# (19)日本国特許庁(JP) (12) **公開特許公報**(A) (11)特許出願公開番号

特開2002 - 212115

(P2002 - 212115A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int .CI <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 7 C 15/58		C 0 7 C 15/58	3 K 0 0 7
1/32		1/32	4 C O 5 5
25/22		25/22	4 H O O 6
43/215		43/215	
47/55		47/55	
	審査請求	未請求 請求項の数 110L(全 18	8数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 15385(P2001 - 15385)

(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 AB08 AB11 EB00

4C055 AA01 BA01 CA01 DA30 4H006 AA01 AB76 AB92

(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の提供する。

【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ルル化合物、並びにそれらの制造方法



[R<sup>11</sup>およびR<sup>21</sup>は非置換/置換アルキルもしくは アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基又は二トロ基、 n<sup>11</sup>は 0 ~ 6 の整数、 n<sup>21</sup>は 0 ~ 4 整の整数を表 す。]

#### 【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。

1

$$[H]_{R^{41}} \xrightarrow{H}_{C=C} \xrightarrow{H}_{C$$

[但し、上記式中R<sup>11</sup>およびR<sup>21</sup>は、非置換もしくは置換 10 3、4、5又は6の整数を表し、n<sup>23</sup>は0、1、2、3又は4の整 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<sup>11</sup>は0、1、2、 3、4、5又は6の整数を表し、n<sup>21</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>11</sup>、n<sup>21</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>11</sup>、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<sup>31</sup>およびR<sup>41</sup>は、水素(但しR<sup>31</sup>およびR<sup>41</sup>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R³¹およびR⁴¹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 20 UR<sup>31</sup>およびR<sup>41</sup>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<sup>31</sup>およびR<sup>41</sup>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、R31およびR41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2】 下記一般式(2)で表される化合物。

「但し、上記式中R<sup>12</sup>およびR<sup>22</sup>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<sup>12</sup>は0、1、2、 3、4、5又は6の整数を表し、n<sup>22</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>12</sup>、n<sup>22</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>12</sup>、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 ۱۱。]

【請求項3】 下記一般式(3)で表される化合物。 【化3】

$$\begin{array}{c|c} H_{3}C & & H_{3}H & & H_{3}C \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ &$$

「但し、上記式中R<sup>13</sup>およびR<sup>23</sup>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<sup>13</sup>は0、1、2、 数を表す。n<sup>13</sup>、n<sup>23</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>13</sup>、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 l1。]

【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。

「但し、上記式中R<sup>14</sup>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<sup>14</sup>は0、1、2、3、4、5又 は6の整数を表す。n<sup>14</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>14</sup>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 30 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。 1

【化5】

「但し、上記式中R<sup>24</sup>は、非置換もしくは置換アルキル 40 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<sup>24</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>24</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>24</sup>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<sup>32</sup>およびR<sup>42</sup>は、 水素(但しR<sup>32</sup>およびR<sup>42</sup>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R32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R32およびR42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 50 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

(5)

(3)

表す。1

3

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5】 (化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R³³およびR⁴³は、水素(但しR³³およびR⁴³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R³³およびR⁴³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R³³およびR⁴³が同時にシクロアルキル基で20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、R³³およびR⁴³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、R³³およびR⁴³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、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<sup>15</sup>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、シアノ基又は二トロ基を表し、n<sup>15</sup>は0、1、2、3、4、5又 40は6の整数を表す。n<sup>15</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>15</sup>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。]

【化8】

$$(RO)_2OPH_2C$$
  $R^{34}$   $R^{34}$   $R^{25}$   $R^{25}$   $R^{25}$   $R^{44}$   $R^{34}$ 

[但し、上記式中R<sup>25</sup>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<sup>25</sup>は0、1、2、3又は4の整数を表す。n<sup>25</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>25</sup>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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>は、水素(但しR<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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

【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。

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

[ $\{H, 9\}$ ]

