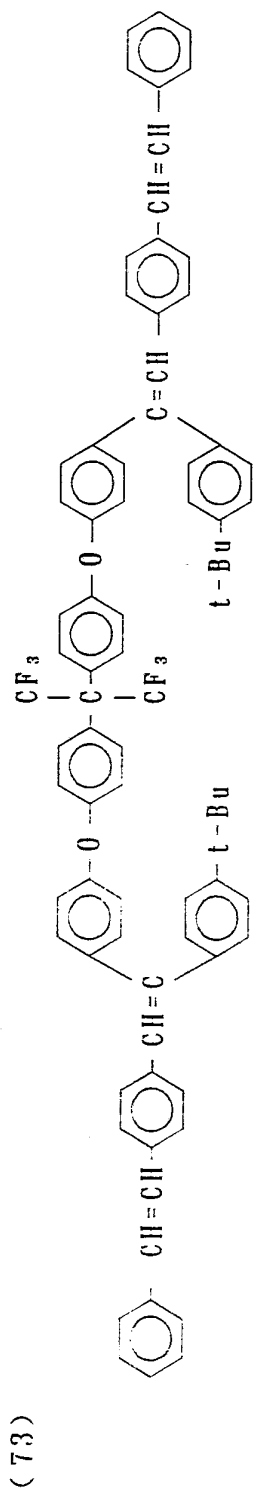


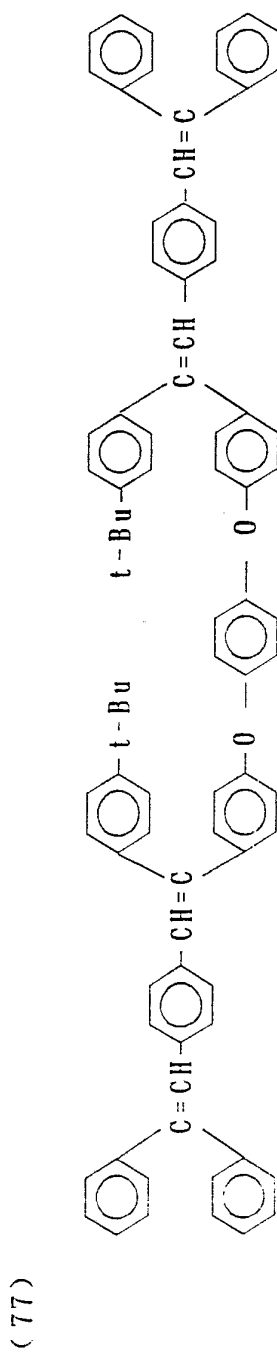
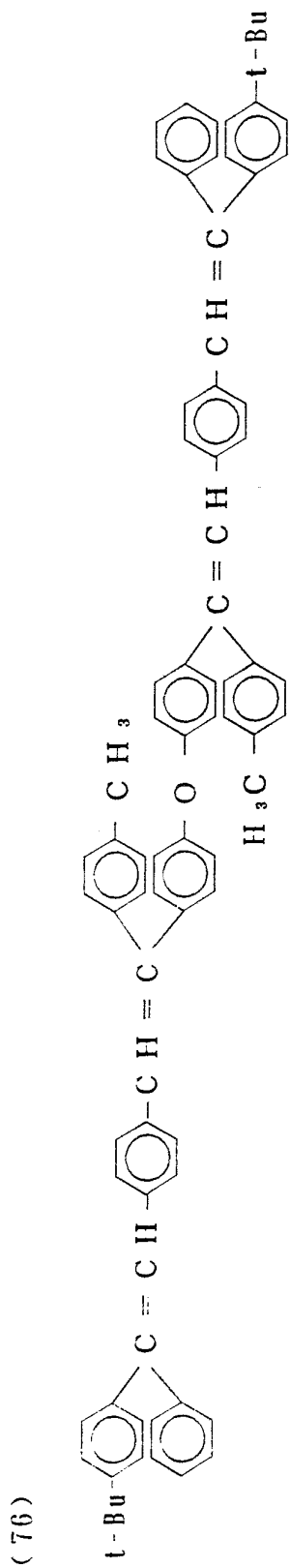
(71)

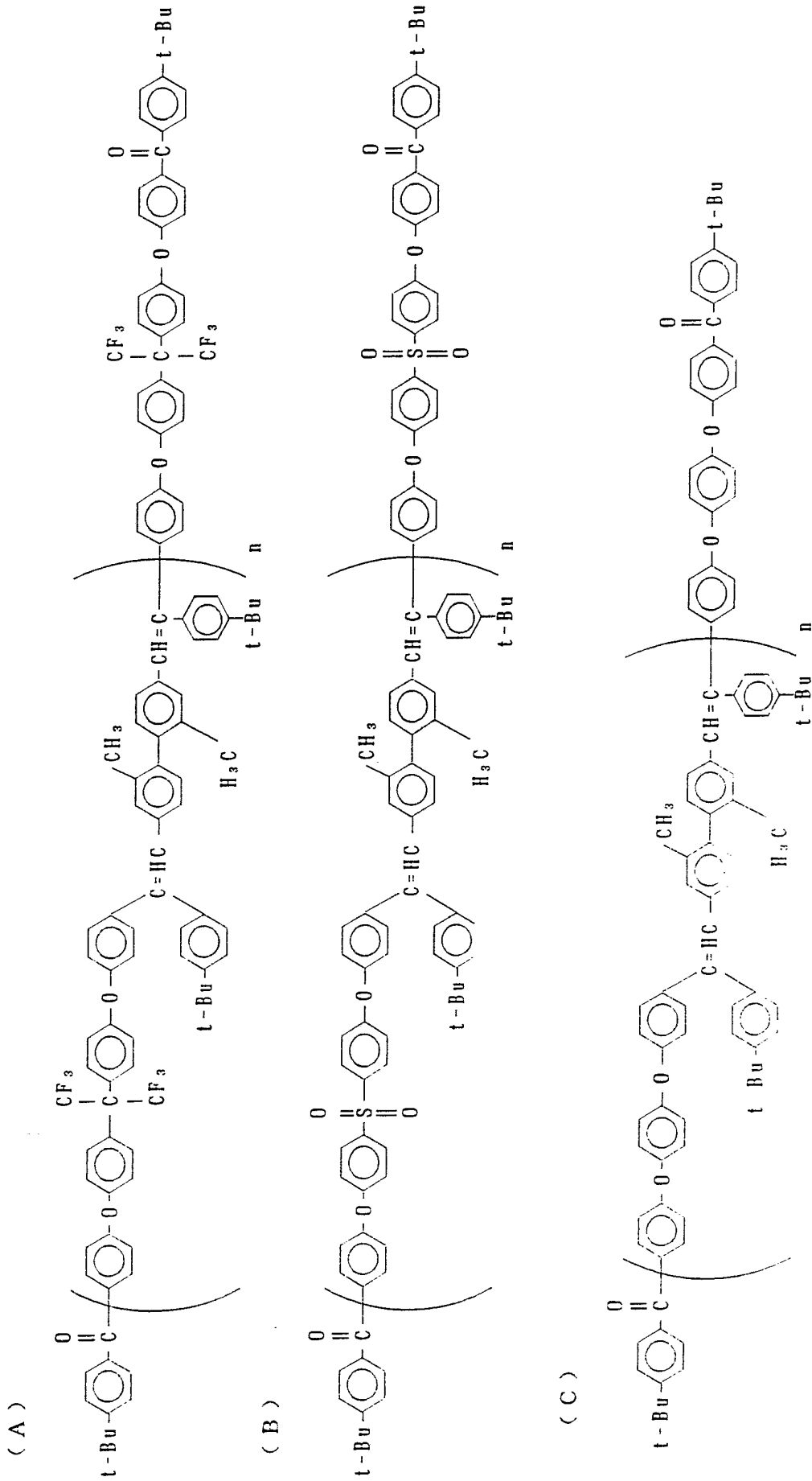


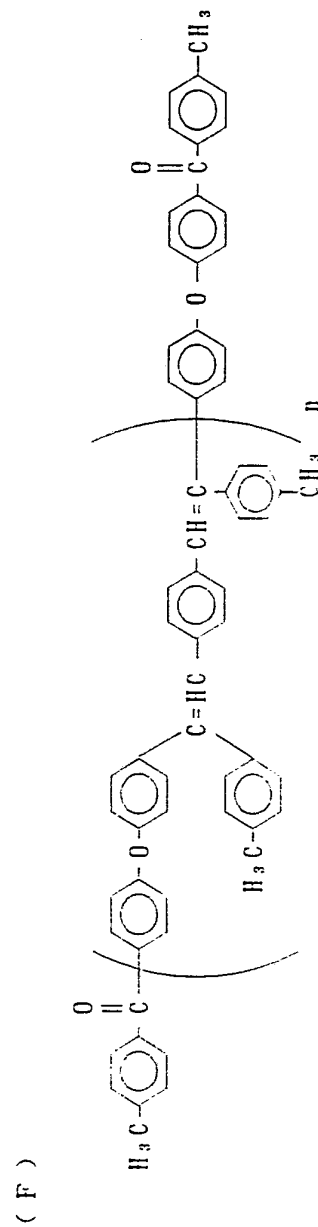
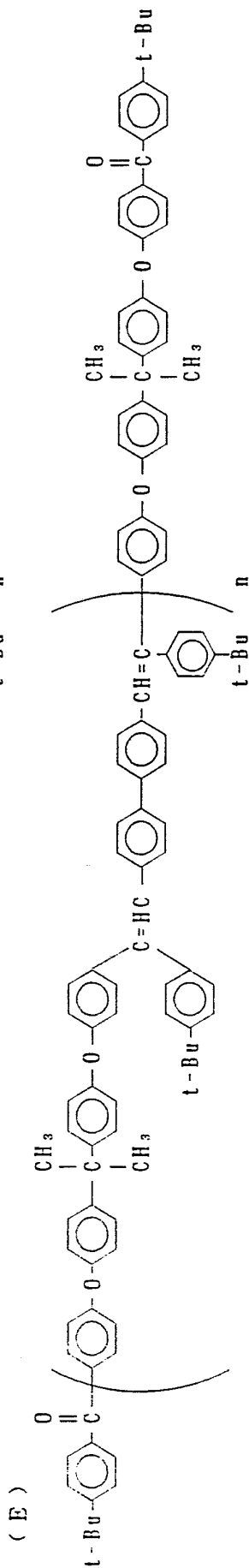
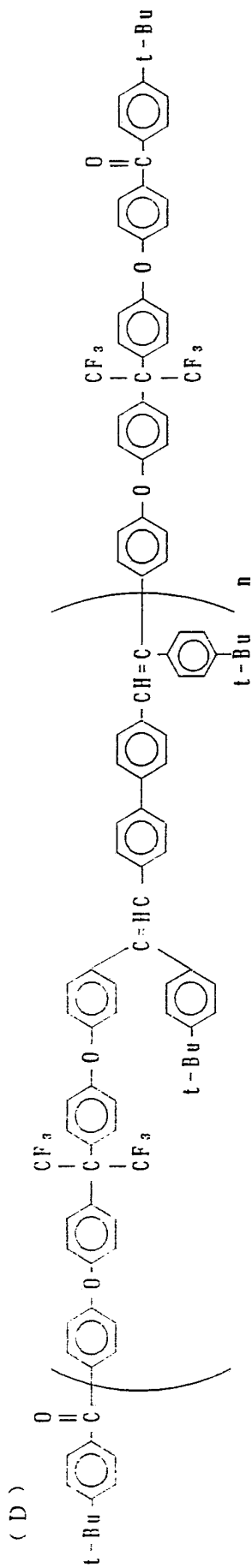
(72)



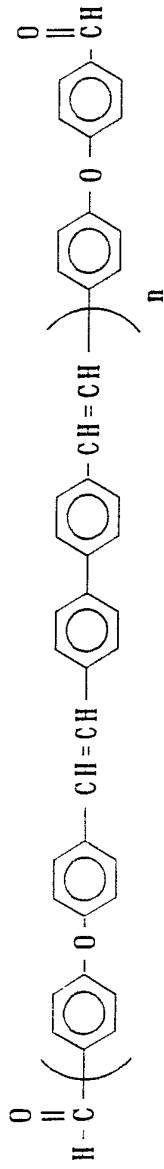




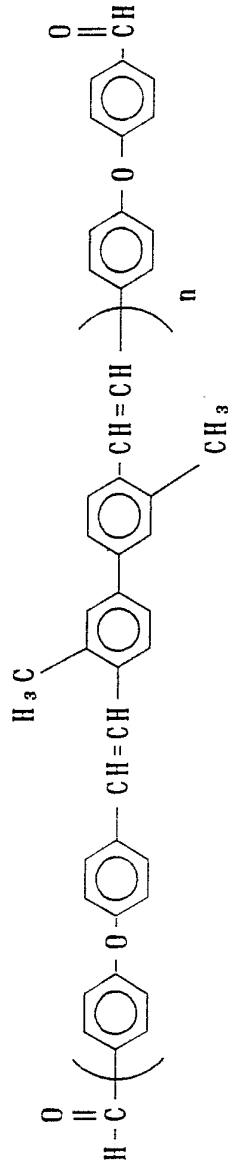




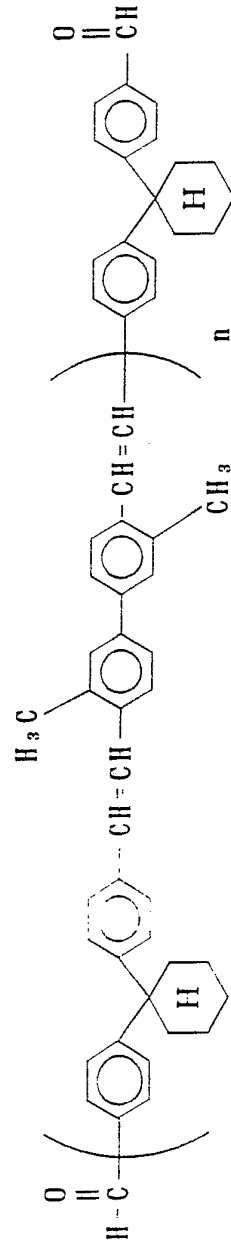
(G)



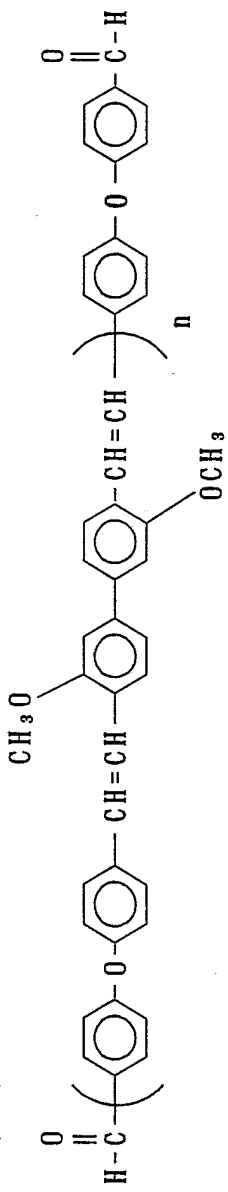
(H)



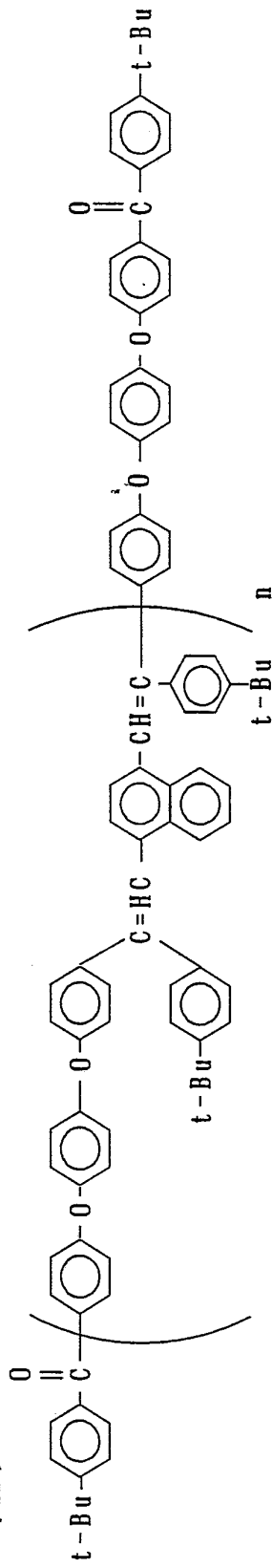
(I)



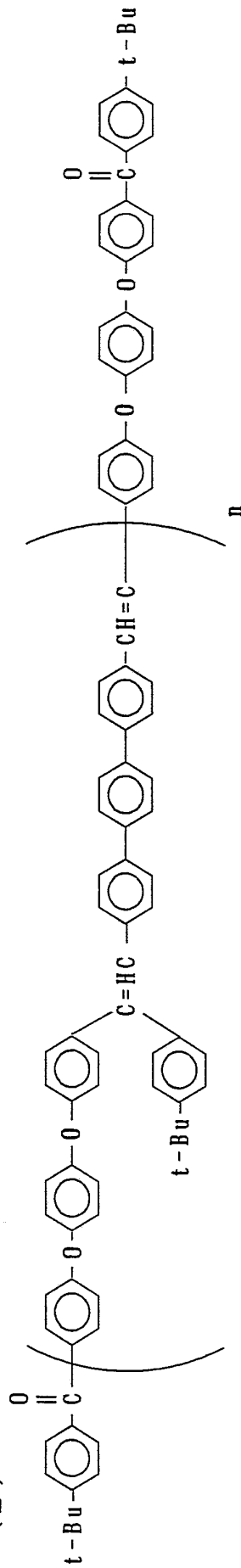
(J)



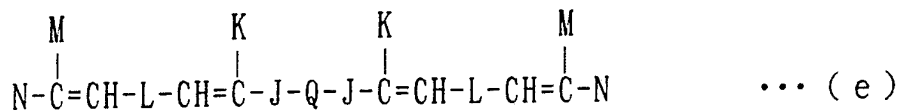
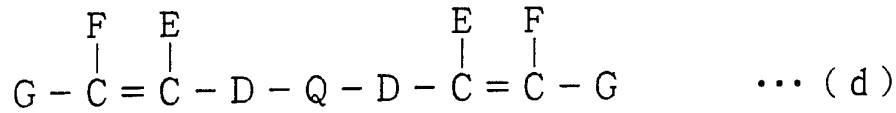
(K)



(L)



以上の様に、一般式 (a) 又は (b) で表される化合物は種々のものがあるが、一般的なものとしては、一般式 (d) 又は (e)



〔式中、D, E, F, G, J, K, L, M, N及びQは前記と同じである。〕

で表される左右対称の二量化スチリル化合物である。

本発明のEL素子における発光層は、前記一般式 (a), (b), (c) で表される化合物を、例えば蒸着法, スピンコート法, キャスト法, LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることがより好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜 (分子累積膜) とは、凝集構造, 高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。

