

(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2005-35927

(P2005-35927A)

(43) 公開日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 255/58

C07C 211/57

C07C 211/61

C07C 253/30

C07F 9/38

F I

C07C 255/58

C07C 211/57

C07C 211/61

C07C 253/30

C07F 9/38

テーマコード (参考)

3K007

4H006

4H050

D

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 102 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-274282 (P2003-274282)

(22) 出願日

平成15年7月14日 (2003.7.14)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

(72) 発明者 市村 真理

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

(72) 発明者 石橋 義

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

(72) 発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 DB03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法

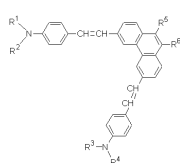
(57) 【要約】

【課題】 高い蛍光量子収率で特に赤色発光を呈するアミノスチリルフェナントレン化合物の蛍光波長を改善した化合物を用いて、最適な波長で高輝度かつ安定な特に赤色発光を呈する有機発光材料として好適な化合物とその合成中間体、及びこれらの製造方法を提供すること。

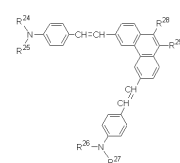
【解決手段】 下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物と、その合成中間体。

【化1】

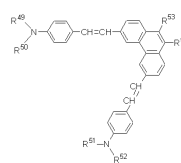
一般式 [I] :



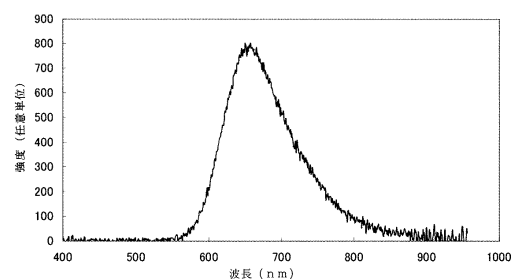
一般式 [II] :



一般式 [III] :



【但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} は、互いに同一の若しくは異なるフェニル基又はナフチル基であり、また R^5 、 R^6 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{53} 及び R^{54} は、互いに同一の若



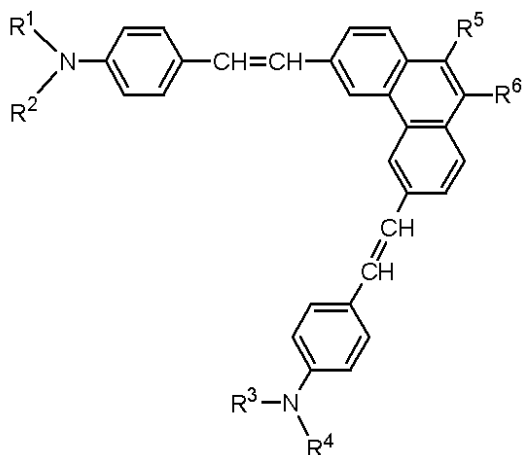
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [I]、[II]又は[III]で表わされるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物。

【化 1】

一般式 [I] :



10

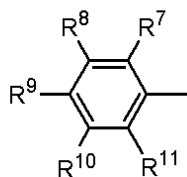
[但し、前記一般式 [I]において、

20

R^1 及び R^3 は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式 (1) で表わされるフェニル基であり

【化 2】

一般式 (1) :



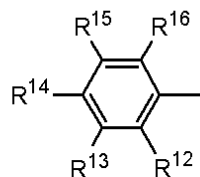
30

(但し、前記一般式 (1) において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R^2 及び R^4 は、互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式 (2) で表されるフェニル基又は下記一般式 (3) で表わされるナフチル基から選ばれた基であり

【化 3】

一般式 (2) :



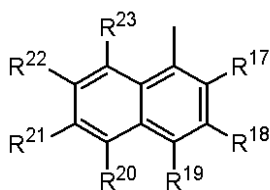
40

(但し、前記一般式 (2) において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

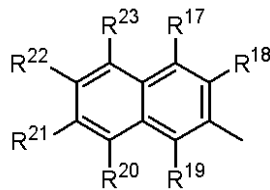
50

【化 4】

一般式 (3) :



又は

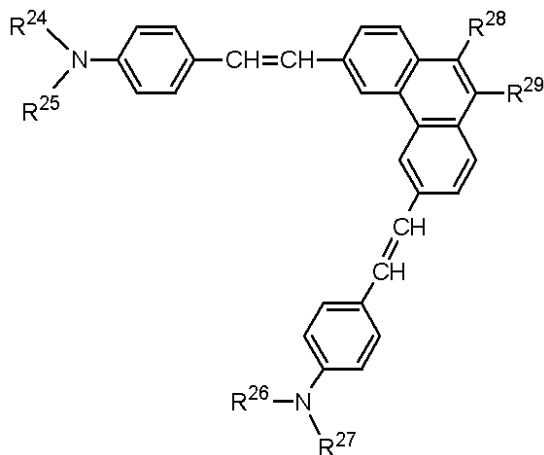


(但し、前記一般式(3)において、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²及びR²³は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)

R⁵及びR⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。]

【化 5】

一般式 [II] :



20

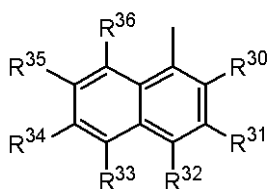
30

[但し、前記一般式[II]において、

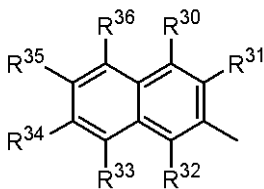
R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる下記一般式(4)で表わされるナフチル基であり

【化 6】

一般式 (4) :



又は



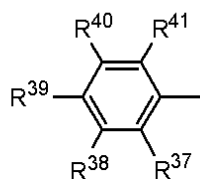
(但し、前記一般式(4)において、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R²⁷は、下記一般式(5)で表わされるフェニル基又は下記一般式(6)で表わされるナフチル基であり

40

【化 7】

一般式 (5) :

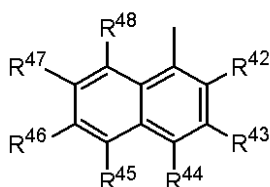


(但し、前記一般式(5)において、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{41} は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)

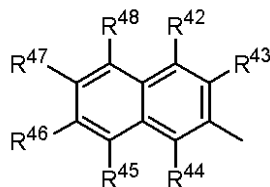
10

【化 8】

一般式 (6) :



又は



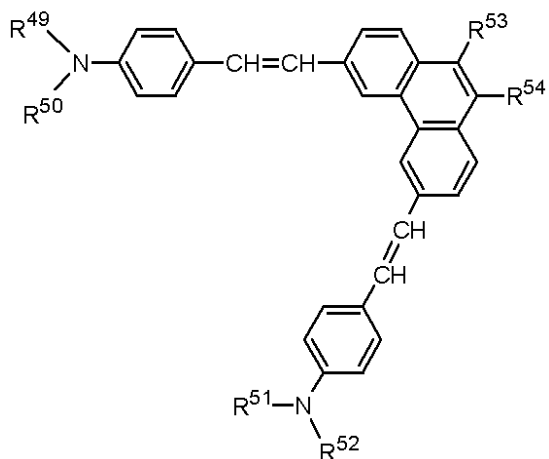
(但し、前記一般式(6)において、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

20

R^{28} 及び R^{29} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。]

【化 9】

一般式 [III] :



30

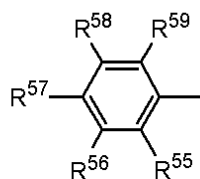
40

[但し、前記一般式 [III] において、

R^{49} 及び R^{50} は、互いに同一の又は異なる下記一般式(7)で表わされるフェニル基であり

【化 1 0】

一般式 (7) :



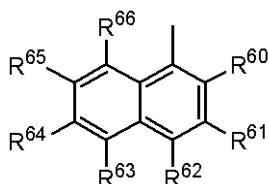
(但し、前記一般式(7)において、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸及びR⁵⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

10

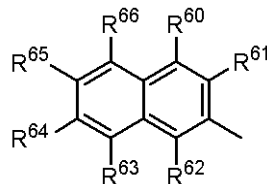
R⁵¹及びR⁵²は、互いに同一の又は異なる下記一般式(8)で表わされるナフチル基であり

【化 1 1】

一般式 (8) :



又は



20

(但し、前記一般式(8)において、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵及びR⁶⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R⁵³及びR⁵⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。]

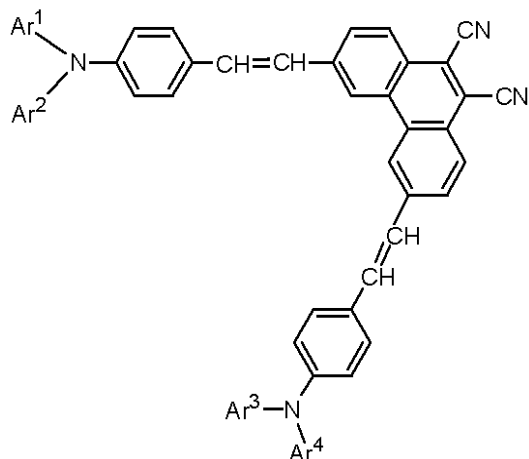
30

【請求項 2】

下記一般式[IV]で表わされる、請求項1に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物。

【化 1 2】

一般式 [IV] :



40

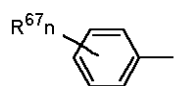
[但し、前記一般式[IV]において、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記

50

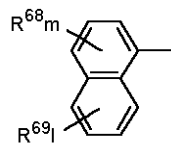
一般式 (9)、(1 0)、(1 1)、(1 2)、(1 3)、(1 4)、(1 5)、(1 6) 又は (1 7) で表わされるアリール基から選ばれた基である。

【化 1 3】

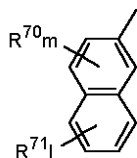
一般式 (9) :



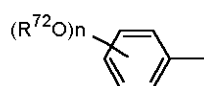
一般式 (10) :



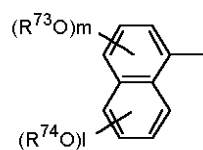
一般式 (11) :



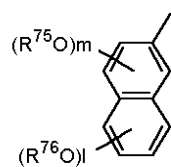
一般式 (12) :



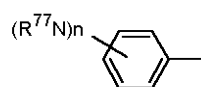
一般式 (13) :



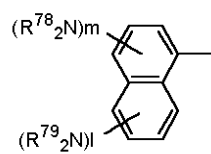
一般式 (14) :



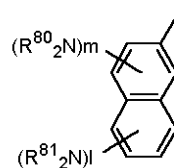
一般式 (15) :



一般式 (16) :



一般式 (17) :



10

20

30

40

50

(但し、前記一般式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)及び(17)において、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 及び R^{81} は、互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)であり、 n は0~5の整数であり、 m は0~3の整数であり、 l は0~3の整数である。)]

【請求項3】

前記 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 及び R^{81} が炭素数1~6の炭化水素基である、請求項2に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物。

10

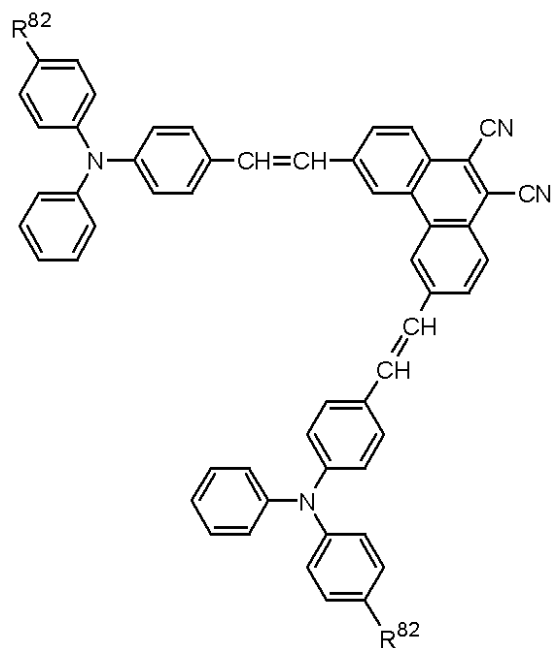
【請求項4】

下記一般式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)、(40)、(41)、(42)、(43)、(44)、(45)、(46)、(47)、(48)、(49)、(50)、(51)、(52)、(53)、(54)、(55)又は(56)で表わされる、請求項2に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物。

【化14】

一般式(18)：

20

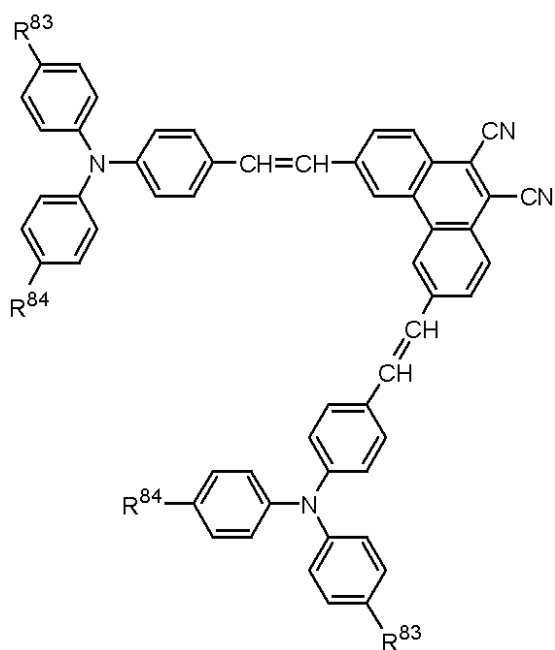


30

(但し、前記一般式(18)において、 R^{82} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 1 5】

一般式 (19) :



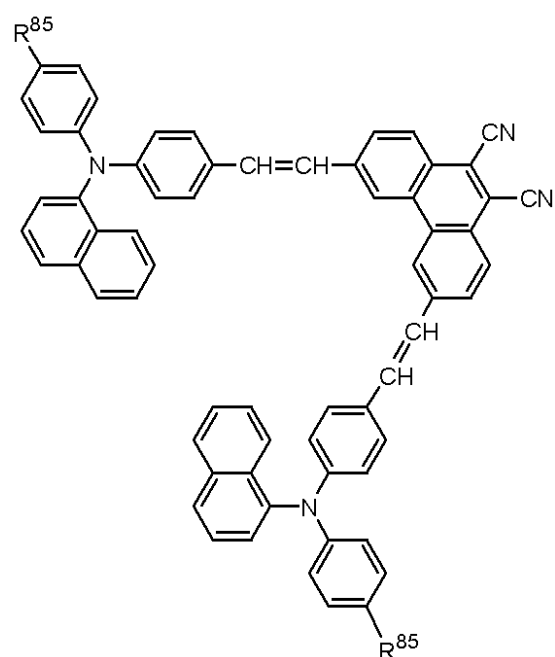
10

(但し、前記一般式(19)において、 R^{83} 及び R^{84} は、互いに同一の又は異なる基であつて、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 1 6】

一般式 (20) :



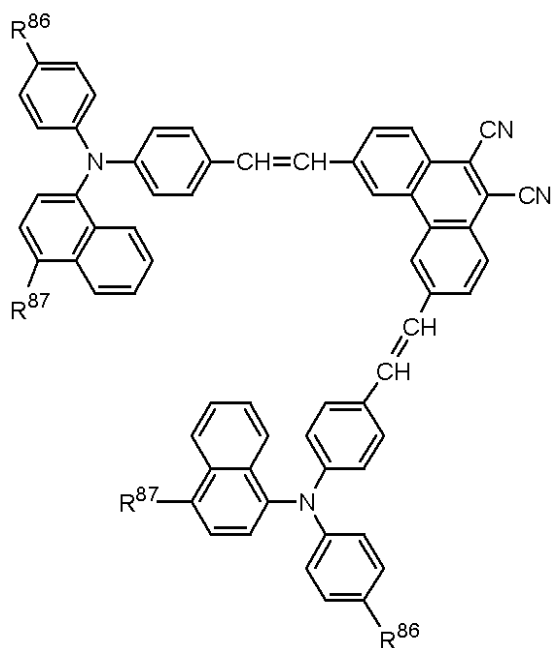
30

(但し、前記一般式(20)において、 R^{85} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 1 7】

一般式 (21) :



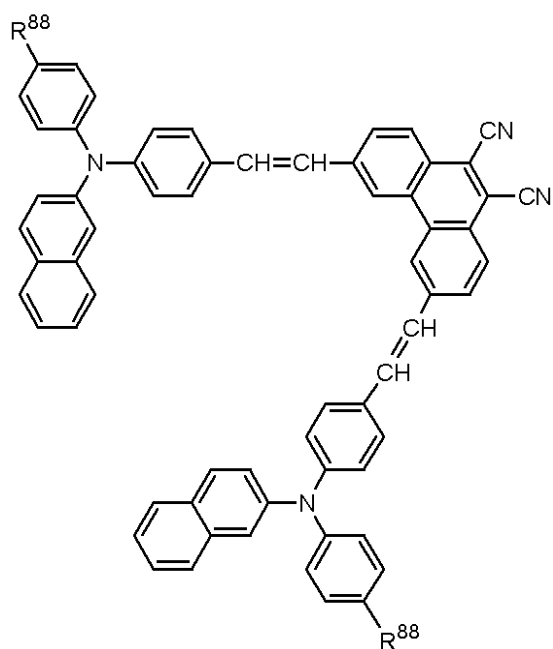
10

(但し、前記一般式(21)において、 R^{86} 及び R^{87} は、互いに同一の又は異なる基であつて、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 1 8】

一般式 (22) :



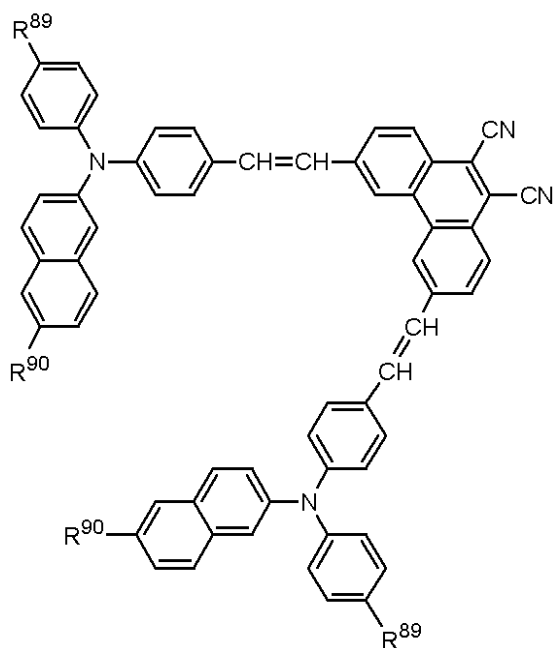
30

(但し、前記一般式(22)において、 R^{88} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 19】

一般式 (23) :



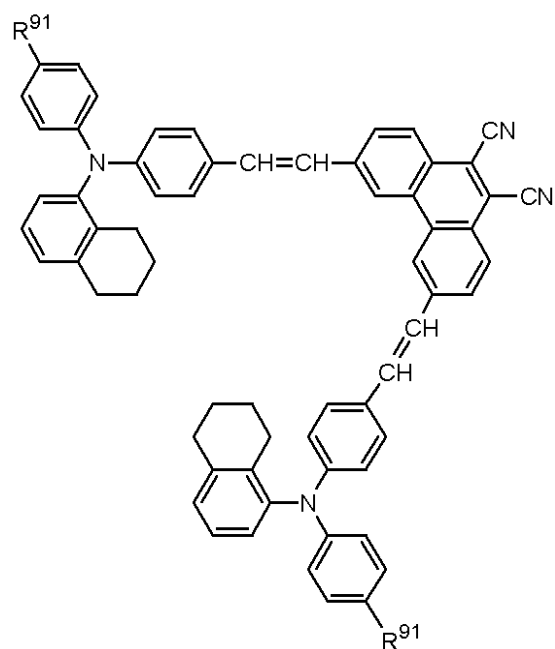
10

(但し、前記一般式(23)において、 R^{89} 及び R^{90} は、互いに同一の又は異なる基であつて炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 20】

一般式 (24) :



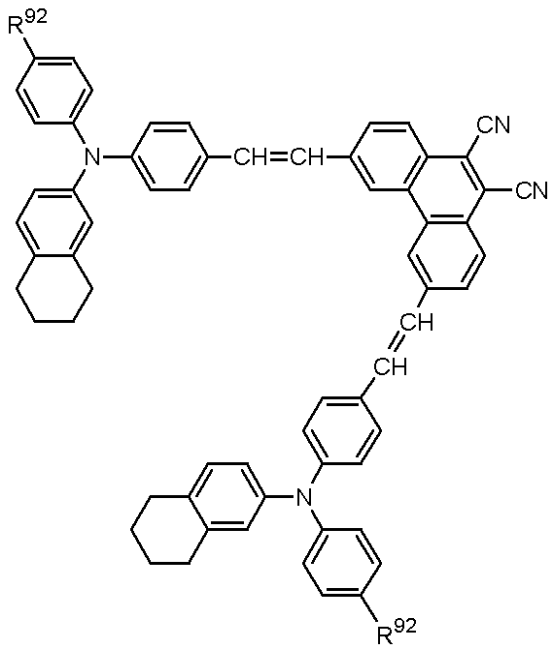
30

40

(但し、前記一般式(24)において、 R^{91} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 1】

一般式 (2 5) :

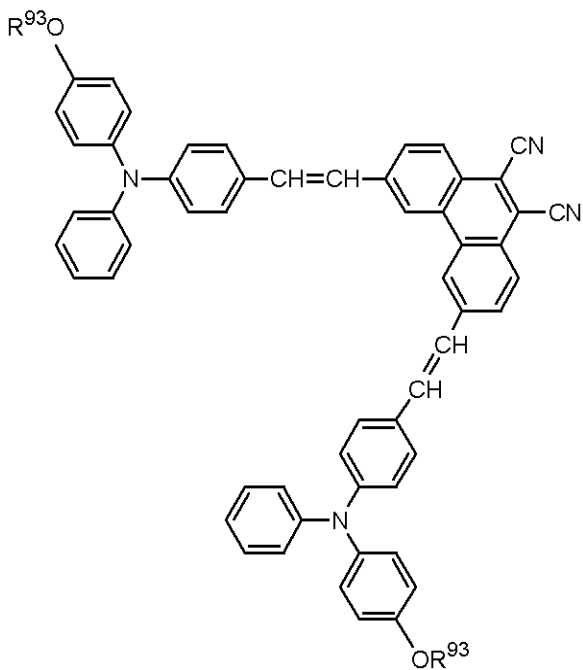


10

(但し、前記一般式 (2 5) において、 R^{92} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 2】

一般式 (2 6) :



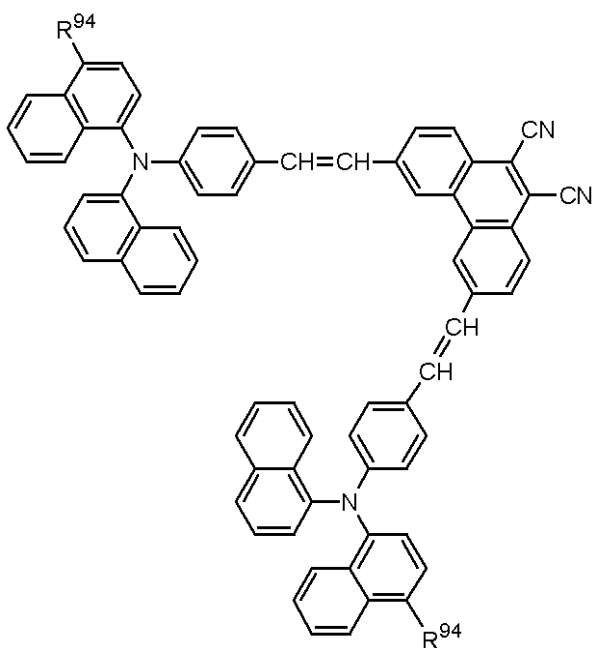
30

40

(但し、前記一般式 (2 6) において、 R^{93} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 3】

一般式 (27) :



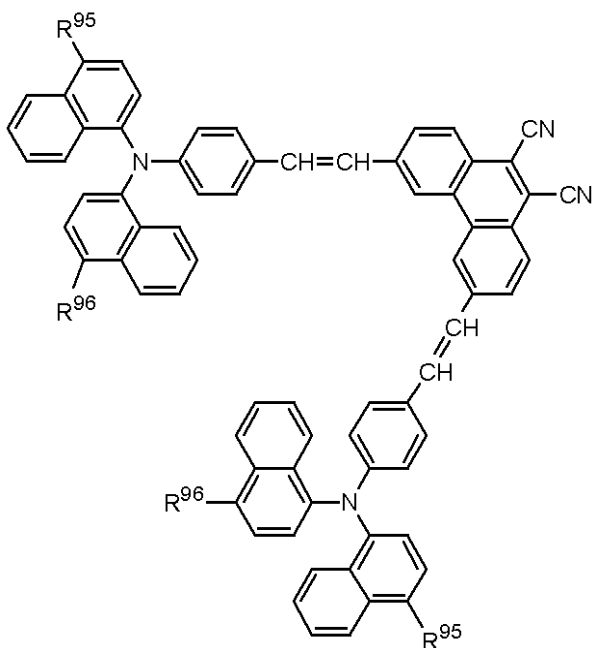
10

(但し、前記一般式(27)において、 R^{94} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 2 4】

一般式 (28) :



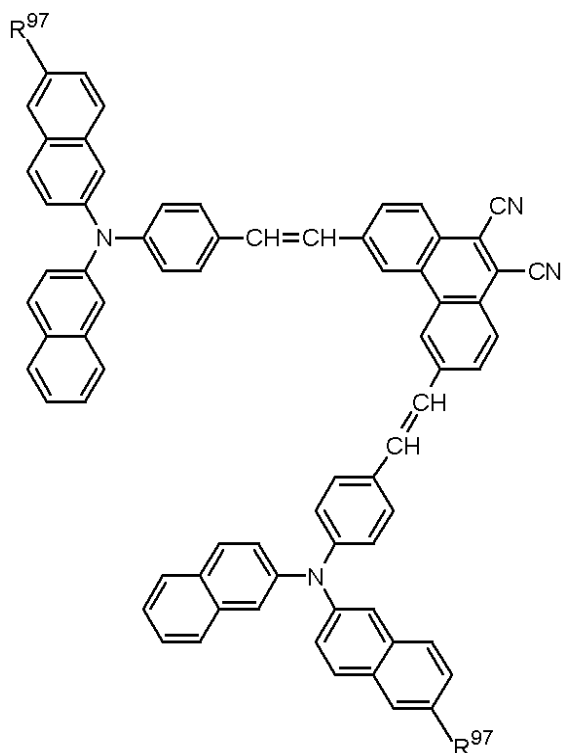
30

(但し、前記一般式(28)において、 R^{95} 及び R^{96} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 2 5】

一般式 (29) :



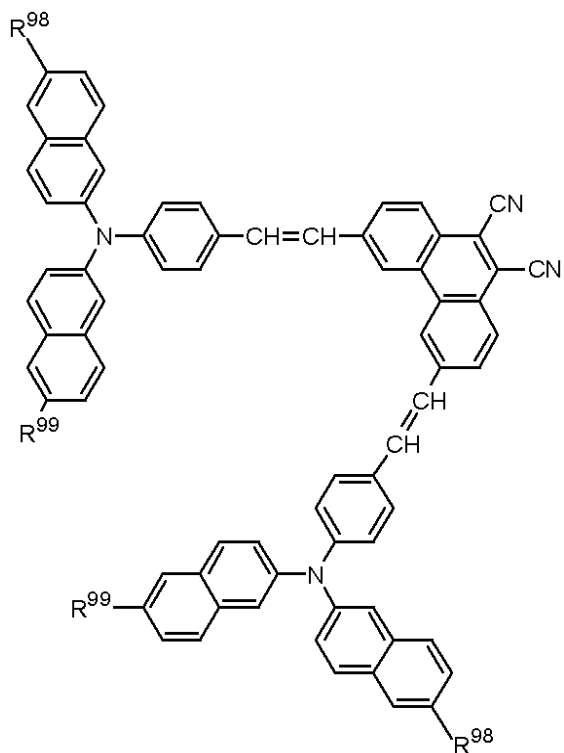
10

20

(但し、前記一般式(29)において、 R^{97} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 6】

一般式 (30) :



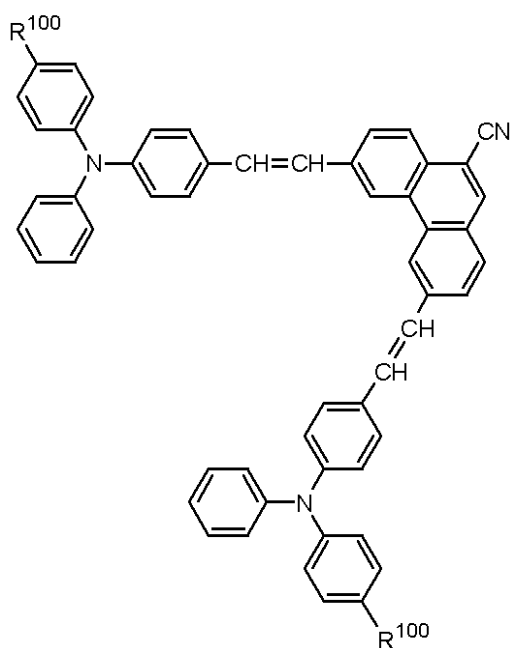
30

40

(但し、前記一般式(30)において、 R^{98} 及び R^{99} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 7】

一般式 (31) :



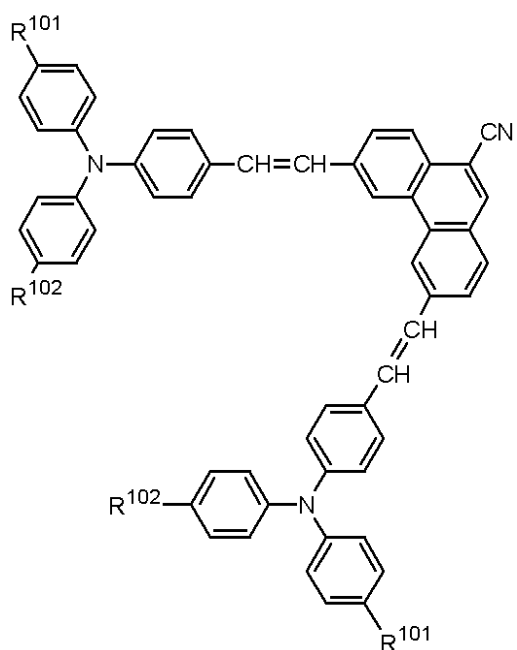
10

(但し、前記一般式 (31) において、 R^{100} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 2 8】

一般式 (32) :



