

(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2003 - 160548

(P2003 - 160548A)

(43)公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] （参考）
C 0 7 C229/60		C 0 7 C229/60	3 K 0 0 7
C 0 7 D209/86		C 0 7 D209/86	4 C 2 0 4
C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06	4 H 0 0 6
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	D
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L （全 34数）			

(21)出願番号 特願2001 - 400287(P2001 - 400287)
(22)出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)
(31)優先権主張番号 特願2001 - 275297(P2001 - 275297)
(32)優先日 平成13年9月11日(2001.9.11)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 394013644
ケミプロ化成株式会社
兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号
(72)発明者 上田 充
東京都江東区越中島1丁目3番地17 - 603
(72)発明者 福岡 直彦
兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号
ケミプロ化成株式会社内
(72)発明者 田上 早苗
兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号
ケミプロ化成株式会社内
(74)代理人 100094466
弁理士 友松 英爾 （外1名）
最終頁に続く

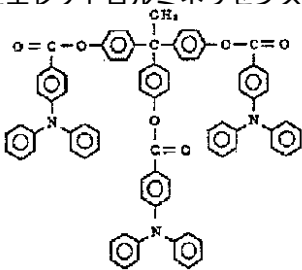
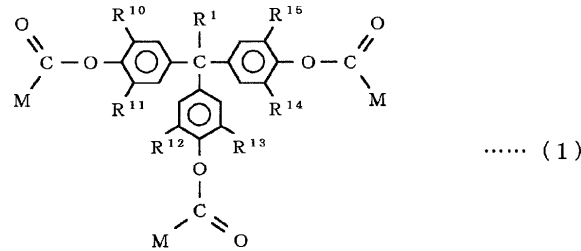
(54)【発明の名称】 1, 1, 1 - トリス（4 - カルボニルオキシアリール） - アルカン誘導体、その製造方法、それよりなる正孔輸送材料およびそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 （修正有）

それを用いたエレクトロルミネッセンス素子。

【課題】 分子量が650～5000、好ましくは650～2000、とくに好ましくは1000～2000の範囲であって、溶媒に溶かした形で成膜が可能な新規な1, 1, 1 - トリス（4 - カルボニルオキシアリール） - アルカン誘導体、その製造方法、それよりなる正孔輸送材料およびそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子の提供。

【解決手段】 下記一般式（1）で示される

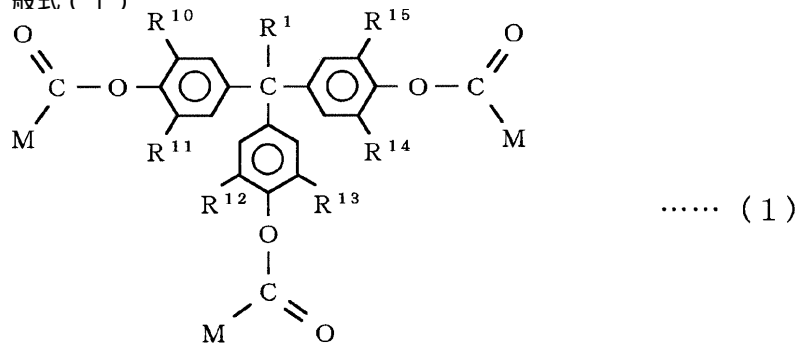


1, 1, 1 - トリス（4 - カルボニルオキシアリール）
- アルカン誘導体（具体的には下記化合物が例示される）、その製造方法、それよりなる正孔輸送材料および

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

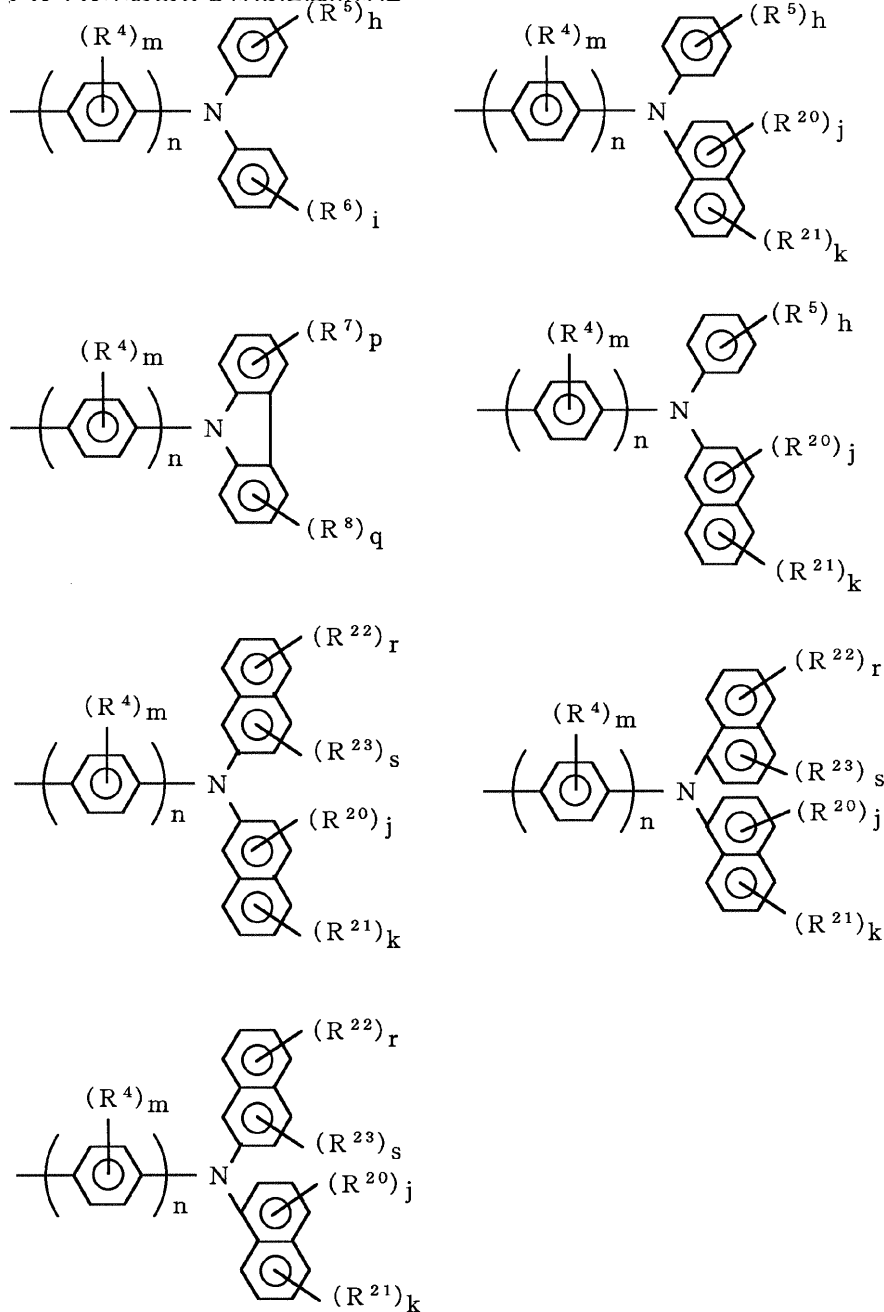
【化 1】



〔式中、 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基およびp位またはm位に

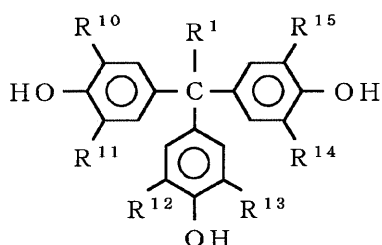
アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Mは、

【化 2】



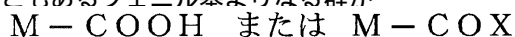
(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

【請求項2】 前記 R^1 がメチル基である請求項1記載 *



..... (2)

(式中 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基および p 位または m 位にアルキル置換基をもつことのあるフェニル基よりなる群か



..... (3)

〔式中、 M は、

*の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

【請求項3】 前記 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} がいずれも水素である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

【請求項4】 n が1である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

10 【請求項5】 前記 R^5 および R^6 がいずれもメチル基である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

【請求項6】 下記一般式(2)

【化3】

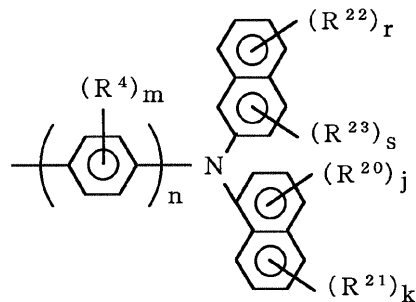
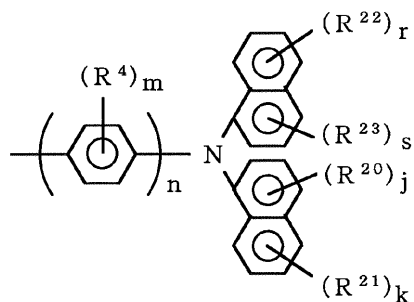
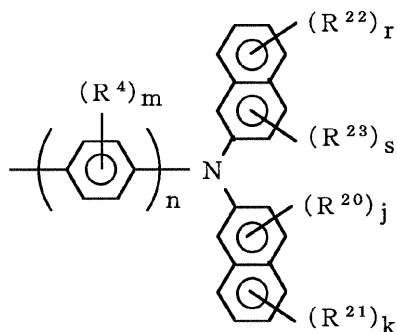
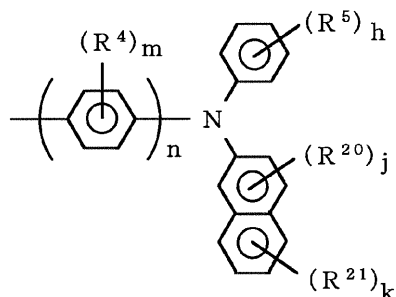
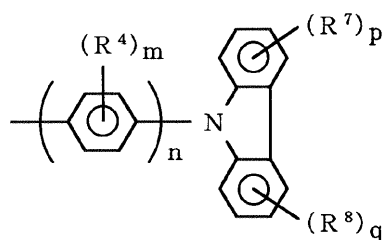
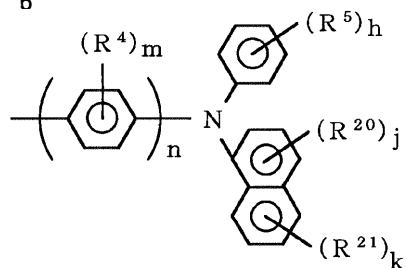
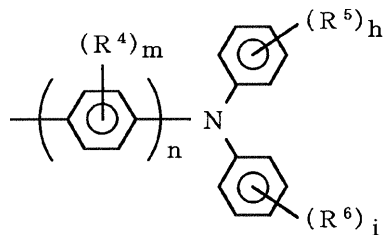
らそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシアリール) - アルカン誘導体と下記一般式(3)

【化4】

【化5】

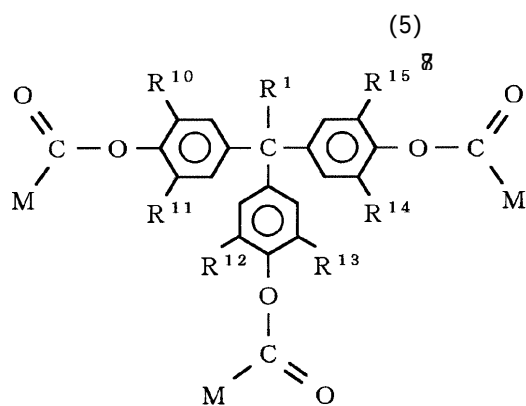
(4)

