

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002－212113

(P2002－212113A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 C 15/56		C 0 7 C 15/56	3 K 0 0 7
2/86		2/86	4 H 0 0 6
15/62		15/62	
17/263		17/263	
25/24		25/24	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20数) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001－15384(P2001－15384)

(22)出願日 平成13年1月24日(2001.1.24)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 橋本 充

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB11 EB00

4H006 AA01 AA02 AB76 AB84 AB92

AC22 EA23

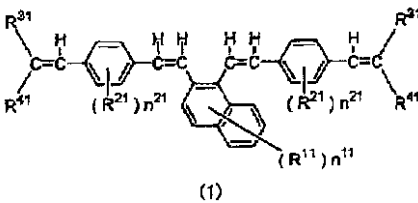
(54)【発明の名称】 芳香族メチリデン化合物、それを製造するための芳香族アルデヒド化合物及びメチルスチリル化合物、並びにそれらの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】電子写真感光体の電荷輸送材料、有機電界発光素子の電荷輸送材料や発光材料、あるいは各種の有機半導体素子に用いられる新規な有機化合物を提供する。

【解決手段】一般式 1 の新規芳香族メチリデン化合物、それを製造するための芳香族アルデヒド化合物及びメチルスチリル化合物並びにそれらの製造方法。

又は非置換／置換芳香族複素環基。R31及びR41は、互いに同一／異なる置換基でもよい。R31及びR41は共同で、非置換／置換の芳香族環、又は芳香族複素環の縮合した環を形成しても良い。]



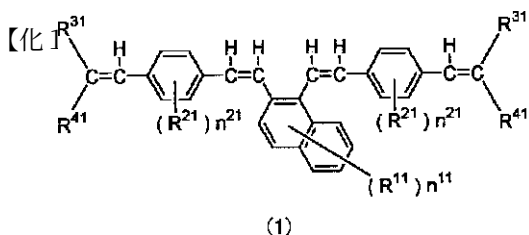
[R11及びR21は、非置換／置換アルキル基、非置換／置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基。n11は0～6の整数、n21は0～4の整数。n11、n21が2以上の整数の時、R11、R21はそれぞれ、複数の同一、又は異なる置換基からなる場合のいずれでもよい。R31及びR41は、水素、非置換／置換アルキル基、非置換／置換シクロアルキル基、非置換／置換芳香族基

1

2

【特許請求の範囲】

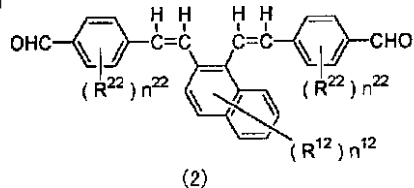
【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物。



〔但し、上記式中 R^{11} および R^{21} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{11} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{21} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{11} 、 n^{21} が2以上の整数のとき、 R^{11} 、 R^{21} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R^{31} および R^{41} は、水素（但し R^{31} および R^{41} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{31} および R^{41} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{31} および R^{41} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{31} および R^{41} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{31} および R^{41} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。〕

【請求項2】 下記一般式(2)で表される化合物。

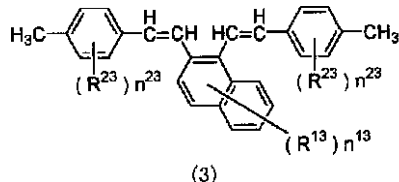
【化2】



〔但し、上記式中 R^{12} および R^{22} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{12} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{22} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{12} 、 n^{22} が2以上の整数のとき、 R^{12} 、 R^{22} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

【請求項3】 下記一般式(3)で表される化合物。

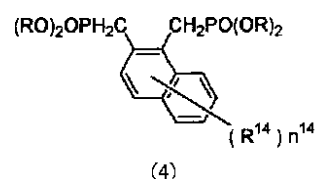
【化3】

〔但し、上記式中 R^{13} および R^{23} は、非置換もしくは置換

アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{13} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{23} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{13} 、 n^{23} が2以上の整数のとき、 R^{13} 、 R^{23} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

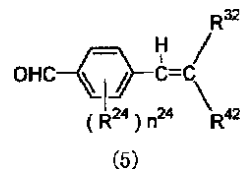
【請求項4】 下記一般式(4)で表される化合物と、下記一般式(5)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【化4】



〔但し、上記式中 R^{14} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{14} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表す。 n^{14} が2以上の整数のとき、 R^{14} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R は、非置換または置換アルキル基を表す。〕

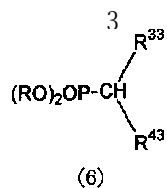
【化5】



〔但し、上記式中 R^{24} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{24} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{24} が2以上の整数のとき、 R^{24} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R^{32} および R^{42} は、水素（但し R^{32} および R^{42} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{32} および R^{42} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{32} および R^{42} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{32} および R^{42} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{32} および R^{42} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換または置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。〕

【請求項5】 請求項2記載の一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(6)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

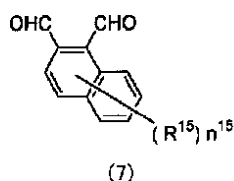
【化6】



[但し、上記式中 $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ は、水素（但し $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 $R^{3,3}$ および $R^{4,3}$ は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換または置換芳香族複素環の縮合した環を形成していても良い。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。]

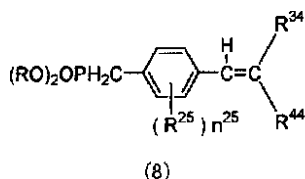
【請求項6】 下記一般式(7)で表される化合物と、下記一般式(8)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【化7】



[但し、上記式中 R^{15} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{15} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表す。 n^{15} が2以上の整数のとき、 R^{15} は、複30数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。]

【化8】

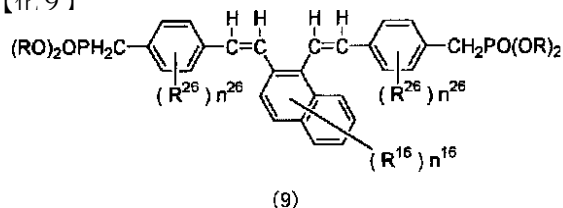


[但し、上記式中 $R^{2.5}$ は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シ 40
アノ基又はニトロ基を表し、 $n^{2.5}$ は0、1、2、3又は4の整数を表す。 $n^{2.5}$ が2以上の整数のとき、 $R^{2.5}$ は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また $R^{3.4}$ および $R^{4.4}$ は、水素（但し $R^{3.4}$ および $R^{4.4}$ が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し $R^{3.4}$ および $R^{4.4}$ が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し $R^{3.4}$ および $R^{4.4}$ が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を 50