また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。

このようにして形成された発光層の膜厚については特に

制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の範囲が好ましい。

本発明の EL 素子における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。

この発光層に用いる前記一般式 (a), (b), (c) で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが 6.0 eV 程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的孔を注入しやすいし、また電子親和力は 2.8 eV 程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送機能も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いいため、電子と正孔の再結合時に形成された該化合物やその会合体又は結合などの励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明の EL 素子の構成は各種の態様があるが、基本的には、一对の電極（陽極と陰極）間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入輸送層を介在させればよい。具体的には (1) 陽極

／発光層／陰極，（２）陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極，（３）陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極，（４）陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成を挙げることができる。

該正孔注入輸送層や電子注入輸送層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

本発明の有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属，合金，電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属，CuI，ITO，SnO₂，ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、膜厚を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。

さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm，特に10～200 nmの範囲が好ましい。一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属，合金，電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが

用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、 Al/AlO_2 、インジウムなどが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、膜厚を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常10nm \sim 1 μ m、特に50 \sim 200nmの範囲が好ましい。なお、本発明の素子においては、特に規定しないが、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

本発明のEL素子の構成は、前記したように、各種の様態があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物から成る層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積された発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば $10^4\sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V \cdot 秒の正孔移動度をもつものが好

適である。

このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、

(50)

同 5 4 - 1 1 0 5 3 6 号公報, 同 5 4 - 1 1 9 9 2 5 号公報等参照), アリールアミン誘導体 (米国特許第 3, 567, 450 号明細書, 同 3, 180, 703 号明細書, 同 3, 240, 597 号明細書, 同 3, 658, 520 号明細書, 同 4, 232, 103 号明細書, 同 4, 175, 961 号明細書, 同 4, 012, 376 号明細書, 特公昭 4 9 - 3 5 7 0 2 号公報, 同 3 9 - 2 7 5 7 7 号公報, 特開昭 5 5 - 1 4 4 2 5 0 号公報, 同 5 6 - 1 1 9 1 3 2 号公報, 同 5 6 - 2 2 4 3 7 号公報, 西独特許第 1, 110, 518 号明細書等参照), アミノ置換カルコン誘導体 (米国特許第 3, 526, 501 号明細書等参照), オキサゾール誘導体 (米国特許第 3, 257, 203 号明細書などに記載のもの), スチリルアントラセン誘導体 (特開昭 5 6 - 4 6 2 3 4 号公報等参照), フルオレノン誘導体 (特開昭 5 4 - 1 1 0 8 3 7 号公報等参照), ヒドラゾン誘導体 (米国特許第 3, 717, 462 号明細書, 特開昭 5 4 - 5 9 1 4 3 号公報, 同 5 5 - 5 2 0 6 3 号公報, 同 5 5 - 5 2 0 6 4 号公報, 同 5 5 - 4 6 7 6 0 号公報, 同 5 5 - 8 5 4 9 5 号公報, 同 5 7 - 1 1 3 5 0 号公報, 同 5 7 - 1 4 8 7 4 9 号公報等参照), スチルベン誘導体 (特開昭 6 1 - 2 1 0 3 6 3 号公報, 同 6 1 - 2 2 8 4 5 1 号公報, 同 6 1 - 1 4 6 4 2 号公報, 同 6 1 - 7 2 2 5 5 号公報, 同 6 2 - 4 7 6 4 6 号公報, 同 6 2 - 3 6 6 7 4 号公報, 同 6 2 - 1 0 6 5 2 号公報, 同 6 2 - 3 0 2 5 5 号公報, 同 6 0 - 9 3 4 4 5 号公報, 同 6 0 - 9 4 4 6 2 号公報, 同 6 0 - 1 7 4 7 4 9 号公報, 同 6 0 - 1 7 5 0 5 2 号公報等参照) などを挙げるができる。

本発明においては、これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書，特開昭53-27033号公報，同54-58445号公報，同54-149634号公報，同54-64299号公報，同55-79450号公報，同55-144250号公報，同56-119132号公報，同61-295558号公報，同61-98353号公報，同63-295695号公報等参照），特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン，1，10，15，20-テトラフェニル-21H，23H-ポルフィン銅（II），1，10，15，20-テトラフェニル21H，23H-ポルフィン亜銅（II），5，10，15，20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H，23H-ポルフィン，シリコンフタロシアンオキシド，アルミニウムフタロシアンクロリド，フタロシアン（無金属），ジリチウムフタロシアン，銅テトラメチルフタロシアン，銅フタロシアン，クロムフタロシアン，亜鉛フタロシアン，鉛フタロシアン，チタニウムフタロシアンオキシド，マグネシウムフタロシアン，銅オクタメチルフタロシアンなどが挙げられる。

また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N，N，N'，N'-テトラフェ

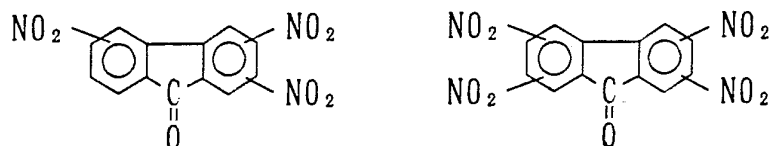
ニル-4, 4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン, 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン, N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル, 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン, ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン, ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル, N, N, N-トリ(p-トリル)アミン, 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン, 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

本発明のEL素子における該正孔注入輸送層は、これらの正孔伝達化合物1種又は2種以上から成る一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物から成る正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。

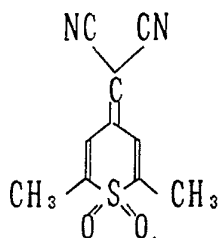
一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入輸送層は、電子伝達化合物から成るものであって、陰極より

注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

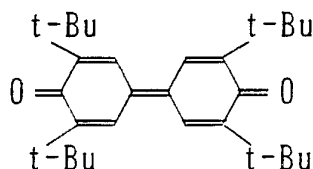
該電子伝達化合物の好ましい例としては、



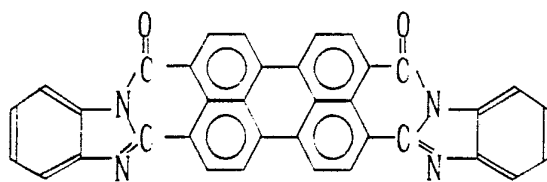
などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

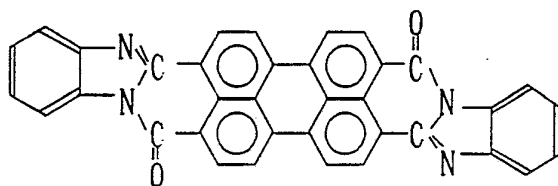


などのチオピランジオキシド誘導体、

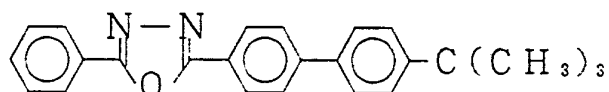


などのジフェニルキノン誘導体〔「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprints), ジャパン」第37巻, 第3号, 第681ページ(1988年)などに記載のもの〕, あるいは





などの化合物〔「ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. J. Appl. Phys.)」第27巻, L 269 (1988年)等参照〕や、アントラキノジメタン誘導体 (特開昭57-149259号公報, 同58-55450号公報, 同61-225151号公報, 同61-233750号公報, 同63-104061号公報等参照), フレオレニリデンメタン誘導体 (特開昭60-69657号公報, 同61-143764号公報, 同61-148159号公報等参照), アントロン誘導体 (特開昭61-225151号公報, 同61-233750号公報等参照)



「Appl. Phys. Lett.」第55巻, 第1489ページ (1989年) に開示されているオキサジアゾール誘導体などを挙げることができる。

次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極／発光層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板の上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質から成る薄膜を、 $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\ \text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリ

ングなどの方法により、形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式 (a) で表される化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、LB法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光材料の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボートが加熱温度 $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/sec}$ 、基板温度 $-50 \sim +300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 5 nm ないし $5 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質から成る薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により、形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

次に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成したのち、その上に、正孔伝達化合物から成る薄膜を蒸着法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子

の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のE L素子が得られる。

なお、このE L素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

さらに、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から成るE L素子の作製法について説明すると、まず、前記のE L素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物から成る薄膜を蒸着法などにより形成して、電子注入輸送層を設け、次いでこの上に、陰極を前記E L素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のE L素子が得られる。

なお、このE L素子の作製においても、作製順序を逆にして、陽極、電子注入輸送層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

このようにして得られた本発明の有機E L素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧1～30V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

次に、該E L素子の発光メカニズムについて、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極の構成の場合を例に挙げて説

明する。前記陽極を＋，陰極を－の極性として電圧を印加すると、該陽極より正孔が正孔注入輸送層内に電界により注入される。

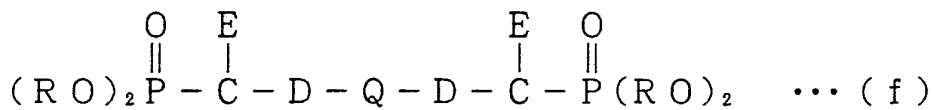
この注入された正孔は、該正孔注入輸送層内を発光層との界面に向けて輸送され、この界面から発光機能が発現される領域（例えば発光層）に注入又は輸送される。

一方、電子は、陰極から発光層内に電界により注入され、さらに輸送され、正孔のいる領域、すなわち発光機能が発現される領域で正孔と再結合する（この意味で、前記領域は、再結合領域といってもよい）。この再結晶が行われると、分子、その会合体又は結晶などの励起状態が形成され、これが光に変換される。なお、再結合領域は、正孔注入輸送層と発光層との界面でもよいし、発光層と陰極との界面でもよく、あるいは両界面より離れた発光層中央部であってもよい。これは使用する化合物の種類、その会合や結晶構造により変わる。

本発明の有機EL素子に用いられる、上述した一般式（a）～（c）で表されるスチリル化合物は新規な化合物である。これらのスチリル化合物各種の方法で製造することができる。なお、ここでは一般式（d）又は（e）で表される新規なスチリル化合物を例にして製造方法を説明する。

上記一般式（d）の二量化スチリル化合物は、各種の方法で製造することができるが、次の方法によれば効率よく製造することができる。

方法Iは一般式（f）



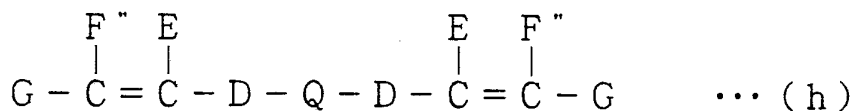
〔式中、Rは炭素数1～4のアルキル基あるいはフェニル基を示し、D、E及びQは前記と同じである。〕

で表されるアリーレン基又は二価の芳香族複素環含有リン化合物（以下、単に「アリーレン基含有リン化合物」と記す。）を、一般式（g）



〔式中、Gは前記と同じである。F''は、前記Fと同じであるが、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基である場合は除く。〕

で表されるケトンと縮合させることを特徴とする一般式（h）



〔式中、D、E、F''、G及びQは前記と同じである。〕

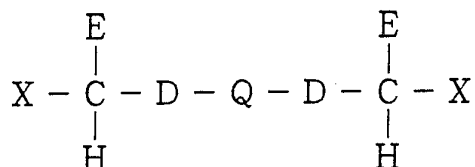
で表される二量化スチリル化合物の製造方法である。

つまり方法Iは前述の一般式（f）で表されるアリーレン基含有リン化合物と一般式（g）で表されるケトンとを縮合反応させることによって、目的とする一般式（h）の二量化スチリル化合物を製造するものである。

ここで、一般式（f）中のD、E及びQは製造すべき二量化スチリル化合物（h）のD、E、Qに対応する。

また、Rは炭素数1～4のアルキル基（例えば、メチル

基, エチル基, プロピル基, ブチル基)あるいはフェニル基である。このアリーレン基含有リン化合物は、公知の方法、例えば Arbsov 反応にしたがって、一般式



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、D, E, Qは前記と同じである。〕

で表される芳香族ビスハロメチル化合物と、一般式



〔式中、Rは前記と同じである。〕

で表される亜リン酸トリアルキルあるいは亜リン酸トリフェニルを反応させることにより得ることができる。また、一般式 (g) のケトンについて、F", Gは、製造すべき二量化スチリル化合物 (h) のF", Gに対応して選定される。なお、ここでGは前記一般式 (d) のものと同一であるが、F"は前記一般式 (d) 中のFと同じである。但し、アルキル基, アラルキル基, アルコキシ基を除く。

この一般式 (f) のアリーレン基含有リン化合物と一般式 (g) のケトンの縮合反応は、様々な条件で進行させることができる。ここで用いる反応溶媒としては、炭化水素, アルコール類, エーテル類が良好である。具体的には、メタノール; エタノール; イソプロパノール; ブタノール; 2-メトキシエタノール; 1, 2-ジメトキシエタン; ビス(2-メトキシエチル)エーテル; ジオキサン; テトラヒドロフラン; トルエン; キシレン; ジメチルスルホキシ

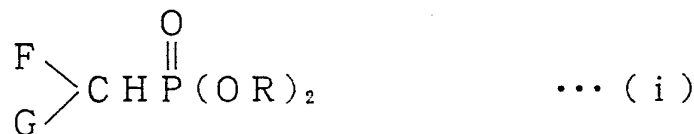
(60)

ド；N，N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。中でもテトラヒドロフランあるいはジメチルスルホキシドが好適である。

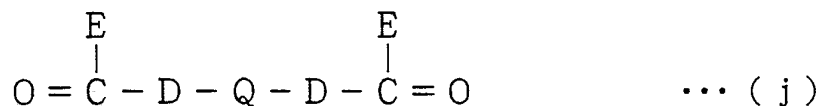
また、縮合剤としては苛性ソーダ，苛性カリ，ナトリウムアミド，水素化ナトリウム，n-ブチルリチウムやナトリウムメチレート，カリウム-t-ブトキシド等のアルコールが、必要に応じて用いられる。中でもn-ブチルリチウムあるいはカリウム-t-ブトキシドが好適である。

反応温度は、用いる反応原料の種類や他の条件により異なり、一義的に定めることはできないが、通常は約0℃～約100℃まで広範囲に選択することができる。特に好ましくは10℃～70℃の範囲である。

次に、方法IIは、一般式(i)



〔式中、F、G及びRは前記と同じである。〕で表されるリン化合物を、一般式(j)



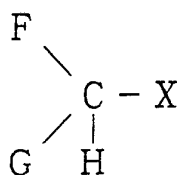
〔式中、D、E及びQは前記と同じである。〕

で表されるジケトンと縮合させることを特徴とする上記一般式(d)で表される二量化スチリル化合物の製造方法である。

一般式(i)で表されるリン化合物と一般式(j)で表

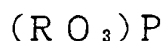
(61)

されるジケトンとを、縮合反応させることによって、目的とする一般式 (d) の二量化スチリル化合物を製造する。ここで、一般式 (i) 中の R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (例えば、メチル基, エチル基, プロピル基, ブチル基) あるいはフェニル基であり、F, G は製造すべき二量化スチリル化合物の F, G に対応する。このリン化合物は、公知の方法、例えば Arbsov 反応にしたがって、一般式



〔式中、X, F, G は前記と同じである。〕

で表されるハロメチル化合物と、一般式



〔式中、R は前記と同じである。〕

で表される亜リン酸トリアルキルあるいは亜リン酸トリフェニルを反応させることによって得ることができる。また、一般式 (j) のジケトン (E が水素の場合はジアルデヒド) について、E, D, Q は、製造すべき二量化スチリル化合物の E, D, Q に対応して選定される。

このジケトン (あるいはジアルデヒド)、特に芳香族ジケトン (あるいは芳香族ジアルデヒド) は、公知の方法により製造することができる。例えば下記 (1), (2) の方法による。

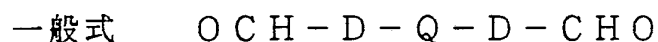
(1) Vilsmeier Reaction



〔式中、D, Q は前記と同じである。〕

(62)

で表される化合物と、N, N-ジメチルホルムアミドと塩化ホスホリル (POCl₃) を反応させることにより、



で表される芳香族ジアルデヒドを合成できる。

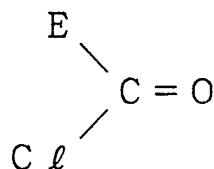
(2) Friedel-Crafts acylation



〔式中、D, Qは前記と同じである。〕

で表される化合物と、

一般式



〔式中、Eは前記と同じである。〕

で表される酸クロリドと、ルイス酸存在下で反応させることにより、一般式 (j) で表される芳香族ジケトンを合成できる。

この一般式 (i) のリン化合物と、一般式 (j) のジケトン (ジアルデヒド) との縮合反応は、様々な条件で進行させることができる。ここで好適に用いられる反応溶媒や縮合剤は、前記方法 I で用いるものと同様である。

また、反応温度は用いる反応原料の種類や他の条件により異なり、一義的に定めることはできないが、通常は約 0 °C ~ 約 100 °C まで広範囲に選択することができる。特に好ましくは 0 °C ~ 70 °C である。

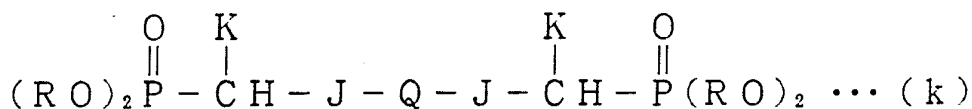
また、上記一般式 (e) の二量化スチリル化合物は、各種の方法で製造することができるが、次の方法 III によれば

(63)

効率よく製造することができる。

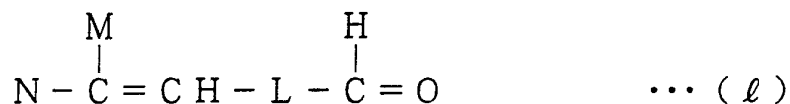
方法Ⅲは、

一般式 (k)



〔式中、J, K, R 及び Q は前記と同じである。〕

で表されるアリーレン基又は二価の芳香族複素環含有リン化合物（以下、単に「アリーレン基含有リン化合物」と記す。）を、一般式 (l)



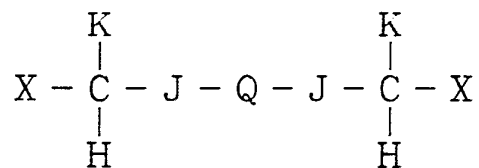
〔式中、L, M 及び N は前記と同じである。〕

で表されるアルデヒドと縮合させることを特徴とする前記一般式 (e) で表される二量化スチリル化合物の製造方法である。

つまりこの方法Ⅲは前述の一般式 (k) で表されるアリーレン基含有リン化合物と一般式 (l) で表されるアルデヒドとを縮合反応させることによって目的とする一般式 (e) の二量化スチリル化合物を製造するものである。

