(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4164717号
(P4164717)

(45)発行日　平成20年10月15日(2008.10.15)　(24)登録日　平成20年8月8日(2008.8.8)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 211/54	(2006.01)	C07C	211/54
C07C 17/14	(2006.01)	C07C	17/14
C07C 22/04	(2006.01)	C07C	22/04
C07C 25/22	(2006.01)	C07C	25/22
C07C 209/68	(2006.01)	C07C	209/68

請求項の数 18　(全 96 頁)　最終頁に続く

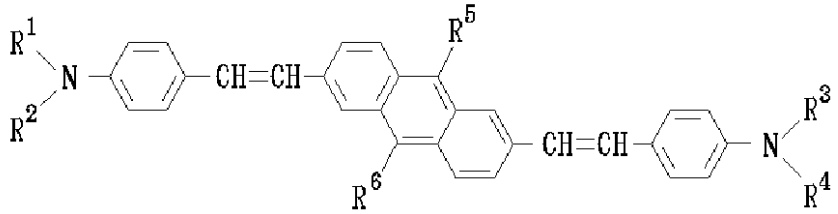
(21)出願番号　特願平11-285254
(22)出願日　平成11年10月6日(1999.10.6)
(65)公開番号　特開2001-106657(P2001-106657A)
(43)公開日　平成13年4月17日(2001.4.17)
審査請求日　平成18年3月28日(2006.3.28)

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南１丁目７番１号
(74)代理人　100076059
弁理士　逢坂　宏
(72)発明者　市村　眞理
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

最終頁に続く

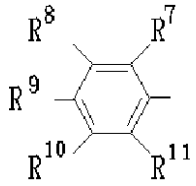
(54)【発明の名称】ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式〔Ｉ〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。
【化１】
一般式〔Ｉ〕：



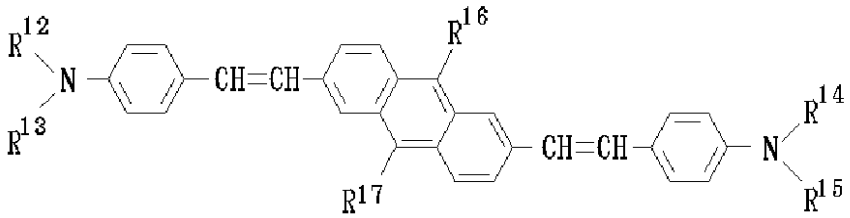
〔但し、前記一般式〔Ｉ〕において、R^2及びR^3は無置換のアリール基であり、R^1及びR^4は下記一般式（１）で表されるアリール基であり

【化２】
一般式（１）：



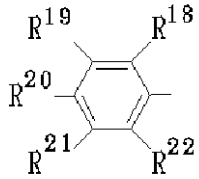
（但し、前記一般式（１）において、R^7、R^8、R^9、R^{10}及びR^{11}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも１つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^5及びR^6は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化３】
一般式〔Ⅱ〕：



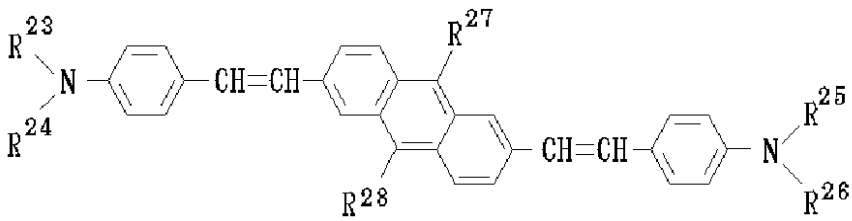
〔但し、前記一般式〔II〕において、R^{12}、R^{13}、R^{14}及びR^{15}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（２）で表されるアリール基であり

【化４】
一般式（２）：



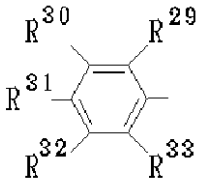
（但し、前記一般式（２）において、R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}及びR^{22}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも１つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{16}及びR^{17}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化５】
一般式〔Ⅲ〕：



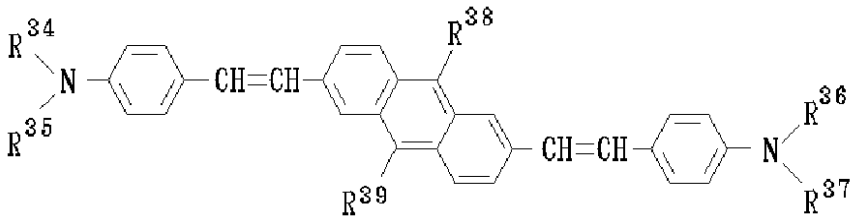
〔但し、前記一般式〔III〕において、R^{23}、R^{24}、R^{25}及びR^{26}は少なくとも１つが下記一般式（３）で表されるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化６】
一般式（３）：



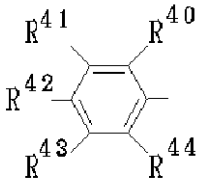
（但し、前記一般式（３）において、R^{29}、R^{30}、R^{31}、R^{32}及びR^{33}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも１つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{27}及びR^{28}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化７】
一般式〔Ⅳ〕：



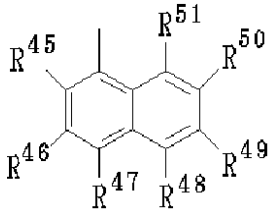
〔但し、前記一般式〔IV〕において、R^{35}及びR^{36}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（４）で表されるアリール基であり

【化８】
一般式（４）：



（但し、前記一般式（４）において、R^{40}、R^{41}、R^{42}、R^{43}及びR^{44}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。）、R^{34}及びR^{37}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（５）で表されるアリール基であり

【化９】
一般式（５）：



（但し、前記一般式（５）において、R^{45}、R^{46}、R^{47}、R^{48}、R^{49}、R^{50}及びR^{51}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。）、R^{38}及びR^{39}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又は

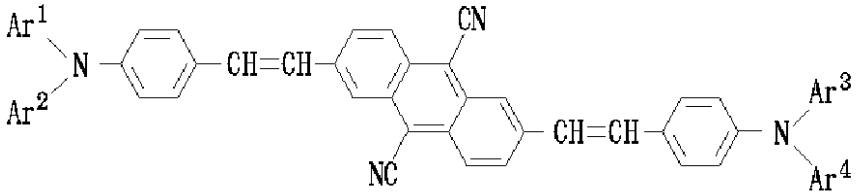
ハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【請求項２】

下記一般式（６）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

【化１０】

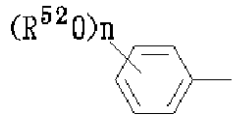
一般式（６）：



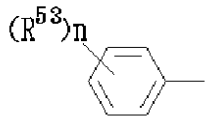
〔但し、前記一般式（６）において、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＡｒ[4]はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化１１】

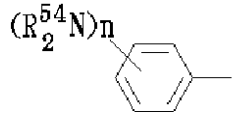
一般式（７）：



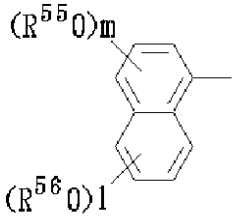
一般式（８）：



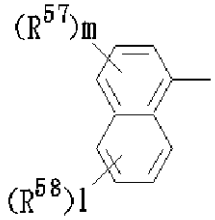
一般式（９）：



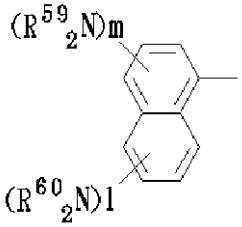
一般式（10）：



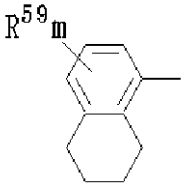
一般式（11）：



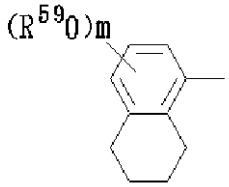
一般式（12）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：



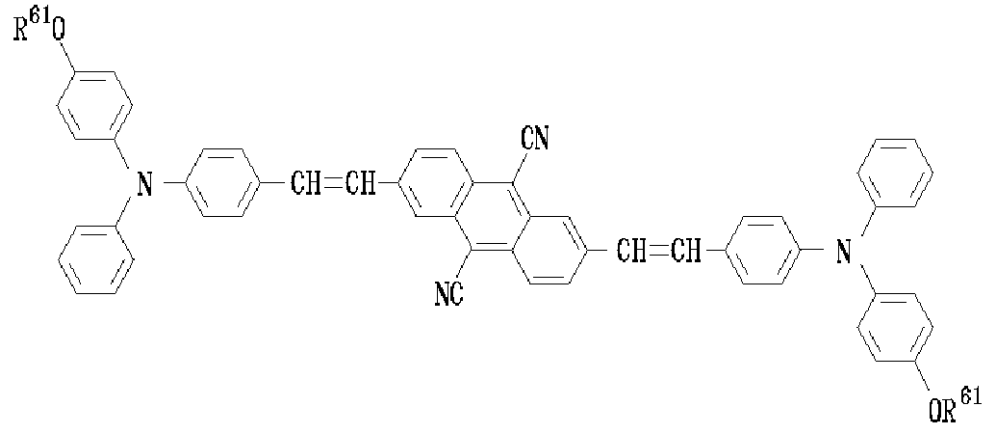
（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕

【請求項３】

下記一般式（１３）、（１３’）、（１４）、（１５）、（１６）、（１７）、（１７’）又は（１７”）で表される、請求項１又は２に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

【化１２】

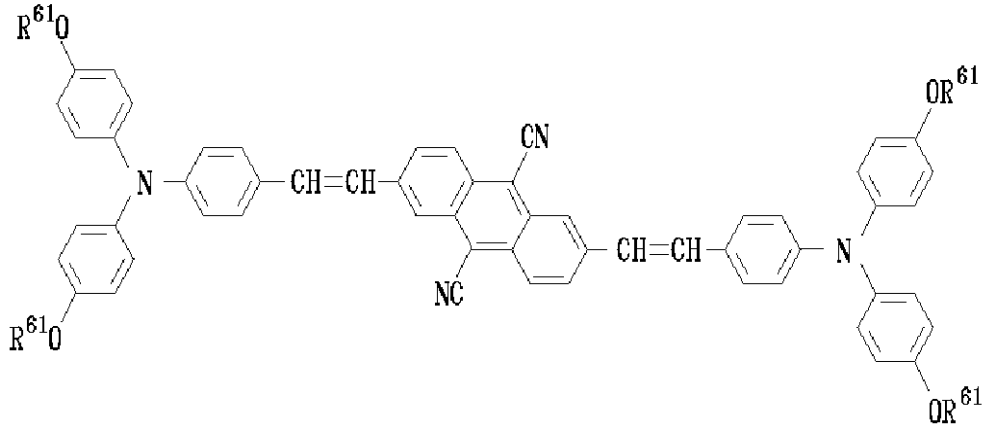
一般式（13）：



（但し、前記一般式（１３）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１３】

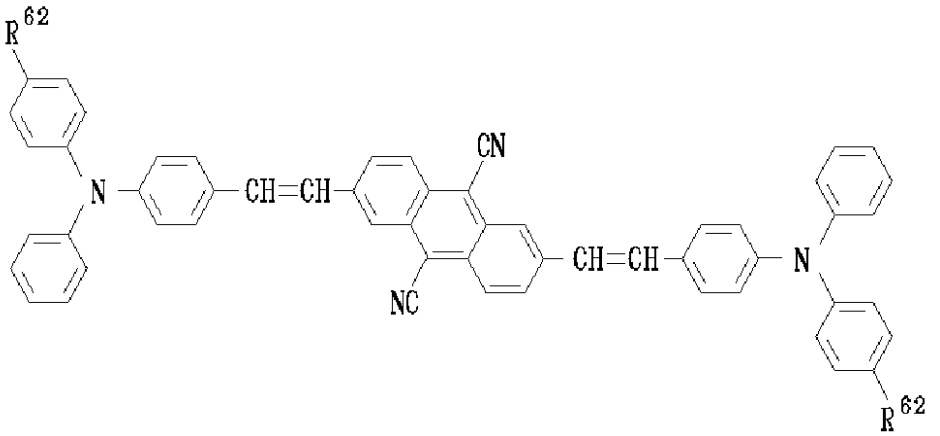
一般式（13'）：



（但し、前記一般式（１３’）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１４】

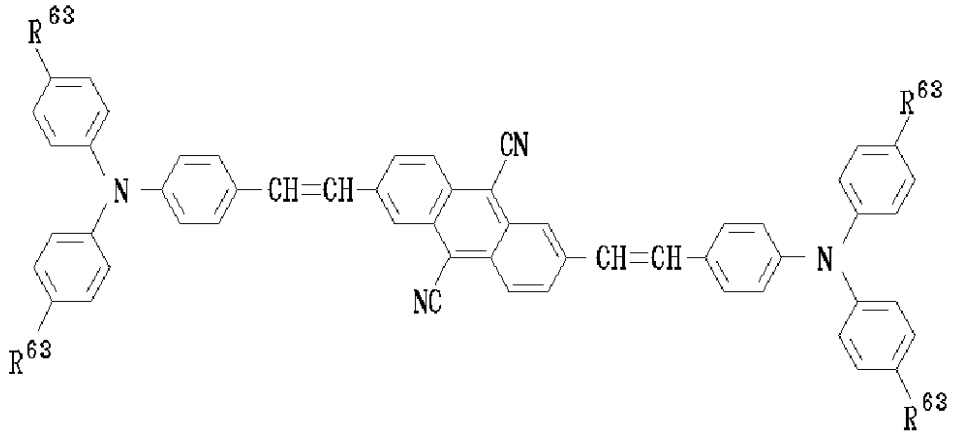
一般式（14）：



（但し、前記一般式（１４）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１５】

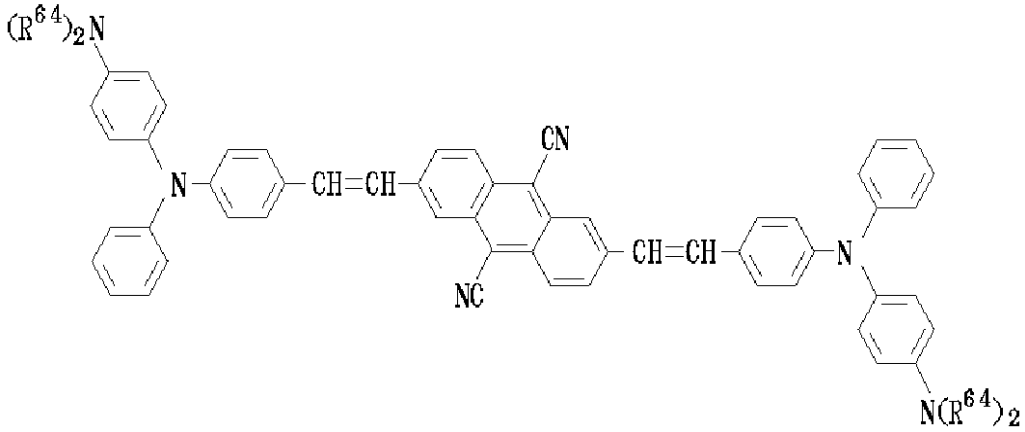
一般式（15）：



（但し、前記一般式（１５）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１６】

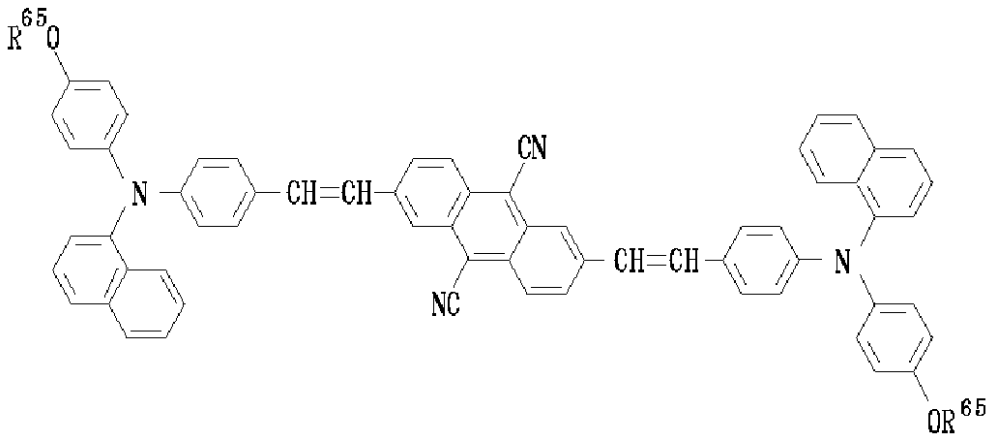
一般式（16）：



（但し、前記一般式（１６）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

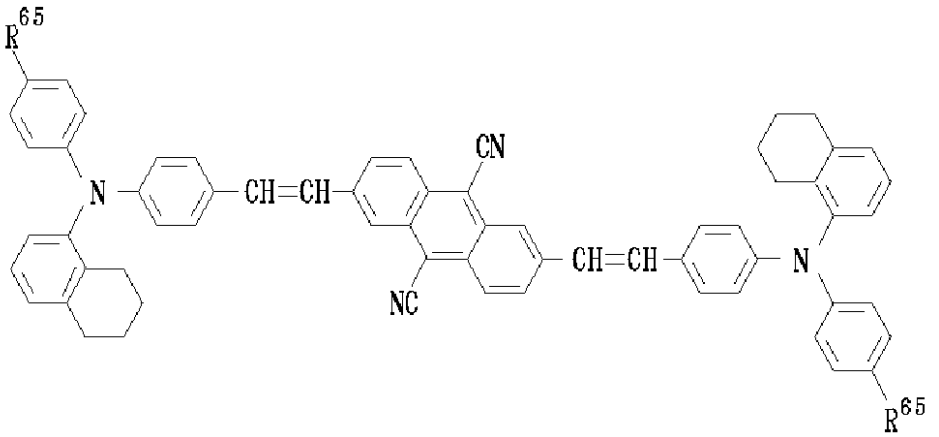
【化１７】

一般式（17）：



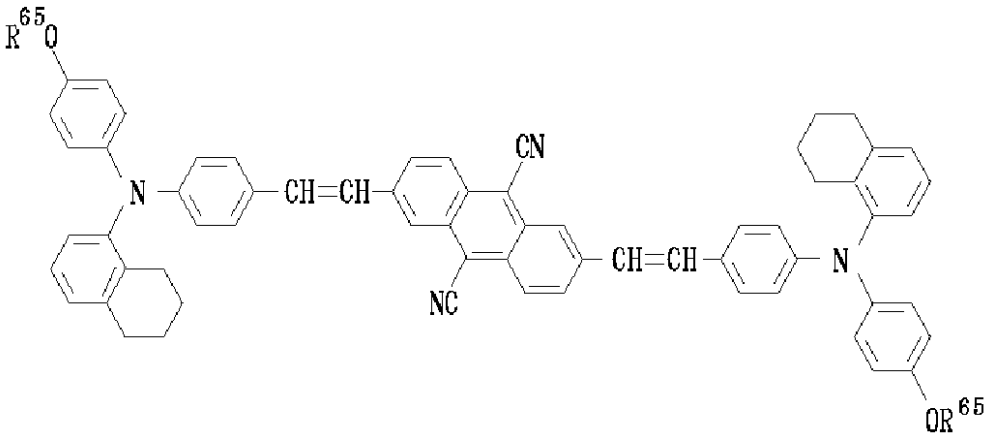
（但し、前記一般式（１７）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１８】
一般式（17'）:



（但し、前記一般式（１７’）において、R^{65}は水素原子又は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

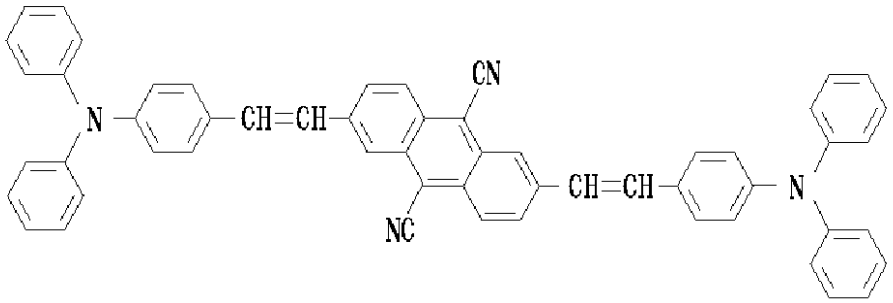
【化１９】
一般式（17"）:



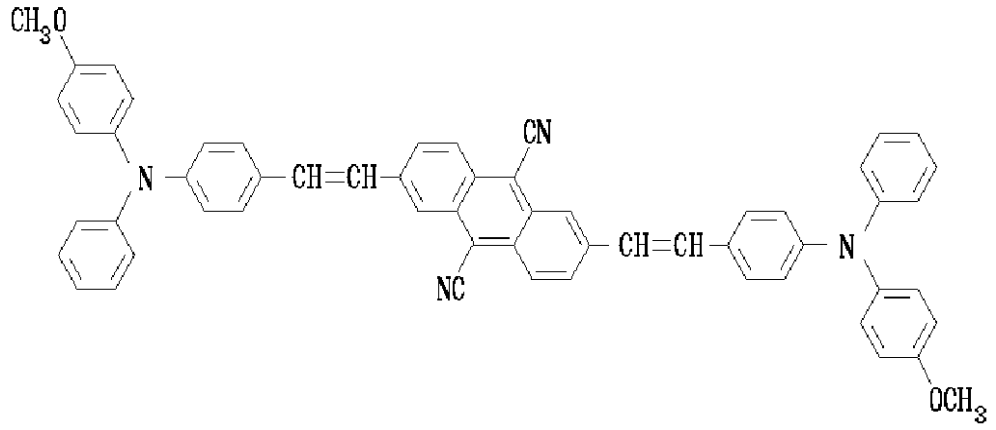
（但し、前記一般式（１７”）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【請求項４】
下記構造式（１８）－１、（１８）－２、（１８）－２’、（１８）－３、（１８）－４、（１８）－５、（１８）－６、（１８）－６’、（１８）－７、（１８）－８、（１８）－９、（１８）－１０、（１８）－１０’、（１８）－１０”又は（１８）－１１で表される、請求項１又は２に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