6



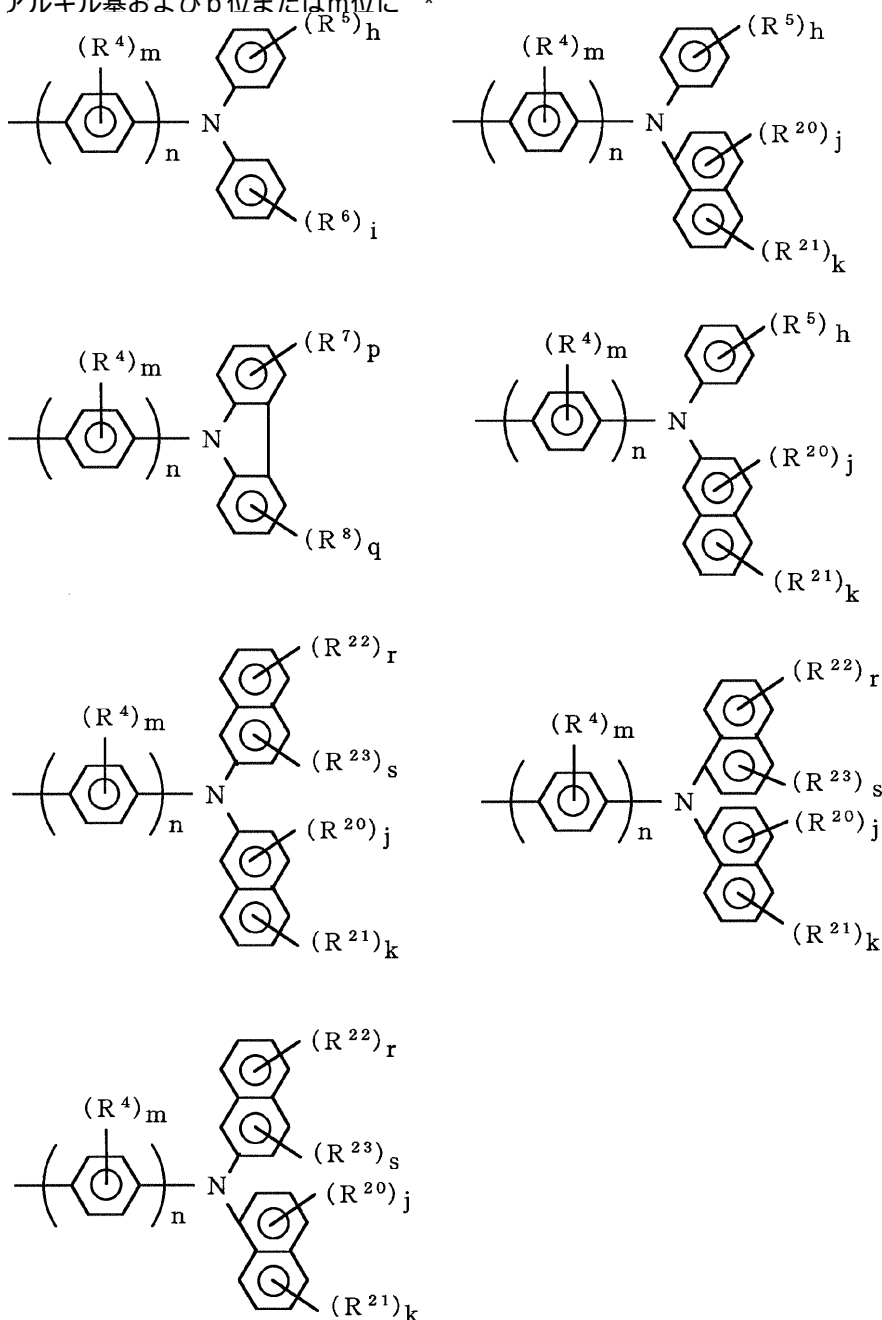
(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立し

て選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群から選ばれた基であり、 X はハロゲンである。)で示されるジアリーールアミノ置換芳香族カルボン酸またはそのハロゲン化物とを反応させることを特徴とする下記一般式(1)
【化6】



〔式中、 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基およびo位またはm位に*

*アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Mは、
【化7】



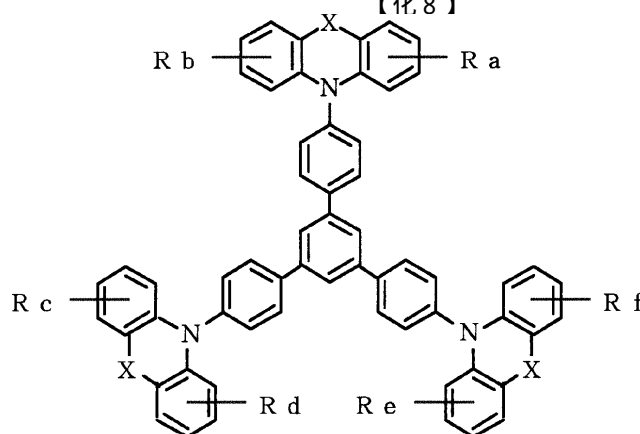
〔式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および

^{2,3} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、h および i はそれぞれ 1 ~ 5 の整数より独立して選ばれた数であり、k、p、q および r はそれぞれ 1 ~ 4 の整数より独立して選ばれた数であり、j および s はそれぞれ 1 ~ 3 の整数より独立して選ばれた数であり、m は 1 ~ 4 の整数より選ばれた数であり、n は 1 または 2 である。) よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。] で示される 1, 1, 1 - トリス (4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体の製造方法。 10

【請求項 7】 請求項 1 ~ 5 いずれか記載の 1, 1, 1 - トリス (4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体よりなる正孔輸送材料。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 5 いずれか記載の 1, 1, 1 - トリス (4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体よりなる正孔輸送材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】



〔式中、X は酸素又は窒素を示し R a (a は 1 ~ 4 の整数を示す。)、R b (b は 1 ~ 4 の整数を示す。)、R c (c は 1 ~ 4 の整数を示す。)、R d (d は 1 ~ 4 の整数を示す。)、R e (e は 1 ~ 4 の整数を示す。) 及び R f (f は 1 ~ 4 の整数を示す。) は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示すが、好ましくはすべてが水素である。〕で表わされるヘテロ環基を有するフェニル基置換ベンゼン誘導体 (分子量は 800 ~ 900) が開示されており、従来の光・電子機能を有する低分子量有機化合物がそれ自体では薄膜形成能をもたず、バインダー樹脂の助けをかりなければ薄膜化不能であったのに対して、この化合物は、バインダー樹脂を用いることなく、薄膜化することができ、正孔輸送材料として使用できる旨記載されているが、この化合物の薄膜化手段はやはり真空蒸着法によるものであることが明記されており、この化合物も蒸着法の欠点

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正孔輸送材料として有用な新規化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来正孔輸送材料を製膜するに当たっては、分子量がほぼ 500 以下の低分子量化合物よりなる正孔輸送材料を蒸着させたり、プラスチック状の高分子化合物 (分子量 5000 以上である) よりなる正孔輸送材料を溶剤に溶解して塗布する手段が採用されていた。いいかえれば、プラスチック状の高分子系正孔輸送材料に限り溶液塗布法が適用できたが、それ以外の場合には蒸着による製膜方法しかないと考えられていた。蒸着手段は系を減圧に保つ必要があるため、連続方式が採用できず、パッチ方式によるしかないので製膜方法としては非能率的なものであり、コスト高は避けられなかった。

【0003】特開平 6 - 312982 号公報には、下記一般式

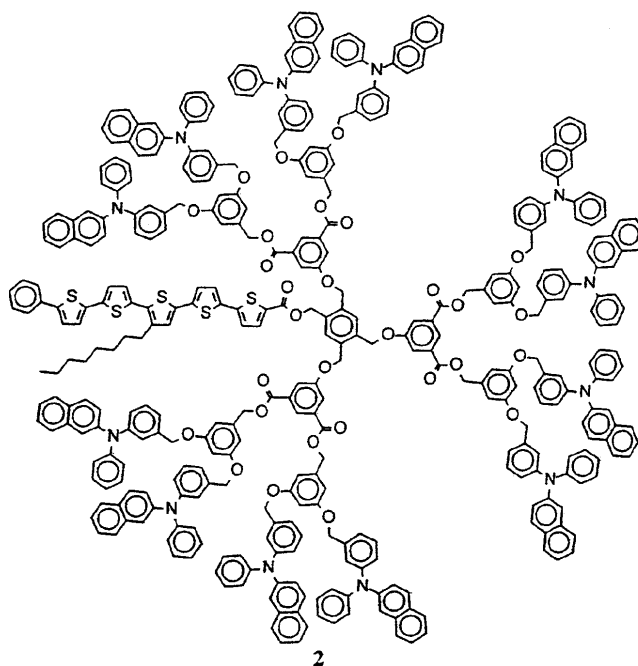
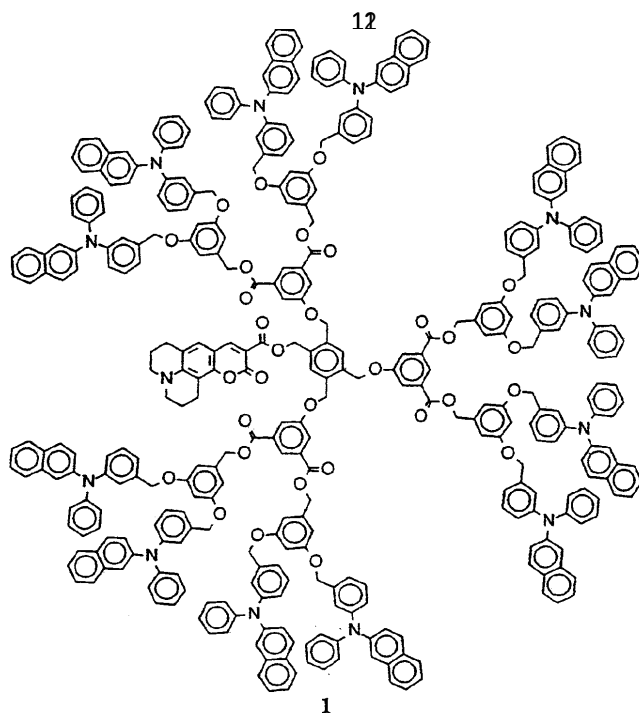
【化 8】

から逃れることのできないものである。

【0004】一方、1984 年、京都で開催された第 1 回国際高分子会議で米国の D. A. Tomalia により dendrimer という新しいタイプの高分子が提案された。dendrimer (dendrimer) とは、「樹木」の意を表す「dendr -」を語源としており、中心のコア (核) から規則的に枝分かれした高分子のことである。この dendrimer の分野において、エレクトロルミネッセンスに用いることができるものが、A. W. Freeman と J. M. J. Frechet により ACS Polymer Preprint Vol. 40, No. 2, 第 1246 ~ 1247 頁 (1999) において発表されている。この dendrimer は、下記の構造式

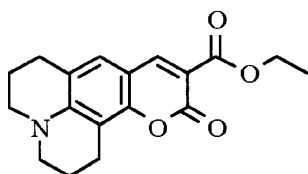
【化 9】

(7)



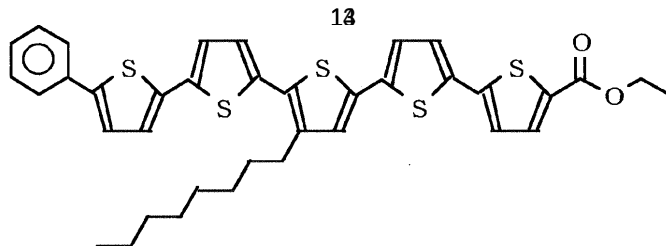
で示される化合物であるフェノールよりなる中心骨格にデンドロンが2つの層をなしてとり巻き、さらにその外層に特定のアミノトリフェノール構造体が結合しており、かつフェノールよりなる中心骨格の1つの結合手に〔化9〕の1の構造式化合物には、下記式

【化10】



で示される基が、また〔化9〕の2の構造式化合物には、下記式

【化11】



で示される基が、それぞれ結合した構造のものであり、これらの化合物を製造するためには、何工程もの反応を繰り返されなければならず、学問的にはともかく実用性に欠ける化合物であるうえ、その分子量は5700前後に達する高分子化合物である。

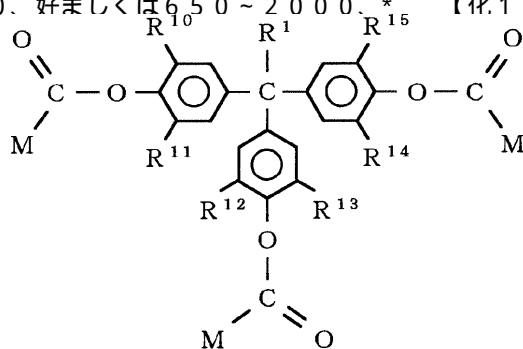
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分子量が650～5000、好ましくは650～2000、^{*}15

*とくに好ましくは1000～2000の範囲であって、溶媒に溶かした形で成膜が可能な新規な1,1,1-トリス(4-カルボニルオキシアリール)-アルカン誘導体、その製造方法、それよりなる正孔輸送材料およびそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子を提供する点にある。

【0006】本発明の第1は、下記一般式(1)

【化12】

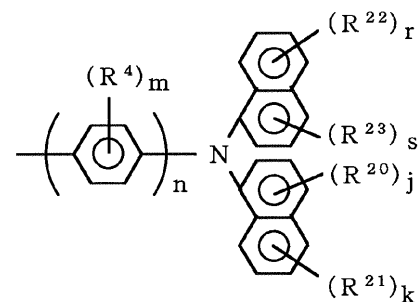
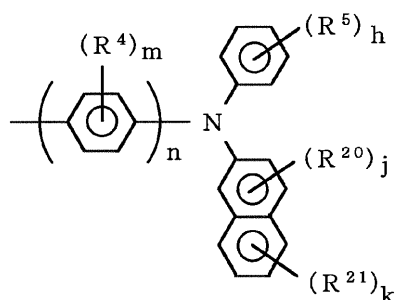
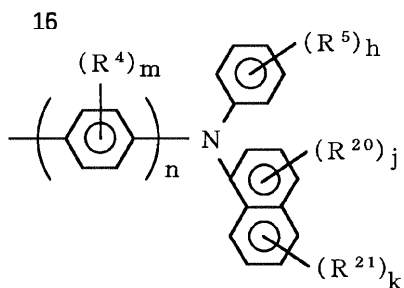
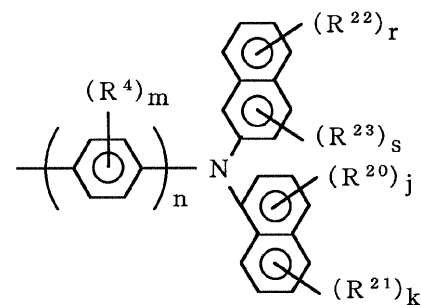
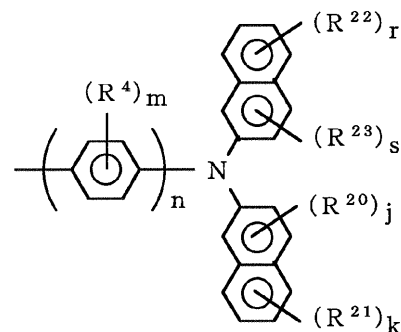
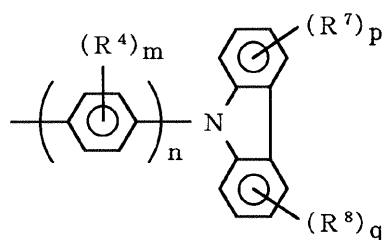
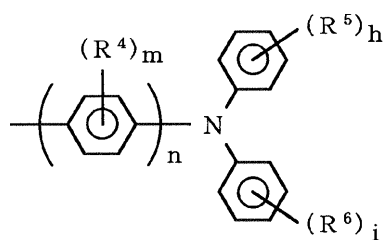