ここで、一般式 (k) 中の J, K, Q は製造すべき一般式 (e) の二量化スチリル化合物の J, K, Q に対応する。また、R は炭素数 1～4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）あるいはフェニル基である。この一般式 (k) のアリーレン基含有リン化合物は、公知の方法、例えば Arbsov 反応にしたがって、

一般式



〔式中、X, J, K, Qは前記と同じである。〕

で表される芳香族ビスハロメチル化合物と、

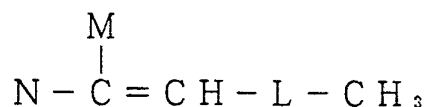


〔式中、Rは前記と同じである。〕

で表される亜リン酸トリアルキルあるいは亜リン酸トリフェニルを反応させることにより得ることができる。

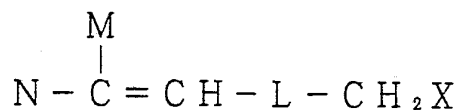
また、一般式 (d) のアルデヒドについて、L, N, Mは、製造すべき一般式 (e) の二量化スチリル化合物のL, N, Mに対応して選定される。このアルデヒドについては、公知の方法により製造することができる。例えば

一般式



〔式中、L, N, Mは前記と同じである〕

で表される化合物をN-ハロアミド、特にN-クロロ-及びN-ブromo-コハク酸アミドによるC-H結合のラジカル置換反応により、ハロゲン原子を特異的に導入することにより、以下の一般式で示される



〔式中、X, L, N, Mは前記と同じである。〕

で表される化合物が得られる。

これを公知の反応を用いることにより、アルデヒドへと変換できる。例えば下記(i), (ii)の反応によることができる。

(i) Sommelet reaction

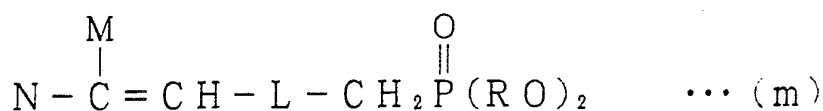
上記のハロゲン化アルキル化合物を、ヘキサメチレンテトラミン((CH₂)₆N₄)と反応させ、モノアルキル化反応させた後、加水分解させることにより、一般式(ℓ)で示されるアルデヒドが得られる。あるいは、

(ii) Kornblum 酸化

上記のハロゲン化アルキル化合物を、ジメチルスルホキシドと反応させることにより、一般式(ℓ)で示されるアルデヒドが得られる。

この一般式(k)のアリーレン基含有リン化合物と、一般式(ℓ)のアルデヒドとの縮合反応は、様々な条件で進行させることができる。ここで、好適に用いられる反応溶媒や縮合剤は、前述の方法Iにおけるものと同様である。また、反応温度は、用いる反応原料の種類や他の条件により異なり、一義的に定めることはできないが、通常は約0℃～約100℃まで広範囲に選択することができる。特に好ましくは0℃～70℃である。

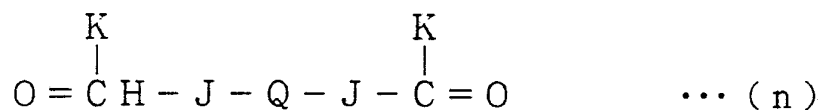
次に、方法IVは一般式(m)



〔式中、L, M, N及びRは前記と同じである。〕

で表されるリン化合物を、一般式(n)

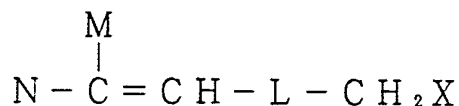
(66)



〔式中、J, K 及び Q は前記と同じである。〕

で表されるジケトンと縮合させることを特徴とする上記一般式 (e) で表される二量化スチリル化合物の製造方法である。つまりこの方法 IV は前述の一般式 (m) で表されるリン化合物と、一般式 (n) で表されるジケトン (ジアルデヒド) とを縮合反応させることにより、目的とする一般式 (e) の二量化スチリル化合物を製造する。ここで一般式 (m) 中の L, M, N は製造すべき一般式 (e) の二量化スチリル化合物の L, M, N に対応して選定される。

この一般式 (m) で表されるリン化合物は、公知の方法、例えば Arbsov 反応にしたがって、一般式



〔式中、L, N, M, X は前記と同じである。〕

で表される芳香族ビスハロメチル化合物と、一般式



〔式中、R は前記と同じである。〕

で表される亜リン酸トリアルキルあるいは亜リン酸トリフェニルを反応させることにより得ることができる。

また、一般式 (n) のジケトン (K が水素の場合はジアルデヒド) について、J, K 及び Q は、製造すべき一般式 (e) の二量化スチリル化合物の J, K, Q に対応して選定される。この一般式 (n) の芳香族ジケトン (あるいは

芳香族ジアルデヒド)は、公知の方法により製造することができ、その詳細については、前記方法Ⅱに述べたものと同様な手法を用いることができる。

この一般式(m)のリン化合物と、一般式(n)のジケトン(ジアルデヒド)との縮合反応は、様々な条件で進行させることができる。ここで好適に用いられる反応溶媒や縮合剤は、前記方法Ⅰで用いるものと同様である。

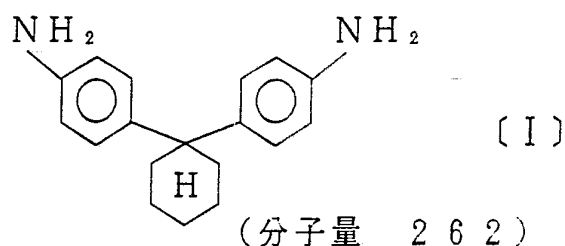
また、反応温度は用いる反応原料の種類や他の条件により異なり、一義的に定めることはできないが、通常は約0℃～約100℃まで広範囲に選択することができる。特に好ましくは0℃～70℃である。

なお、一般式(c)で表されるオリゴマー化合物も上記方法Ⅰ～Ⅳにより得ることができる。但し、反応温度は特に好ましくは0℃～80℃である。

次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

合成例 1

(1) 化学式〔Ⅰ〕の
化合物の合成



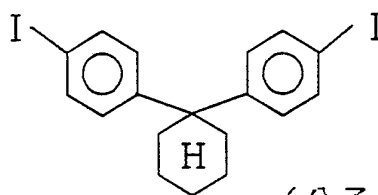
塩酸アニリン(分子量129.60) 325.25g
(2.5095モル)を無溶媒で攪拌、加熱し、120℃まで昇温し、シクロヘキサン(分子量98) 70.27g
(0.717モル)を30分かけて滴下した。その後バス

(68)

温を上昇させ還流下 (158 °C) で 15 時間加熱したのち放冷した。反応液が凝固していたので温水 (60 ~ 70 °C) 約 1 ℓ と酢酸エチル約 500 ml で溶解させ、18% NaOH 水溶液で中和した (600 ml 使用) 。

その後、有機層を分取し、水層は酢酸エチル 200 ml で 1 回抽出した。有機層をあわせ、無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮乾固して粗成品 293 g を得た。これを 5 kg のシリカゲルカラム (溶媒 ; CHCl₃ / CH₃OH = 100 / 1) で精製してわずかに目的物より上・下のスポットを含む混合物として式〔I〕の生成物 136.22 g を得た (収率 72.52%) 。

(2) 化学式〔II〕の
化合物の合成



〔II〕

(分子量 487.8)

化合物〔I〕 81.17 g (0.305 モル) を HCl 水溶液 343.4 ml に懸濁させ、さらに水 343.4 ml を加えたのち氷 312.2 g を加えて冷却し、0 °C 以下で NaNO₂

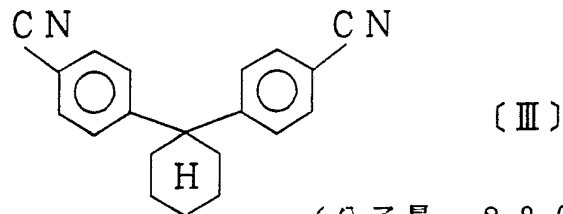
(分子量 69) 45.27 g (0.656 モル) の水溶液 357 ml を 15 分で滴下した。この後 0 °C 以下で 20 分間反応させ、KI (分子量 166) 209.17 g (1.26 モル) の水溶液 830 ml を 40 分で滴下後、0 °C 以下で 2 時間反応させた。

これに酢酸エチル 2 ℓ を加え有機層を分取し、水層は酢酸エチル 500 ml で 3 回抽出した。有機層をあわせ、水 1 ℓ で 5 回水洗後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮乾

(69)

固して粗成物 166.6 g を得た。この粗成物を n-ヘキサン 1 l に懸濁させて加熱し、熱濾過し不溶物を取り除いたのち放冷して析出してくる結晶を濾別した (結晶〔II〕 56.6 g)。濾液は濃縮乾固して不溶物とあわせた。(含不純物 110 g) これを 3 kg のシリカゲルカラム (溶媒; n-ヘキサン) で精製して式〔II〕の生成物 38.08 g を得た。式〔II〕の生成物の合計 102.6 g となった (収率 68.96%)。

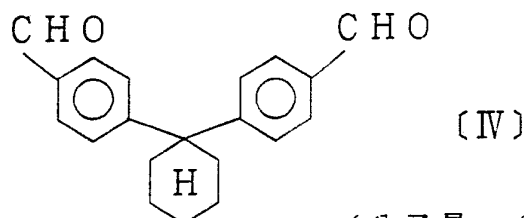
(3) 化学式〔III〕の
化合物の合成



(分子量 286)

化合物〔II〕 113 g (0.232 モル) を N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 283 ml に溶解させ、CuCN (分子量 89.5) 46.6 g (0.521 モル) を加えて 175 °C で 4 時間反応させた。これを放冷後 28% アンモニア水 1 l 中に投入し、銅錯体を分解後、酢酸エチル 1 l で 3 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水して濃縮乾固し、式〔III〕の粗成品 66 g を得た (収率 99.47%)。これをそのまま精製せず、次の工程に使用した。

(4) 化学式〔IV〕の
化合物の合成



(分子量 292)

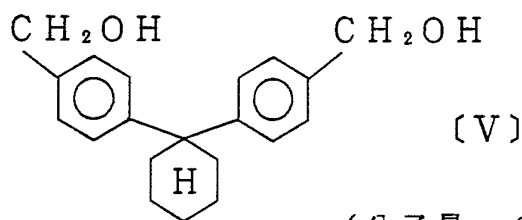
化合物〔III〕 66 g (0.23 モル) を 75% のギ酸

(70)

(分子量 46) 6.27 ml (12.456 モル) に懸濁させ、ラネーニッケル合金を 6.6 g 加えて還流下 (108 °C) 2 時間加熱後放冷した。その後ラネーニッケル合金を濾別し、反応液に CHCl₃ 1 l を加えて有機層を分取した。水層は CHCl₃ 100 ml で 1 回抽出し、濾別したラネーニッケル合金も CHCl₃ 100 ml でよく洗浄して有機層をあわせた。これを水 1 l で 9 回水洗したのち無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮乾固して粗成品 5.0 g を得た。

これを 3 kg のシリカゲルカラム (溶媒; 酢酸エチル / n-ヘキサン = 1 / 10) で精製し、式〔IV〕の生成物 38.21 g を得た (収率 56.89%)。

(5) 化学式〔V〕の化合物の合成



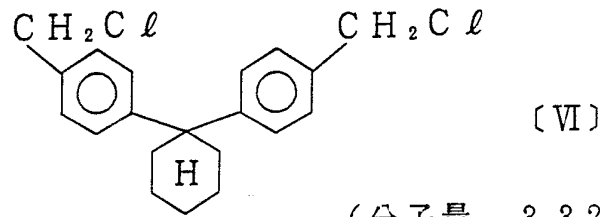
(分子量 296)

化合物〔IV〕 22.697 g (0.078 モル) をテトラヒドロフラン (THF) 230 ml に懸濁させ、NaBH₄ (分子量 37.83) 7.346 g (0.194 モル) を 20 分で添加した (途中 30 °C 以上まで温度が上昇したので水冷した)。その後、室温で 1 時間 30 分反応させた。

反応液に水 400 ml と酢酸エチル 200 ml を加え、有機層を分取し、水層は酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出して有機層をあわせ、これを水 200 ml で 4 回水洗した。そして無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮乾固して式〔V〕の生成物 22.85 g を得た (収率 99.39%)。

(71)

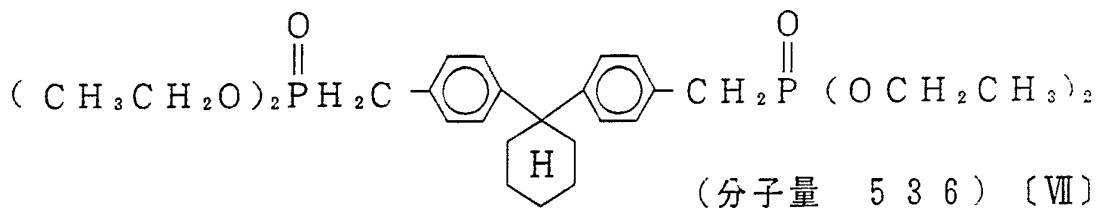
(6) 化学式〔VI〕の
化合物の合成



(分子量 332.9)

化合物〔V〕20.46g(0.069モル)をトルエン200mlに懸濁させ、ピリジン1mlを添加後SOCl₂(分子量118.97)20.558g(0.173モル)を20分かけて滴下し、その後室温で2時間30分反応させた後、反応液に水500mlを加えて水洗、有機層を分取した。これを2%NaHCO₃50.0mlで洗ったのち、水300mlで3回水洗して約pH7にした。これを無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮乾固して粗成品23.72gを得た。これにn-ヘキサン47mlを加えてよく攪拌すると白色結晶が析出したのでこれを濾別して式〔VI〕の生成物16.92gを得た(収率73.53%, ガスクロマトグラフィー(GC)純度98.352%)。

(7) 式〔VII〕の化合物の合成

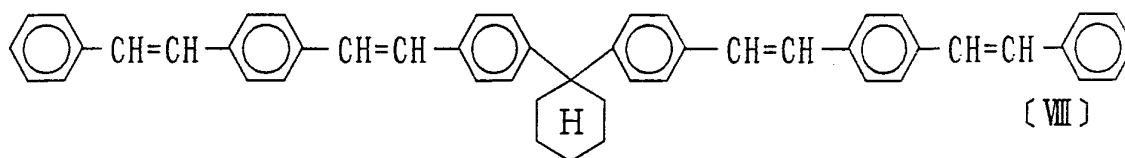


式〔VI〕の化合物10.5g(0.031モル)に亜リン酸トリエチル19g(0.110モル)を加え、アルゴンガス雰囲気下、150℃で5時間加熱攪拌を行った。一晩放置後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去し、ペース

(72)

ト状の化合物 (式〔VII〕) 16.2 g を得た (収率 98%)。

(8) 式〔VIII〕の化合物の合成



(分子量 644)

式〔VII〕の化合物 4.0 g (0.007 モル) をアルゴンガス気流下無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解させ、カリウム-*t*-ブトキシド 1.6 g (0.015 モル) を加えた。

その後、室温にて 4-スチルベンカルボキシアルデヒド 3.1 g (0.015 モル) のテトラヒドロフラン溶液 50 ml を 30 分かけて滴下した。40 °C にて 7 時間加熱攪拌を行った後、メタノール 100 ml を加え、析出した淡黄色粉末 1.75 g を濾取した。

これをトランス化するため、微量のヨウ素を加えたベンゼンにて再結晶を行ったところ融点 283.0 ~ 285.0 °C の淡黄色粉末 1.56 g (収率 33%) が得られた。

生成物の ¹H-NMR は以下の通り

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.8 ~ 7.3 ppm (m ; 34 H, 芳香環-H
及びビニル-CH=CH-)

δ = 1.4 ~ 2.4 ppm (b ; 10 H,
シクロヘキシル-H)

IR スペクトル (KBr 錠剤法)

980 cm⁻¹ (δ_{C-H} トランス)

(73)

元素分析は、組成式 $C_{50}H_{44}$ として以下の通りである。

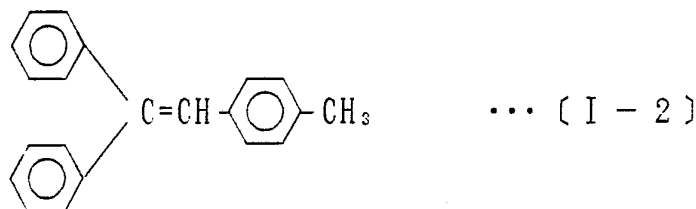
なお、括弧内は理論値である。

C	93.40%	(93.12%)
H	6.62%	(6.88%)
N	0.00%	(0%)

以上の分析値より、得られた生成物は式〔Ⅷ〕の化合物であることが確認された。

合成例 2

(1) O, O-ジエチルジフェニルメチルホスホネート (分子量 302.3) 51 g (0.168 モル) をアルゴンガス気流下、無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解させカリウム-*t*-ブトキシド 19.0 g (0.169 モル) を加えた。溶液は直ちに黄色を呈した。その後、室温にて *p*-トリアルデヒド 21.0 g (0.174 モル) を 1 時間かけて滴下した。50 °C で 5 時間加熱攪拌を行った後、メタノール 100 ml, 水 100 ml を加え、有機層を分取した。水層は CH_2Cl_2 100 ml で 1 回抽出し、有機層を合わせ、濃縮乾固した。これをシリカゲルカラム (溶媒: CH_2Cl_2) で精製し、34.4 g の淡黄色粉末である式〔Ⅰ-2〕の化合物を得た (収率 74%)。



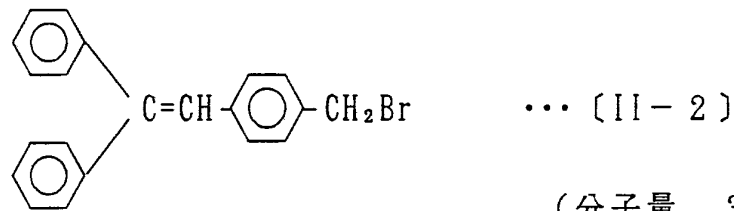
(分子量 272)

(2) 式〔Ⅰ-2〕の化合物 25.0 g (0.0917 モル)

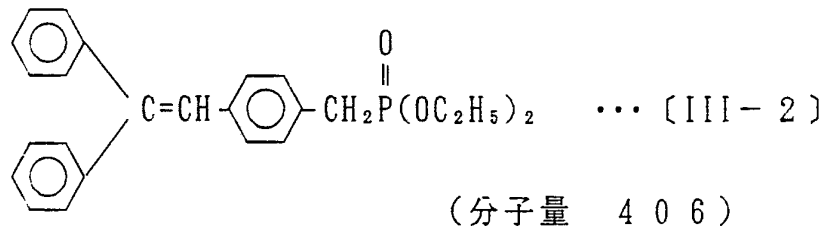
(74)