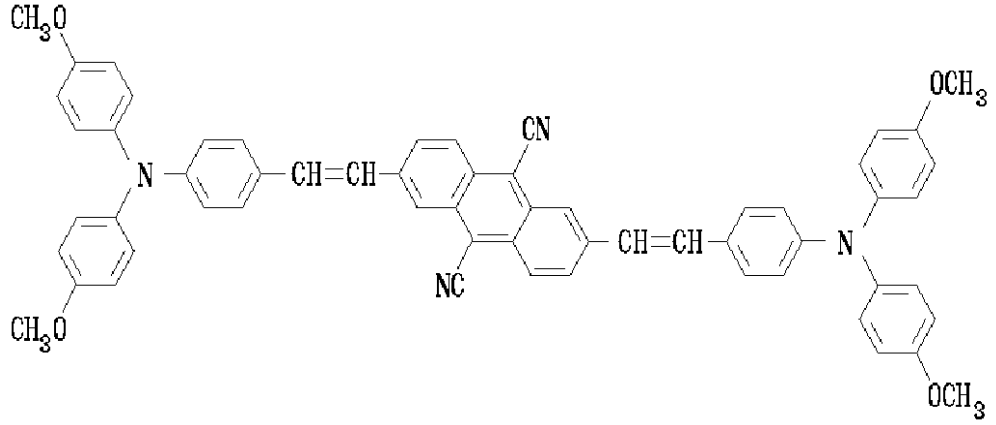
【化２０】
構造式（18）－１：



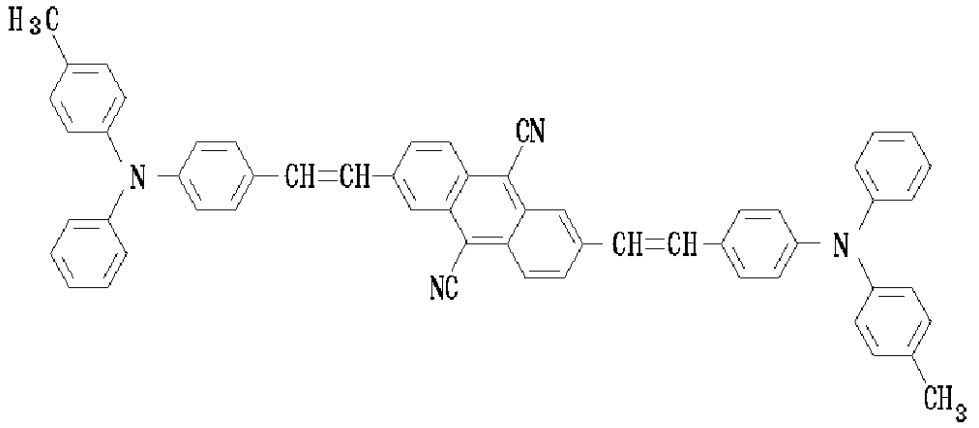
構造式（18）－２：



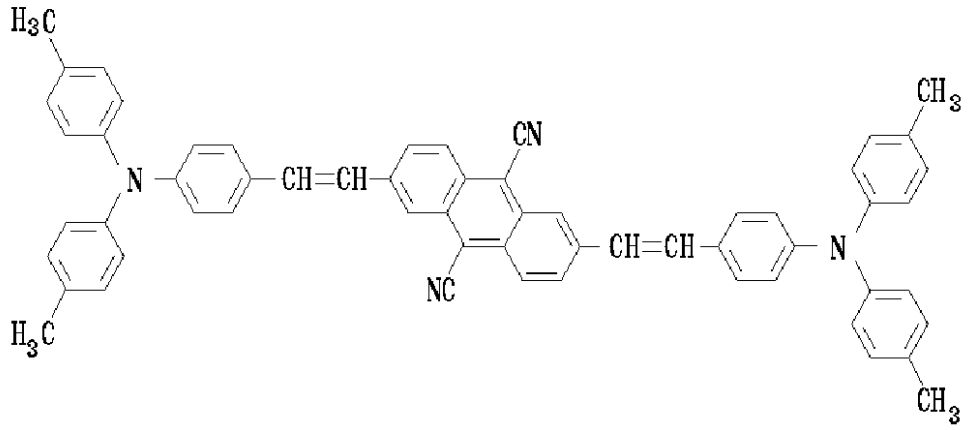
構造式（18）－２′：



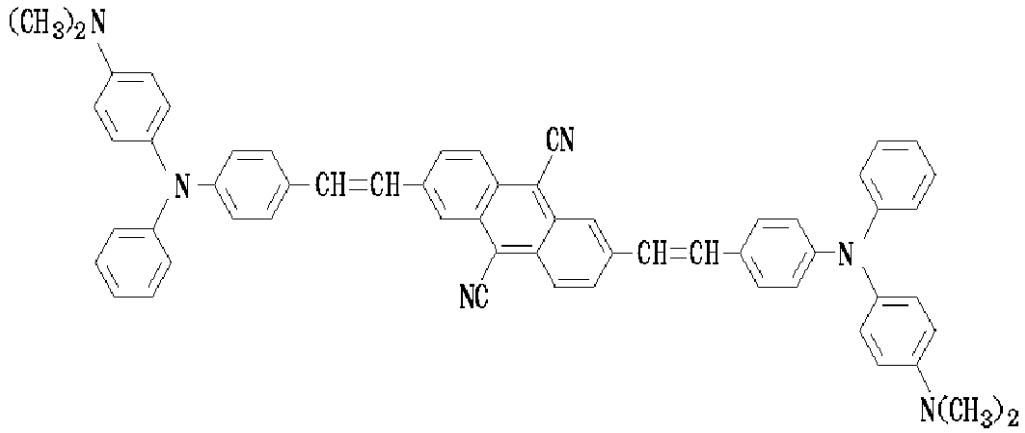
構造式（18）－３：



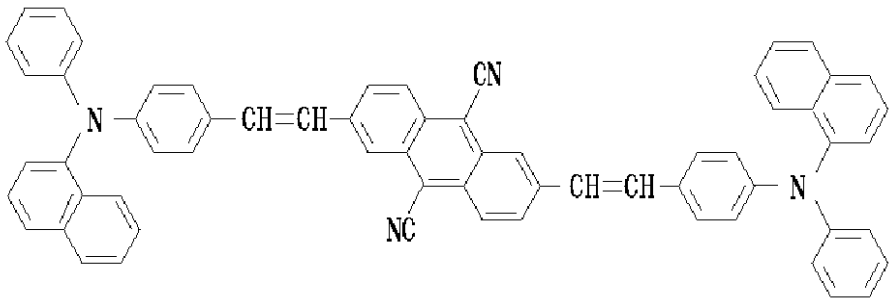
構造式（18）－４：



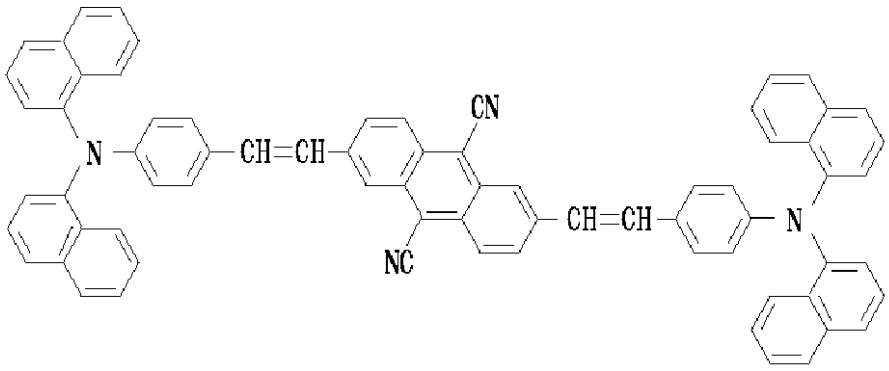
構造式（18）－５：



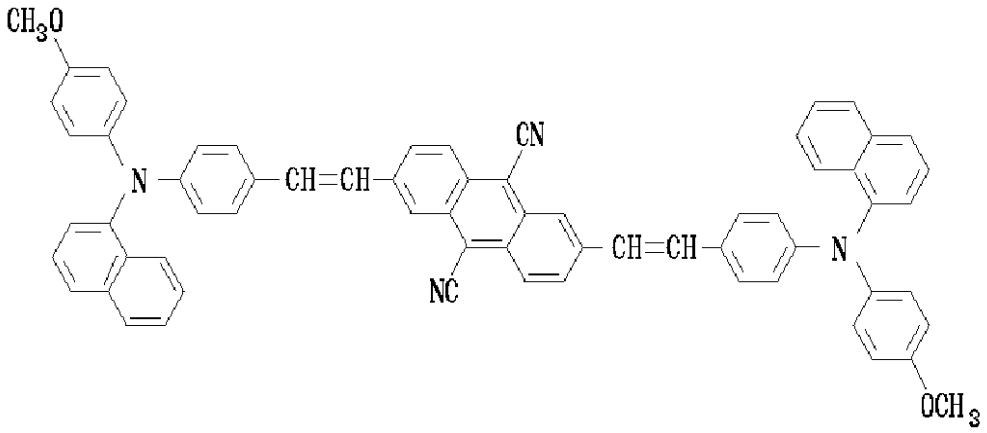
構造式（18）－６：



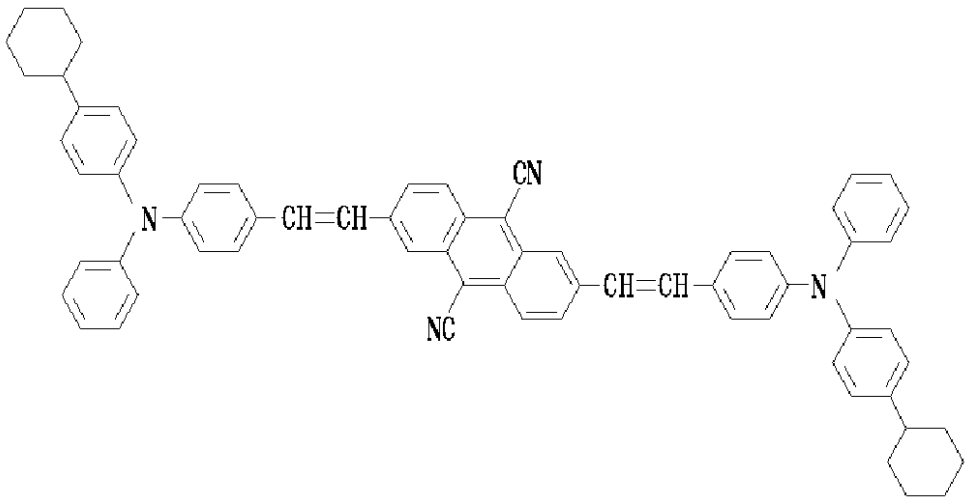
一般式（18）－6’：



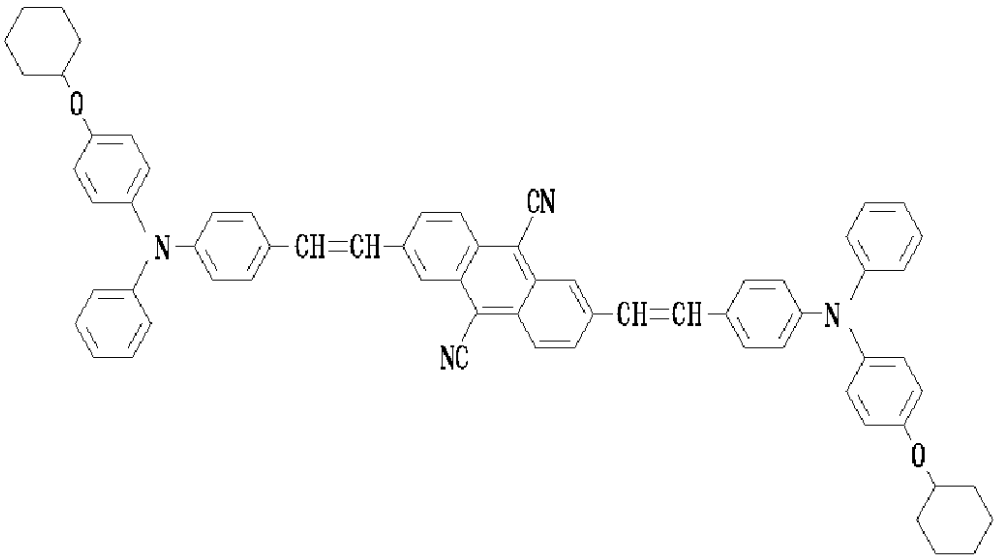
構造式（18）－7：



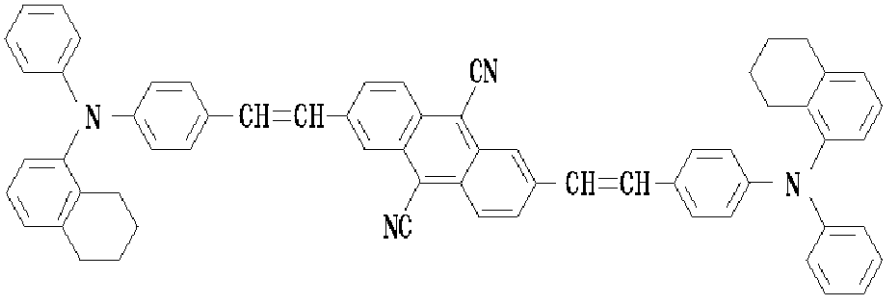
構造式（18）－8：



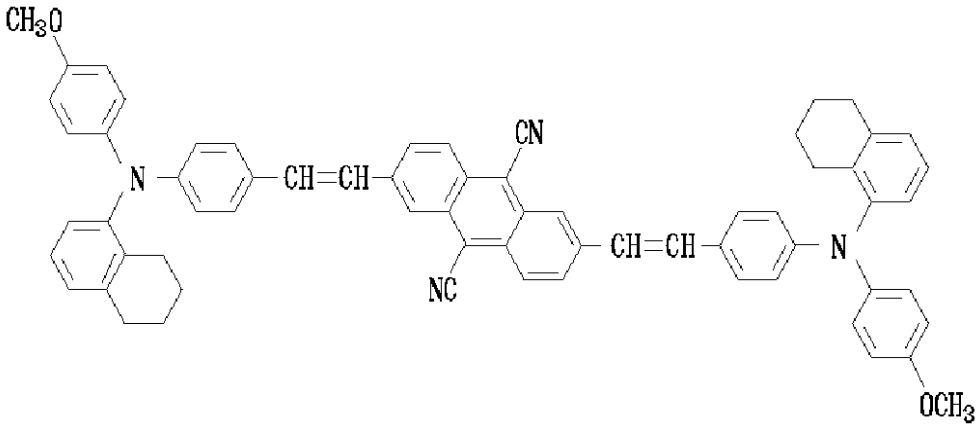
構造式（18）－９：



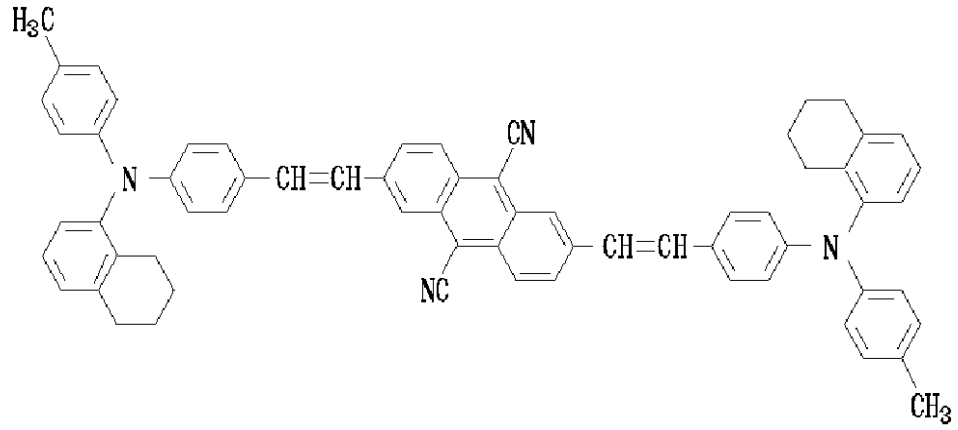
構造式（18）－10：



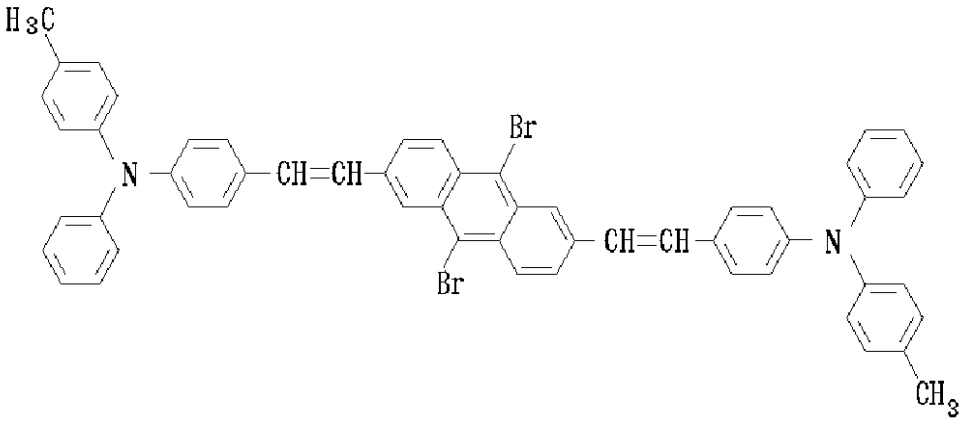
構造式（18）－10’：



構造式（18）-10”：



構造式（18）－11：

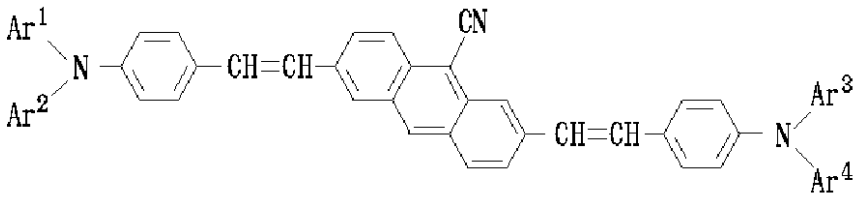


【請求項５】

下記一般式（１９）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

【化２１】

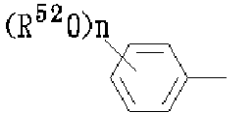
一般式（19）：



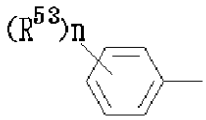
〔但し、前記一般式（１９）において、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化２２】

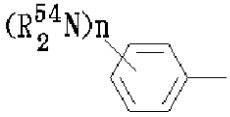
一般式（７）：



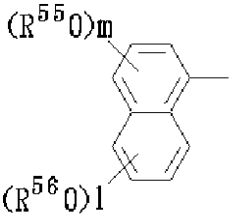
一般式（８）：



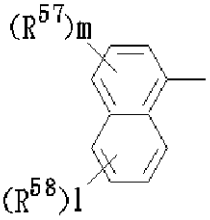
一般式（９）：



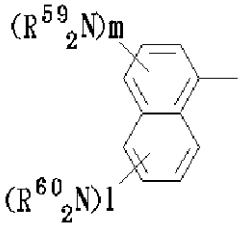
一般式（10）：



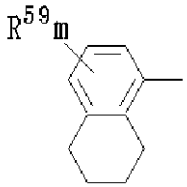
一般式（11）：



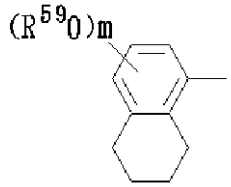
一般式（12）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：



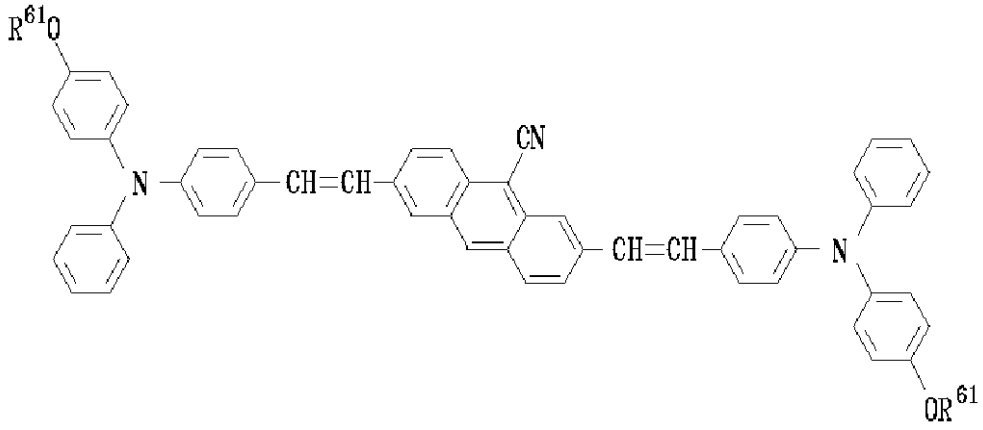
（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕

【請求項６】

下記一般式（２０）、（２１）、（２２）、（２３）、（２４）、（２４’）又は（２４”）で表される、請求項１又は５に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

【化２３】

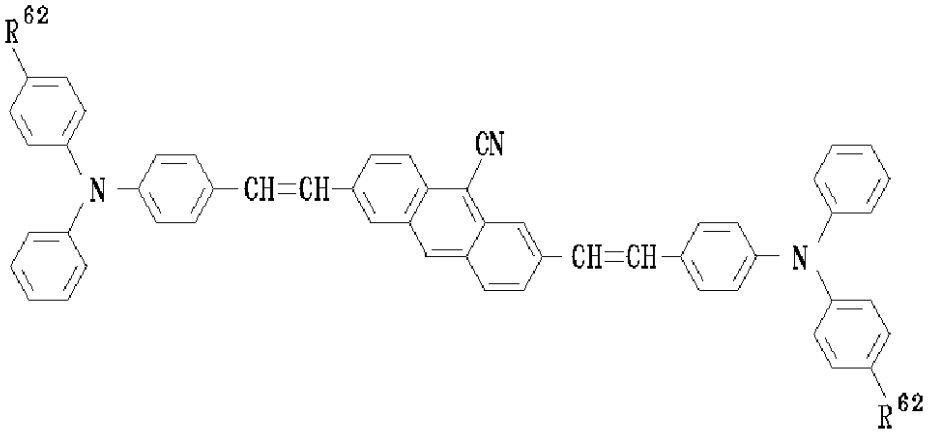
一般式（20）：



（但し、前記一般式（２０）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化２４】

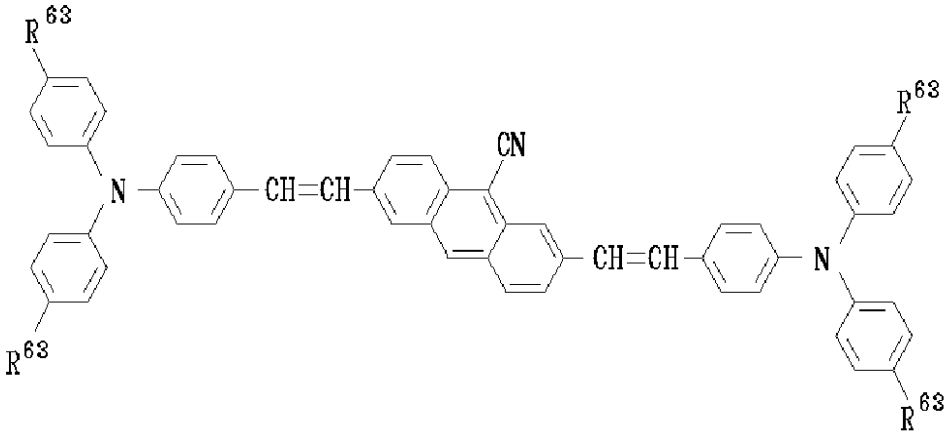
一般式（21）：



（但し、前記一般式（２１）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化２５】

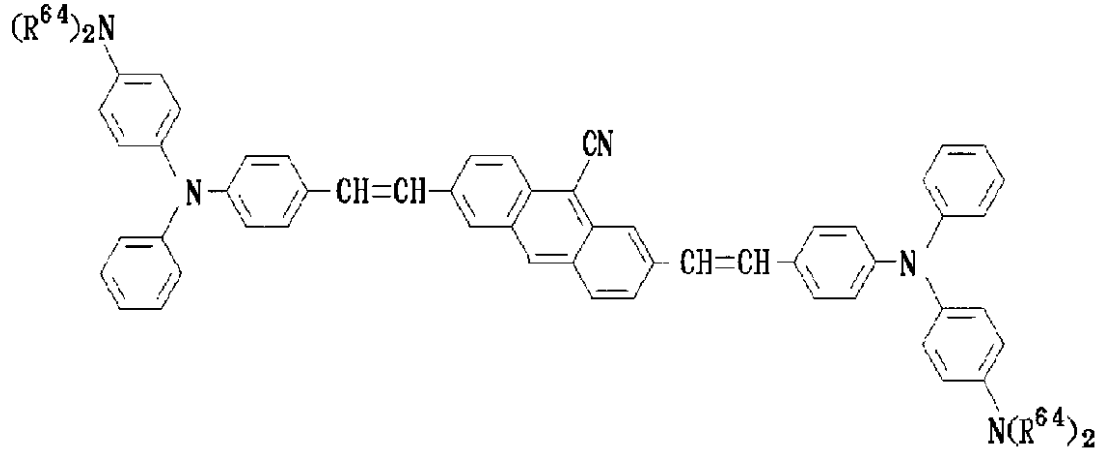
一般式（22）：



（但し、前記一般式（２２）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。）

【化２６】

一般式（23）：

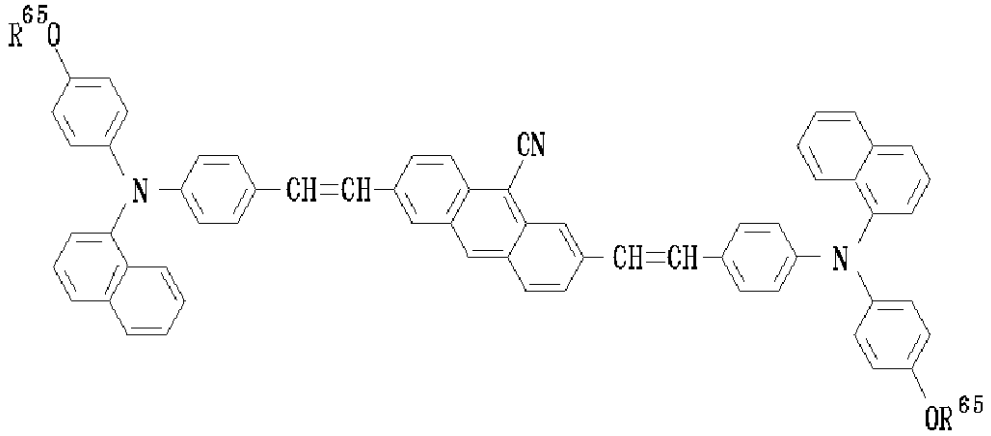


（但し、前記一般式（２３）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素

基である。）

【化２７】

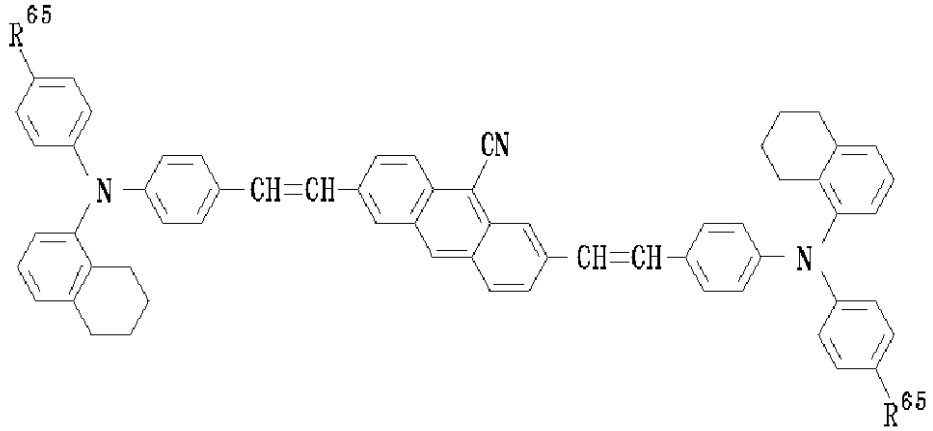
一般式（24）：



（但し、前記一般式（２４）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化２８】

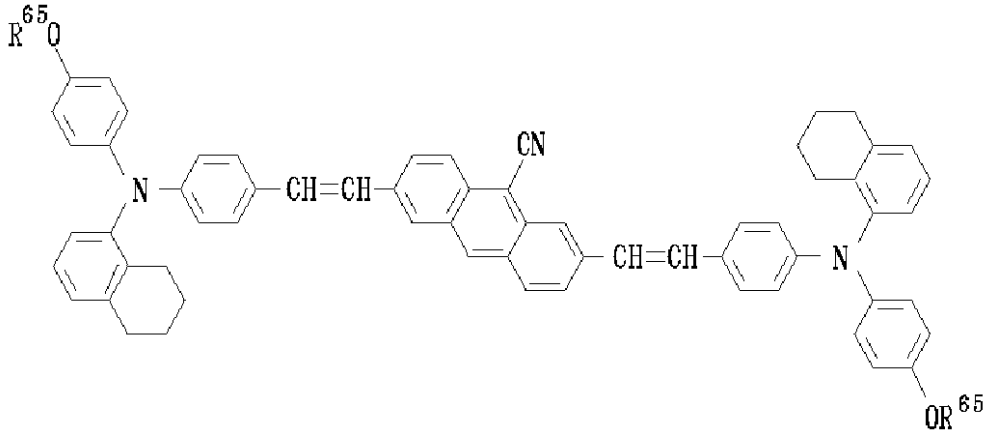
一般式（24'）：



（但し、前記一般式（２４’）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化２９】

一般式（24"）：



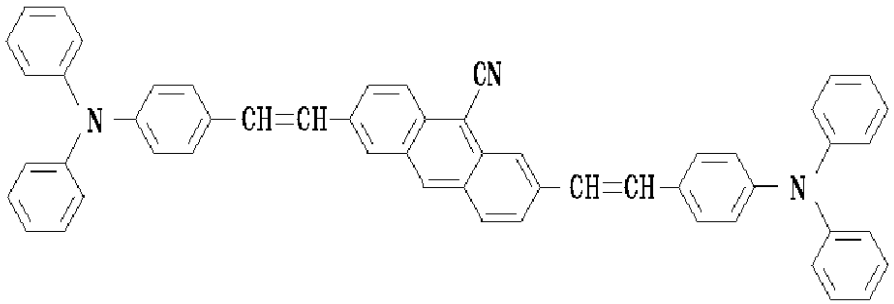
（但し、前記一般式（２４”）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【請求項７】

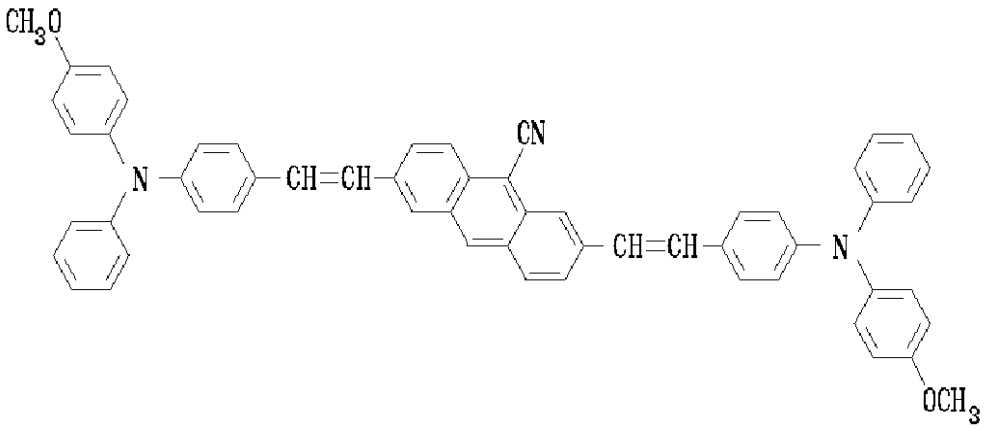
下記構造式（２５）－１、（２５）－２、（２５）－２’、（２５）－３、（２５）－４、（２５）－５、（２５）－６、（２５）－６’、（２５）－７、（２５）－８、（２５）－９、（２５）－１０、（２５）－１０’、（２５）－１０”又は（２５）－１１で表される、請求項１又は５に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物。