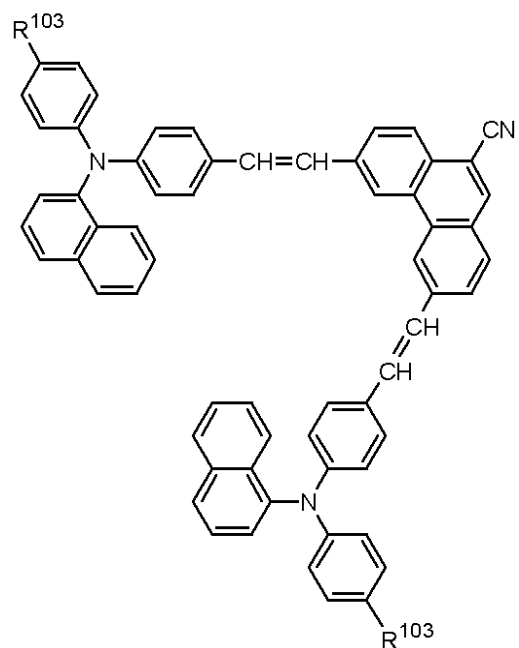
30

(但し、前記一般式 (32) において、 R^{101} 及び R^{102} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 2 9】

一般式 (33) :



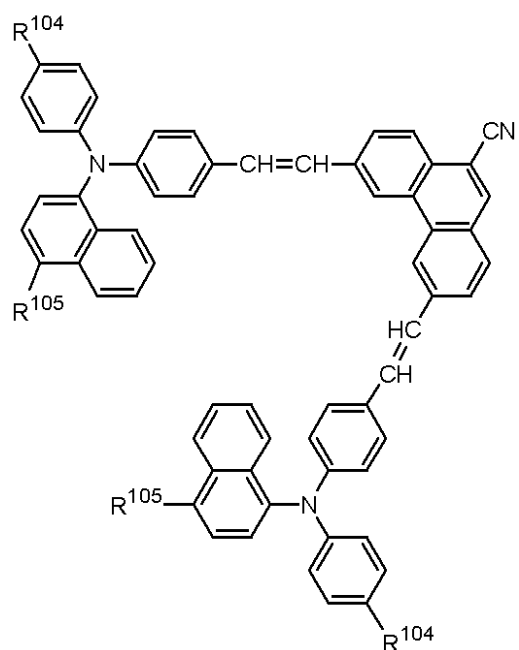
10

(但し、前記一般式 (33) において、 R^{103} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 3 0】

一般式 (34) :



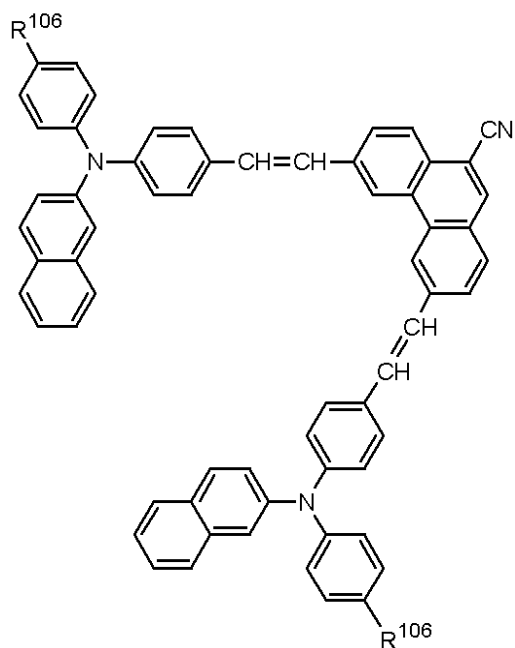
30

(但し、前記一般式 (34) において、 R^{104} 及び R^{105} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 3 1】

一般式 (35) :



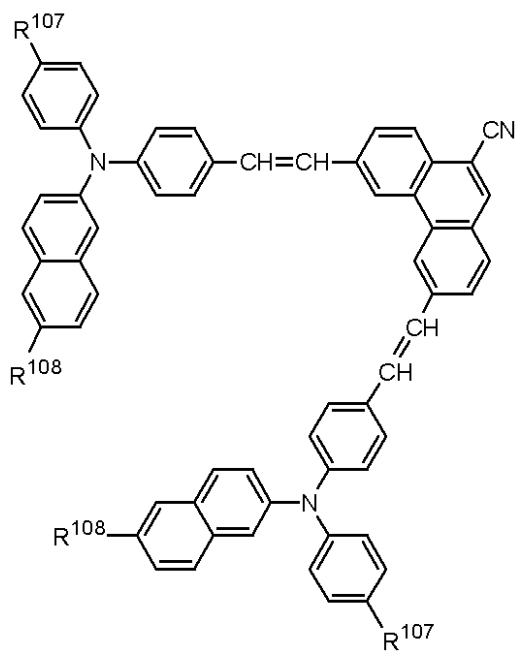
10

(但し、前記一般式 (35) において、 R^{106} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 3 2】

一般式 (36) :



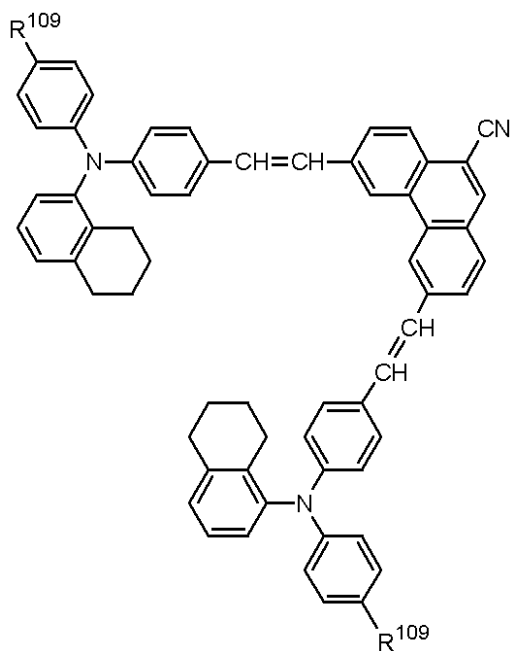
30

(但し、前記一般式 (36) において、 R^{107} 及び R^{108} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 3 3】

一般式 (37) :



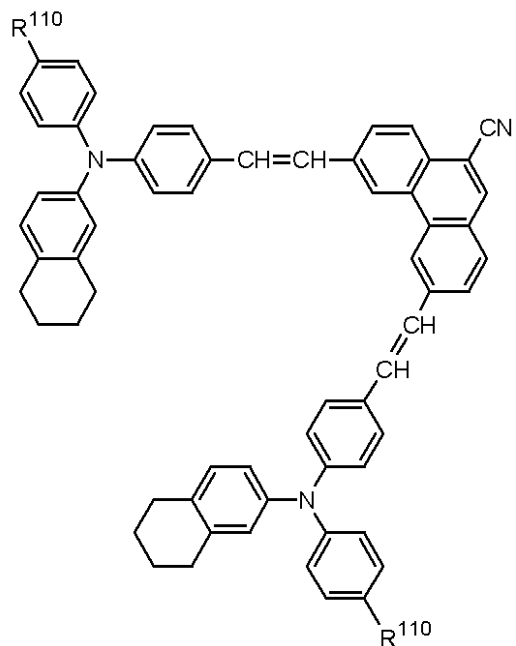
10

20

(但し、前記一般式 (37) において、 R^{109} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 4】

一般式 (38) :



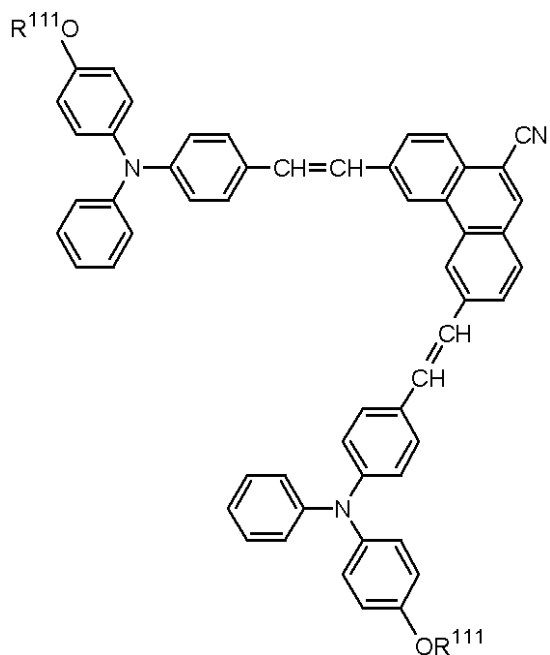
30

40

(但し、前記一般式 (38) において、 R^{110} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 5】

一般式 (39) :



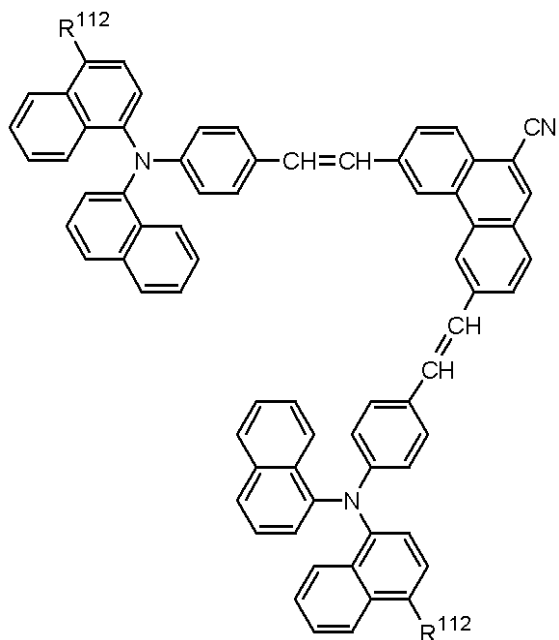
10

20

(但し、前記一般式(39)において、 R^{111} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 6】

一般式 (40) :



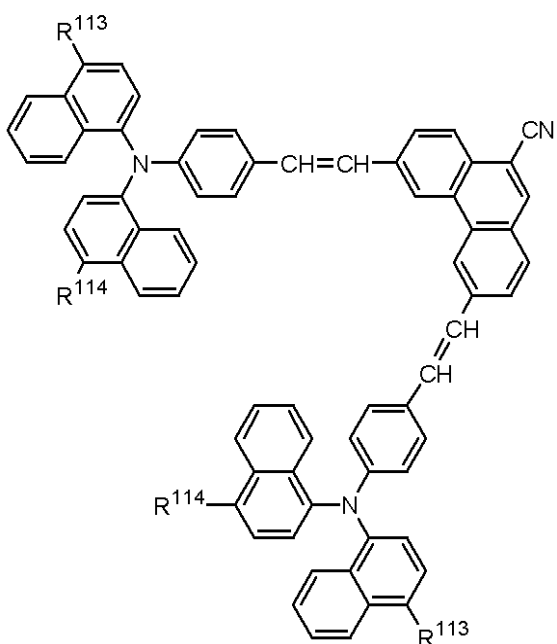
30

40

(但し、前記一般式(40)において、 R^{112} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 7】

一般式 (4 1) :



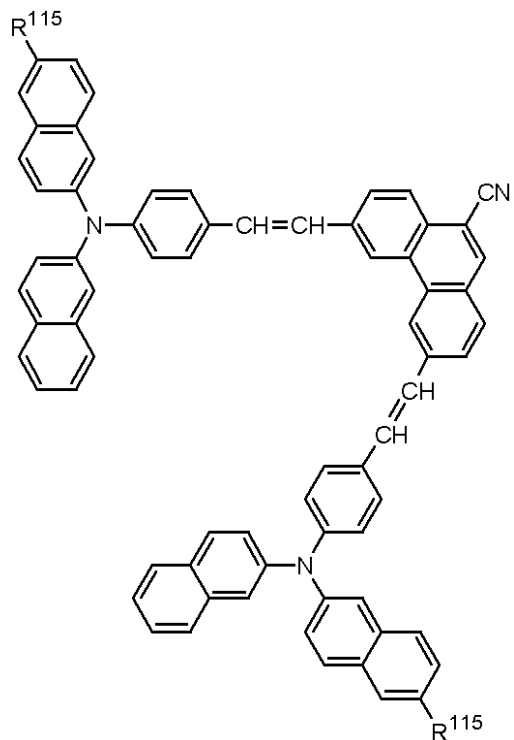
10

20

(但し、前記一般式 (4 1) において、 R^{113} 及び R^{114} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 8】

一般式 (4 2) :



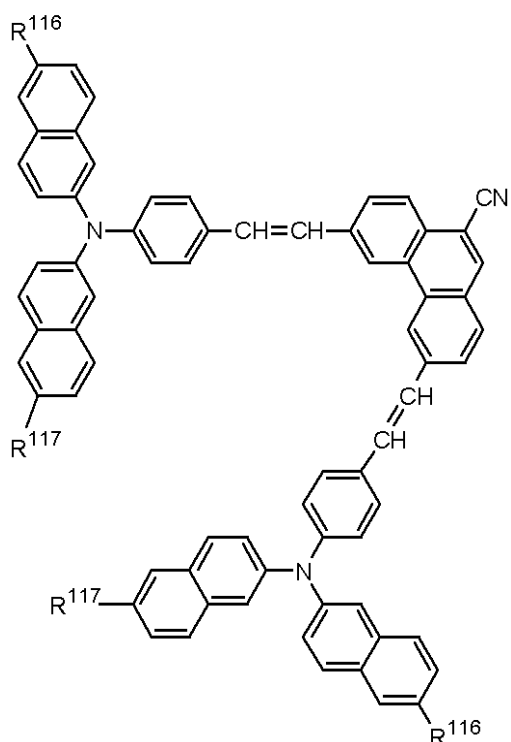
30

40

(但し、前記一般式 (4 2) において、 R^{115} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 9】

一般式 (43) :



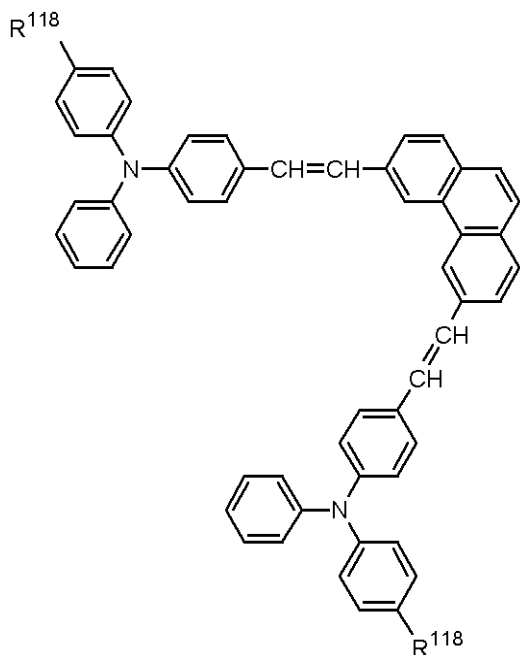
10

20

(但し、前記一般式(43)において、R¹¹⁶及びR¹¹⁷は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 0】

一般式 (44) :



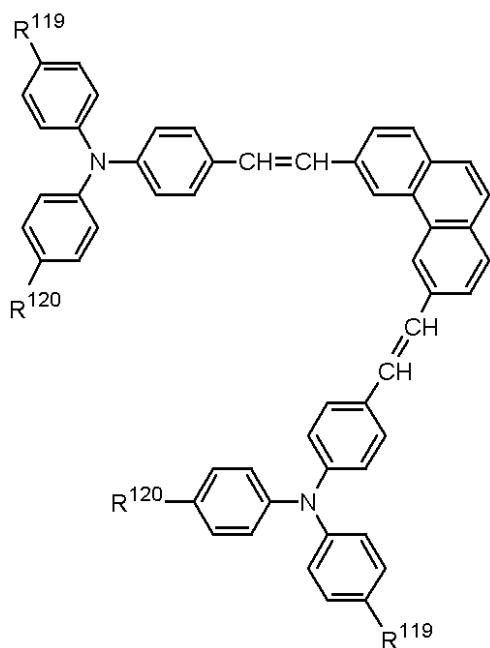
30

40

(但し、前記一般式(44)において、R¹¹⁸は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 1】

一般式 (45) :



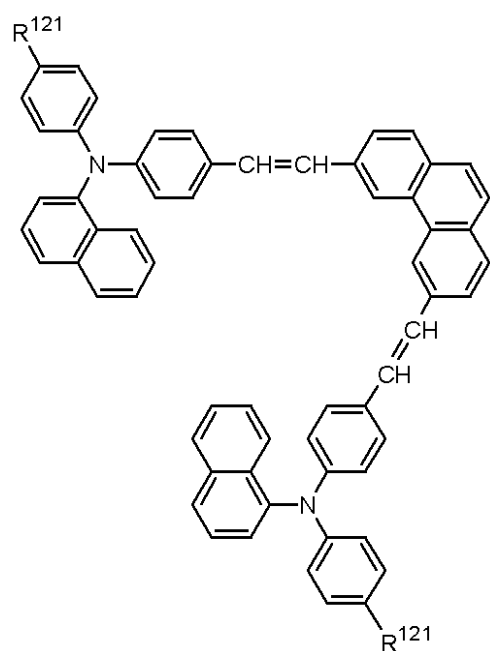
10

(但し、前記一般式(45)において、 R^{119} 及び R^{120} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 2】

一般式 (46) :



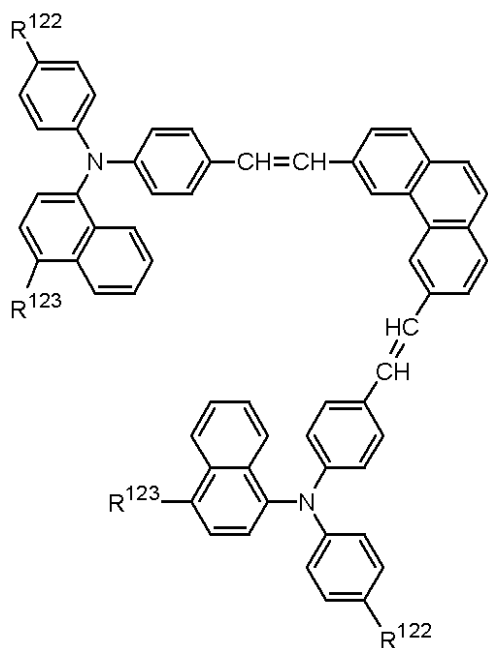
30

(但し、前記一般式(46)において、 R^{121} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 4 3】

一般式 (47) :



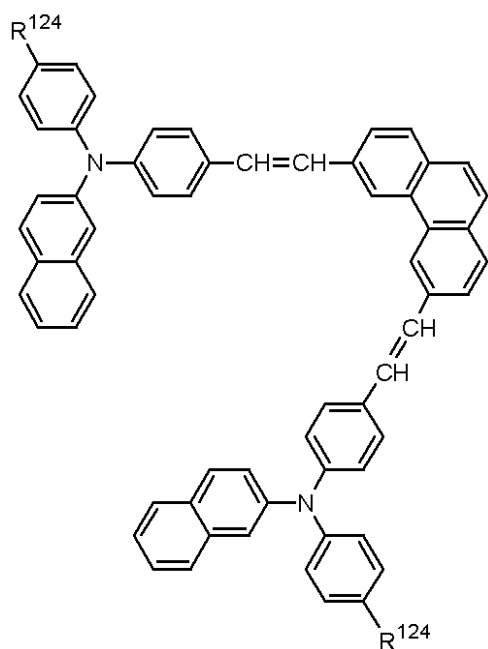
10

(但し、前記一般式(47)において、 R^{122} 及び R^{123} は互いに、同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 4】

一般式 (48) :



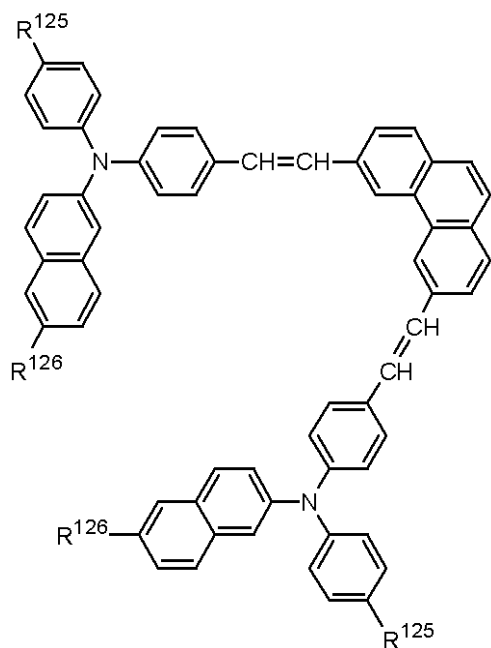
30

(但し、前記一般式(48)において、 R^{124} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 4 5】

一般式 (49) :



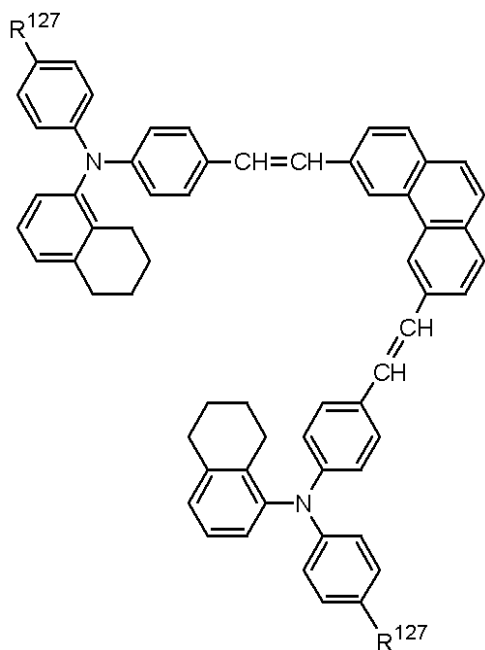
10

(但し、前記一般式(49)において、 R^{125} 及び R^{126} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 6】

一般式 (50) :



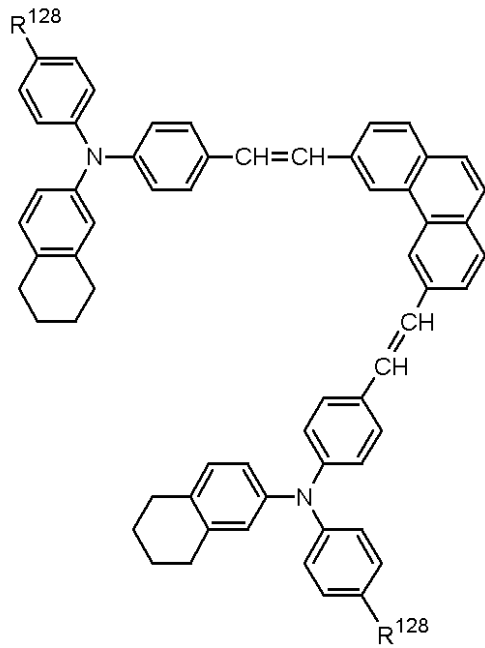
30

40

(但し、前記一般式(50)において、 R^{127} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 7】

一般式 (5 1) :

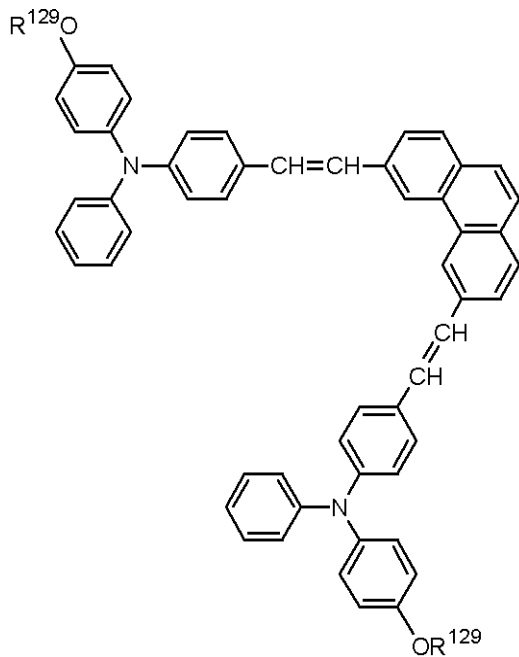


10

(但し、前記一般式 (5 1) において、 R^{128} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 8】

一般式 (5 2) :



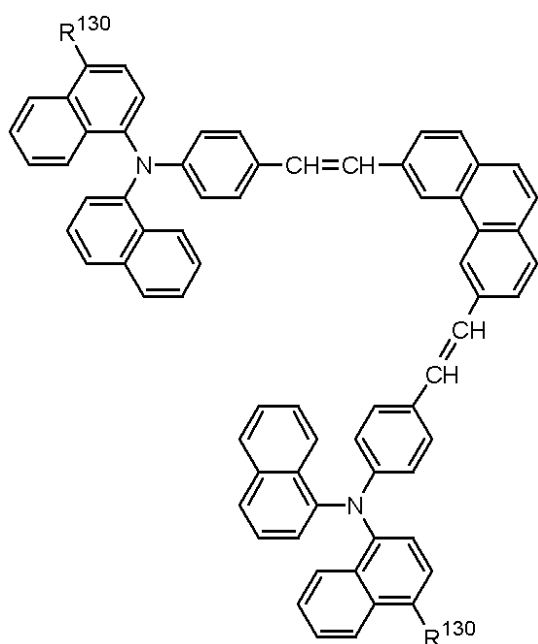
30

40

(但し、前記一般式 (5 2) において、 R^{129} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 9】

一般式 (53) :



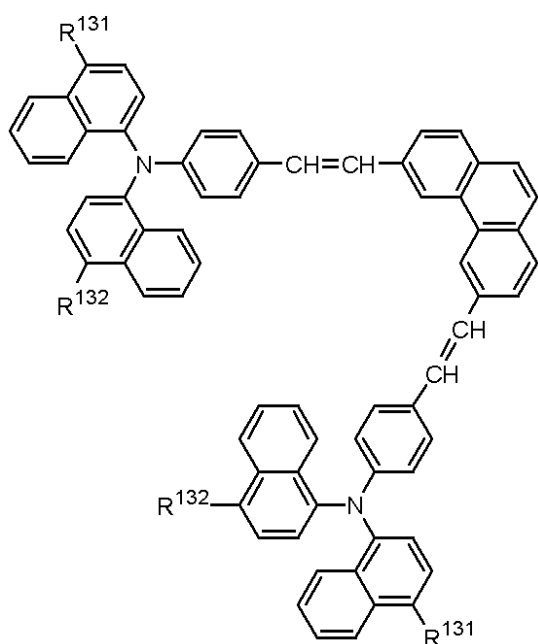
10

20

(但し、前記一般式 (53) において、 R^{130} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 0】

一般式 (54) :



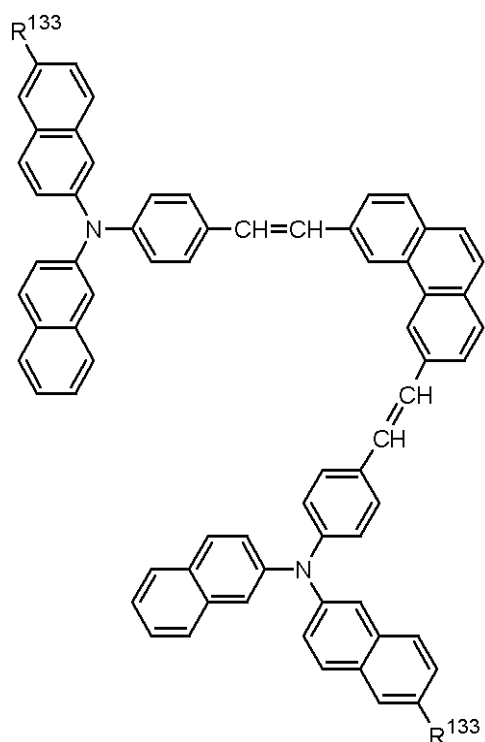
30

40

(但し、前記一般式 (54) において、 R^{131} 及び R^{132} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 1】

一般式 (55) :



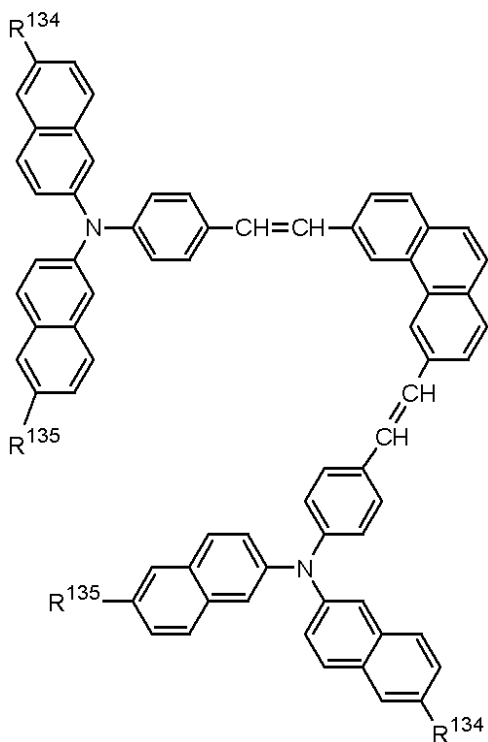
10

20

(但し、前記一般式(55)において、 R^{133} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 2】

一般式 (56) :



30

40

(但し、前記一般式(56)において、 R^{134} 及び R^{135} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

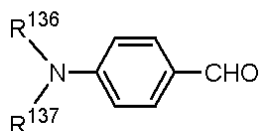
【請求項 5】

50

下記一般式 [V] で表わされる 4 - (N , N - ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドと ; 下記一般式 [VI] で表わされるジホスホン酸エステル又は下記一般式 [VII] で表わされるジホスホニウムと ; を縮合させることによって、請求項 1 に記載した前記 [I]、[II] 又は [III] で表わされるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物を得る、ビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物の製造方法。

【化 5 3】

一般式 [V] :

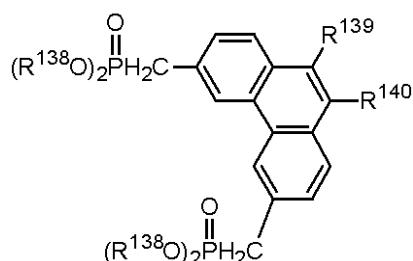


10

(但し、前記一般式 [V] において、 R^{136} 及び R^{137} はそれぞれ、請求項 1 に記載した前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 又は R^{52} に相当するアリール基である。)

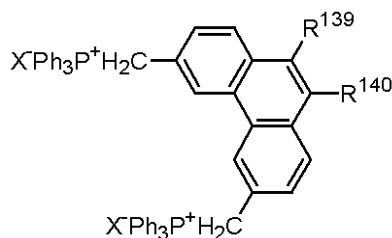
【化 5 4】

一般式 [VI] :



20

一般式 [VII] :



30

(但し、前記一般式 [VI] 及び [VII] において、 R^{138} は炭化水素基であり、 R^{139} 及び R^{140} はそれぞれ、請求項 1 に記載した前記 R^5 、 R^6 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{53} 又は R^{54} に相当する基であり、X はハロゲン原子である。)

【請求項 6】

前記縮合をウィッティヒ - ホーナー (Wittig - Horner) 反応又はウィッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び / 又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記 4 - (N , N - ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドとを縮合させる、請求項 5 に記載したビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物の製造方法。