とN-ブロモコハク酸イミド16.0g(0.09モル)と過酸化ベンゾイル1.6g(0.006モル)を四塩化炭素200mlに懸濁し、強力な攪拌下に加熱した。外温100℃で泡立ちながら反応し、6時間還流攪拌を行った。

生成した白色沈澱を濾取し、メタノールで洗浄し21.6gの淡黄色粉末である式〔II-2〕の化合物を得た(収率67%)。



(3) 式〔II-2〕の化合物28.5g(0.0815モル)と亜リン酸トリエチル35.0g(0.211モル)をアルゴンガス雰囲気下、外温120℃で5時間加熱攪拌した。一晚放置後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去すると、32.0gのペースト状物である式〔III-2〕の化合物を得た(収率97%)。



(4) 式〔III-2〕の化合物2.8g(0.0068モル)をアルゴンガス気流下、無水テトラヒドロフラン100mlに溶解させカリウム-*t*-ブトキシド1.0g(0.0089モル)を加えた。その後、室温にて実施例1(4)で得ら

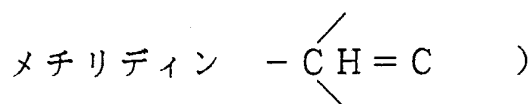
(75)

れた式〔IV-1〕の化合物 1.0 g (0.0034 モル) の
テトラヒドロフラン溶液 100 ml を 30 分かけて滴下した。
室温で 3 時間攪拌した後、メタノール 100 ml, 水 50 ml
を加え、析出した黄色粉末 1.5 g を濾取した。これをト
ランス化する為、微量のヨウ素を加えたベンゼンにて再結
晶を行い、さらにシリカゲルカラム (溶媒 : CH_2Cl_2)
で精製し 1.2 g の黄色粉末を得た (収率 46%) 。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 6.8 \sim 7.3$ ppm (m ; 42H, 芳香族 - H 及び



$\delta = 1.4 \sim 2.4$ ppm (b ; 10H, シクロヘキシル - H)

また、直導マススペクトル (MS) より目的物の分子イ
オンピーク ($m/Z = 796$) のみが検出された。

さらに元素分析結果は、組成式 $\text{C}_{62}\text{H}_{52}$ として以下の通
りである。なお、括弧内は理論値である。

C 93.06% (93.43%)

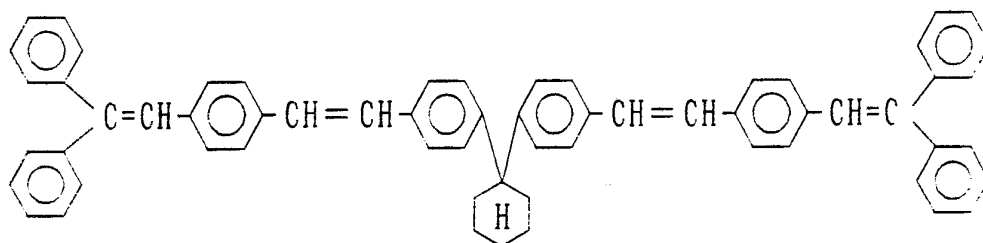
H 6.63% (6.57%)

N 0.00% (0%)

IR スペクトル (KBr 錠剤法)

980 cm^{-1} (δ (CH) トランス)

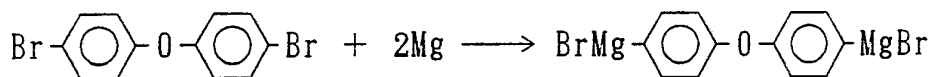
以上の結果より、上記生成物である黄色粉末は、下記式



で表される二量化合物であることが確認された。

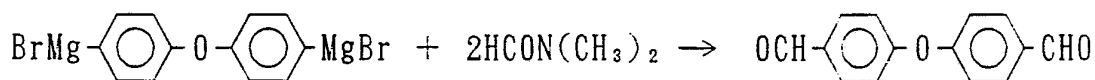
合成例 3

(1) グリニヤール試薬の調製



削り状マグネシウム 39.3 g (1.62 グラム原子), 乾燥蒸留した THF 600 ml を 50 °C に加熱攪拌しながら、少量のヨウ素を加えてマグネシウムを活性化し、この中に、4, 4'-ジブロモジフェニルエーテル 241.5 g (0.738 モル) を乾燥蒸留した THF 1 l に溶解した溶液を滴下した。約 1 時間で滴下を終了した。この 4, 4'-ジブロモジフェニルエーテル溶液の滴下を始めると反応液の色は緑色になり、滴下終了後 10 分で濃緑色は消えて淡茶色白濁が加わった緑色の状態になった。反応熱で温度上昇があるため水浴の温度を調節して反応温度を 50 ~ 55 °C に調節した。過剰の Mg (3.4 g) が残っている程度迄反応が進んだ頃 (滴下終了後約 1.5 時間) 緑色は完全に消えた。ガスクロマトグラフィーで分析すると、4, 4'-ジブロモジフェニルエーテルは無くなっていた。滴下終了後、52 ~ 55 °C で 3 時間攪拌した後、冷却し始め、30 分後、17 °C になった時点で THF 800 ml を加えた。なお、この反応は全てアルゴン雰囲気下で行った。

(2) ホルミル化反応



上記合成例 3 (1) で得たグリニヤール溶液全部を少し

(77)

冷却して反応液の温度を20℃に保つようにしながら、乾燥DMF 132g(1.81モル)をTHF 660mlに溶解した溶液を45分で滴下した。室温(5~15℃)で一晩攪拌後、氷水2kgの中に反応液を注加し、塩化アンモニウム480gを加えてしばらく攪拌後、酢酸エチル1ℓで5回抽出、酢酸エチル層を濾過してからエバポレートすると茶色粘性液体165gが得られた。

反応の終点はガスクロマトグラフィーを用いて測定し、ジアルデヒドが増加しなくなり、薄層クロマトグラフィー(TLC)のパターンが変わらなくなった時点とした。これをカラムクロマト(カラム:シリカゲル, キャリヤー:クロロホルム)精製し、白色固体23gを得た。

NMR分析(溶媒:CDCl₃,

内部標準:テトラメチルシラン(TMS))

δ値=9.93(s, 2H),

7.9(d, 4H),

7.2(d, 4H)

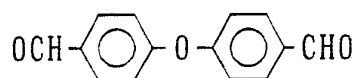
IR分析:1695cm⁻¹(CHO),

1220cm⁻¹(エーテル),

862cm⁻¹(1,4-置換体)

融点:57~58℃

これらの分析値でから上記生成物は次式で表される4,4'-ジホルミルフェニルエーテルであることを確認した。



(3) 合成例2(3)で得られた式〔III-2〕の化合物

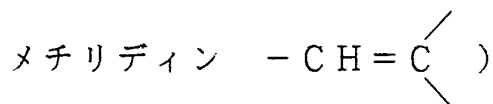
(78)

3.0 g (0.0073 g) をアルゴンガス気流下、無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解させ、カリウム-*t*-ブトキシド 0.8 g (0.0073 モル) を加えた。その後、室温にて実施例 2 (1) で得られた式 [I - 2] の化合物 0.8 g (0.0037 モル) のテトラヒドロフラン溶液 100 ml を 30 分かけて滴下した。50 °C にて加熱攪拌 6 時間した後、メタノール 100 ml を加え、析出した黄色粉末 0.5 g を濾取した。これを全てトランス化する為、微量のヨウ素を加えたベンゼンにて再結晶を行い、更にシリカゲルカラム (溶媒 : CH_2Cl_2 , 内径 4.5 mm × 長さ 150 mm) で精製し、0.4 g の淡黄色粉末を得た (収率 15 %) 。

得られた淡黄色粉末の融点は 200 ~ 201 °C であった。生成物の $^1\text{H-NMR}$ は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

8 ~ 7.3 ppm (m ; 42H, 芳香族 - H 及び



及びビニル $-\text{CH}=\text{CH}-$)

また MS より、目的物の分子イオンピーク ($m/Z = 730$) のみが検出された。

更に元素分析結果は、組成式として $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{O}$ として以下の通りである。なお、括弧内は理論値である。

C : 92.27 % (92.02 %)

H : 6.01 % (5.79 %)

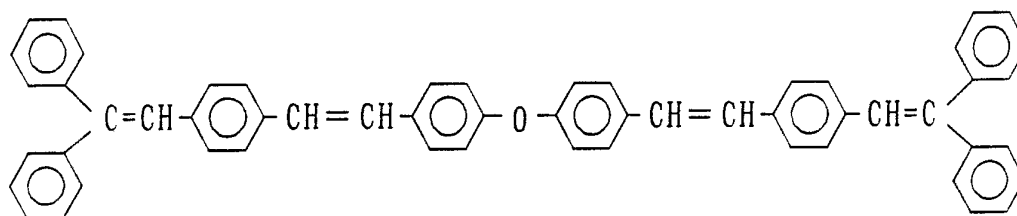
N : 0.00 % (0 %)

IR スペクトル (KBr 錠剤法)

(79)

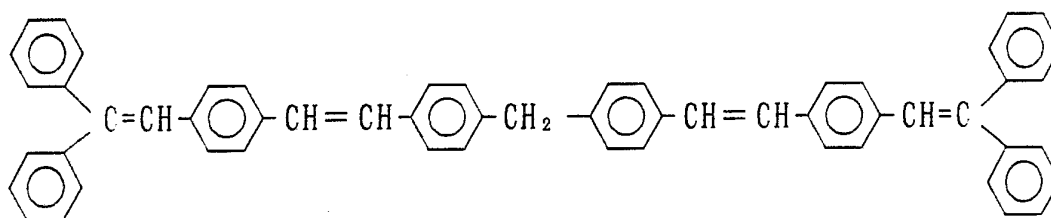
9 8 0 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ トランス)

以上の結果より、上記生成物である淡黄色粉末は下記式



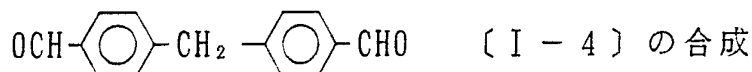
で表される化合物であることが確認された。

合成例 4

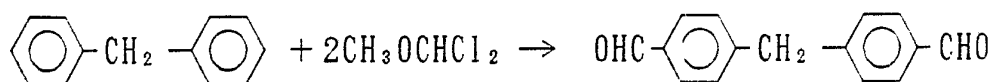


の合成

(1)



(分子量 224 ; 4, 4' -ジホルミルフェニルメタン)



ジフェニルメタン 70 g (0.417 モル) を乾燥塩化メチレン 1 l に溶解し、0 °C に冷却、攪拌しながら、四塩化チタン 466 g (2.45 モル) を加え、その中に、ジクロロメチルメチルエーテル 2255 g (2.22 モル) を滴下していった。反応液を 0 °C に保つように調節しながら、1 時間で滴下を終了した。更に 1 時間攪拌した後、約 2 時間で室温に戻し、一夜攪拌を継続した。

(80)

更に攪拌を続けてもTLCパターンに変化がないので、後処理を行った。氷水 2.4 kgに濃塩酸 70 mlを加えたものの中に、反応液を注加し、30分攪拌後、イソプロピルエーテル 1.2 l、酢酸エチル 1.2 lで抽出、油層を合体して水洗、洗浄水のpHが5～6になった時点で無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧エバポレートした。淡黄色の固体 101 gが得られた。この粗生成物をカラムクロマト（カラム：シリカゲル、キャリアー：酢酸エチル／ヘキサン）精製し、白色結晶 22 gが得られた。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)

$\delta = 9.9$ (s, 2H),

7.75 (s, 4H),

7.28 (d, 4H),

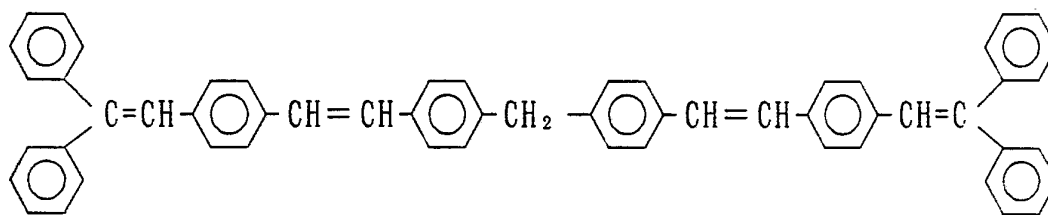
4.08 (s, 2H)

IR分析：1685 cm^{-1} (—CHO),

1600 cm^{-1} (ベンゼン),

850 cm^{-1} (1, 4-置換体)

(2)



〔II-4〕の合成

(分子量 728)

合成例 3 (4) において 4, 4'-ジホルミルフェニルエーテルのかわりに、上記 (1) で得られた式〔I-4〕

(81)

の化合物である4, 4'-ジホルミルフェニメタンを用いた他は同様の操作を行い、目的化合物を得た。分析データは以下の通りである。

融点 210 ~ 211.5 °C

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.8 ~ 7.4 ppm (m ; 42H, 芳香環-H

及びメチリデン $\begin{array}{c} \diagup \\ -C \\ \diagdown \end{array} H=C$)

ビニル-CH=CH-)

δ = 3.9 ppm (s ; 2H, 中心メチレン-CH₂-)

また、MSより、目的物の分子イオンピーク (m/Z = 724) が検出された。更に、元素分析結果は、組成式として C₅₇H₄₄ として以下の通りである。なお、括弧内は理論値である。

C : 93.84 % (93.92 %)

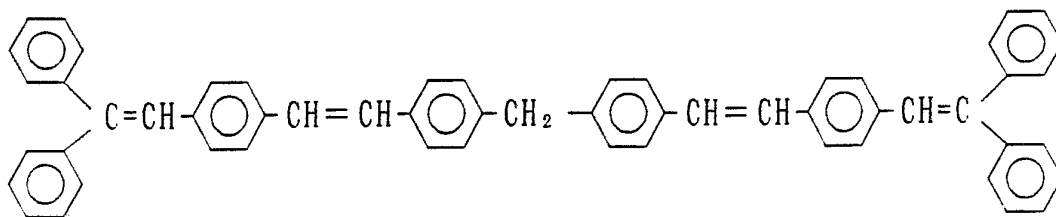
H : 5.92 % (6.08 %)

N : 0.00 % (0 %)

IRスペクトル (KBr錠剤法)

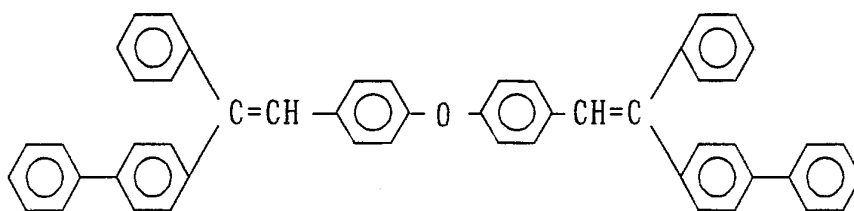
980 cm⁻¹ (δ_(CH) トランス)

以上の結果より、上記生成物である淡黄色粉末は下記式

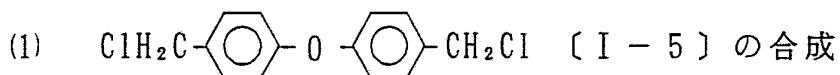


で表される化合物であることが確認された。

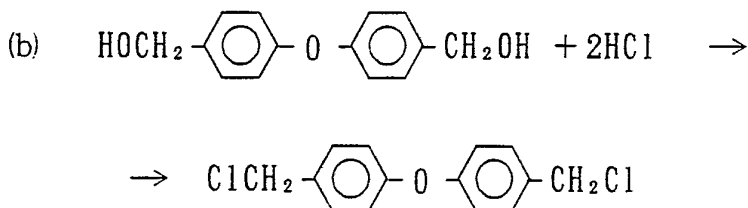
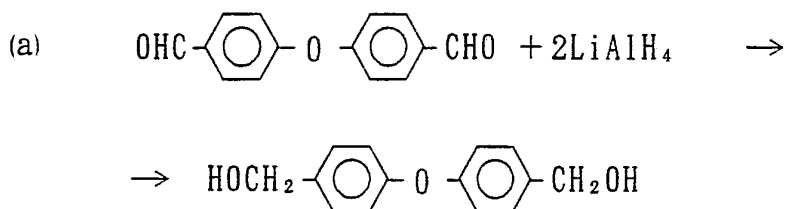
合成例 5



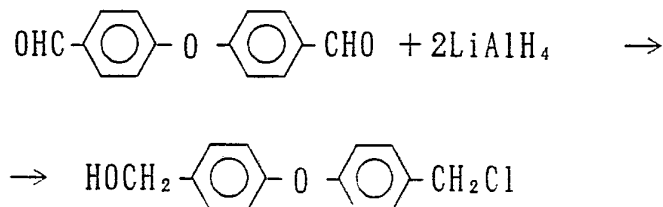
の合成



上記化合物を下記合成ルートで合成した。



(a) 4, 4'-ジ(ヒドロキシメチル)ジフェニルエーテルの合成。



合成例 3 (3) で得られた 4, 4'-ジホルミルフェニルエーテル 30 kg (0.133 モル) をモレキュラーシーブ

で乾燥した THF 150 ml に溶解した溶液を、LiAlH₄ 1.2 g (0.316 モル)、乾燥 THF 850 ml のスラリーの中に 0 °C で滴下した。滴下所要時間は 40 分であり、灰色の粘性スラリーになった。TLC 分析すると、ジアルデヒドは無くなっていた。

更に、2 時間、0 °C で攪拌した後、TLC 分析すると one spot になっていた。酢酸エチル 10 ml を 5 °C 以下で滴下した後、水 250 ml を 15 °C 以下で滴下した。次いで (1 : 1) 塩酸 240 ml を加え、酢酸エチル 250 ml で 3 回抽出し、油層を合体して水洗後、無水硫酸ナトリウム乾燥、エバポレートすると白色固体 28.2 g が得られた。この固体を分析すると、

NMR (CDCl₃; 内部標準 TMS)

$\delta = 7.3$ (d, 4 H),

6.9 (d, 4 H),

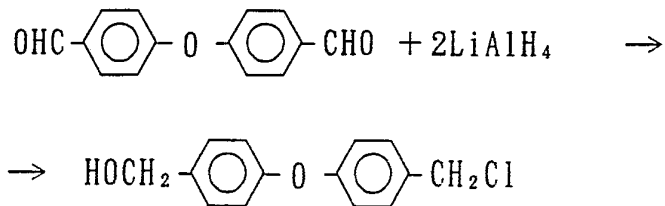
4.57 (s, 4 H),

3.1 (s, 2 H)