..... (1)

〔式中、R¹は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は、水素、アルキル基およびp位またはm位に

アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Mは、

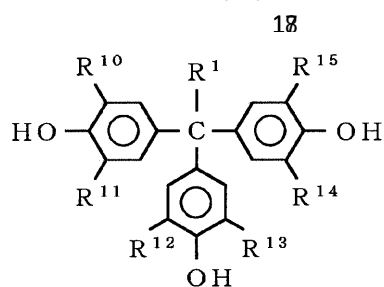
20 【化13】



(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。〕で示される1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体に関する。本発明の第2は、前記 R^1 がメチル基である

請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体に関する。本発明の第3は、前記 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} がいずれも水素である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体に関する。本発明の第4は、 n が1である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体に関する。本発明の第5は、前記 R^5 および R^6 がいずれもメチル基である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体に関する。本発明の第6は、下記一般式(2)

【化14】

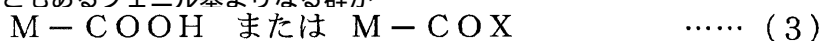


..... (2)

(式中 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基およびp位またはm位にアルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群が*

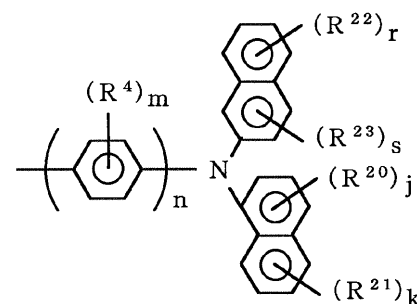
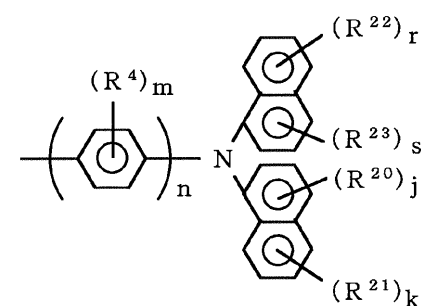
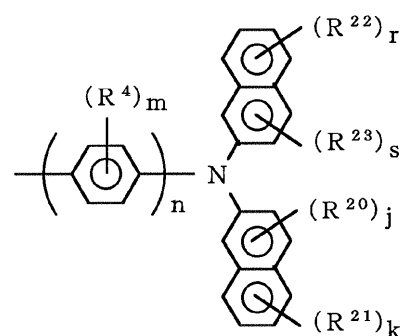
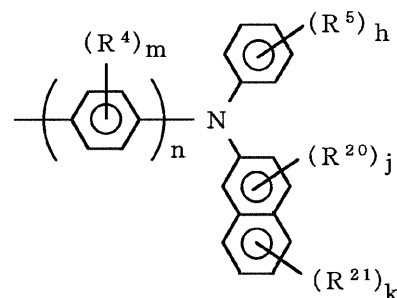
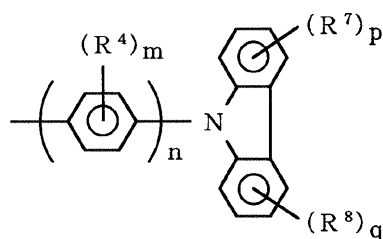
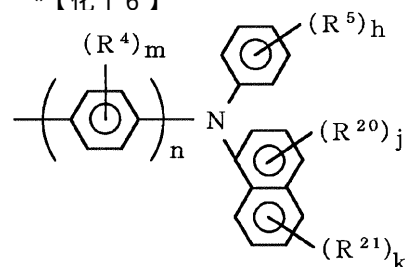
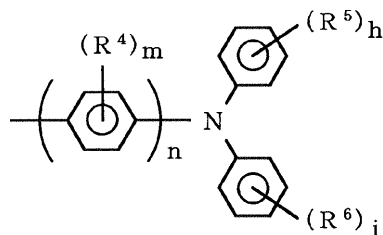
らそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシアリール) - アルカン誘導体と下記一般式(3)

【化15】



〔式中、Mは、

* * 【化16】

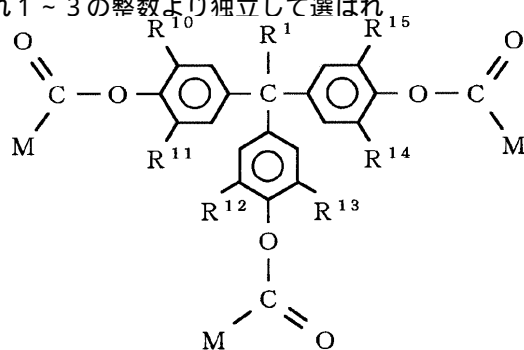


(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およ

びアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりな

19

る群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、



〔式中、 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基および p 位または m 位に

20

た数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。〕よりなる群から選ばれた基であり、 X はハロゲンである。〕で示されるジアリールアミノ置換芳香族カルボン酸またはそのハロゲン化物とを反応させることを特徴とする下記一般式(1)

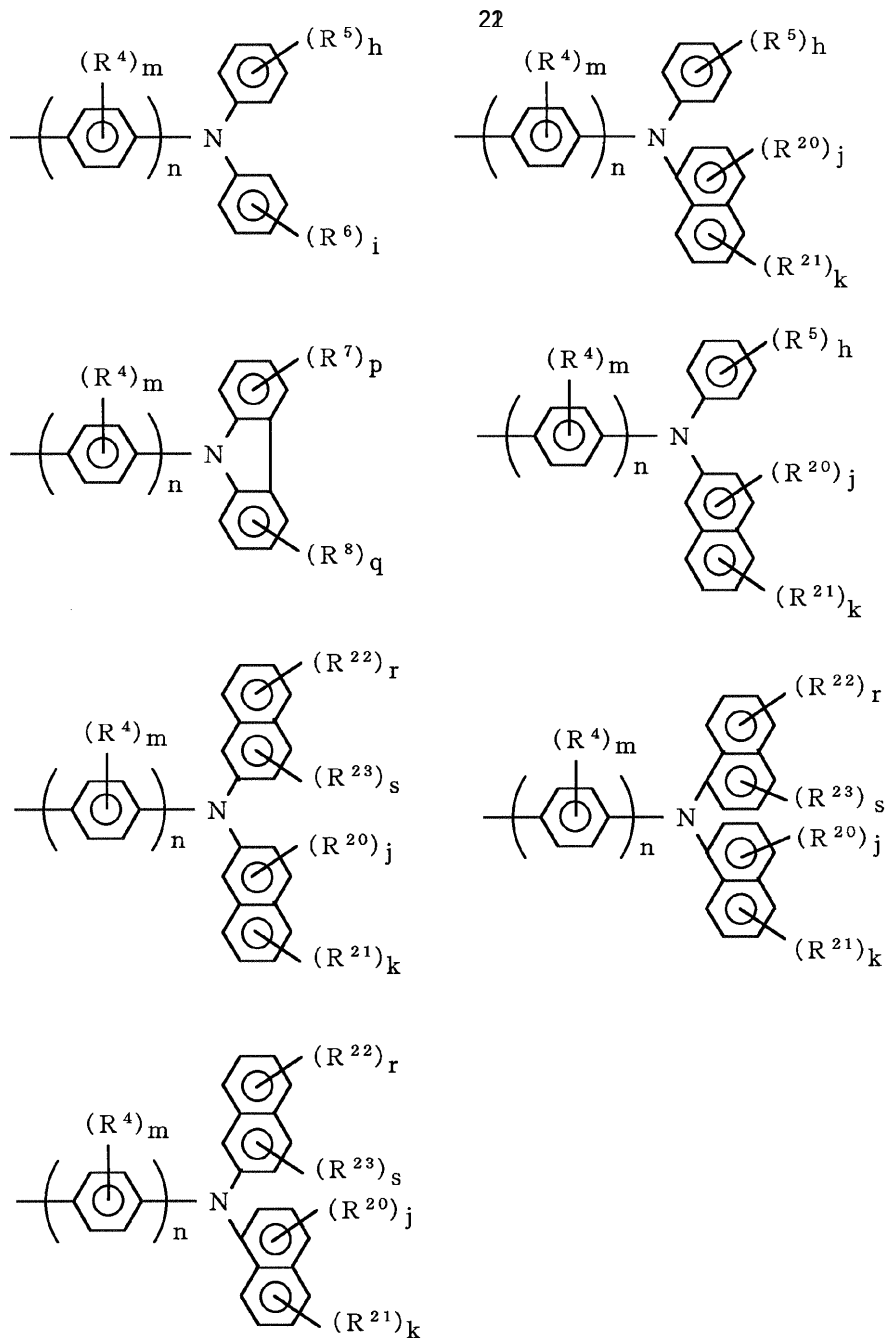
【化17】

..... (1)

アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 M は、

【化18】

20



(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。]で示される1, 1, 1-トリス(4-カルボニルオキシアリール)-アルカン誘導体の製造方法に関する。本発明の第7は、請求項1～5いずれか記載の1, 1, 1-トリス(4-カルボニルオキ

シアリール)-アルカン誘導体よりなる正孔輸送材料に関する。本発明の第8は、請求項1～5いずれか記載の1, 1, 1-トリス(4-カルボニルオキシアリール)-アルカン誘導体よりなる正孔輸送材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0007】本発明の反応に用いる溶媒としては、ジクロロメタン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエンなどがある。

【0008】本発明に用いる反応促進剤としては、4-ジメチルアミノピリジン、ジシクロヘキシルカルボニルジイミド、 p -トルエンスルホン酸1水和物、トリアルキルアミンなどがある。

【0009】前記 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。アルキル基としては好ましくは低級ア

ルキル基、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などが挙げられるが、とくにメチル基やエチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、 α または β -ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基およびこれらの基の水素に前記アルキル基が置換した基を挙げることができ、このような基としては、*p*-メチルフェニル基、4-メチル- α -ナフチル基、4-メチル- β -ナフチル基などがある。アラルキル基(aryl基)としては、前記アルキル基の1つの水素に前記アリール基が置換したものであり、たとえばベンジル、フェニルエチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどを挙げることができる。前記 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基および*p*位または*m*位にアルキル置換基をもつこともあるフェニル基などが挙げられるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができる、アルキル置換基をもつことがあるフェニル基としては、フェニル基、*p*-トリル基、*m*-トリル基などを挙げることができる。前記 R^4 としては、水素、アルキル基およびアルキル置換基をもつこともあるフェニル基などが挙げられるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができる、アルキル置換基をもつことがあるフェニル基としては、フェニル基、*p*-トリル基、*m*-トリル基などを挙げることができる。前記 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、水素、アルキル

基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができる、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などを挙げることができる。【0010】一般式(1)で示される化合物の具体例を示すと下記のとおりである。トリス{4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-メタン、トリス{4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-3,5-ジメチル-フェニル}-メタン、トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-3,5-ジメチル-フェニル}-メタン、1,1,1-トリス{4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-プロパン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*m*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-プロパン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-2-ベンジル-エタン、

【0011】トリス{4-(4'-(ジフェニルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-メタン、トリス{4-(4'-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-メタン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジフェニルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジフェニルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-プロパン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジ-*m*-トリルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-プロパン、1,1,1-トリス{4-(4'-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ビフェニル-4-カルボニルオキシ)-フェニル}-2-ベンジル-エタン、

(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-3-メチル-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-3,5-ジメチル-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*m*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-3,5-ジエチル-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-3-フェニル-フェニル}-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-3,5-ジメチル-フェニル}-2-フェニル-エタン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-プロパン、1,1,1-トリス{4-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-ベンゾイルオキシ)-フェニル}-2-ベンジル-エタン、