表し、 $R^{3,4}$ および $R^{4,4}$ は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 $R^{3,4}$ および $R^{4,4}$ は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していても良い。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。]

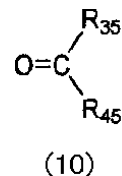
【請求項7】 下記一般式(9)で表される化合物と、下記一般式(10)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【化9】



[但し、上記式中 R^{16} および R^{26} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{16} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{26} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{16} 、 n^{26} が2以上の整数のとき、 R^{16} 、 R^{26} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。]

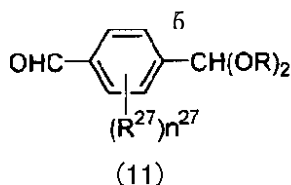
【化 10】



〔但し、上記式中 $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ は、水素（但し $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基、又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 $R^{3,5}$ および $R^{4,5}$ は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していても良い。〕

【請求項 8】 (化 4) に示される化合物と、下記一般式(11)で表される化合物とを反応させてアセタール化合物を得た後、前記アセタール化合物をアルデヒド化合物に誘導することを特徴とする請求項 2 記載の化合物の製造方法。

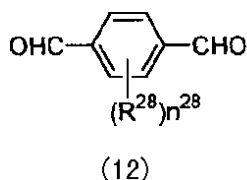
【化 1 1】



〔但し、上記式中 R^{27} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{27} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{27} が2以上の整数のとき、 R^{27} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕

【請求項9】 (化4) に示される化合物と、下記一般式(12)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項2記載の化合物の製造方法。

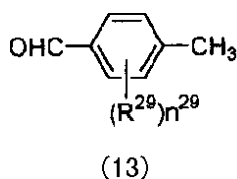
【化12】



〔但し、上記式中 R^{28} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{28} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{28} が2以上の整数のとき、 R^{28} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

【請求項10】 (化4) に示される化合物と、下記一般式(13)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項3記載の化合物の製造方法。

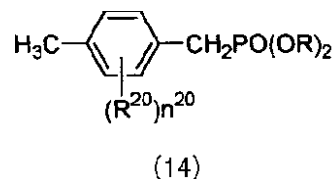
【化13】



〔但し、上記式中 R^{29} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{29} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{29} が2以上の整数のとき、 R^{29} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

【請求項11】 (化7) に示される化合物と、下記一般式(14)で表される化合物とを反応させることを特徴とする請求項3記載の化合物の製造方法。

【化14】



〔但し、上記式中 R^{20} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{20} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{20} が2以上の整数のとき、 R^{20} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体における機能材料として、有機電界発光素子における電荷輸送材料や発光材料等の機能材料として、あるいはその他各種の有機半導体素子に用いられる機能材料として有用な、新規芳香族メチリデン化合物、それを製造するのに有用な芳香族アルデヒド化合物及びメチルスチリル化合物、並びにそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】物質の電界発光現象を利用する電界発光素子は、液晶素子に比べて自己発光型であるために視認性が高く、ディスプレイなどに用いる場合に鮮明な表示が可能である。また完全固体素子であるために、耐衝撃性に優れる等の特徴を有しており、今後、薄型ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、あるいは平面光源などに広く用いられることが期待されている。

30 【0003】現在、実用化されている電界発光素子として硫化亜鉛等の無機材料を用いた分散型電界発光素子があるが、この分散型電界発光素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑になり、また輝度が低いなどの問題があり、あまり広く実用に共されていないのが実状である。

40 【0004】一方、有機材料を用いる有機電界発光素子は、1987年にシー・ダブリュ・タン (C.W.Tang) らが特開平63-264629号公報において、電子輸送性の有機蛍光材料と、正孔輸送性の有機材料を積層して、電子と正孔の両キャリアを蛍光材料層中に注入して発光させる積層構成の素子を提案し、一躍脚光を浴びるところとなった。この素子では、10V以下の駆動電圧で1000cd/m²以上の発光が得られたとされており、その後この提案を発端として、周辺の活発な研究が行われるようになってい

【0005】

【発明が解決しようとする課題】その一方で、これまでに提案された材料を用いる有機電界発光素子には、まだ様々な問題・課題があることも事実である。いくつかの

例を挙げれば、駆動状態、非駆動状態にかかわらず、保存することだけで素子の機能が劣化して発光輝度が低下したり、駆動時や非駆動時にダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生・成長したりする劣化が起こり、最終的には素子が短絡して破壊が起こったりする現象を挙げることができる。

【0006】このような現象は、そこで用いられている材料の本質的な問題が大きいと言え、現状では実用的に寿命が充分であるとは言い難い。そのため、素子の実用に当たっては比較的短い寿命で対応可能なデバイスに限

定せざるを得ない状況と言える。
【0007】さらに、素子のカラー化を考えると、現状ではそれに対応できる方式、発光材料が充分には用意されていない。いずれにしても、これらの問題・課題を解決し、有機電界発光素子の広範な実用化を目指すには、そこで用いられる新たな高性能な発光材料、電荷輸送材料等の新しい材料の開発が待望されている。

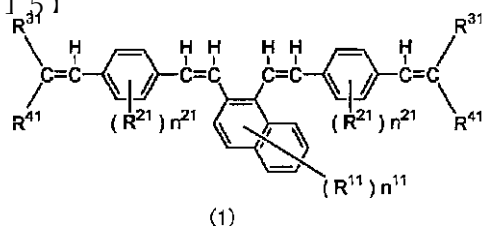
【0008】本発明は、このような有機電界発光素子の実状に鑑みなされたもので、低電圧で高輝度な発光、耐久性に優れた有機電界発光素子を実現させるため、特に発光材料として有用な芳香族メチリデン化合物、それを製造するための芳香族アルデヒド化合物及びメチルシリル化合物並びにそれらの製造方法を提供することにある。これにより、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に寄与しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明における課題を解決するための手段は、第1に、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0010】

【化15】



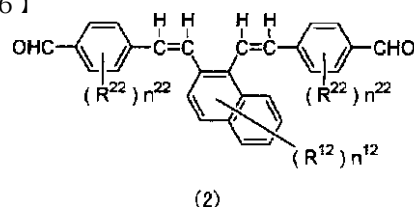
【0011】〔但し、上記式中 R^{11} および R^{21} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{11} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{21} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{11} 、 n^{21} が2以上の整数のとき、 R^{11} 、 R^{21} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R^{31} および R^{41} は、水素（但し R^{31} および R^{41} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{31} および R^{41} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{31} および R^{41} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は