この結果から、得られた白色固体は 4, 4'-ジ(ヒドロキシメチル)ジフェニルエーテルであることが確認された。

この白色固体をそのまま次の反応の原料に供した。

(b) : 4, 4'-ジ(クロロメチル)ジフェニルエーテル
の合成



上記(a)で得た4, 4'-ジ(ヒドロキシメチル)ジフェニルエーテル28g(0.122モル)に濃塩酸56mlを加え、110℃の油浴で2.5時間攪拌した。TLC分析で原料が殆ど無くなったことを確認してから水層を濾過して除き、ケーキを中性になる迄水洗した。40℃で通風乾燥すると、目的物の粗結晶30.5gが得られた。この粗結晶をカラムクロマト(カラム:シリカゲル, キャリヤー:酢酸エチル/ヘキサン)精製し、24.5gの目的物を得た。

融点: 52~53℃

NMR (CDCl₃, 基準 TMS)

δ値=7.27 (d, 4H),

6.9 (d, 4H),

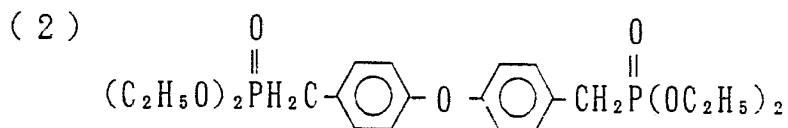
4.5 (s, 4H)

IR: 1590 cm⁻¹ (ベンゼン環),

1240 cm⁻¹ (フェニルエーテル),

870 cm⁻¹ (1, 4-置換体),

660 cm⁻¹ (C-Cℓ)



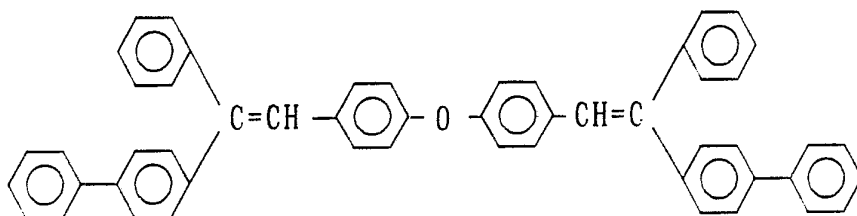
〔II-5〕の合成

(分子量 486)

(85)

前記式〔I-5〕の化合物10g(0.037モル)に亜リン酸トリエチル16g(0.09モル)を加え、アルゴンガス雰囲気下、150℃で2時間加熱攪拌を行った。一晚放置後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去し、ペースト状の化合物である式〔II-5〕の化合物17.8gを得た(収率99%)。

(3)



〔III-5〕の合成

(分子量 678)

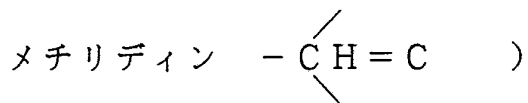
式〔II-5〕の化合物4.2g(0.0086モル)をアルゴンガス雰囲気下、ジメチルスルフォキシド200mlに溶解させ、カリウム-*t*-ブトキシド2.0g(0.0173モル)を加えた。その後、4-ベンゾイルビフェニル4.5g(0.0173モル)を加え、50℃で6時間加熱攪拌した。反応液のジメチルスルフォキシドを減圧留去し、メタノール200mlを加え、-20℃まで冷却した。析出した白色粉末をシリカゲルカラム(溶媒:CH₂Cl₂, 直径40mm×長さ250mm)にて精製し、1.43gの白色粉末を得た(収率25%)。

生成物の¹H-NMRは以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

(86)

$\delta = 6.5 \sim 7.6$ ppm (m ; 38H, 芳香環-H及び



MSより、目的物の分子イオンピーク ($m/Z = 678$) のみが検出された。

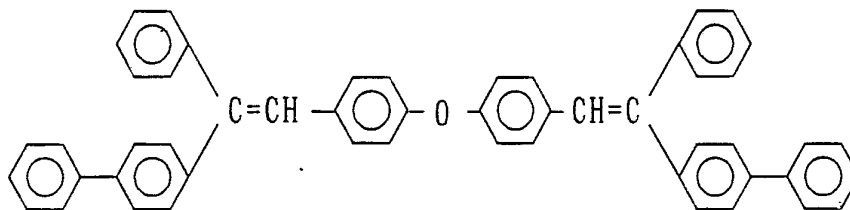
更に元素分析結果は組成式 $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{O}$ として以下の通りである。なお、括弧内は理論値である。

C : 92.09% (92.00%)

H : 5.72% (5.64%)

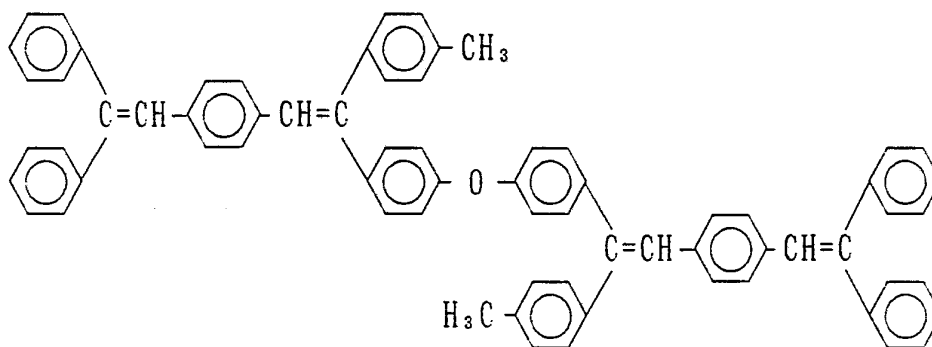
N : 0.00% (0%)

以上のことより上記化合物は下記式



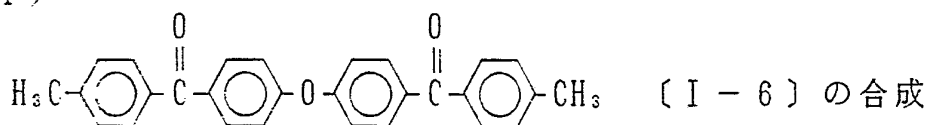
で表される化合物であることが確認された。

合成例 6



の合成

(1)



(分子量 406)

(87)

200 ml の 3 つ口フラスコへ、塩化アルミニウム 20 g (0.15 モル)、1, 2-ジクロロエタン 100 ml を入れ、0 °C に冷却しながら、アルゴン気流下、p-メチルベンゾイルクロライド 15.0 g (0.009 モル) を 2 時間かけて滴下した。次にジフェニルエーテル 8.2 g (0.048 モル) 1, 2-ジクロロエタン 10 ml の溶液を 0 °C にて 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間攪拌を続けた。一晩放置した後、反応液を氷 100 g にあけ、水層を塩化メチレン 100 ml にて抽出し、有機層を 5% 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml で 2 回、水 100 ml で 3 回洗浄し、炭酸カリウムにて有機層を乾燥した。溶媒を留去すると白色粉末が得られた。これを塩化メチレン：エタノール = 9 : 1 混合溶媒で再結晶して、目的物の白色鱗片状晶 10 g (収率 51%) が得られた。

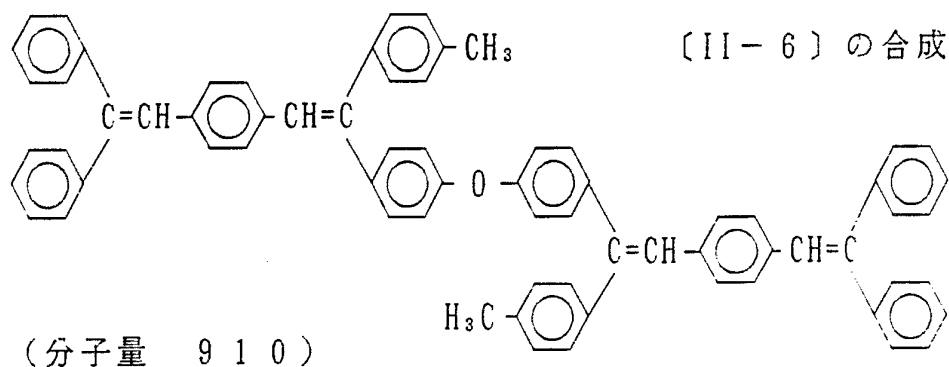
融点 202.0 ~ 203.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, RMS),

$\delta = 7.0 \sim 7.9$ ppm (m; 16H, 芳香環-H)

$\delta = 2.4$ ppm (s; 6H, メチル基-CH₃)

(2)



合成例 2 (3) で得た式〔III-2〕の化合物 3.8 g

(0.0093 モル) をアルゴンガス気流下、ジメチルスルホキシド 150 ml へ懸濁させ、これに前記 (1) で得られた式 [I - 6] の化合物 (ジケトン) 2.0 g (0.0049 モル) とカリウム-*t*-ブトキシド 1.2 g (0.010 モル) を加えた。溶液は赤茶色懸濁液を呈し、室温で 6 時間攪拌した。一晩放置後、溶媒を留去した後、反応混合物にメタノール 700 ml を投入し、析出した淡黄色粉末を濾取した。これをシリカゲルカラム (溶媒 : CH₂Cl₂, 口径 40 mm × 長さ 230 mm) にて精製し、0.9 g (収率 20%) のアモルファス状晶を得た。示差走査熱量系 (DSC) 測定よりこのものの T_g は 91.7 °C であった。

なお、この生成物の ¹H-NMR は以下の通りであった。

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.6 ~ 7.4 ppm (m ; 18H, 芳香環 - H)

δ = 2.3 ppm (s, 6H, メチル基 - CH₃)

また、MS より、目的物の分子イオンピーク (m / Z = 910) のみが検出された。

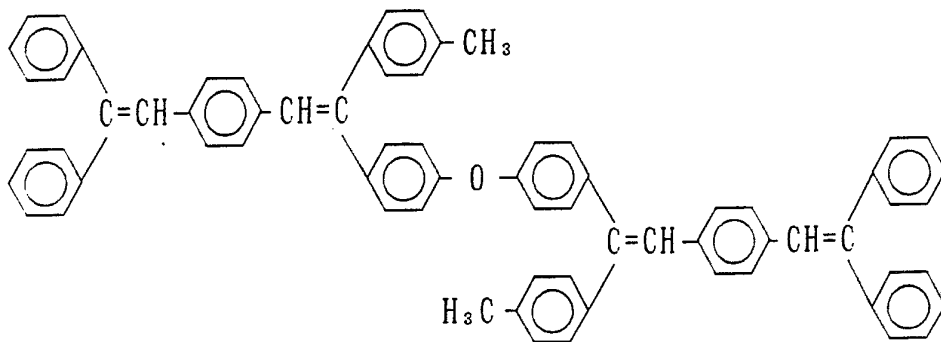
更に、元素分析結果は組成式として C₇₀H₅₄O として以下の通りである。なお、括弧内は理論値である。

C : 92.49% (92.27%)

H : 5.80% (5.97%)

N : 0.00% (0%)

以上のことより、上記化合物は次式

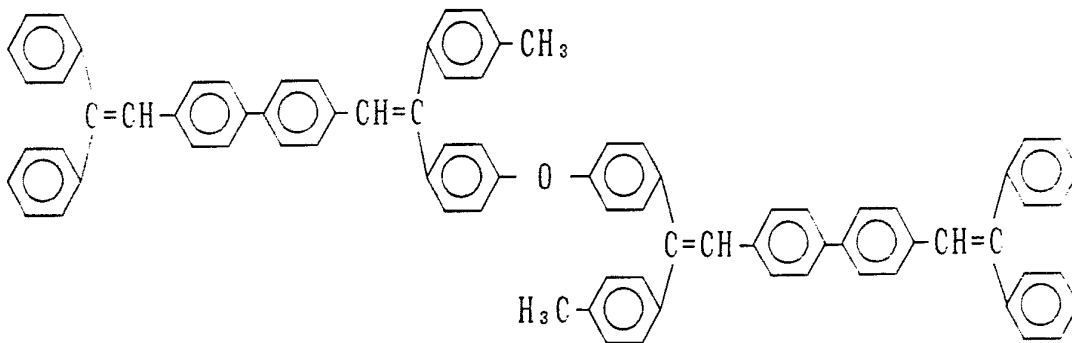


で表わされる化合物であることが確認された。

合成例 7

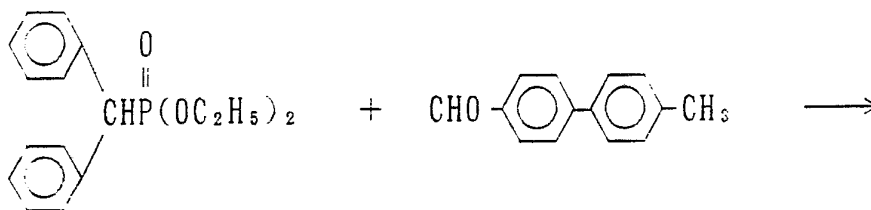
合成例 5 (3) で示されている 4-ベンゾイルビフェニルの代わりに、3-(N-エチル)-カルバゾールカルボキシアルデヒドを用いた他は同様に操作を行い、第 1 表に示される化合物 7 を得た。第 1 表に、その化合物の物性を示す。

合成例 8

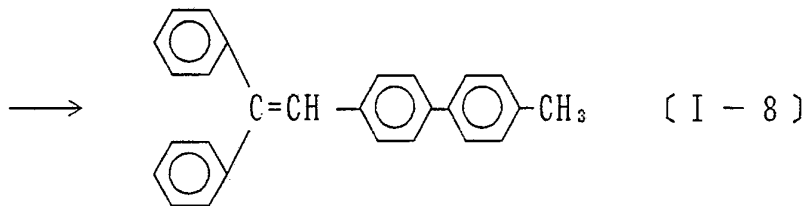


(分子量 1062)(C₃₂H₆₂O) の合成

(1)



(90)



(分子量 346)

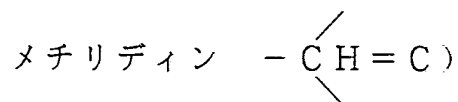
O, O-ジエチルジフェニルメチルホスホネート 11.2 g (0.037 モル) と 4-メチル-4'-ホルミルビフェニル 7.2 g (0.036 モル) をアルゴンガス気流下、無水ジメチルスルホキシド 200 ml に溶解させ、カリウム-t-ブトキシド 4.1 g (0.036 モル) を加えた。

その後、室温にて 6 時間攪拌を行った後、メタノール 200 ml を加え、析出した白色粉末 8.0 g (収率 64%) を得た。この化合物は融点 128.0 ~ 129.0 °C であった。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ は以下の通りである。

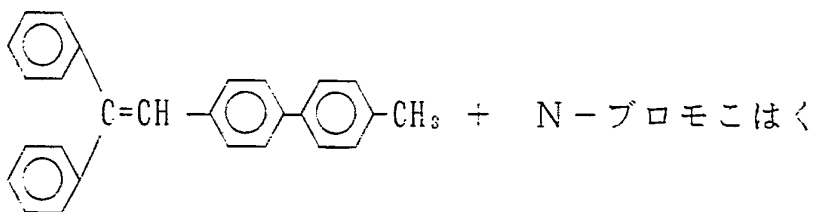
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 6.8 \sim 7.4$ ppm (m ; 19H, 芳香環-H 及び



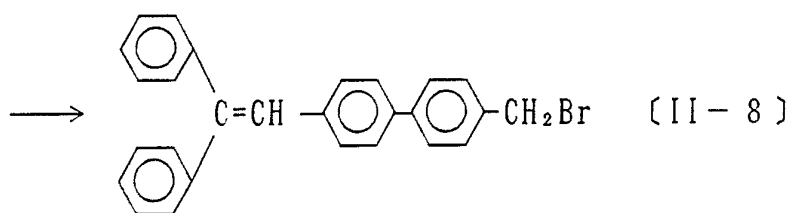
$\delta = 2.3$ ppm (s ; 3H, メチル基 $-\text{CH}_3$)

(2)



酸イミド →

(91)



(分子量 425)

化合物〔I-8〕6.5 g (0.018モル)とN-ブロモコハク酸イミド 3.5 g (0.019モル)と過酸化ベンゾイル 0.7 gを四塩化炭素 150 mlに懸濁させ、外温 100 °Cにて激しく攪拌した。4時間還流攪拌させた後、溶媒除去を行い、淡黄色粉末 10 gを得た。これをシリカゲルカラム精製(溶媒:塩化メチレン)を行い、白色粉末 5.3 g (収率 70%)を得た。この化合物の融点は 127.0 ~ 128.0 °Cであった。

生成物の¹H-NMRは以下の通りである。

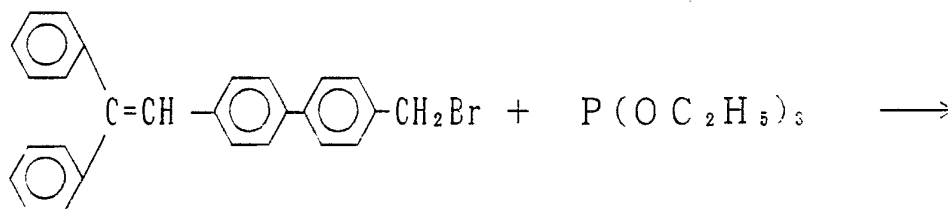
¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 7.6 ~ 6.9 ppm (m; 19H, 芳香環-H及び

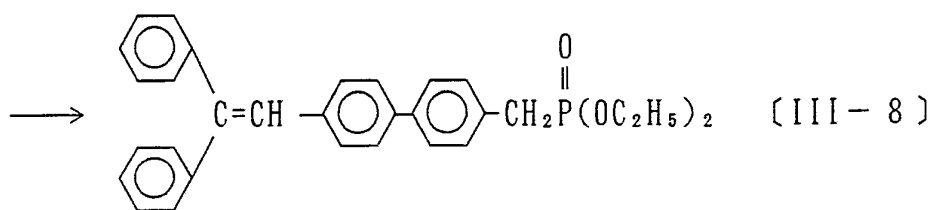
メチリデン $-\text{C}(\text{H})=\text{C}$)

δ = 4.5 ppm (s; 2H, ブロモメチル-CH₂Br)

(3)



(92)



(分子量 482)

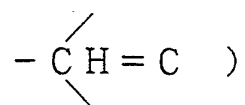
化合物〔II-8〕5.3 g (0.0125モル)に亜リン酸トリエチル13.0 g (0.079モル)を加え、アルゴンガス雰囲気下、110℃で6時間加熱攪拌を行った。一晩放置後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去し、黄色ペースト状の化合物を得た。これをシリカゲルカラム精製(溶媒:初め塩化メチレンを用い、次に塩化メチレン:アセトン=1:1(容量比)に変えた。)を行い、淡黄色粉末

6.0 g (定量的)を得た。この化合物の融点は62~64℃であった。またこの化合物¹H-NMRは以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 7.0 ~ 7.4 ppm (m; 18H, 芳香環-H)

δ = 6.9 ppm (s; 1H, メチリデン

δ = 4.0 ppm (q; 4H, エトキシ基 -CH₂-)δ = 3.1 ppm (d; 2H, -CH₂-P

J = 16Hz)

δ = 1.3 ppm (t; 6H, エトキシ基 -CH₃)