【化３０】

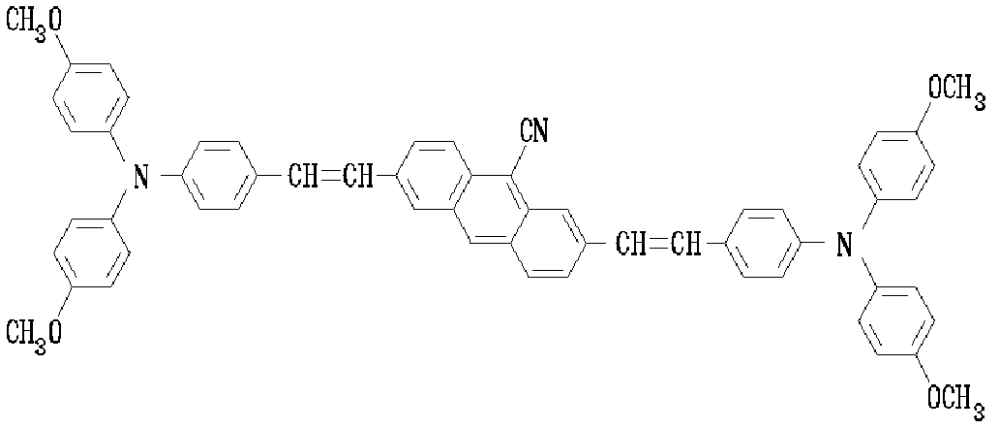
構造式（25）－１：



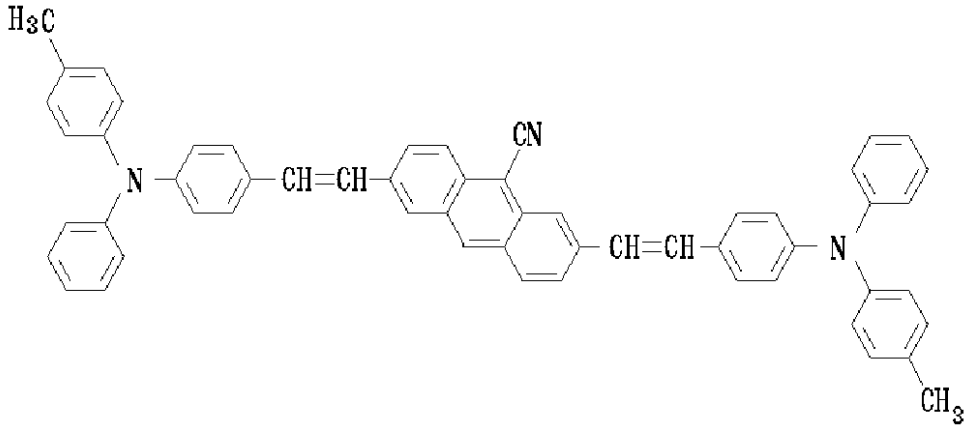
構造式（25）－２：



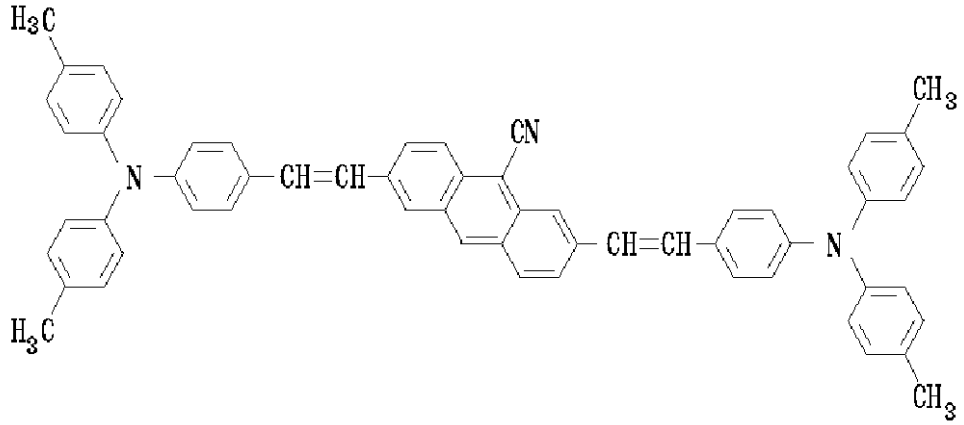
構造式（25）－2’：



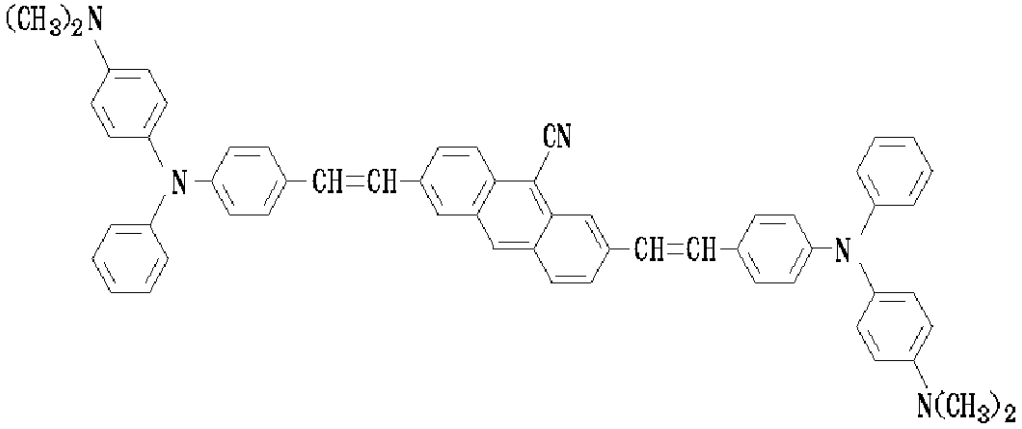
構造式（25）－３：



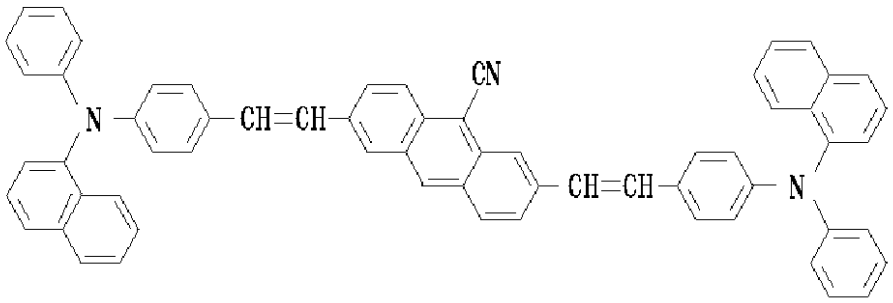
構造式（25）－４：



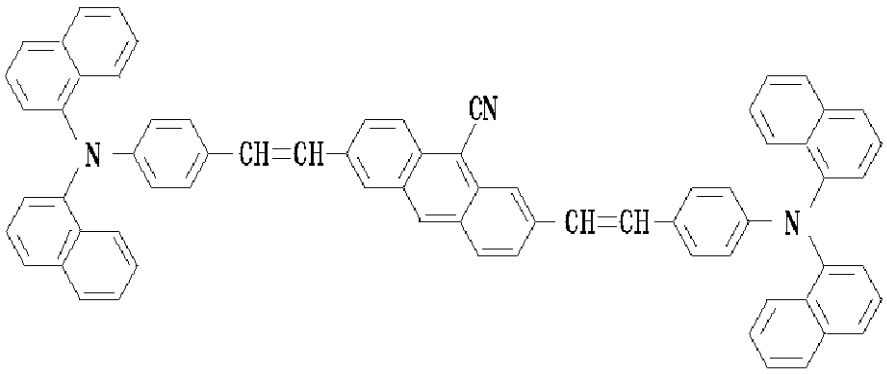
構造式（25）－５：



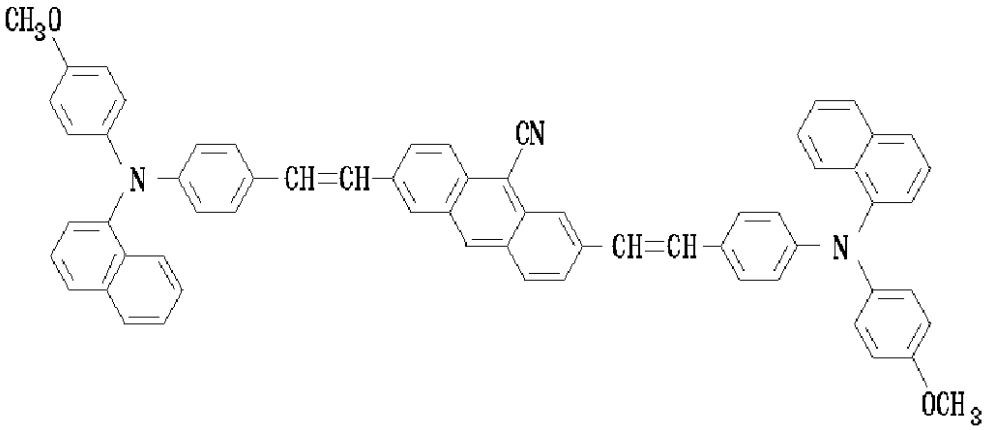
構造式 (25)－6 ：



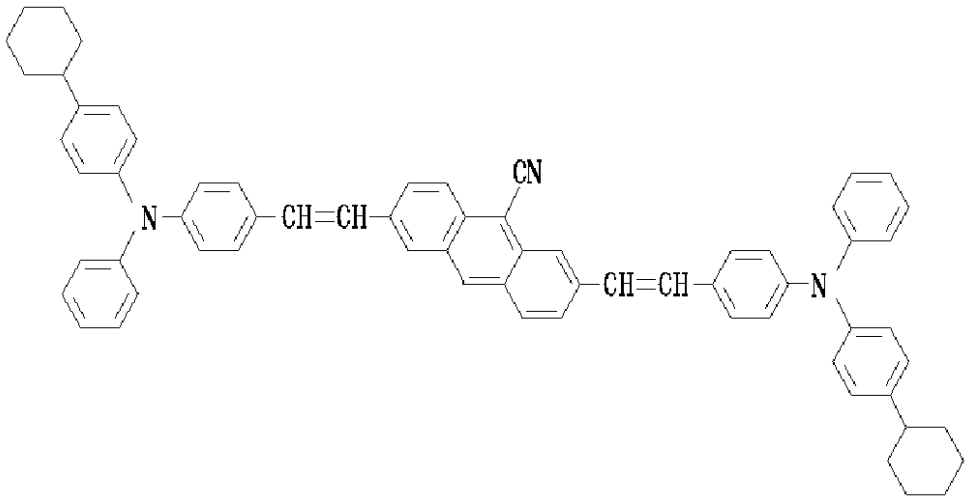
一般式 (25)－6’：



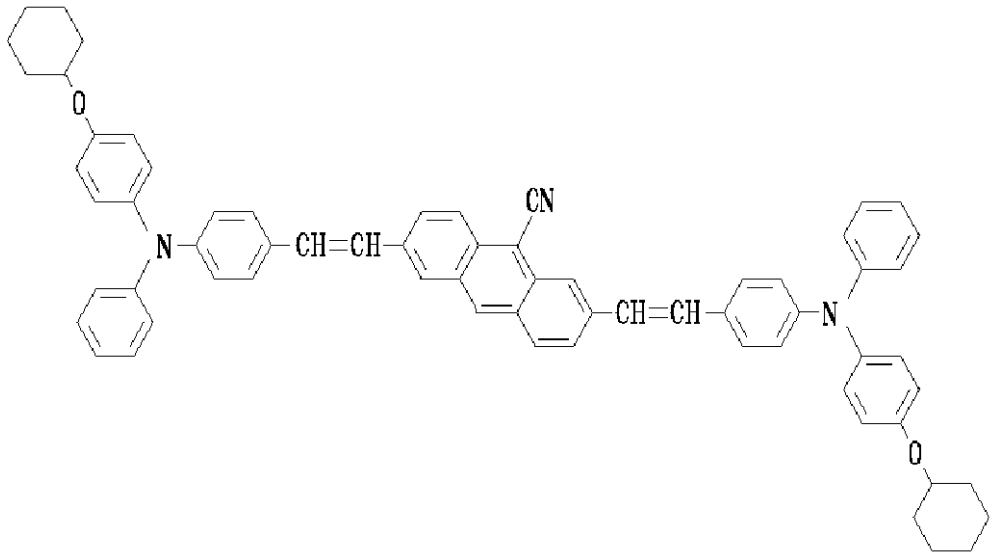
構造式 (25)－7 ：



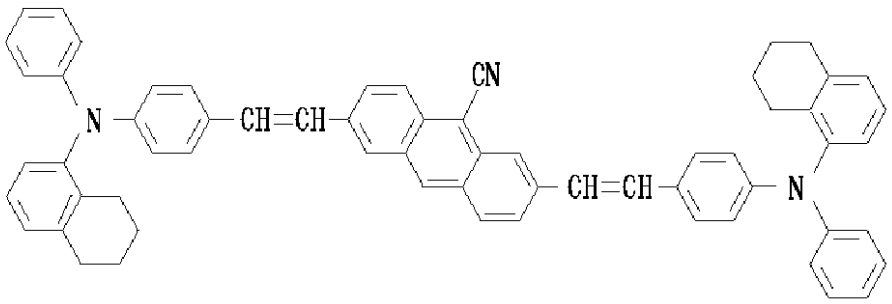
構造式 (25)－ 8 ：



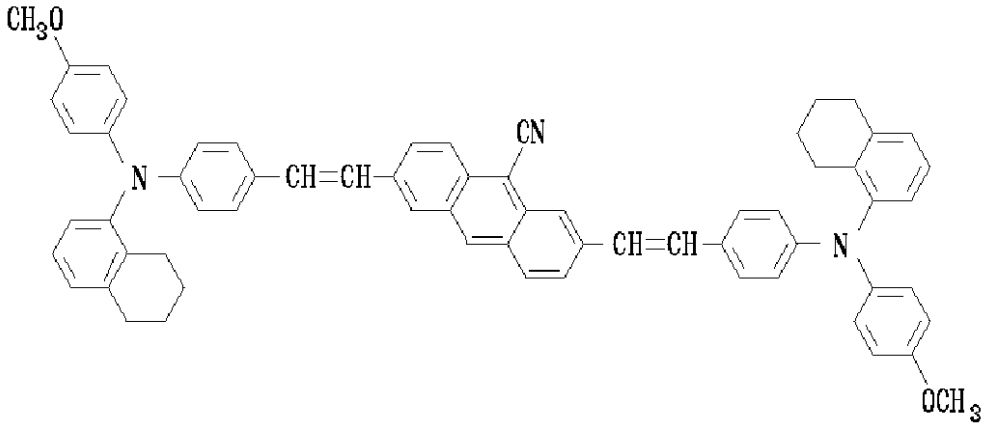
構造式 (25)－ 9 ：



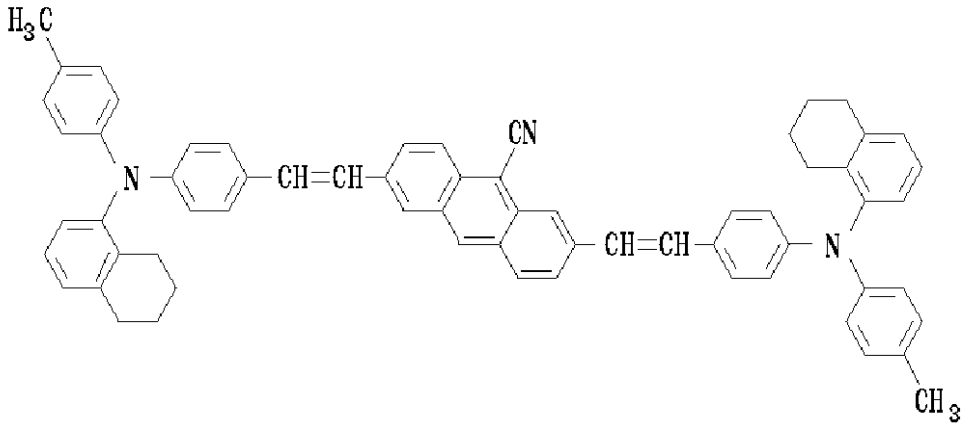
構造式 (25)－10：



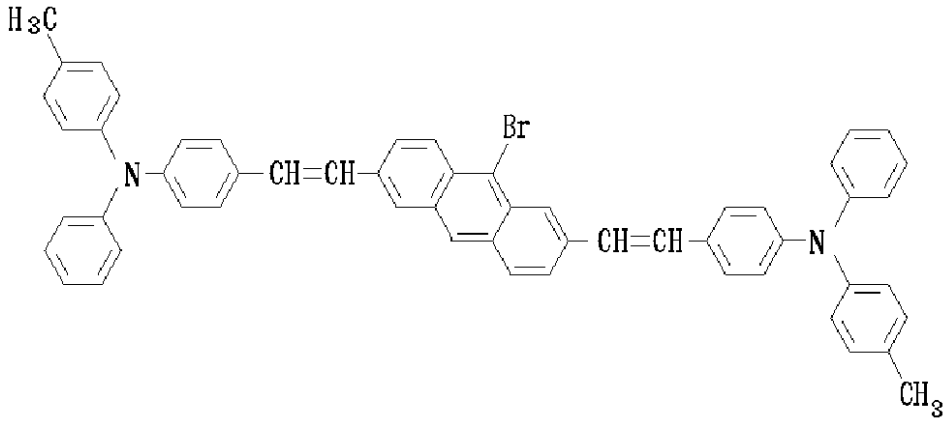
構造式 (25)−10′：



構造式 (25)−10″：



構造式 (25)−11：

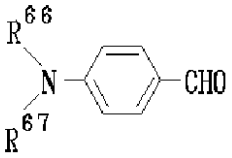


【請求項８】

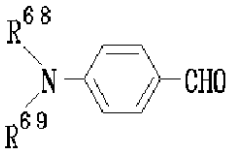
下記一般式〔Ｖ〕又は〔VI〕で表される４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドの少なくとも１種と；下記一般式〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムと；を縮合させることによって、下記一般式〔Ｉ〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化４１】

一般式〔Ｖ〕：



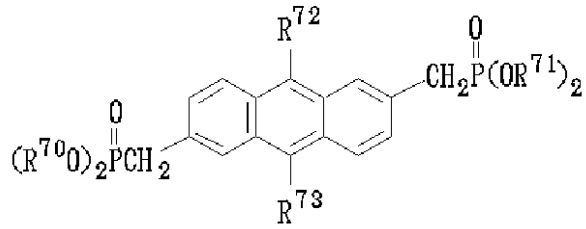
一般式〔ＶＩ〕：



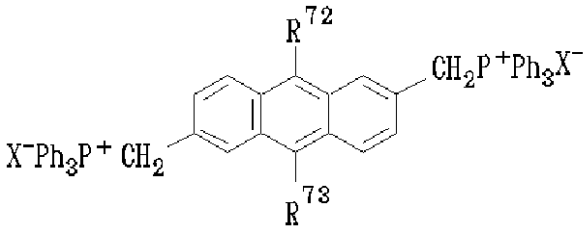
（但し、前記一般式〔Ｖ〕及び〔ＶＩ〕において、R^{66}及びR^{67}はそれぞれ、下記R^{1}、R^{2}、R^{12}、R^{13}、R^{23}、R^{24}、R^{34}又はR^{35}に相当するアリール基であり、R^{68}及びR^{69}はそれぞれ、下記R^{3}、R^{4}、R^{14}、R^{15}、R^{25}、R^{26}、R^{36}又はR^{37}に相当するアリール基である。）

【化４２】

一般式〔ＶＩＩ〕：



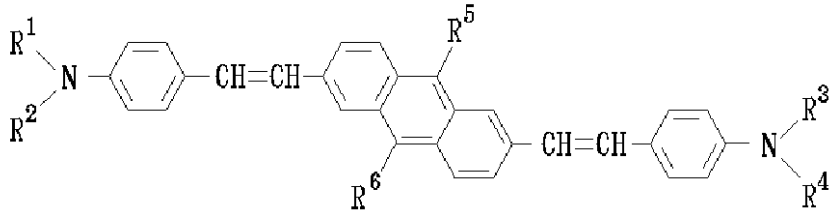
一般式〔ＶＩＩＩ〕：



（但し、前記一般式〔ＶＩＩ〕及び〔ＶＩＩＩ〕において、R^{70}及びR^{71}はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基であり、R^{72}及びR^{73}はそれぞれ、下記R^{5}、R^{6}、R^{16}、R^{17}、R^{27}、R^{28}、R^{38}又はR^{39}に相当する基であり、Ｘはハロゲン原子である。）

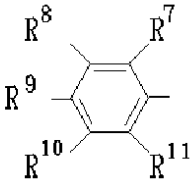
【化４３】

一般式〔Ｉ〕：



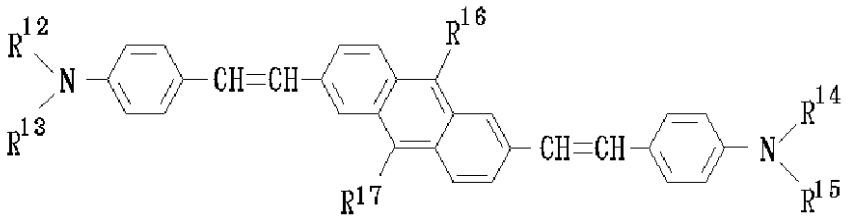
〔但し、前記一般式〔Ｉ〕において、R^{2}及びR^{3}は無置換のアリール基であり、R^{1}及びR^{4}は下記一般式（１）で表されるアリール基であり

【化４４】
一般式（１）：



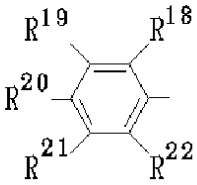
（但し、前記一般式（１）において、R^7、R^8、R^9、R^{10}及びR^{11}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも１つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^5及びR^6は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子である。〕

【化４５】
一般式〔Ⅱ〕：



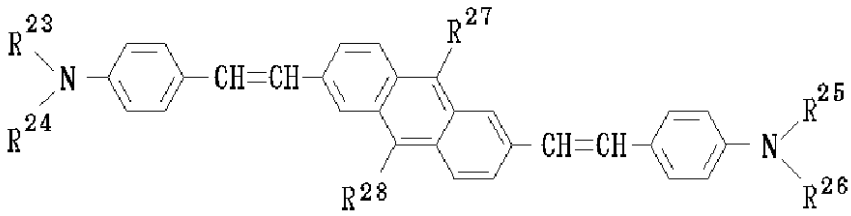
〔但し、前記一般式〔II〕において、R^{12}、R^{13}、R^{14}及びR^{15}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（２）で表されるアリール基であり

【化４６】
一般式（２）：



（但し、前記一般式（２）において、R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}及びR^{22}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つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{16}及びR^{17}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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。〕

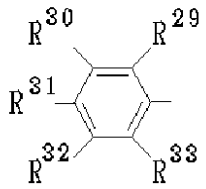
【化４７】
一般式〔Ⅲ〕：



〔但し、前記一般式〔III〕において、R^{23}、R^{24}、R^{25}及びR^{26}は、少なくとも１つが下記一般式（３）で表わされるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化４８】

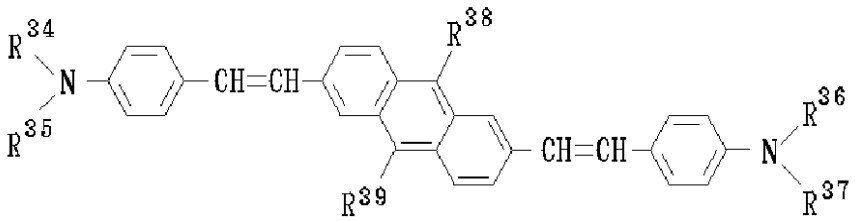
一般式（３）：



（但し、前記一般式（３）において、R^{29}、R^{30}、R^{31}、R^{32}及びR^{33}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つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{27}及びR^{28}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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４９】

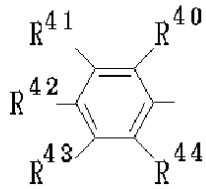
一般式〔IV〕：



〔但し、前記一般式〔IV〕において、R^{35}及びR^{36}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（４）で表されるアリール基であり

【化５０】

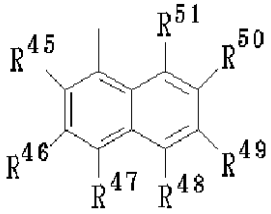
一般式（４）：



（但し、前記一般式（４）において、R^{40}、R^{41}、R^{42}、R^{43}及びR^{44}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。）、R^{34}及びR^{37}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（５）で表されるアリール基であり

【化５１】

一般式（５）：



（但し、前記一般式（５）において、R^{45}、R^{46}、R^{47}、R^{48}、R^{49}、R^{50}及びR^{51}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。）、

R^{38}及びR^{39}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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。〕

【請求項９】

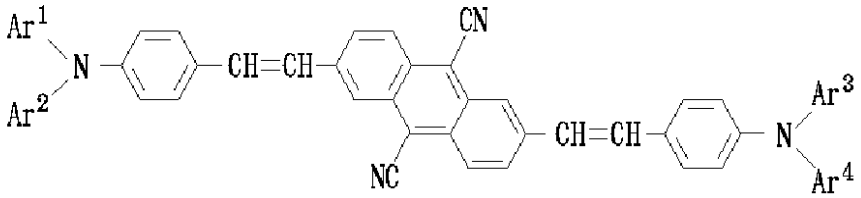
前記縮合をウィッティヒ－ホーナー（Wittig-Horner)反応又はウィッティヒ(Wittig)反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び／又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドとを縮合させる、請求項８に記載した、ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【請求項１０】

下記一般式（６）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得るに際し

【化５２】

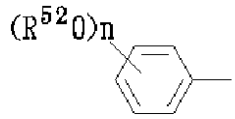
一般式（６）：



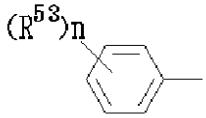
〔但し、前記一般式（６）において、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化５３】

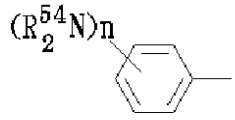
一般式（７）：



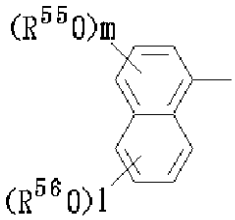
一般式（８）：



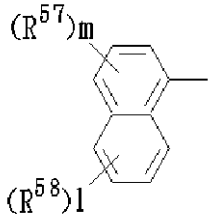
一般式（９）：



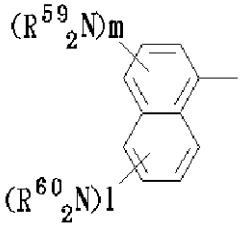
一般式（10）：



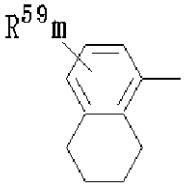
一般式（11）：



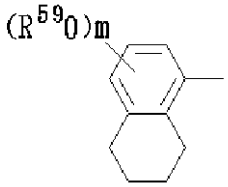
一般式（12）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：

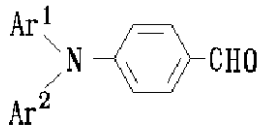


（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕、

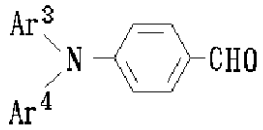
下記一般式（３３）又は（３４）で表される４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドの少なくとも１種と；下記一般式（３５）で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式（３６）で表されるジホスホニウムと；を縮合させる、請求項８に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化５４】

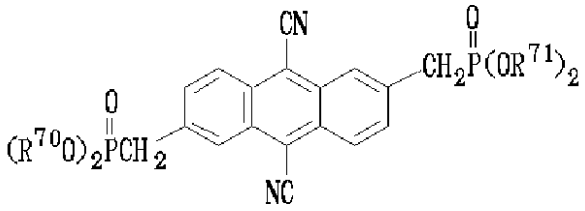
一般式（33）：



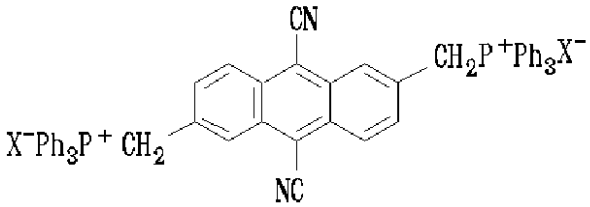
一般式（34）：



一般式（35）：



一般式（36）：



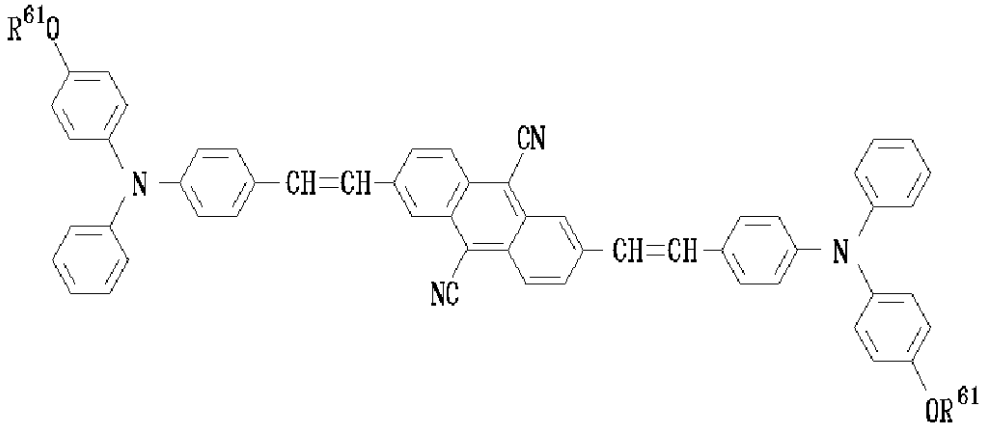
（但し、前記一般式（３３）、（３４）、（３５）及び（３６）において、Ar^1、Ar^2、Ar^3、Ar^4、R^{70}、R^{71}及びＸは前記したものと同じである。）

【請求項１１】

下記一般式（１３）、（１４）、（１５）、（１６）、（１７）、（１７’）又は（１７”）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、請求項８又は１０に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化５５】

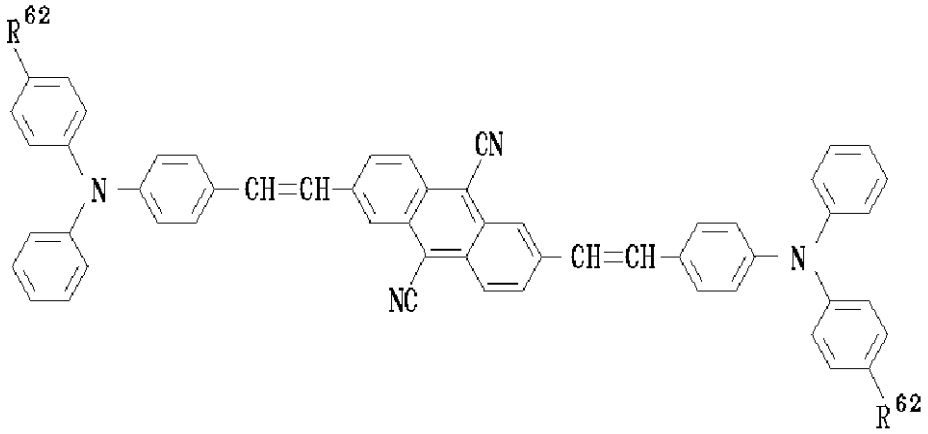
一般式（13）：



（但し、前記一般式（１３）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化５６】

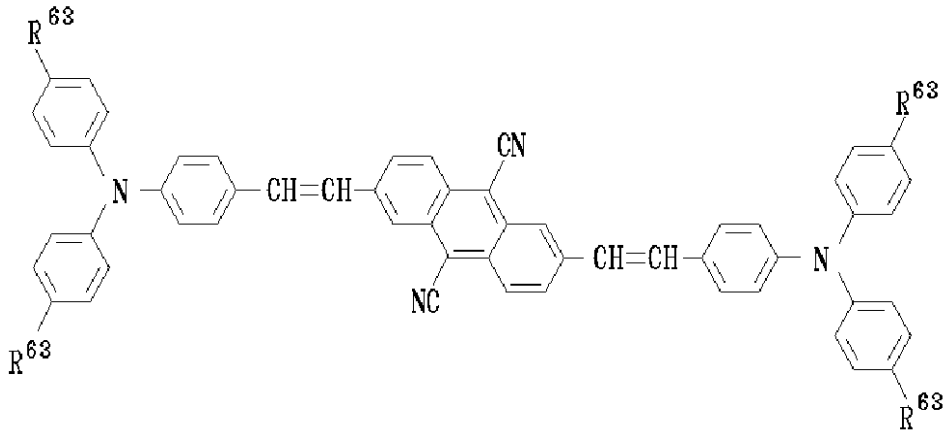
一般式（14）：



（但し、前記一般式（１４）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化５７】

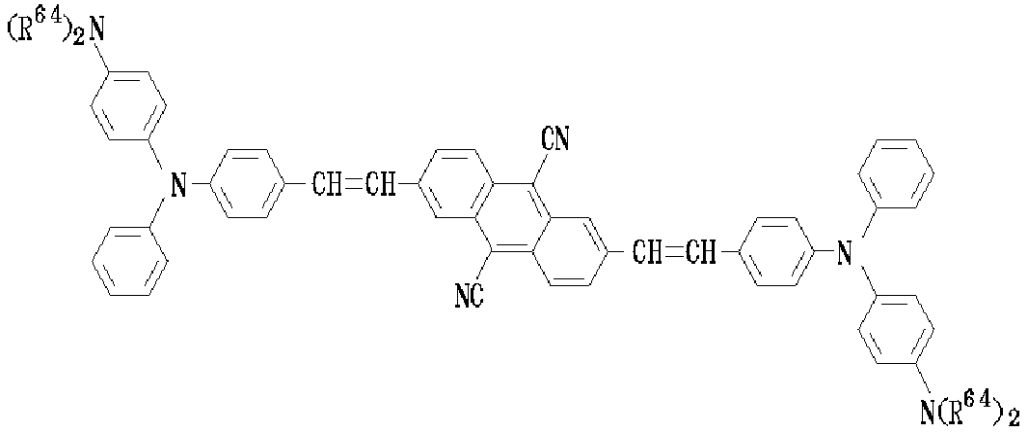
一般式（15）：



（但し、前記一般式（１５）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。）

【化５８】

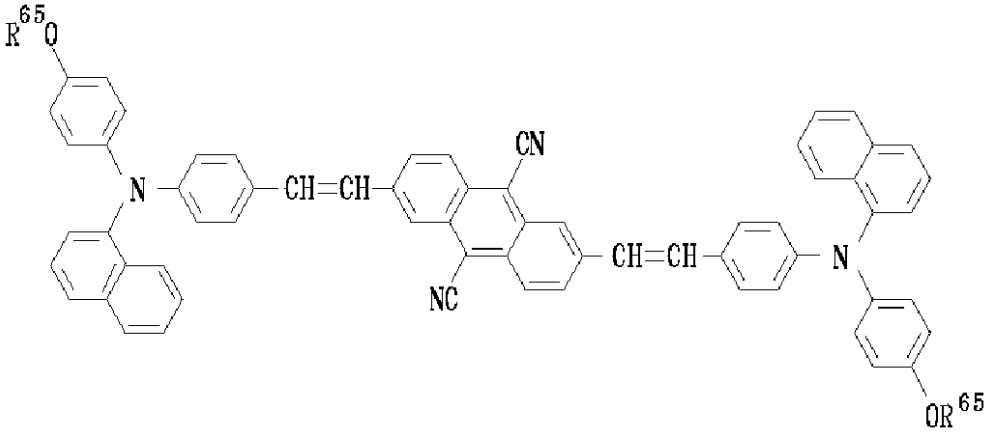
一般式（16）：



（但し、前記一般式（１６）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化５９】

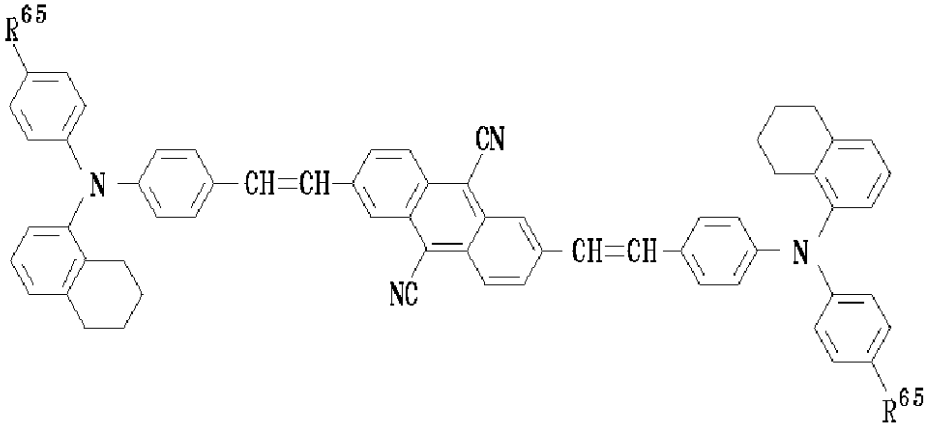
一般式（17）：



（但し、前記一般式（１７）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

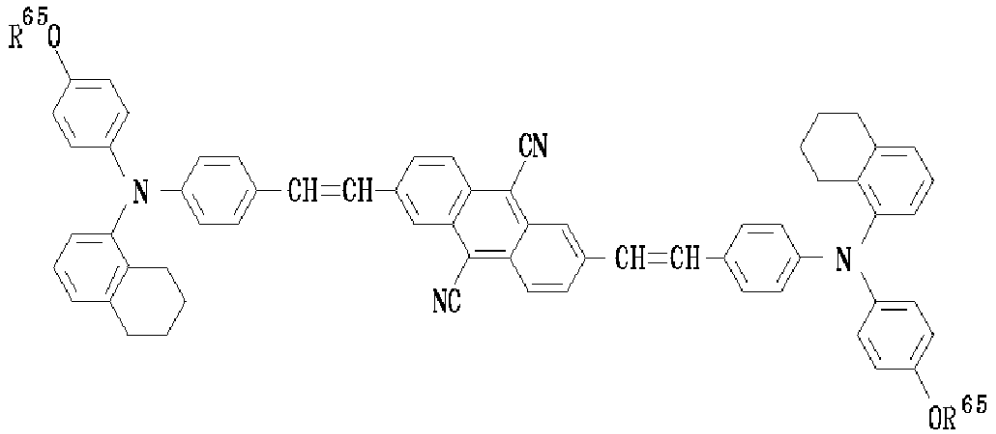
【化６０】

一般式（17'）：



（但し、前記一般式（１７’）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化６１】
一般式（17”）：