非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{31} および R^{41} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{31} および R^{41} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していても良い。〕

又は、下記一般式(2)で表される化合物である。

【0012】

【化16】

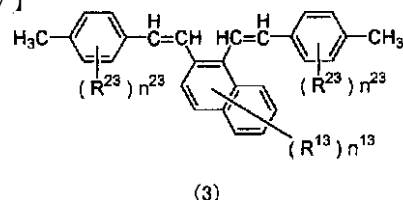


【0013】〔但し、上記式中 R^{12} および R^{22} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{12} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{22} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{12} 、 n^{22} が2以上の整数のとき、 R^{12} 、 R^{22} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

又は、下記一般式(3)で表される化合物である。

【0014】

【化17】

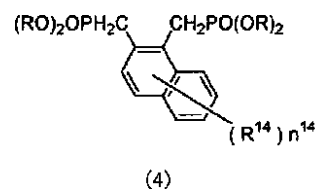


【0015】〔但し、上記式中 R^{13} および R^{23} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{13} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{23} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{13} 、 n^{23} が2以上の整数のとき、 R^{13} 、 R^{23} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

又は、下記一般式(4)で表される化合物と、下記一般式(5)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される化合物の製造方法である。

【0016】

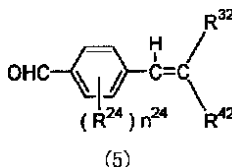
【化18】



【0017】〔但し、上記式中 R^{14} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{14} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表す。 n^{14} が2以上の整数のとき、 R^{14} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕

【0018】

【化19】

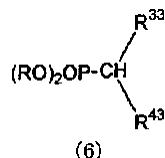


【0019】〔但し、上記式中 R^{24} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{24} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{24} が2以上の整数のとき、 R^{24} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R^{32} および R^{42} は、水素（但し R^{32} および R^{42} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{32} および R^{42} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{32} および R^{42} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{32} および R^{42} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{32} および R^{42} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換または置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。〕

又は、前記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(6)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される化合物の製造方法である。

【0020】

【化20】



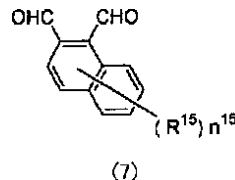
【0021】〔但し、上記式中 R^{33} および R^{43} は、水素（但し R^{33} および R^{43} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{33} および R^{43} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{33} および R^{43} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{33} および R^{43} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{33} および R^{43} は共同で、

非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換または置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕又は、下記一般式(7)で表される化合物と、下記一般式(8)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される化合物の製造方法である。

【0022】

【化21】

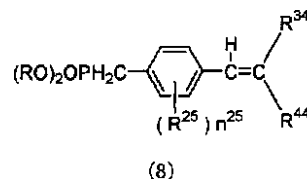
10



【0023】〔但し、上記式中 R^{15} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{15} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表す。 n^{15} が2以上の整数のとき、 R^{15} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

【0024】

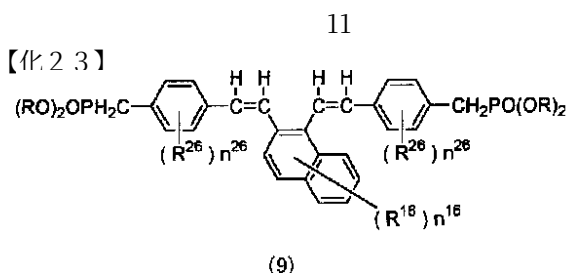
【化22】



【0025】〔但し、上記式中 R^{25} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{25} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{25} が2以上の整数のとき、 R^{25} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。また R^{34} および R^{44} は、水素（但し R^{34} および R^{44} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{34} および R^{44} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{34} および R^{44} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{34} および R^{44} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{34} および R^{44} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕又は、下記一般式(9)で表される化合物と、下記一般式(10)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される化合物の製造方法である。

【0026】

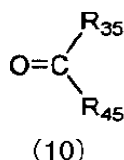
50



【0027】〔但し、上記式中 R^{16} および R^{26} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{16} は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、 n^{26} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{16} 、 n^{26} が2以上の整数のとき、 R^{16} 、 R^{26} は、それぞれ、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕

【0028】

【化24】

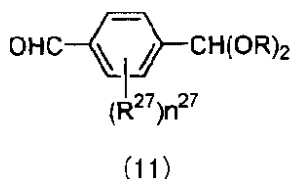


【0029】〔但し、上記式中 R^{35} および R^{45} は、水素（但し R^{35} および R^{45} が同時に水素である場合を除く）、非置換もしくは置換アルキル基（但し R^{35} および R^{45} が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換シクロアルキル基（但し R^{35} および R^{45} が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換もしくは置換芳香族基、又は非置換もしくは置換芳香族複素環基を表し、 R^{35} および R^{45} は、互いに同一の置換基であっても異なる置換基であってもよい。また、 R^{35} および R^{45} は共同で、非置換もしくは置換芳香族環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した環を形成していてもよい。〕

又は、前記一般式(4)で表される化合物と、下記一般式(11)で表される化合物とを反応させてアセタール化合物を得た後、該アセタール化合物をアルデヒド化合物に誘導することを特徴とする、前記一般式(2)で示される化合物の製造方法である。

【0030】

【化25】



【0031】〔但し、上記式中 R^{27} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{27} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{27} が2以上の整数のとき、 R^{27}

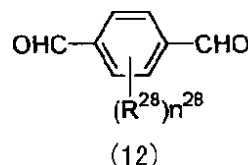
12

は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。〕

又は、前記一般式(4)で表される化合物と、下記一般式(12)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(2)で示される化合物の製造方法である。

【0032】

【化26】

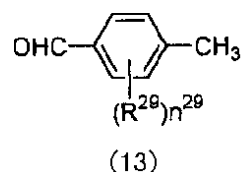


【0033】〔但し、上記式中 R^{28} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{28} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{28} が2以上の整数のとき、 R^{28} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

又は、前記一般式(4)で表される化合物と、下記一般式(13)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(3)で示される化合物の製造方法である。