( $RO)_2OPH_2C$  C=C C=C  $CH_2PO(OR)_2$ ( $R^{26}$ )  $n^{26}$ ( $R^{16}$ )  $n^{16}$ 

[但し、上記式中R<sup>16</sup>およびR<sup>26</sup>は、非置換もしくは置換30 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、シアノ基又は二トロ基を表し、n<sup>16</sup>は0、1、2、3又は4の整数を表す。n<sup>16</sup>、n<sup>26</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>16</sup>、R<sup>26</sup>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】

O=C R<sub>35</sub>
R<sub>45</sub>

[但し、上記式中R<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>は、水素(但しR<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup> 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<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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。]

5

【請求項8】 (化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、前記アセタール化合物をアルデヒド化合物 に誘導する請求項2記載の化合物の製造方法。

OHC — 
$$CH(OR)_2$$
 10

「但し、上記式中R<sup>27</sup>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<sup>27</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>27</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>27</sup>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 20 【発明の詳細な説明】 は置換アルキル基を表す。1

【請求項9】 (化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 る請求項2記載の化合物の製造方法。

#### 【化12】

OHC—
$$(R^{28})n^{28}$$
(12)

「但し、上記式中R<sup>28</sup>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<sup>28</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>28</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>28</sup>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)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 する請求項3記載の化合物の製造方法。

# 【化13】

「但し、上記式中R<sup>29</sup>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<sup>29</sup>は0、1、2、3又は4の整 50 の発光が得られたとされており、その後この提案を発端

数を表す。n<sup>29</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>29</sup>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)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 する請求項3記載の化合物の製造方法。

# 【化14】

(4)

$$H_3C$$
  $CH_2PO(OR)_2$   $(R^{20})n^{20}$   $(14)$ 

「但し、上記式中R<sup>20</sup>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<sup>20</sup>は0、1、2、3又は4の整 数を表す。n<sup>20</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>20</sup>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。1

#### [0001]

【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]

30 【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。

【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 40 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。

【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 の両キャリヤー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

(5)

として、周辺の活発な研究が行われるようになっている。現在では様々な材料や素子構成等が提案され、実用 化に向けた研究開発が活発に行われている。

#### [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 10 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 20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スチ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30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]

[
$$\{R, 1, 5\}$$
]

 $R^{31}$ 
 $C = C$ 
 $R^{41}$ 
 $R^{21}$ )  $R^{21}$ 
 $R^{21}$ )  $R^{21}$ 
 $R^{41}$ 
 $R^{41}$ 
 $R^{41}$ 
 $R^{41}$ 
 $R^{41}$ 

【0011】[但し、上記式中R<sup>11</sup>およびR<sup>21</sup>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、シアノ基又は二トロ基を表し、n<sup>11</sup>は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、n<sup>21</sup>は0、1、2、3又は4の整数を表す。n<sup>11</sup>、n<sup>21</sup>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、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した、又は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した、因は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した、因は非置換もしくは置換芳香族複素環の縮合した。目又は、下記一般式(2)で表される化合物である。

# [0012]

【 0 0 1 3 】 [ 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、シアノ基又は二トロ基を表し、 $n^{12}$ 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 1 7 】  

$$H_3C$$
 —  $C=C$  —  $C=C$  —  $C=C$  —  $C+3$  —

40 【 0 0 1 5 】 [ 但し、上記式中R<sup>13</sup>およびR<sup>23</sup>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<sup>13</sup>は0、1、2、3又は4の整数を表す。n<sup>13</sup>、n<sup>23</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>13</sup>、R<sup>23</sup>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 50 る、前記一般式(1)で示される化合物の製造方法であ

9 る。 [0016] 【化18】 [() CH₂PO(OR)₂ (RO)<sub>2</sub>OPH<sub>2</sub>O (4)

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<sup>14</sup>は0、1、 2、3、4、5又は6の整数を表す。n<sup>14</sup>が2以上の整数のと き、R<sup>14</sup>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。 1