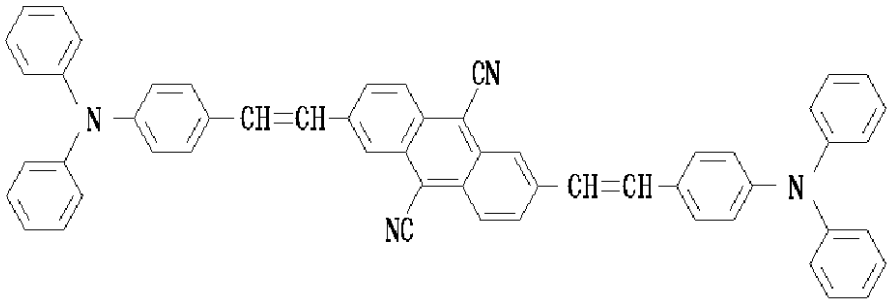


（但し、前記一般式（１７”）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

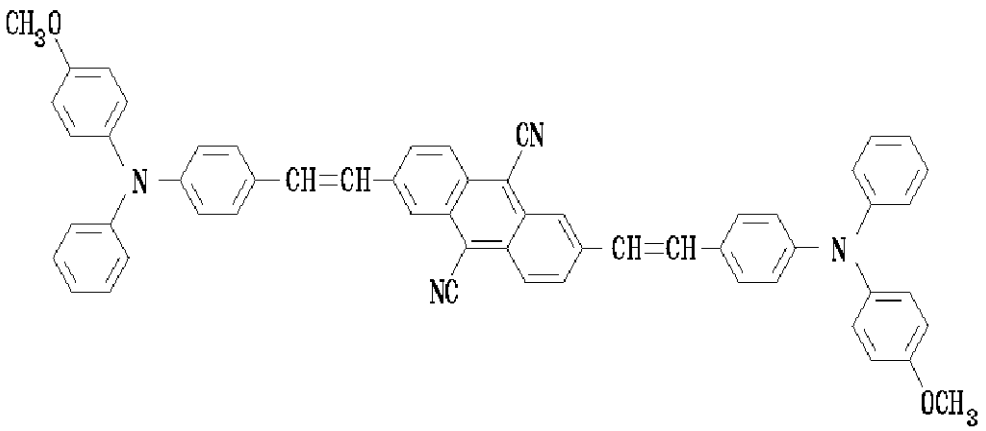
【請求項１２】

下記構造式（１８）－１、（１８）－２、（１８）－２’、（１８）－３、（１８）－４、（１８）－５、（１８）－６、（１８）－６’、（１８）－７、（１８）－８、（１８）－９、（１８）－１０、（１８）－１０’、（１８）－１０”又は（１８）－１１で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、請求項８又は１０に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

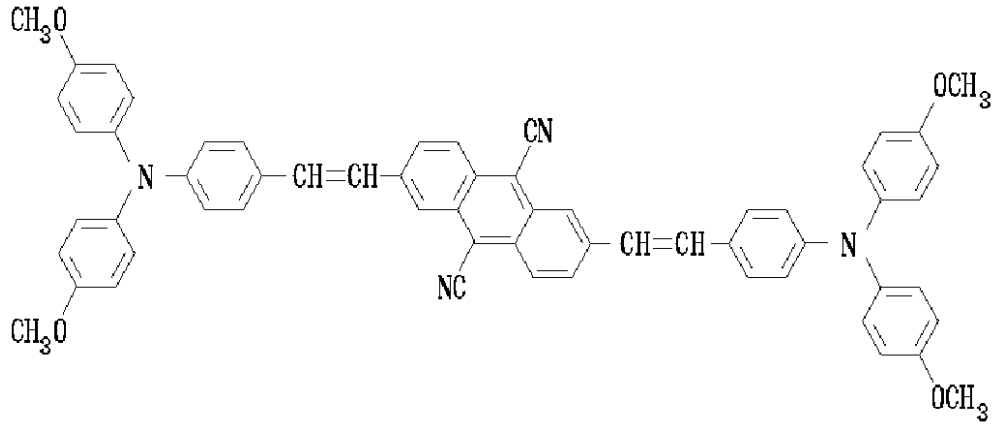
【化６２】
構造式（18）－１：



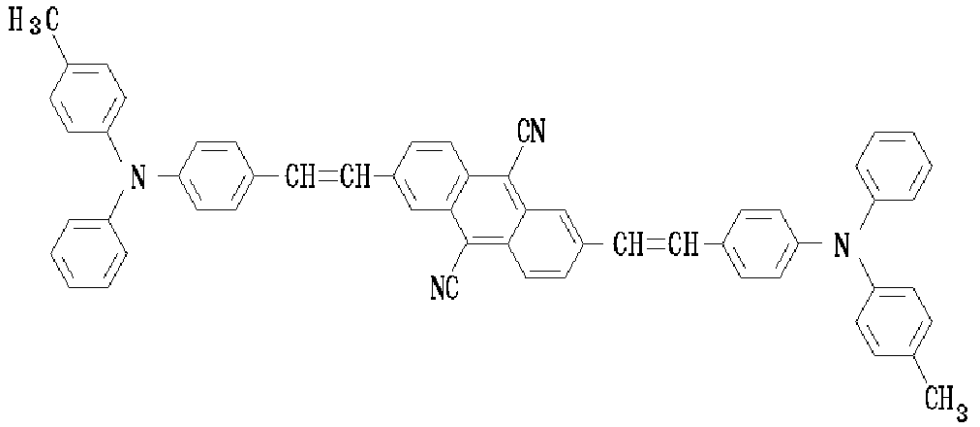
構造式（18）－２：



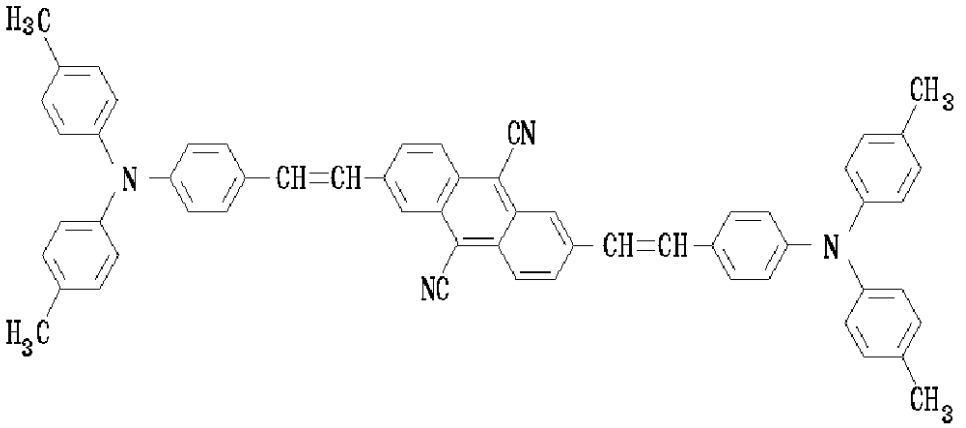
構造式（18）－２′：



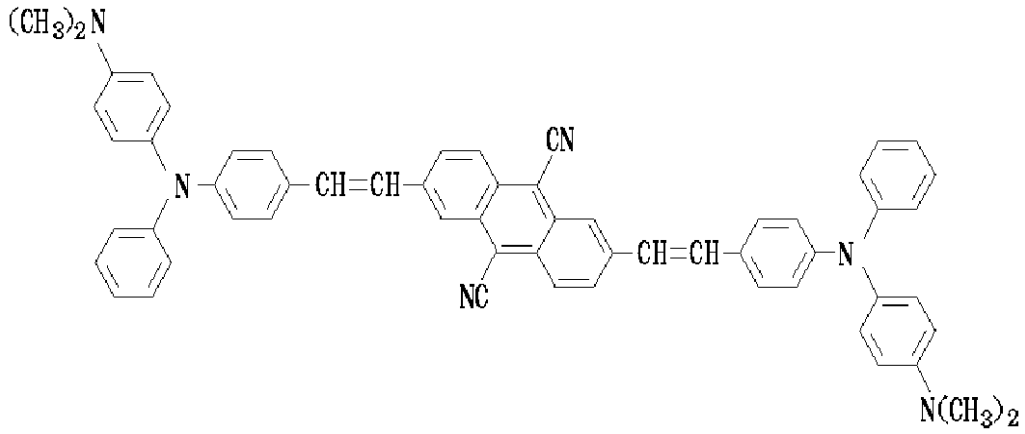
構造式（18）－３：



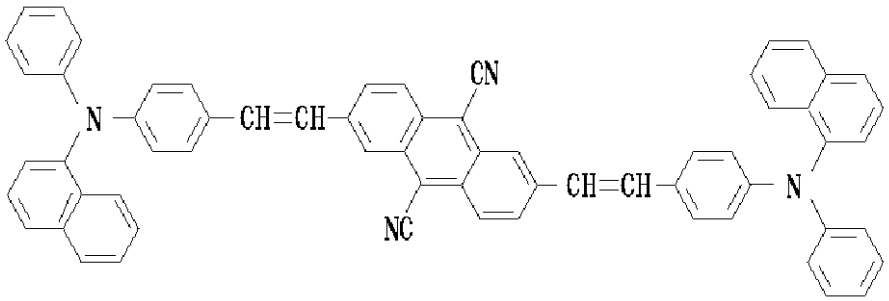
構造式（18）－４：



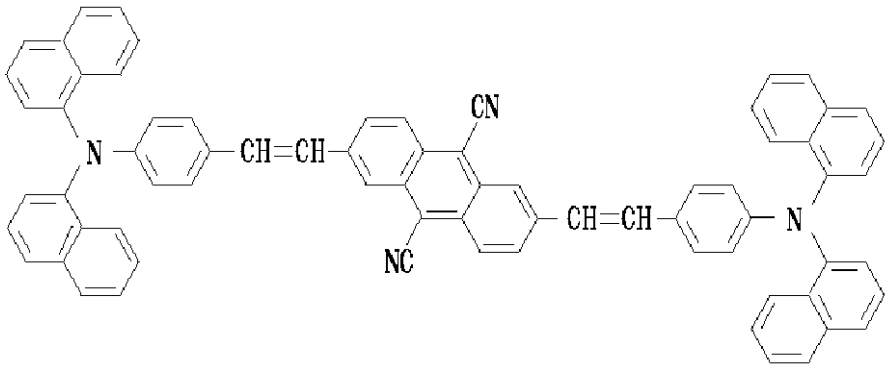
構造式（18）－５：



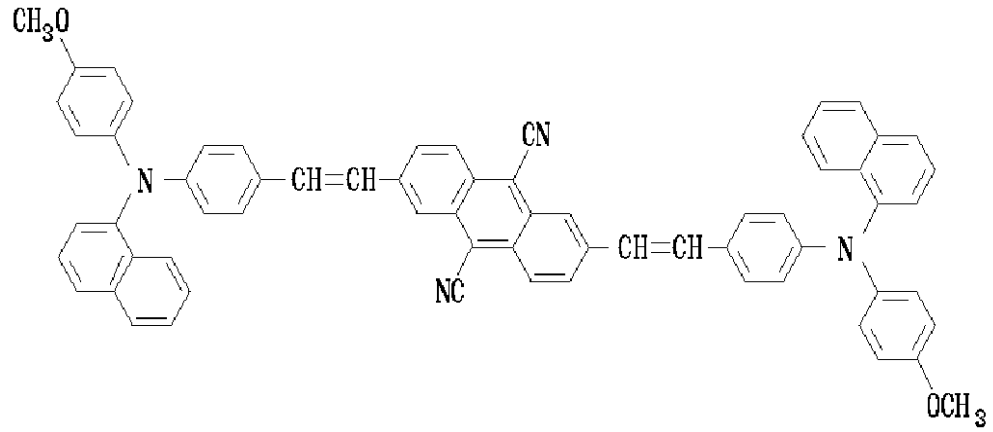
構造式（18）－６：



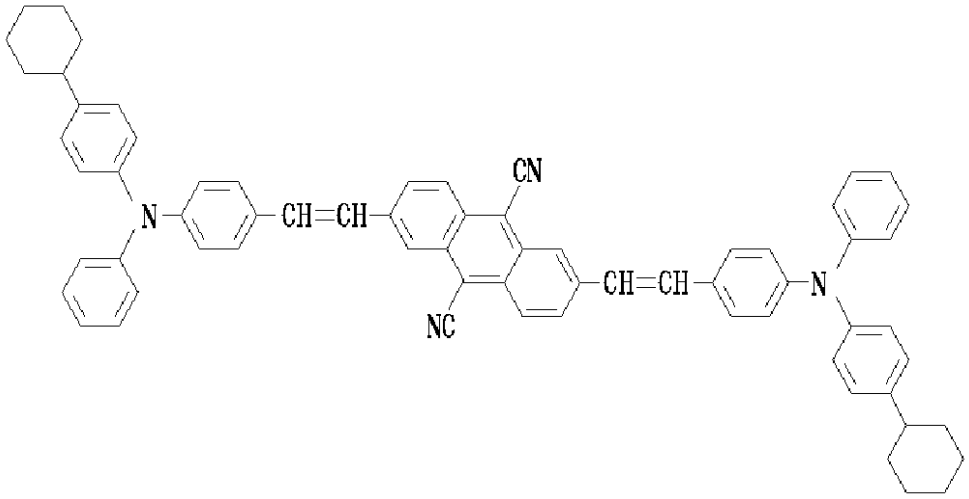
一般式（18）－６’：



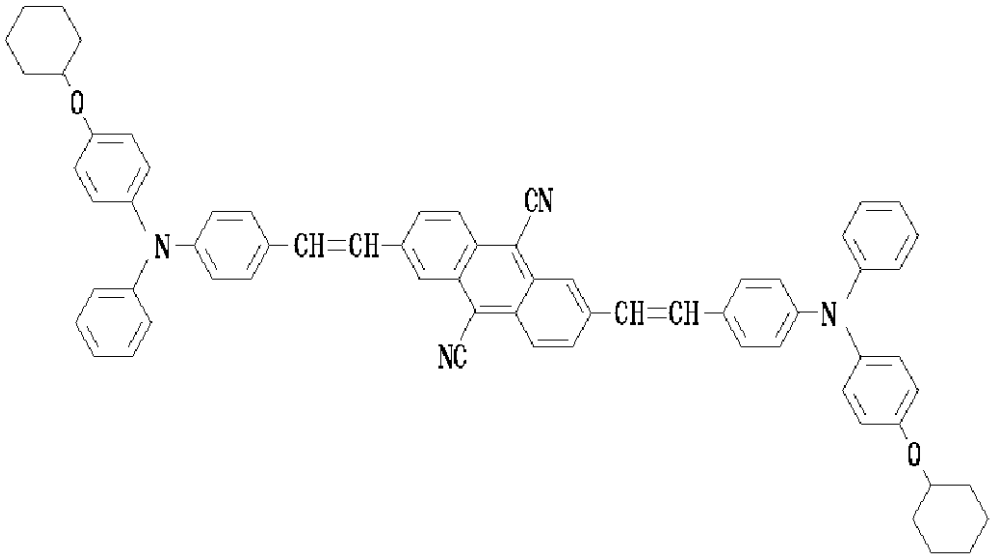
構造式（18）－７：



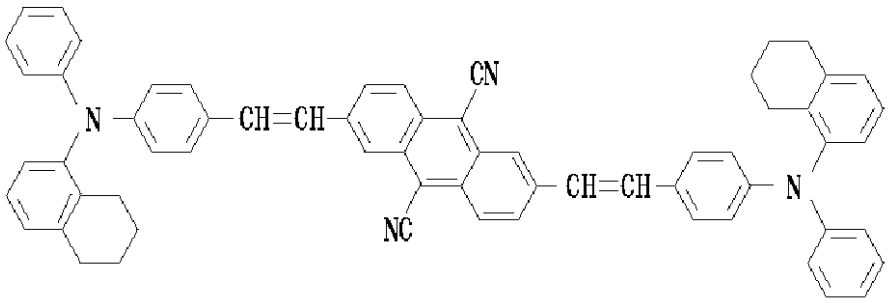
構造式（18）－８：



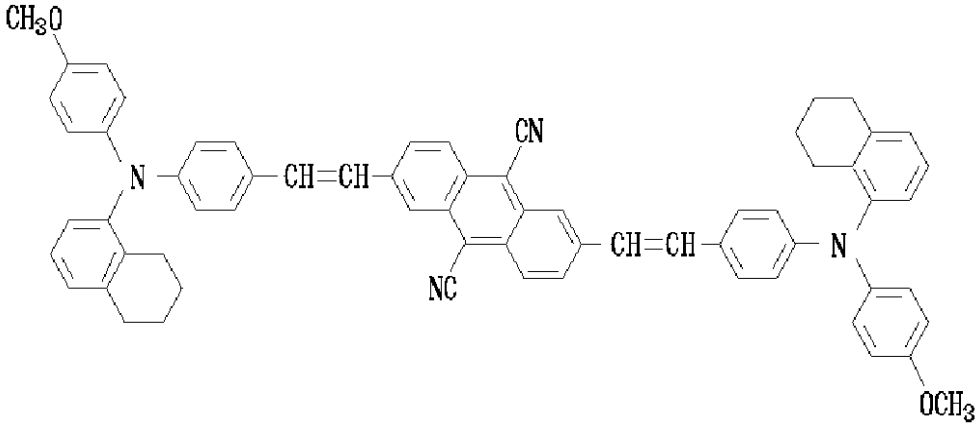
構造式（18）－９：



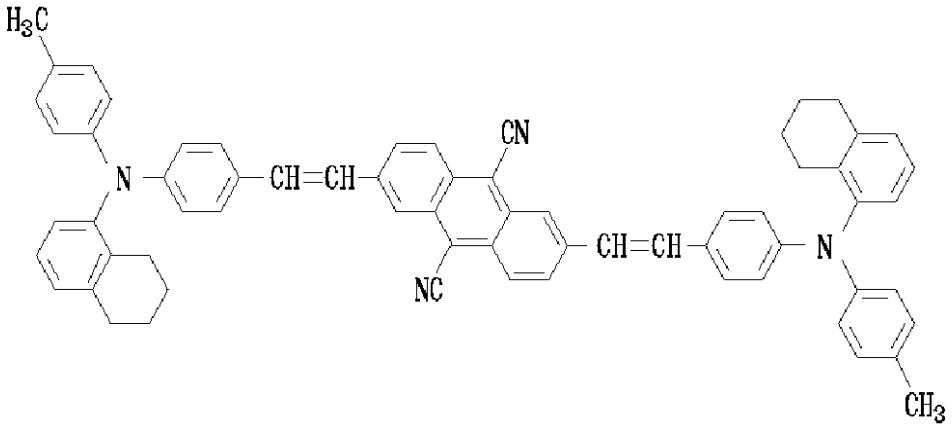
構造式（18）－10：



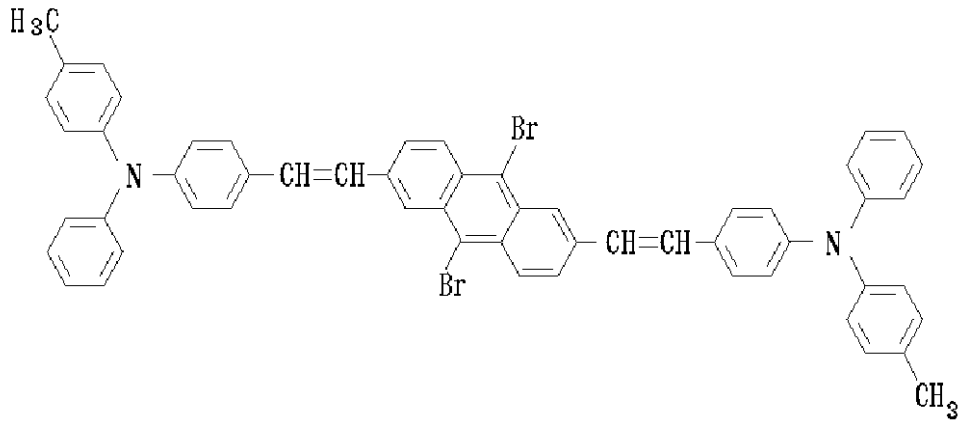
構造式（18）－10’：



構造式（18）－10”：

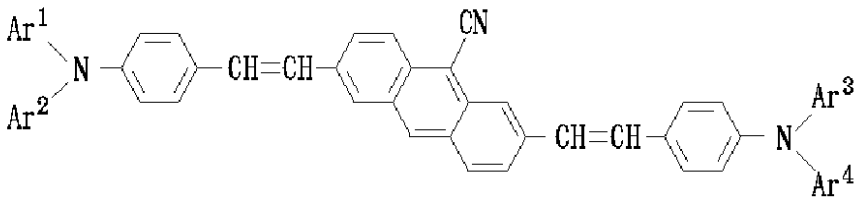


構造式（18）－11：



【請求項１３】
下記一般式（１９）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得るに際し

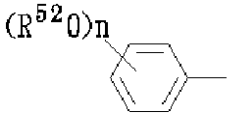
【化６３】
一般式（19）：



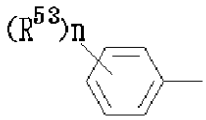
〔但し、前記一般式（１９）において、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＡｒ[4]はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化６４】

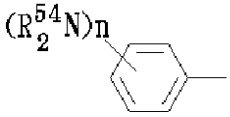
一般式（７）：



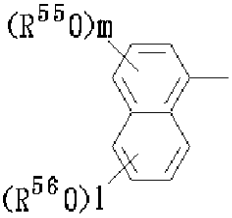
一般式（８）：



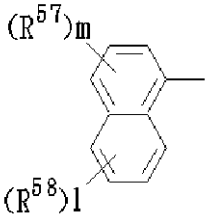
一般式（９）：



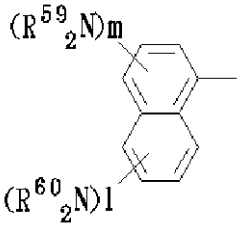
一般式（１０）：



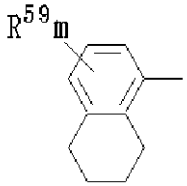
一般式（１１）：



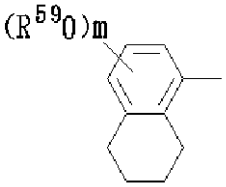
一般式（１２）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：

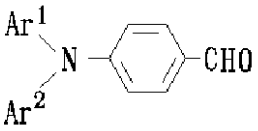


（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕、

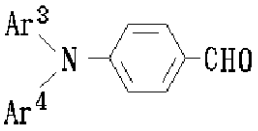
下記一般式（３３）又は（３４）で表される４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドの少なくとも１種と；下記一般式（３７）で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式（３８）で表されるジホスホニウムと；を縮合させる、請求項８に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化６５】

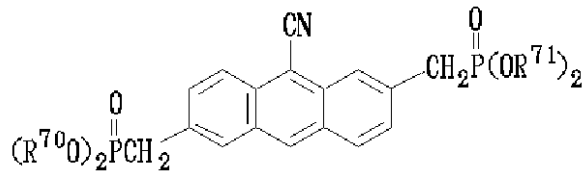
一般式（33）：



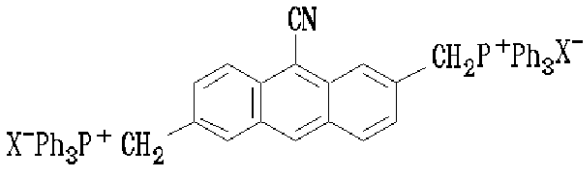
一般式（34）：



一般式（37）：



一般式（38）：



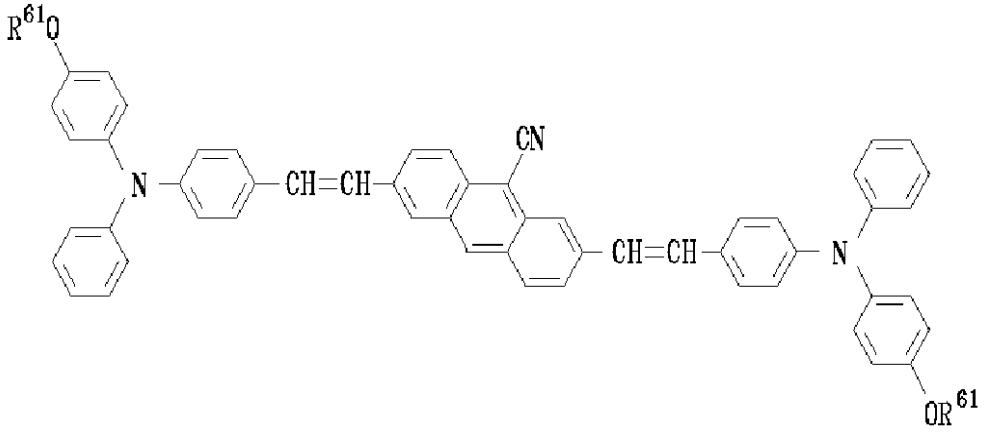
（但し、前記一般式（３３）、（３４）、（３７）及び（３８）において、Ar^1、Ar^2、Ar^3、Ar^4、R^{70}、R^{71}及びＸは前記したものと同じである。）

【請求項１４】

下記一般式（２０）、（２１）、（２２）、（２３）、（２４）、（２４’）又は（２４”）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、請求項８又は１３に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化６６】