【0034】

【化27】

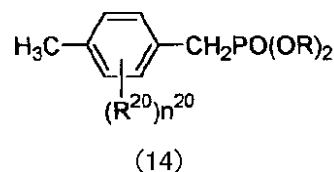


【0035】〔但し、上記式中 R^{29} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{29} は0、1、2、3又は4の整数を表す。 n^{29} が2以上の整数のとき、 R^{29} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。〕

又は、前記一般式(7)で表される化合物と、下記一般式(14)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(3)で示される化合物の製造方法である。

【0036】

【化28】



【0037】〔但し、上記式中 R^{20} は、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n^{20} は0、1、

2、3又は4の整数を表す。 n^{20} が2以上の整数のとき、 R^{20} は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる置換基からなる場合のいずれであってもよい。またRは、非置換または置換アルキル基を表す。]

本発明による、一般式(1)で表される化合物は有機電界発光素子の構成材料として有用であり、特に発光材として優れたものである。また一般式(2)および一般式(3)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物を製造する際の有用な中間体である。本発明により提供されるそれら化合物、ならびにそれらの製造方法は、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に大きく貢献するものである。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)で表される化合物は、大別して四通りの合成経路、すなわち、一般式(4)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体と一般式(5)で表されるスチルベンアルデヒド誘導体との反応、一般式(2)で表されるビス(4-ホルミルスチル)ナフタレン誘導体と一般式(6)で表されるメチルホスホン酸エステル誘導体との反応、一般式(7)で表されるフタルアルデヒド誘導体と一般式(8)で表されるメチルホスホン酸エステル誘導体との反応、一般式(9)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体と一般式(10)で表されるケトン誘導体との反応により製造することが出来る。

【0039】このほか、上記のそれぞれの合成経路において、そこで用いるメチルホスホン酸エステル誘導体の代わりに、対応するメチルトリアルールフォスフォニウム塩を用いることなども可能である。

【0040】これらの反応は、いずれもアルデヒドと活性メチレンとの反応であり、通常、有機溶媒中で塩基を用いて行われる。反応溶媒としては水あるいはメタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ピリジン、キノリン等の複素環式芳香族炭化水素、その他N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられ、通常一般の有機溶媒はすべて使用可能である。

【0041】また反応に際して用いられる塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンあるいはヘキサメチレンテトラミン等の有機塩基、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムブトキシド等のアルコール類のアルカリ金属塩、その他ナトリウムアミド等が挙げられる。用いる塩基の量としては、触媒量から化学当量以上まで、必要に応じ用いることが出来る。

【0042】反応の温度としては、約-10℃ないし約150℃で行われるが、通常約0℃ないし約80℃で行うことが好ましい。反応時間としては、一般に反応温度との関係で左右され、通常30分ないし100時間程度であるが、各原料の組み合わせにより、適宜選択されるべきである。

【0043】反応終了後、反応混合物から目的物を得るには、濃縮や貧溶媒による希釈などにより粗製品を取り出し、好ましくは水洗などによって無機分を取り除いてから、カラムクロマトグラフィーや再結晶、あるいは昇華精製などの一般的な精製方法によって純粋な目的物を得ることが出来る。

【0044】次に、本発明の一般式(2)で表される化合物について述べる。

【0045】一般式(2)で表される化合物は、一般式(4)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体と一般式(11)で表されるテレフタルアルデヒド誘導体のモノジアルキルアセタールとの反応によって一般式(2)のアセタール化合物を得た後、該アセタール化合物をアルデヒド化合物に誘導する方法、あるいはテレフタルアルデヒド誘導体のモノジアルキルアセタールの代わりに、一般式(12)で表されるテレフタルアルデヒド誘導体との反応によって直接得ることも出来る。

【0046】更に、本発明の一般式(3)で表される化合物について述べる。

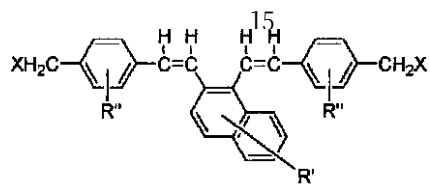
【0047】一般式(3)で表される化合物は、一般式(4)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体と一般式(12)で表されるトルアルデヒド誘導体との反応、あるいは一般式(7)で表されるフタルアルデヒド誘導体と一般式(14)で表されるメチルホスホン酸エステル誘導体との反応によって得ることが出来る。

【0048】これら一般式(2)および(3)の合成反応においても上記一般式(1)の合成反応と同様にアルデヒドと活性メチレンとの反応であり、通常、有機溶媒中で塩基を用いて行われる。ここで用いられる反応溶媒および塩基は、上記一般式(1)の合成経路で説明した物と同様な物を用いることが出来る。また反応の条件についても同様である。

【0049】尚、一般式(3)で表される化合物は、前記した一般式(1)の化合物を得るための原材料として有用な、一般式(9)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体を得るための中間体の一つとして重要なものである。すなわち、一般式(3)で表される化合物を下記一般式(15)で表されるハロメチル体に誘導し、その後亜リン酸トリアルキルを作用せしめることにより、一般式(9)で表されるビスメチルホスホン酸エステル誘導体を都合良く得ることが出来るものである。

【0050】

【化29】



(15)

【0051】[但し、上記式中R'およびR''は置換基を表し、Xはハロゲンを表す。]次に、本発明の一般式(1)で表*

*される化合物の具体例を(表1)ないし(表5)に、一般式(2)で表される化合物の具体例を(表6)に、また一般式(3)で表される化合物の具体例を(表7)に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

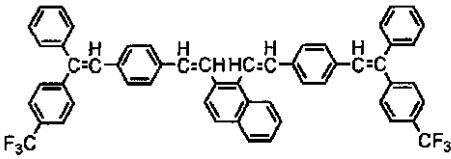
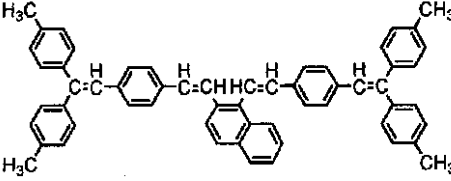
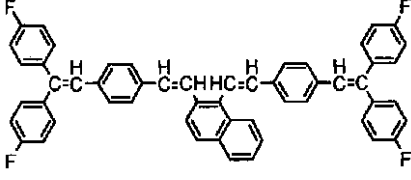
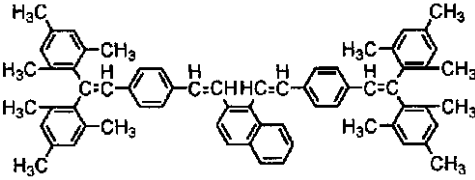
【0052】