ル} - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (6 - メチル - ナフタレン - 2 - イル - p - トリル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (4 - tert - ブチル - ナフタレン - 2 - イル - p - tert - ブチル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - p - トリル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (6 - メチル - ナフタレン - 2 - イル - p - トリル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - 3 - (m - トリル) - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - 2 - フェニル - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ジ - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス < 4 - { 4 - [ビス - (4 - メチル - ナフタレン - 2 - イル) - アミノ } - ベンゾイルオキシ } - フェニル > - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - 3 - (p - トリル) - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ベンゾイルオキシ } - 3 - (m - トリル) - フェニル } - プロパン、
【 0 0 1 4 】 トリス{ 4 - [4 ' - (ナフタレン - 1 - イル - フェニル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - メタン、 トリス{ 4 - [4 ' - (ジ - ナフタレン - 1 - イル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - メタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 ' - (ナフタレン - 1 - イル - フェニル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 ' - (5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル - p - トリル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - エタン、 1, 1, 1 - トリス < 4 - { 4 ' - [(4 - tert - ブチル - フェニル) - (5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル) - アミノ } - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル > - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 ' - (ナフタレン - 1 - イル - フェニル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 ' - (5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル - p - トリル - アミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ } - フェニル } - プロパン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - [4 ' - (ジ - ナフタレン - 1 - イル - アミノ)

チル - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カ
 ルボニルオキシ} - フェニル} - プロパン、 1, 1, 1
 - トリス{ 4 - { 4 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベ
 ンゾイルオキシ} - 3, 5 - ジメチルフェニル} - エタ
 ン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - { 4 - (カルバゾール -
 9 - イル) - ベンゾイルオキシ} - フェニル} - 2 - フ
 エニル - エタン、 1, 1, 1 - トリス{ 4 - { 4 - (カル
 バゾール - 9 - イル) - ベンゾイルオキシ} - 3, 5
 - ジメチル - フェニル} - プロパン、
 【0017】トリス< 4 - { 4 - {ビス - (4 - メトキ
 シ - フェニル) - アミノ} - ベンゾイルオキシ} - フェ
 ニル> - メタン、 1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - {ビス
 - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ} - ベンゾイル
 オキシ} - フェニル> - エタン、 1, 1, 1 - トリス
 < 4 - { 4 - {ビス - (4 - tert - ブトキシ - フェ
 ニル) - アミノ} - ベンゾイルオキシ} - フェニル> -
 エタン、 1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - {ビス - (4
 - メトキシ - フェニル) - アミノ} - ベンゾイルオキ
 シ} - フェニル> - プロパン、 1, 1, 1 - トリス< 4
 - { 4 - {ビス - (4 - メトキシ - フェニル) - アミ
 ノ} - ベンゾイルオキシ} - 3, 5 - ジエチル - フェニ
 ル> - プロパン、
 【0018】トリス< 4 - { 4' - {ビス - (4 - メト
 キシ - フェニル) - アミノ} - ビフェニル - 4 - カルボ
 ニルオキシ} - フェニル> - メタン、 1, 1, 1 - トリ
 ス< 4 - { 4' - {ビス - (4 - メトキシ - フェニル)
 - アミノ} - ビフェニル - 4 - カルボニルオキシ} - フェ
 ニル> - エタン、 1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4' -
 {ビス - (4 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミ
 ノ} - ビフェニル - 4 - カルボニルオキシ} - フェニル
 > - エタン、 1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4' - {ビス
 - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ} - ビフェニル
 - 4 - カルボニルオキシ} - フェニル> - プロパン、
 【0019】1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - { (4 -
 メトキシ - フェニル) - ナフタレン - 1 - イル - アミ
 ノ} - ベンゾイルオキシ} - フェニル> - エタン、 1,
 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - { (5 - メトキシ - フェニ
 ル) - ナフタレン - 1 - イル - アミノ} - ベンゾイルオ
 キシ} - フェニル> - エタン、 1, 1, 1 - トリス< 4
 - { 4' - { (5 - メトキシ - ナフタレン - 1 - イル)
 - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ} - ビフェニル
 - 4 - カルボニルオキシ} - フェニル> - エタン、
 【0020】1, 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - { (4 -
 メトキシ - フェニル) - ナフタレン - 2 - イル - アミ
 ノ} - ベンゾイルオキシ} - フェニル> - エタン、 1,
 1, 1 - トリス< 4 - { 4 - { (5 - メトキシ - ナフタ
 レン - 2 - イル) - (4 - メトキシ - フェニル) - アミ
 ノ} - ベンゾイルオキシ} - フェニル> - エタン、
 【0021】1, 1, 1 - トリス{ 4 - { 4' - (3,
 6 - ジメトキシ - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニ

ル - 4 - カルボニルオキシ} - フェニル} - エタン、
1, 1, 1 - トリス{ 4 - { 4' - (4, 5 - ジ - イソ
プロボキシ - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル -
4 - カルボニルオキシ} - フェニル} - プロパン、

【0022】一般式(2)で示される1, 1, 1 - トリ
ス(4 - ヒドロキシフェニル) - アルカン誘導体の具体
例としては、トリス(4 - ヒドロキシ - フェニル) - メ
タン、トリス - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチル -
フェニル) - メタン、トリス - (4 - ヒドロキシ - 3,
5 - ジメチル - フェニル) - 1 - フェニル - メタン、
1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - フェニル) - エ
タン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチ
ル - フェニル) - エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒ
ドロキシ - 3, 5 - ジメチル - フェニル) - エタン、
1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジエチ
ル - フェニル) - エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒ
ドロキシ - 3 - フェニル - フェニル) - エタン、1,
1, 1 - トリス{ 4 - ヒドロキシ - 3 - (p - トリル)
- フェニル} - エタン、1, 1, 1 - トリス{ 4 - ヒド
ロキシ - 3 - (m - トリル) - フェニル} - エタン、
1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - フェニル) - 2
- フェニル - エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロ
キシ - 3, 5 - ジメチル - フェニル) - 2 - フェニル -
エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - フェニ
ル) - プロパン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ
- 3 - メチル - フェニル) - プロパン、1, 1, 1 - ト
リス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチル - フェニル)
- プロパン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ -
3, 5 - ジエチル - フェニル) - プロパン、1, 1, 1
- トリス{ 4 - ヒドロキシ - 3 - (p - トリル) - フェ
ニル} - プロパン、1, 1, 1 - トリス{ 4 - ヒドロキ
シ - 3 - (m - トリル) - フェニル} - プロパン、1,
1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ - フェニル) - 2 - ベ
ンジル - エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシ
- 3, 5 - ジメチル - フェニル) - 2 - ベンジル - エタ
ンなどがある。

【0023】一般式(3)記載のカルボン酸の具体例を
以下に示す。4 - ジフェニルアミノ - 安息香酸、4 -
(ジ - p - トリル - アミノ) - 安息香酸、4 - (ジ - m
- トリル - アミノ) - 安息香酸、4 - {ビス - (3, 5
- ジメチル - フェニル) - アミノ} - 安息香酸、4 -
{ビス - (4 - エチル - フェニル) - アミノ} - 安息香
酸、4 - {ビス - (3 - エチル - フェニル) - アミノ}
- 安息香酸、4 - {ビス - (4 - n - プロピル - フェニ
ル) - アミノ} - 安息香酸、4 - {ビス - (4 - イソ
プロピル - フェニル) - アミノ} - 安息香酸、4 - {ビス
- (3 - イソプロピル - フェニル) - アミノ} - 安息香
酸、4 - {ビス - (4 - tert - ブチル - フェニル)
- アミノ} - 安息香酸、4 - {ビス - (3 - tert -
ブチル - フェニル) - アミノ} - 安息香酸、

【0024】4' - (ジフェニルアミノ) - ビフェニル
- 4 - カルボン酸、4' - (ジ - p - トリル - アミノ)
- ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - {ビス - (3,
5 - ジメチル - フェニル) - アミノ} - ビフェニル - 4
- カルボン酸、4' - (ジ - m - トリル - アミノ) - ビ
フェニル - 4 - カルボン酸、4' - {ビス - (4 - エチ
ル - フェニル) - アミノ} - ビフェニル - 4 - カルボン
酸、4' - {ビス - (4 - イソプロピル - フェニル) -
アミノ} - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - {ビス
- (4 - tert - ブチル - フェニル) - アミノ} - ビ
フェニル - 4 - カルボン酸、4' - {ビス - (3 - tert
- ブチル - フェニル) - アミノ} - ビフェニル - 4
- カルボン酸、

【0025】4 - (ナフタレン - 1 - イル - フェニル -
アミノ) - 安息香酸、4 - (ナフタレン - 1 - イル - p
- トリル - アミノ) - 安息香酸、4 - (ナフタレン - 1
- イル - m - トリル - アミノ) - 安息香酸、4 - { (4
- エチル - フェニル) - (ナフタレン - 1 - イル) - ア
ミノ} - 安息香酸、4 - { (4 - イソプロピル - フェニ
ル) - (ナフタレン - 1 - イル) - アミノ} - 安息香
酸、4 - { (3 - tert - ブチル - フェニル) - (ナ
フタレン - 1 - イル) - アミノ} - 安息香酸、4 -
{ (4 - tert - ブチル - フェニル) - (ナフタレン
- 1 - イル) - アミノ} - 安息香酸、4 - { (5 - メチ
ル - ナフタレン - 1 - イル) - p - トリル - アミノ} -
安息香酸、4 - { (7 - メチル - ナフタレン - 1 - イ
ル) - m - トリル - アミノ} - 安息香酸、4 - { (4 -
イソプロピル - ナフタレン - 1 - イル) - (4 - イソ
プロピル - フェニル) - アミノ} - 安息香酸、4 - { (3
- tert - ブチル - ナフタレン - 1 - イル) - (3 -
tert - ブチル - フェニル) - アミノ} - 安息香酸、
4 - { (4 - tert - ブチル - ナフタレン - 1 - イ
ル) - (4 - tert - ブチル - フェニル) - アミノ}
- 安息香酸、4 - (ジ - ナフタレン - 1 - イル - アミ
ノ) 安息香酸、4 - ビス(5 - メチル - ナフタレン - 1
- イル - アミノ) 安息香酸、4 - ビス(4, 5 - ジメチ
ル - ナフタレン - 1 - イル - アミノ) 安息香酸、

【0026】4 - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル -
アミノ) - 安息香酸、4 - { (5 - メチル - ナフタレン
- 2 - イル) - p - トリル - アミノ} - 安息香酸、4 -
{ (3 - メチル - ナフタレン - 2 - イル) - m - トリル
- アミノ} - 安息香酸、4 - { (4 - tert - ブチル
- ナフタレン - 2 - イル) - p - トリル - アミノ} - 安
息香酸、4 - (ジ - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) 安
息香酸、4 - ビス(5 - メチル - ナフタレン - 2 - イル
- アミノ) 安息香酸、4 - ビス(4, 5 - ジメチル - ナ
フタレン - 2 - イル - アミノ) 安息香酸、4 - (ナフタ
レン - 1 - イル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) 安
息香酸、4 - (3 - メチル - ナフタレン - 1 - イル - 5 -
メチル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) 安息香酸、

【0027】4' - (ナフタレン - 1 - イル - フェニル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル) - p - トリル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(4 - tert - ブチル - フェニル) - (5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(4 - tert - ブチル - フェニル) - ナフタレン - 1 - イル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(4 - tert - ブチル - ナフタレン - 1 - イル) - m - トリル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (ジ - ナフタレン - 1 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - ビス(5 - メチル - ナフタレン - 1 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - ビス(4, 5 - ジメチル - ナフタレン - 1 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (ナフタレン - 1 - イル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (3 - メチル - ナフタレン - 1 - イル - 5 - メチル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

【0028】4' - (ナフタレン - 2 - イル - フェニル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(6 - メチル - ナフタレン - 2 - イル) - p - トリル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(7 - メチル - ナフタレン - 2 - イル) - m - トリル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(4 - tert - ブチル - フェニル) - (6 - メチル - ナフタレン - 2 - イル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (ジ - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - ビス(5 - メチル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - ビス(4, 5 - ジメチル - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

【0029】4 - (カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (4, 5 - ジメチル - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (3, 6 - ジメチル - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (2, 7 - ジエチル - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (3, 6 - ジ - tert - ブチル - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4' - (カルバンゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (3, 6 - ジ - tert - ブチル - カルバンゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (3, 6 - ジメチル - カルバンゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

【0030】4 - [ビス - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [ビス - (3 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [ビス - (4 - エトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [ビス - (3 - エトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [ビス - (4 - イソプロポキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - ビス - [4 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、

【0031】4' - [ビス - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [ビス - (4 - イソプロポキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [ビス - (4 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [ビス - (3 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

【0032】4 - [(4 - メトキシ - フェニル) - ナフタレン - 1 - イル - アミノ] - 安息香酸、4 - [(5 - メトキシ - ナフタレン - 1 - イル) - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [(5 - tert - ブトキシ - ナフタレン - 1 - イル) - (4 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4' - [(5 - メトキシ - ナフタレン - 1 - イル) - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