40

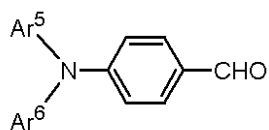
【請求項 7】

請求項 2 に記載した前記一般式 [IV] で表わされるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物を得るに際し、下記一般式 (5 7) で表わされる 4 - (N , N - ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドと ; 下記一般式 (5 8) で表わされるジホスホン酸エステル又は下記一般式 (5 9) で表わされるジホスホニウムと ; を縮合させることによって、請求項 2 に記載したビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物を得る、ビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物の製造方法。

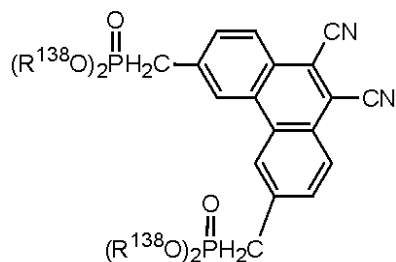
50

【化 5 5】

一般式 (57) :

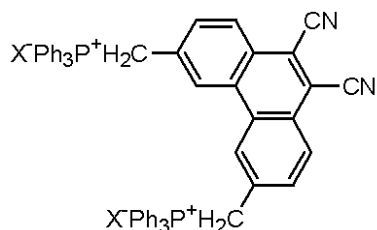


一般式 (58) :



10

一般式 (59) :



20

(但し、前記一般式 (57)、(58) 及び (59) において、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ、請求項 2 に記載した Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 又は Ar^4 と同じであり、 R^{138} は炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である。)

【請求項 8】

30

前記 R^{138} を炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基とする、請求項 5 又は 7 に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 3 に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物を得る、請求項 7 に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 4 に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物を得る、請求項 7 に記載したビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物の製造方法。

【請求項 11】

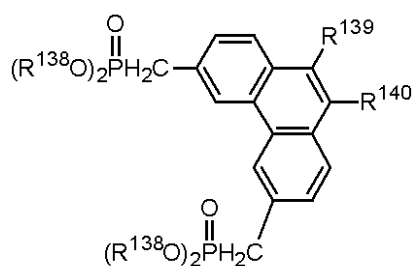
下記一般式 [VI] 又は [VII] で表わされるジホスホン酸エステル又はジホスホニウム

40

。

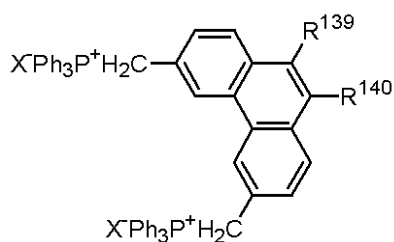
【化 5 6】

一般式 [VI] :



10

一般式 [VII] :



(但し、前記一般式 [VI] 及び [VII] において、 R^{138} は炭化水素基であり、 R^{139} 及び R^{140} はそれぞれ、請求項 1 に記載した前記 R^5 、 R^6 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{53} 又は R^{54} に相当する基であり、X はハロゲン原子である。)

20

【請求項 1 2】

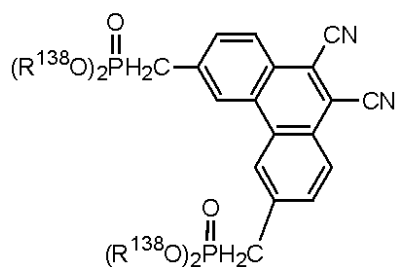
前記 R^{138} が炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基である、請求項 1 1 に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【請求項 1 3】

下記一般式 (5 8) 又は (5 9) で表わされる、請求項 1 1 に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化 5 7】

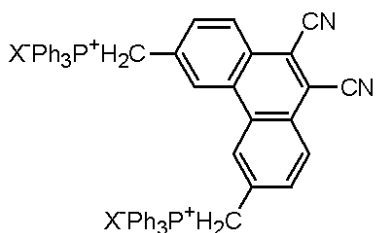
一般式 (5 8) :



30

一般式 (5 9) :

40



(但し、前記一般式 (5 8) 及び (5 9) において、 R^{138} 及び X は前記したものと同一である。)

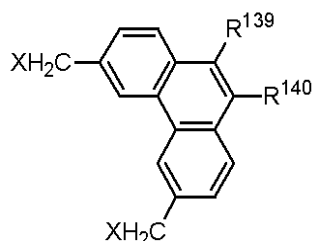
【請求項 1 4】

50

下記一般式 [VIII] で表わされるジハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 [IX] で表わされる亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh_3) とを反応させることによって、請求項 11 に記載した前記一般式 [VI] 又は [VII] で表わされるジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、ジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【化 58】

一般式 [VIII] :



10

(但し、前記一般式 [VIII] において、 R^{139} 及び R^{140} はそれぞれ、前記したものと同じであり、X はハロゲン原子である。)

一般式 [IX]



(但し、前記一般式 [IX] において、 R^{138} は前記したものと同じである。)

【請求項 15】

前記 R^{138} を炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基とする、請求項 14 に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

20

【請求項 16】

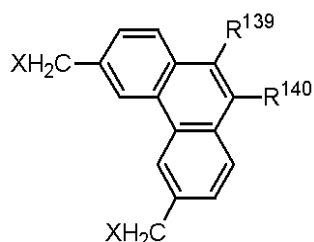
請求項 13 に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムを得る、請求項 14 に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウムの製造方法。

【請求項 17】

下記一般式 [VIII] で表わされるジハロゲン化アリール化合物。

【化 59】

一般式 [VIII] :



30

(但し、一般式 [VIII] において、 R^{139} 及び R^{140} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、X はハロゲン原子である。)

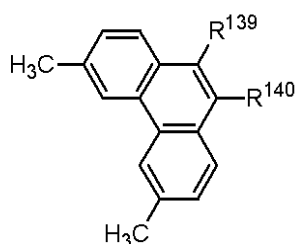
【請求項 18】

下記一般式 [X] で表わされるフェナントレン化合物と、一般式 [XI] で表わされる N - ハロゲン化スクシンイミドとを反応させることによって、請求項 17 に記載した前記ジハロゲン化アリール化合物を得る、ジハロゲン化アリール化合物の製造方法。

40

【化 6 0】

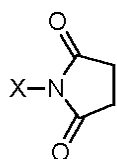
一般式 [X] :



(但し、前記一般式 [X] において、 R^{139} 及び R^{140} はそれぞれ、前記したものと同一である。)

【化 6 1】

一般式 [XI] :



(但し、前記一般式 [XI] において、X はハロゲン原子である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤～緑色、特に赤色発光を呈する有機発光材料として好適なビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイの一候補として、有機電界発光素子(EL素子)が注目されており、それを構成する有機材料への関心が高まっている。その中でも特に、安定な赤色発光層を形成する材料は少なく、こうした材料を見い出すことはフルカラー有機電界発光素子の実現にとって不可欠な課題となっている。

【0003】

アミノスチリル化合物は、電子写真用感光体として例えば、特開平5-105645(特許文献1)、特開2001-051433、特開2002-131943、特開2002-116560、特開2002-099103、特開2002-072511、特開2002-040677、特開2002-040676、特開2002-031901、特開2001-337469、特開2001-337649、特開2000-214610などの各公報に示されているが、これらは分子内に電子吸引性基を持たず、したがって有機電界発光素子の赤色発光材料のような用途では使用することが出来ない。

【0004】

有機電界発光素子材料として特開平3-200889、特開平5-194943、特開2002-226722の各公報に示された材料、白色有機電界発光素子に用いた例として特開平6-207170等の各公報に示された材料も、同様に赤色発光用ではない。また、特開平5-320632、特開平6-100857、特開平9-268284、特開平11-040359、特開平11-102784、特開平10-245549の各公報には、スチリル基とトリフェニルアミノ基を組み合わせた材料が提案されているが、これらも赤色発光用には使用し得ない。

【0005】

有機電界発光素子の赤色発光材料としてのアミノスチリル化合物として、Inorganic and Organic Electroluminescence '96 Berlin, p.101, 1996、Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320、Bulletin of the Korean Chemical Society (

2001), 22(2), 228-230、Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320 に示されたアミノスチリル化合物をはじめとして、特開2000-230132、特開2002-22672、特開2001-2883772、特開2001-106657、特開2001-106658の各公報に示されたものがある。また、その使用例が、特開平11-329730、特開平11-329731、特開2000-012225、特開2000-012228、特開2000-012227、特開2000-012226の各公報に報告されている。これら材料は、特開2002-134276、特開2001-291591、特開2001-307884、特開2001-307885の各公報に述べられているように、積極的に混合して用いてもよい。

【0006】

以上を示した材料の分子構造としては、分子長軸に対して対称的な構造を有するものが多いが、発光極大を最適な波長にするため、或いは真空蒸着によって作製することの多い有機電界素子においては蒸着性を向上させるため、特開2002-226722(特許文献2)、特開2001-288377、特開2001-110570(特許文献3)、特開2001-110571、特開2000-173773の各公報に示されるように、非対称な構造が有効となる場合がある。

10

【0007】

一方、このような非対称な構造は、高分子の構成ユニットとしても有効であることが特開2002-208488に示されている。また、Science (1998), 281(11), 1653、W02001-096409、NATO Science Series, 3: High Technology (2000), 79(Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics), 53-65、Journal of Chemical Physics (2000), 113(10), 3951-3959、Journal of Physical Chemistry A (2001), 105(51), 11488-11495、Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) (1998), 39(2), 1116、Materials Research Society Symposium Proceedings (1998), 488(Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid-State Materials IV), 217-226 に示されるように、多光子吸収材料としての用途も有望と考えられる。

20

【0008】

安定した高輝度の赤色発光素子の開発は難しく、現在までに報告されているものにトリス(8-キノリナート)アルミニウム(以下、Alq₃と略記する。)に4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン(以下、DCMと略記する。)をドーブした赤色発光の例(Chem.Funct.Dyes, Proc.Int.Symp., 2nd P. 536(1993))があり、またDCMの高い結晶性を改善した例としてMacromol.Synmpt., (1997), 125, 49 に示された4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-(t-ブチル)-4H-ピラン(以下、DCJTBと略記する。)があるが、寿命等の信頼性がディスプレイ材料として満足のいくものではない。

30

【0009】

【特許文献1】特開平5-105645(第5頁右欄1行目~第10頁下から6行目)

【特許文献2】特開2002-226722(第10頁右欄1行目~第11頁左欄下から1行目、図1~図13)

【特許文献3】特開2001-110570(第4頁右欄40行目~第5頁右欄下から4行目、第7頁右欄30行目~第8頁左欄17行目、図1~図8)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

有機電界発光素子の開発において発光材料の選択は、素子の信頼性を確保する上で重要な課題である。しかし、特許文献1に示された材料は、分子内に電子吸引性基を持たないために、赤色発光用として使用することができない。また、特許文献2及び3に示されたアミノスチリルフェナントレン化合物は、色純度に優れているとともに蛍光量子収率が高く、かつ安定なアモルファス薄膜を形成しうるものであるが、さらに高輝度で安定かつ色純度の高い赤色発光素子の実現が望まれているのが現状である。

【0011】

本発明の目的は、高い蛍光量子収率で赤~緑色、特に赤色発光を呈するアミノスチリルフェナントレン化合物の蛍光波長を改善した化合物であって、最適な波長で高輝度かつ

50

安定な赤色発光を呈する赤色の有機発光材料として好適なアミノスチリルフェナントレン化合物と、その合成中間体、並びにこれらを高効率に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕又は〔Ⅲ〕で表わされるビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物が強い発光を呈し、赤～緑色、特に赤色の発光材料となりうることを見出し、かつその一般的かつ高効率な製造方法を確認し、本発明に到達したものである。

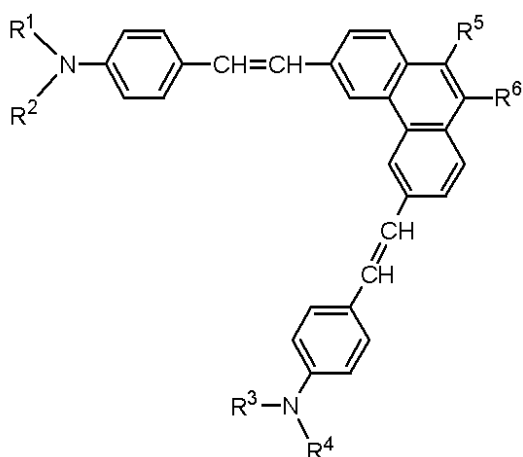
【0013】

10

即ち、本発明はまず、下記一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕又は〔Ⅲ〕で表わされるビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物（以下、本発明の化合物と称する。）に係るものである。

【化1】

一般式〔Ⅰ〕：



20

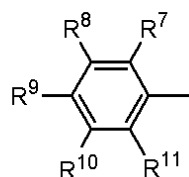
〔但し、前記一般式〔Ⅰ〕において、

R^1 及び R^3 は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式（1）で表わされるフェニル基であり

30

【化2】

一般式（1）：



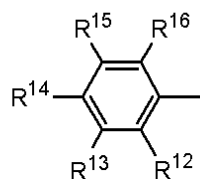
（但し、前記一般式（1）において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はF、Cl等のハロゲン原子である。）

40

R^2 及び R^4 は、互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（2）で表されるフェニル基又は下記一般式（3）で表わされるナフチル基から選ばれた基であり

【化 3】

一般式 (2) :

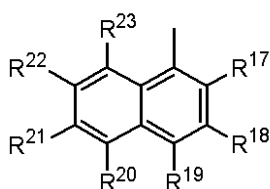


(但し、前記一般式(2)において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はF、Cl等のハロゲン原子である。)

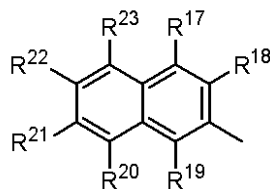
10

【化 4】

一般式 (3) :



又は



20

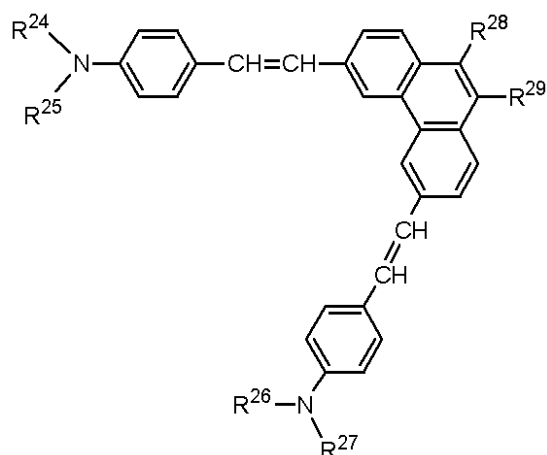
(但し、前記一般式(3)において、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はF、Cl等のハロゲン原子である。)、

R^5 及び R^6 は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はF、Cl等のハロゲン原子である。]

30

【化 5】

一般式 [II] :



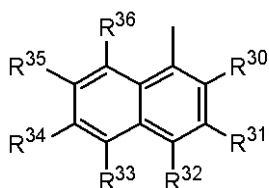
40

[但し、前記一般式[II]において、

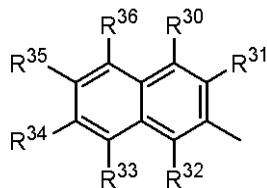
R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに同一の又は異なる下記一般式(4)で表わされるナフチル基であり

【化 6】

一般式 (4) :



又は



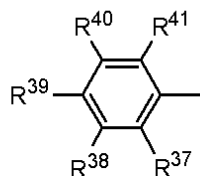
(但し、前記一般式 (4) において、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵ 及び R³⁶ は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。)

10

R²⁷ は、下記一般式 (5) で表わされるフェニル基又は下記一般式 (6) で表わされるナフチル基であり

【化 7】

一般式 (5) :

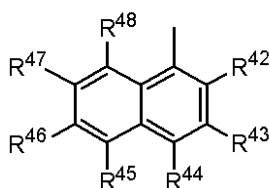


20

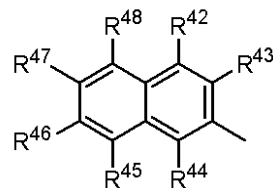
(但し、前記一般式 (5) において、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、及び R⁴¹ は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。)

【化 8】

一般式 (6) :



又は



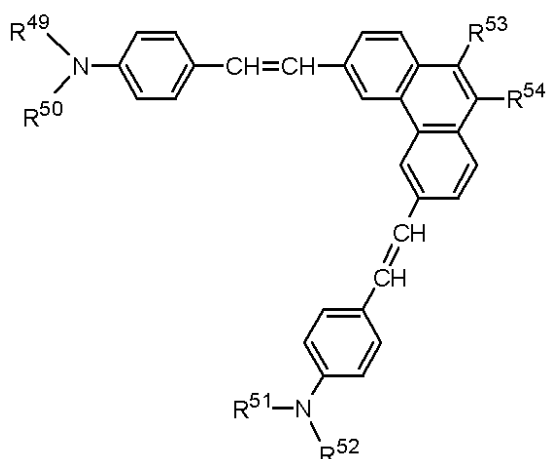
(但し、前記一般式 (6) において、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。)

40

R²⁸ 及び R²⁹ は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。]

【化 9】

一般式 [III] :



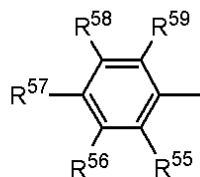
10

[但し、前記一般式 [III] において、

R^{49} 及び R^{50} は、互いに同一の又は異なる下記一般式 (7) で表わされるフェニル基であり

【化 10】

一般式 (7) :



20

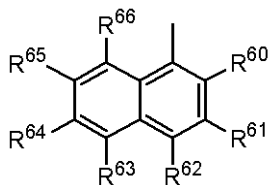
(但し、前記一般式 (7) において、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。)、

30

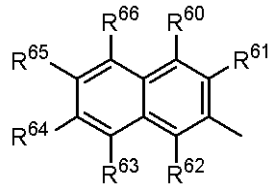
R^{51} 及び R^{52} は、互いに同一の又は異なる下記一般式 (8) で表わされるナフチル基であり

【化 11】

一般式 (8) :



又は



40

(但し、前記一般式 (8) において、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{66} は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。)、

R^{53} 及び R^{54} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又は F、Cl 等のハロゲン原子である。]

50

【発明の効果】

【0014】

本発明の化合物は、赤～緑色、特に赤色発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、また、高いガラス転移点及び融点を有する化合物であり、電気的、熱的あるいは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等を行うことができる。即ち、上記一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕又は〔Ⅲ〕で表わされる本発明の化合物は、その特定の構造の故に、特に赤色発光に優れ（特にフェナントレン基におけるシアノ基等の電子吸引性基による電子輸送能、及びビス（アミノスチリル）基による正孔輸送能の向上）、しかも、蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示す材料であり、これを用いることによって、最適な波長で高輝度かつ安定な赤～緑色、特に赤色発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

10

【0015】

本発明によれば、上記一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕又は〔Ⅲ〕で表わされるビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物は、導入される置換基に依存して、発光極大波長の異なる赤色～緑色、特に赤色の強い発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、高い融点を有する物質であり、耐熱性に優れると共に、電気的、熱的あるいは化学的な安定性に優れ、また非晶質でガラス状態を容易に形成し得、昇華性もあって真空蒸着等によって均一なアモルファス膜を形成することもできる。また、この化合物は、本発明の合成中間体を経て、一般的かつ高効率な方法で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

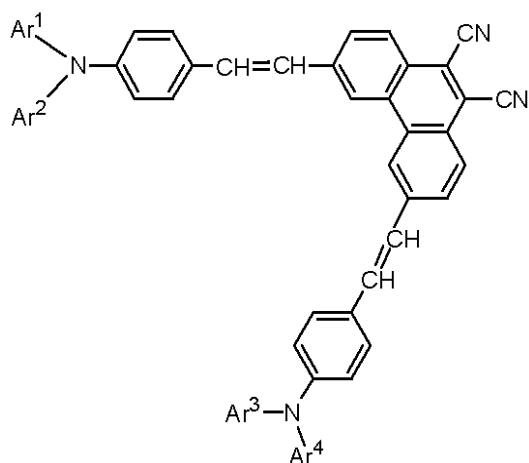
20

【0016】

本発明の化合物は、下記一般式〔Ⅳ〕で表わされるものが好ましい。

【化12】

一般式〔Ⅳ〕：



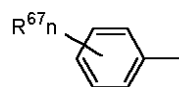
30

〔但し、前記一般式〔Ⅳ〕において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ、置換基を有してもよい互いに同一の又は異なるアリール基であって、置換基を有する場合には下記一般式（9）、（10）、（11）、（12）、（13）、（14）、（15）、（16）又は（17）で表わされるアリール基から選ばれた基である。

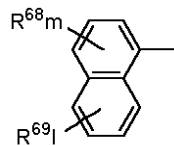
40

【化 1 3】

一般式 (9) :

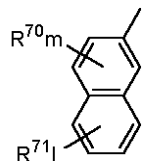


一般式 (10) :

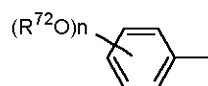


10

一般式 (11) :

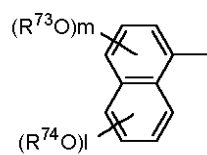


一般式 (12) :

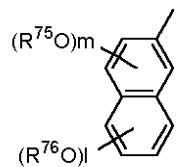


20

一般式 (13) :

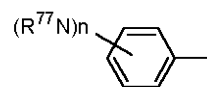


一般式 (14) :

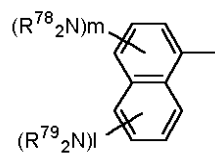


30

一般式 (15) :

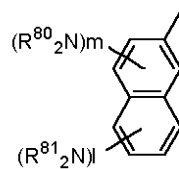


一般式 (16) :



40

一般式 (17) :



50

(但し、前記一般式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)及び(17)において、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 及び R^{81} は、互いに同一の又は異なる炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基(隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)であり、 n は0~5の整数であり、 m は0~3の整数であり、 l は0~3の整数である。)]

【0017】

ここで、前記 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 及び R^{81} が炭素数1~6の炭化水素基であるのがよい。

10

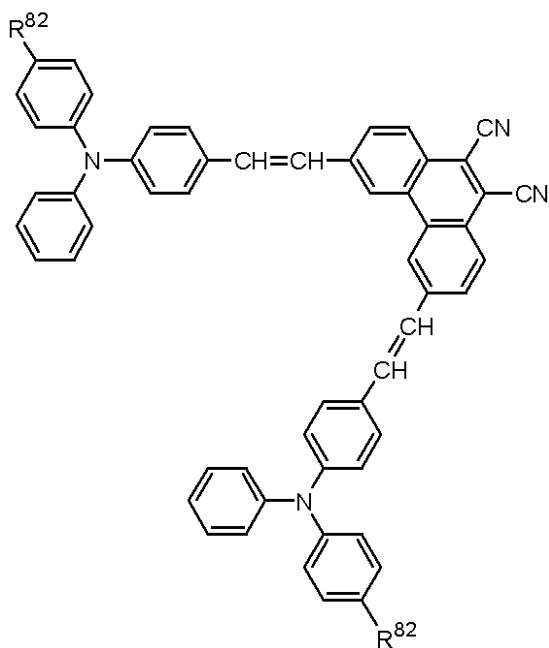
【0018】

本発明の化合物は、より具体的には、下記一般式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)、(40)、(41)、(42)、(43)、(44)、(45)、(46)、(47)、(48)、(49)、(50)、(51)、(52)、(53)、(54)、(55)又は(56)で表わされるものがよい。

【化14】

一般式(18)：

20

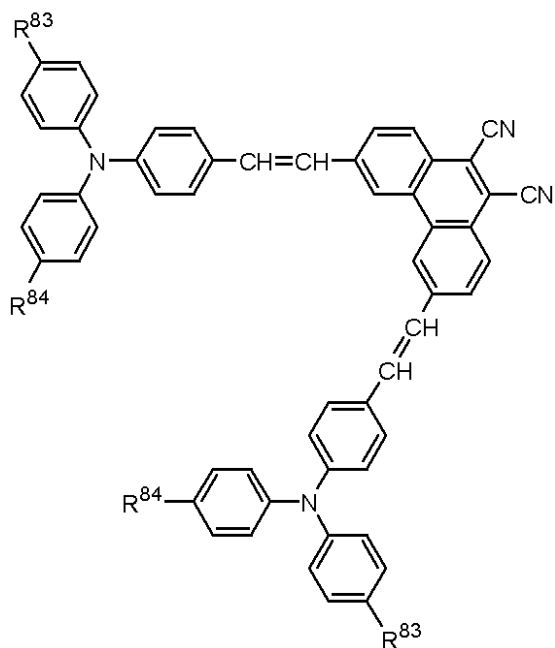


30

(但し、前記一般式(18)において、 R^{82} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 1 5】

一般式 (19) :



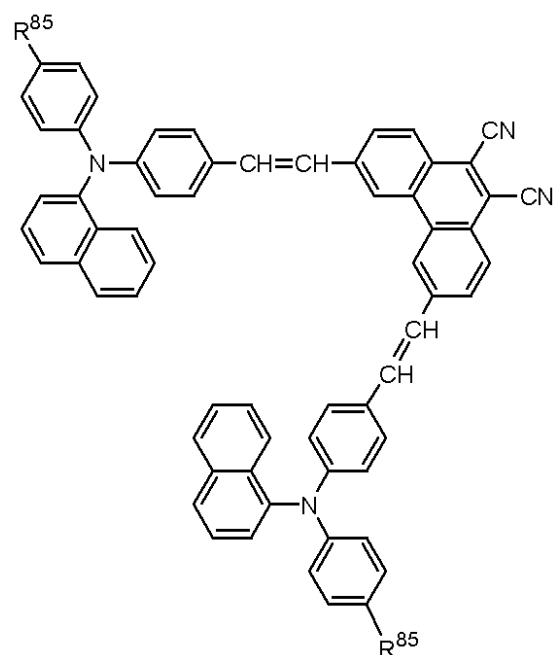
10

(但し、前記一般式 (19) において、 R^{83} 及び R^{84} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 1 6】

一般式 (20) :



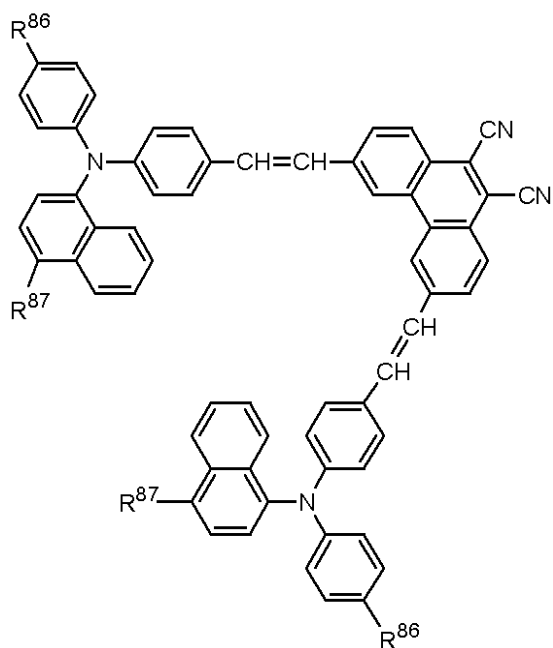
30

(但し、前記一般式 (20) において、 R^{85} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 1 7】

一般式 (21) :



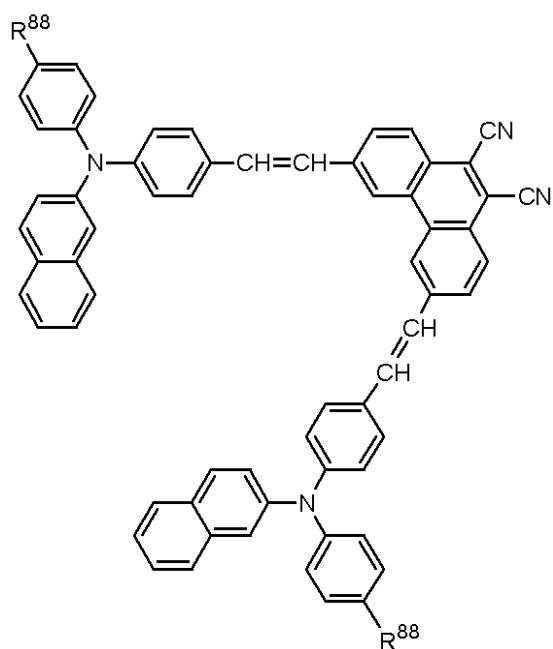
10

(但し、前記一般式(21)において、 R^{86} 及び R^{87} は、互いに同一の又は異なる基であつて、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 1 8】

一般式 (22) :



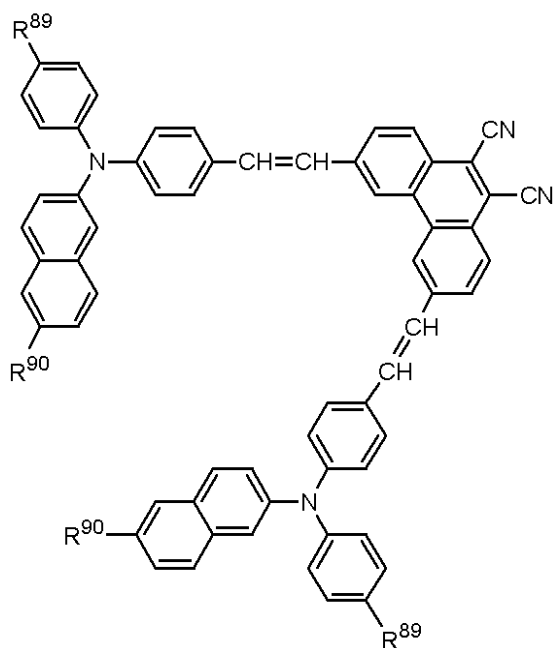
30

(但し、前記一般式(22)において、 R^{88} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 19】

一般式 (23) :



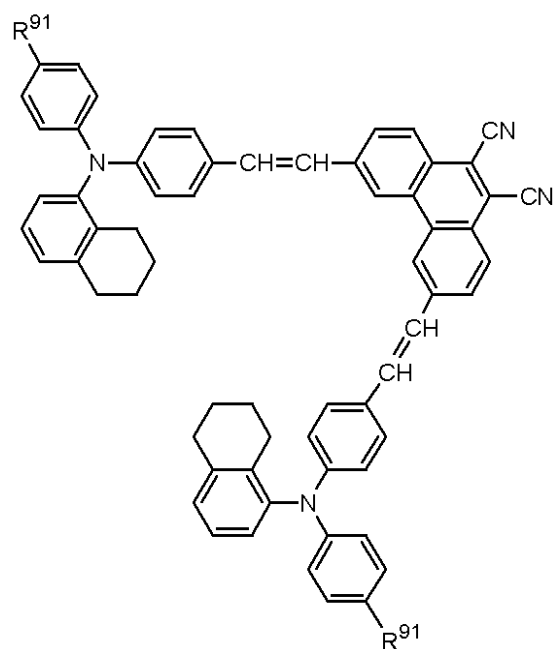
10

(但し、前記一般式(23)において、 R^{89} 及び R^{90} は、互いに同一の又は異なる基であつて炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 20】