[0018] 【化19】

OHC 
$$\stackrel{\text{H}}{=}$$
  $\stackrel{\text{C}}{=}$   $\stackrel{\text{C}}{=}$ 

【0019】「但し、上記式中R<sup>24</sup>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<sup>24</sup>は0、1、 2、3又は4の整数を表す。n<sup>2 4</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>2 4</sup> 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R32 およびR<sup>42</sup>は、水素(但しR<sup>32</sup>およびR<sup>42</sup>が同時に水素で 30 ある場合を除く)、非置換もしくは置換アルキル基(但 UR32およびR42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R32 およびR<sup>42</sup>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<sup>32</sup>およびR<sup>42</sup>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<sup>32</sup>およびR<sup>42</sup>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、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

[0020] 【化20】

る。

\*【0021】「但し、上記式中R<sup>33</sup>およびR<sup>43</sup>は、水素 (但しR<sup>33</sup>およびR<sup>43</sup>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R33およびR43が同 【0017】[但し、上記式中R<sup>14</sup>は、非置換もしくは 10 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<sup>33</sup>およびR<sup>43</sup>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<sup>33</sup>およびR<sup>43</sup>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、R33およびR43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。1

> 20 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]

【0023】[但し、上記式中R15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<sup>15</sup>は0、1、 2、3、4、5又は6の整数を表す。n<sup>15</sup>が2以上の整数のと き、R<sup>15</sup>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。]

40 [0024]

【化22】

)
$$(RO)_2OPH_2C$$
 $(R^{25})$   $n^{25}$   $R^{44}$ 

【0025】「但し、上記式中R<sup>25</sup>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 50 ロゲン基、シアノ基又はニトロ基を表し、n<sup>25</sup>は0、1、

(7)

2、3又は4の整数を表す。n<sup>25</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>25</sup> 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R34 およびR<sup>44</sup>は、水素(但しR<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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 UR<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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<sup>34</sup> およびR<sup>44</sup>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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>は、互いに同 10 化合物の製造方法である。 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<sup>34</sup>およびR<sup>44</sup>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。 ]

11

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。

[ 0 0 2 6 ]  
[ (H. 2 3 ]  
(RO)<sub>2</sub>OPH<sub>2</sub>C 
$$\stackrel{\text{H}}{=}$$
  $\stackrel{\text{H}}{=}$   $\stackrel$ 

【0027】[但し、上記式中R16およびR26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<sup>16</sup> 30 は0、1、2、3、4、5又は6の整数を表し、n<sup>26</sup>は0、1、 2、3又は4の整数を表す。n<sup>16</sup>、n<sup>26</sup>が2以上の整数のと き、R<sup>16</sup>、R<sup>26</sup>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。 ]

【0029】[但し、上記式中R35およびR45は、水素 (但しR³5およびR⁴5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R³5およびR⁴5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R35およびR45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、 50 R<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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<sup>35</sup>およびR<sup>45</sup>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、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、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、前記一般式(2)で示される

[0030] 【化25】

【0031】 「但し、上記式中R<sup>27</sup>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<sup>27</sup>は0、1、 20 2、3又は4の整数を表す。n<sup>27</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>27</sup> 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。 1 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

[0032] 【化26】

【0033】「但し、上記式中R<sup>28</sup>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<sup>28</sup>は0、1、 2、3又は4の整数を表す。n<sup>28</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>28</sup> は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる 40 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

[0034] 【化27】

【0035】[但し、上記式中R<sup>29</sup>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<sup>29</sup>は0、1、 2、3又は4の整数を表す。n<sup>29</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>29</sup> は、複数の同一置換基からなる場合、又は複数の異なる 10 ン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロルメタン、ジ 置換基からなる場合のいずれであってもよい。 1 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】

$$H_3C$$
  $CH_2PO(OR)_2$   $(R^{20})n^{20}$   $(14)$ 

【0037】「但し、上記式中R<sup>20</sup>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<sup>20</sup>は0、1、 2、3又は4の整数を表す。n<sup>20</sup>が2以上の整数のとき、R<sup>20</sup> 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 30 には、濃縮や貧溶媒による希釈などにより粗製品を取り 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 40 アルキルアセタールとの反応によって一般式(2)のアセ 反応、一般式(2)で表されるビス(4-ホルミルスチリ 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(1 0)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