【0033】4 - [(4 - メトキシ - フェニル) - ナフタレン - 2 - イル - アミノ] - 安息香酸、4 - [(5 - メトキシ - ナフタレン - 2 - イル) - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4 - [(7 - tert - ブトキシ - ナフタレン - 2 - イル) - (4 - tert - ブトキシ - フェニル) - アミノ] - 安息香酸、4' - [(7 - メトキシ - ナフタレン - 2 - イル) - (4 - メトキシ - フェニル) - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - [(4 - メトキシ - フェニル) - ナフタレン - 2 - イル - アミノ] - ビフェニル - 4 - カルボン酸、

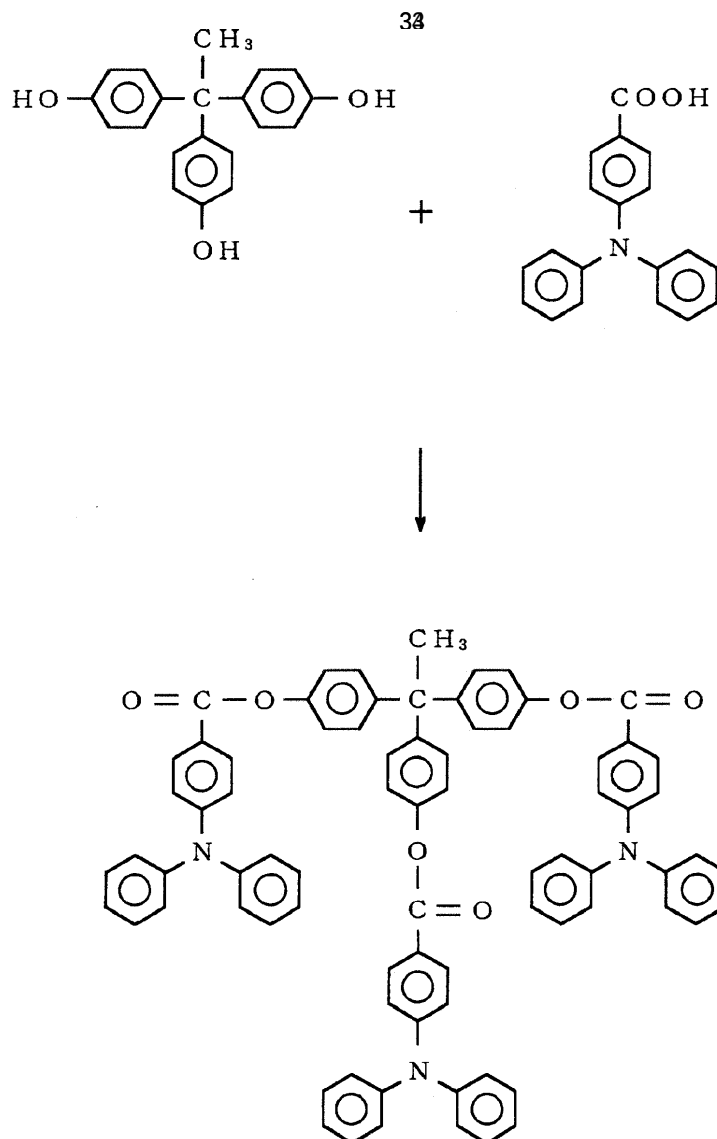
【0034】4 - (2, 7 - ジメトキシ - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (3, 6 - ジエトキシ - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4 - (4, 5 - ジ - tert - ブトキシ - カルバゾール - 9 - イル) - 安息香酸、4' - (3, 6 - ジメトキシ - カルバンゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (4, 5 - ジ - イソプロポキシ - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、4' - (3, 6 - ジ - tert - ブトキシ - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 - カルボン酸、およびこれらのハロゲン化物、例えばクロル化物、ブロム化物、フッ素化物、よう素化物が挙げられる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0036】実施例1

【化19】



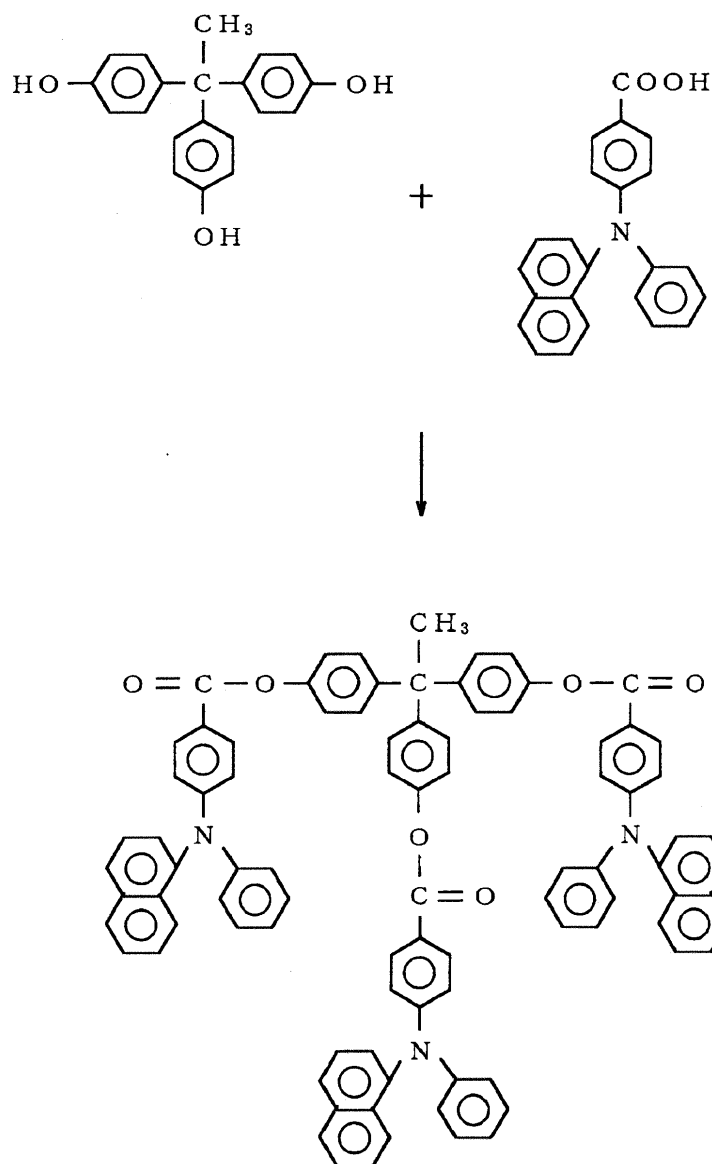
【0037】窒素ガス雰囲気下で、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン 0.44 g (1.4 mmol)、4-ジフェニルアミノ安息香酸 1.50 g (5.2 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.53 g (4.3 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.39 g (6.7 mmol) を塩化メチレン 40 ml に溶かし、p-トルエンスルホン酸1水和物 0.82 g (4.3 mmol) を加えて室温で12時間攪拌した。反応溶液を600 mlのメタノールに投じて析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥して得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体の1,1,1-トリス〔4-(4-ジフェニルアミノ-ベンゾイルオキシ)-フェニル〕

-エタン 1.16 g を得た。この化合物の純度は高速液体クロマトグラフィーにより97.5%であることを確認した。化学構造は¹H-NMRスペクトル(図1参照)、赤外吸収スペクトル(C=O吸収、1731 cm⁻¹)、TOF-MASSスペクトル(m/e 1120)により同定した。蛍光スペクトル(ジオキサン溶液)の蛍光極大波長は454 nmであった。この化合物の軟化点は196、DSCによるガラス転移温度は116であり(図6参照)、融点は認められなかった。また、この化合物は1,2-ジクロロエタン溶液から成膜することができた。

【0038】実施例2

【化20】

38

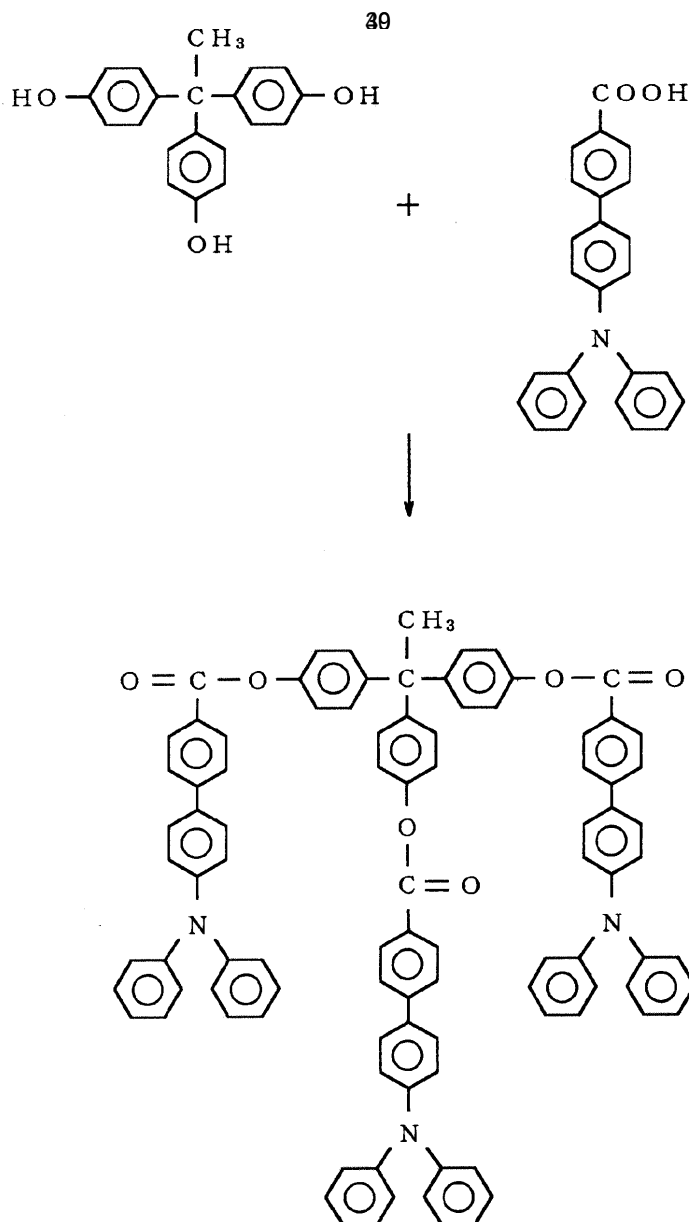


【0041】窒素ガス雰囲気下で、4-(ナフタレン-1-イル-フェニル-アミノ)-安息香酸 1.63 g (4.8 mmol) と 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 0.45 g (1.4 mmol) を塩化メチレン 40 ml に溶かし、4-ジメチルアミノ-ピリジン 0.53 g (4.3 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.39 g (6.7 mmol) を塩化メチレン 40 ml に溶かし、p-トルエンスルホン酸1水和物 0.82 g (4.3 mmol) を加えて室温で11時間撹拌した。反応溶液を600 ml のメタノールに投じて析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥して得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体の1,1,1-トリス{4-

{4-(ナフタレン-1-イル-フェニル-アミノ)-ベンゾイルオキシ}-フェニル}-エタン 0.90 g を得た。この化合物の高速液体クロマトグラフィーによる純度は98.2%であり、化学構造は¹H-NMRスペクトル(図3参照)、TOF-MASSスペクトル(m/e 1270)により同定した。蛍光スペクトル(ジオキサン溶液)の蛍光極大波長は447 nmであった。この化合物のDSCによるガラス転移温度は130であり(図8参照)、融点は認められなかった。また、この化合物は1,2-ジクロロエタン溶液から成膜することができた。

【0042】実施例4

【化22】

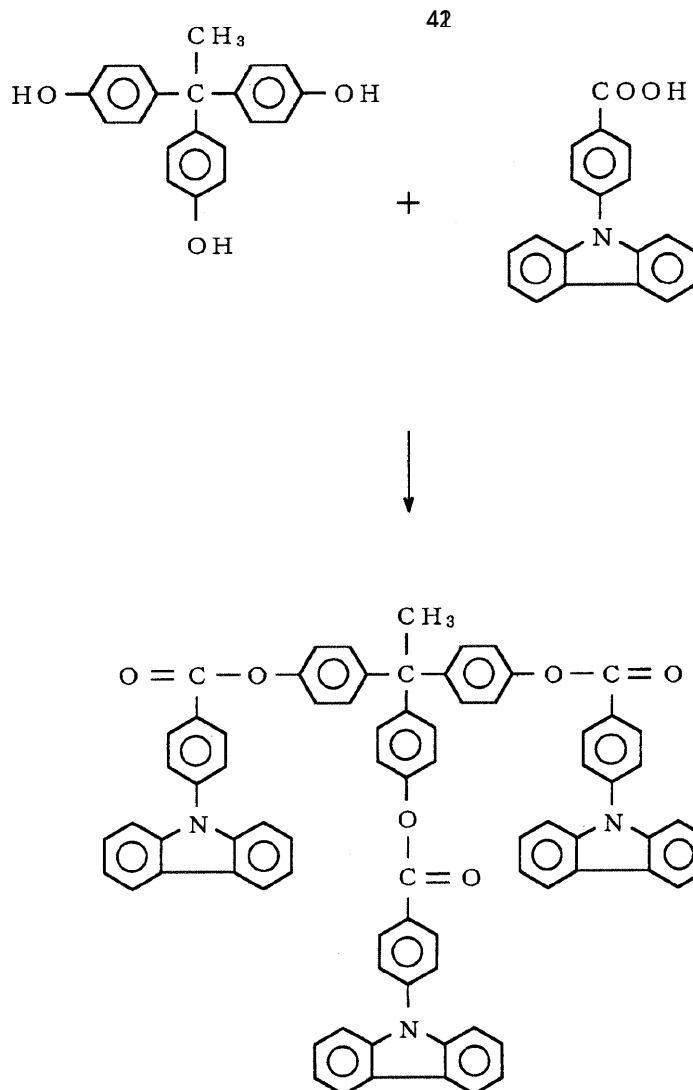


【0043】窒素ガス雰囲気下で、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン 1.00 g (3.2 mmol)、4'-[ジフェニルアミノ]-ビフェニル-4-カルボン酸 4.05 g (11.1 mmol)、4-ジメチルアミノ-ピリジン 1.36 g (11.1 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド 3.17 g (15.3 mmol)をテトラヒドロフラン 200 mlに溶かし、p-トルエンスルホン酸1水和物 1.92 g (11.1 mmol)を加えて室温で24時間撹拌した。反応溶液を1800 mlのメタノールに投じて析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥して得られた黄褐色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色固体の1,1,1-トリス{4-[4'-[ジフェニルアミノ]-ビフェニル-4-カルボニルオ