一般式 (24) :



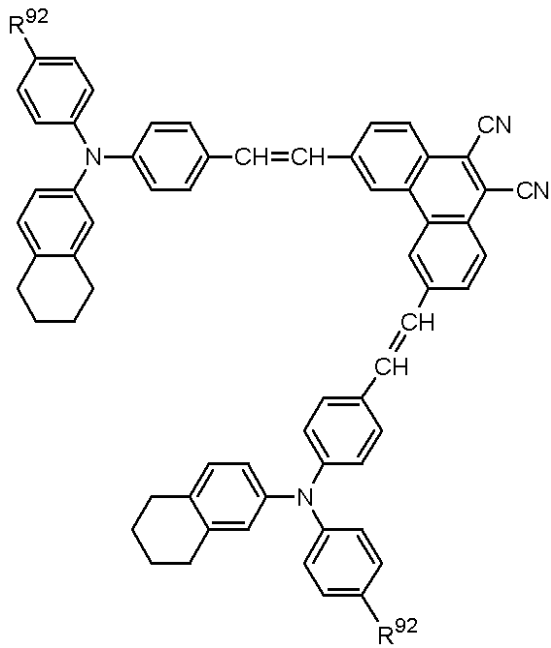
30

(但し、前記一般式(24)において、 R^{91} は、炭素数1~6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 2 1】

一般式 (25) :

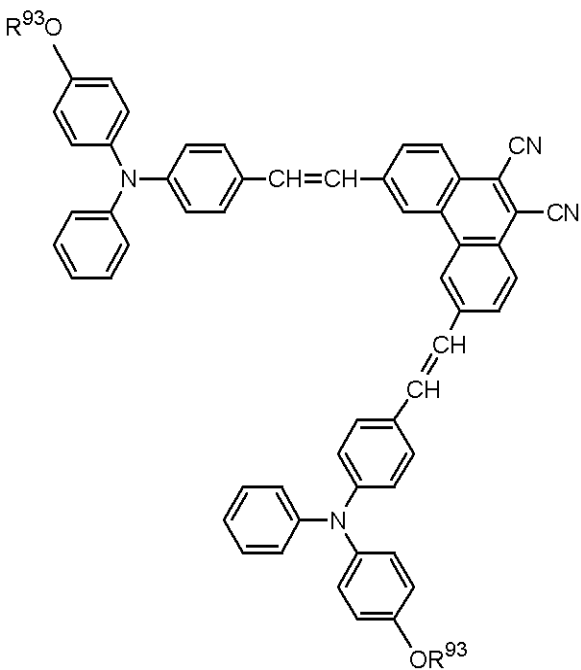


10

(但し、前記一般式(25)において、 R^{92} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 2】

一般式 (26) :



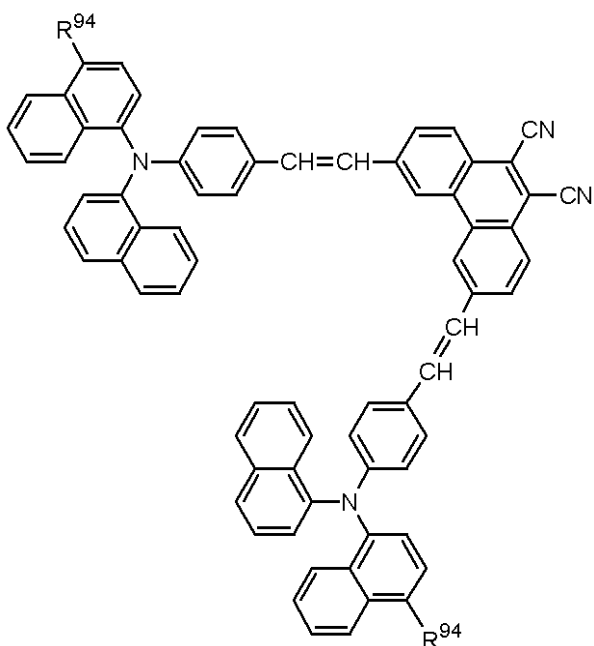
30

40

(但し、前記一般式(26)において、 R^{93} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 3】

一般式 (27) :



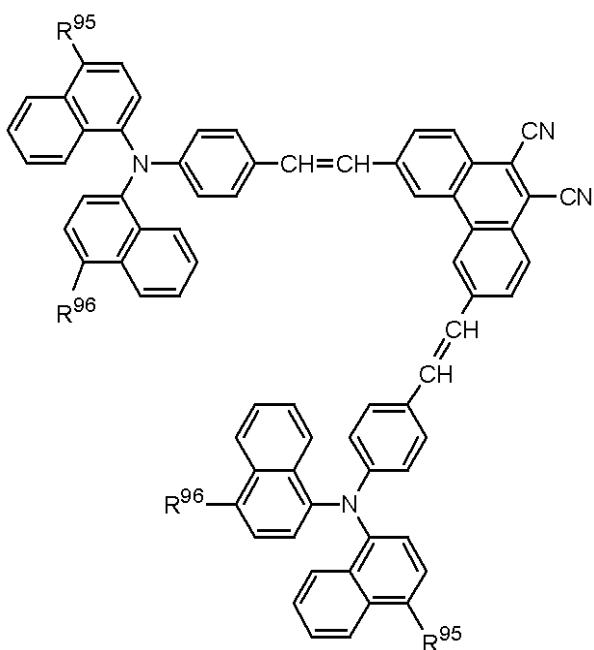
10

(但し、前記一般式 (27) において、 R^{94} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 2 4】

一般式 (28) :



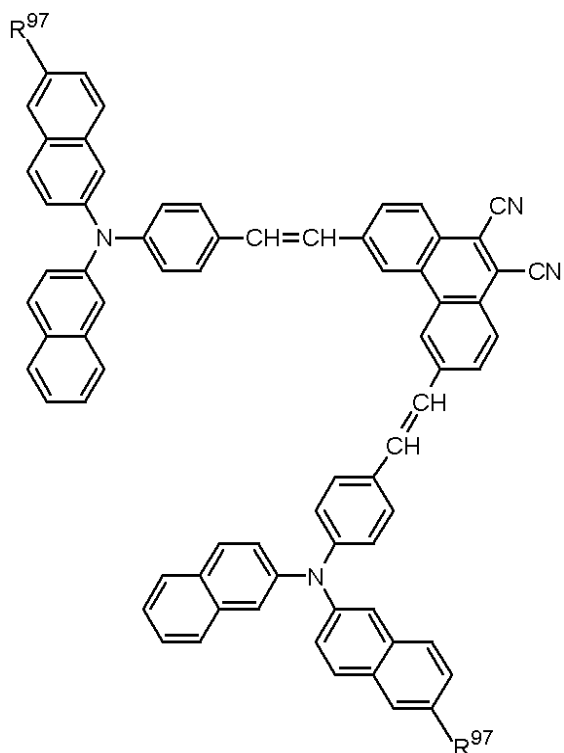
30

(但し、前記一般式 (28) において、 R^{95} 及び R^{96} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 2 5】

一般式 (29) :



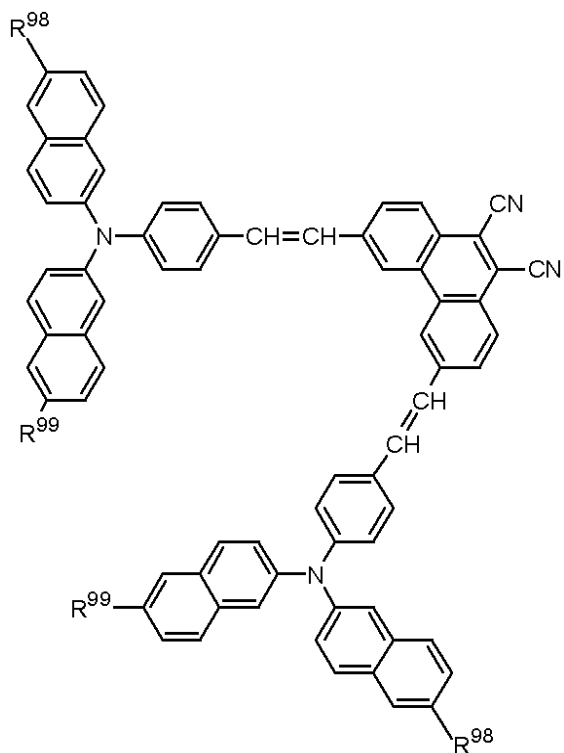
10

20

(但し、前記一般式(29)において、 R^{97} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 6】

一般式 (30) :



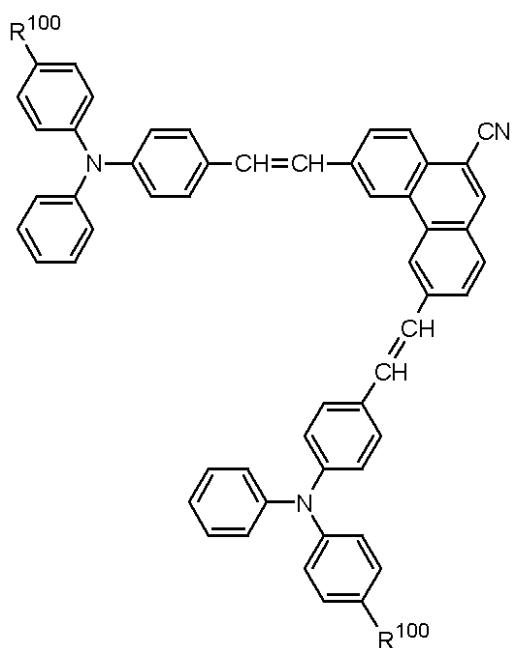
30

40

(但し、前記一般式(30)において、 R^{98} 及び R^{99} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 2 7】

一般式 (31) :



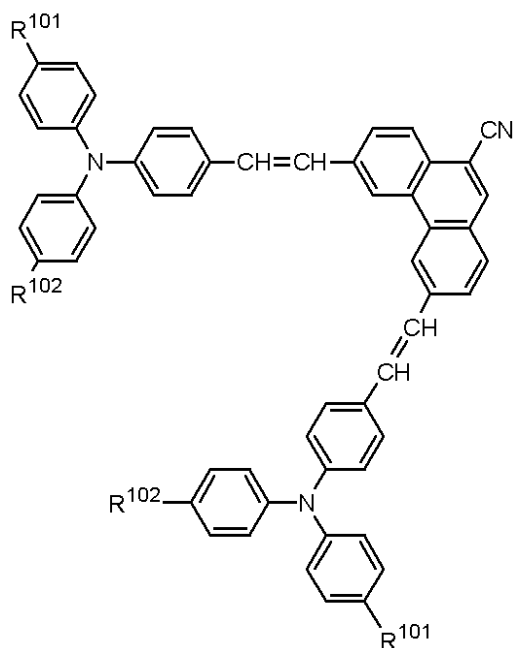
10

(但し、前記一般式(31)において、 R^{100} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 2 8】

一般式 (32) :



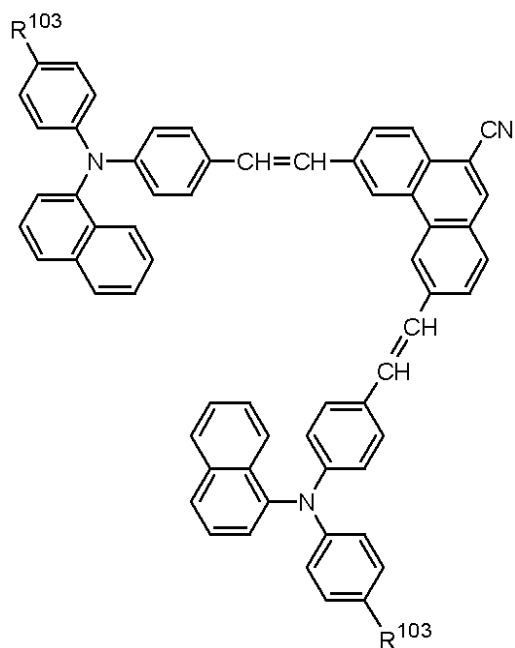
30

(但し、前記一般式(32)において、 R^{101} 及び R^{102} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 2 9】

一般式 (33) :



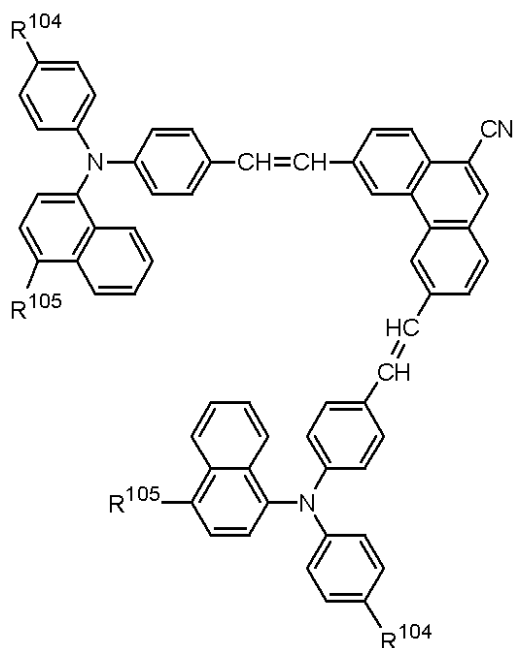
10

(但し、前記一般式(33)において、 R^{103} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 3 0】

一般式 (34) :



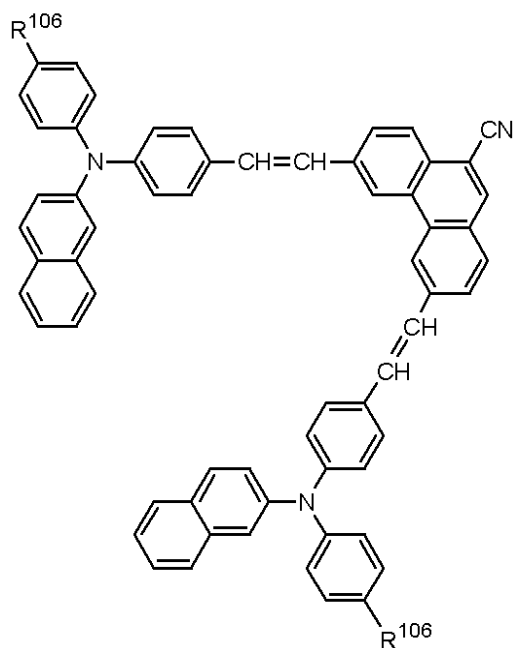
30

(但し、前記一般式(34)において、 R^{104} 及び R^{105} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 3 1】

一般式 (35) :



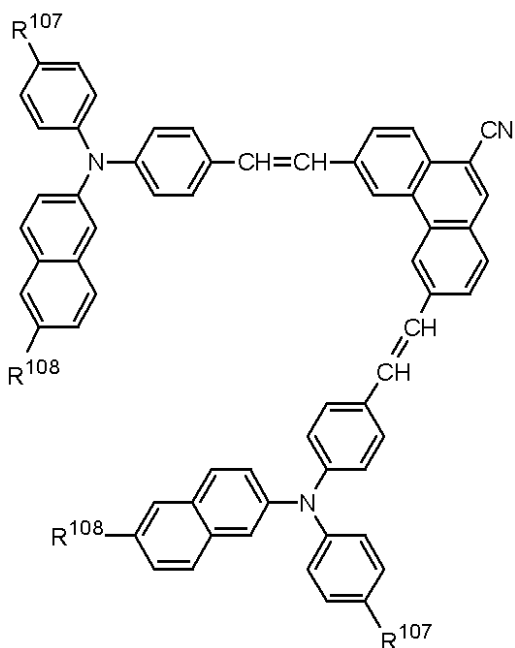
10

(但し、前記一般式(35)において、 R^{106} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 3 2】

一般式 (36) :



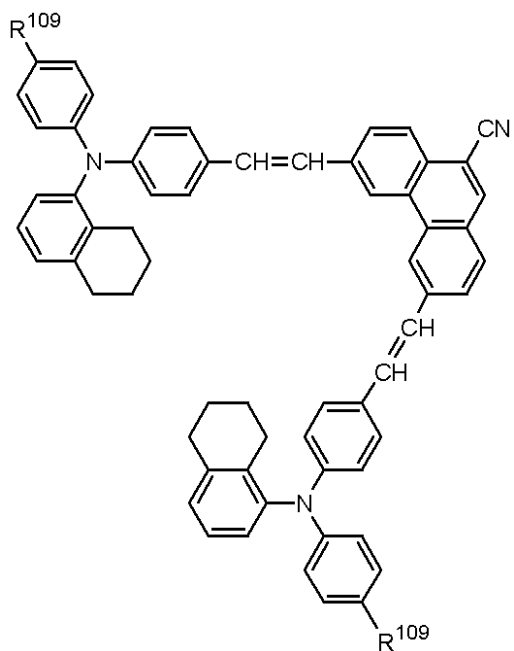
30

(但し、前記一般式(36)において、 R^{107} 及び R^{108} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 3 3】

一般式 (37) :



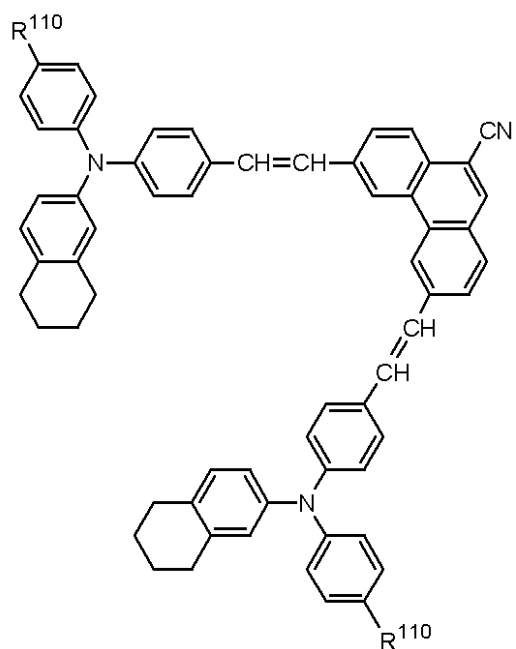
10

20

(但し、前記一般式(37)において、 R^{109} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 4】

一般式 (38) :



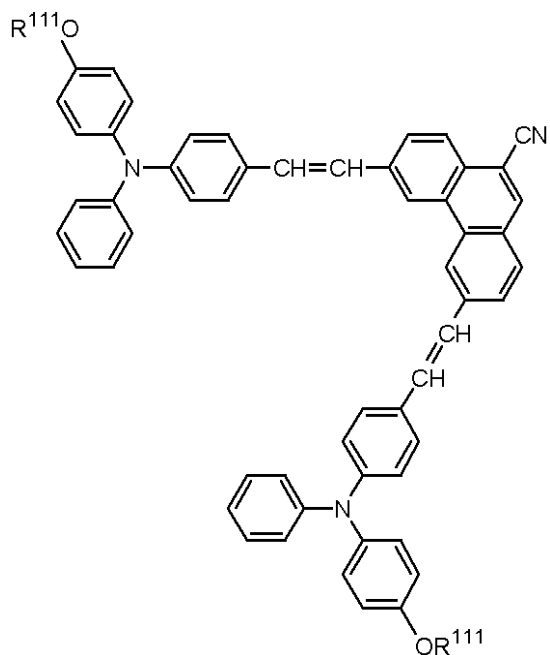
30

40

(但し、前記一般式(38)において、 R^{110} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 5】

一般式 (39) :



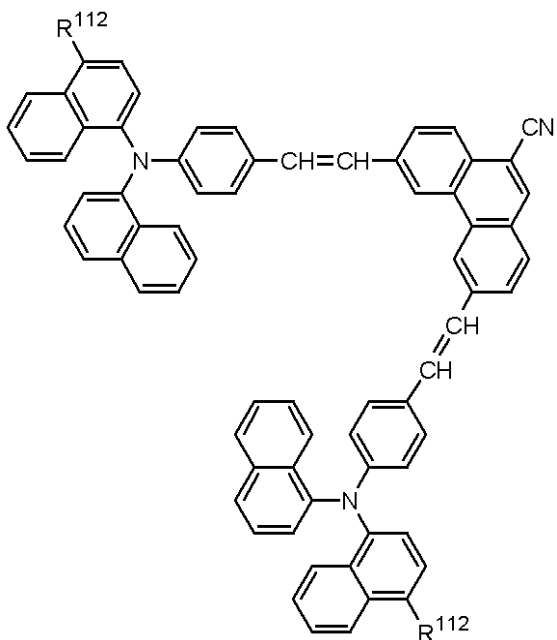
10

20

(但し、前記一般式(39)において、 R^{111} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 6】

一般式 (40) :



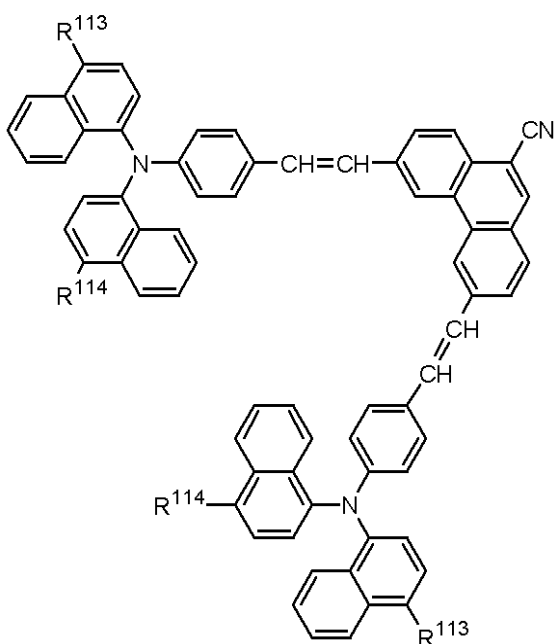
30

40

(但し、前記一般式(40)において、 R^{112} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 7】

一般式 (4 1) :



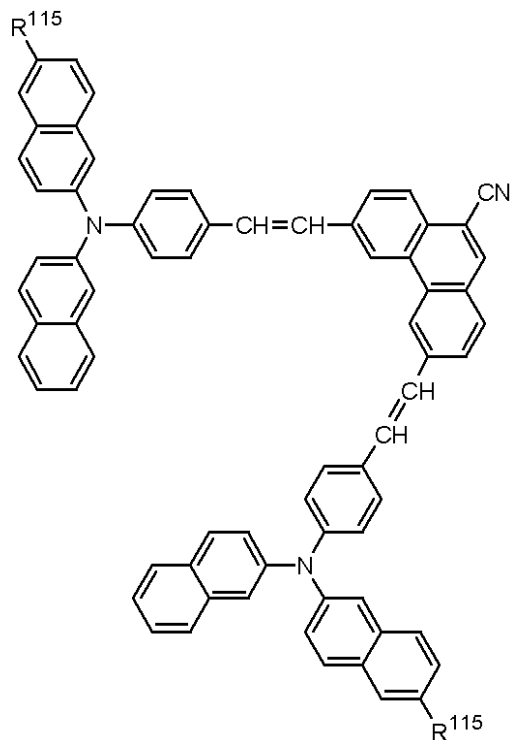
10

20

(但し、前記一般式 (4 1) において、 R^{113} 及び R^{114} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 8】

一般式 (4 2) :



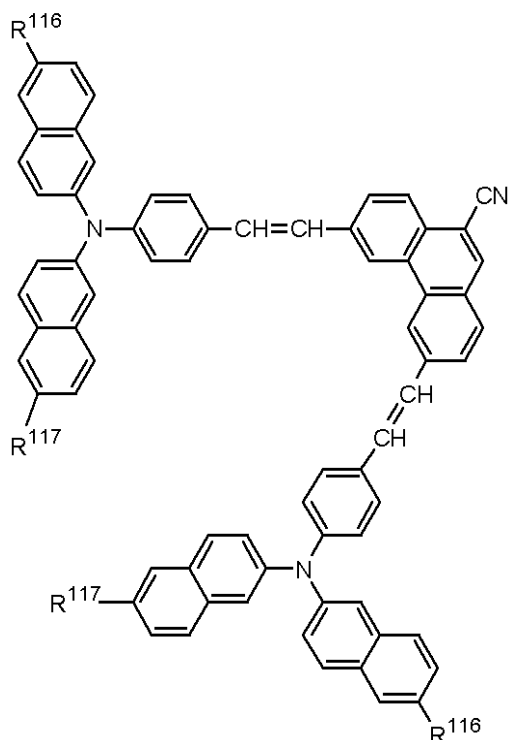
30

40

(但し、前記一般式 (4 2) において、 R^{115} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 3 9】

一般式 (43) :



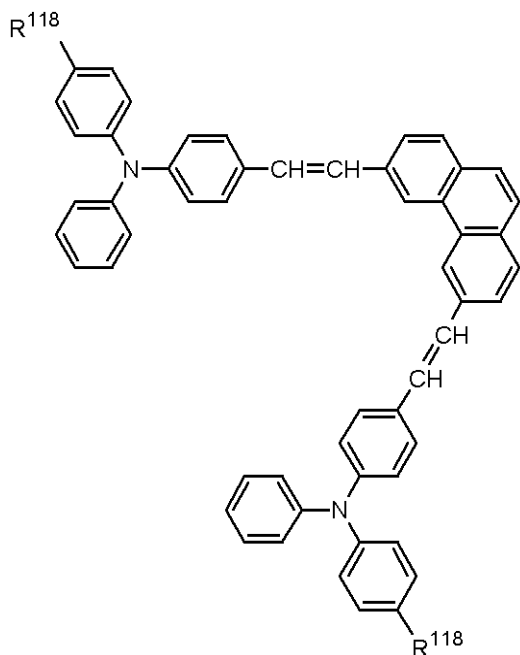
10

20

(但し、前記一般式(43)において、 R^{116} 及び R^{117} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 0】

一般式 (44) :



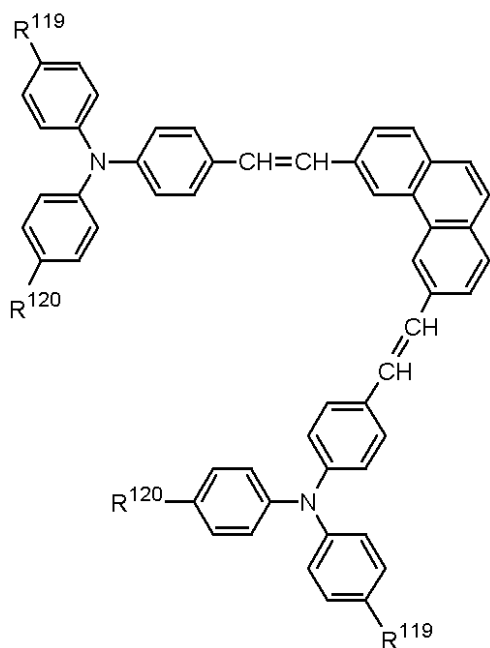
30

40

(但し、前記一般式(44)において、 R^{118} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 1】

一般式 (45) :



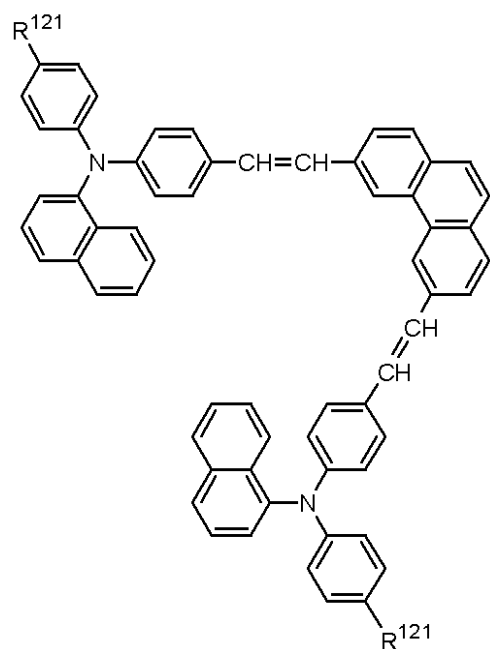
10

(但し、前記一般式(45)において、 R^{119} 及び R^{120} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 2】

一般式 (46) :



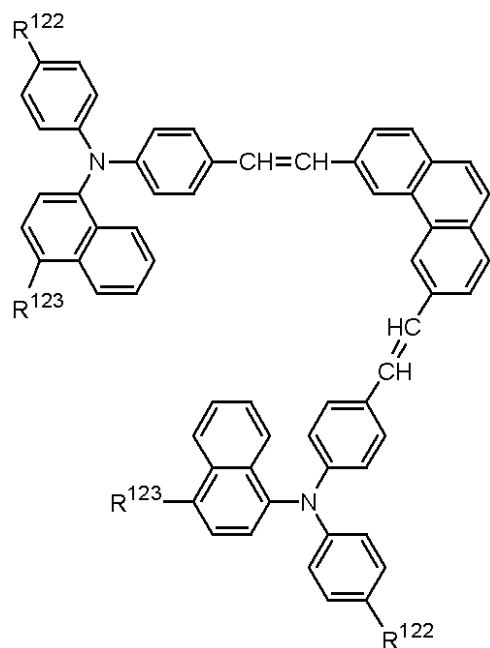
30

(但し、前記一般式(46)において、 R^{121} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 4 3】

一般式 (47) :



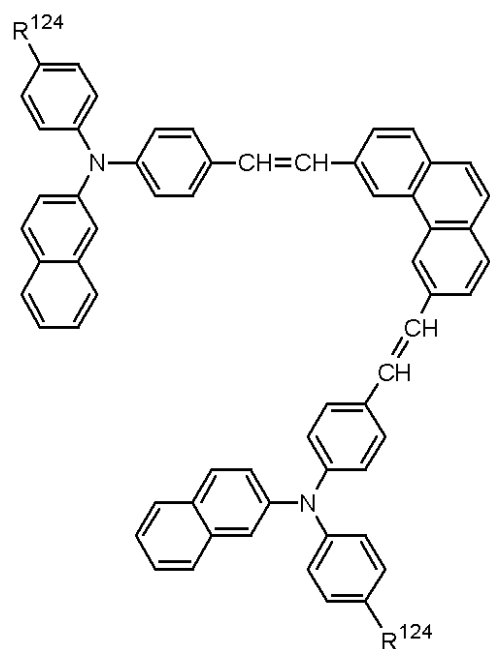
10

(但し、前記一般式(47)において、 R^{122} 及び R^{123} は互いに、同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 4】

一般式 (48) :



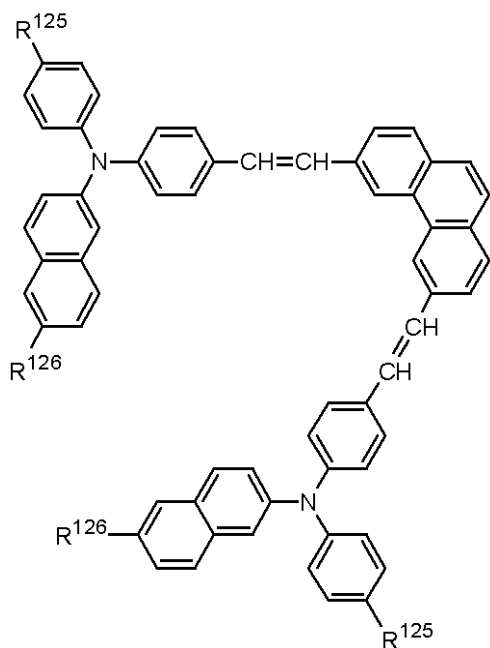
30

(但し、前記一般式(48)において、 R^{124} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 4 5】