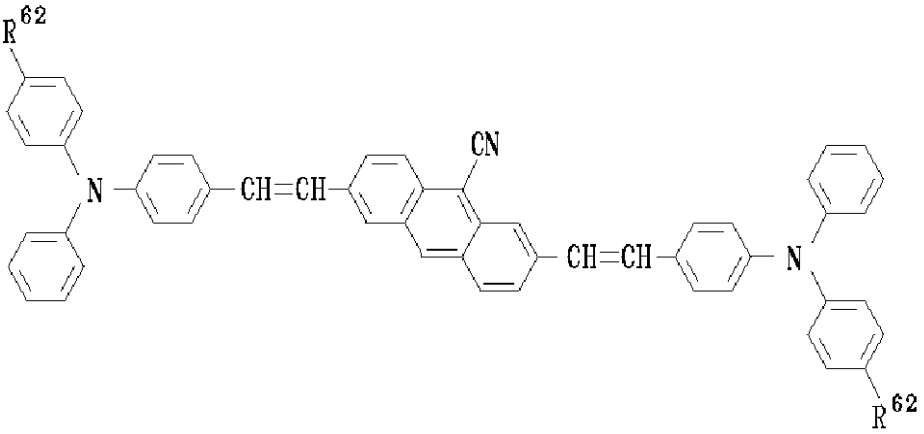
一般式（20）：



（但し、前記一般式（２０）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化６７】

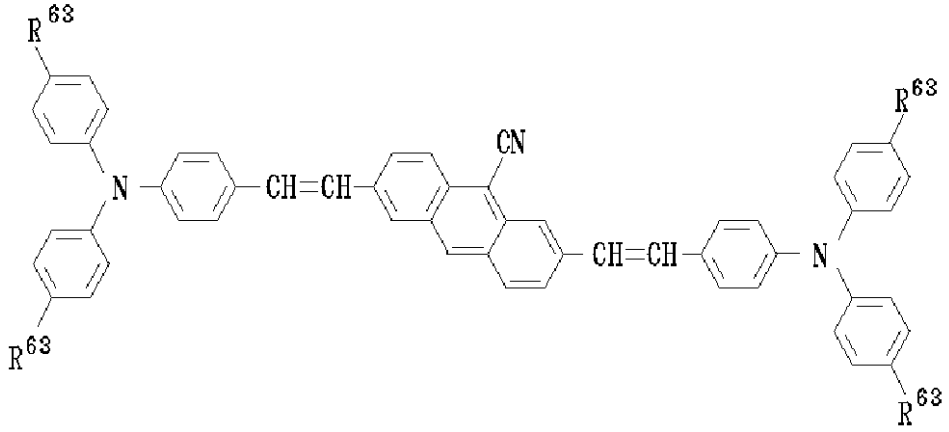
一般式（21）：



（但し、前記一般式（２１）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化６８】

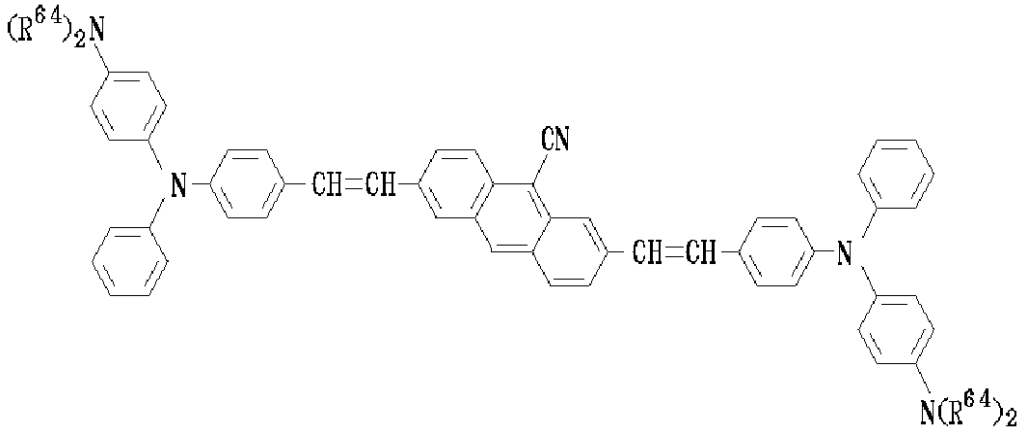
一般式（22）：



（但し、前記一般式（２２）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。）

【化６９】

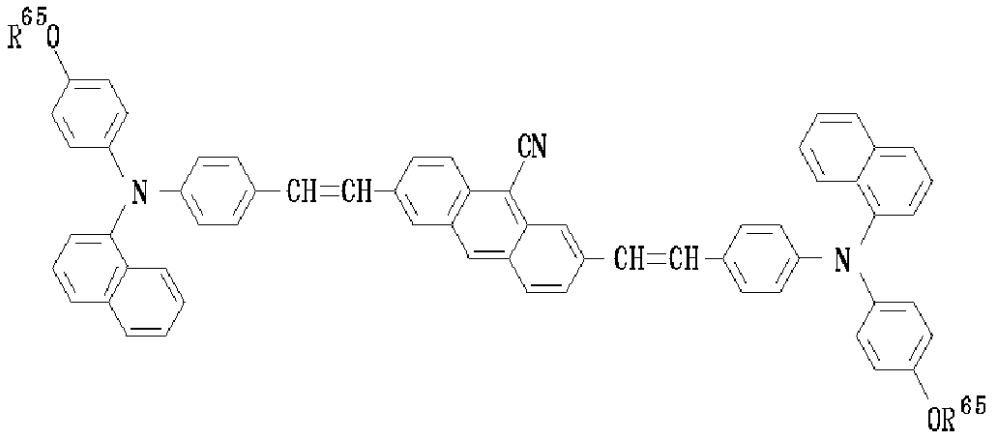
一般式（23）：



（但し、前記一般式（２３）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化７０】

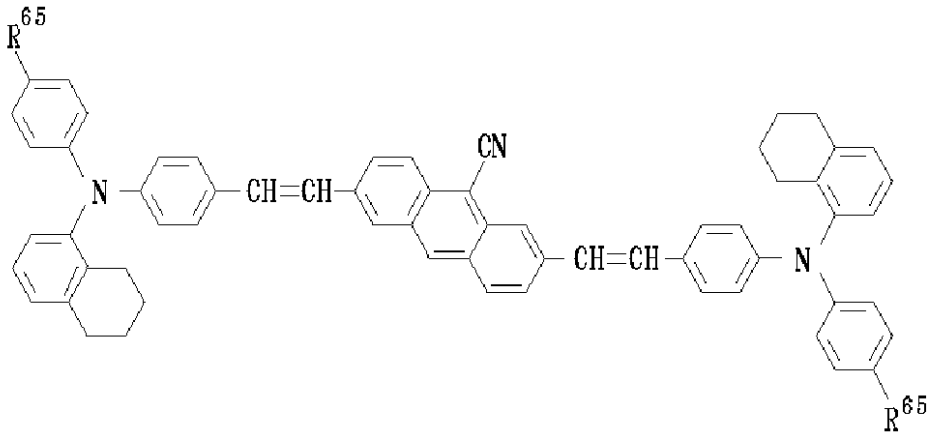
一般式（24）：



（但し、前記一般式（２４）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化７１】

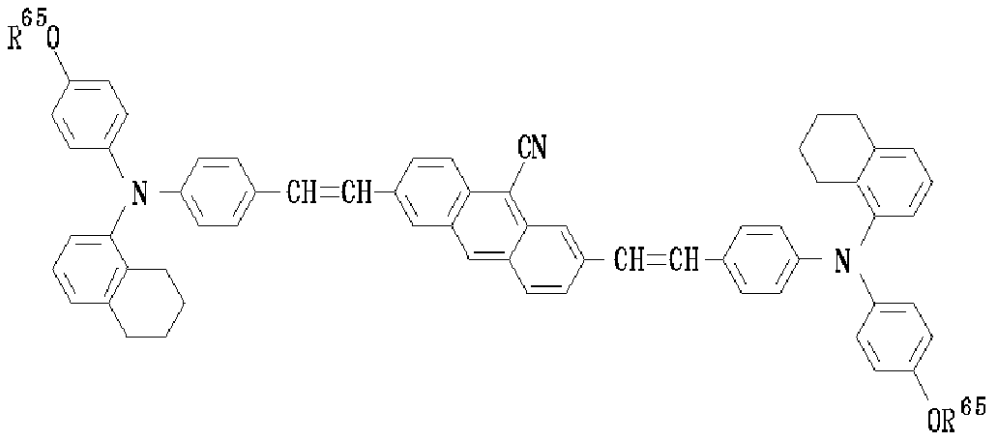
一般式（24'）：



（但し、前記一般式（２４’）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化７２】

一般式（24"）：



（但し、前記一般式（２４”）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

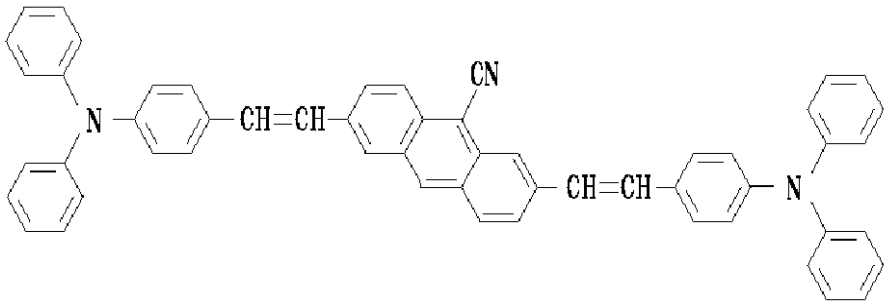
【請求項１５】

下記構造式（２５）－１、（２５）－２、（２５）－２’、（２５）－３、（２５）－

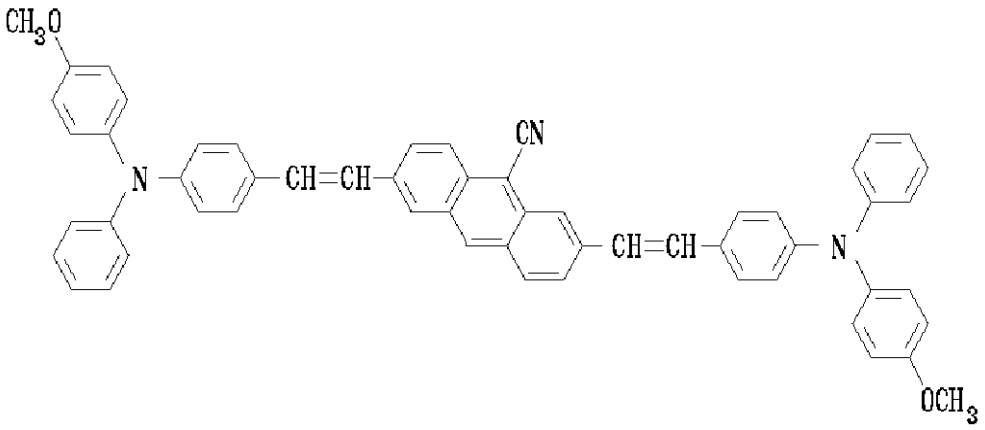
４、（２５）－５、（２５）－６、（２５）－６’、（２５）－７、（２５）－８、（２５）－９、（２５）－１０、（２５）－１０’、（２５）－１０”又は（２５）－１１で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、請求項８又は１３に記載したビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の製造方法。

【化７３】

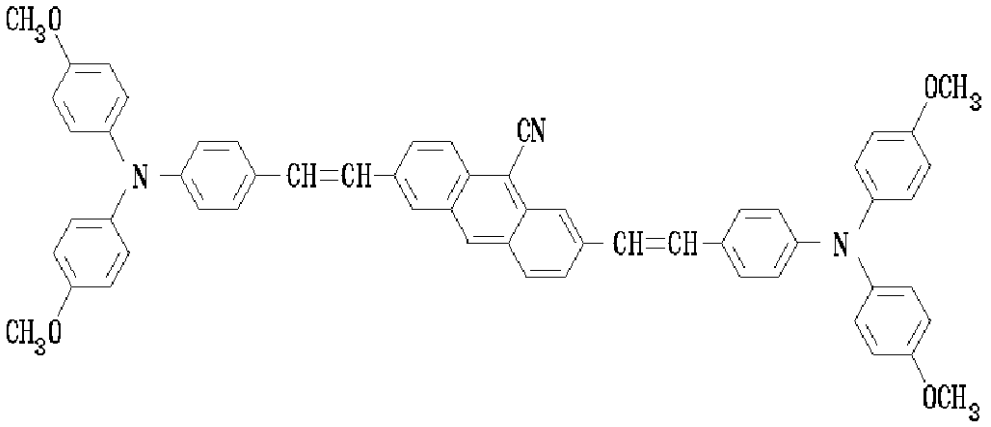
構造式（25）－１：



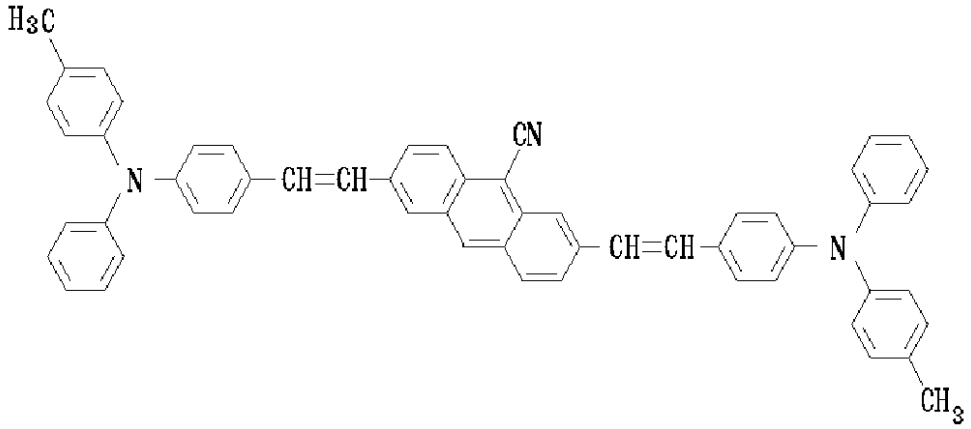
構造式（25）－２：



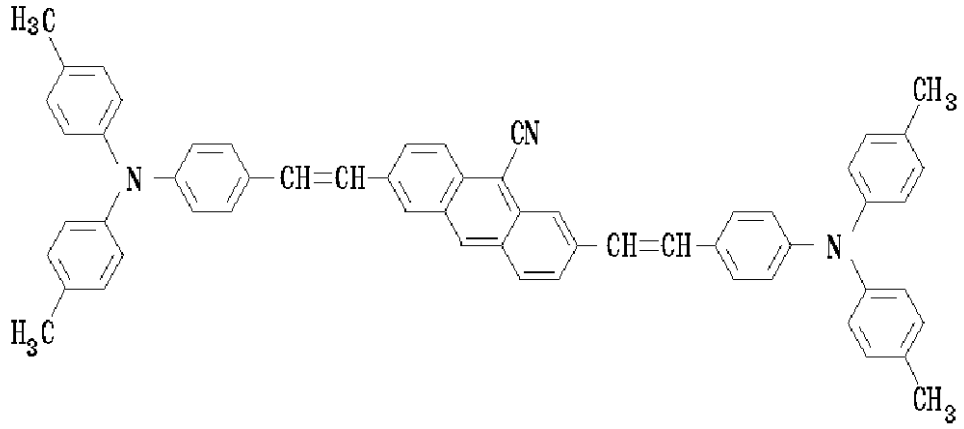
構造式（25）－2’：



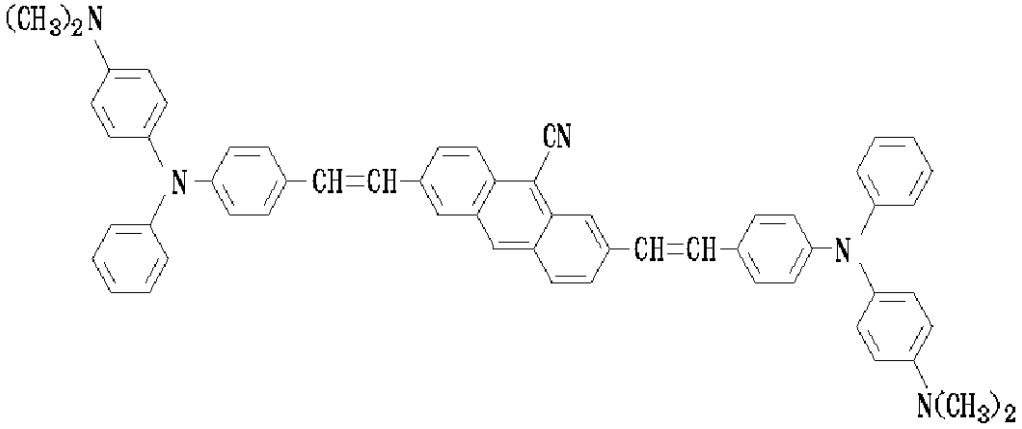
構造式（25）－３：



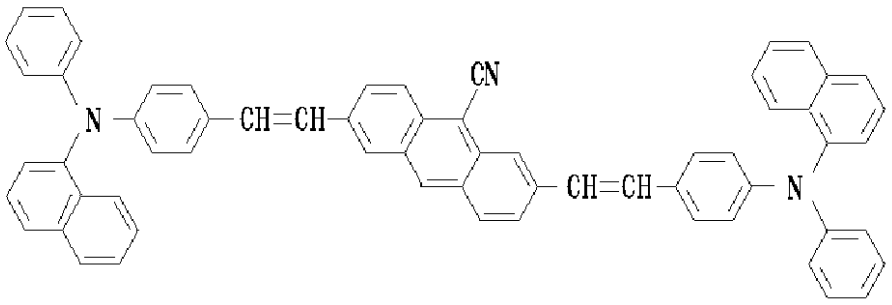
構造式（25）－４：



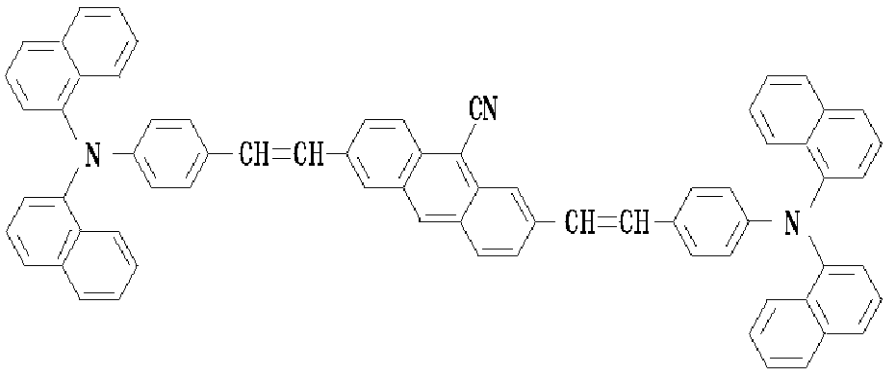
構造式（25）－５：



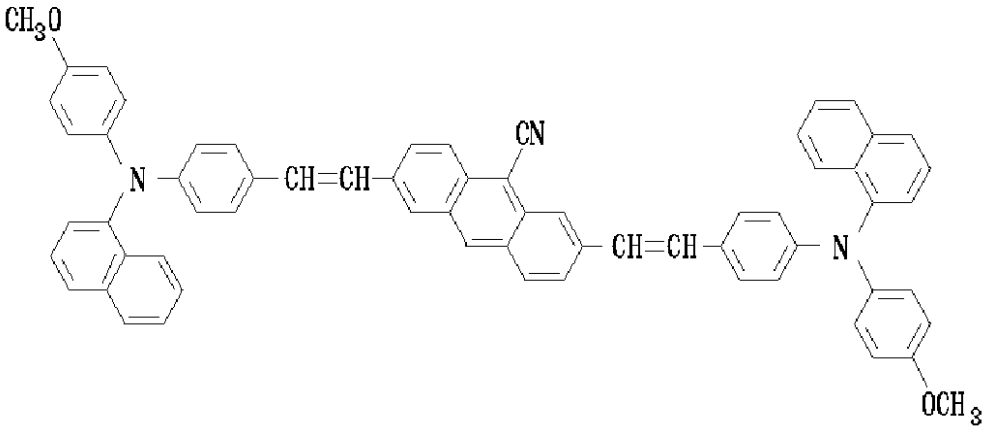
構造式 (25)－6 :



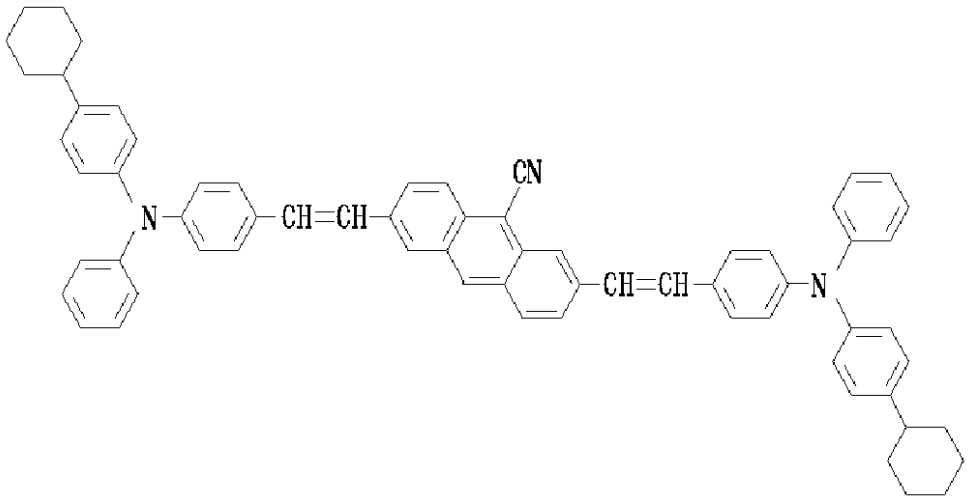
一般式 (25)－6' :



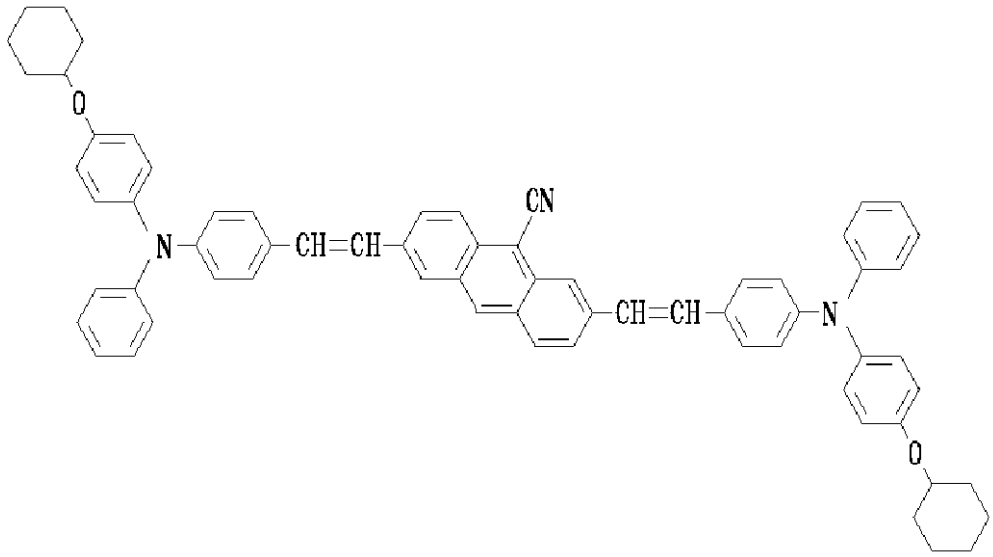
構造式 (25)－7 :



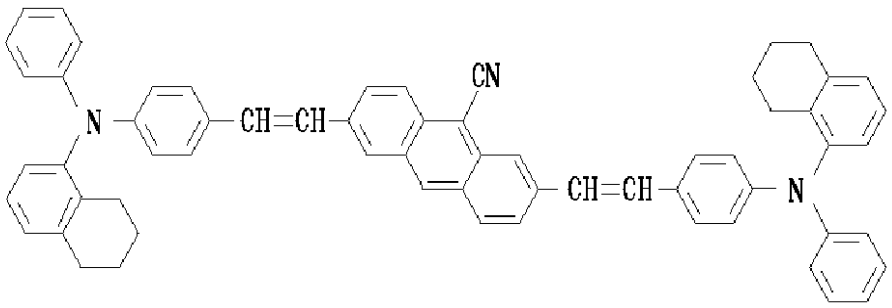
構造式 (25)－ 8 ：



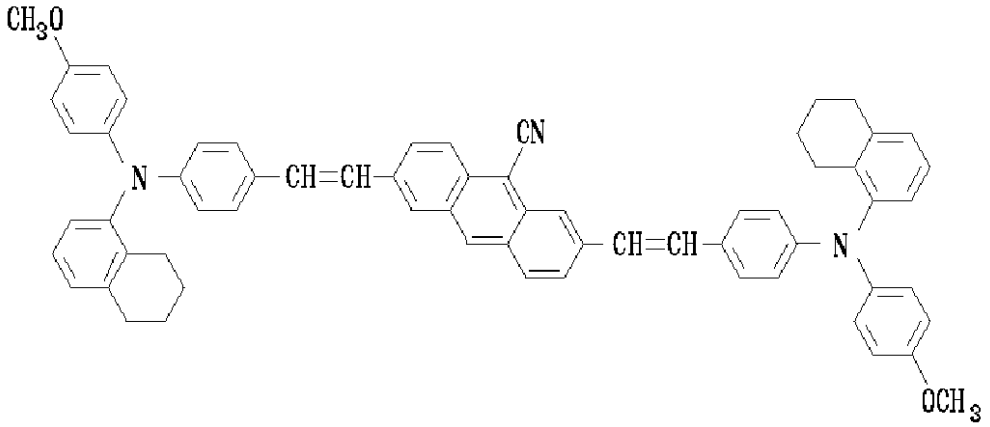
構造式 (25)－ 9 ：



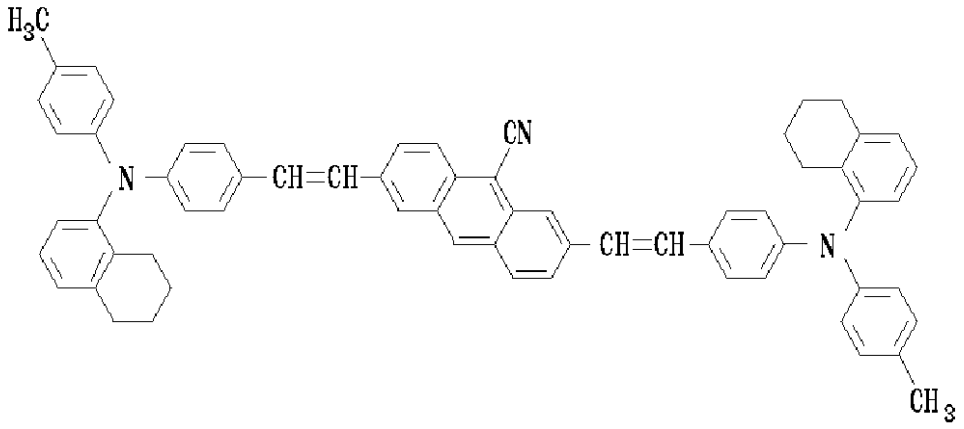
構造式 (25)－10 ：



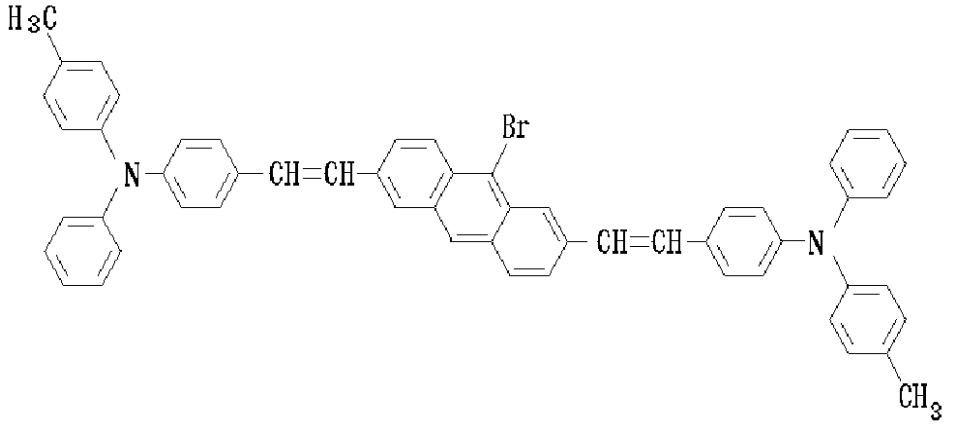
構造式 (25)－10′：



構造式 (25)－10″：



構造式 (25)－11：



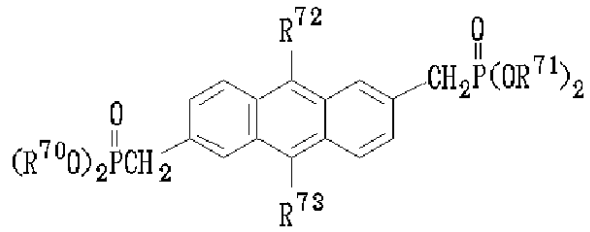
【請求項１６】

下記一般式〔VII〕又は〔VIII〕で表されるジホスホン酸エステル又はジホスホニウム

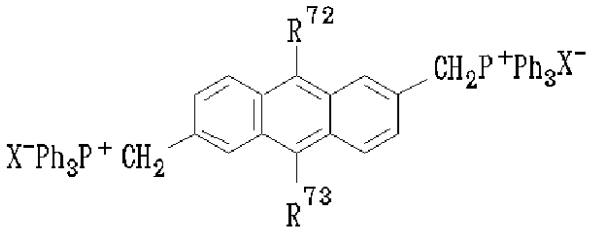
。

【化８５】

一般式〔Ⅶ〕：



一般式〔Ⅷ〕：



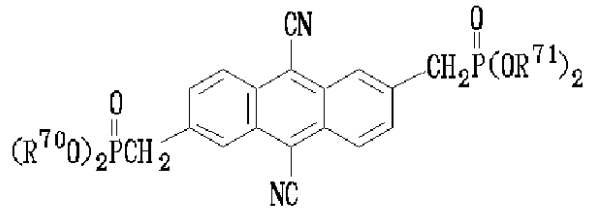
（但し、前記一般式〔VII〕及び〔VIII〕において、R^{70}及びR^{71}はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基であり、R^{72}及びR^{73}はそれぞれ、互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、Ｘはハロゲン原子である。）

【請求項１７】

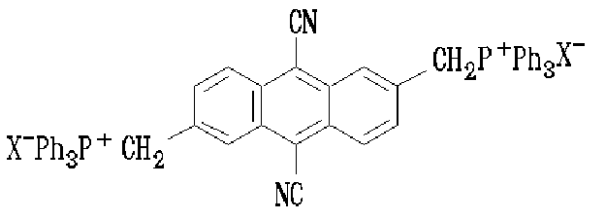
下記一般式（３５）又は（３６）で表される、請求項１６に記載したジホスホン酸エステル又はジホスホニウム。

【化８６】

一般式（35）：

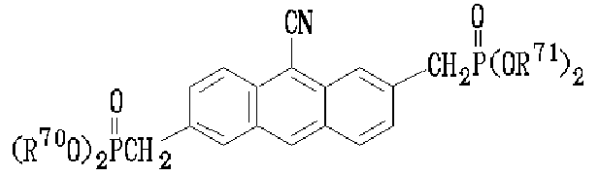


一般式（36）：

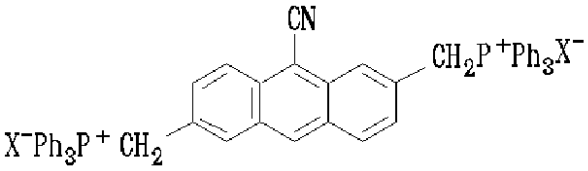


（但し、前記一般式（３５）及び（３６）において、R^{70}、R^{71}及びＸは前記したものと同じである。）

【請求項１８】
下記一般式（３７）又は（３８）で表される、請求項１６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８７】
一般式 (37)：

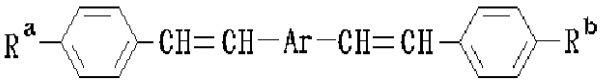


一般式 (38)：



（但し、前記一般式（３７）及び（３８）において、R^{70}、R^{71}及びＸは前記したものと同じである。）
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、所望の発光色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）アントラセ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。
【０００２】
【従来の技術】
自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性の無いフラットパネルディスプレイの１候補として、有機電界発光素子（ＥＬ素子）等が近時注目されており、その構成材料として、有機発光材料への関心が高まっている。有機発光材料の第一の利点は、分子設計によって材料の光学的な性質をある程度コントロールできるところにあり、これによって赤、青、緑の３原色発光をすべてそれぞれの発光材料で作成したフルカラー有機発光素子の実現が可能である。
【０００３】
下記一般式〔Ａ〕で示されるビス（アミノスチリル）ベンゼン化合物は、導入される置換基に依存して、可視部領域に青～赤の強い発光を呈することから、有機電界発光素子材料に限らず、さまざまな用途に利用可能である。さらに、これら材料は昇華性であり、真空蒸着のプロセスによって、均一なアモルファス膜を形成しうる利点がある。今日では分子軌道計算等により、材料の光学的な性質がある程度までは予測可能であるが、実際には要求される材料を高効率に製造する技術が産業上もっとも重要であることは、いうまでもない。
【０００４】
【化９８】

一般式〔Ａ〕：



（但し、前記一般式〔Ａ〕において、Ａｒは置換基を有してもよいアリール基であり、Ｒ^{a}及びＲ^{b}はそれぞれ、水素原子、飽和又は不飽和の炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシル基を示し、これらは同一であっても異なってもよい。）

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

これまで、有機発光材料として前記一般式〔Ａ〕に属する多くの化合物が製造されてきたが、これらの材料の発光は多くが青色～緑色であり、黄色～赤色の発光を呈するものはわずかに報告されているのみであり〔電気情報通信学会、技術研究報告書、有機エレクトロニクス，17,7(1992)、Inorganic and Organic Electroluminescence 96 Berlin，101(1996)等〕、またその高効率な製造法も確立されていなかった。

【０００６】

本発明の目的は、上記のような現状に鑑み、強い発光を呈する特に黄色～赤色の有機発光材料として好適な化合物及びその合成中間体と、これらを高効率に製造する方法を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

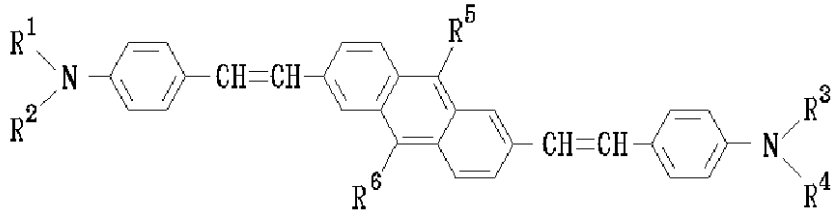
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式〔Ｉ〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス(アミノスチリル）アントラセン化合物が強い発光を呈し、黄色～赤色の発光材料となりうることを見出し、かつその一般的かつ高効率な製造方法を確立し、本発明に到達したものである。

【０００８】

即ち、本発明はまず、下記一般式〔Ｉ〕、〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（以下、本発明の化合物と称する。）に係るものである。

【化９９】

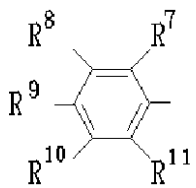
一般式〔Ｉ〕：



〔但し、前記一般式〔Ｉ〕において、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は無置換のアリール基であり、Ｒ^{1}及びＲ^{4}は下記一般式（１）で表されるアリール基であり

【化１００】

一般式（１）：

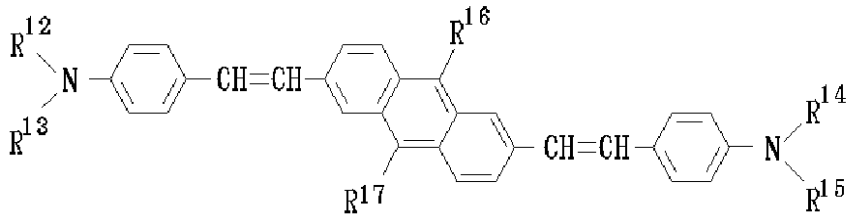


（但し、前記一般式（１）において、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}及びＲ^{11}は互いに同一の又は

異なる基であって、それらの少なくとも１つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、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（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等：以下、同様）であり、残りが水素原子、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１０１】

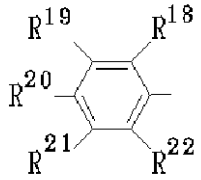
一般式〔Ⅱ〕：



〔但し、前記一般式〔II〕において、R^{12}、R^{13}、R^{14}及びR^{15}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（２）で表されるアリール基であり