キシ]-フェニル}-エタン 1.10 gを得た。この化合物の高速液体クロマトグラフィーによる純度は96.2%であり、化学構造は¹H-NMRスペクトル(図4参照)、赤外吸収スペクトル(C=O吸収、1733 cm⁻¹)、TOF-MASSスペクトル(m/e 1348)により同定した。蛍光スペクトル(ジオキサン溶液)の蛍光極大波長は445 nmであった。この化合物の軟化温度は148、DSCによるガラス転移温度は132であり(図9参照)、融点は認められなかった。また、この化合物は1,2-ジクロロエタン溶液から成膜することができた。

【0044】実施例5

【化23】



【0045】窒素ガス雰囲気下で、4-(カルバゾール-9-イル)-安息香酸 3.47 g (12.1 mmol) と 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 1.00 g (3.26 mmol) を 1,2-ジメトキシエタン 200 ml に溶かし、4-ジメチルアミノ-ピリジン 1.22 g (10.0 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド 3.22 g (15.6 mmol)、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 1.72 g (10.0 mmol) を加えて 17 時間加熱還流した。反応溶液を濃縮して 1300 ml のメタノールに投じて析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥して得られた黄褐色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、黄白色固体の 1,1,1-トリス{4-[4-(カルバゾール-9-イル)-ベンゾイルオキシ]-フェニル}-エタン 1.45 g を得た。この化合物の純度は、高速液体クロマトグラフィーにより 98.4% であることを確認した。化学構造は ^1H -NMR スペクトル (図 5 参照)、赤外吸収スペクトル ($\text{C}=\text{O}$ 吸収、 1734 cm^{-1})、TOF-MASS スペクトル (m/e 1114) により同定した。蛍光スペクトル (ジオキサン溶液) の蛍光極大波長は 413 nm であった。こ

の化合物の軟化点は 172、DSC によるガラス転移温度は 155 であり (図 10 参照)、融点は認められなかった。また、この化合物は 1,2-ジクロロエタン溶液から成膜が可能であった。

【0046】応用例 1

厚さ 200 nm の ITO 透明電極を有する $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ サイズのガラス基板を中性洗剤、アセトン、イソプロパノールを用いて超音波洗浄した。さらに、イソプロパノール中で煮沸したあと、乾燥して UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。前記実施例 1 で得られた化合物 0.02 g を 1,2-ジクロロエタン 2 ml に溶解し、スピンコート液を調整した。このスピンコート液を用いて透明支持基板上にスピンコート (回転数: 2000 r.p.m.) したあと、減圧乾燥して厚さ 450 の有機層薄膜を作製し正孔注入輸送層とした。次に、この薄膜上に電子輸送層兼発光層としてトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着して 600 積層させた。さらに、その上に、陰極として、マグネシウムと銀 (重量比 10:1) を 1500 の厚さに共蒸着した。作製した有機電界発光素子 (エレクトロルミネッセント素子) に 10 V の直流電圧を印

加すると、 228 mA/cm^2 の電流密度で電流が流れ、初期輝度 4760 cd/m^2 の緑色の発光が観測された。また、最大発光輝度は印加電圧 12 V で 14030 cd/m^2 であった。

【0047】応用例2～5

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して実施*

*例1で得られた化合物を用いる代わりに、それぞれ表1に示した化合物を使用した以外は、応用例1に記載の方法で有機電界発光素子を作製した。これらの性能の結果は表1に示した。

【0048】

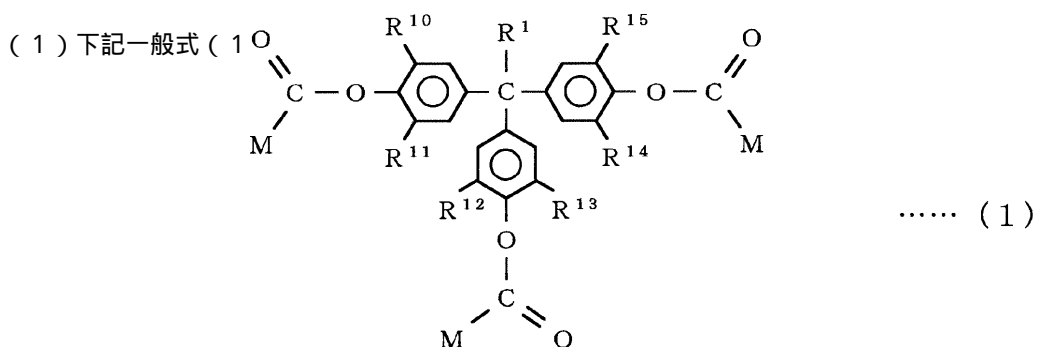
【表1】

有機電界発光素子	* 化合物	初期特性			
		輝度 (cd/m^2)	印加電圧 (V)	最高輝度 (cd/m^2)	印加電圧 (V)
応用例2	実施例2	170	10	10510	16
応用例3	実施例3	410	10	8960	14
応用例4	実施例4	2210	10	9950	14
応用例5	実施例5	90	10	3350	18

* 各実施例で得られた化合物

【0049】以下に本発明の実施態様項を列举する。

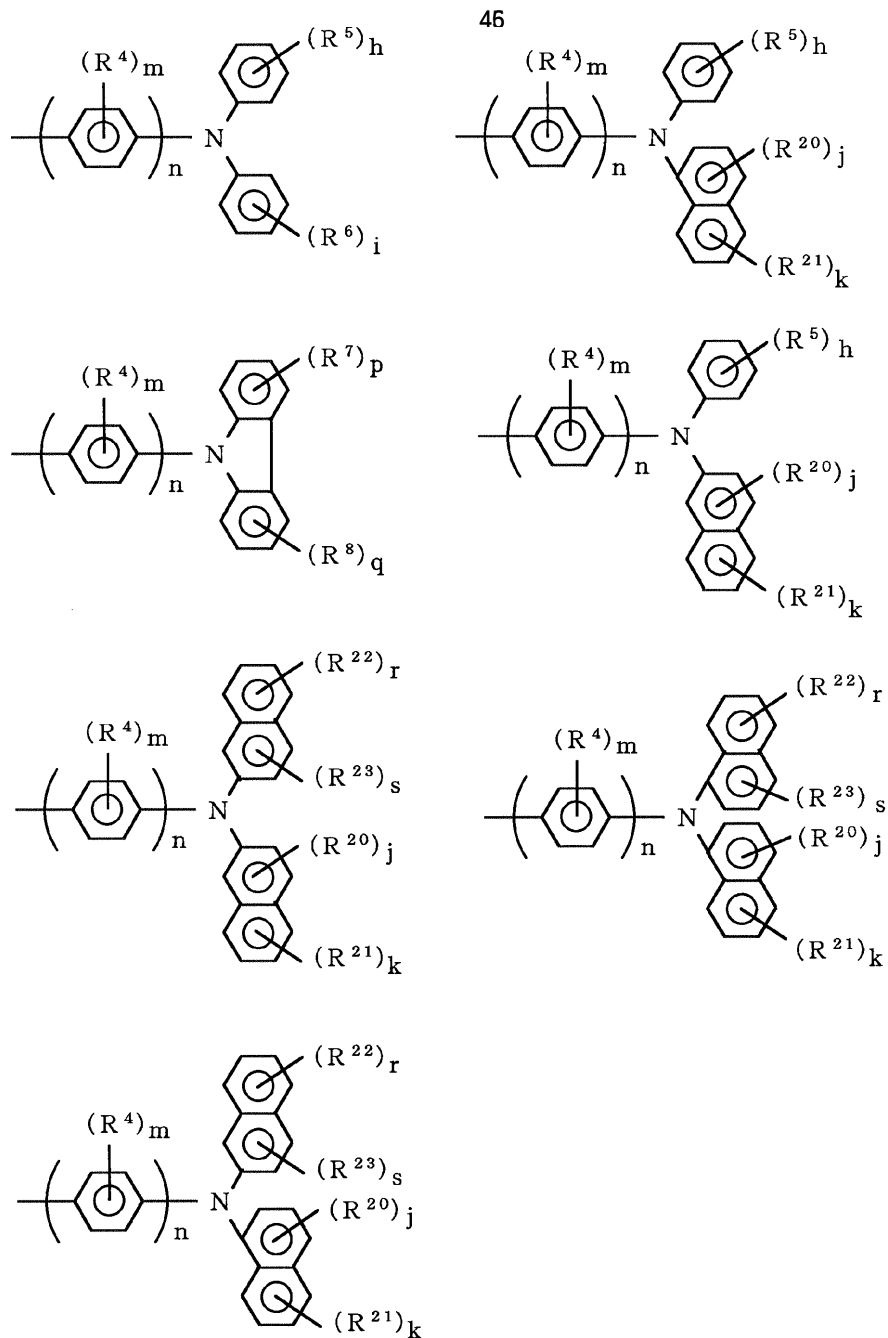
【化24】



〔式中、 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基およびp位またはm位に

アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Mは、

【化25】



(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。〕で示される1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

(2) 前記 R^1 がメチル基である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

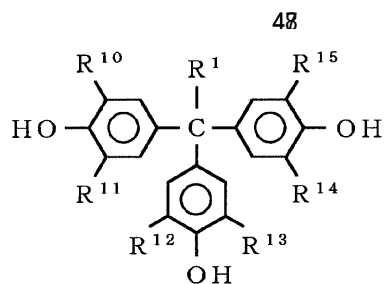
(3) 前記 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} がいずれも水素である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

(4) n が1である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

(5) 前記 R^5 および R^6 がいずれもメチル基である請求項1記載の1, 1, 1 - トリス(4 - カルボニルオキシアリール) - アルカン誘導体。

(6) 下記一般式(2)

【化26】

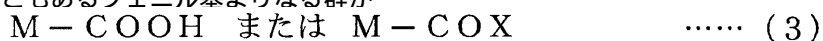


..... (2)

(式中 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基およびp位またはm位にアルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群が*

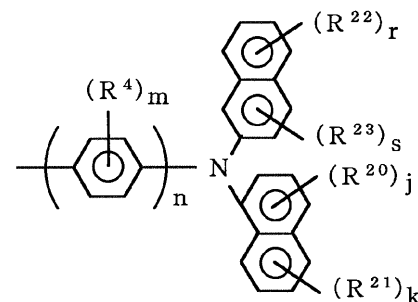
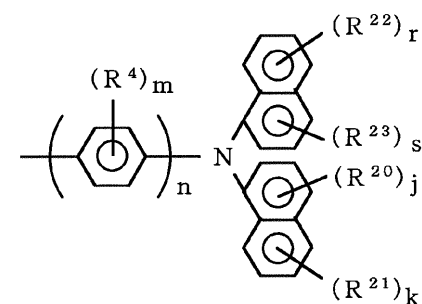
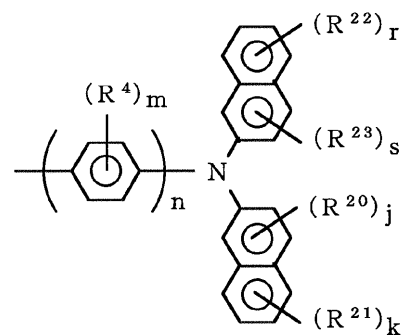
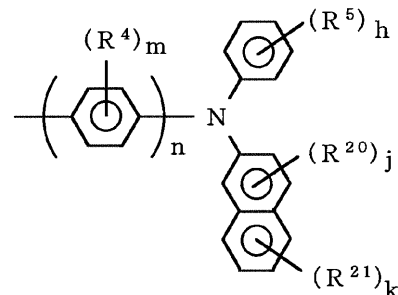
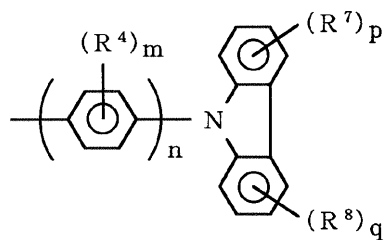
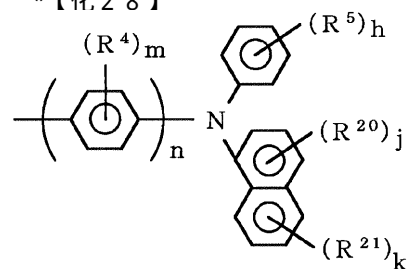
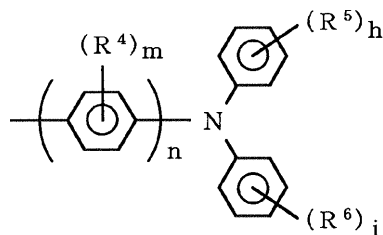
らそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシアリール) - アルカン誘導体と下記一般式(3)