合成例6(2)〔II-6〕の合成において、合成例6の(1)で得られたジケトン化合物〔I-6〕の代わりに合

成例 8 (3) で合成した化合物 [III - 8] を用いた他は同様の操作を行い、第 1 表に示される化合物 8 を合成した。得られた化合物の物性を第 1 表に示す。

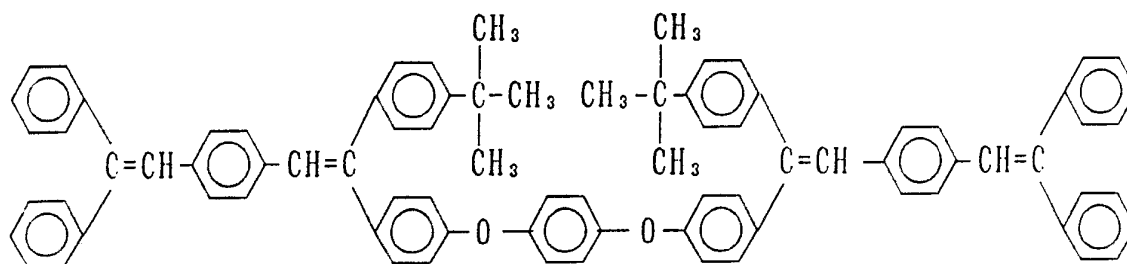
第1表

	化合物	組成式 (分子量)	融点 (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS)
合成例 7	(22)	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O (608)	237.0 ~ 238.0	δ=8.1~6.9ppm(m;28H, 芳香環及び カルボニル環-H) δ=4.25ppm(q;4H, エチル基-CH ₂ -) δ=1.4ppm(t;6H, エチル基-CH ₃)
合成例 8	(69)	C ₈₂ H ₆₂ O (1062)	203.0 ~ 204.0	δ=6.8~7.9ppm(m;56H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=2.5ppm(s;6H, メチル基-CH ₃)

第1表 (続き)

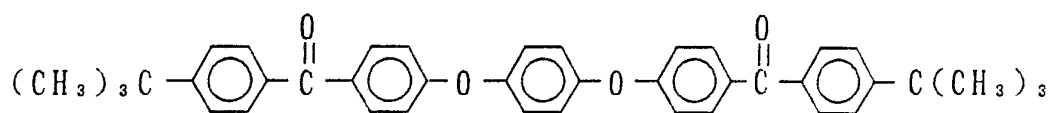
	性状	マススペクトル	元素分析値 (%) () 内は理論値
合成例 7	白色粉末	m/Z = 608	C: 86.53%(86.81%) H: 5.72%(5.96%) N: 4.32%(4.60%)
合成例 8	黄緑色粉末	m/Z = 1062	C: 92.31%(92.62%) H: 5.41%(5.88%) N: 0.00%(0%)

合成例 9



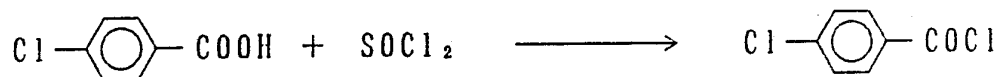
の合成

(1) 原料ジケトンの合成

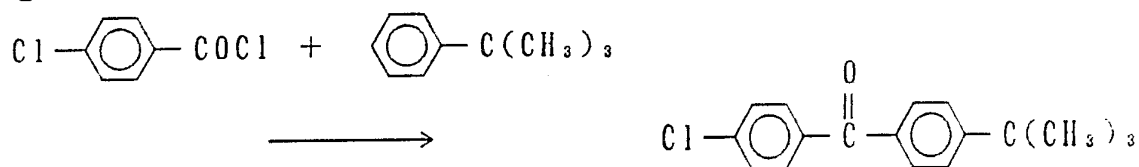


上記原料ジケトン化合物の合成を、下記反応式によって行った。

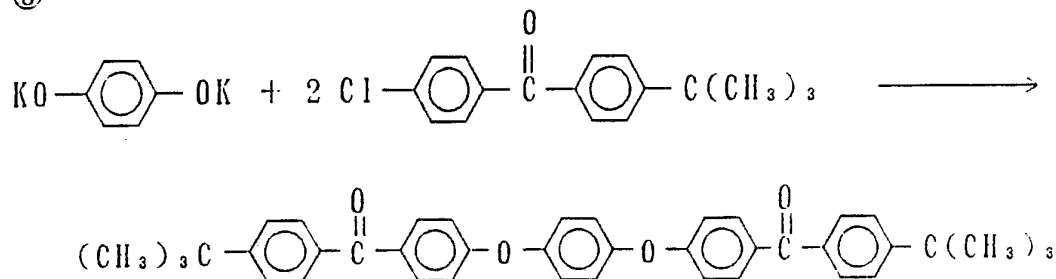
①



②



③



① p-クロロ安息香酸クロライドの合成

p-クロロ安息香酸 76 g (0.486 モル), ピリジン 0.3 ミリリットル, 塩化チオニル 150 ミリリットルの混

合物を攪拌しながら、ゆっくりと昇温し、45～60℃でカルボン酸がなくなる迄（核磁気共鳴（NMR）分析により確認）反応した。カルボン酸が無くなった時点で減圧蒸留して、橙黄色液体86gを得た。得られた橙黄色液体はNMR分析によりp-クロロ安息香酸クロライドであることを確認した。

② p-tert-ブチルベンゾイル-4-クロロベンゼンの合成
無水塩化アルミニウム64g（0.48モル），塩化メチレン200ミリリットルを室温で攪拌しながらクロロベンゾイルクロリド84g（0.48モル）を滴下した。生成した茶色溶液にtert-ブチルベンゼン76g（0.567gモル）を35～40℃で滴下した。滴下終了後30分で酸クロライドは無くなっていたので、反応液を氷水中に投入し、イソプロピルエーテル（IPE）で抽出した後、油層を希塩酸で洗浄し重曹水で洗浄，水洗，無水硫酸ソーダで乾燥後、エバポレートして145gの粘性液体を得た。この液体を室温で放置すると結晶化した。これをIPE/n-ヘキサン=1/20をキャリアーとしてシリカゲルカラムを用いて濾過を行い、85gの微黄色固体を得た。得られた微黄色固体はNMR分析により、p-tert-ブチルベンゾイル-4-クロロベンゼンであることを確認した。

③ 1,4-ビス（4-tert-ブチルベンゾイルフェノキシ）ベンゼンの合成

ハイドロキノン15g（0.136モル），水酸化カリウム15.3g（0.237モル），水70ミリリットルの溶液を減圧蒸留で水を除き、次いで、120℃の減圧乾燥器で

(97)

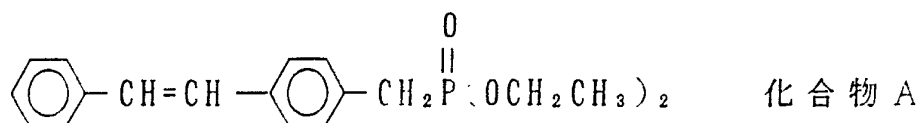
15時間乾燥後、合成例8の(3)で得たp-tert-ブチルベンゾイル-4-クロロベンゼン80g(0.294モル)、PEG-6000(1.3g)、ジメチルスルホキシド150ミリリットルを、150℃で41時間加熱攪拌した。反応液を冷却後、水700ミリリットルを加え濾過しwetケーキにし、酢酸エチル2リットルを加え濾過した。この濾液をエバポレート後、酢酸エチル/ヘキサン=1/7の溶液を加えてwetケーキにし濾過した。さらに、両者のケーキを合体して得た53.4gのwetケーキを、THF/n-ヘキサン=1/7をキャリアーとして5kgのシリカゲルカラムで精製した。得られた固体は有色のため、さらにTHF/n-ヘキサン=1/7をキャリアーとして3.5kgのシリカゲルカラムで脱色精製した。得られた淡黄色固体をヘキサンで再結晶すると、22gの白色結晶が得られた。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)純度は99.6%、融点は192~193℃、NMR分析により1,4-ビス(4-tert-ブチルベンゾイルフェノキシ)ベンゼンであることを確認した。

(2) 目的物の合成

合成例2(3)で得た化合物2.85g(0.007モル)をアルゴンガス気流下、ジメチルスルホキシド50ミリリットルへ添加し懸濁させ、これに合成例9で得られたジケトン化合物1.86g(0.0032モル)とカリウム-tert-ブトキシド0.82g(0.007モル)を加えた。得られた赤茶色懸濁液を室温で5時間攪拌し一晩放置した後、溶液を留去した。得られた反応混合物にメタノール100ミリ

(99)

りに



を用いた以外は、合成例 9 と同様にして第 2 表に示される化合物 1 1 を得た。第 2 表にこの化合物の物性を示す。

合成例 1 2

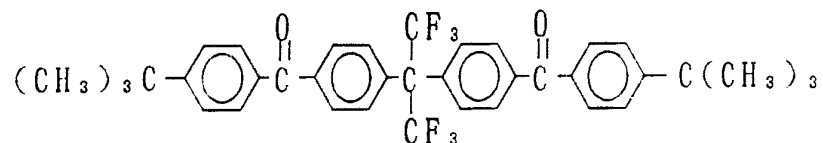
ハイドロキノンの代わりに 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオロプロパンを用い、合成例 2 (3) で得た化合物の代わりに上記化合物 A を用いた以外は、合成例 9 と同様にして第 2 表に示される化合物 1 2 を得た。第 2 表にこの化合物の物性を示す。

合成例 1 3

合成例 2 (3) で得た化合物の代わりに合成例 8 (3) で得られた化合物を用いた以外は、合成例 9 と同様にして第 2 表に示される化合物 1 3 を得た。第 2 表にこの化合物の物性を示す。

合成例 1 4

合成例 9 のジケトン化合物の代わりに



を用いた以外は、合成例 9 と同様にして第 2 表に示される化合物 1 4 を得た。第 2 表にこの化合物の物性を示す。

(100)

第2表

	化合物	組成式 (分子量)	融点 (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS)
合成例10	(71)	C ₉₁ H ₈₀ O ₂ (1204)	—	δ=6.6~7.4ppm(m;56H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=1.3ppm(s;18H, t-ブチル基-CH ₃) δ=1.7ppm(s;6H, イソプロピル基-CH ₃)
合成例11	(72)	C ₇₆ H ₆₆ O ₄ S (1074)	—	δ=6.7~8.0ppm(m;48H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=1.3ppm(s;18H, t-ブチル基-CH ₃)
合成例12	(73)	C ₇₉ H ₆₆ O ₂ F ₆ (1160)	—	δ=6.9~7.6ppm(m;48H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=1.3ppm(s;18H, t-ブチル基-CH ₃)
合成例13	(74)	C ₉₄ H ₇₈ O ₂ (1238)	273.0 ~ 274.0	δ=6.7~7.5ppm(m;56H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=1.5ppm(s;18H, t-ブチル基-CH ₃)
合成例14	(75)	C ₇₉ H ₆₆ F ₆ (1128)	233.0 ~ 234.0	δ=6.9~7.6ppm(m;48H, 芳香環及び -CH=CのH) δ=1.5ppm(s;18H, t-ブチル基-CH ₃)

第2表 (続き)

	性状	マススペクトル	元素分析値 (%) () 内は理論値
合成例10	黄色アモルファス	m/Z = 1 2 0 4	C: 90.81% (90.66%) H: 6.45% (6.69%) N: 0.00% (0%)
合成例11	淡黄色アモルファス	m/Z = 1 0 7 4	C: 84.51% (84.88%) H: 5.93% (6.19%) N: 0.00% (0%)
合成例12	淡黄色アモルファス	m/Z = 1 1 6 0	C: 81.88% (81.70%) H: 5.57% (5.73%) N: 0.00% (0%)
合成例13	淡黄色粉末	m/Z = 1 2 3 8	C: 89.94% (91.08%) H: 6.28% (6.34%) N: 0.00% (0%)
合成例14	淡緑色粉末	m/Z = 1 1 2 8	C: 83.82% (84.02%) H: 5.67% (5.89%) N: 0.00% (0%)

合成例 15

オリゴマー化合物の合成例 1

(1) アリーレン基含有リン化合物の製造

4, 4'-ビス(プロモメチル)ビフェニル9.0 gと亜リン酸トリエチル11 gをアルゴン気流下オイルバス中、温度140℃で6時間加熱攪拌を行った。その後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去した。一晚放置後、白色結晶9.5 g(収率80%)を得た。得られた白色結晶の融点は97.0~100.0℃であった。

また、この化合物¹H-NMRは以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 7.0 ~ 7.6 ppm (m; 8 H, ビフェニレン環-H)

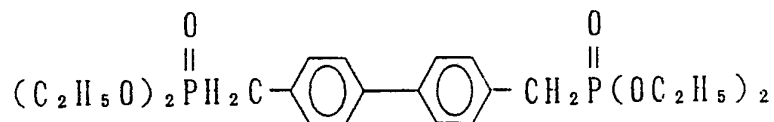
δ = 4.0 ppm (q; 8 H, エトキシ基メチレン-CH₂)

δ = 3.1 ppm (d; 4 H, J = 20 Hz

(³¹P - ¹Hカップリング) P-CH₂)

δ = 1.3 ppm (t; 12H, エトキシ基メチル-CH₃)

以上の結果より、得られた白色結晶は下記式で表されるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。



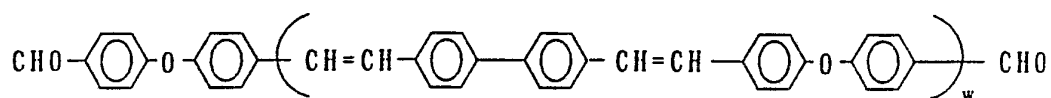
(2) オリゴマー化合物の合成

合成例15(1)で得られたホスホン酸エステル化合物2.1 g(0.0046 g)をアルゴンガス気流下、ジメチルスルホキシド50ミリリットルへ添加し懸濁させ、次いで合成例9(3)で得られた化合物1.0 g(0.0048モル)

(103)

とカリウム-*t*-ブトキシド1.0 g (0.0089モル)を加えた。得られた赤茶色懸濁液を室温で5時間攪拌し、一晚放置した。この溶液を留去した後、反応混合物にメタノール100ミリリットルを投入し、析出した淡黄色粉末を濾取した。この淡黄色粉末をシリカゲルカラム(溶媒: CHCl₃; カラム 内径40mm×長さ200mm)にて精製し0.8 gの淡黄色粉末を得た。

この化合物のマススペクトルを測定したところ以下の化学式で表される成分の混成物であることがわかった。



(式中、Wは相対強度であり1~4の整数を示す。)

なお、相対強度比

$$W(1) : W(2) : W(3) : W(4) = 5 : 3 : 1 : 1$$

であった。

また、この混成物のIRスペクトル(KBr錠剤法)を測定した結果、 $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm⁻¹に吸収が観られたことから末端がアルデヒドであることがわかった。

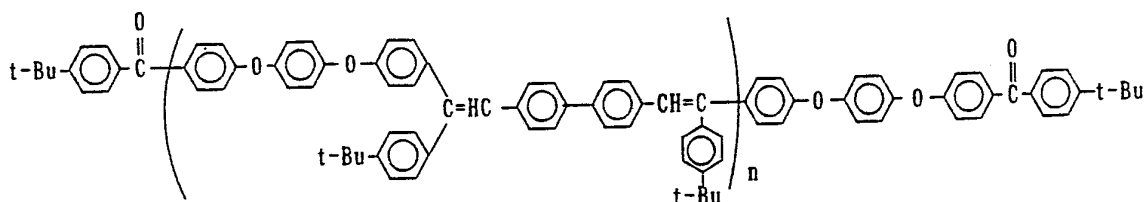
合成例 16

オリゴマー化合物の合成例 2

合成例15(1)で得られたホスホン酸エステル化合物1.5 g (0.0033 g)をアルゴンガス気流下、ジメチルスルホキシド100ミリリットルへ添加し懸濁させ、次いで合成例9(3)で得られた化合物2.0 g (0.0034モル)とカリウム-*t*-ブトキシド0.8 g (0.0071モル)を加えた。得られた赤茶色懸濁液を40℃で5時間攪拌し、

(104)

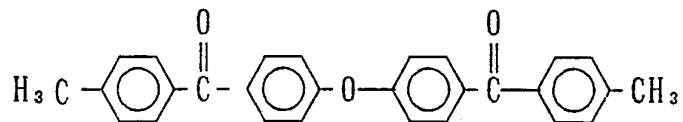
一晚放置した。この溶液を留去した後、反応混合物にメタノール100ミリリットルを投入し、析出した淡黄色粉末を濾取した。この淡黄色粉末の塩化メチレン可溶のみをシリカゲルカラム（溶媒：CHCl₃；カラム 内径40mm×長さ200mm）にて精製し0.13gの淡黄色粉末を得た。この化合物の融点は300℃以上であった。また、この化合物のマススペクトルを測定した結果、以下の化学式で表される成分の混成物であることがわかった。



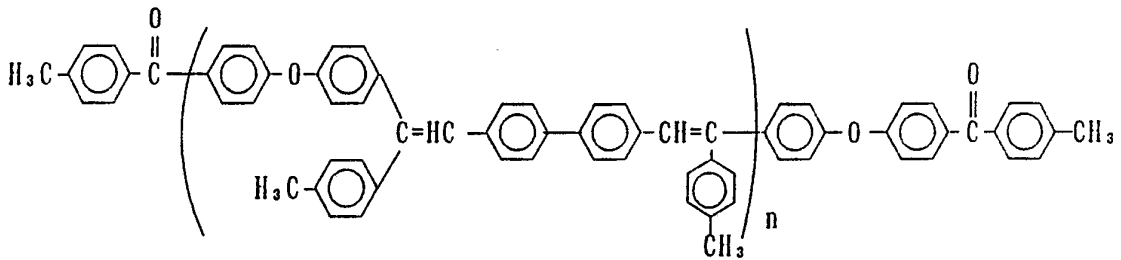
合成例17

オリゴマー化合物の合成例3

合成例16で用いたジケトン化合物の代わりに、4,4'-ビス(p-トリル)フェニルエーテル



を用いた他は、合成例16と同様にして以下に示す化合物を得た。



この化合物のマススペクトルを測定したところ、 $n = 1 \sim 4$ の成分の混成物であることがわかった。また、この混成物のIRスペクトル(KBr錠剤法)を測定すると $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ に吸収がみられた。

実施例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mmのガラス基板上に、ITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200 mgを入れ、また別のモリブデン製ポートに、合成例1で得られた式〔VIII〕の化合物(DSBC)を200 mg入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、215 ~ 220 °Cまで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1 ~ 0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚70 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDSBCを発光層として80 nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が330

℃程度で、蒸着速度は0.2～0.4 nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次に、モリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム500mgを装着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03～0.08 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを1.7～2.8 nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ボートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのボートをそれぞれ800℃、500℃程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