【表1】

化合物番号	化学構造式
1-01	
1-02	
1-03	
1-04	

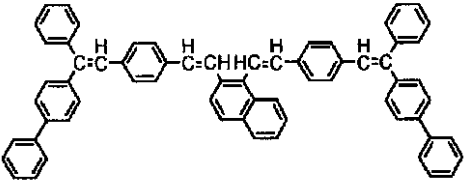
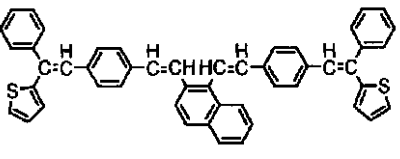
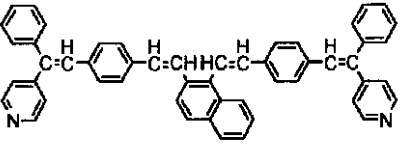
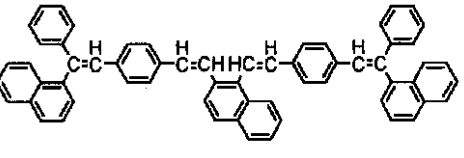
【0053】

【表2】

化合物番号	化学構造式
1-05	
1-06	
1-07	
1-08	

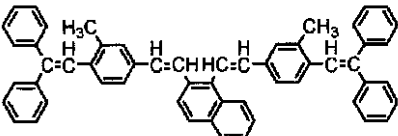
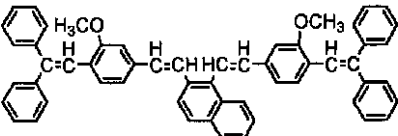
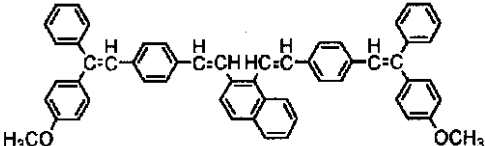
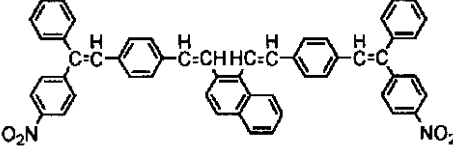
【0054】

【表3】

化合物番号	化学構造式
1-09	
1-10	
1-11	
1-12	

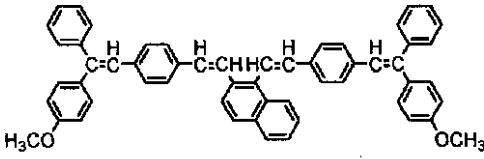
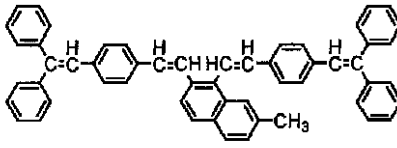
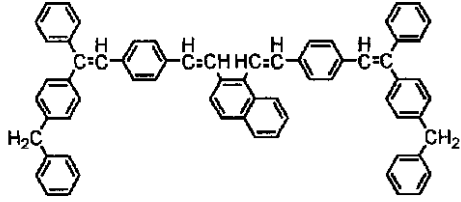
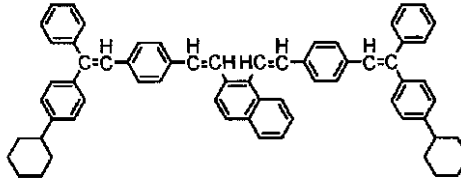
【0055】

【表4】

化合物番号	化学構造式
1-13	
1-14	
1-15	
1-16	

【0056】

【表5】

化合物番号	化学構造式
1-17	
1-18	
1-19	
1-20	

【0057】

【表6】

化合物番号	化学構造式
2-01	
2-02	
2-03	
2-04	

【0058】

【表7】

化合物番号	化学構造式
3-01	
3-02	
3-03	
3-04	

【0059】先にも述べた様に、本発明による、一般式(1)で表される化合物は、有機電界発光素子の構成材料として有用であり、特に発光材料として優れたものである。また一般式(2)および一般式(3)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物を製造する際の有用な中間体である。本発明により提供されるこれらの化合物、ならびにこれらの化合物の製造方法は、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に大きく貢献するものである。以下に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0060】

【実施例】次に本発明の具体例を説明する。

【0061】(実施例1)

[化合物番号1-02の製造例(その1)]1,2-ジメチルナフタレン- α , α' -ジイルジホスホン酸テトラエチル2.14g、4'-ホルミル- α -フェニルスチルベン2.84gをN,N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解し、5~10°Cでカリウムtert-ブトキシド1.30gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、エタノール

80mlを加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して黄色結晶2.53gを得た。

【0062】次にこの黄色結晶を、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサン(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質2.38gを得た。

10 【0063】次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100°Cで真空乾燥して強い蛍光を有する黄色結晶2.29g(収率67%)を得た(融点181.5~185.0°C)。

【0064】このものの元素分析値は、炭素94.10%(化合物番号1-02としての計算値94.15%)、水素5.82%(化合物番号1-02としての計算値5.85%)であった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)では、図1に示すように芳香環に起因する伸縮振動を1600cm⁻¹付近に認めた。プロトン核磁気共鳴スペクトル(溶媒CDCl₃、内部標準TMS)で

は芳香環プロトン及びアルケンプロトンを $\delta=6.7\sim 8.1$ ppm (40H) に認めた。

【0065】 また、マスマススペクトルでは、分子イオンピーク $m/z=688$ が観測され、以上のことより上記で得られた化合物は化合物番号1-02であることを確認した。

【0066】 (実施例2)

[化合物番号1-02の製造例(その2)] ジフェニルメチルホスホン酸ジエチル 3.04 g、1,2-ビス(4-ホルミルスチリル)ナフタレン(化合物番号2-01) 1.94 g を N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、5~10℃ でカリウム tert-ブトキシド 1.30 g を10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、エタノール 80 ml を加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して黄色結晶 2.00 g を得た。

【0067】 次にこの黄色結晶を(実施例1)と同様に、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサン(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサン(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質 1.67 g を得た。

【0068】 次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100℃で真空乾燥して強い蛍光を有する黄色結晶 1.58 g (収率46%) を得た(融点181.5~185.0℃)。