代わりに、対応するメチルトリアリ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 クロル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 20 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 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 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 いて、そこで用いるメチルホスホン酸エステル誘導体の 50 式(12)で表されるトルアルデヒド誘導体との反応、ある

\*都合良く得ることが出来るものである。

[0050]

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\*

10 【 0 0 5 1 】[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

17

18

[0053]

* * *【表2】		
化合物番号	化学構造式	
1-05	F <sub>3</sub> C	
1-06	H <sub>3</sub> C  C:C-\times C:C-	
1-07		
1-08	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	

【0054】 【表3】

	(11) <b>2</b> 9	特開
化合物番号	化学構造式	
1-09		
1-10		
1-11		
1-12		

[0055] 【表4】

	(12) <b>22</b>	特原
化合物番号	化学構造式	
1-13	H <sub>3</sub> C C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	
1-14	H <sub>3</sub> CO H H H C C C C	
1-15	C:C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	3
1-16	C=C-C-C=C C=C NO <sub>2</sub> N	

[0056] 【表5】

	(13) <b>23</b>	特別
化合物番号	化学構造式	
1-17	H <sub>3</sub> CO	3
1-18	C-t-O-t-t-C-t-t-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-	
1-19		
1-20		

[0057] 【表6】

_	26
化合物番号	化学構造式
2-01	онс-{}-с=с + н н - С=с-{}-сно
2-02	онс-Ф-с-с-сно сн₃
2-03	OHC—CH3 H3C H H H C=C-C-C-C+O
2-04	онс-С-с-с-сно

【0058】 【表7】

化合物番号	化学構造式		
3-01	н₃с-∕с₌с С₌с-⟨сн₃		
3-02	H <sub>3</sub> C-\rightarrow\text{C=C} H H C=C \rightarrow\text{CH} <sub>3</sub>		
3-03	н₃со н₃с- с-с-с-с-с-сн₃		
3-04	н₃с-С=с Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н Н		

【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)]1,3-ジメチルナフタレン- , '-ジイルジホスホン酸テトラエチル0.857g、4'-ホルミル- -フェニルスチルベン1.14gをN,N-ジメチルホルムアミド12mlに溶解し、5~10 でカリウムtert-プトキシド0.520gを10分間にわたり少量ずつ添

加した。その後、室温にて20時間撹拌してから、反応混合物を水約150mlに加え、沈殿物を濾取、水洗、乾燥して淡黄色の粉末1.33gを得た。

【0062】次にこの淡黄色粉末を、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、淡黄色のガラス状物質を得た。更に、この淡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10い、淡黄色ガラス状物質1.26gを得た。

【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で真空乾燥して強い蛍光を有する淡黄色結晶1.17g(収率85%)を得た(融点:180)。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5.68%(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1590cm<sup>1</sup>付近に認めた。プロトン核磁気共鳴ス

30

ペクトル (溶媒CDCI<sub>3</sub>、内部標準TMS) では芳香環環プロ トン及びアルケンプロトンを =6.9~8.2ppm(40H)に認 めた。

【0064】また、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。

## 【0065】(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3.04g、1,3-ビス(4-ホルミルスチリ ル)ナフタレン(化合物番号2-01)1.94gをN,N-ジメチル 10 [化合物番号1-02の製造例(その4)]ベンゾフェノン1.82 ホルムアミド30mlに溶解し、5~10 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時間撹拌してから、水100mlを加え、 沈殿物を濾取、水洗、乾燥して淡黄粉末2.28gを得た。