I T O電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧7.5 Vを印加すると、電流が5.56 mA/cm²程度流れ、発光色は色度座標でBlueを得た。ピーク波長は分光測定より、477 nmであり、発光輝度は200 cd/m²であった。この時の効率 η は1.5 lm/Wであった。

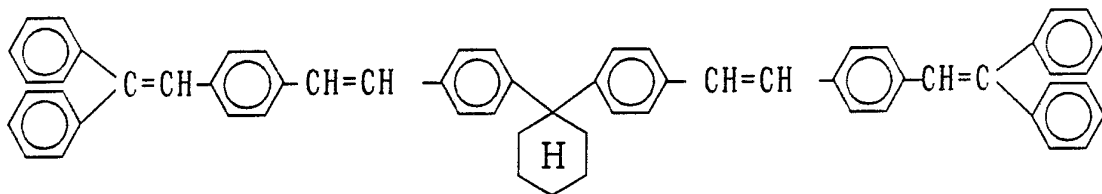
この素子は作製直後、SEM写真観察を行ったところ均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。①薄膜形成能は(C)ランクであった。6ヵ月経過後、SEM写真観察

を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は（C）ランクであった。

実施例 2

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板の上に、ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したもの（HOYA 製）を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術(株)製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに TPDA を 200 mg を入れ、また別のモリブデン製ポートに式〔IX〕の化合物（DPVSPC）



を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後 TPDA の入った前記ポートを、215 ~ 220 °C まで加熱し、TPDA を蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm / 秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 70 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより DPVSPC を発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が 320 °C 程度で、蒸着速度は 0.2 ~ 0.4 nm / 秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

(108)

次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを1.7~2.8 nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ボートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのボートをそれぞれ800℃、500℃程度であった。素子作製、時発光層が目視で白濁化しなかった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

I T O電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧12.5 Vを印加すると、電流が210 mA/cm²程度流れ、発光色は色度座標でGreenish Blueを得た。ピーク波長は分光測定より、484 nmであり、発光輝度は200 cd/m²であった。

この素子は作製直後、SEM写真観察を行ったところ均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。従って、①薄膜形成能は(C)ランクであった。6ヵ月経過後、SEM写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は(C)ランクであった。また、 $T_g = 82.1$ °Cより③耐熱薄膜性能は(C)ランクであった。

また比較例1でも明らかのように、EL発光色はほぼ変

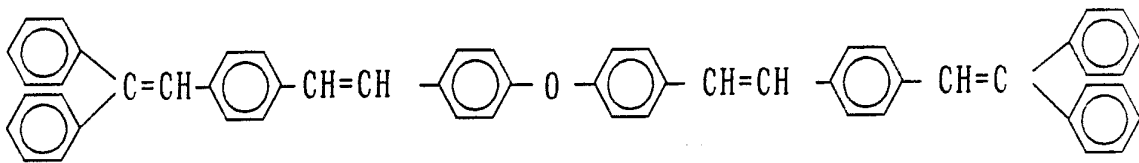
(109)

わらず、しかし、薄膜性は著しく向上した。

実施例 3

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板の上に、ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したもの (HOYA 製) を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに TPDA を 200 mg を入れ、また別のモリブデン製ポートに式〔X〕の化合物 (DPVSPE)



を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後 TPDA の入った前記ポートを、215 ~ 220 °C まで加熱し、TPDA を蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm / 秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 70 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより DPVSPE を発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が 320 °C 程度で、蒸着速度は 0.2 ~ 0.4 nm / 秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボ

(110)

ン1 gを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム500 mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03～0.08 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7～2.8 nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートをそれぞれ800℃、500℃程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

I T O電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧12.5 Vを印加すると、電流が266 mA/cm²程度流れ、発光色は色度座標でGreenish Blueを得た。ピーク波長は分光測定より、483 nmであり、発光輝度は400 cd/m²であった。

この素子は作製直後、SEM写真観察を行ったところ均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。従って、①薄膜形成能は(C)ランクであった。6ヵ月経過後、SEM写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は

(C)ランクであった。また、 $T_g = 71.3$ ℃より③耐熱薄膜性能は(C)ランクであった。

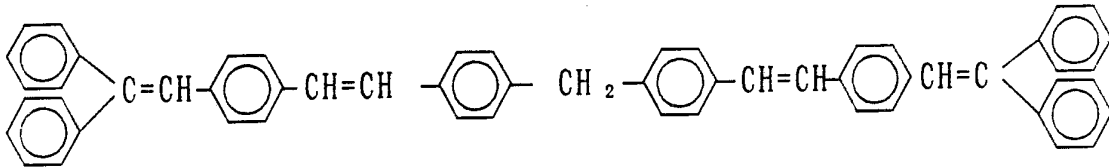
また比較例1でも明らかのように、EL発光色はほぼ変

わらず、しかし、薄膜性は著しく向上した。

実施例 4

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板の上に、ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したもの (HOYA 製) を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術(株)製) の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに TPDA を 200 mg を入れ、また別のモリブデン製ポートに式 (XI) の化合物 (DPVSPM)



を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後 TPDA の入った前記ポートを、215 ~ 220 °C まで加熱し、TPDA を蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 70 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより DPVSPM を発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が 310 °C 程度で、蒸着速度は 0.2 ~ 0.4 nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボ

ン 1 g を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500 mg を装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、インジウムを 0.03 ~ 0.08 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートをそれぞれ 800 °C, 500 °C 程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

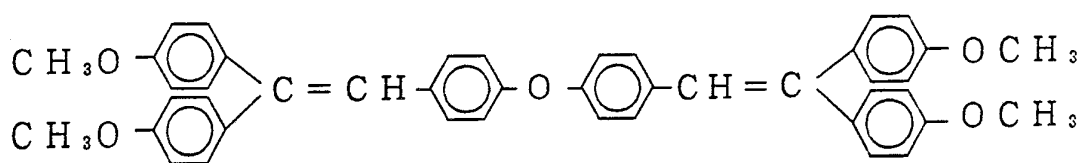
I T O 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 15 V を印加すると、電流が 200 mA/cm² 程度流れ、発光色は色度座標で Blue Green を得た。ピーク波長は分光測定より、488 nm であり、発光輝度は 300 cd/m² であった。この素子は作製直後、SEM 写真観察を行ったところ均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。従って①薄膜形成能は (C) ランクであった。6 ヶ月経過後、SEM 写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は (C) ランクであった。また、 $T_g = 71.9$ °C より③耐熱薄膜性能は (C) ランクであった。

また比較例 1 でも明らかなように、EL 発光色はほぼ変わらず、しかし、薄膜性は著しく向上した。

実施例 5

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板の上に、ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したもの (HOYA 製) を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに TPDA を 200 mg を入れ、また別のモリブデン製ポートに式 [XII] の化合物 BDMPVPE ($T_g = 66.6^\circ\text{C}$)



を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後 TPDA の入った前記ポートを、 $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDA を蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/秒で透明支持基板の上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより BDMPVPE を発光層として 60 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が 310°C 程度で、蒸着速度は $0.2 \sim 0.4$ nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500 mg を装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.03 \sim 0.08$ nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8$ nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートをそれぞれ 800°C 、 500°C 程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

I T O電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 15 Vを印加すると、電流が 154 mA/cm²程度流れ、発光色は色度座標でBlueを得た。ピーク波長は分光測定より、 485 nmであり、発光輝度は 30 cd/m²であった。

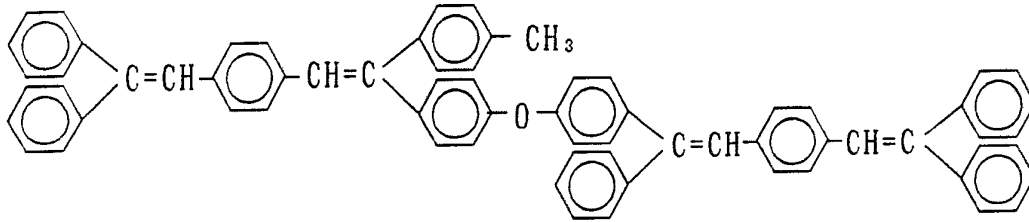
この素子は作製直後、SEM写真観察を行うと均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。従って①薄膜形成能は(C)ランクであった。6ヵ月経過後、SEM写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は(C)ランクであった。また、 $T_g = 66.6^{\circ}\text{C}$ より③耐熱薄膜性能は(C)ランクであった。

実施例 6

25 mm \times 75 mm \times 1.1 mmのガラス基板の上に、I T Oを蒸着法にて 100 nmの厚さで製膜したもの(H O Y A製)を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)

の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mgを入れ、また別のモリブデン製ポートに式〔XⅢ〕の化合物DPVSTPE ($T_g = 91.7^\circ\text{C}$)



を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、 $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/秒}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 70 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDPVSTPEを発光層として 60 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が 405°C 程度で、蒸着速度は $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/秒}$ 、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500 mg を装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/秒}$

の蒸着速度で蒸着し始めた。ボートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのボートをそれぞれ 800℃、500℃程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

I T O 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 12 V を印加すると、電流が 77 mA/cm² 程度流れ、発光色は色度座標で Blue Green を得た。ピーク波長は分光測定より、489 nm であり、発光輝度は 700 cd/m² であった。この素子は作製直後、SEM 写真観察を行うと均一なアモルファス性薄膜が形成されていた。従って①薄膜形成能は (C) ランクであった。6 ヶ月経過後、SEM 写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は (C) ランクであった。また、T_g = 91.7℃より③耐熱薄膜性能は (C) ランクであった。

実施例 7 及び 8

第 3 表の材料を用い実施例 6 と同様に操作し、その結果を第 3 表にまとめた。

(117)

第 3 表

	発光層の材料 (化合物)	正孔注入層の材料 及び膜厚 (nm)	発光層の膜厚 (nm)	発光材料 ポート温度	印加電圧 (V)
実施例 7	(43)	TPDA 60	60	312°C	15
実施例 8	(76)	TPDA 60	70	246°C	12.5

第 3 表 (続き)

	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光色 (λ max)	薄膜 形成能	薄膜 維持能	耐熱薄膜 性能
実施例 7	16	20	Blue 477 nm	C	C	C
実施例 8	100	1030	Greenish Blue 488 nm	C	C	C

実施例 9

(I T O / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / Mg : I n)

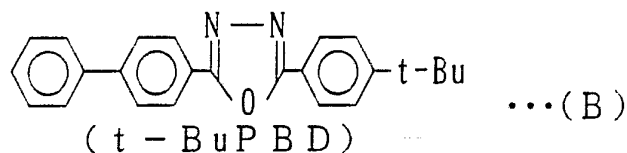
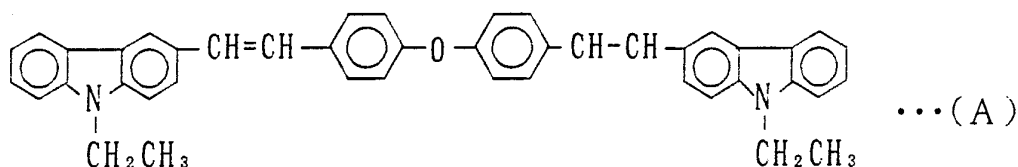
膜厚 1 0 0 n m の I T O 透明電極が設けられているガラス基板 (2 5 × 7 5 × 1. 1 m m サイズ, H O Y A 社製) を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで 5 分間超音波洗浄し、イソプロピルアルコールに浸漬して洗浄し、さらに、サムコインターナショナル社製 U V オゾン洗浄装置にて洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブテン製抵抗加熱ポートに、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (T P D A) 2 0 0 m g を入れ、さらに別のモリブテン製抵抗加熱ポートに [式 (A) の化合物] を 2 0 0 m g を入れ、さらに、別のモリブテン製ポートに t - B u P B D [式 (B) の化合物] 2 0 0 m g を入れ、真空蒸着装置に取付けた。

次いで、真空槽を 4×10^{-6} Pa まで減圧したのち、T P D A の入った前記加熱ポートに通電して、2 2 0 ° C まで加熱し、蒸着速度 0. 1 ~ 0. 7 n m / sec で透明支持基板上に蒸着し、膜厚 5 0 n m の正孔注入輸送層を設けた。さらに、式 (A) の化合物の入った前記ポートに通電して 3 6 0 ° C まで加熱し、蒸着速度 0. 1 ~ 0. 3 n m / sec で、前記正孔注入輸送層の上に蒸着して、膜厚 6 0 n m の発光層を設けた。さらに、t - B u P B D の入った前記ポートに通電して 1 6 0 ° C まで加熱し、蒸着速度 0. 1 ~ 0. 4 n m / sec で前記発光層上に電子注入層を設けた。なお、蒸着

時の該基板の温度は室温であった。

次に真空槽をあけ、該発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブテン製抵抗加熱ボートにマグネシウム 3 g を入れ、かつ別の抵抗加熱フィラメントにインジウムを入れ、再び真空槽を 2×10^{-6} Pa まで減圧したのち、マグネシウム入りのボートに通電して、蒸着速度 $4 \sim 5$ nm/sec でマグネシウムを蒸着し、この際、同時にインジウムを加熱して、蒸着速度 $0.2 \sim 0.3$ nm/sec で銅を蒸着し、前記マグネシウムとインジウムの混合物から成る対向電極とすることにより、目的とする EL 素子を作製した。

この素子の ITO 電極を正極、マグネシウムとインジウムとの混合物から成る対向電極を負極として、直流 7.5 V を印加したところ、電流密度が 28 mA/cm² の電流が流れ、ピーク波長 456 nm の purplish Blue の発光を得た。この時の輝度は 80 cd/m² であった。



この素子は作製直後、SEM 写真観察を行うと均一なアモルファス性薄膜が形成されており、①薄膜形成能は (C) ランクであった。6ヶ月経過後、SEM 写真観察を行うと、結晶析出あるいはピンホールはなく、②薄膜維持能は (C) ランクであった。

実施例 10

(ITO/正孔注入層/発光層/電子注入層/Mg:In)

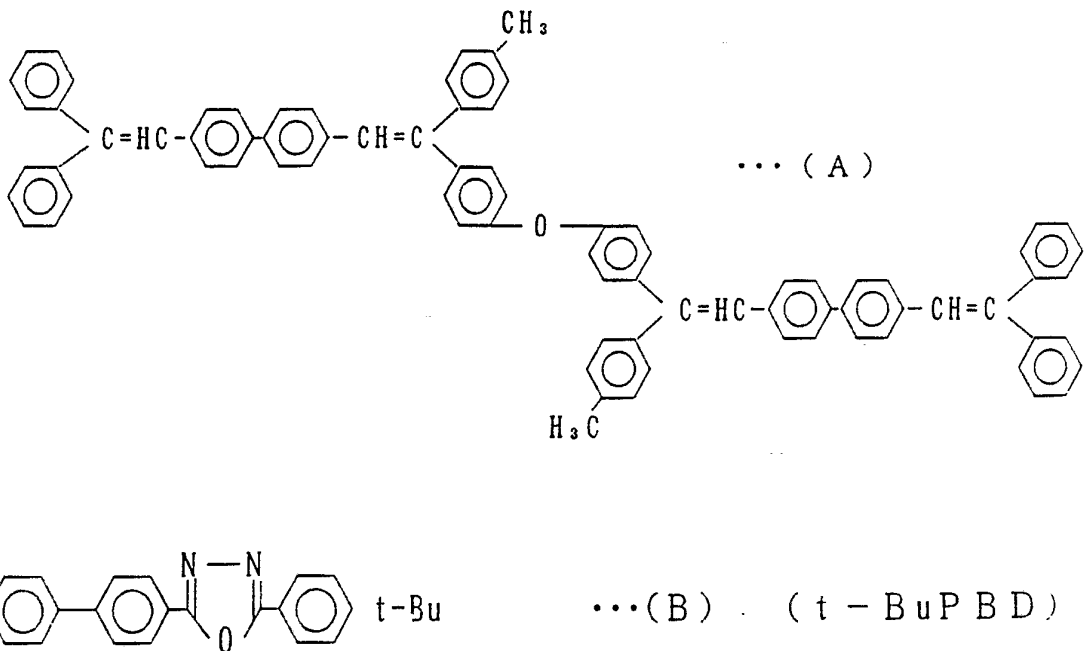
膜厚100nmのITO透明電極が設けられているガラス基板(25×75×1.1mmサイズ, HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、イソプロピルアルコールに浸漬して洗浄し、さらに、サムコインターナショナル社製UVオゾン洗浄装置にて洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブテン製抵抗加熱ボートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA)200mgを入れ、さらに別のモリブテン製抵抗加熱ボートに[式(A)の化合物]を200mgを入れ、さらに、別のモリブテン製ボートにt-BuPBD[式(B)の化合物]200mgを入れ、真空蒸着装置に取付けた。

次いで、真空槽を 4×10^{-6} Paまで減圧したのち、TPDAの入った前記加熱ボートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.7nm/secで透明支持基板上に蒸着し、膜厚50nmの正孔注入輸送層を設けた。さらに、式(A)の化合物の入った前記ボートに通電して246℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで、前記正孔注入輸送層の上に蒸着して、膜厚60nmの発光層を設けた。さらに、t-BuPBDの入った前記ボートに通電して160℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.4nm/secで前記発光層上に電子注入層を設けた。なお、蒸着

時の該基板の温度は室温であった。

次に真空槽をあけ、該発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブテン製抵抗加熱ポートにマグネシウム 3 g を入れ、かつ別の抵抗加熱フィラメントにインジウムを入れ、再び真空槽を 2×10^{-6} Pa まで減圧したのち、マグネシウム入りのポートに通電して、蒸着速度 $4 \sim 5$ nm/sec でマグネシウムを蒸着し、この際、同時にインジウムを加熱して、蒸着速度 $0.2 \sim 0.3$ nm/sec で銅を蒸着し、前記マグネシウムとインジウムの混合物から成る対向電極とすることにより、目的とする EL 素子を作製した。

この素子の ITO 電極を正極、マグネシウムとインジウムとの混合物から成る対向電極を負極として、直流 17 V を印加したところ、電流密度が 14 mA/cm² の電流が流れ、ピーク波長 482 nm の Blue の発光を得た。この時の輝度は 300 cd/m² であった。



(122)

実施例 1 1 ~ 1 5

実施例 1 0 と同様に操作して、その結果を第 4 表にまとめた。

実施例 1 6 ~ 1 8

オリゴマー化合物を発光材料とした E L 素子の実施例
実施例 1 0 と同様に操作して、その結果を第 4 表にまとめた。

(123)

第 4 表

	発光層の材料	正孔注入層の材料		発光層の膜厚	電子注入層の材料	
	(化合物)	及び膜厚	(nm)	(nm)	及び膜厚	(nm)
実施例11	(77)	TPDA	60	60	PBD	20
実施例12	(71)	TPDA	60	70	PBD	20
実施例13	(72)	TPDA	60	40	PBD	20
実施例14	(73)	TPDA	60	40	PBD	20
実施例15	(74)	TPDA	60	40	PBD	20
実施例16	合成例15	TPDA	60	40	PBD	20
実施例17	合成例16	TPDA	60	40	PBD	20
実施例18	合成例17	TPDA	60	40	PBD	20