一般式 (49) :



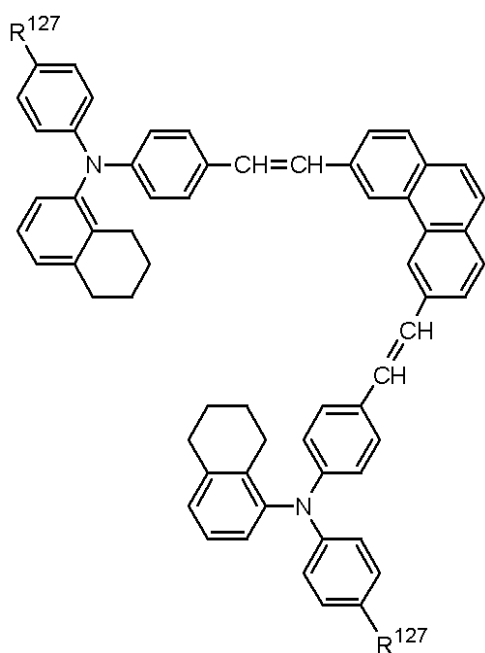
10

(但し、前記一般式(49)において、 R^{125} 及び R^{126} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 6】

一般式 (50) :



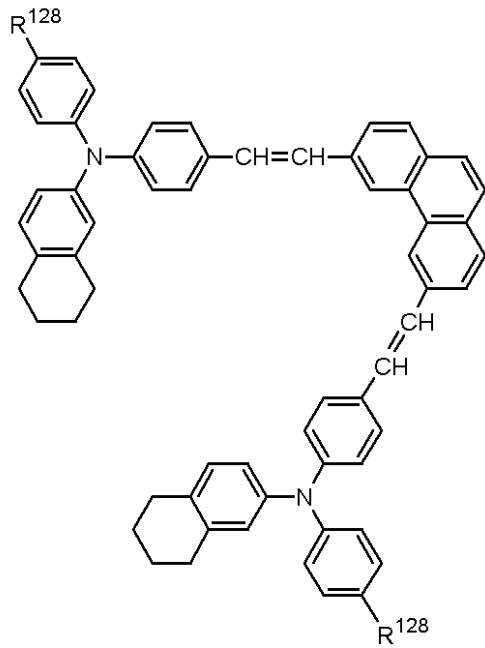
30

(但し、前記一般式(50)において、 R^{127} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

40

【化 4 7】

一般式 (51) :



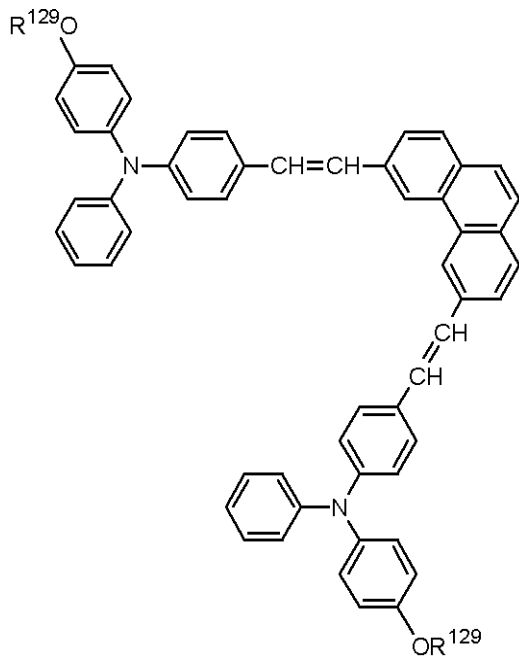
10

(但し、前記一般式(51)において、 R^{128} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

20

【化 4 8】

一般式 (52) :



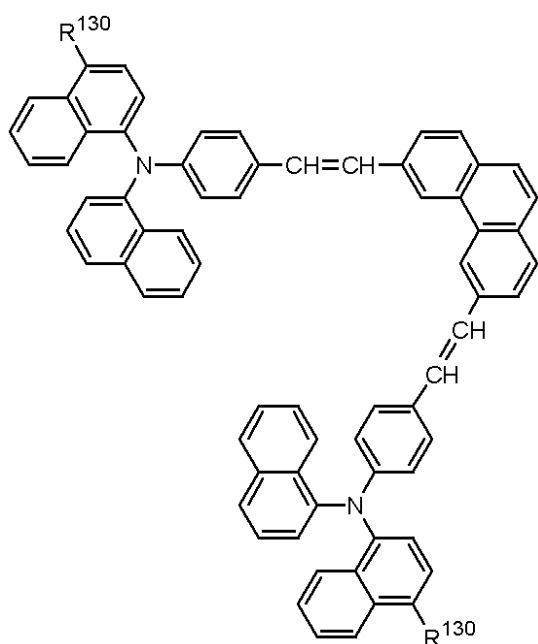
30

40

(但し、前記一般式(52)において、 R^{129} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 4 9】

一般式 (53) :



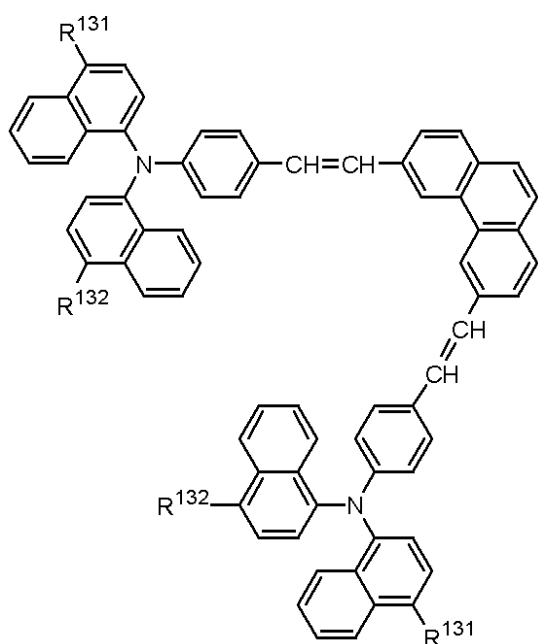
10

20

(但し、前記一般式 (53) において、 R^{130} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 0】

一般式 (54) :



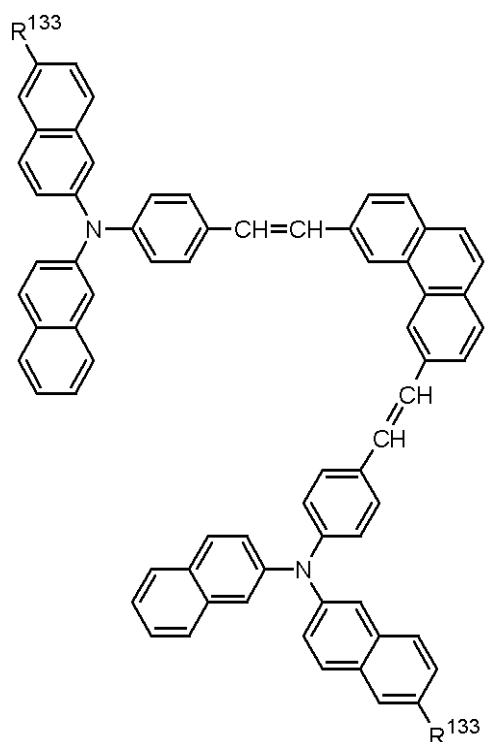
30

40

(但し、前記一般式 (54) において、 R^{131} 及び R^{132} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 1】

一般式 (55) :



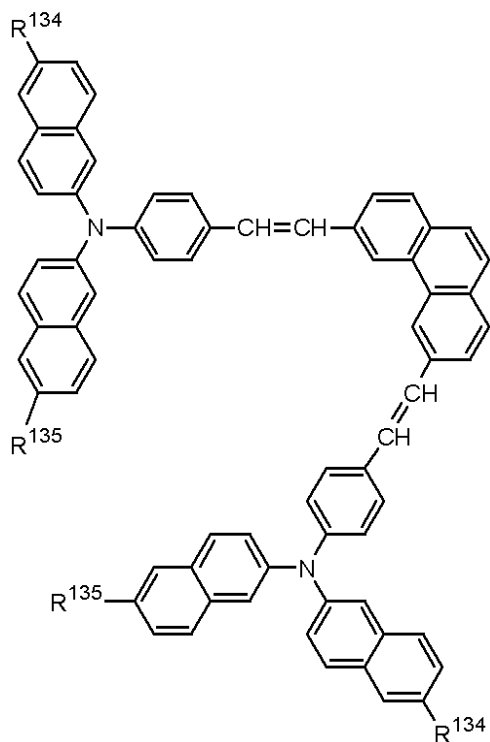
10

20

(但し、前記一般式(55)において、 R^{133} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【化 5 2】

一般式 (56) :



30

40

(但し、前記一般式(56)において、 R^{134} 及び R^{135} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

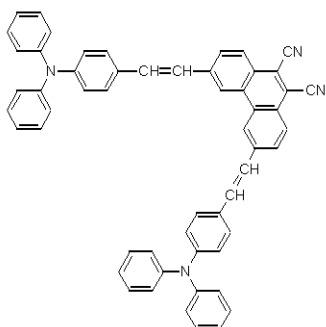
【0019】

50

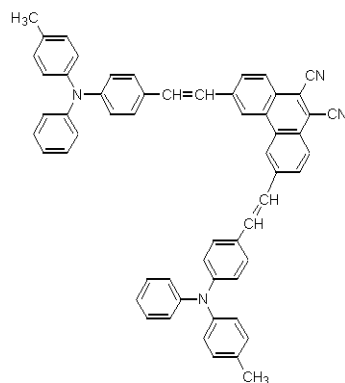
本発明の化合物としては、下記構造式(60)-1~(60)-16、(61)-1~(61)-16、(62)-1~(62)-16、(63)-1~(63)-16、(64)-1~(64)-16、(65)-1~(65)-16、(66)-1~(66)-16のうち、少なくとも1種が具体的に例示される。以下の例示化合物において、フェナントレン基に導入したシアノ基やトリフルオロメチル基、ハロゲン原子の数が多いもの程、発光波長が長波長化する傾向がある。

【化53】

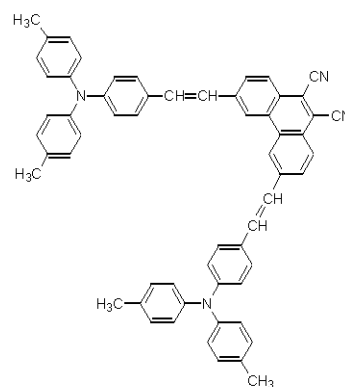
構造式(60)-1:



構造式(60)-2:

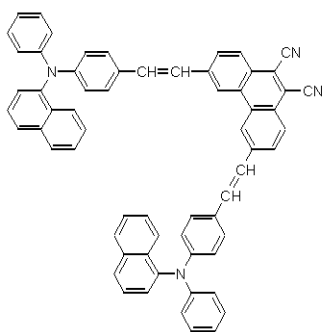


構造式(60)-3:

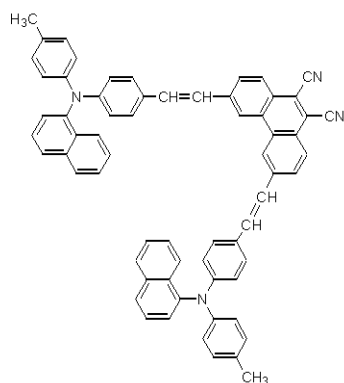


10

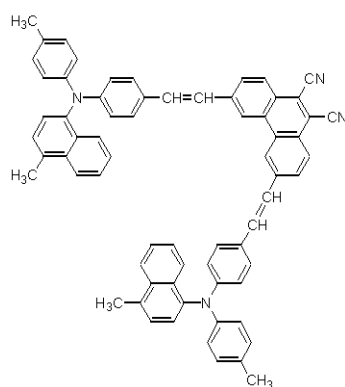
構造式(60)-4:



構造式(60)-5:



構造式(60)-6:



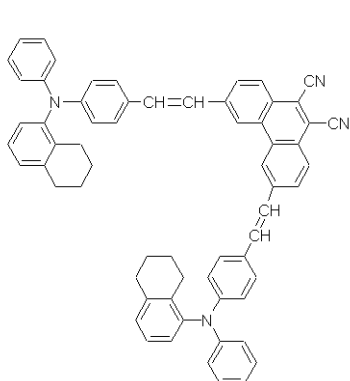
20

【0020】

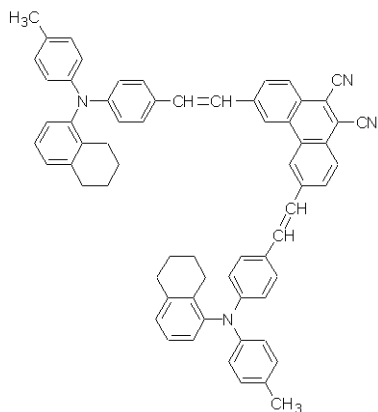
30

【化 5 4】

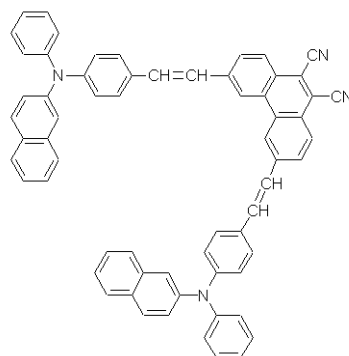
構造式 (60) - 7 :



構造式 (60) - 8 :

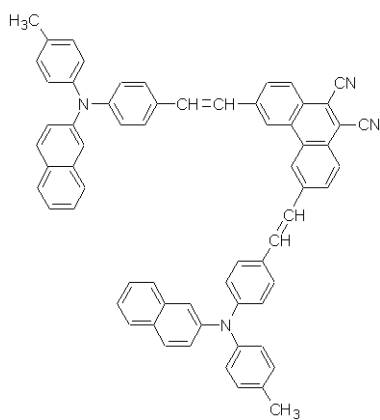


構造式 (60) - 9 :

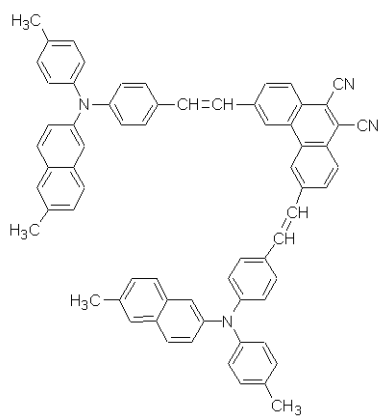


10

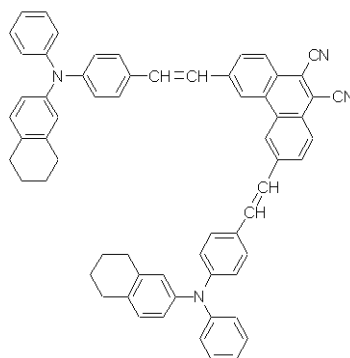
構造式 (60) - 10 :



構造式 (60) - 11 :



構造式 (60) - 12 :

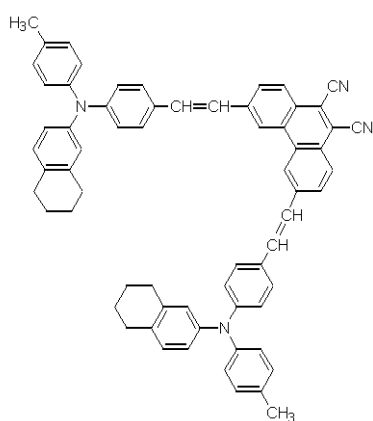


20

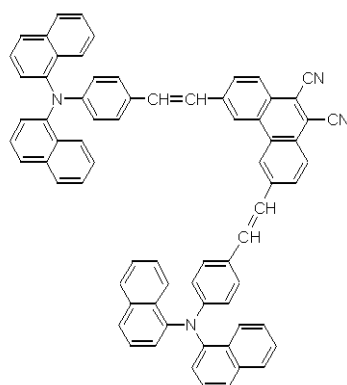
【 0 0 2 1 】

【化 5 5】

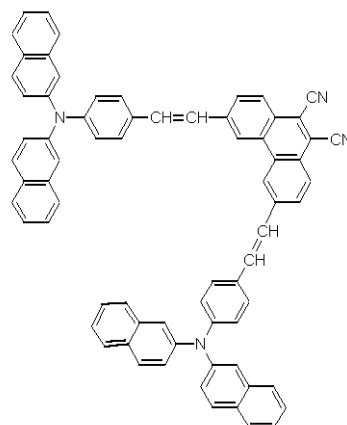
構造式 (60) - 13 :



構造式 (60) - 14 :

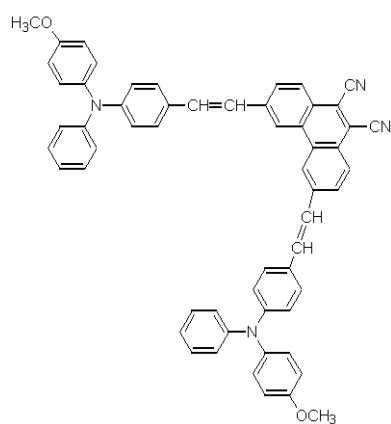


構造式 (60) - 15 :



10

構造式 (60) - 16 :

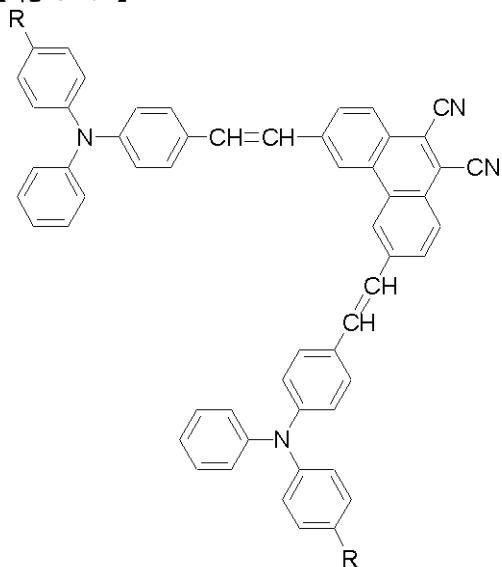


20

【 0 0 2 2 】

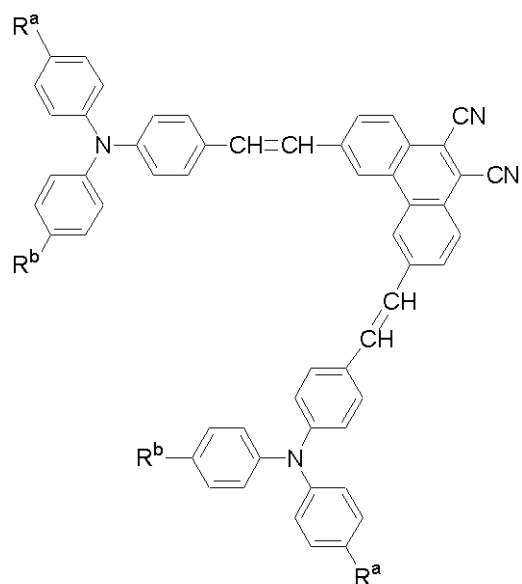
これら以外にも、次の化合物も例示することができる。

【化 5 6】



R=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

10

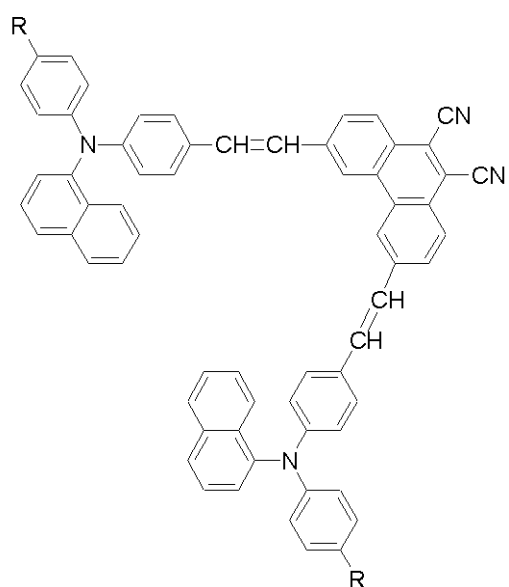


R^a=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

R^b=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

20

30

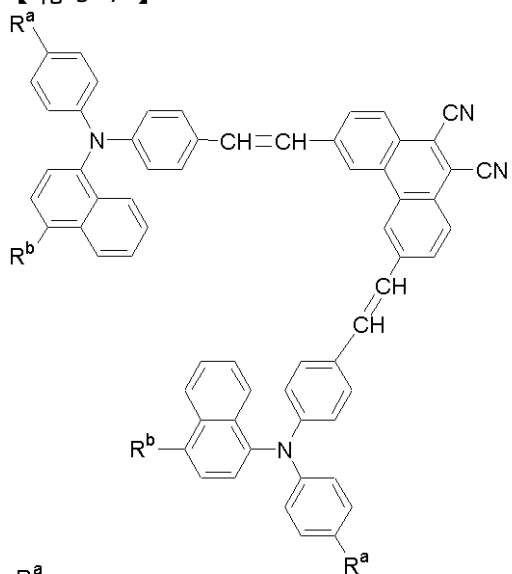


R=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

40

【 0 0 2 3 】

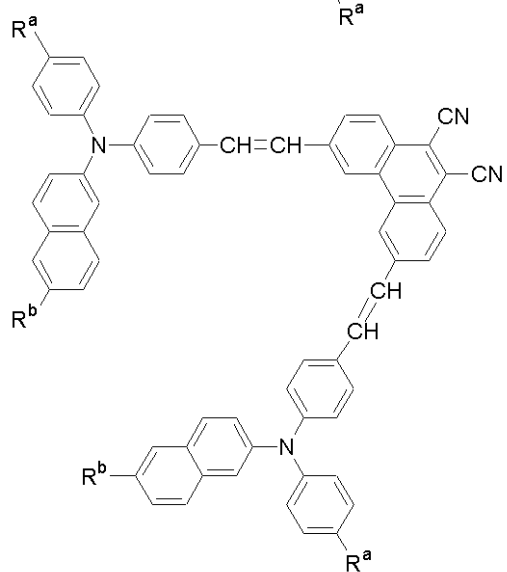
【化 5 7】



$R^a = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9,$
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

$R^b = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9,$
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

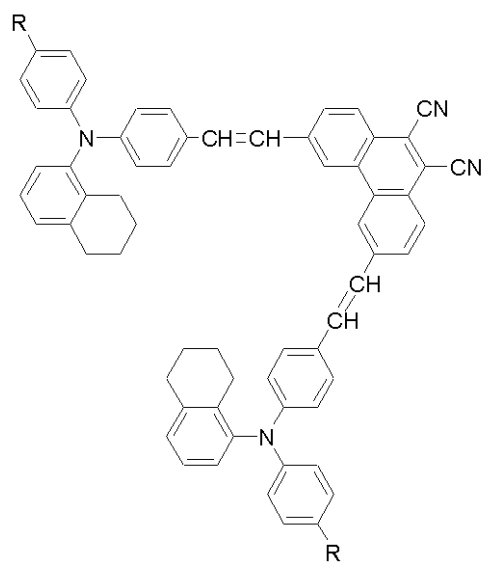
10



$R^a = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9,$
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

$R^b = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9,$
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

20



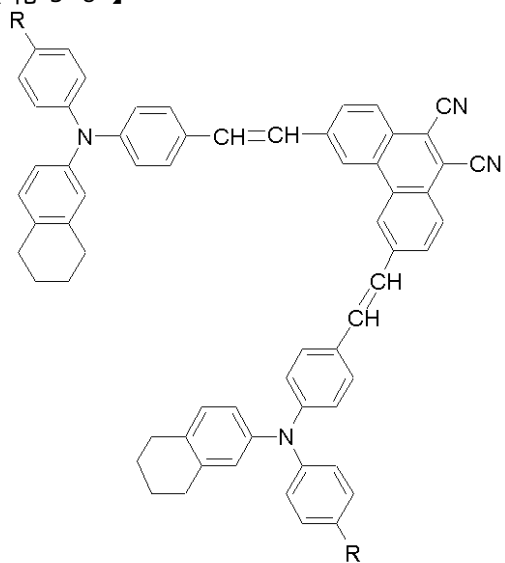
$R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9,$
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

30

40

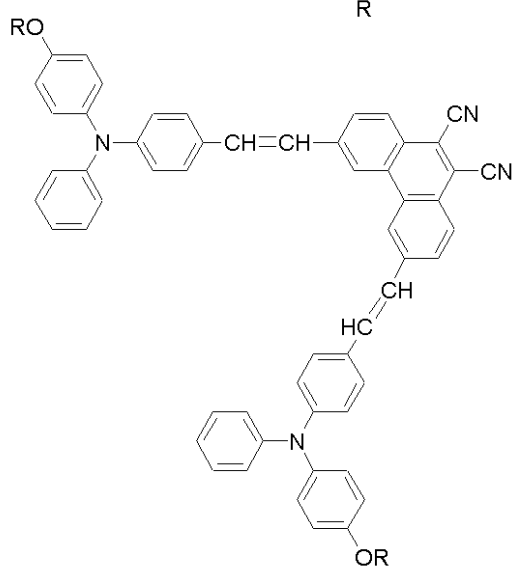
【 0 0 2 4 】

【化 5 8】



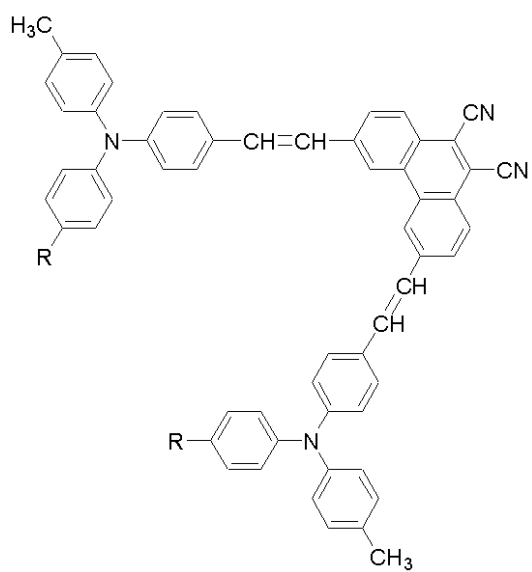
R=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

10



R=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

20

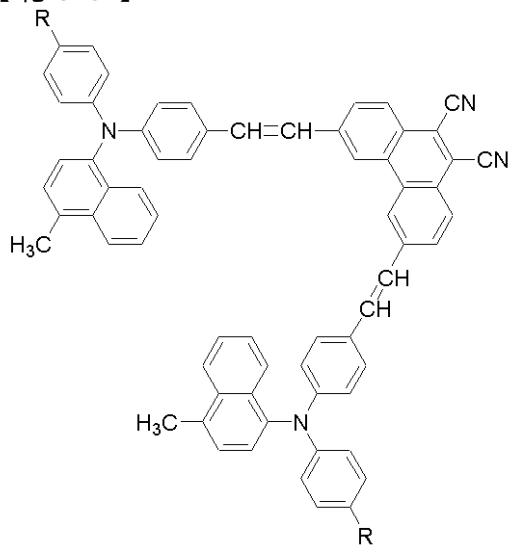


R=C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉,
cyclo-C₆H₁₀, C₆H₅

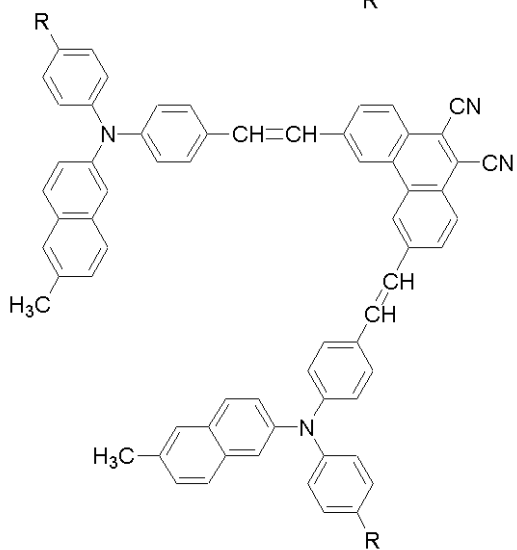
40

【 0 0 2 5 】

【化 5 9】

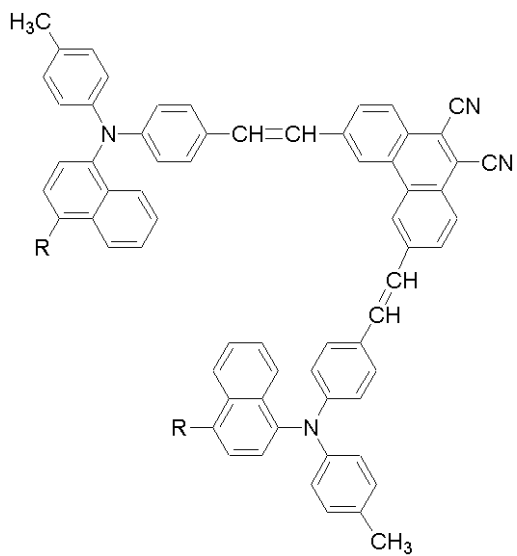


10



20

30

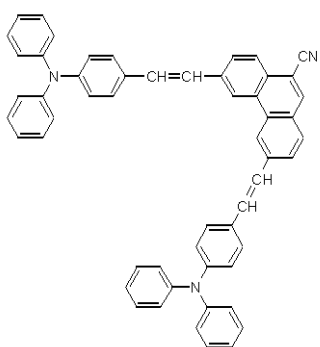


40

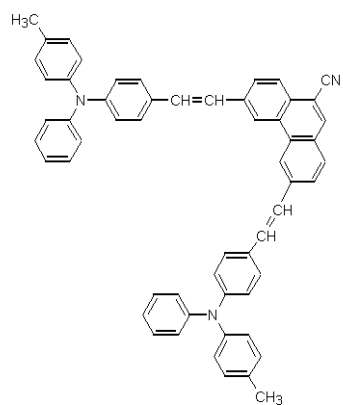
【 0 0 2 6 】

【化 60】

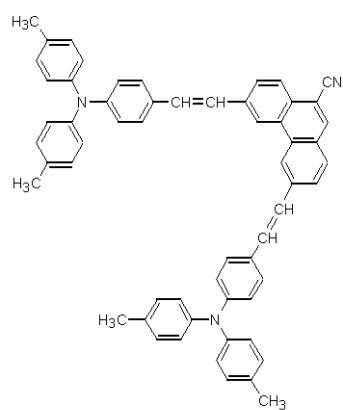
構造式 (61) - 1 :



構造式 (61) - 2 :