【化１０２】

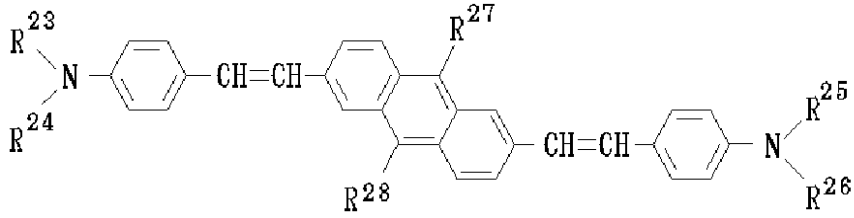
一般式（２）：



（但し、前記一般式（２）において、R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}及びR^{22}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つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{16}及びR^{17}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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１０３】

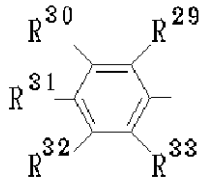
一般式〔Ⅲ〕：



〔但し、前記一般式〔III〕において、R^{23}、R^{24}、R^{25}及びR^{26}は少なくとも１つが下記一般式（３）で表されるアリール基であり、残りが無置換のアリール基であり

【化１０４】

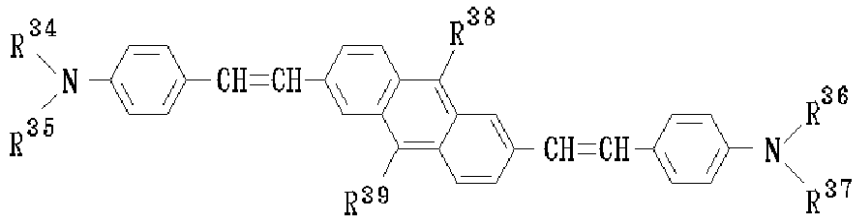
一般式（３）：



（但し、前記一般式（３）において、R^{29}、R^{30}、R^{31}、R^{32}及びR^{33}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つが炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基であり、残りが水素原子又は炭化水素基である。）、R^{27}及びR^{28}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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１０５】

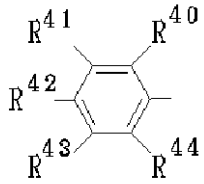
一般式〔Ⅳ〕：



〔但し、前記一般式〔Ⅳ〕において、R^{35}及びR^{36}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（４）で表されるアリール基であり

【化１０６】

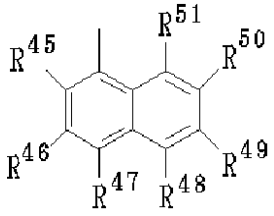
一般式（４）：



（但し、前記一般式（４）において、R^{40}、R^{41}、R^{42}、R^{43}及びR^{44}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、又は炭化水素基である。）、R^{34}及びR^{37}は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式（５）で表されるアリール基であり

【化１０７】

一般式（５）：



（但し、前記一般式（５）において、R^{45}、R^{46}、R^{47}、R^{48}、R^{49}、R^{50}及びR^{51}は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭化水素基、又は炭化水素アミノ基である。）、R^{38}及びR^{39}は互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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。〕

【０００９】

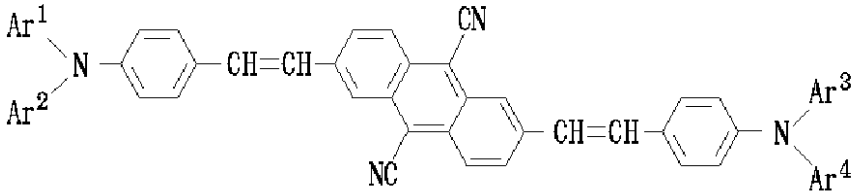
本発明の化合物は、黄色～赤色の発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、また、高いガラス転移点及び融点を有する化合物であり、電気的、熱的或いは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等を行うこともできる。

【００１０】

本発明の化合物は、下記一般式で表されるものが好ましい。

【化１０８】

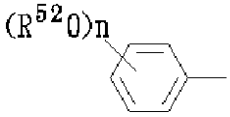
一般式（６）：



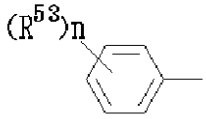
〔但し、前記一般式（６）において、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＡｒ[4]はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。

【化１０９】

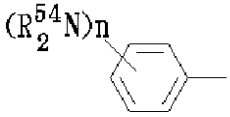
一般式（７）：



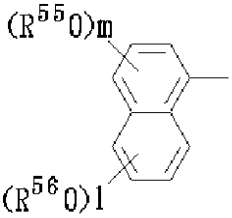
一般式（８）：



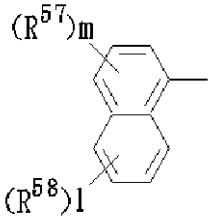
一般式（９）：



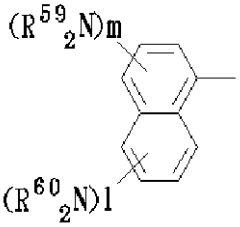
一般式（10）：



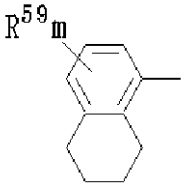
一般式（11）：



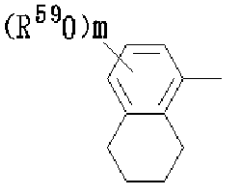
一般式（12）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：



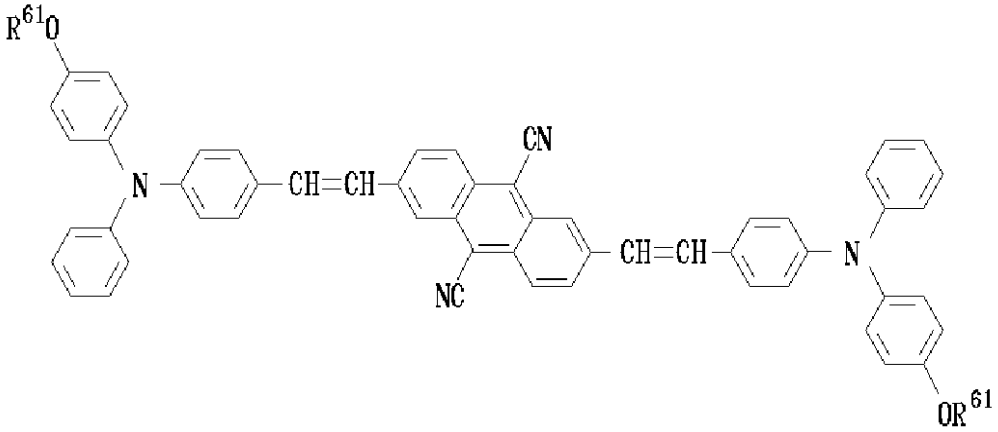
（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（特に炭素数が６以下がよい（炭素数０のときは無置換）：以下、同様）であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（特に炭素数が６以下がよい（炭素数０のときは無置換）：以下、同様）であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕

【００１１】

この発明の化合物は、より具体的には、下記一般式（１３）、（１４）、（１５）、（１６）、（１７）、（１７’）又は（１７”）で表されるものがよい。

【化１１０】

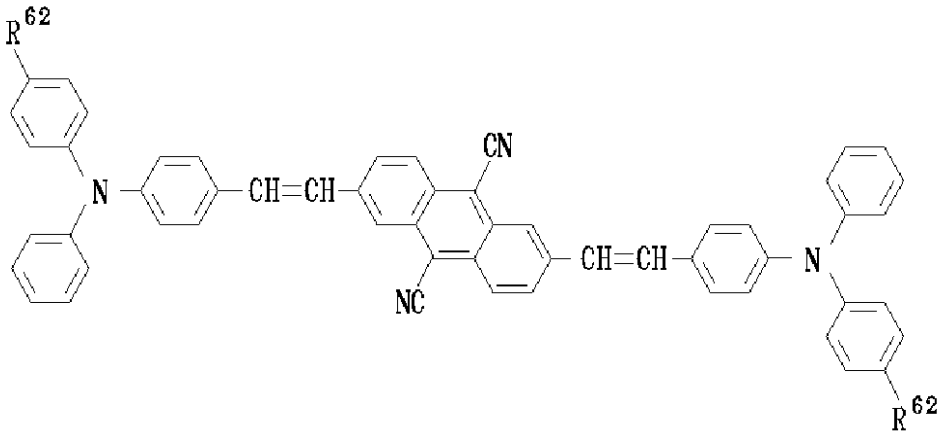
一般式（13）：



（但し、前記一般式（１３）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１１１】

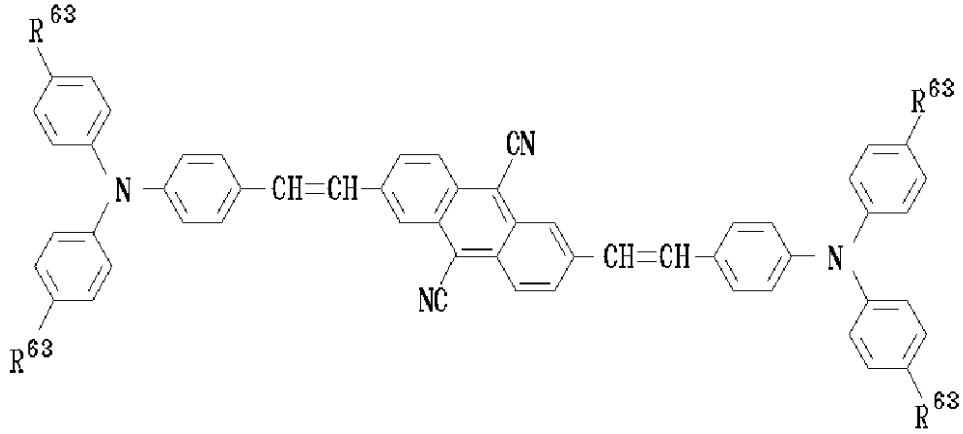
一般式（14）：



（但し、前記一般式（１４）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１１２】

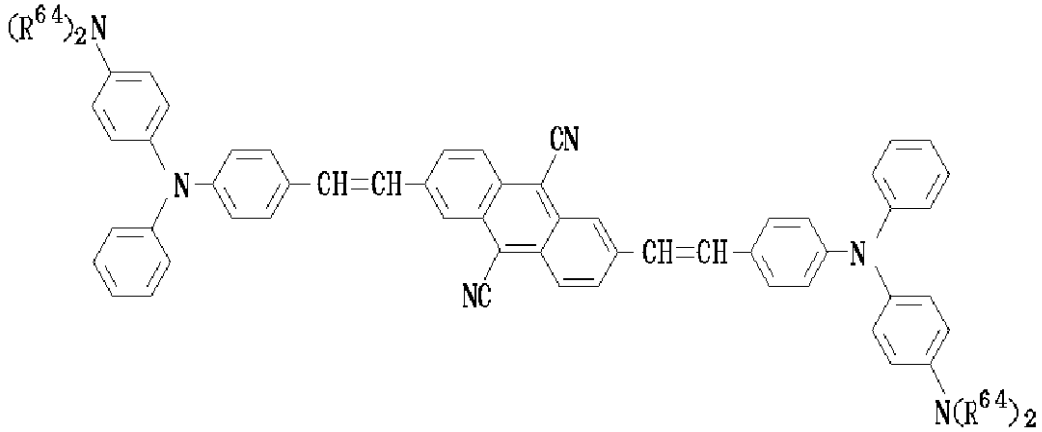
一般式（15）：



（但し、前記一般式（１５）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。）

【化１１３】

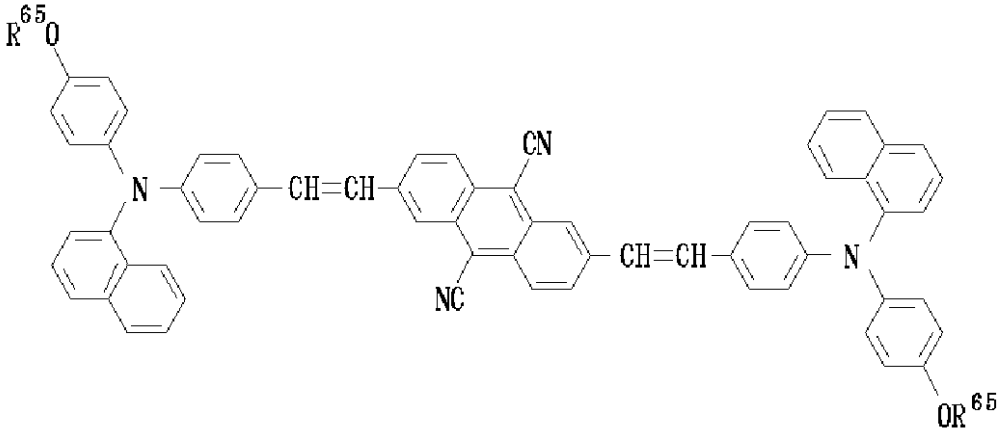
一般式（16）：



（但し、前記一般式（１６）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１１４】

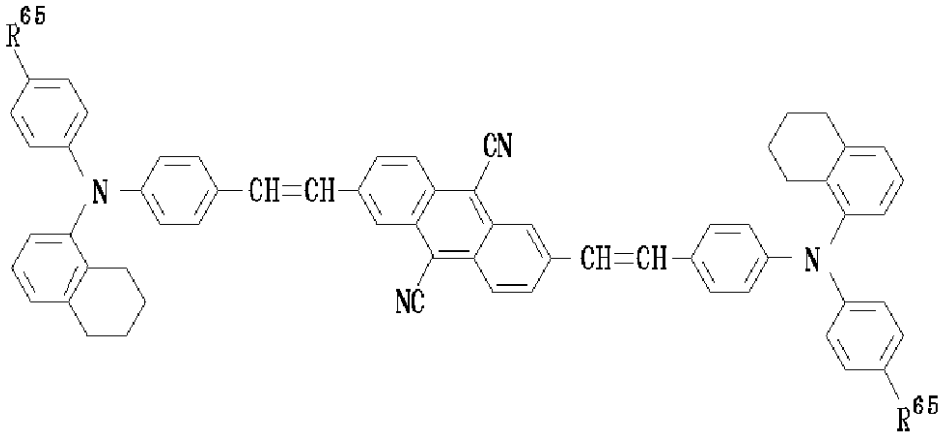
一般式（17）：



（但し、前記一般式（１７）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１１５】

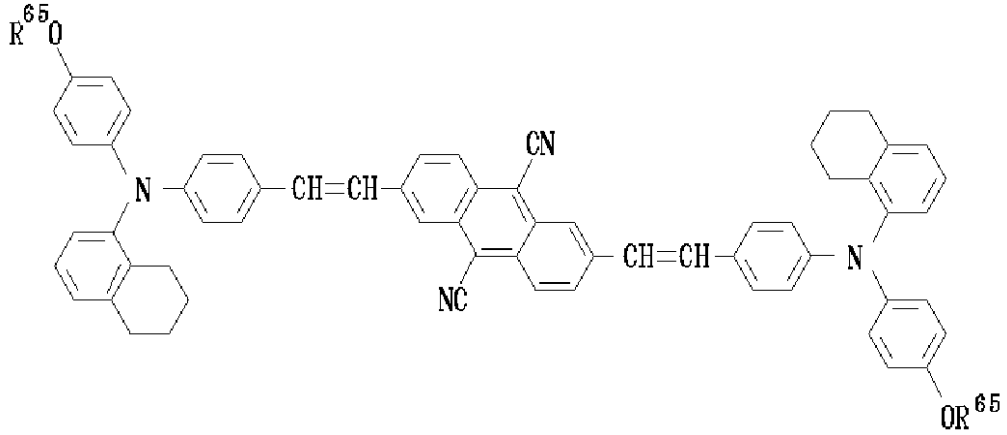
一般式（17'）：



（但し、前記一般式（１７’）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１１６】

一般式（17”）：



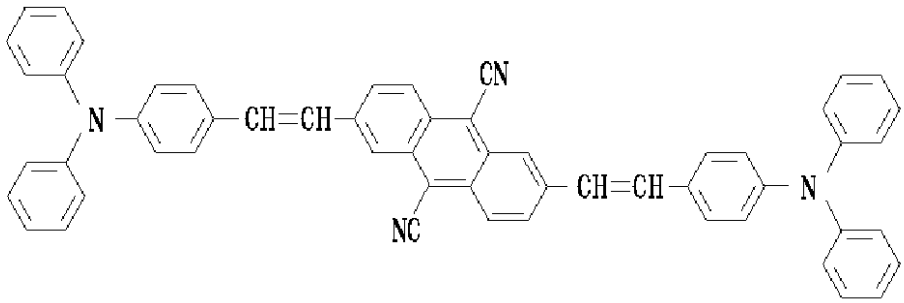
（但し、前記一般式（１７”）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【００１２】

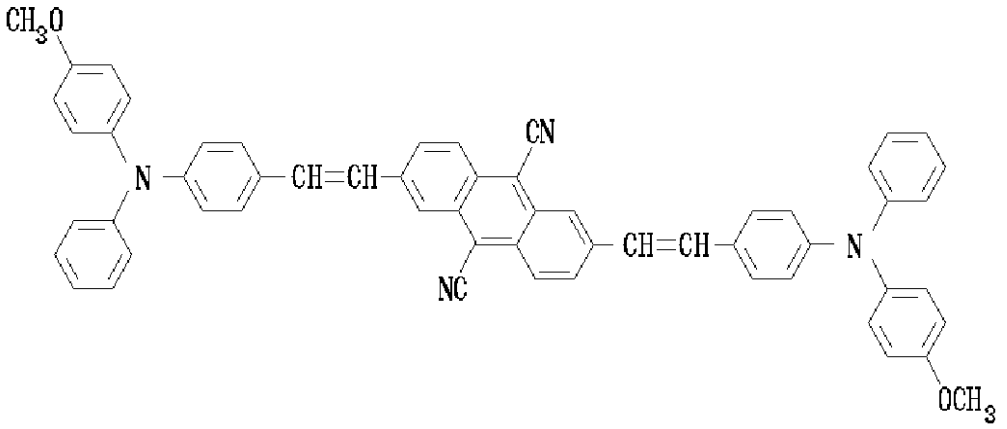
本発明の化合物は、下記構造式（１８）－１、（１８）－２、（１８）－２’、（１８）－３、（１８）－４、（１８）－５、（１８）－６、（１８）－６’、（１８）－７、（１８）－８、（１８）－９、（１８）－１０、（１８）－１０’、（１８）－１０”又は（１８）－１１で表されるものが具体的に例示される。