【0069】 このものの元素分析値は、炭素94.05%(化合物番号1-02としての計算値94.15%)、水素5.73%(化合物番号1-02としての計算値5.85%)であった。また、赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスマススペクトルは、(実施例1)で得た化合物と一致し、両者は同一物質で化合物番号1-02であることを確認した。

【0070】 (実施例3)

[化合物番号1-02の製造例(その3)] 1,2-ナフタレンジカルバルデヒド 0.921 g、4-(2,2'-ジフェニルビニル)ベンジルホスホン酸ジエチル 4.06 g を N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、5~10℃ でカリウム tert-ブトキシド 1.30 g を10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、エタノール 80 ml を加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して黄色結晶 2.23 g を得た。

【0071】 次にこの黄色結晶を(実施例1)と同様に、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質 1.91 g を得た。

【0072】 次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100℃で真空乾燥して強い蛍光を有す

る黄色結晶 1.60 g (収率47%) を得た(融点181.5~185.0℃)。

【0073】 このものの元素分析値は、炭素94.00%(化合物番号1-02としての計算値94.15%)、水素5.69%(化合物番号1-02としての計算値5.85%)であった。また、赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスマススペクトルは、(実施例1)で得た化合物と一致し、両者は同一物質で化合物番号1-02であることを確認した。

【0074】 (実施例4)

[化合物番号1-02の製造例(その4)] ベンゾフェノン 1.82 g、1,2-ビス(4-メチルスチリル)ナフタレン- α, α' -ジイルジホスホン酸テトラエチル 3.16 g を N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、5~10℃ でカリウム tert-ブトキシド 1.30 g を10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、エタノール 80 ml を加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して黄色結晶 1.90 g を得た。

【0075】 次にこの黄色結晶を(実施例1)と同様に、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質 1.64 g を得た。

【0076】 次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100℃で真空乾燥して強い蛍光を有する黄色結晶 1.33 g (収率39%) を得た(融点181.5~185.0℃)。

【0077】 このものの元素分析値は、炭素94.03%(化合物番号1-02としての計算値94.15%)、水素5.75%(化合物番号1-02としての計算値5.85%)であった。また、赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスマススペクトルは、(実施例1)で得た化合物と一致し、両者は同一物質で化合物番号1-02であることを確認した。

【0078】 (実施例5)

[化合物番号2-01の製造例(その1)] 1,2-ジメチルナフタレン- α, α' -ジイルジホスホン酸テトラエチル 8.57 g、テレフタルアルデヒドモノジエチルアセタール 8.75 g を N,N-ジメチルホルムアミド 80 ml に溶解し、5~10℃ でカリウム tert-ブトキシド 5.67 g を10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて25時間攪拌してから、36%塩酸 38.5 ml を加え、浴温80-85℃で更に30時間攪拌した。放冷後、水約150 ml を加え、析出結晶を濾取水洗した後、60℃で真空乾燥して黄色結晶 7.27 g を得た。

【0079】 得られた黄色結晶を、トルエンおよびエタノールの混合溶媒(体積比1:1)から再結晶した後、80℃で真空乾燥して5.98 g (収率77%) の黄色針状結晶を得た(融点168.5~171.5℃)。

【0080】このものの元素分析値は、炭素86.44%(化合物番号2-01としての計算値86.57%)、水素5.04%(化合物番号2-01としての計算値5.19%)であった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)では、図2に示すように、アルデヒドに起因する伸縮振動を 1690cm^{-1} 付近に、芳香環に起因する伸縮振動を 1595cm^{-1} 付近に認めた。プロトン核磁気共鳴スペクトル(溶媒DMSO- d_6 、内部標準TMS)では、アルデヒドのプロトンを $\delta=10.0\text{ppm}$ (1H)および $\delta=10.1\text{ppm}$ (1H)に、芳香環プロトン及びアルケンプロトンを $\delta=6.8\sim 8.3\text{ppm}$ (18H)に認めた。

【0081】さらに、マスペクトルでは、分子イオンピーク $m/z=388$ が観測され、以上のことより上記で得られた化合物は化合物番号2-01であることを確認した。

【0082】(実施例6)

[化合物番号2-01の製造例(その2)]1,2-ジメチルナフタレン- α , α' -ジイルジホスホン酸テトラエチル8.57g、テレフタルアルデヒド13.41gをN,N-ジメチルホルムアミド160mlに溶解し、5~10°Cでカリウムtert-ブトキシド5.67gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、水約300mlを加え、結晶を濾取水洗した後、更にエタノール200mlで熱洗浄して6.85gの黄色粉末を得た。

【0083】得られた黄色粉末をトルエンおよびエタノールの混合溶媒(体積比1:1)から再結晶を繰り返し、80°Cで真空乾燥して1.28g(収率16%)の黄色針状結晶を得た(融点 $168.5\sim 171.5^\circ\text{C}$)。

【0084】このものの元素分析値は、炭素86.40%(化合物番号2-01としての計算値86.57%)、水素5.00%(化合物番号2-01としての計算値5.19%)であった。また、赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスペクトルは、(実施例5)で得た化合物と一致し、両者は同一物質で化合物番号2-01であることを確認した。

【0085】(実施例7)

[化合物番号3-01の製造例(その1)]1,2-ジメチルナフタレン- α , α' -ジイルジホスホン酸テトラエチル4.28g、4-メチルベンズアルデヒド2.64gをN,N-ジメチルホルムアミド60mlに溶解し、5~10°Cでカリウムtert-ブトキシド2.60gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、水約150mlを加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して淡褐色の粉末3.41gを得た。

【0086】次にこの粉末を、エタノール約500mlから再結晶して淡黄色針状結晶2.09g(収率58%)を得た(融点 $161.5\sim 163.0^\circ\text{C}$)。このものの元素分析値は、炭素93.18%(化合物番号3-01としての計算値93.29%)、水素6.55%(化合物番号3-01としての計算値6.71%)であった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)では、図3に示すように、芳香環に起因する伸縮振動を 1510 および 1605cm^{-1} 付近に認めた。プロトン核磁気共鳴スペクトル(溶媒CDCl₃、内部標準TMS)では、メチル基のプロトンを $\delta=2.3\text{ppm}$ (3H)および $\delta=2.4\text{ppm}$ (3H)に、芳香環プロトン及びアルケンプロトンを $\delta=6.7\sim 8.2\text{ppm}$ (18H)に認めた。

【0087】さらに、マスペクトルでは、分子イオンピーク $m/z=360$ が観測され、以上のことより上記で得られた化合物は化合物番号3-01であることを確認した。

【0088】(実施例8)