【化27】



〔式中、Mは、

* * 【化28】

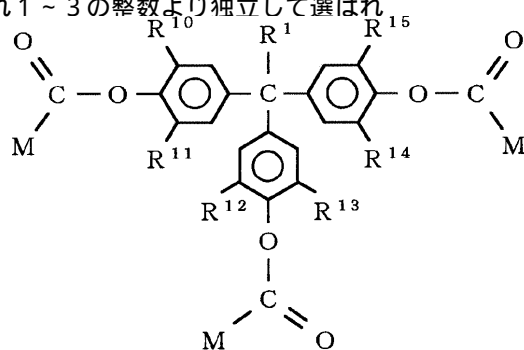


(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およ

びアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりな

49

る群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、



..... (1)

〔式中、 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基および p 位または m 位に

20

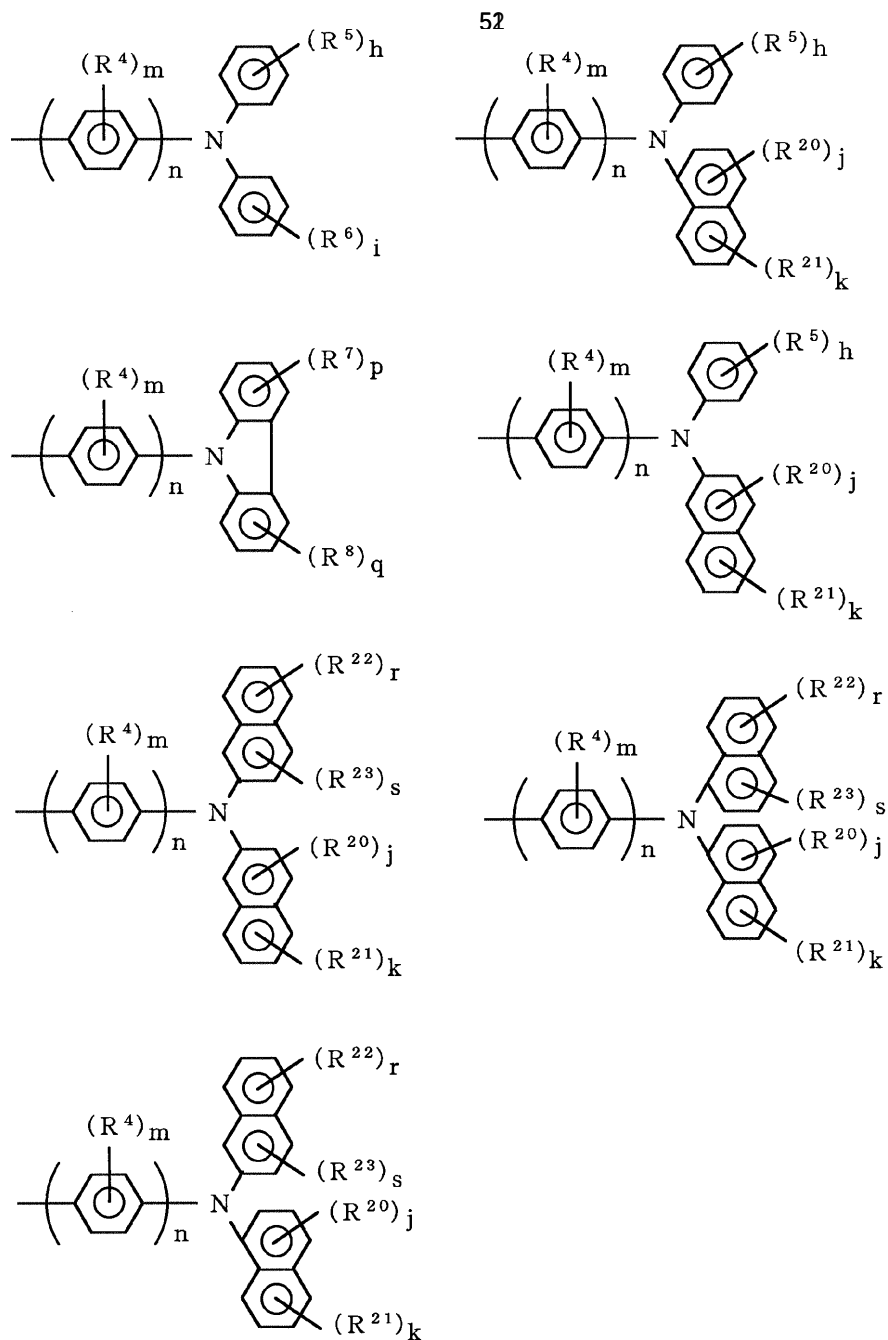
50

た数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群から選ばれた基であり、 X はハロゲンである。〕で示されるジアリールアミノ置換芳香族カルボン酸またはそのハロゲン化物とを反応させることを特徴とする下記一般式(1)

【化29】

アルキル置換基をもつこともあるフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 M は、

【化30】



(式中、 R^4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基を有することもあるフェニル基よりなる群から選ばれた基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 h および i はそれぞれ1～5の整数より独立して選ばれた数であり、 k 、 p 、 q および r はそれぞれ1～4の整数より独立して選ばれた数であり、 j および s はそれぞれ1～3の整数より独立して選ばれた数であり、 m は1～4の整数より選ばれた数であり、 n は1または2である。)よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される1, 1, 1-トリス(4-カルボニルオキシアリール)-アルカン誘導体の製造方法。

(7) 請求項1～5いずれか記載の化合物よりなる正孔

輸送材料。

(8) 請求項1～5いずれか記載の化合物よりなる正孔輸送材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子。

【0050】

【発明の効果】(1) 本発明により、新規化合物である1, 1, 1-トリス(4-カルボニルオキシアリール)-アルカン誘導体、その製造方法、それよりなる正孔輸送材料およびそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子が提供できた。

(2) 本発明の化合物は、正孔輸送材料として有用であり、かつ常温固体であり、ガラス転移温度が比較的高く、また、結晶融点が認められない非晶質の化合物であるため、再結晶化現象がほとんどおきないので、安定な正孔輸送性を発揮する。

(3) 高分子化合物は、溶剤溶液の形で塗膜を形成でき

るため、通常の有機化合物が蒸着による方法でしか成膜できないのに較べて、本発明化合物は成膜形成効率が高い。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明実施例１で得られた１，１，１－トリス〔４－（４－ジフェニルアミノ－ベンゾイルオキシ）－フェニル〕－エタンの¹H－NMRスペクトルを示す。

【図 2】本発明実施例 2 で得られた 1, 1, 1 - トリス { 4 - [4 - (ジ - m - トリル - アミノ) - ベンゾイル オキシ] - フェニル } - エタンの ^1H - NMR スペクトルを示す。

【図3】本発明実施例3で得られた1, 1, 1-トリス
 {4-[4-(ナフタレン-1-イル-フェニル-アミ
 ノ)-ベンゾイルオキシ]-フェニル}-エタンの¹H
 -NMRスペクトルを示す。

【図４】本発明実施例４で得られた１，１，１－トリス
 { ４－〔 ４’－（ジフェニルアミノ）－ピフェニル－４
 －カルボニルオキシ〕－フェニル }－エタンの¹H－N
 MRスペクトルを示す。

【図5】本発明実施例5で得られた1, 1, 1 - トリス 20
 { 4 - { 4 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベンゾイル* }

*オキシ}-フェニル}-エタンの¹H-NMRスペクトルを示す。

【図 6】本発明実施例 1 で得られた 1, 1, 1 - トリス〔4 - (4 - ジフェニル - アミノベンゾイルオキシ) - フェニル〕 - エタンの DSC サーマグラムを示す。

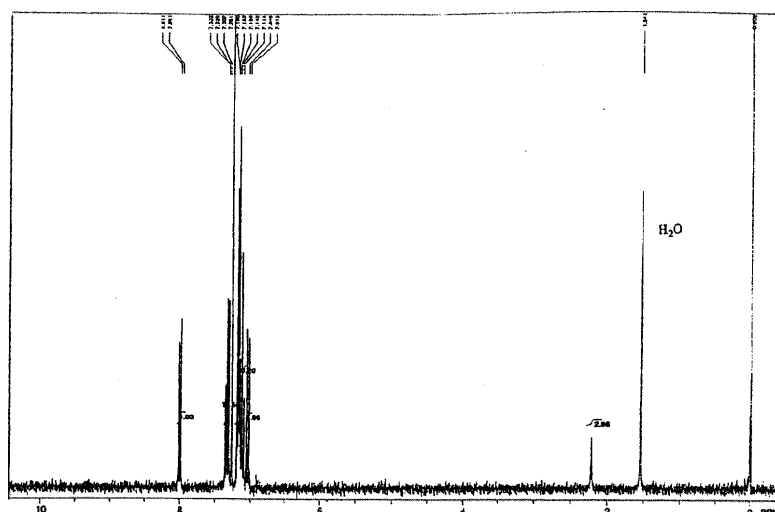
【図 7】本発明実施例 2 で得られた 1, 1, 1 - トリス { 4 - [4 - (ジ - m - トリル - アミノ) - ベンゾイル オキシ] - フェニル } - エタンの D S C サーモグラムを示す。

【図 8】本発明実施例 3 で得られた 1, 1, 1 - トリス { 4 - [4 - (ナフタレン - 1 - イル - ナフチル - アミノ) - ベンゾイルオキシ] - フェニル } - エタンの DSC サーマグラムを示す。

【図 9】本発明実施例 4 で得られた 1, 1, 1 - トリス { 4 - [4 ' - (ジフェニルアミノ) - ピフェニル - 4 - カルボニルオキシ] - フェニル } エタンの DSC サーマグラムを示す。

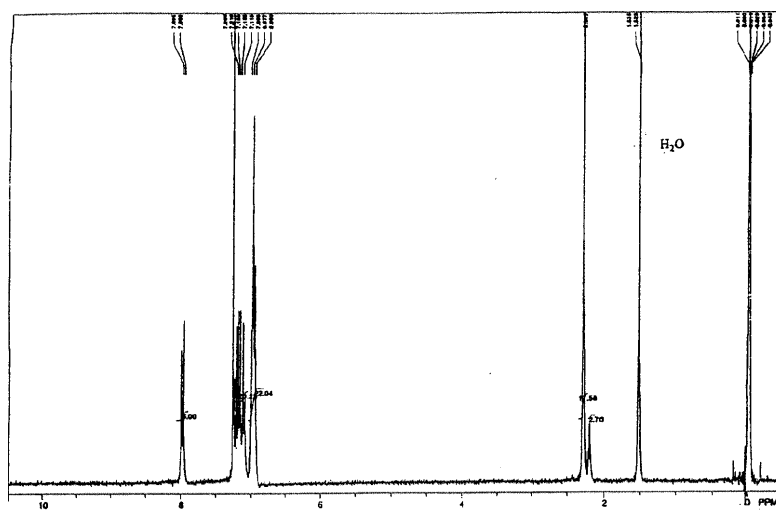
【図 10】本発明実施例 5 で得られた 1, 1, 1 - トリス { 4 - [4 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベンゾイルオキシ] - フェニル } - エタンの DSC サーマグラムを示す。

【圖 1】

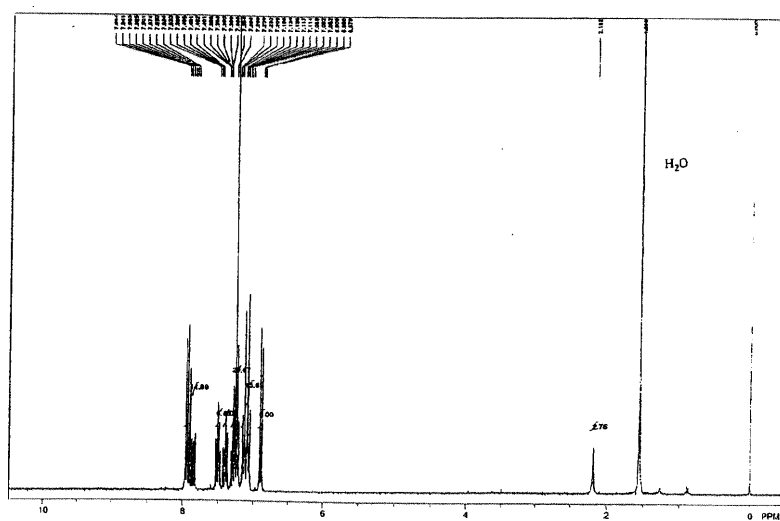


実施例 1 化合物の¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)