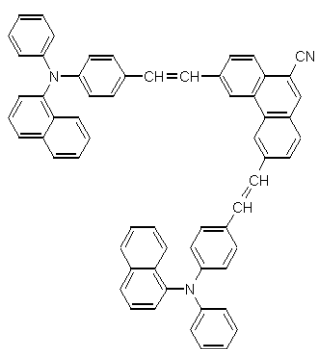


構造式 (61) - 3 :

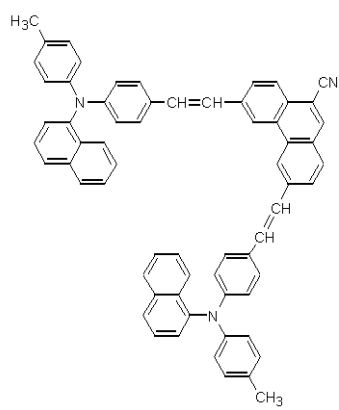


10

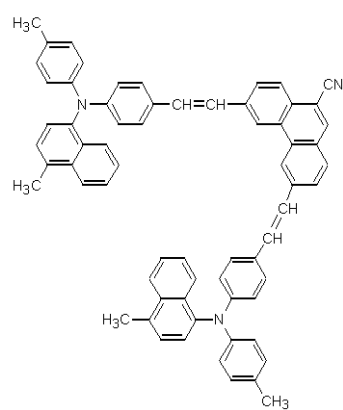
構造式 (61) - 4 :



構造式 (61) - 5 :



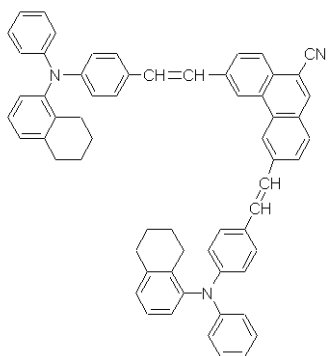
構造式 (61) - 6 :



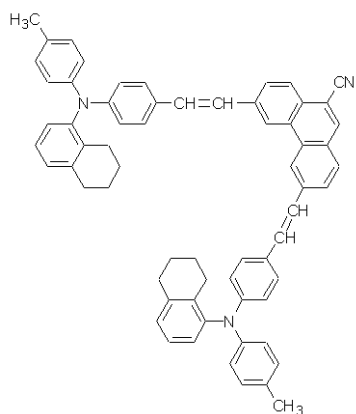
20

【化 6 1】

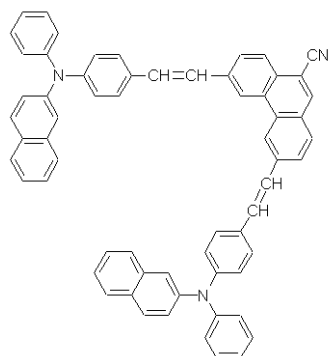
構造式 (6 1) - 7 :



構造式 (6 1) - 8 :

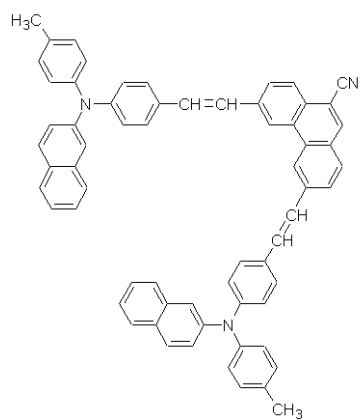


構造式 (6 1) - 9 :

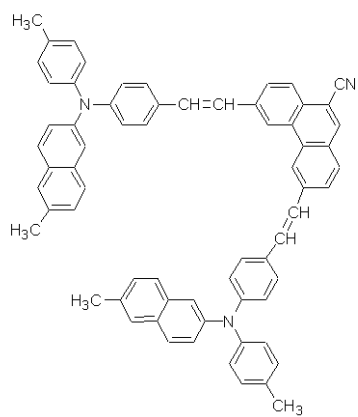


10

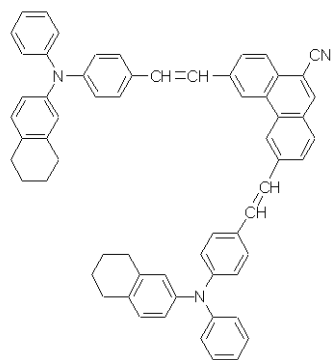
構造式 (6 1) - 10 :



構造式 (6 1) - 11 :



構造式 (6 1) - 12 :

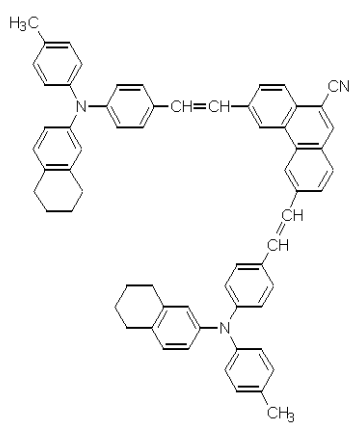


20

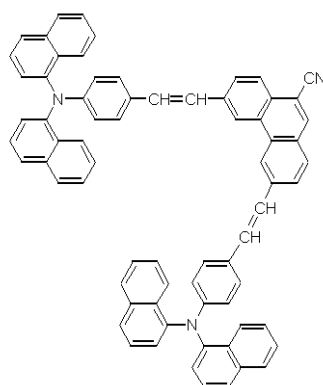
【 0 0 2 7 】

【化 6 2】

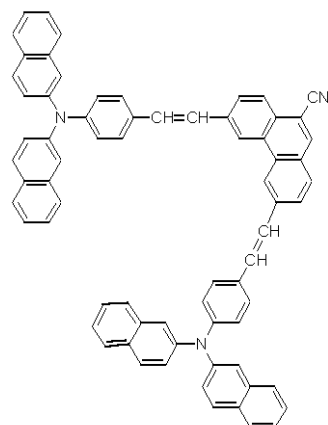
構造式 (6 1) - 1 3 :



構造式 (6 1) - 1 4 :

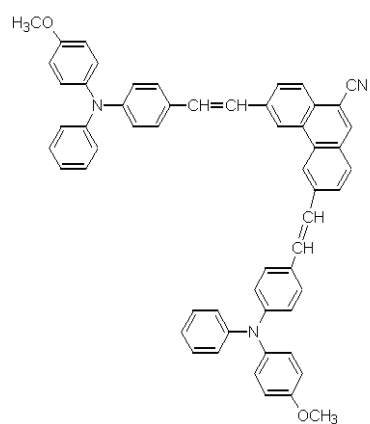


構造式 (6 1) - 1 5 :



10

構造式 (6 1) - 1 6 :

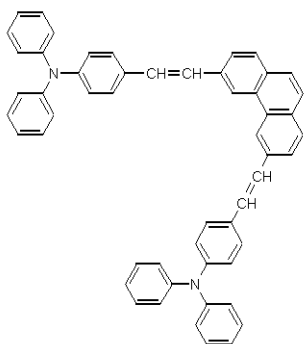


20

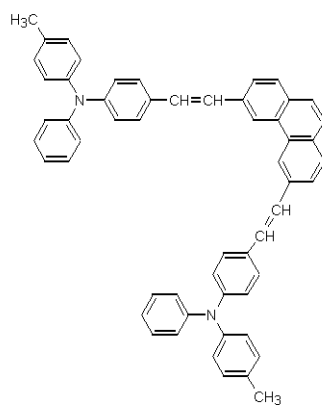
【 0 0 2 8 】

【化 6 3】

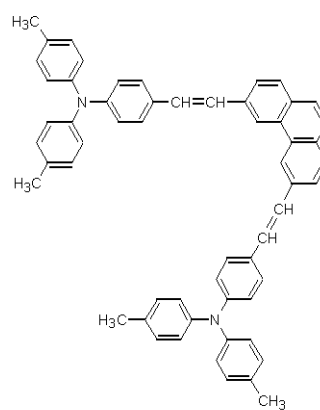
構造式 (6 2) - 1 :



構造式 (6 2) - 2 :

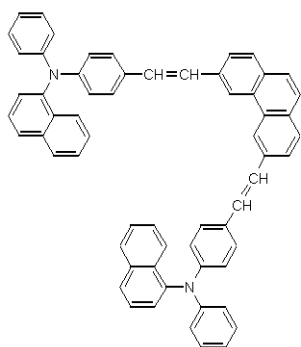


構造式 (6 2) - 3 :

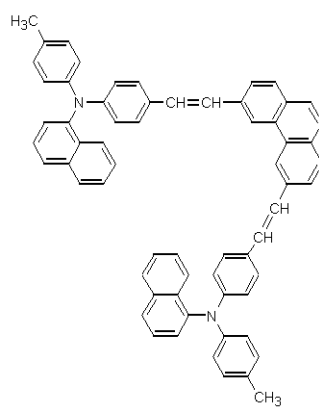


10

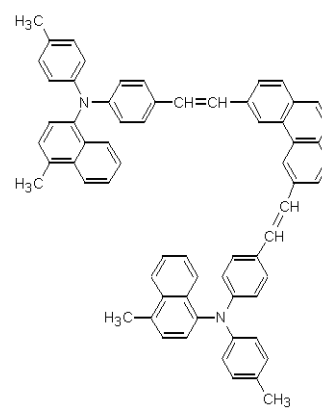
構造式 (6 2) - 4 :



構造式 (6 2) - 5 :



構造式 (6 2) - 6 :

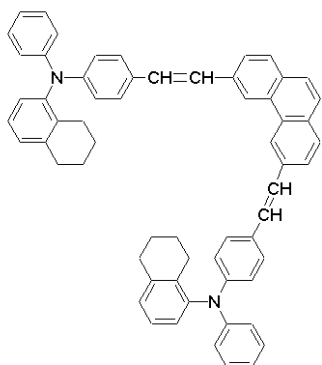


20

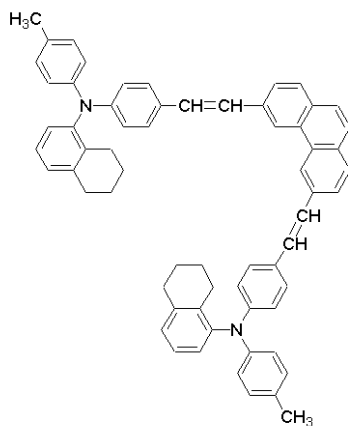
【 0 0 2 9 】

【化 6 4】

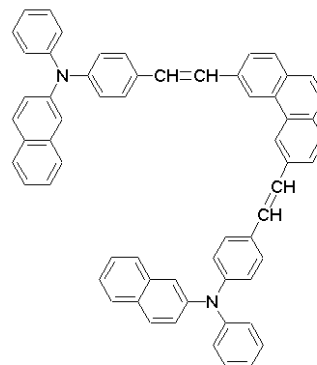
構造式 (6 2) - 7 :



構造式 (6 2) - 8 :

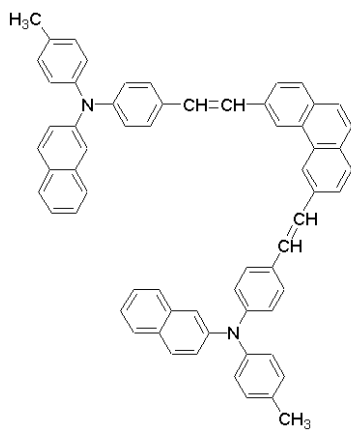


構造式 (6 2) - 9 :

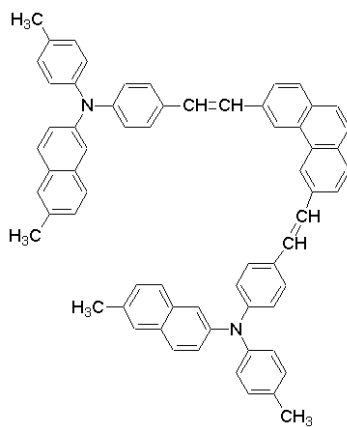


10

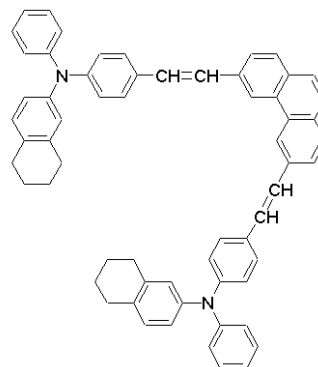
構造式 (6 2) - 10 :



構造式 (6 2) - 11 :



構造式 (6 2) - 12 :

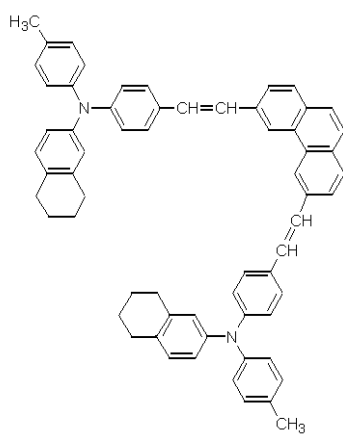


20

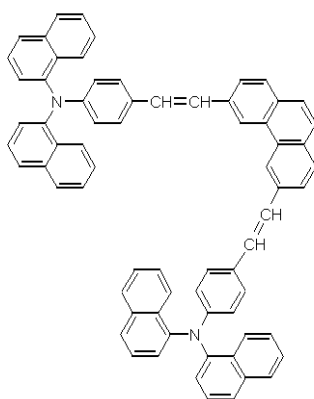
【 0 0 3 0 】

【化 6 5】

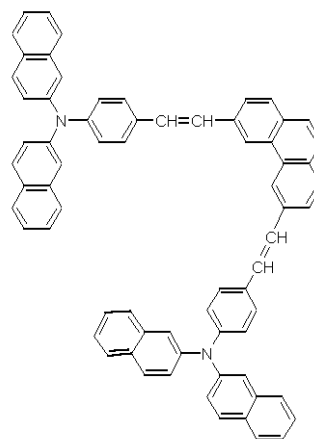
構造式 (6 2) - 1 3 :



構造式 (6 2) - 1 4 :

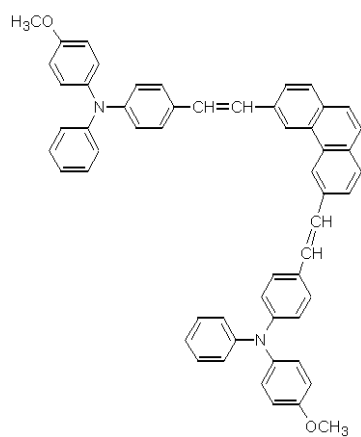


構造式 (6 2) - 1 5 :



10

構造式 (6 2) - 1 6 :

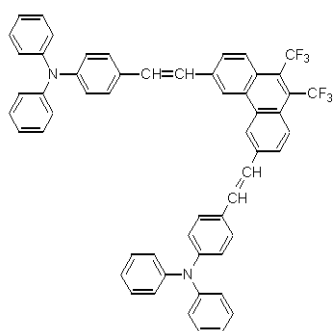


20

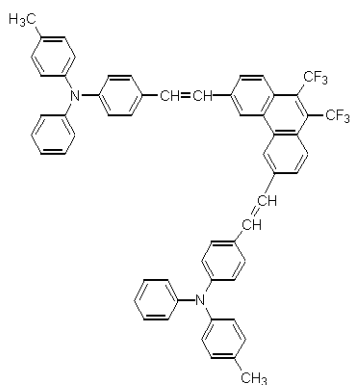
【 0 0 3 1 】

【化 6 6】

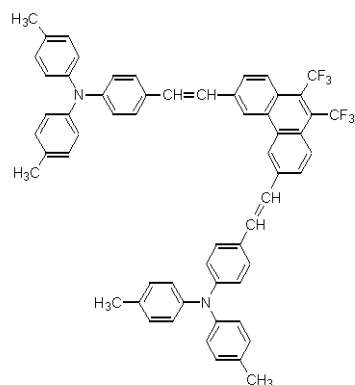
構造式 (6 3) - 1 :



構造式 (6 3) - 2 :

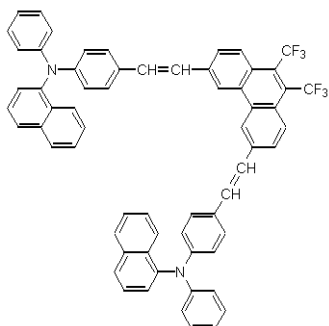


構造式 (6 3) - 3 :

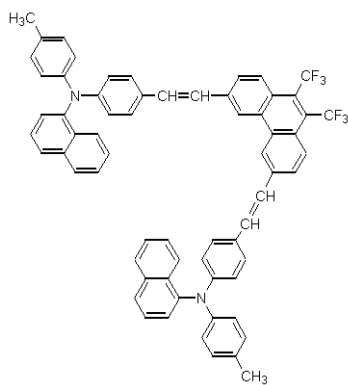


10

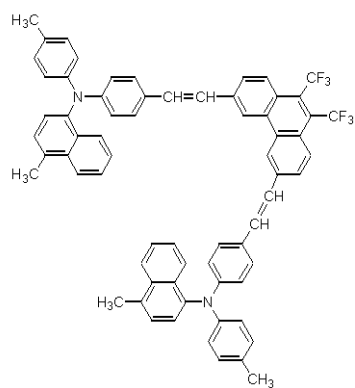
構造式 (6 3) - 4 :



構造式 (6 3) - 5 :



構造式 (6 3) - 6 :

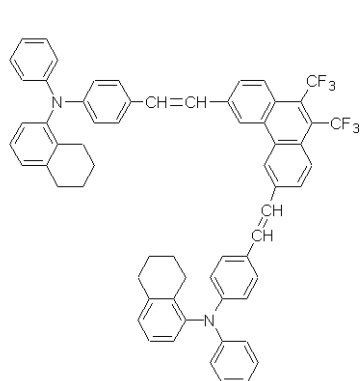


20

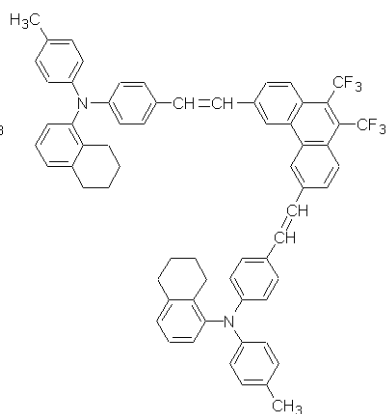
【 0 0 3 2 】

【化 6 7】

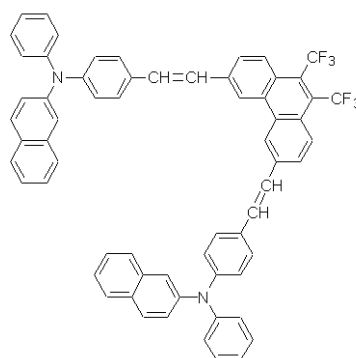
構造式 (6 3) - 7 :



構造式 (6 3) - 8 :

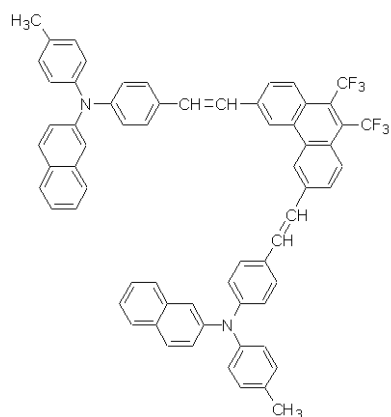


構造式 (6 3) - 9 :

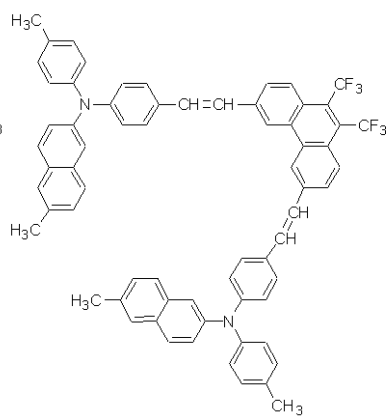


10

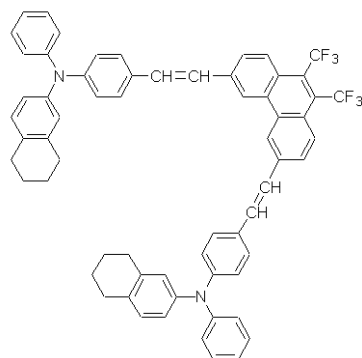
構造式 (6 3) - 1 0 :



構造式 (6 3) - 1 1 :



構造式 (6 3) - 1 2 :

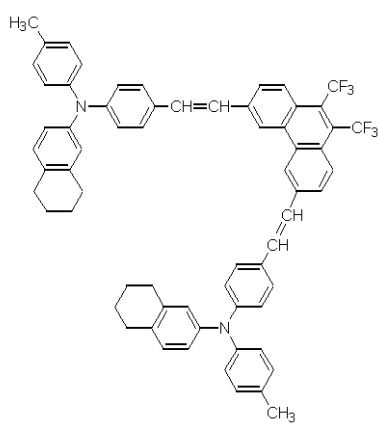


20

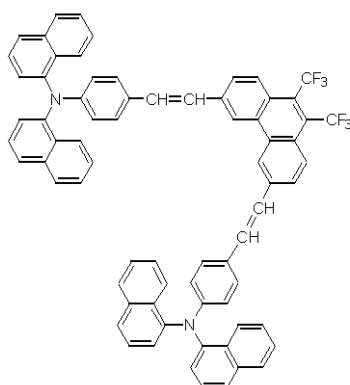
【 0 0 3 3 】

【化 6 8】

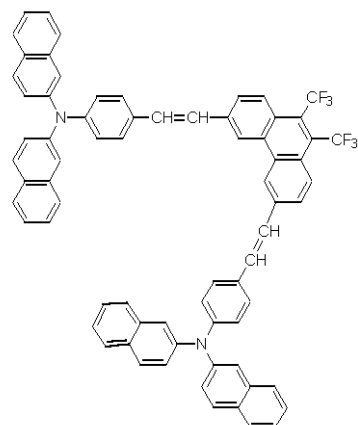
構造式 (6 3) - 1 3 :



構造式 (6 3) - 1 4 :

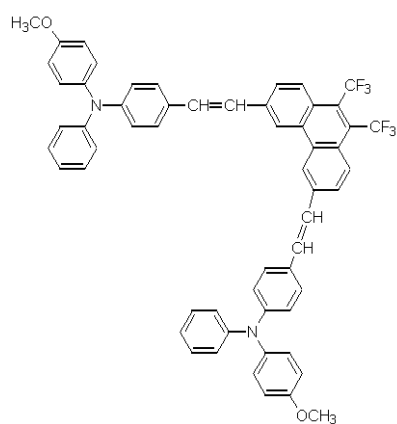


構造式 (6 3) - 1 5 :



10

構造式 (6 3) - 1 6 :

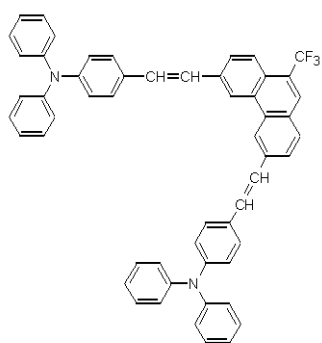


20

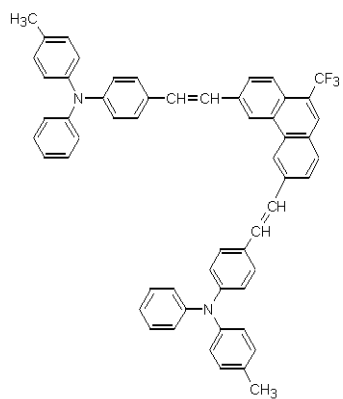
【 0 0 3 4 】

【化 6 9】

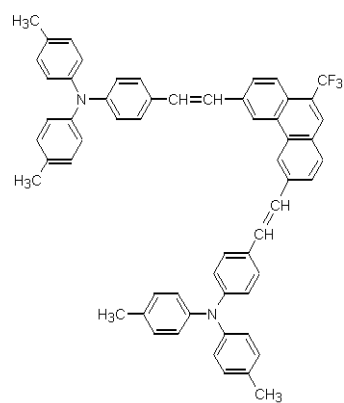
構造式 (6 4) - 1 :



構造式 (6 4) - 2 :

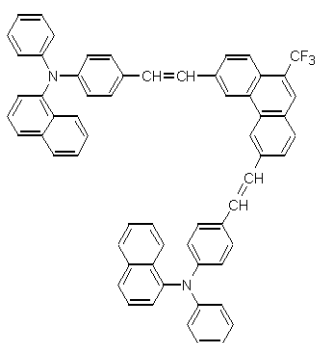


構造式 (6 4) - 3 :

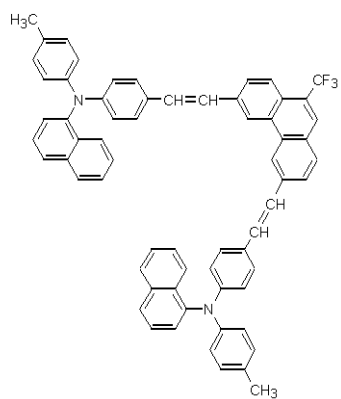


10

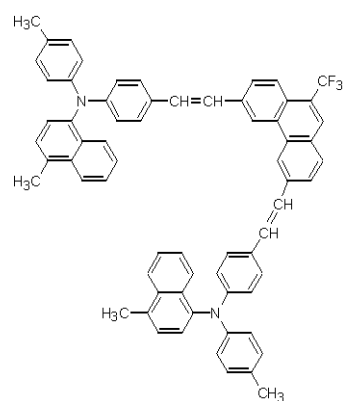
構造式 (6 4) - 4 :



構造式 (6 4) - 5 :



構造式 (6 4) - 6 :

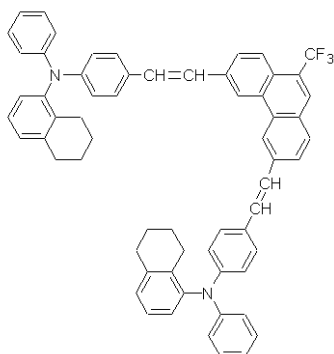


20

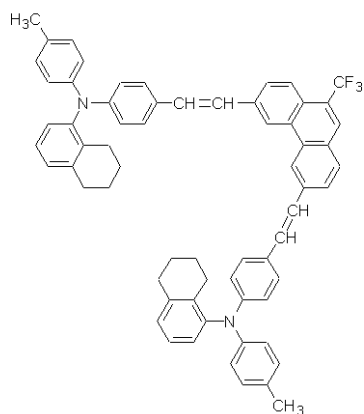
【 0 0 3 5 】

【化 7 0】

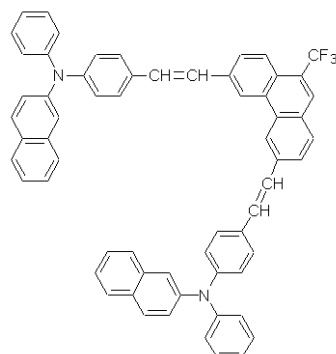
構造式 (6 4) - 7 :



構造式 (6 4) - 8 :

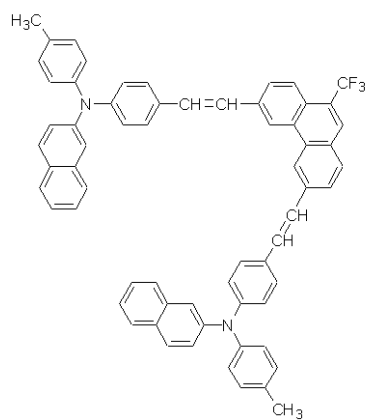


構造式 (6 4) - 9 :

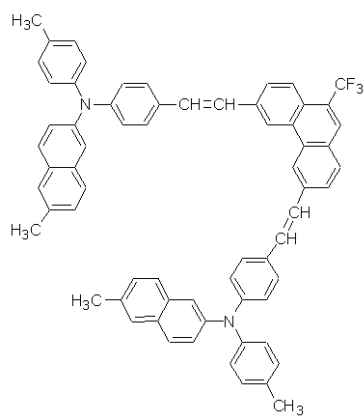


10

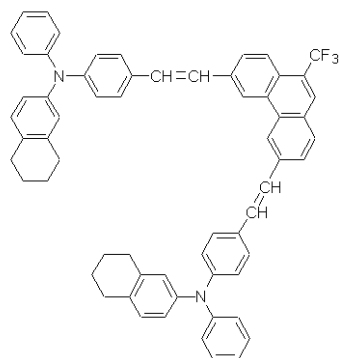
構造式 (6 4) - 1 0 :



構造式 (6 4) - 1 1 :



構造式 (6 4) - 1 2 :

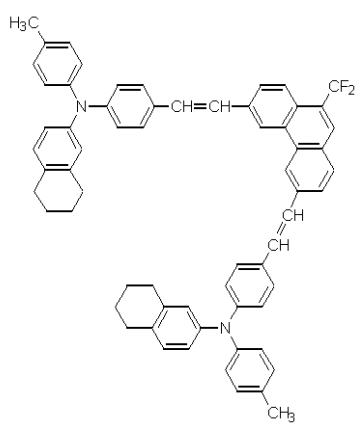


20

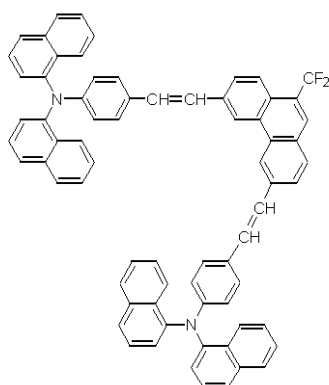
【 0 0 3 6 】

【化 7 1】

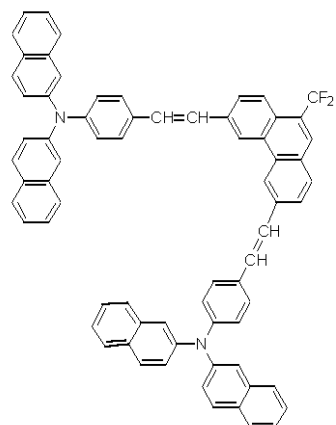
構造式 (6 4) - 1 3 :



構造式 (6 4) - 1 4 :

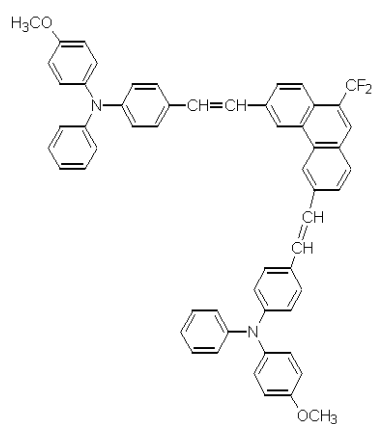


構造式 (6 4) - 1 5 :



10

構造式 (6 4) - 1 6 :