[化合物番号3-01の製造例(その2)]1,2-ナフタレンジカルバルデヒド1.84g、4-メチルベンジルホスホン酸ジエチル4.85gをN,N-ジメチルホルムアミド60mlに溶解し、5~10°Cでカリウムtert-ブトキシド2.60gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、水約150mlを加え、析出している結晶を濾取、水洗、乾燥して淡褐色の粉末3.20gを得た。

【0089】次にこの粉末を、エタノール約500mlから再結晶して淡黄色針状結晶1.98g(収率55%)を得た(融点 $161.5\sim 163.0^\circ\text{C}$)。このものの元素分析値は、炭素93.14%(化合物番号3-01としての計算値93.29%)、水素6.62%(化合物番号3-01としての計算値6.71%)であった。

【0090】また、赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスペクトルは、(実施例7)で得た化合物と一致し、両者は同一物質で化合物番号3-01であることを確認した。

【0091】(実施例9)

[化合物番号1-03の製造例](2-メチルフェニル)フェニルメチルホスホン酸ジエチル1.91g、1,2-ビス(4-ホルミルスチリル)ナフタレン(化合物番号2-01)1.17gをN,N-ジメチルホルムアミド18mlに溶解し、5~10°Cでカリウムtert-ブトキシド0.780gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、反応混合物を水約100mlに注入し、析出した固体を濾取、水洗、乾燥して橙黄色粉末1.29gを得た。

【0092】次にこの黄色粉末を、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質1.00gを得た。

【0093】次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100°Cで真空乾燥して強い蛍光を有する黄色結晶0.86g(収率40%)を得た。このものの元素分析値は、炭素93.70%(化合物番号1-03としての計算値93.81%)、水素6.00%(化合物番号1-03としての計算値6.19%)であった。さらに、前記実施例と同様に赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスペクトルにより化合物番号1-03であることを確認した。

【0094】(実施例10)

[化合物番号1-07の製造例]ジ(4-フルオロフェニル)フェニルメチルホスホン酸ジエチル2.04g、1,2-ビス(4-ホ

ルミルスチリル)ナフタレン(化合物番号2-01)1.17gをN,N-ジメチルホルムアミド18mlに溶解し、5~10℃でカリウムtert-ブトキシド0.780gを10分間にわたり少量ずつ添加した。その後、室温にて20時間攪拌してから、反応混合物を水約100mlに注入し、析出した固体を濾取、水洗、乾燥して黄色粉末1.96gを得た。次にこの黄色粉末を、固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:1)にてカラムクロマトを行い、黄色のガラス状物質を得た。

【0095】更に、この黄色ガラス状物質を固定相シリカゲル、移動相としてトルエンおよびヘキサンの混合溶媒(体積比1:2)にて再度カラムクロマトを行い、黄色ガラス状物質1.43gを得た。次いでクロロホルムおよびエタノールの混合溶媒で再結晶、100℃で真空乾燥して強い蛍光を有する黄色結晶1.22g(収率54%)を得た。このものの元素分析値は、炭素84.98%(化合物番号1-07としての計算値85.24%)、水素4.50%(化合物番号1-07としての計算値4.77%)であった。

【0096】さらに、前記実施例と同様に赤外線吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル及びマスマススペクトルにより化合物番号1-07であることを確認した。

【0097】(実施例11)陽極として、透明電極であるインジウム錫酸化物(ITO)の薄膜をあらかじめ形成したガラス基板(ITOガラス基板)の電極上に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極(アルミニウム/リチウム(Al/Li))を順次蒸着により形成して、本発明の有機電界発光素子を作製した。

【0098】具体的には、まず、ITOガラス基板、正孔輸送材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ベンジジン(TPD)、発光材料として本発明の化合物番号1-02の芳香族メチリデン化合物、電子輸送材料としてトリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(Alq) *

*を真空蒸着装置にセットし、 10^{-4} Paまで排気した。

【0099】次にITOガラス基板の電極上に、正孔輸送材であるTPDを0.1~0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着し、正孔輸送層を50nm形成した。次に、発光材料である化合物番号1-02を0.1~0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着し、発光層を50nm形成した。続いて電子輸送材料であるAlqを0.1nm/秒の速度で蒸着し、膜厚10nmの電子輸送層を形成した。さらにLiを0.01~0.02nm/秒、Alを1~2nm/秒の蒸着速度で同時に蒸着し、Al/Li電極を形成した。その厚さは150nmとした。

【0100】これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、また膜厚は水晶振動子によってモニターすることにより制御した。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、有機電界発光素子を作成した。この様にして作成した素子に、電圧を印加したところ、均一な青色の発光が得られた。その発光スペクトルのピーク波長は483nmであり、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を印加した場合の駆動電圧ならびに発光輝度を測定したところ、駆動電圧は7.4V、発光輝度は $2500\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0101】

【発明の効果】上述のように、本発明に関わる芳香族メチリデン化合物を用いた本発明の有機電界発光素子は、発光特性に優れ、且つ、安定性にも優れた長寿命の素子である。従って、本発明の化合物ならびにそれらの製造方法は、工業的に極めて重要なものであると言える。

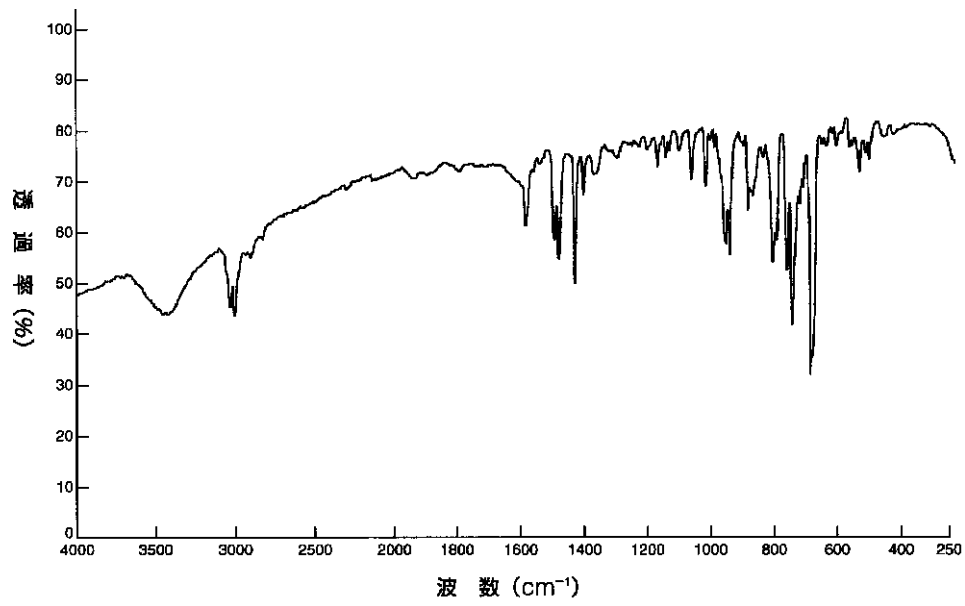
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化合物番号1-02の赤外線吸収スペクトルを示す図