【化１１７】

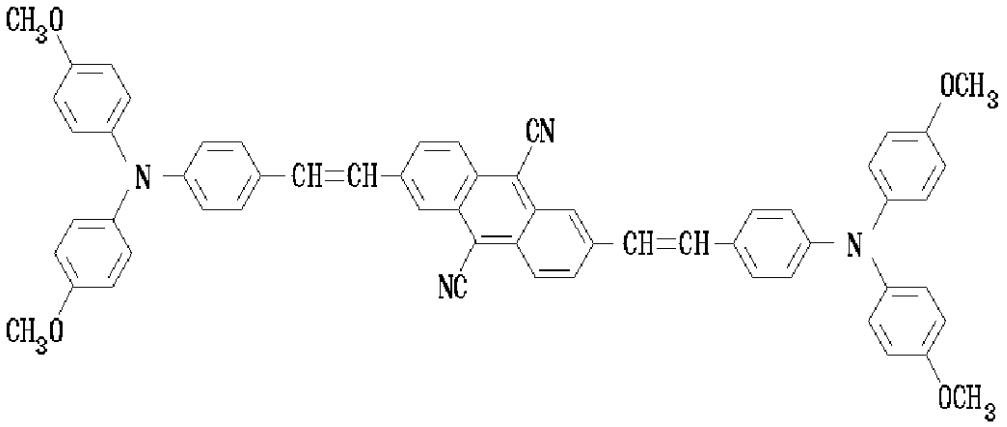
構造式（18）－１：



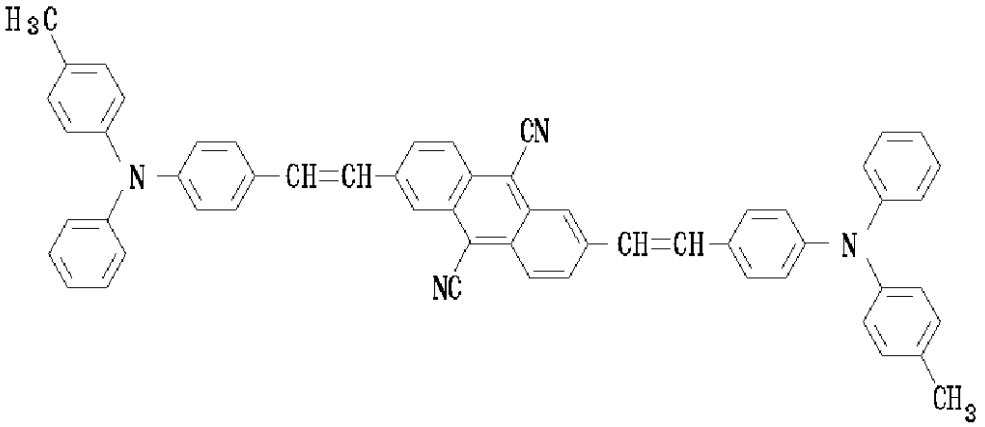
構造式（18）－２：



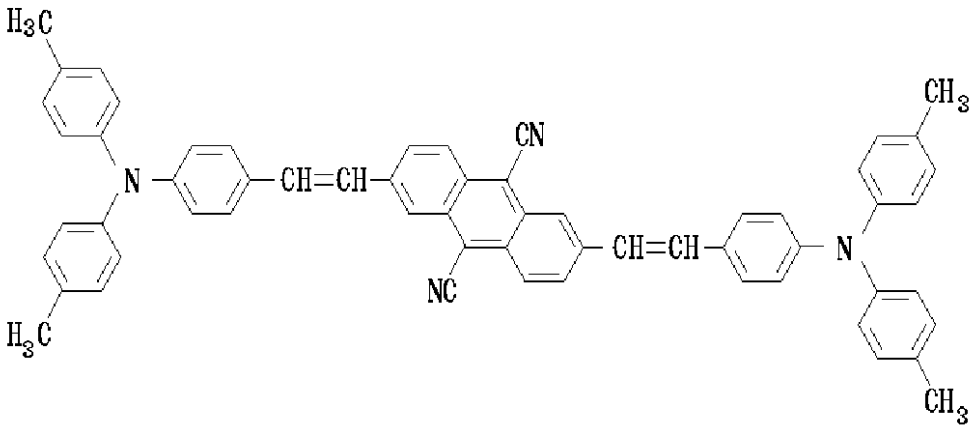
構造式（18）－２’：



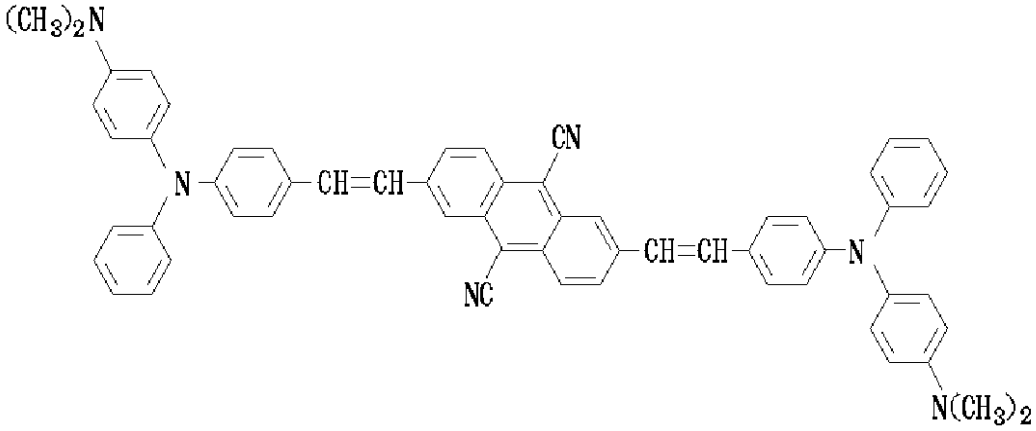
構造式（18）－３：



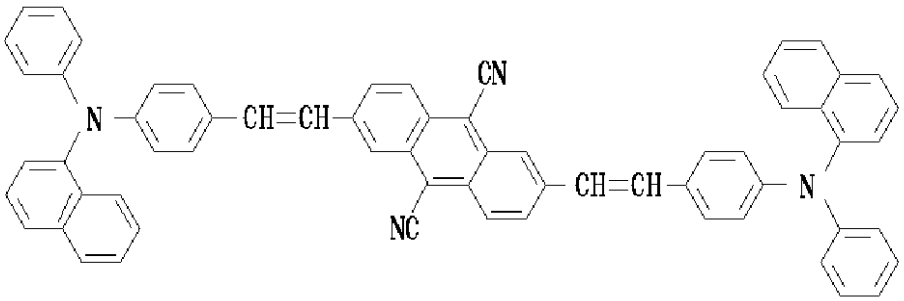
構造式（18）－４：



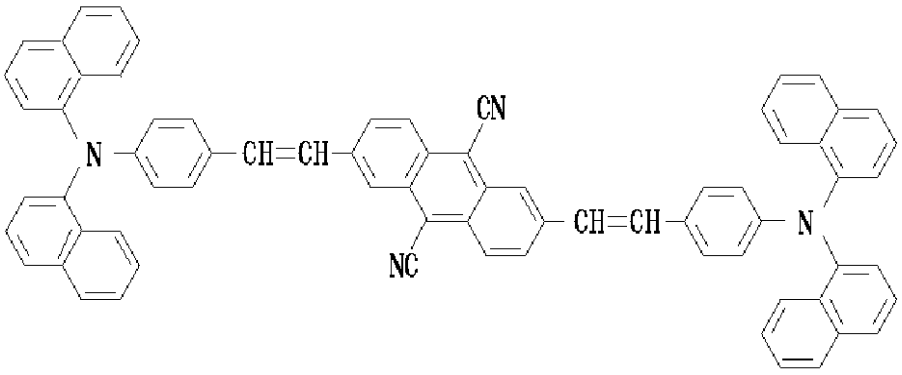
構造式（18）－５：



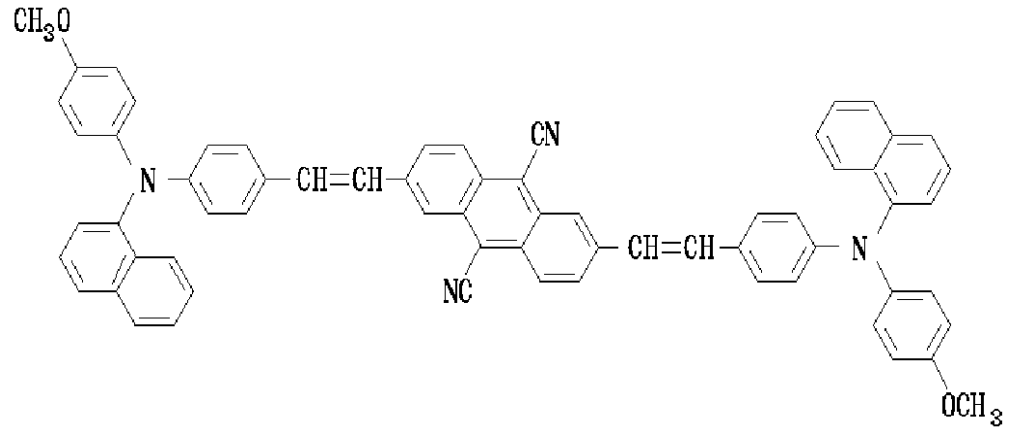
構造式（18）－６：



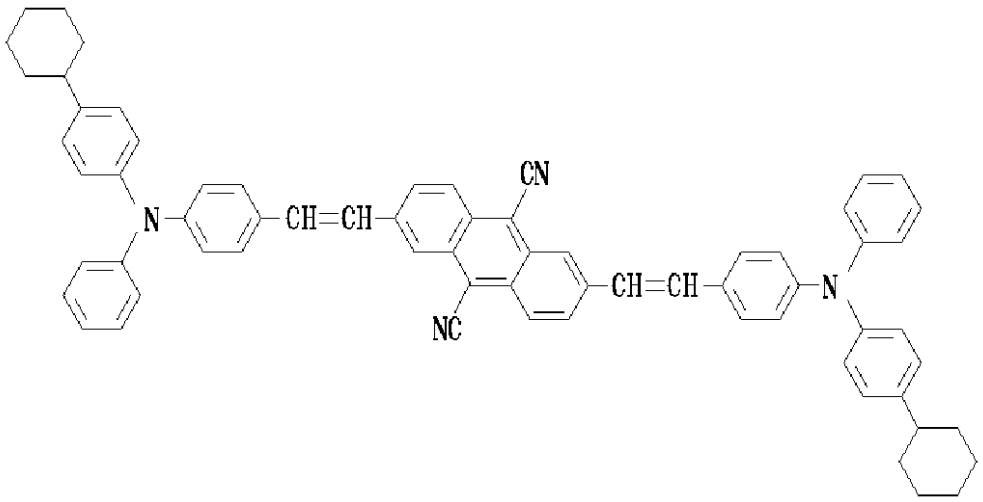
一般式（18）－６’：



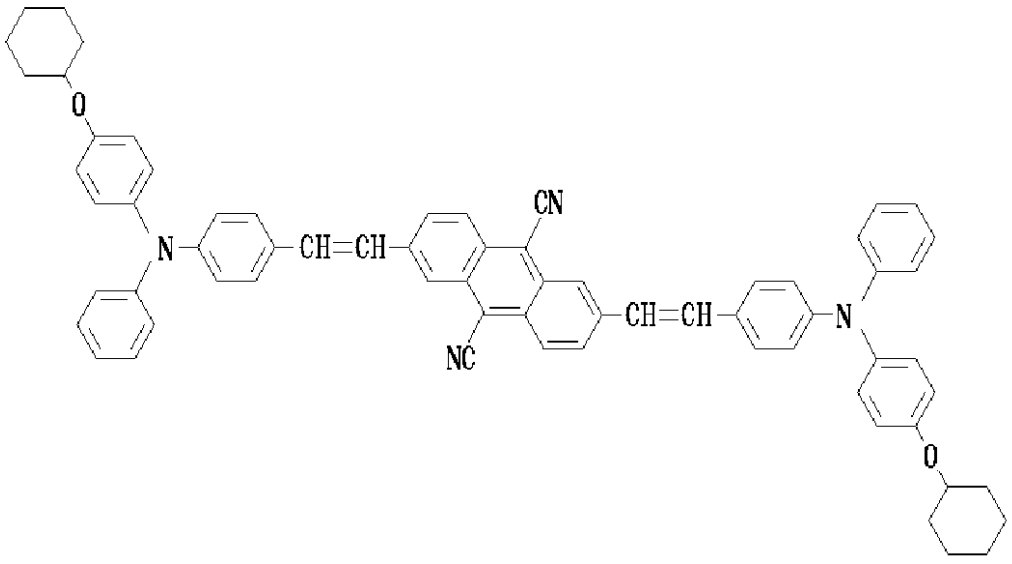
構造式 (18)－７：



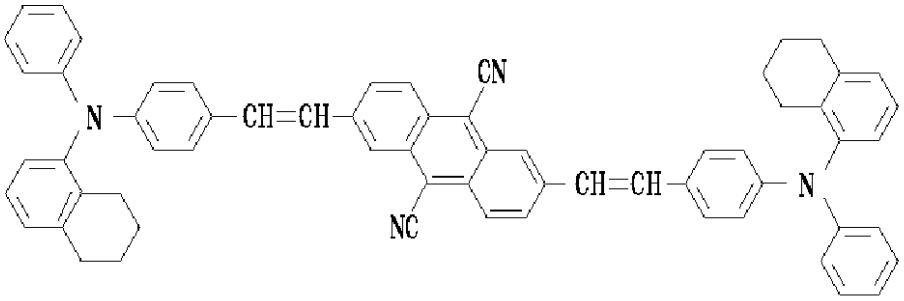
構造式 (18)－８：



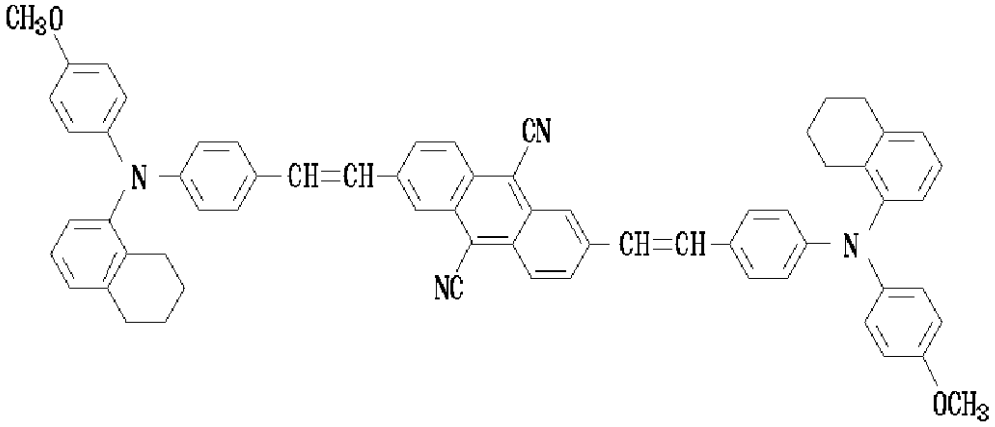
構造式 (18)－９：



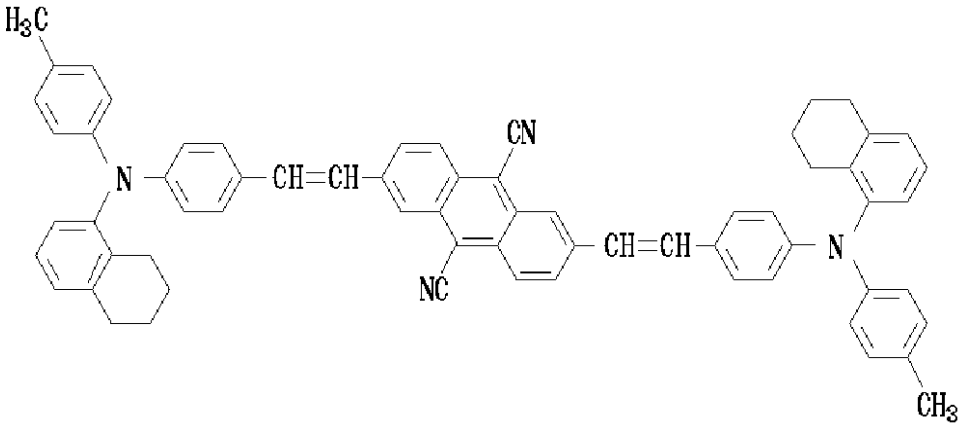
構造式（18）－10：



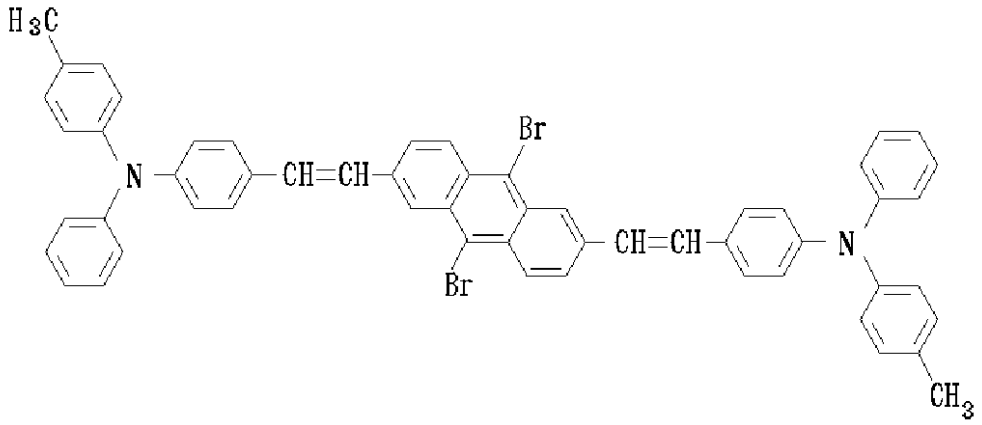
構造式（18）－10′：



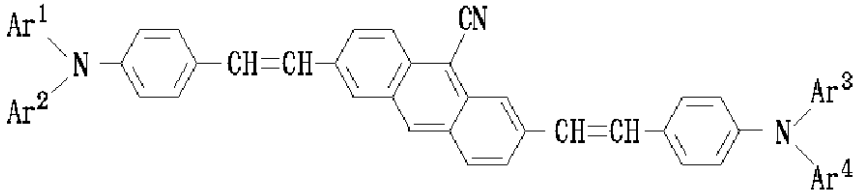
構造式（18）－10″：



構造式（18）－11：

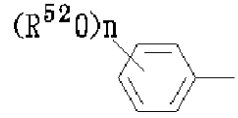


【００１３】
本発明の化合物は、下記一般式で表されるものも好ましい。
【化１１８】
一般式（19）：

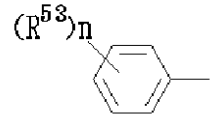


〔但し、前記一般式（１９）において、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＡｒ[4]はそれぞれ、互いに同一の又は異なるアリール基であって、下記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）又は（１２”）で表されるアリール基から選ばれた基である。
【化１１９】

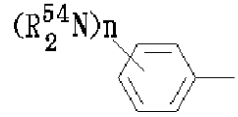
一般式（７）：



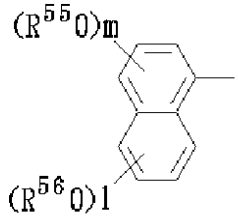
一般式（８）：



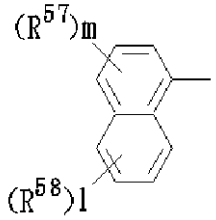
一般式（９）：



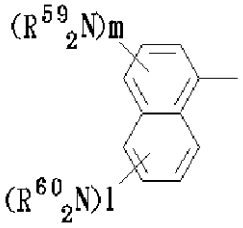
一般式（10）：



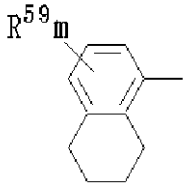
一般式（11）：



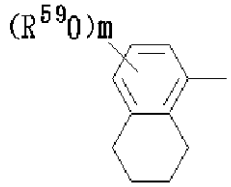
一般式（12）：



一般式（12’）：



一般式（12”）：



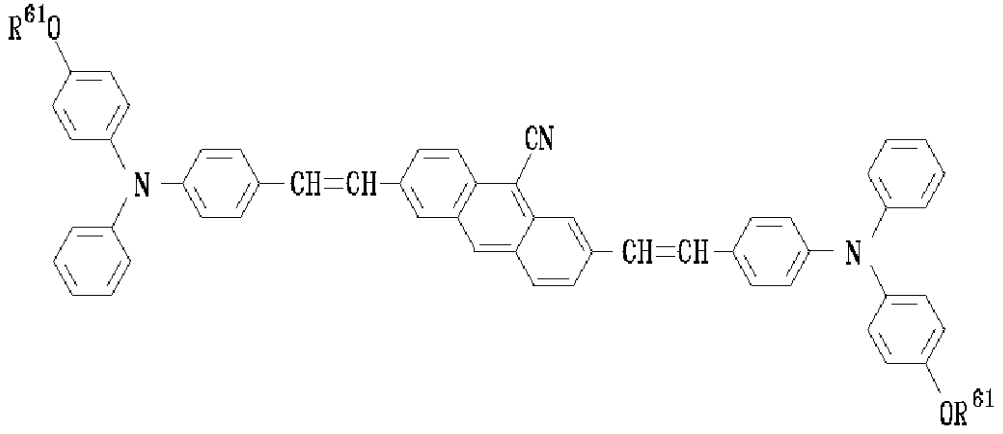
（但し、前記一般式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１２’）及び（１２”）において、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、R^{55}、R^{56}、R^{57}、R^{58}、R^{59}及びR^{60}は互いに同一の又は異なる炭素数１以上の飽和又は不飽和の炭化水素基であり、ｎは０～６の整数であり、ｍは０～３の整数であり、ｌは０～４の整数である。）〕

【００１４】

この本発明の化合物は、より具体的には、下記一般式（２０）、（２１）、（２２）、（２３）、（２４）、（２４’）又は（２４”）で表されるものがよい。

【化１２０】

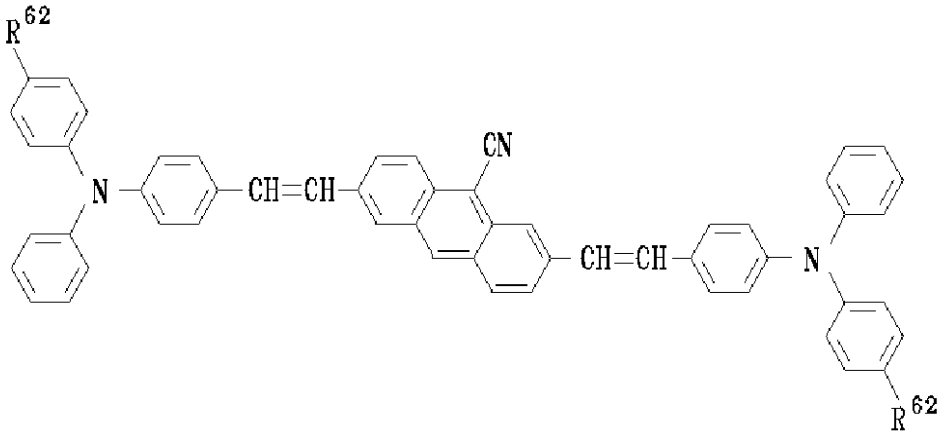
一般式（20）：



（但し、前記一般式（２０）において、R^{61}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１２１】

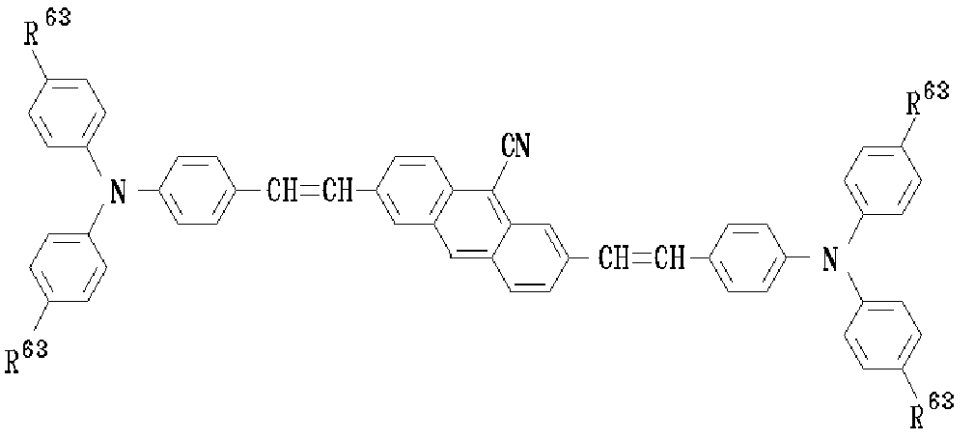
一般式（21）：



（但し、前記一般式（２１）において、R^{62}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１２２】

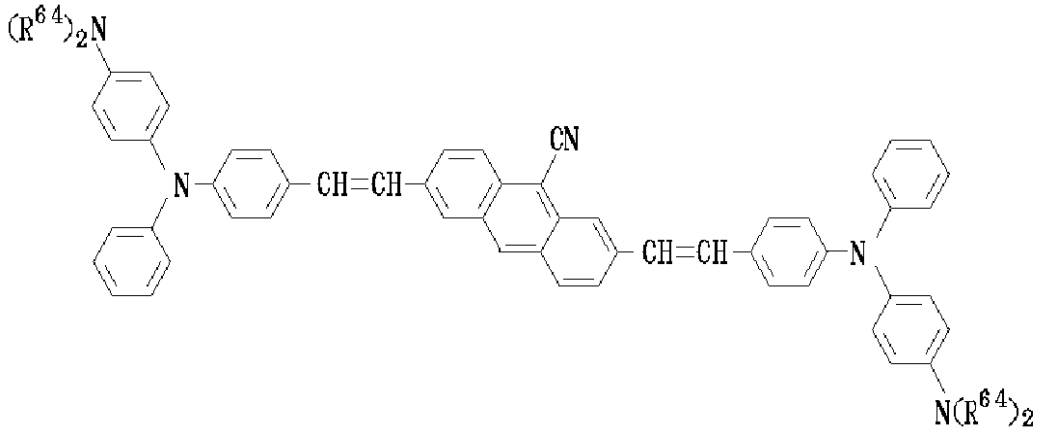
一般式（22）：



（但し、前記一般式（２２）において、R^{63}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基又は炭化水素オキシ基である。）

【化１２３】

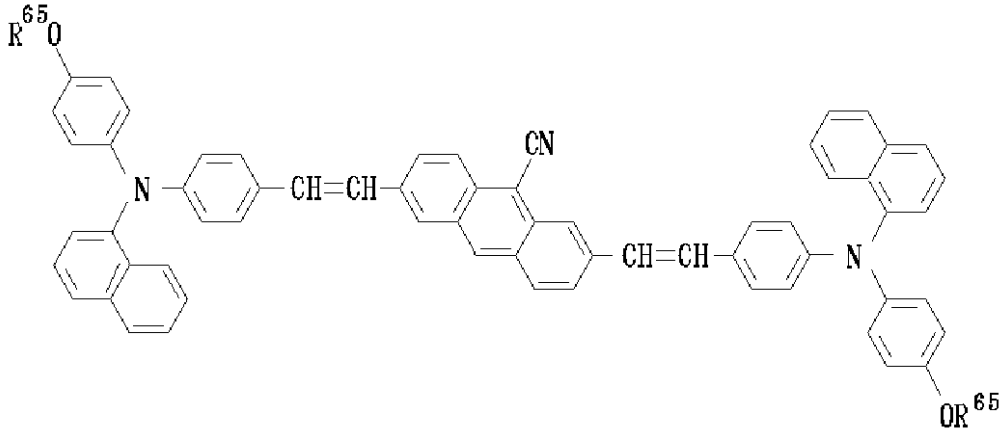
一般式（23）：



（但し、前記一般式（２３）において、R^{64}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１２４】

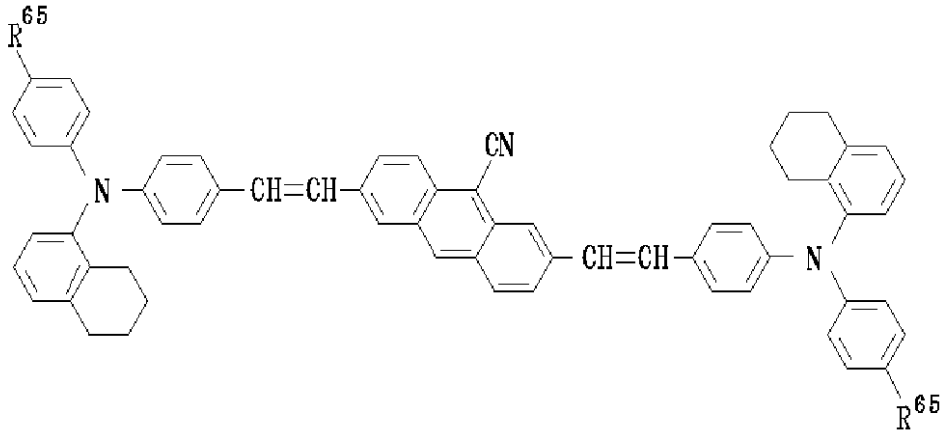
一般式（24）：



（但し、前記一般式（２４）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１２５】

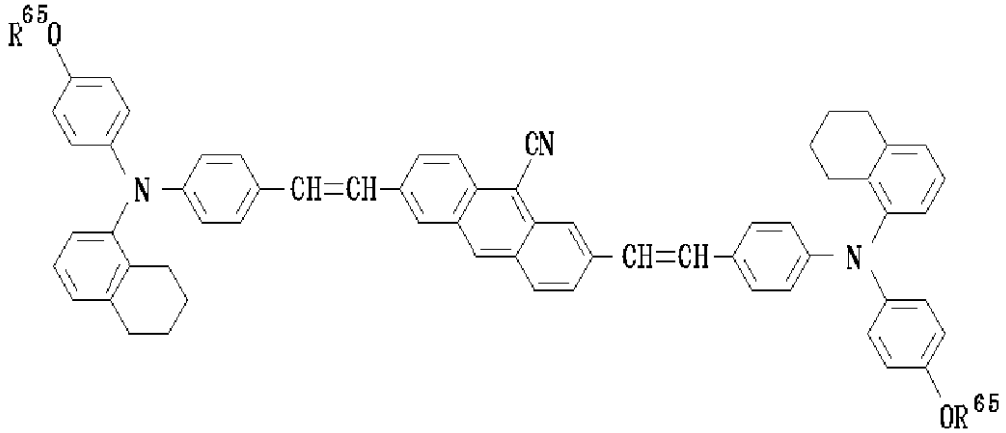
一般式（24'）：



（但し、前記一般式（２４'）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【化１２６】

一般式（24"）：



（但し、前記一般式（２４"）において、R^{65}は炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

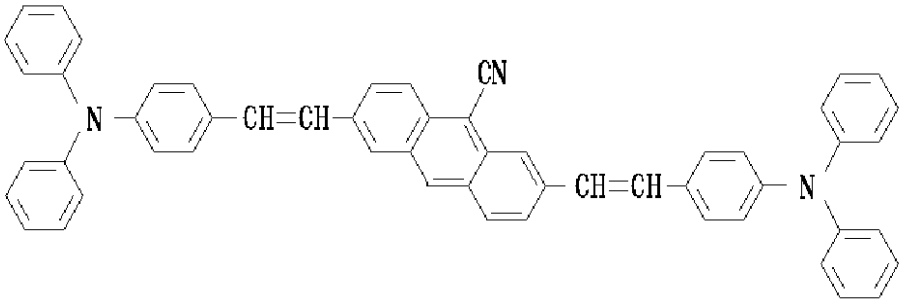
【００１５】

この本発明の化合物は、下記構造式（２５）－１、（２５）－２、（２５）－２'、（２５）－３、（２５）－４、（２５）－５、（２５）－６、（２５）－６'、（２５）－７

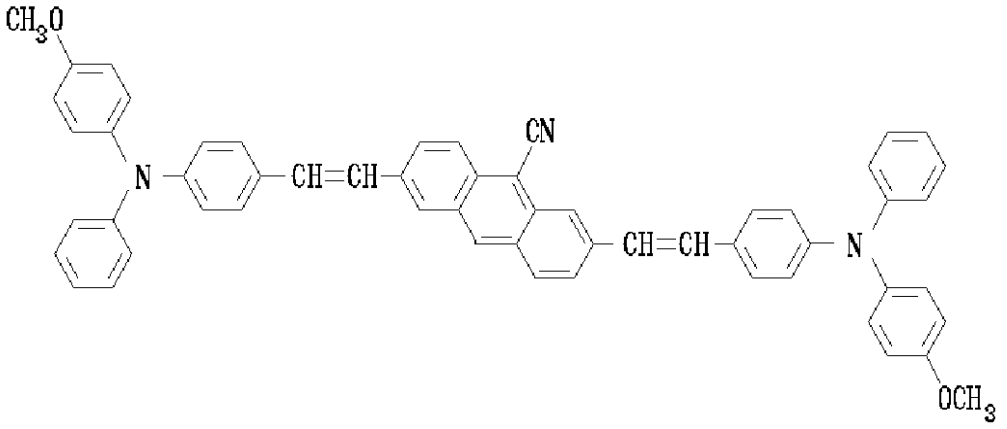
、（２５）－８、（２５）－９、（２５）－１０、（２５）－１０’、（２５）－１０”又は（２５）－１１で表されるものが具体的に例示される。

【化１２７】

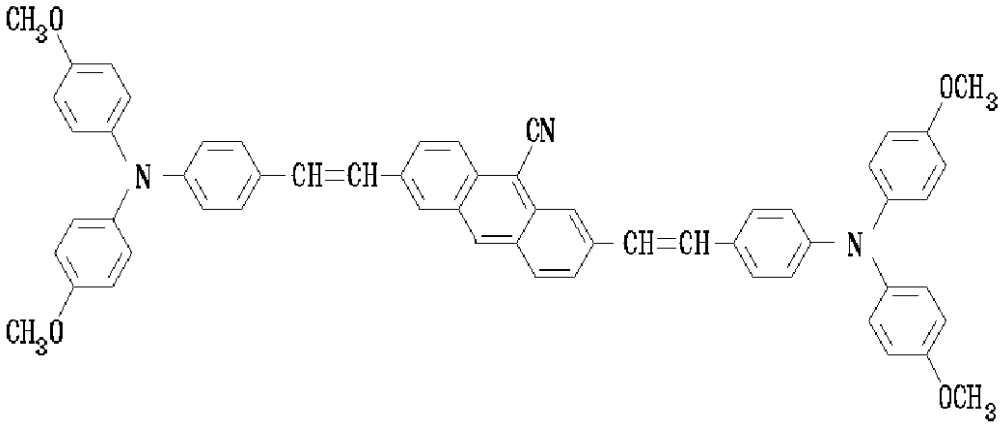
構造式 (25)－１：



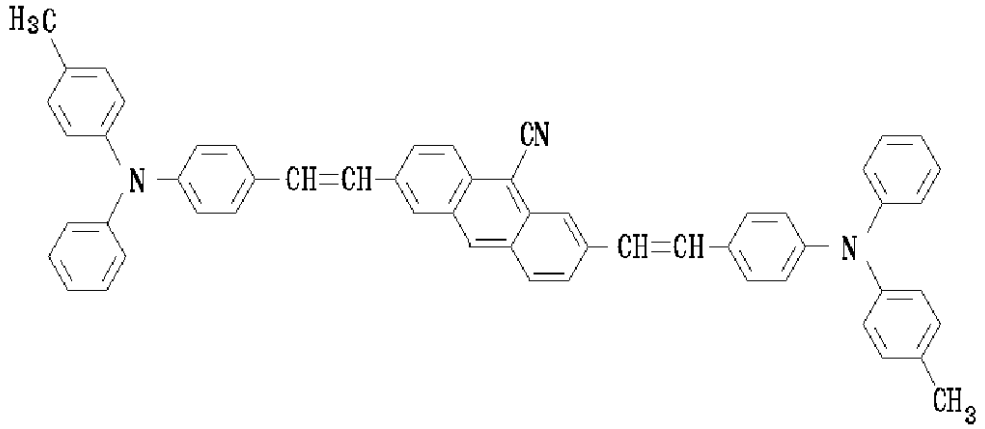
構造式 (25)－２：



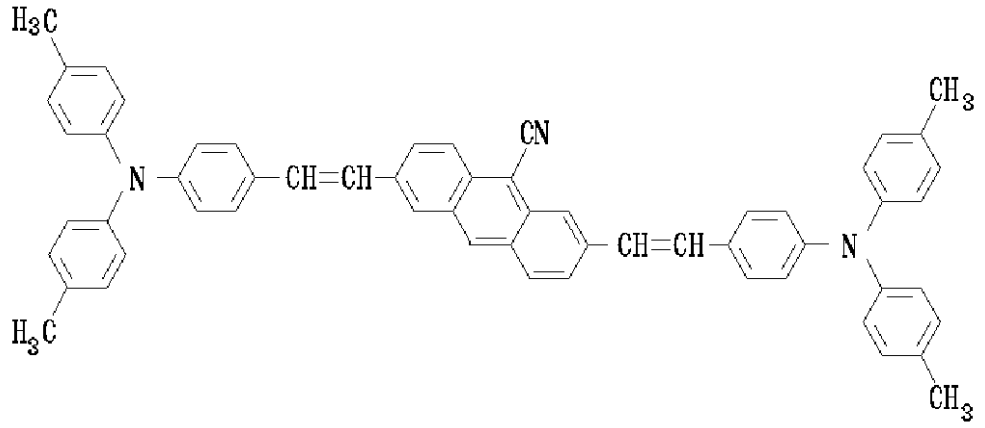
構造式 (25)－２’：



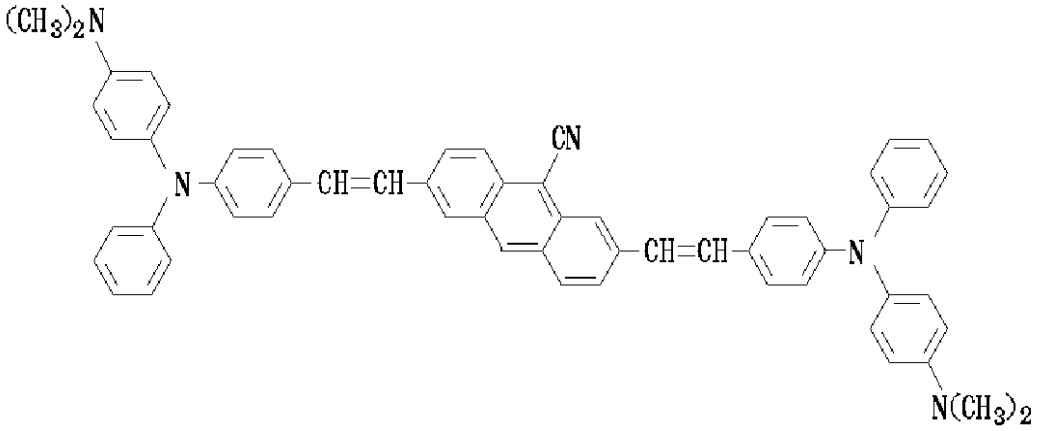
構造式 (25)－ 3 ：



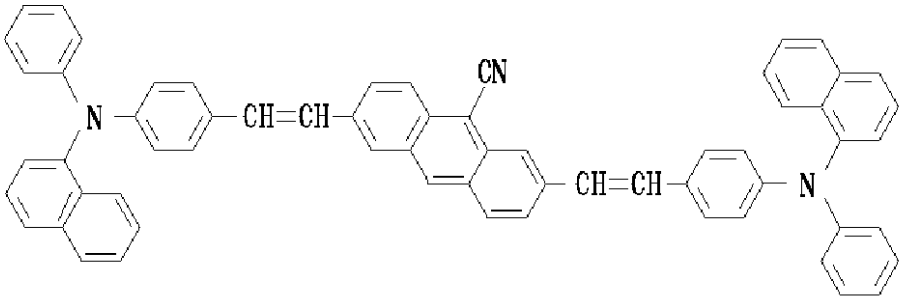
構造式 (25)－ 4 ：



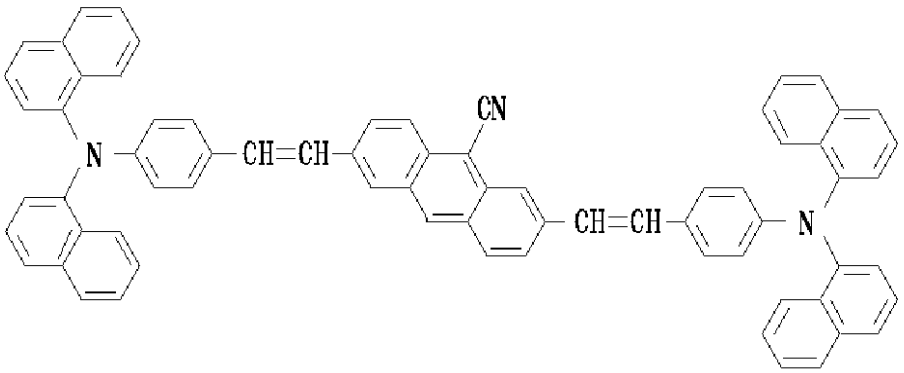
構造式 (25)－ 5 ：



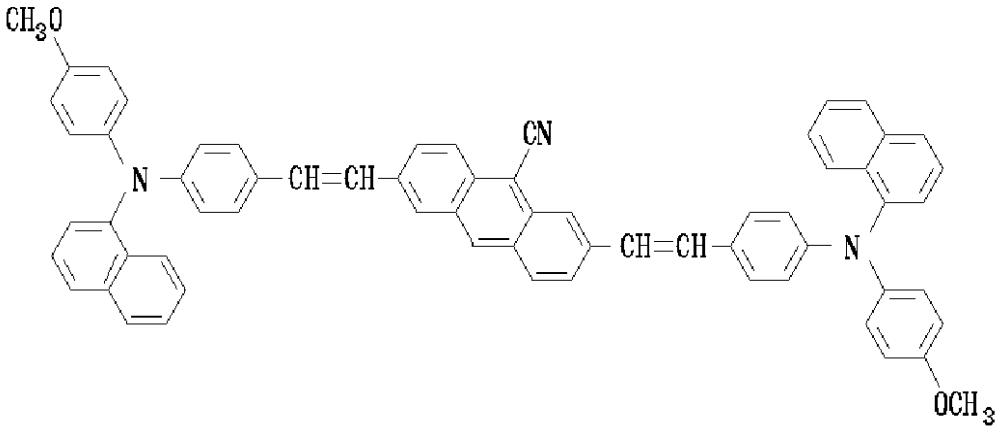
構造式 (25)－6 :



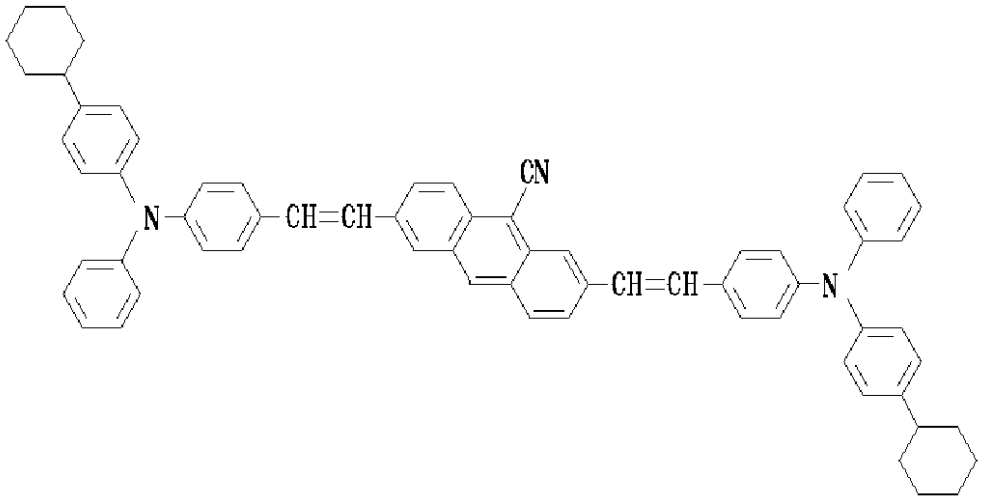
一般式 (25)－6' :