【0066】次にこの淡黄色粉末を(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へ 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、淡黄色のガラス状物質を得た。更に、この淡黄色 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 20 行い、淡黄色のガラス状物質を得た。更に、この淡黄色 ラムクロマトを行い、淡黄色ガラス状物質2.10gを得 た。

【0067】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 る淡黄色結晶1.88g(収率55%)を得た(融点:180)。 このものの元素分析値は、炭素93.89%(化合物番号1-02 としての計算値94.15%)、水素5.66%(化合物番号1-02と しての計算値5.85%)であった。

【0068】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。

# 【0069】(実施例3)

[化合物番号1-02の製造例(その3)]1,3-ナフタレンジカ ルバルデヒド0.921g、4-(2,2'-ジフェニルビニル)ベン ジルホスホン酸ジエチル4.06gをN,N-ジメチルホルムア ミド30mlに溶解し、5~10 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時間撹拌してから、水100mlを加え、沈殿物を 濾取、水洗、乾燥して淡黄粉末2.10gを得た。

【0070】次にこの淡黄色粉末を(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へ 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、淡黄色のガラス状物質を得た。更に、この淡黄色 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、淡黄色ガラス状物質1.83gを得 た。

【0071】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 50 5.19%)であった。

る淡黄色結晶1.55g(収率45%)を得た(融点:180)。 このものの元素分析値は、炭素93.91%(化合物番号1-02 としての計算値94.15%)、水素5.68%(化合物番号1-02と しての計算値5.85%)であった。

【0072】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。

#### 【0073】(実施例4)

(16)

g、1,3-ビス(4-メチルスチリル)ナフタレン- , '-ジ イルジホスホン酸テトラエチル3.16gをN,N-ジメチルホ ルムアミド30mlに溶解し、5~10 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時間撹拌してから、水100mlを加え、沈 殿物を濾取、水洗、乾燥して淡黄粉末1.90gを得た。

【0074】次にこの淡黄色粉末を(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へ キサンの混合溶媒(体積比1:1)にてカラムクロマトを 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、淡黄色ガラス状物質1.42gを得

【0075】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 る淡黄色結晶1.28g(収率37%)を得た(融点:180)。 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5.79%(化合物番号1-02と 30 しての計算値5.85%)であった。

【0076】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。

# 【0077】(実施例5)

[化合物番号2-01の製造例(その1)]1,3-ジメチルナフタ レン- , '-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モノジエチルアセタール8.75gを N,N-ジメチルホルムアミド80mlに溶解し、5~10 でカ 40 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25時間撹拌してから、36 %塩酸38.5mlを加え、浴温80-85 で更に30分間撹拌し た。放冷後、水約150mlを加え、析出結晶を濾取水洗し た後、60 で真空乾燥して淡黄色結晶7.30gを得た。 【0078】得られた淡黄色結晶を、トルエンおよびエ タノールの混合溶媒から再結晶した後、80 で真空乾燥 して6.13g(収率79%)の淡黄色結晶を得た。このものの元 素分析値は、炭素86.39%(化合物番号2-01としての計算 値86.57%)、水素4.97%(化合物番号2-01としての計算値

32

【0079】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スペ クトルにより化合物番号2-01であることを確認した。 【0080】(実施例6)

31

[化合物番号2-01の製造例(その2)]1,3-ジメチルナフタ レン- , '-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 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時間撹拌してから、水約300mlを加え、結晶を 10 インジウム錫酸化物(ITO)の薄膜をあらかじめ形成した 瀘取水洗した後、更にエタノール200mlで熱洗浄して6.2 0gの淡黄色粉末を得た。

【0081】得られた淡黄色粉末をトルエンおよびエタ ノールの混合溶媒から再結晶を繰り返し、80 で真空乾 燥して1.40g(収率18%)の淡黄色結晶を得た。このものの 元素分析値は、炭素86.43%(化合物番号2-01としての計 算値86.57%)、水素5.12%(化合物番号2-01としての計算 値5.19%)であった。