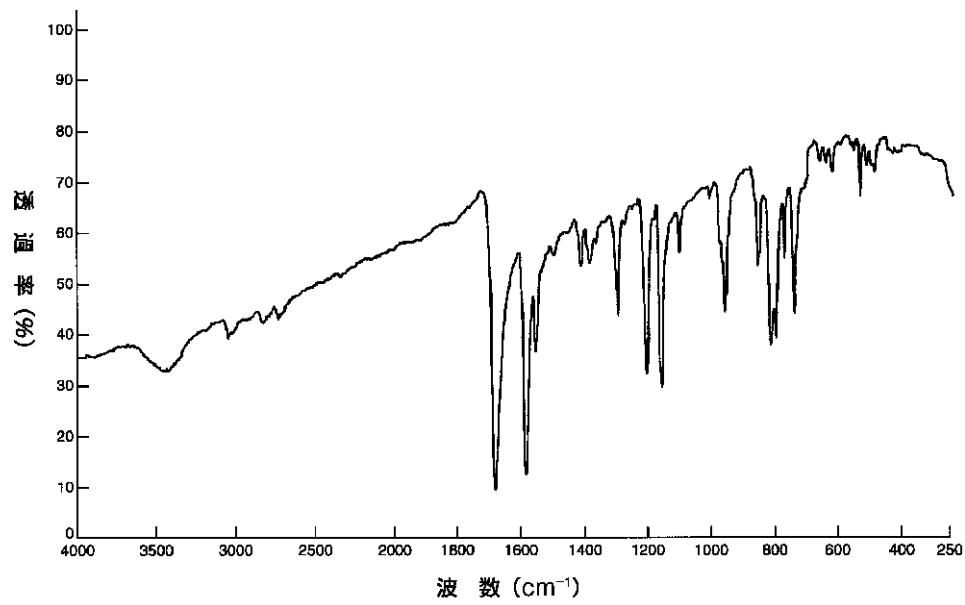
【図2】本発明の化合物番号2-01の赤外線吸収スペクトルを示す図

【図3】本発明の化合物番号3-01の赤外線吸収スペクトルを示す図

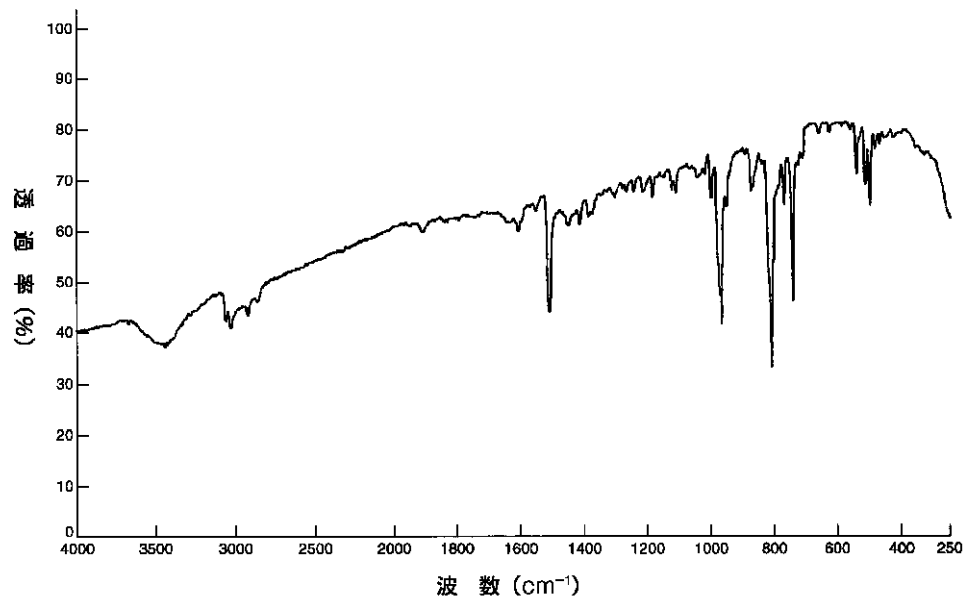
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 45/68 47/548		C 0 7 C 45/68 47/548	
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

专利名称(译)	芳族亚甲基化合物，芳族醛化合物和甲基苯乙烯基化合物，用于制备它们，以及制备它们的方法		
公开(公告)号	JP2002212113A	公开(公告)日	2002-07-31
申请号	JP2001015384	申请日	2001-01-24
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	橋本 充		
发明人	橋本 充		
IPC分类号	H01L51/50 C07C2/86 C07C15/56 C07C15/62 C07C17/263 C07C25/24 C07C45/68 C07C47/548 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C15/56 C07C2/86 C07C15/62 C07C17/263 C07C25/24 C07C45/68 C07C47/548 C09K11/06.615 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/EB00 4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AB76 4H006/AB84 4H006/AB92 4H006/AC22 4H006/EA23 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC27 3K107/CC29 3K107/DD59 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于电子照相感光体的电荷传输材料，电荷传输材料和有机电致发光元件的发光材料或各种有机半导体元件的新有机化合物。溶液：通式1的新芳族亚甲基化合物[R11和R21各自为未取代/取代的烷基，未取代的/取代的烷氧基，卤素，氰基或硝基；(n11)是0至6的整数；(n12)是0至4的整数；当(n11)和(n12)各自是≥2的整数时，R11和R12可以各自为相同或不同的取代基；R31和R41各自为H，未取代/取代的烷基，未取代/取代的环烷基，未取代/取代的芳香族基团或未取代/取代的芳香族杂环基。R31和R41可以是相互相同/不同的取代基；R31和R41可以一起形成未取代/取代的芳环或芳香杂环稠环，芳香醛化合物和甲基苯乙烯基化合物，用于制备该化合物，并提供制备该化合物的方法。