(124)

第 4 表 (続き)

	発光材料 ポート温度 (°C)	印加電圧 (V)	電流密度 (A/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光色 (λ max)
実施例11	395~402	10 12.5	16.8 56.0	55 1030	Greenish Blue 488 nm
実施例12	400	12.5	35.0	700	Blue green 487 nm
実施例13	410~413	7.5 10	9.1 48.0	50 200	Greenish Blue 482 nm
実施例14	398~403	10	10.0	250	Greenish Blue 486 nm
実施例15	410~415	10 12.5	17.0 52.5	500 1000	Blue 480 nm
実施例16	410~415	12.5	30.0	500	Blue 480 nm
実施例17	400~405	10.0	17.0	300	Greenish Blue 488 nm
実施例18	216~219	15.0	28.0	60	Green 501 nm

(125)

第 4 表 (続き)

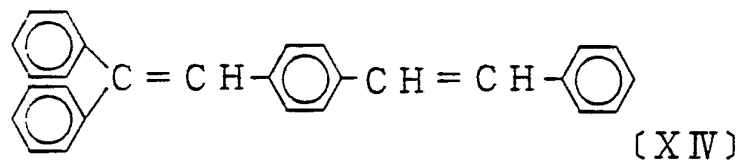
	発光効率 ($\ell m/W$)	薄膜形成能	薄膜維持能	耐熱薄膜性能
実施例11	1.0 0.46	C	C	C
実施例12	0.5	C	C	C
実施例13	0.23 0.13	C	C	C
実施例14	0.79	C	C	C
実施例15	0.94 0.48	C	C	C
実施例16	0.42	C	C	C
実施例17	0.52	C	C	C
実施例18	0.04	C	C	C

(126)

比較例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板の上に、ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したもの (HOYA 製) を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに TPDA を 200 mg を入れ、また別のモリブデン製ポートに式〔XIV〕の化合物



DPVSB ($T_g = 23.1^\circ\text{C}$) を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後 TPDA の入った前記ポートを、 $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDA を蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm / 秒で透明支持基板の上に蒸着して、膜厚 70 nm の正孔注入層を製造した。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより DPVSB を発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件は、蒸着条件は、ポート温度が 210°C 程度で、蒸着速度は $0.2 \sim 0.4$ nm / 秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボ

(127)

ン 1 g を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム 500 mg を装着した。

その後真空層を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、インジウムを 0.03 ~ 0.08 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ボートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのボードをそれぞれ 800 °C, 500 °C 程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。素子作製時、発光層が目視で白濁化しなかった。

I T O 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 10 V を印加すると、電流が 25 mA/cm² 程度流れ、発光色は色度座標で Blue を得た。ピーク波長は分光測定より、482 nm であり、発光輝度は約 3 cd/m² であった。

この素子は作製時から結晶化が進行し始め、素子化後も、結晶化の進行のため薄膜面が白濁し、一晚経過すると、E L 素子劣化のため発光は得られなかった。①薄膜形成能は (B) ランクであり、②薄膜維持能は (A) ランクであり、③耐熱薄膜性能は $T_g = 23.1$ °C より (B) ランクであった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の有機 E L 素子は E L 素子の発光効率や、発光波長が望ましい化合物の能力を低下さ

(128)

せることなく、なおかつ薄膜性を上げる手法として、化合物どうしを共役性を切る二価基で持続し、分子量を上げる(二量体化)ことができる。

したがって、本発明の有機EL素子は、様々な表示材料として幅広く利用可能である。

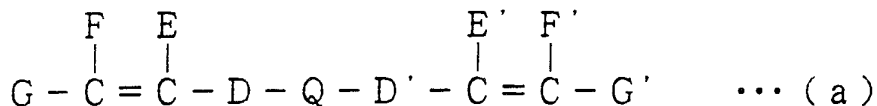
さらに、本発明のスチリル化合物は、EL発光性能を有する二つの構造単位を共役を切る二価の基を挟んで連結した構成の新規な化合物であり、十分なEL発光性能を有すると同時に、薄膜形成能、薄膜維持能、耐熱薄膜能にすぐれたものである。

したがって、本発明のスチリル化合物は、EL素子の発光材料をはじめ、蛍光材料等の各種発光材料として有効な利用が期待される。

また、本発明の方法は、上記スチリル化合物の効率のよい製造方法として、その実用的な利用価値が大きい。

請求の範囲

(1) 一般式 (a)



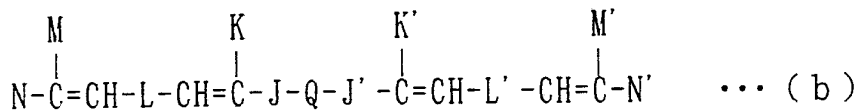
〔式中、D及びD'は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数3～20の二価の芳香族複素環式基であって、互いに同一であっても異なってもよい。E、E'、F、F'、G及びG'はそれぞれ水素原子、置換または無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいは置換または無置換の炭素数3～20の一価の芳香族複素環式基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。但し、FとG及びF'とG'がともに水素原子の場合は除く。ここで置換基とは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、炭素数7～21のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～6のアシルアミノ基、各種ハロゲン原子、カルボキシ基、アミノカルボニル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基である（単数置換でも複数置換でもよい。）。さらに、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよく、複数置換の場合は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又は置

(130)

換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよい。EはDと、あるいはE'はD'と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、一方、FはGと、あるいはF'はG'と結合して飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは共役系を切る二価基である。]

で表される二量化スチリル化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 一般式 (b)



〔式中、J, J', L及びL'は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数3～20の二価の芳香族複素環式基であって、互いに同一であっても異なってもよい。K及びK', M及びM', N及びN'はそれぞれ水素原子、置換または無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいは置換または無置換の炭素数3～20の一価の芳香族複素環式基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。但し、MとN及びM'とN'がともに水素原子の場合は除く。また、置換基は前記と同じであり、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニル基でもよく、複数置換の場合は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若しくは有しないフェニ

(131)

ル基でもよい。KはJと、あるいはK'はJ'と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、一方、MはNと、あるいはM'はN'と結合して飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは前記と同じである。]

で表される二量化スチリル化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 一般式(a)又は(b)で表される化合物から成る発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

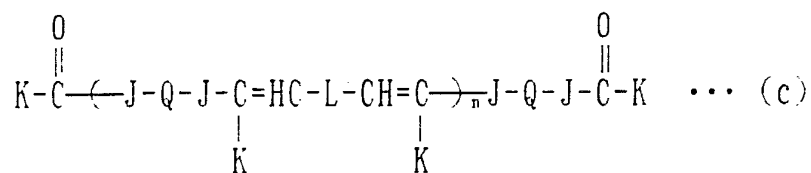
(4) 発光層を一对の電極間に挟持してなる請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 陽極, 正孔注入輸送層, 発光層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) 陽極, 正孔注入輸送層, 発光層, 電子注入層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) 陽極, 発光層, 電子注入層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(8) 一般式(c)



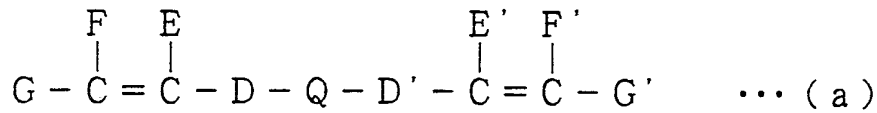
[式中、J, K, L, Q及びnは前記と同じである。]

で表されるスチリル化合物を含むオリゴマー化合物を発光

(132)

材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

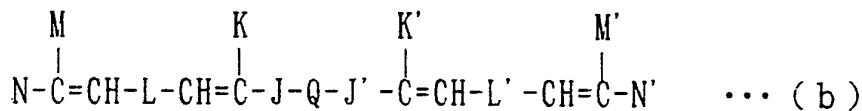
(9) 一般式 (a)



〔式中、D、D'、E、E'、F、F'、G、G'及びQは前記と同じである。〕

で表される二量化スチリル化合物。

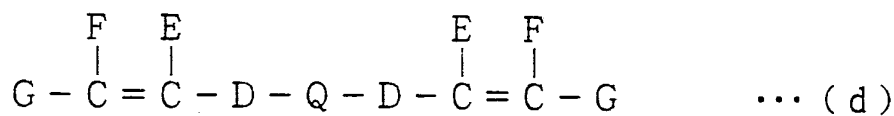
(10) 一般式 (b)



〔式中、J、J'、K、K'、L、L'、M、M'、N、N'及びQは前記と同じである。〕

で表される二量化スチリル化合物。

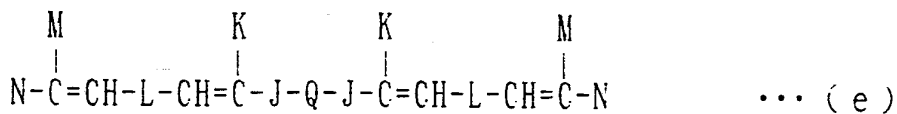
(11) 一般式 (d)



〔式中、D、E、F、G及びQは前記と同じである。〕

で表される請求項9記載の二量化スチリル化合物。

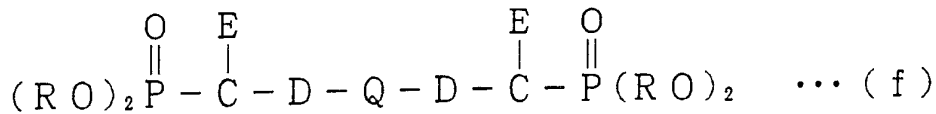
(12) 一般式 (e)



〔式中、J、K、L、M、N及びQは前記と同じである。〕

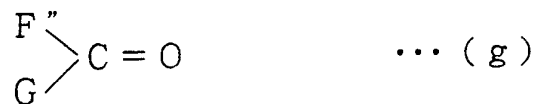
で表される請求項10記載の二量化スチリル化合物。

(13) 一般式 (f)



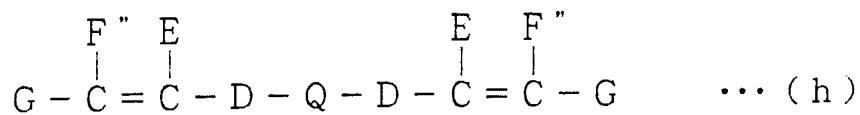
〔式中、Rは炭素数1～4のアルキル基あるいはフェニル基を示し、D、E及びQは前記と同じである。〕

で表されるアリーレン基又は二価の芳香族複素環含有リン化合物を、一般式 (g)



〔式中、Gは前記と同じである。F''は、前記Fと同じであるが、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基である場合は除く。〕

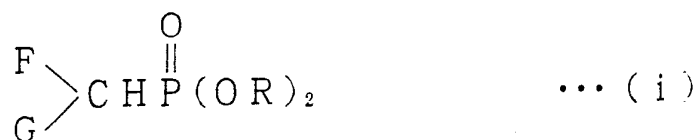
で表されるケトンと縮合させることを特徴とする
一般式 (h)



〔式中、D、E、F''、G及びQは前記と同じである。〕

で表される二量化スチリル化合物の製造方法。

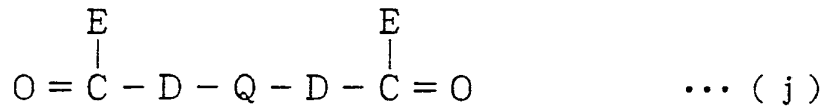
(14) 一般式 (i)



〔式中、F、G及びRは前記と同じである。〕

で表されるリン化合物を、一般式 (j)

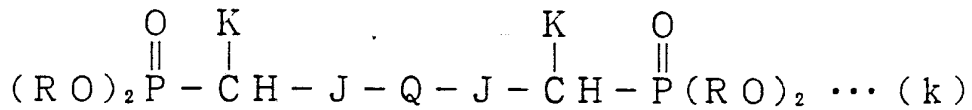
(134)



〔式中、D、E及びQは前記と同じである。〕

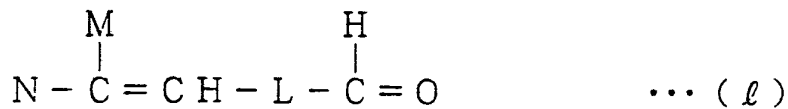
で表されるジケトンと縮合させることを特徴とする請求項11記載の二量化スチリル化合物の製造方法。

(15) 一般式 (k)



〔式中、J、K、R及びQは前記と同じである。〕

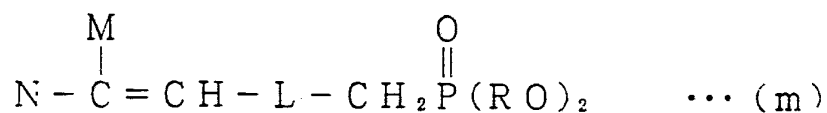
で表されるアリーレン基又は二価の芳香族複素環含有リン化合物を、一般式 (l)



〔式中、L、M及びNは前記と同じである。〕

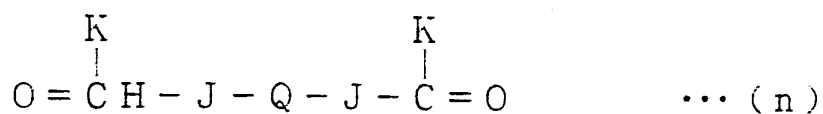
で表されるアルデヒドと縮合させることを特徴とする請求項12記載の二量化スチリル化合物の製造方法。

(16) 一般式 (m)



〔式中、L、M、N及びRは前記と同じである。〕

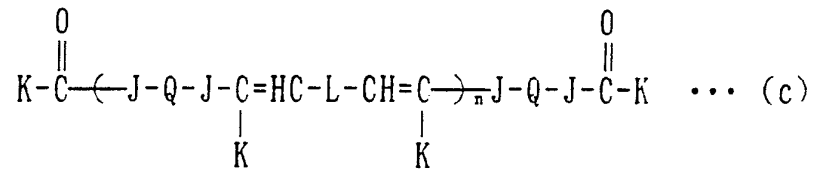
で表されるリン化合物を、一般式 (n)



〔式中、J、K及びQは前記と同じである。〕

で表されるジケトンと縮合させることを特徴とする請求項
12記載の二量化スチリル化合物の製造方法。

(17) 一般式 (c)



〔式中、J, K, L, Q及びnは前記と同じである。〕

で表されるオリゴマー化合物。

(18) 前記一般式 (d) で表される二量化スチリル化合物
を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロ
ルミネッセンス素子。

(19) 前記一般式 (e) で表される二量化スチリル化合物
を発光材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロ
ルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01228

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ 07C13/28, 15/50, 1/32, 43/243, 41/01, 49/84, 45/68, C07D209/86, 521/00, C09K11/06, C09B23/14, H05B33/22				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C07C13/28, 15/50-15/52, 1/32-1/34, 43/243-43/29, 41/01, 49/84, 45/68, C07D209/86, 521/00, C09K11/06, C09B23/00-23/14, H05B33/22			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
P	JP, A, 02-292371 (Sankyo Kagaku K.K.), December 3, 1990 (03. 12. 90), (Family: none)	9-11		
P	JP, A, 02-285356 (Kao Corp.), November 22, 1990 (22. 11. 90), (Family: none)	9-16		
E	JP, A, 03-230584 (Toshiba Corp.), October 14, 1991 (14. 10. 91) & EP, A2, 390,551	1-11, 18		
X	JP, A, 52-46057 (Akzo N.V.), April 12, 1977 (12. 04. 77) & US, A, 4,232,042	9-16		
X	Chemische Berichte, Vol. 108, No. 8, (1975) F. Bohlmann et al. "Über den Einfluß von Eu(fod) ₃ als Verschiebungsreagenz auf die H-NMR- Spektren von Zimtsäurederivaten, II" p. 2809-2817	9-16		
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
November 21, 1991 (21. 11. 91)	December 9, 1991 (09. 12. 91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	US, A, 3,810,879 (General Electric Company), March 14, 1974 (14. 03. 74)	9-11
X	Chemische Berichte, Vol. 122, No. 12, (1989) D. Hellwinkel et al. "Phenylvinyllog erweiterte Triphenylme- thylum-Systeme" p. 2351-2359	9-11
X	Journal of The American Chemical Society Vol. 105, No. 14 (1983) J. Nishimura et al. "Cationic Cyclocodimerization. 1. Novel Synthesis of the [3.3] Paracyclophane	9-11

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Skeleton from 1,3-Bis(P-vinylphenyl)propane"
p. 4758-4767

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers _____, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claim numbers _____, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claim numbers _____, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP91/01228

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁵ C07C13/28, 15/50, 1/32, 43/243, 41/01, 49/84, 45/68, C07D209/86, 521/00, C09K11/06, C09B23/14, H05B33/22		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C07C13/28, 15/50-15/52, 1/32-1/34, 43/243-43/29, 41/01, 49/84, 45/68, C07D209/86, 521/00, C09K11/06, C09B23/00-23/14, H05B33/22	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
P	JP, A, 02-292371 (三協化学株式会社), 3. 12月. 1990 (03. 12. 90), (ファミリーなし)	9-11
P	JP, A, 02-285356 (花王株式会社), 22. 11月. 1990 (22. 11. 90), (ファミリーなし)	9-16
E	JP, A, 03-230584 (株式会社 東芝), 14. 10月. 1991 (14. 10. 91) & EP, A2, 390,551	1-11, 18
X	JP, A, 52-46057 (アクゾ・エヌ・ヴェー), 12. 4月. 1977 (12. 04. 77) & US, A, 4,232,042	9-16
X	Chemische Berichte, 第108巻, 第8号, (1975) F. Bohlmann, et al 「Über den	9-16
※引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日の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
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの		「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
「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)		「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリーの文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21. 11. 91	09.12.91	
国際調査機関	権限のある職員	4H 7537
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	色 由美子 ⊗

第2ページから続く情報

	<p>(III欄の続き)</p> <p>Einfluß von Eu(fod)₃ als Verschiebungsreagenz auf die H-NMR-Spektren von Zimtsäurederivaten, <u>II</u>, p.2809-2817</p>	
<p>X</p>	<p>US, A. 3,810,879 (General Electric Company), 14. 3月. 1974 (14. 03. 74)</p>	<p>9-11</p>
<p>X</p>	<p>Chemische Berichte, 第122巻, 第12号, (1989) D. Hellwinkel, et al</p>	<p>9-11</p>
<p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p>		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
<p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p>		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
	[Phenylvinyllog erweiterte Triphenylmethyl-Systeme] p. 2351-2359	
X	Journal of The American Chemical Society 第105巻, 第14号 (1983) J. Nishimura, et al [Cationic Cyclocodimerization. 1. Novel Synthesis of the (3.3)Paracyclophane Skeleton from 1,3-Bis(<i>P</i> -vinylphenyl)propane] p. 4758-4767	9-11