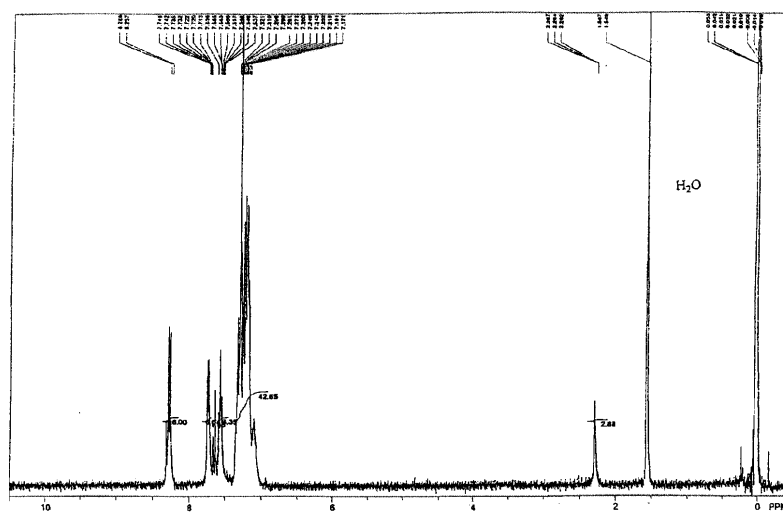
【図2】

実施例2化合物の ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3)

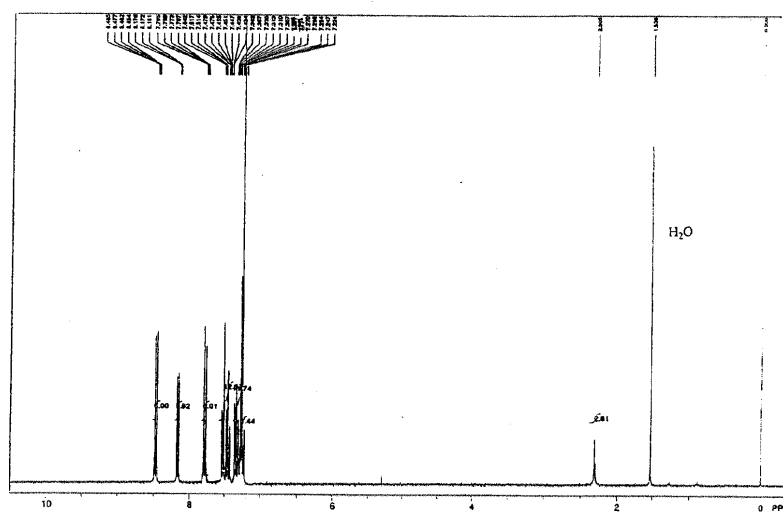
【図3】

実施例3化合物の ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3)

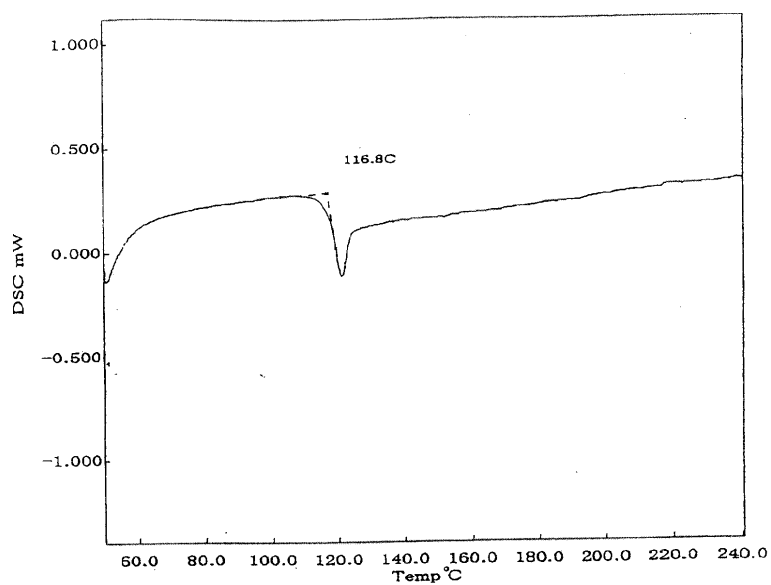
【図4】

実施例4化合物の ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3)

【図5】

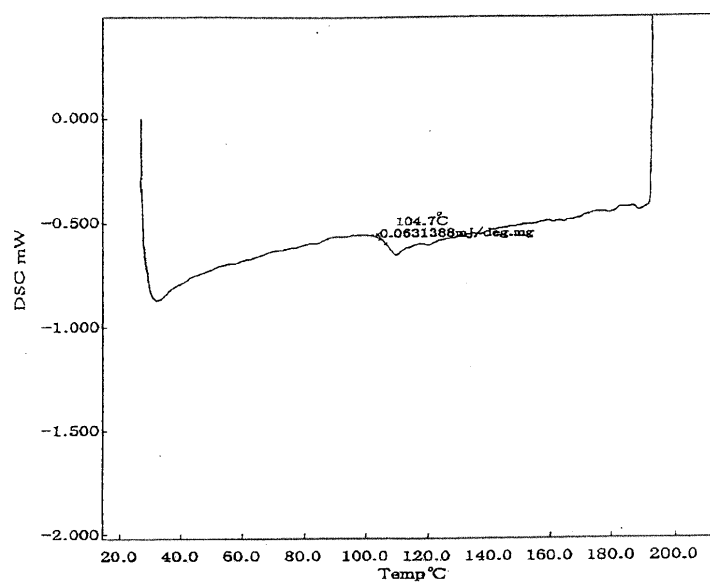
実施例5化合物の ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3)

【図6】



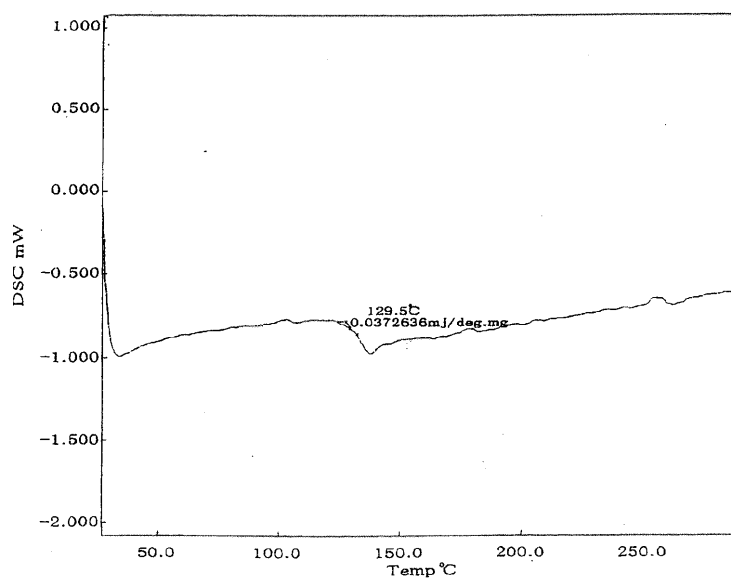
実施例化合物1のDSCサーモグラム

【図7】



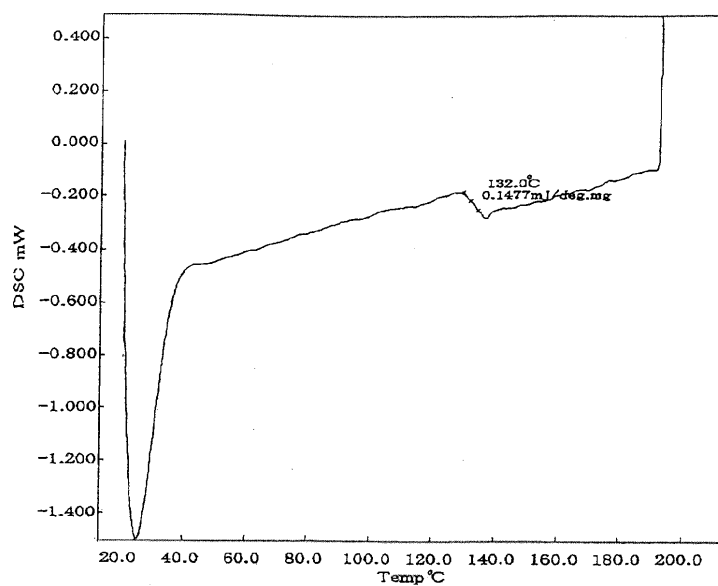
実施例化合物2のDSCサーモグラム

【図8】



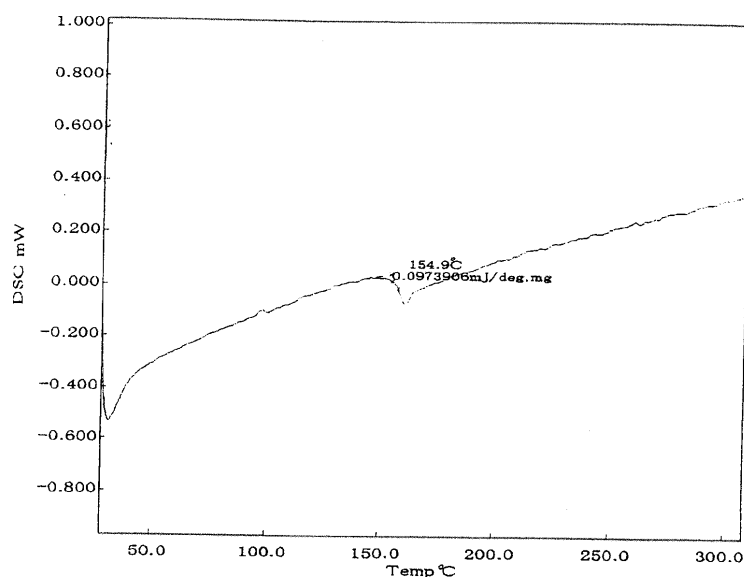
実施例化合物3のDSCサーモグラム

【図9】



実施例化合物4のDSCサーモグラム

【図10】



実施例化合物5のDSCサーモグラム

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月15日(2002.2.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】前記 R^1 は水素、アルキル基、アラルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。アルキル基としては好ましくは低級アルキル基、たとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基などが挙げられるが、とくにメチル基やエチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、 α または β -ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基およびこれらの基の水素に前記アルキル基が置換した基を挙げることができ、このような基としては、 p -メチルフェニル基、4-メチル- α -ナフチル基、4-メチル- β -ナフチル基などがある。アラルキル基(aralkyl基)としては、前記アルキル基の1つの水素に前記アリール基が置換したものであり、たとえばベンジル、フェニルエチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどを挙げることができる。前記 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R

R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基および p 位または m 位にアルキル置換基をもつこともあるフェニル基などが挙げられるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができ、アルキル置換基をもつことがあるフェニル基としては、フェニル基、 p -トリル基、 m -トリル基などを挙げることができる。前記 R^4 としては、水素、アルキル基、アルコキシ基およびアルキル置換基をもつこともあるフェニル基などが挙げられるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができ、アルキル置換基をもつことがあるフェニル基としては、フェニル基、 p -トリル基、 m -トリル基などを挙げることができる。前記 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、水素、アルキル基およびアルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であるが、アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基などを挙げることができ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などを挙げることができる。

フロントページの続き

(72)発明者	田上 早苗	F ターム(参考)	3K007 AB18 DB03 FA01
	兵庫県神戸市中央区東川崎町 1 丁目 3 番 3		4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB23
	号 ケミプロ化成株式会社内		GB01
(72)発明者	藤原 徹		4H006 AA01 AA03 AB91 BJ50 BT36
	兵庫県神戸市中央区東川崎町 1 丁目 3 番 3		BU46 BU48
	号 ケミプロ化成株式会社内		

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2003160548A5	公开(公告)日	2005-07-28
申请号	JP2001400287	申请日	2001-12-28
申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
[标]发明人	上田 充 福岡直彦 田上 早苗 藤原 徹		
发明人	上田 充 福岡 直彦 田上 早苗 藤原 徹		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/22 C07D209/86 H01L51/50 C07C229/60 C09K11/06		
FI分类号	C07C229/60 C07D209/86 C09K11/06.690 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB23 4C204/GB01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/BJ50 4H006/BT36 4H006/BU46 4H006/BU48 3K107/AA01 3K107/CC45 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/GG06		
优先权	2001275297 2001-09-11 JP		
其他公开文献	JP2003160548A		

摘要(译)

(带更正) 分子量为650至5000, 优选为650至2000, 特别优选为1000至2000的新型1,1,1-三(4-), 并能够以溶解在溶剂中的形式形成膜。
 羰基氧基芳基)-烷烃衍生物, 其制备方法, 包含该衍生物的空穴传输材料以及使用该衍生物的电致发光器件。 解决方案: 这由以下通式(1)表示 1,1,1-三(4-羰基氧基芳基)-烷烃衍生物(具体地, 举例以下化合物), 其制备方法, 包括该化合物的空穴传输材料以及使用其的电致发光器件。