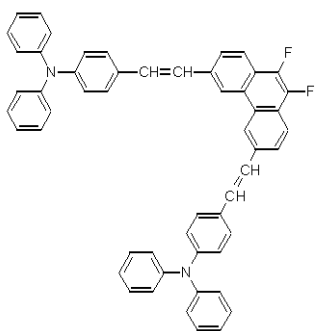


20

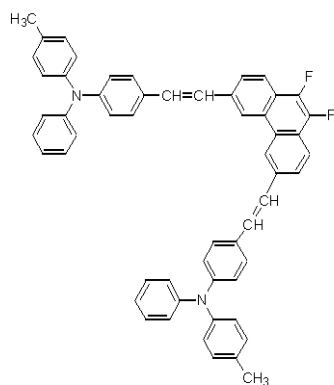
【 0 0 3 7 】

【化 7 2】

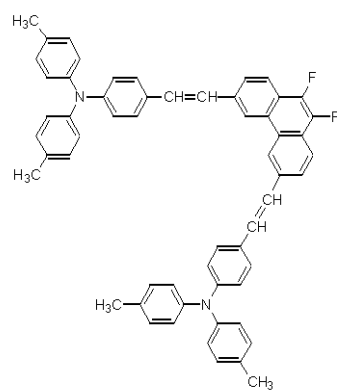
構造式 (6 5) - 1 :



構造式 (6 5) - 2 :

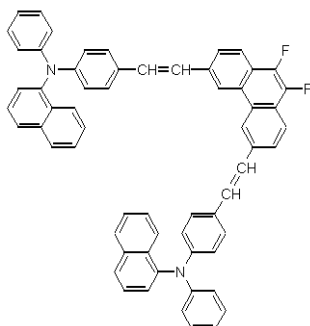


構造式 (6 5) - 3 :

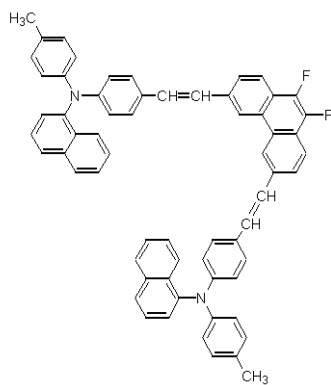


10

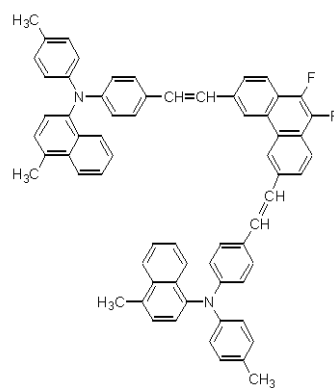
構造式 (6 5) - 4 :



構造式 (6 5) - 5 :



構造式 (6 5) - 6 :

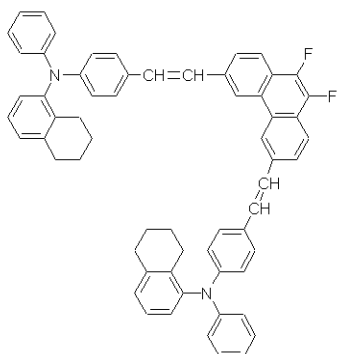


20

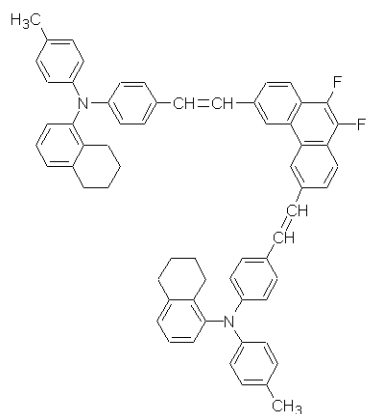
【 0 0 3 8 】

【化 7 3】

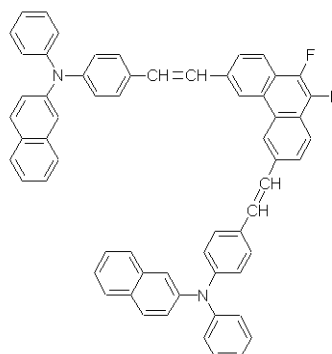
構造式 (65) - 7 :



構造式 (65) - 8 :

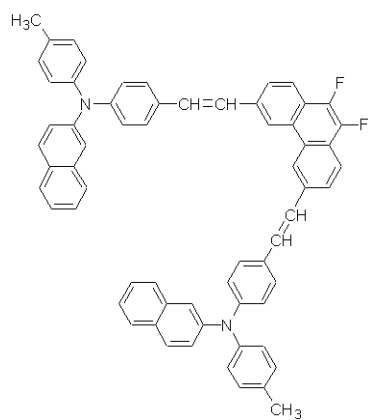


構造式 (65) - 9 :

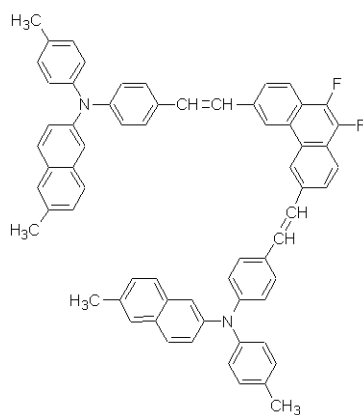


10

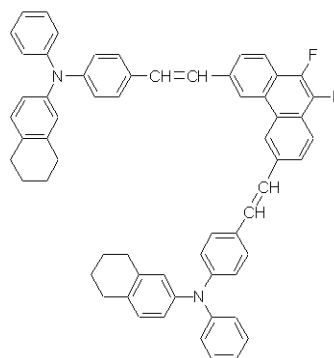
構造式 (65) - 10 :



構造式 (65) - 11 :



構造式 (65) - 12 :

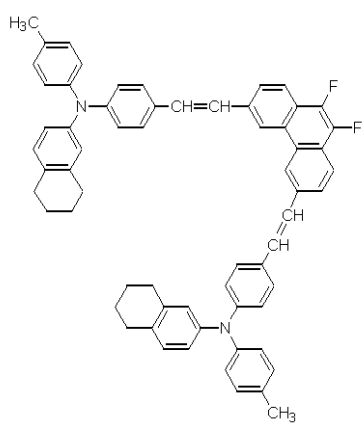


20

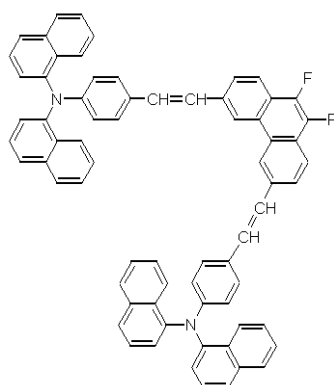
【 0 0 3 9 】

【化 7 4】

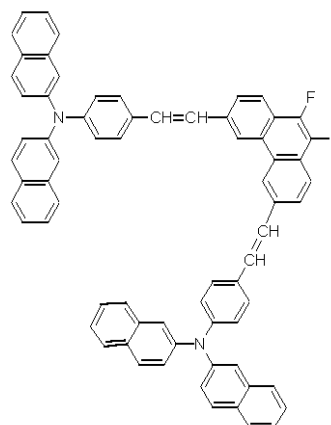
構造式 (65) - 13 :



構造式 (65) - 14 :

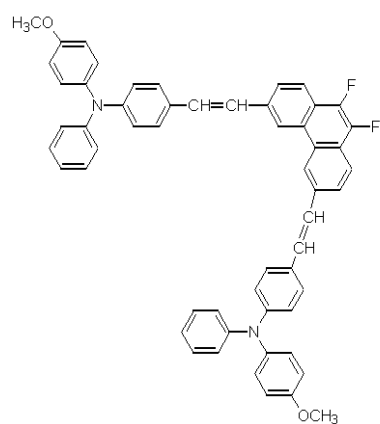


構造式 (65) - 15 :



10

構造式 (65) - 16 :

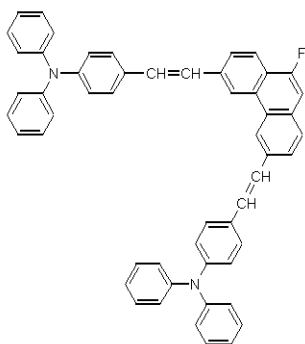


20

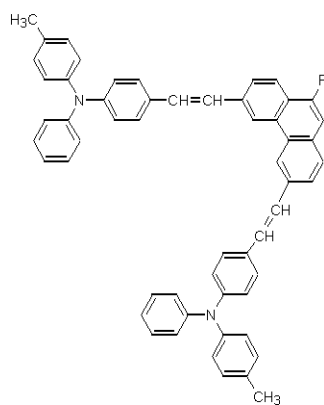
【 0 0 4 0 】

【化 7 5】

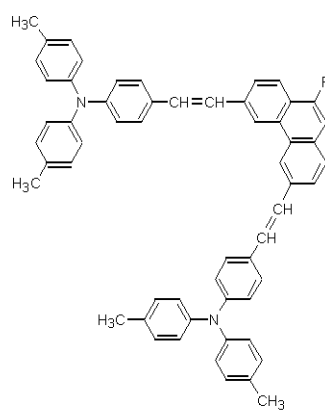
構造式 (6 6) - 1 :



構造式 (6 6) - 2 :

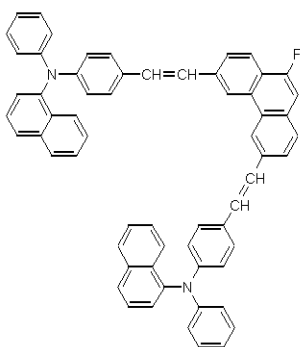


構造式 (6 6) - 3 :

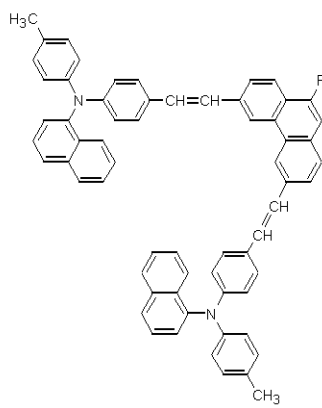


10

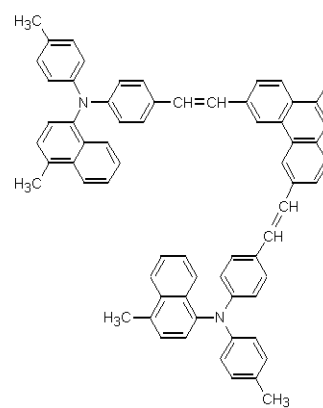
構造式 (6 6) - 4 :



構造式 (6 6) - 5 :



構造式 (6 6) - 6 :

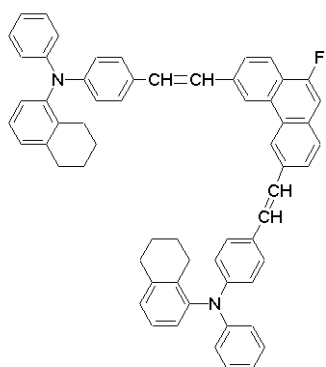


20

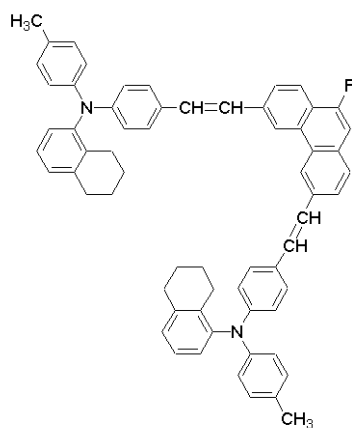
【 0 0 4 1 】

【化 7 6】

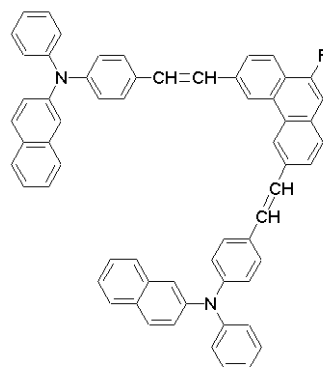
構造式 (6 6) - 7 :



構造式 (6 6) - 8 :

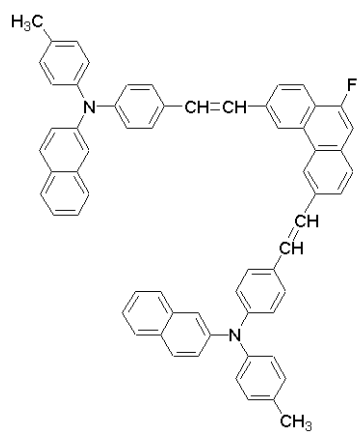


構造式 (6 6) - 9 :

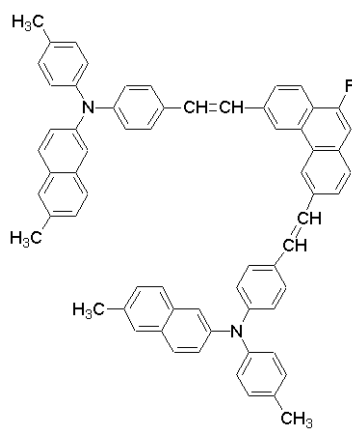


10

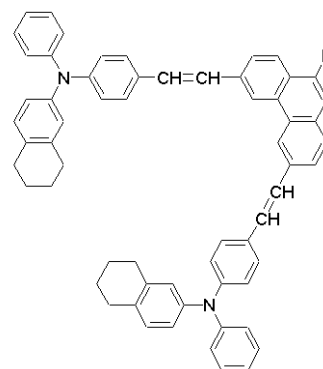
構造式 (6 6) - 10 :



構造式 (6 6) - 11 :



構造式 (6 6) - 12 :

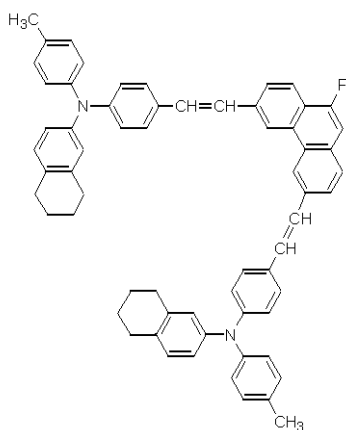


20

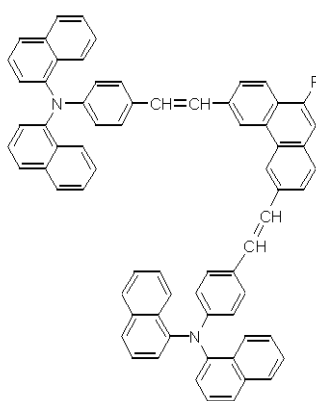
【 0 0 4 2 】

【化 7 7】

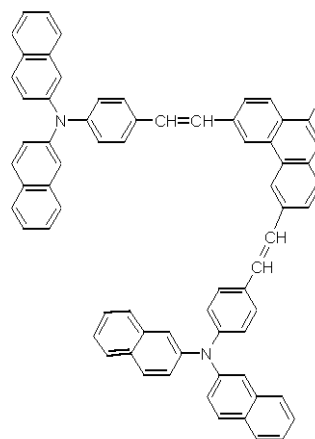
構造式 (66) - 13 :



構造式 (66) - 14 :

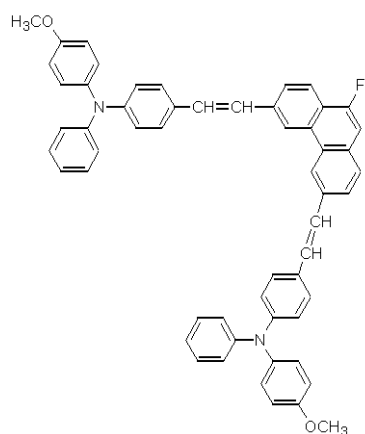


構造式 (66) - 15 :



10

構造式 (66) - 16 :



20

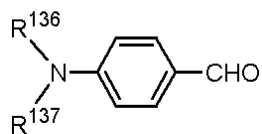
【0043】

本発明はまた、本発明の化合物を高効率に製造する方法として、下記一般式 [V] で表されるアミノベンズアルデヒドと；下記一般式 [VI] で表されるジホスホン酸エステル又は
 下記一般式 [VII] で表されるジホスホニウムと；を縮合させることによって、前記一般
 式 [I]、[II] 又は [III] で示されるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物を得る
 、本発明の製造方法も提供するものである。

30

【化 7 8】

一般式 [V] :

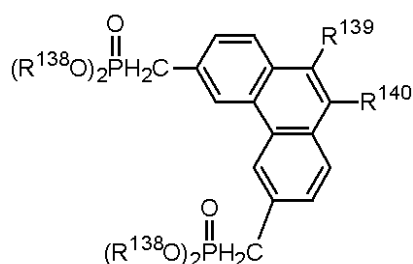


40

(但し、前記一般式 [V] において、 R^{136} 及び R^{137} はそれぞれ、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 又は R^{52} に相当するアリール基である。
 。)

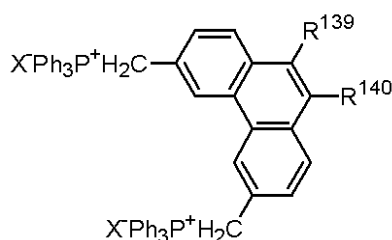
【化 7 9】

一般式 [VI] :



10

一般式 [VII] :



(但し、前記一般式 [VI] 及び [VII] において、 R^{138} は炭化水素基であり、 R^{139} 及び R^{140} はそれぞれ、前記 R^5 、 R^6 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{53} 又は R^{54} に相当する基であり、 X は F、Cl 等のハロゲン原子である。)

20

【0044】

本発明の製造方法は、具体的には、前記縮合をウィッティヒ - ホーナー (Wittig - Horner) 反応又はウィッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び / 又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記 4 - (N,N - ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドとを縮合させることによって、前記した各種のビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物を得るものである。

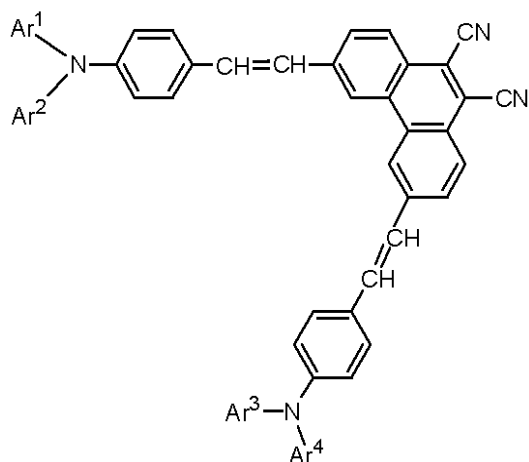
【0045】

例えば、下記一般式 [IV] で表わされるビス (アミノスチリル) フェナントレン化合物化合物を得るに際し

30

【化 8 0】

一般式 [IV] :



40

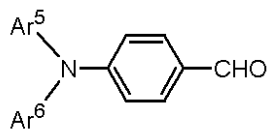
(但し、前記一般式 [IV] において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ、前記したものと同一である。)、下記一般式 (57) で表わされる 4 - (N,N - ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドと ; 下記一般式 (58) で表わされるジホスホン酸エステル又は下

50

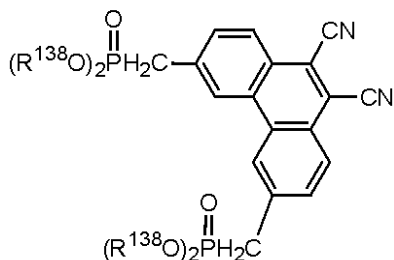
記一般式(59)で表わされるジホスホニウムと；を縮合させるものである。

【化81】

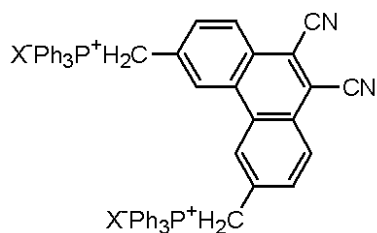
一般式(57)：



一般式(58)：



一般式(59)：



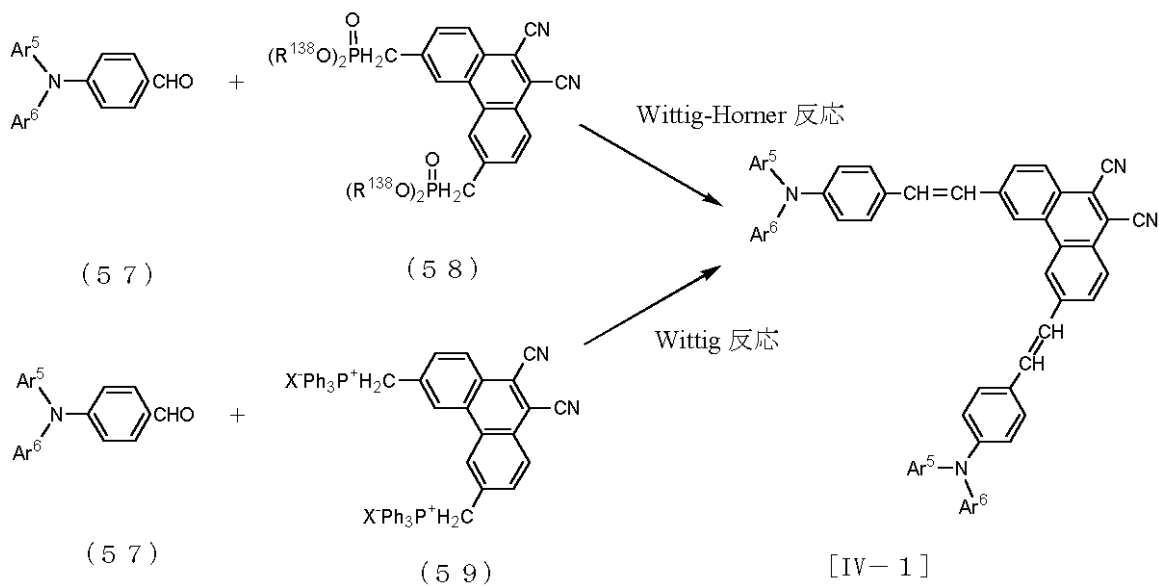
(但し、前記一般式(57)、(58)及び(59)において、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ、前記 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 又は Ar^4 と同じであり、 R^{138} は炭化水素基(例えば炭素数1~4の飽和炭化水素基)であり、XはF、Cl、Br等のハロゲン原子である。)

【0046】

この反応をスキームで表わすと、例えば反応スキーム1のようになる。

【化82】

反応スキーム1：



10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

この反応はまず、一般式(58)又は(59)の化合物を適当な溶媒中で塩基と処理することにより、カルボアニオンを発生させることから始まり、次にこのカルボアニオンを一般式(57)のアルデヒドと縮合することにより完結する。塩基と溶媒の組み合わせとしては、以下のものが考えられる。

【 0 0 4 8 】

水酸化ナトリウム/水、炭酸ナトリウム/水、炭酸カリウム/水、ナトリウムエトキシド/エタノール又はジメチルホルムアミド、ナトリウムメトキシド/メタノール-ジエチルエーテル混合溶媒又はジメチルホルムアミド、トリエチルアミン/エタノール又はジグライム又はクロロホルム又はニトロメタン、ピリジン/塩化メチレン又はニトロメタン、1,5-ジサザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン/ジメチルスルホキシド、カリウムt-ブトキシド/ジメチルスルホキシド又はテトラヒドロフラン又はベンゼン又はジメチルホルムアミド、フェニルリチウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、t-ブチルリチウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、ナトリウムアミド/アンモニア、水素化ナトリウム/ジメチルホルムアミド又はテトラヒドロフラン、トリエチルナトリウム/ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等。

10

【 0 0 4 9 】

この反応は比較的低温(-30 ~ 30)で進行し、選択的であるため、クロマトグラフィーによる目的物の精製が容易であることに加え、一般式[IV]の本発明の化合物は結晶性が高いため、再結晶により純度を向上させることができる。再結晶の方法については、特に問わないが、アセトンに溶解し、ヘキサンを添加する方法、あるいはトルエンに加熱溶解し、濃縮、冷却する方法が簡便である。この反応は常圧で3 ~ 24時間で行ってよい。

20

【 0 0 5 0 】

本発明の化合物の製造方法によって、前記一般式(18) ~ (56)で表わされるビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物を得ることができ、具体的には前記構造式(60)-1 ~ (60)-16、(61)-1 ~ (61)-16、(62)-1 ~ (62)-16、(63)-1 ~ (63)-16、(64)-1 ~ (64)-16、(65)-1 ~ (65)-16、(66)-1 ~ (66)-16等のビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物を得ることができる。

30

【 0 0 5 1 】

本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【 0 0 5 2 】

即ち、前記一般式[I]、[II]又は[III]で表されるビス(アミノスチリル)フェナントレン化合物の合成中間体として用いられる前記一般式[VI]で表されるジホスホン酸エステル又は前記一般式[VII]で表わされるジホスホニウムである。

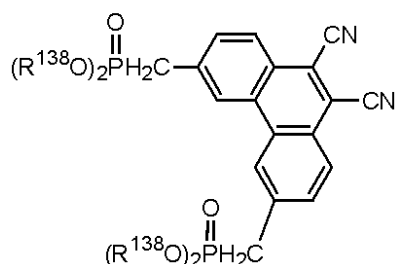
【 0 0 5 3 】

この合成中間体(以下、本発明の合成中間体1と称する。)は、具体的には下記一般式(58)又は(59)で表わされる。

40

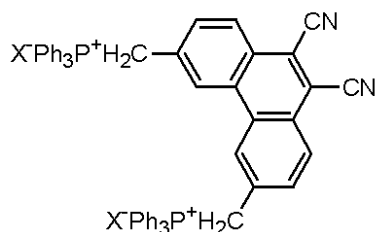
【化 8 3】

一般式 (58) :



10

一般式 (59) :



(但し、前記一般式 (58) 及び (59) において、 R^{138} 及び X はそれぞれ前記したものと同一である。)

20

【0054】

本発明の合成中間体 1 は、その前駆体としての合成中間体 2 から次のようにして導くことができる。

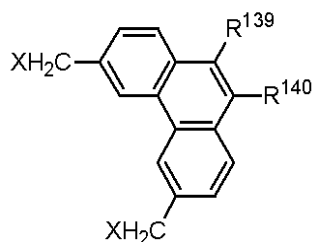
【0055】

下記一般式 [VIII] で表されるジハロゲン化アリール化合物 (合成中間体 2) と、下記一般式 [IX] で表わされる亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh_3) とを反応させることによって、前記一般式 [VI] で表わされるジホスホン酸エステル又は前記一般式 [VII] で表わされるジホスホニウムを合成中間体 1 として得る。この反応は、無溶媒又は 120 以上の沸点を有するキシレン等の溶媒中、又は大過剰の亜リン酸トリアルキル中で反応温度 120 ~ 160、常圧で反応時間 30 分 ~ 24 時間で行ってよい。

30

【化 8 4】

一般式 [VIII] :



40

(但し、一般式 [VIII] において、 R^{139} 及び R^{140} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又は F、Cl 等のハロゲン原子であり、 X は F、Cl 等のハロゲン原子である。)

【化 8 5】

一般式 [IX] :



(但し、前記一般式 [IX] において、 R^{138} は炭化水素基、特に炭素数 1 ~ 4 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。)

【0056】

50

本発明はまた、合成中間体 1 を得るための合成中間体として、前記一般式 [VIII] で表されるハロゲン化アリール化合物（本発明の合成中間体 2）も提供するものである。

【0057】

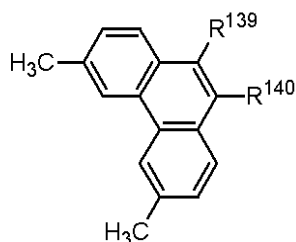
本発明の合成中間体 2 は、下記一般式 [X] で表されるジメチルフェナントレン化合物と、下記一般式 [XI] で表される N - ハロゲン化スクシンイミドとを光照射下に反応させることによって得ることができる。例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン等の溶媒中、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノン灯、ハロゲン灯、日光、蛍光灯等の光源を用いて 20 ~ 120 の温度、常圧で 30 ~ 72 時間の反応時間で反応させる。反応条件が穏やかであれば、又は反応時間が短い場合は、合成中間体 3 である下記一般式 [XII] のモノハロゲン化フェナントレンが生成する。

10

【0058】

【化 8 6】

一般式 [X] :



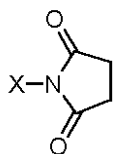
20

（但し、一般式 [X] において、 R^{139} 及び R^{140} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又は F、Cl 等のハロゲン原子である。）

【0059】

【化 8 7】

一般式 [XI] :

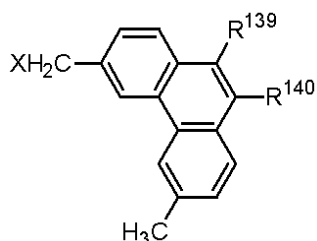


30

（但し、前記一般式 [XI] において、X は F、Cl、Br 等のハロゲン原子である。）

【化 8 8】

一般式 [XII] :



40

（但し、前記一般式 [XII] において、 R^{139} 、 R^{140} は前記したものと同一であり、X は F、Cl、Br 等のハロゲン原子である。）

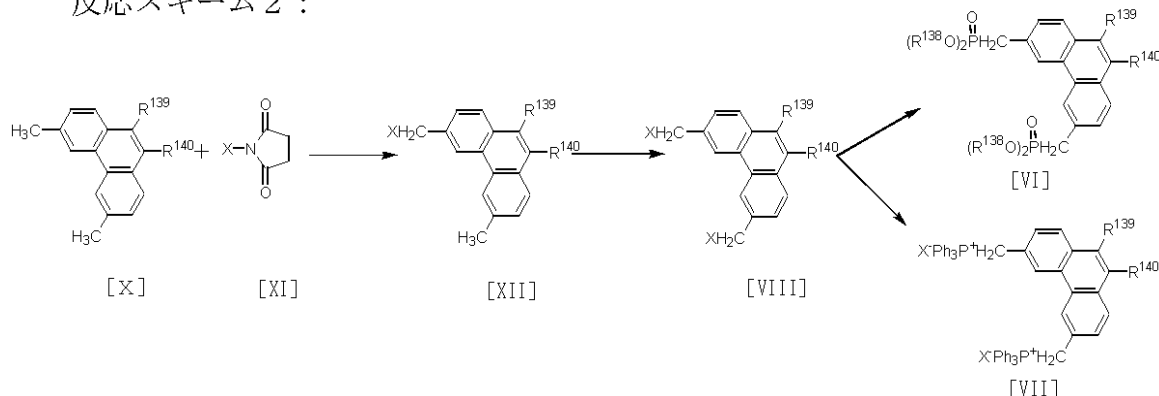
【0060】

以上に述べた各合成中間体 1、2 及び 3 をそれぞれ得る反応は、例えば次の反応スキーム 2 で示すことができる。

【0061】

【化 8 9】

反応スキーム 2 :



10

【0062】

図1～図6は、本発明の化合物を有機発光材料として用いる有機電界発光素子（EL素子）の例をそれぞれ示すものである。

【0063】

図1は、陰極2を発光光20が透過する上面発光型の有機電界発光素子Aであって、発光光20は保護層4の側からも観測できる。図2は、陰極3での反射光も発光光20として得る下面発光型の有機電界発光素子Bを示す。