【0082】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。

# 【0083】(実施例7)

[化合物番号3-01の製造例(その1)]1,3-ジメチルナフタ レン- , '-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 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時間撹拌してから、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3.33 30 これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、 qを得た。

【0084】次にこの粉末を、エタノールから再結晶し て淡黄色結晶2.12g(収率59%)を得た。このものの元素分 析値は、炭素93.07%(化合物番号3-01としての計算値93. 29%)、水素6.49%(化合物番号3-01としての計算値6.71%) であった。

【0085】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スペ クトルにより化合物番号3-01であることを確認した。 【0086】(実施例8)

[化合物番号3-01の製造例(その2)]1,3-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 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時間撹拌し 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。

【0087】次にこの粉末を、エタノールから再結晶し\*

\*て淡黄色結晶2.11g(収率59%)を得た。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6.69%(化合物番号3-01としての計算値6.71 %)であった。

【0088】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。

【0089】(実施例9)陽極として、透明電極である 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、陰極として、アルミニウム/リチ ウム(AI/Li)電極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。

【0090】具体的には、先ず、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(Alg) 20 を真空蒸着装置にセットし、10 ⁴Paまで排気した。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。

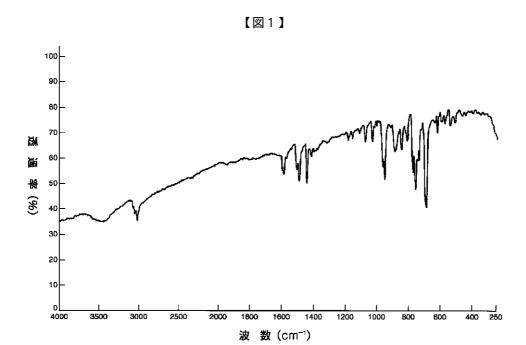
【0091】次に、発光材料である化合物番号1-02を0. 1~0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着し、発光層を50nm形成し た。続いて電子輸送材料であるAIqを0.1nm/秒の速度で 蒸着し、膜厚10nmの電子輸送層を形成した。さらにLiを 0.01~0.02nm/秒、AIを1~2nm/秒の蒸着速度で同時に蒸 着し、AI/Li電極を形成した。その厚さは150nmとした。 また膜厚は水晶振動子によってモニターすることにより 制御した。

【0092】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。100mA/cm<sup>2</sup>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7.3V、発光輝度は2200cd/m<sup>2</sup>であった。

#### [0093]

【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



# フロントページの続き

(51) Int.CI. <sup>7</sup>	識別記 <del>号</del>	FΙ	テーマコード(参考)
C 0 7 C 205/06		C 0 7 C 205/06	
255/52		255/52	
C 0 7 D 213/04		C 0 7 D 213/04	
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	В



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	<u>JP2002212115A</u>	公开(公告)日	2002-07-31
申请号	JP2001015385	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 C07C1/32 C07C15/58 C07C25/22 C07C43/215 C07C47/55 C07C205/06 C07C255/52 C07D213/04 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C15/58 C07C1/32 C07C25/22 C07C43/215 C07C47/55 C07C205/06 C07C255/52 C07D213/04 C09K11/06.615 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/EB00 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/CA01 4C055 /DA30 4H006/AA01 4H006/AB76 4H006/AB92 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC27 3K107/CC29 3K107/DD59 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

## 摘要(译)

(带更正)解决的问题:提供用于电子照相感光体的电荷传输材料,有机电致发光元件或各种有机半导体元件的电荷传输材料或发光材料的新型有机化合物。一种由通式1表示的新型芳亚甲基化合物,用于制备它们的芳族醛化合物和甲基苯乙烯基化合物及其制备方法。[R11和R21为未取代/取代的烷基或烷氧基,卤素,氰基或硝基,n11为0至6的整数,n21为0至4的整数代表整数。]

$$\begin{array}{c} \mathbb{R}^{31} \\ -\mathbb{C} \\ -\mathbb{$$