【0064】

図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板である。ガラス、プラスチック及び他の適宜の材料を用いることができる。有機電界発光素子をアクティブマトリックス駆動する場合には、TFT（薄膜トランジスタ）を組み込んだ基板として用いてもよい。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせる場合には、基板を共用することもできる。2は透明又は不透明の電極であり、下面発光型の有機電界発光素子ではITO（Indium tin oxide）、IZO（Indium zinc oxide）、SnO₂等を使用でき、また上面発光型の有機電界発光素子ではCr、Fe、Co、Ni、Cu、Ta、W、Pt、Mo、Au又はこれらの合金等を使用できる。

20

【0065】

また、5は有機発光層であり、上記したビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。

30

【0066】

後記するように、例えば、正孔（ホール）輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造が使用できる。更に、本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、又は、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。

【0067】

また、発光性能を上げるために、少なくとも1種の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層と電子輸送層の間に挟持した構造、更に少なくとも1種の蛍光性の材料を正孔輸送層若しくは電子輸送層、又はこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔（ホール）又は電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

40

【0068】

上記の一般式[I]で表したビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構造中、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層を兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、該化合物を発光層として電子輸送層と正孔輸送層との間に挟み込んだ構成で発光材料として用いることも可能である。

50

【0069】

上記の一般式〔I〕で示されるフェナントレン化合物のうち異なる2種類以上の化合物を含む混合層を発光層として用いてもよい。適切な2種類以上の化合物の組み合わせを選ぶことにより、素子の電氣的な特性を大きく変えることなく、発光色を任意に選ぶことが可能となる。

【0070】

なお、図1及び図2中、3は陰極であり、電極材料としては、Ag、Au、Al、Cr、In等の金属、又はこの金属とLi、Mg、Ca等の活性な金属との合金、或いはこれらが積層した構造が使用できる（以下、同様）。この陰極は更に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物（LiF、Li₂O等）等を複合又は積層した構造であってよい（以下、同様）。上面発光型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。そして、陽極2を光反射率の高い材料で構成することにより、発光を陰極3側に取り出すことができる。また、図中、4は封止、保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができる。

10

【0071】

本発明に基づく有機電界発光素子においては、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として前記フェナントレン化合物が用いられてよい。或いは、有機層が正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として前記フェナントレン化合物が用いられてよい。

20

【0072】

このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図3は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子Cである。

【0073】

シングルヘテロ構造の素子においては、正孔輸送層6と電子輸送層7のいずれかもしくは両方が発光層を兼ねるものと考えられ、有機電界発光は正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光として得られる。

30

【0074】

図3に示すように発光層を省略した層構成の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光20を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。

【0075】

また、図4は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子Dである。

【0076】

図4に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に到達する。この結果、発光層11においては電子/正孔の再結合が生じて励起子が生成し、この励起子から所定波長の発光を発生する。

40

【0077】

上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、電荷輸送能を有する正孔輸送性材料として使用可能な材料としては、ベンジジン又はその誘導体、スチリルアミン又はその誘導体、トリフェニルメタン又はその誘導体をはじめ、ポルフィリン又はその誘導体、トリアゾール又はその誘導体、イミダゾール又はその誘導体、オキサジアゾール又はその誘導体、ボリアリールアルカン又はその誘導体、フェニレンジアミン又はその誘導体、アリールア

50

ミン又はその誘導体、オキサゾール又はその誘導体、アントラセン又はその誘導体、フルオレノン又はその誘導体、ヒドラゾン又はその誘導体、スチルベン又はその誘導体、またはポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、アニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられる（以下、同様）。

【0078】

具体的には、 α -ナフチルフェニルジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2, 2'-チエニルピロール)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0079】

また、電荷輸送能を有する電子輸送性材料として使用可能な材料としては、キノリン又はその誘導体、ペリレン又はその誘導体、ビススチリル又はその誘導体、ピラジン又はその誘導体等が挙げられる（以下、同様）。

【0080】

具体的には、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(A1q₃)、アントラセン、ナフトレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、プタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、又はこれらの誘導体等が挙げられる。

20

【0081】

基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図3及び図4に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してもよい。

【0082】

また、素子C、Dはいずれも、下面発光型、上面発光型のいずれの構造もとる。陽極2と正孔輸送層6（又は正孔輸送層10）の間には、電荷注入効率を改善する目的で、無機物、有機物もしくは有機金属化合物、例えば2-TNATA(4, 4', 4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)や、米国特許第4720432号に記載のポルフィリン化合物等（以下、同様）からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護層4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

30

【0083】

また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記したフェナントレン化合物が含まれ、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7を形成してよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と上記したフェナントレン化合物を含む発光層11と電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を採ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光性を有してもよい。

40

【0084】

また、特に、正孔輸送層6又は電子輸送層7や発光層11が本発明の化合物からなることが望ましいが、これらの層を本発明の化合物のみで形成してもよく、あるいは、本発明の化合物と他の正孔又は電子輸送材料との共蒸着によって形成してもよい。

【0085】

また、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるため、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0086】

50

また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってもよく、正孔輸送層10であってもよい。発光性能を向上させるため、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。或いは、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜(ホールプロッキング層やエキシトン生成層など)をその層構成に含ませることも可能である。

【0087】

10

また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0088】

また、保護層4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属又は合金や、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、有機物など、適宜その材料を選択できる。

【0089】

20

図5は、基板1上に、陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5cと、透明又は半透明の陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の上面発光型の有機電界発光素子Eである。この場合、正孔輸送層6と電子輸送層7との界面から、所定波長の発光20を発生し、この発光は陰極3又は保護層4側から観測される。

【0090】

図6は、基板1上に、陽極2と、正孔注入層9と正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5dと、透明又は半透明の陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、上面発光型の有機電界発光素子Fである。この有機電界発光素子においても、図4に示した有機電界発光素子と同様に、発光層11において、電子/正孔の再結合が生じて励起子が生成し、この励起子から所定波長の発光が発生する。

30

【0091】

上述した各有機電界発光素子E、Fにおいて、基板1は、例えば、Ag、Au、Al、Cr、In等、又はその合金等のような光反射性の材料を適宜用いることができる、また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図5及び図6に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してもよい。

【0092】

また、この基板1上の陽極2は、反射性電極であり、Ag、Au、Al、Cr、In、又はその合金等を使用でき、またITO等を積層して使用でき、その厚みは成膜性及び反射性を考慮すると、50nm以上とするのがよく、200nm以下とすることができる。こうした陽極を用いると、基板1は上記した光反射性材料に限らず、ガラス等の透明又は半透明材料を用いてもよい。

40

【0093】

また、図6に示すように、陽極2と正孔輸送層10(又は正孔輸送層6)との間には、電荷注入効率を改善する目的で、無機物、有機物もしくは有機金属化合物からなる正孔注入層9を設けてもよい。なお、保護層4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、絶縁分離のために、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0094】

有機電界発光素子Eにおける有機層5cは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層され

50

た有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記したフェナントレン化合物を含む混合層として、発光性の正孔輸送層 6 又は電子輸送層 7 を形成してよい。有機電界発光素子 F における有機層 5 d は、正孔輸送層 10 と、上記したフェナントレン化合物からなる発光層 11 と、電子輸送層 12 とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を採ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光してもよい。

【0095】

また、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるため、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0096】

また、有機電界発光素子 E において、発光層は電子輸送性発光層 7 であってよいが、電源 8 から印加される電圧によっては、正孔輸送層 6 やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子 F において、発光層は層 11 以外に、電子輸送層 12 であってよく、正孔輸送層 10 であってよい。発光性能を向上させるため、少なくとも 1 種の蛍光性材料を用いた発光層 11 を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。或いは、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールプロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。

【0097】

また、陰極 3 に用いる材料としては、Li、Mg、Ca 等の活性な金属と Ag、Al、In 等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できるが、陰極の厚みは 0.5 ~ 15 nm、更には 0.5 ~ 5 nm 程度が望ましい。

【0098】

また、保護層 4 は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム、酸化シリコン、窒化シリコン等の単金属又は合金、化合物など、適宜その材料を選択できる。

【0099】

上述した各有機電界発光素子 E、F においては、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じる。陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用することができ、素子 E、F より取り出される発光波長を制御することが可能となる。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J.Yamada 等による AM-LCD Digest of Technical Papers, 0D-2, P77-80(2002)を参照することができる。

【0100】

上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0101】

次に、図 7 は、本発明の有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤(R)、緑(G)及び青(B)の 3 原色を発光可能な有機層 5 (5a, 5b, 5c, 5d) が、陰極 3 と陽極 2 との間に配されている。陰極 3 及び陽極 2 は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路 14 及びシフトレジスタ内蔵の制御回路 15 により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰極 3 及び陽極 2 が交差する位置(画素)の有機層が発光するように構成されている。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

即ち、図 7 は例えば 8×3 RGB 単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層及び電子輸送層のいずれか少なくとも一つからなる積層体 5 を陰極 3 と陽極 2 の間に配設したものである（図 3 又は図 4、図 5 又は図 6 参照）。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに、互いにマトリックス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路 1 5 及び輝度信号回路 1 4 により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成の EL 素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また、陰極 3 と陽極 2 のストライプ状パターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。また、

10

【 0 1 0 3 】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

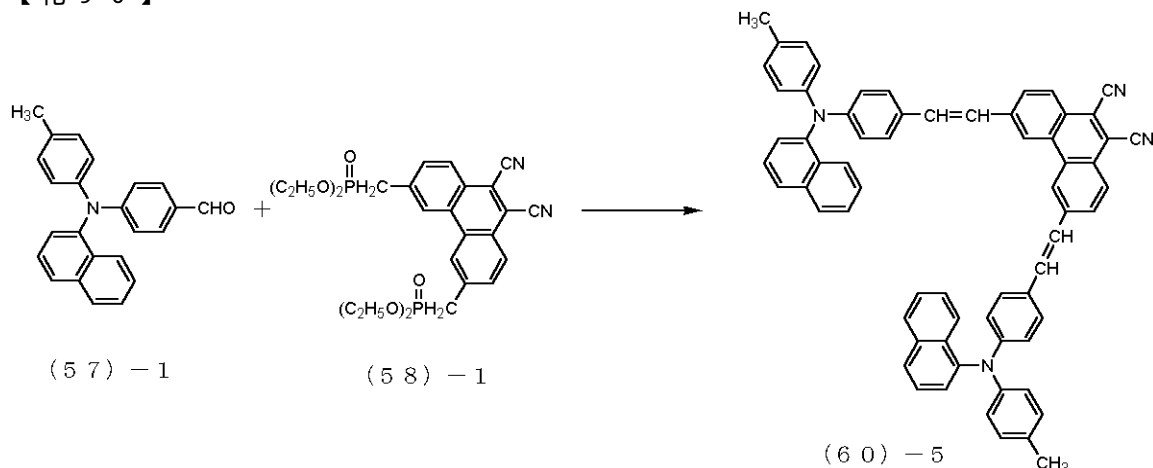
【 実施例 】

【 0 1 0 4 】

実施例 1

< ビス（アミノスチリル）フェナントレン化合物（構造式（60）-5）の合成例 >

【 化 9 0 】



20

30

【 0 1 0 5 】

反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）0.600 g（約 60 wt%，15.4 mmol）を計り取り、ヘキサンで 2 度洗い、無水テトラヒドロフラン 80 mL に懸濁させ、氷浴上、窒素雰囲気下で Wittig-Horner 試薬（（58）-1）1.07 g（2.57 mmol）と 4-〔N-（メチルフェニル）-N-ナフチル〕アミノベンズアルデヒド（（57）-1）2.38 g（6.68 mmol）の無水テトラヒドロフラン：N，N-ジメチルホルムアミド = 1：1 混合溶液 80 mL を 15 分かけて滴下し、そのまま 0 で 12 時間撹拌した。反応混合液を少量の水でクエンチし、トルエンで抽出して飽和食塩水で洗った後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。

40

【 0 1 0 6 】

シリカゲルクロマトグラフィー（Wako gel C-300，トルエン：クロロホルム = 2：1）にて精製し、トルエン-ヘキサンより 4 回再結晶して赤色粉末 0.760 g を得た。これは、 ^1H NMR 及び FAB-MS 測定により、目的物と同定した（単離収率 34%）。その同定データは次の通りであり、またその ^1H NMR スペクトルは図 8 に示す通りであった。

【 0 1 0 7 】

^1H NMR（400 MHz， CDCl_3 ） δ （ppm）：2.39（s，6H），6.92（d，4H），7.07（s，8H），7.24（d，2H），7.32-7.50（m，14H），7.80（d，2H），7.89-7.95（m，4H），8.00（d，2H），

50

8.27 (d, 2H), 8.64 (s, 2H)

【0108】

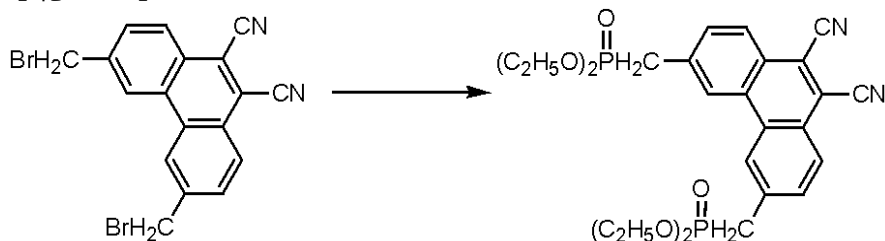
DSC (示差走査熱量測定) による熱分析の結果、450 までに融点は観測されず、ガラス転移点は165 であって良好なアモルファス材料であることが示された。また、ジオキサン溶液の可視吸収極大は454 nm、蛍光極大波長は579 nmであった。

【0109】

実施例 2

< ジホスホン酸エステル (構造式 (58) - 1) の合成例 >

【化91】



[VIII-1]

(58) - 1

10

【0110】

3, 6 - ビス (α - プロモメチル) フェナントレン - 9, 10 - ジカルボニトリル ([VIII] - 1) 0.920 g (1.74 mmol) と亜リン酸トリエチル 0.867 g (5.52 mmol) をキシレン 50 mL 中に懸濁させ、48 時間おだやかに還流し、目的物を定量的に得た。これは、¹H NMR 及び FAB - MS 測定により、目的物と同定した。この同定データは下記に示す通りであり、またその¹H NMR スペクトルは図 9 に示す通りであった。

20

【0111】

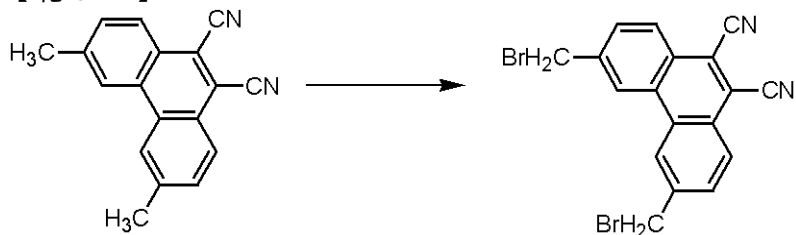
¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.26 (t, 12H), 3.44 (s, 2H), 3.50 (s, 2H), 4.07 (m, 8H), 7.81 (d, 2H), 8.34 (d, 2H), 8.71 (s, 2H)

【0112】

実施例 3

< 3, 6 - ビス (α - プロモメチル) フェナントレン - 9, 10 - ジカルボニトリル ([VIII] - 1) の合成例 >

【化92】



[X] - 1

[VIII] - 1

30

40

【0113】

3, 6 - ジメチルフェナントレン 9, 10 - ジカルボニトリル ([X] - 1) 2.00 g (7.80 mmol) をクロロベンゼン 300 mL に溶解し、窒素を通じて酸素脱気を行った後、N - プロモスクシンイミド 1.85 g (10.4 mmol) 及び少量の AIBN (アゾイソブチロニトリル) を添加して10 時間還流し、反応溶液を濃縮した。

【0114】

シリカゲルクロマトグラフィー (Wako gel C - 300, トルエン) にて精製し、トルエン - ヘキサンより再結晶して黄色粉末 0.920 g を得た。これは、¹H NMR

50

及び F A B - M S 測定により、目的物と同定した（収率 22 %）。この同定データは次の通りであった。

【0115】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ (ppm) : 4.78 (t, 4H), 7.90 (d, 2H), 8.39 (d, 2H), 8.75 (s, 2H)

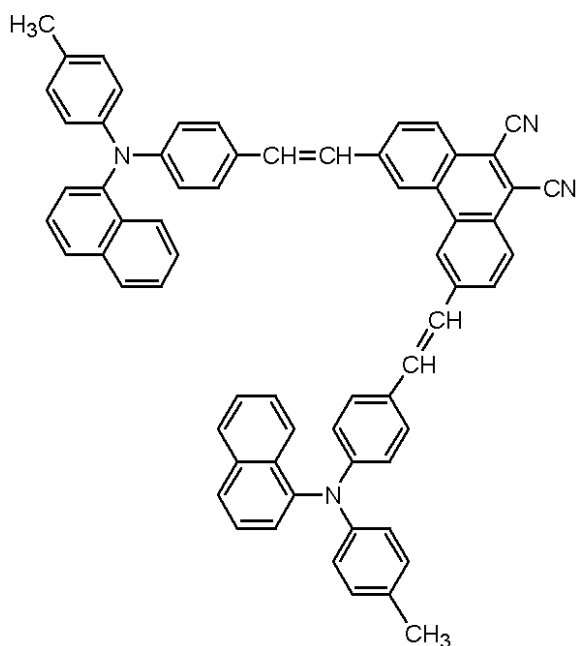
【0116】

実施例 4

本実施例は、下記構造式 (60) - 5 の化合物を電子輸送性発光層、下記構造式の 4, 4' - ビス[N, N' - ジ(1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル]ピフェニルジアミン (α - NPD) を正孔輸送層として用い、シングルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

【化 93】

構造式 (60) - 5



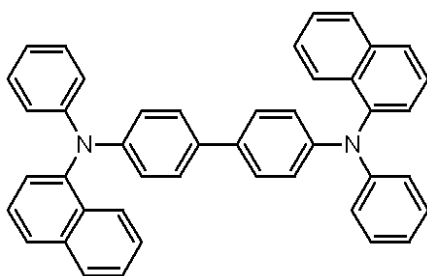
20

30

【0117】

【化 94】

α - NPD :



40

【0118】

まず、真空蒸着装置中に、100 nm の厚さの ITO からなる陽極が一表面に形成された 30 mm × 30 mm のガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の 2.0 mm × 2.0 mm の単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa 以下の真空下で正孔輸送材料である α - NPD を 140 nm の厚さに蒸着した。更に、電子輸送性発光材料として上記構造式 (60) - 5 の化合物を正孔輸送層に接して 55 nm 蒸着した。蒸着レートは各々 0.2 nm / 秒とした。

【0119】

陰極材料としては Mg と Ag の混合膜を採用し、これも蒸着により、例えば Mg と Ag

50

の混合比を 1 : 3 として蒸着レート 1 nm / 秒で 200 nm の厚さに形成し、実施例 4 による図 3 に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【0120】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、660 nm 付近に発光ピークを有するスペクトルを得た。この電界発光スペクトルを図 10 に示す。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧 - 輝度測定を行ったところ、図 11 に示すように、10 V で $84 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0121】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 カ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで 1000 時間であった。

【0122】

実施例 5

本実施例は、 α -NPD を正孔輸送層、上記構造式 (60) - 5 の化合物を発光層として用いたダブルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

【0123】

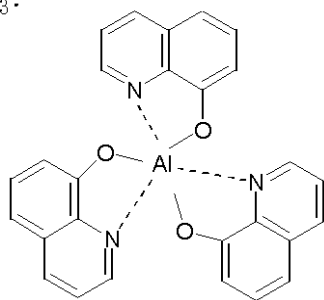
まず、真空蒸着装置中に、100 nm の厚さの ITO からなる陽極が一表面に形成された $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の $2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ の単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa 以下の真空下で正孔輸送材料である α -NPD を 140 nm の厚さに蒸着した。更に、発光材料として上記構造式 (60) - 5 の化合物を正孔輸送層に接して 40 nm 蒸着した。蒸着レートは各々 0.2 nm / 秒とした。更に、電子輸送層として下記構造式のトリス (8-キノリノール) アルミニウム (Alq_3) を発光層に接して蒸着した。 Alq_3 からなるこの電子輸送層を 50 nm 蒸着した。蒸着レートは 0.2 nm / 秒とした。

【0124】

陰極材料としては Mg と Ag の混合膜を採用し、これも蒸着により、例えば Mg と Ag の混合比を 1 : 3 として蒸着レート 1 nm / 秒で 200 nm の厚さに形成し、実施例 5 による図 4 に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【化 95】

Alq_3 :



【0125】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、実施例 4 と同様のスペクトルを得た。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧 - 輝度測定を行ったところ、図 11 に示すように、10 V で $145 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0126】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ で電流値を一定に通電して連続発光し、

10

20

30

40

50

強制劣化させた際、輝度が半減するまで 1 5 0 0 時間であった。

【 0 1 2 7 】

実施例 6

本実施例は、一般式 [I] のフェナントレン化合物のうち、上記構造式 (6 0) - 5 のフェナントレン化合物を発光層として用い、上面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

【 0 1 2 8 】

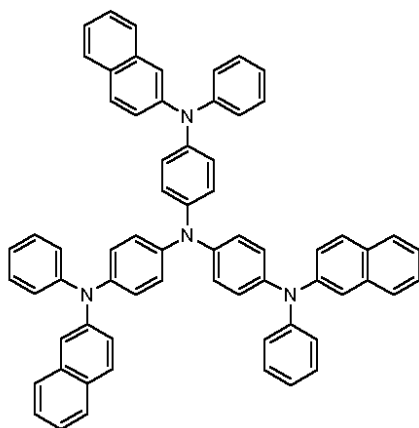
まず、真空蒸着装置中に、1 0 0 n m の厚さの銀合金と、更にその上部に成膜された 1 0 n m の厚さの I T O とからなる陽極が一表面に形成された 3 0 m m × 3 0 m m のガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の 2 . 0 m m × 2 . 0 m m の単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により $1 0^{-4}$ P a 以下の真空下で下記構造式の 2 - T N A T A を例えば 2 0 n m 成膜し、続いてその上に、 α - N P D を例えば 4 3 n m の厚さに成膜した。蒸着レートは 0 . 1 n m / 秒とした。

10

【 0 1 2 9 】

【化 9 6】

2-TNATA:



20

【 0 1 3 0 】

更に、上記構造式 (6 0) - 5 のフェナントレン化合物を正孔輸送層に接して蒸着し、発光層を形成した。この発光層の膜厚は例えば 3 0 n m とし、蒸着レートは 0 . 2 n m / 秒とした。

30

【 0 1 3 1 】

更に、その上に、電子輸送層として A l q₃ を例えば 3 6 n m の厚さに成膜した。

【 0 1 3 2 】

陰極材料としては M g と A g の混合膜を採用し、これも蒸着により、例えば M g と A g の混合比を 1 : 3 とし蒸着レート 1 n m / 秒として 1 2 n m の厚さに形成し、図 6 に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 3 3 】

このように作製した実施例 6 の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、実施例 4 と同様に分光測定を行った結果、実施例 4 と同様のスペクトルを得た。また、電圧 - 輝度測定を行ったところ、1 0 V で 1 7 2 c d / m² の輝度が得られた。

40

【 0 1 3 4 】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 ヶ月放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 1 0 0 c d / m² で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで 1 4 0 0 時間であった。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 5 】

【図 1】本発明に基づく有機電界発光素子の一例の要部概略断面図である。

50

- 【図 2】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。
 【図 3】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。
 【図 4】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。
 【図 5】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。
 【図 6】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。
 【図 7】同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。
 【図 8】本発明の実施例による化合物の¹H NMRスペクトル図である。
 【図 9】本発明の他の実施例による化合物の¹H NMRスペクトル図である。
 【図 10】本発明の実施例による有機電界発光素子の発光スペクトル図である。
 【図 11】同、有機電界発光素子の電圧 - 輝度特性図である。

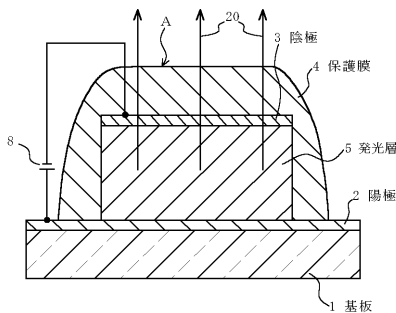
10

【符号の説明】

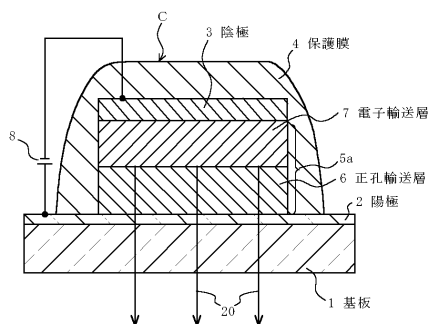
【0136】

1 ... 基板、2 ... 透明電極又は陽極、3 ... 陰極、4 ... 保護膜、5、5a、5b ... 有機層、
 6 ... 正孔輸送層、7 ... 電子輸送層、8 ... 電源、9 ... 正孔注入層、10 ... 正孔輸送層、
 11 ... 発光層、12 ... 電子輸送層、14 ... 輝度信号回路、15 ... 制御回路、
 20 ... 発光光、A、B、C、D、E、F ... 有機電界発光素子

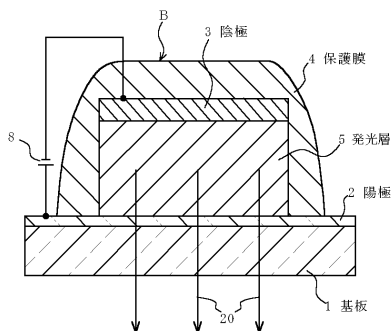
【図 1】



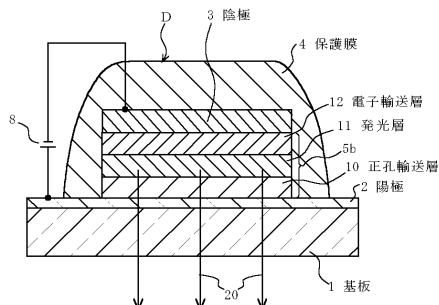
【図 3】



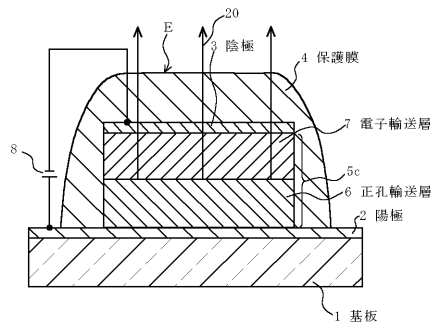
【図 2】



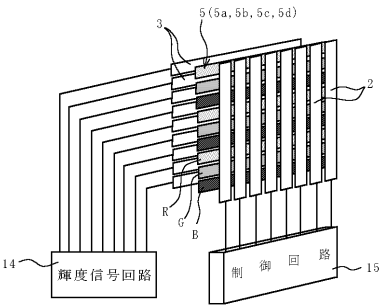
【図 4】



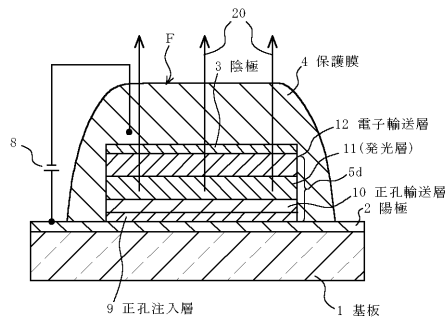
【図 5】



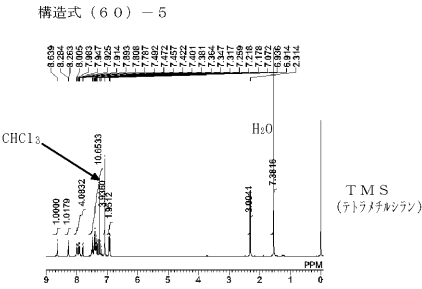
【図 7】



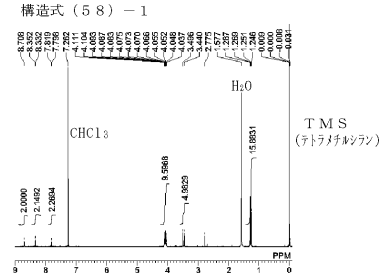
【図 6】



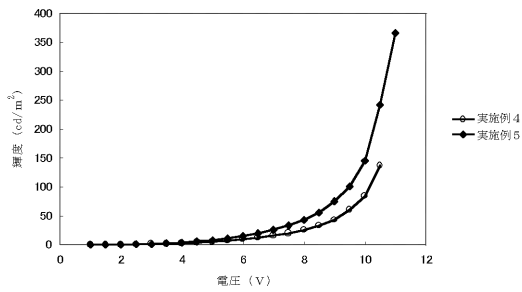
【図 8】



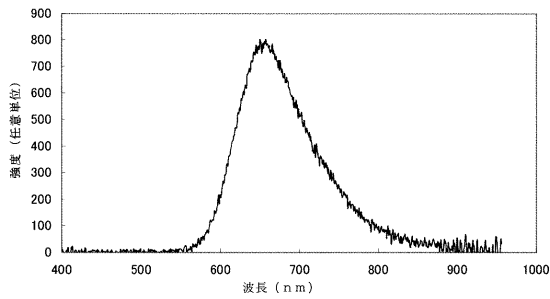
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 F 9/54	C 0 7 F 9/54	
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B
// C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 2 5

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB92 AC22 AC52
4H050 AA01 AA02 AB84

【要約の続き】
しくは異なるシアノ基等の電子吸引性基である。]
【選択図】 図 1 0

专利名称(译)	双(氨基苯乙烯基)菲化合物及其合成中间体, 及其制备方法		
公开(公告)号	JP2005035927A	公开(公告)日	2005-02-10
申请号	JP2003274282	申请日	2003-07-14
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	市村真理 石橋義 田村真一郎		
发明人	市村 真理 石橋 義 田村 真一郎		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/57 C07C211/61 C07C253/30 C07C255/58 C07F9/38 C07F9/54 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C255/58 C07C211/57 C07C211/61 C07C253/30 C07F9/38.D C07F9/54 H05B33/14.B C09K11/06.625		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/AC22 4H006/AC52 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AB84 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/EE49		
代理人(译)	逢坂浩司		
其他公开文献	JP2005035927A5 JP4329437B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：使用显示出特别高的红色发光并具有高的荧光量子产率的氨基苯乙烯基菲化合物，其荧光波长得到改善，并且适合作为在最佳波长下显示出高亮度和稳定的红色发射的有机发光材料。 提供其合成中间体及其生产方法。 解决方案：由以下通式[I]，[II]或[III]表示的双(氨基苯乙烯基)菲化合物及其合成中间体。 [化学1] [但是，R1，R2，R3，R4，R24，R25，R26，R27，R49，R50，R51和R52是相同或不同的苯基或萘基，以及R5，R6，R28，R29，R29 53) 和R54是相同或不同的吸电子基团，例如氰基。] [选择图]图10