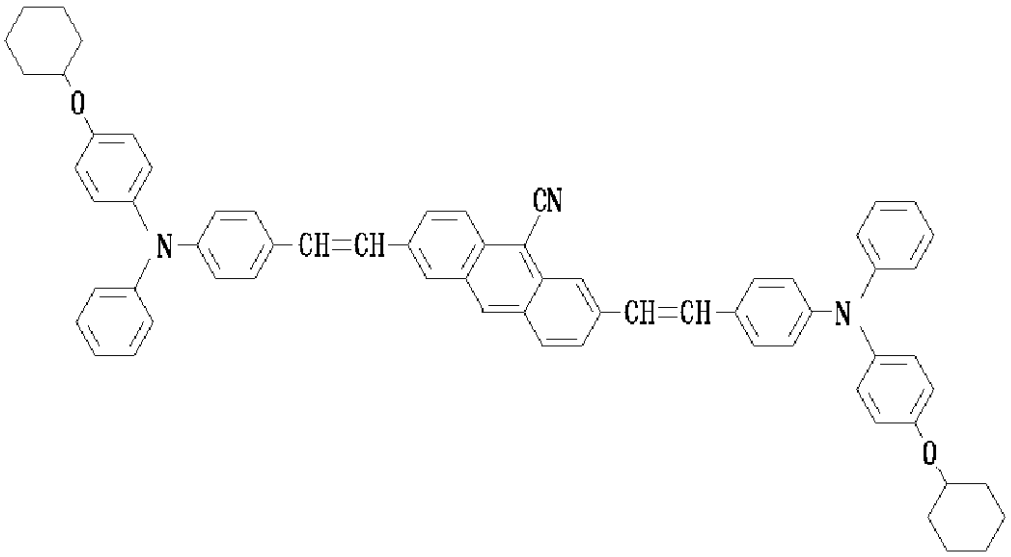
構造式 (25)－7 :



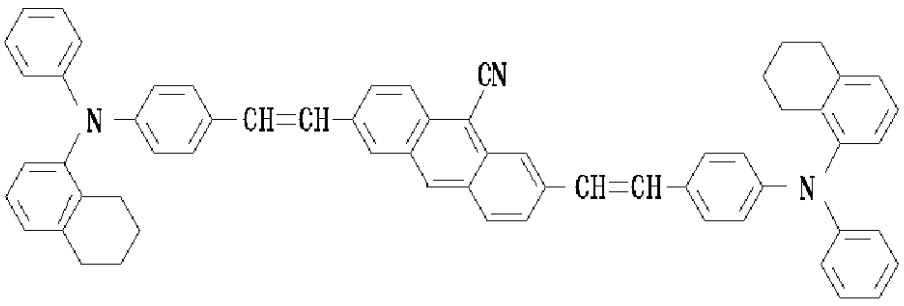
構造式 (25)－ 8 ：



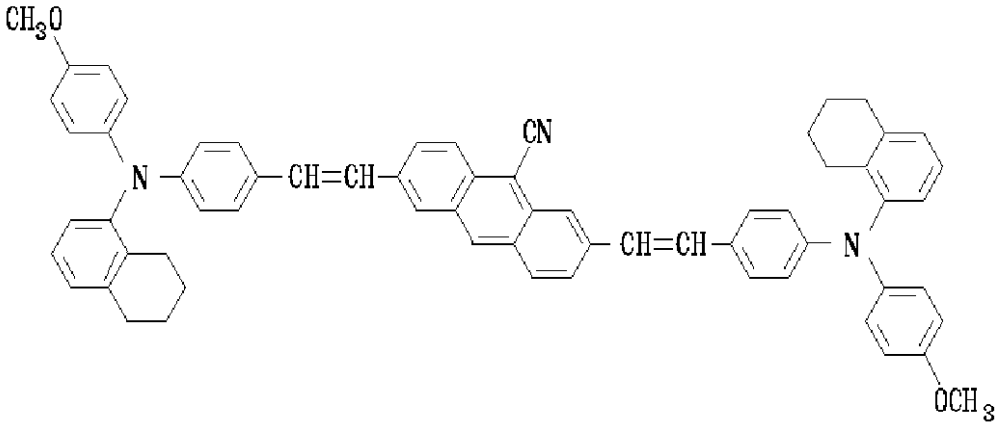
構造式 (25)－ 9 ：



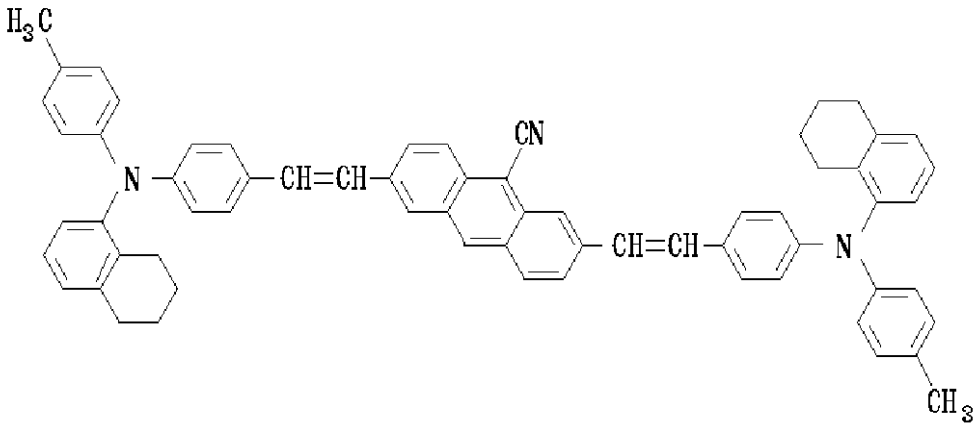
構造式 (25)－10：



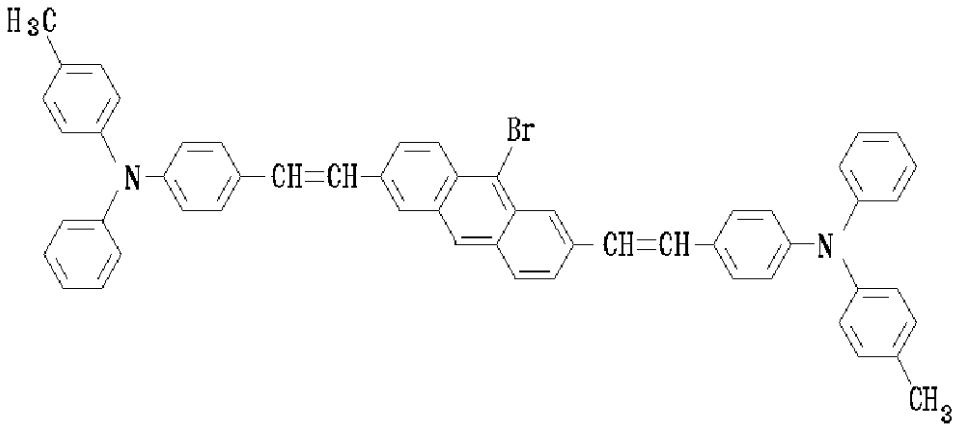
構造式（25）−10′：



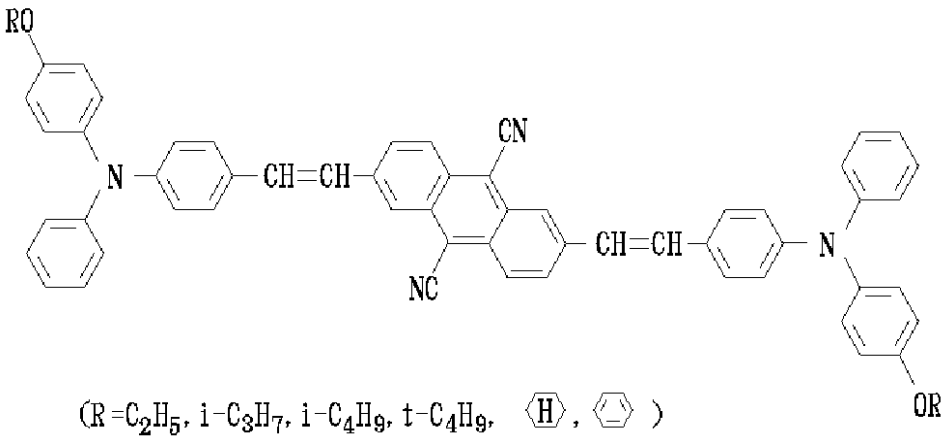
構造式（25）−10″：



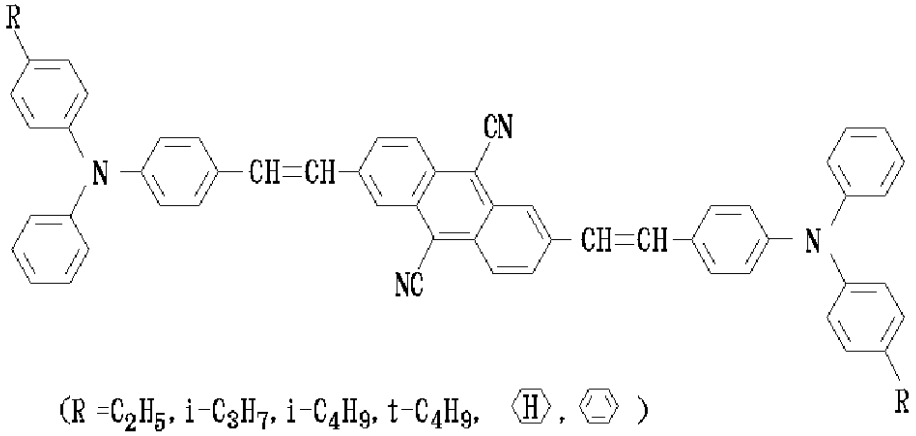
構造式（25）−11：



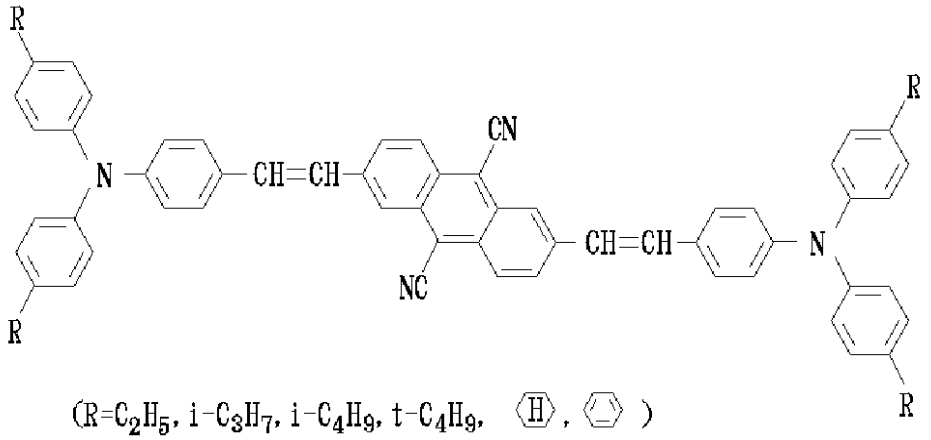
【００１９】
上記及び上記以外の本発明の化合物として、次の化合物を例示することができる。
【化１３８】



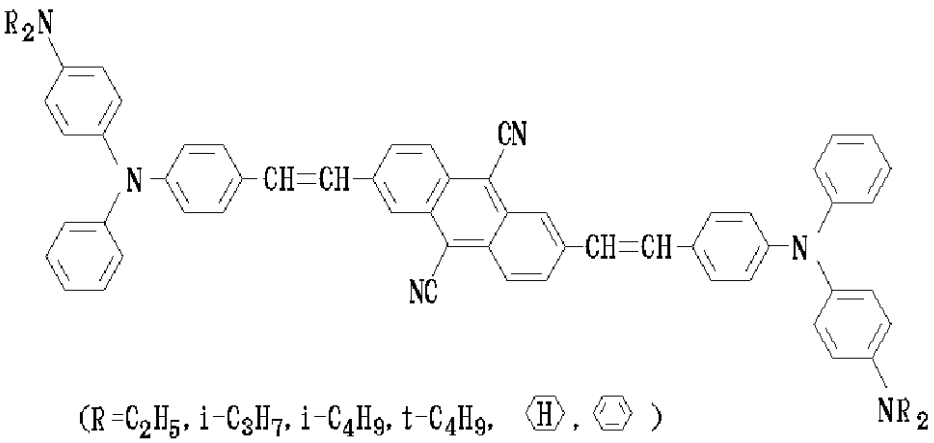
(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



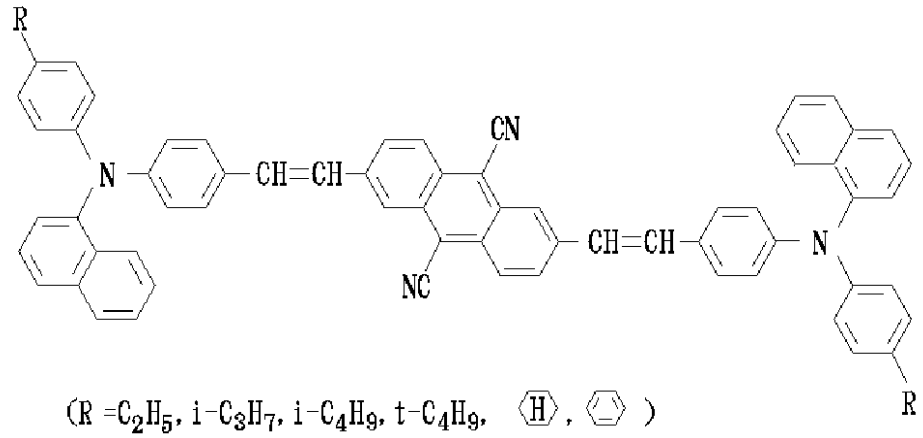
(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



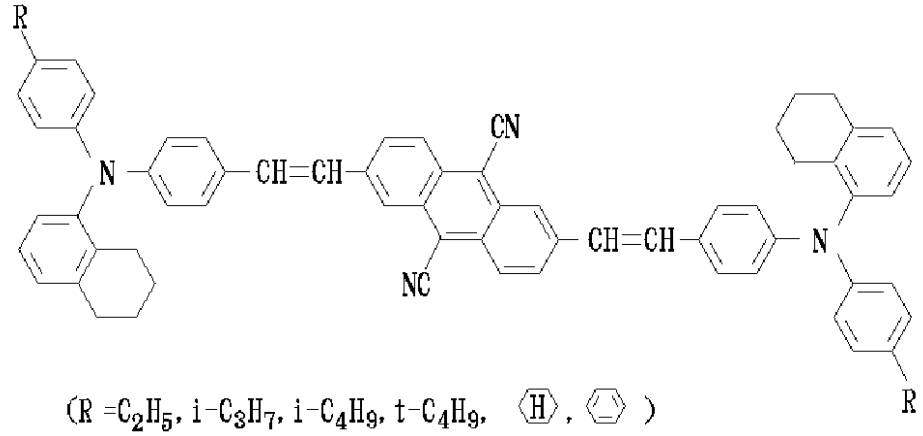
(R=C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



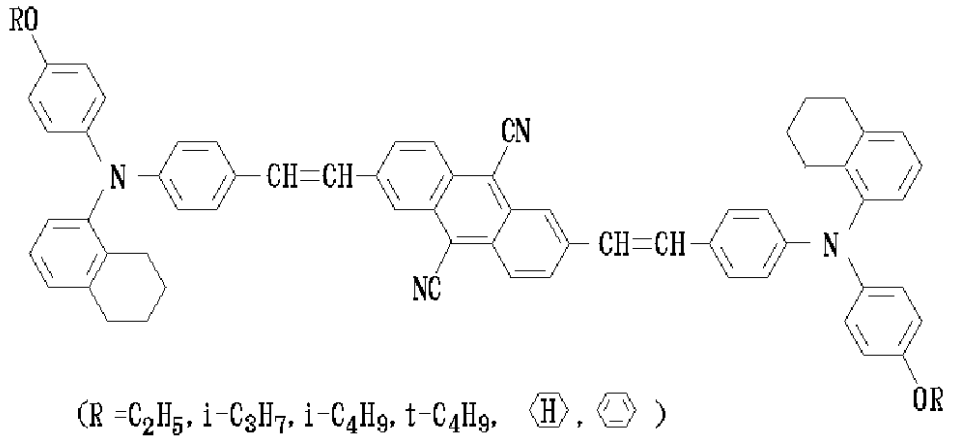
(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, ⬡, ⬡)



(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, ⬡, ⬡)



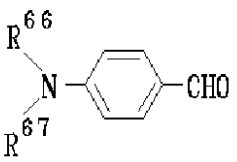
(R =C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, ⬡, ⬡)

【００２０】

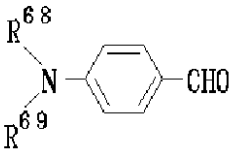
本発明はまた、本発明の化合物を高効率に製造する方法として、下記一般式〔Ｖ〕又は〔VI〕で表される４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドの少なくとも１種と；下記一般式〔VII 〕で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムと；を縮合させることによって、前記一般式〔Ｉ〕、〔II〕、〔III 〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得る、本発明の製造方法も提供するものである。

【化１３９】

一般式〔Ｖ〕：



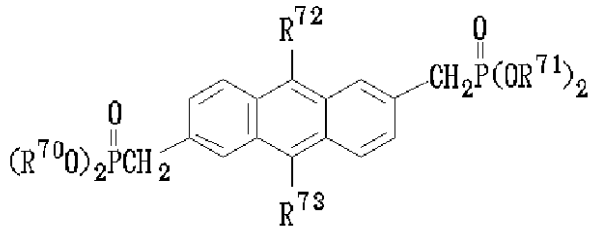
一般式〔ＶＩ〕：



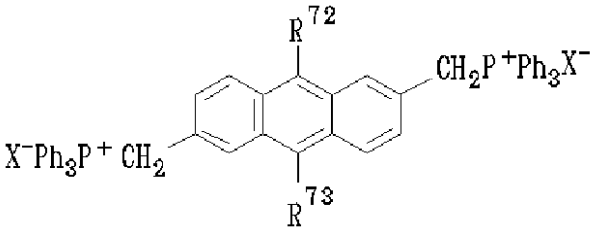
（但し、前記一般式〔Ｖ〕及び〔ＶＩ〕において、R^{66}及びR^{67}はそれぞれ、前記R^{1}、R^{2}、R^{12}、R^{13}、R^{23}、R^{24}、R^{34}又はR^{35}に相当するアリール基であり、R^{68}及びR^{69}はそれぞれ、前記R^{3}、R^{4}、R^{14}、R^{15}、R^{25}、R^{26}、R^{36}又はR^{37}に相当するアリール基である。）

【化１４０】

一般式〔ＶＩＩ〕：



一般式〔ＶＩＩＩ〕：



（但し、前記一般式〔ＶＩＩ〕及び〔ＶＩＩＩ〕において、R^{70}及びR^{71}はそれぞれ、互いに同一の又は異なる炭化水素基（特に炭素数が１～４の飽和炭化水素基がよい：以下、同様）であり、R^{72}及びR^{73}はそれぞれ、前記R^{5}、R^{6}、R^{16}、R^{17}、R^{27}、R^{28}、R^{38}又はR^{39}に相当する基であり、Ｘはハロゲン原子である。）

【００２１】

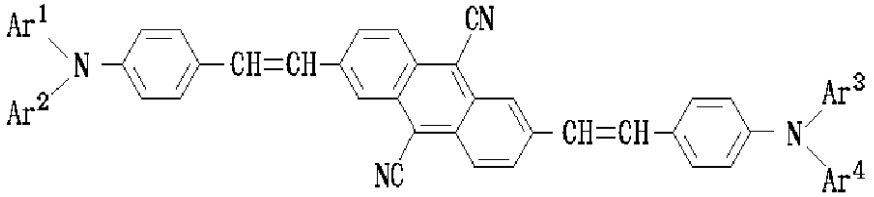
本発明の化合物の製造方法は、具体的には、前記縮合をウィッティヒ－ホーナー（Wittig-Horner)反応又はウィッティヒ（Wittig）反応によって行い、前記ジホスホン酸エステル及び／又は前記ジホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドと縮合させるものである。

【００２２】

例えば、下記一般式（６）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得るに際し

【化１４１】

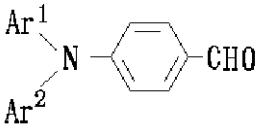
一般式（６）：



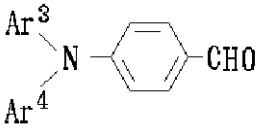
（但し、前記一般式（６）において、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}はそれぞれ、前記したものと同じである。）、下記一般式（３３）又は（３４）で表される４－（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドの少なくとも１種と；下記一般式（３５）で表されるジホスホン酸エステル又は下記一般式（３６）で表されるジホスホニウムと；を縮合させる。

【化１４２】

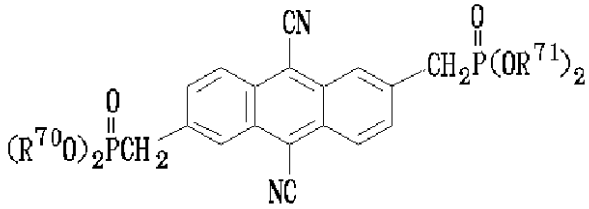
一般式（33）：



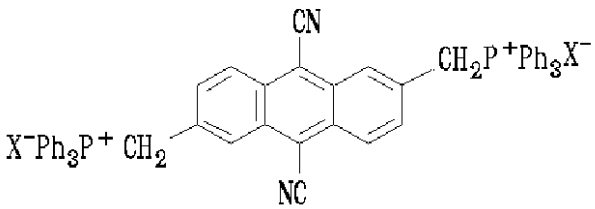
一般式（34）：



一般式（35）：



一般式（36）：



（但し、前記一般式（３３）、（３４）、（３５）及び（３６）において、Ａｒ^{1}、Ａｒ

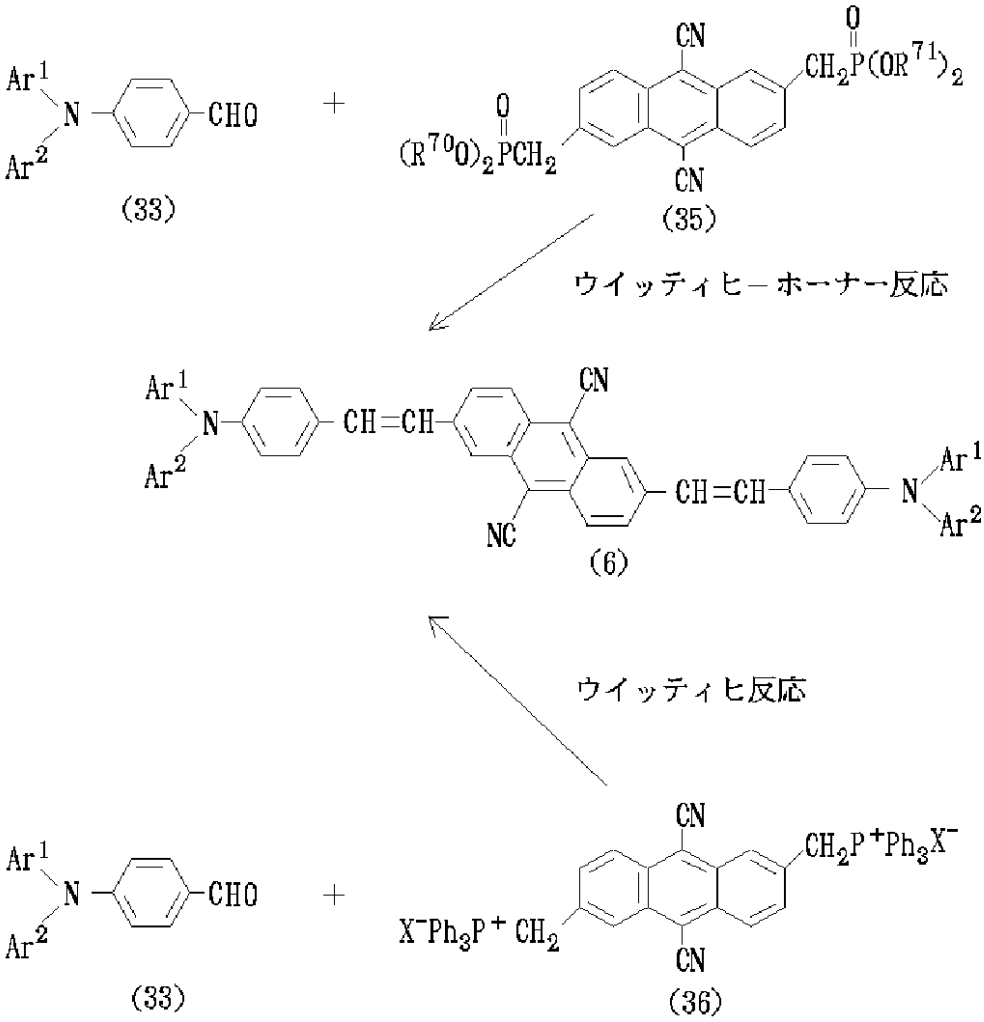
^{2}、Ａｒ^{3}、Ａｒ^{4}、Ｒ^{70}、Ｒ^{71}及びＸは前記したものと同じである。）

【００２３】

この反応をスキームで示すと、例えば次の反応スキーム１のようになる。

【化１４３】

反応スキーム１　：



【００２４】

この反応はまず、一般式（３５）又は（３６）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（３３）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。

【００２５】

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－ジアザビシクロ[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。

【００２６】

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（６）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、或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。

【００２７】

本発明の化合物の製造方法によって、前記一般式（１３）、（１３’）、（１４）、（１５）、（１６）、（１７）、（１７’）、（１７”）、（２０）、（２１）、（２２）、（２３）、（２４）、（２４’）、（２４”）で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得ることができ、具体的には、前記構造式（１８）－１、（１８）－２、（１８）－２’、（１８）－３、（１８）－４、（１８）－５、（１８）－６、（１８）－７、（１８）－８、（１８）－９、（１８）－１０、（１８）－１０’、（１８）－１０”、（１８）－１１、（２５）－１、（２５）－２、（２５）－２’、（２５）－３、（２５）－４、（２５）－５、（２５）－６、（２５）－７、（２５）－８、（２５）－９、（２５）－１０、（２５）－１０’、（２５）－１０”、（２５）－１１で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物を得ることができる。

【００２８】

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。

【００２９】

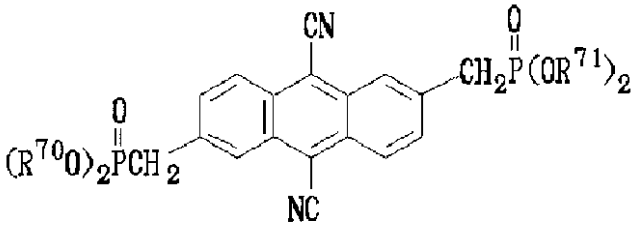
即ち、前記一般式〔Ｉ〕、〔II〕　〔III 〕又は〔IV〕で表されるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物の合成中間体として用いられ、前記一般式〔VII 〕で表されるジホスホン酸エステル又は前記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムである。

【００３０】

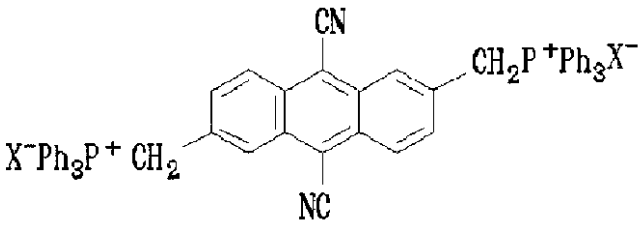
この合成中間体（以下、本発明の合成中間体１と称する。）は、具体的には下記一般式（３５）、（３６）、（３７）又は（３８）で表される。

【化１４４】

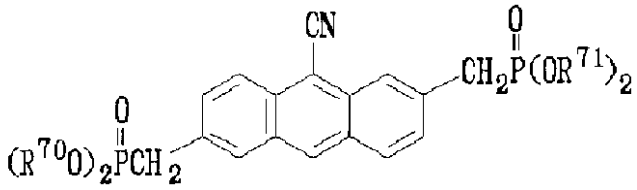
一般式 (35)：



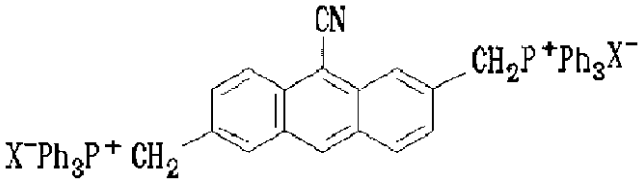
一般式 (36)：



一般式（37）：



一般式（38）：



（但し、前記一般式（３５）、（３６）、（３７）及び（３８）において、R^{70}、R^{71}及びＸは前記したものと同じである。）

【００３１】

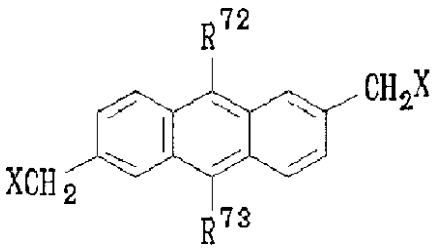
本発明の合成中間体１は、その前駆体としての合成中間体から次のようにして導くことができる。

【００３２】

即ち、下記一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式〔Ｘ〕で表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〔VII〕で表されるジホスホン酸エステル、又は前記一般式〔VIII〕で表されるジホスホニウムを合成中間体として得る。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時間としてよい。

【化１４５】

一般式〔IX〕：



（但し、前記一般式〔IX〕において、R^{72}及びR^{73}はそれぞれ、互いに同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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。）

一般式〔Ｘ〕：

$P(OR^{74})_3$　又は $P(OR^{75})_3$

（但し、前記一般式〔Ｘ〕において、Ｒ^{74}及びＲ^{75}はそれぞれ、同一の又は異なる炭化水素基、特に炭素数１～４の飽和又は不飽和の炭化水素基である。）

【００３３】

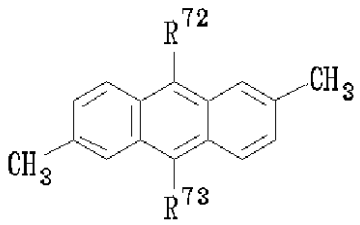
本発明では、合成中間体１を得るための合成中間体として、前記一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アリール化合物（以下、合成中間体２と称する。）を用いるのがよい。

【００３４】

この合成中間体２は、下記一般式〔XI〕で表されるジメチルアントラセン化合物と、下記一般式〔XII〕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分～４８時間の反応時間で反応させる。

【化１４６】

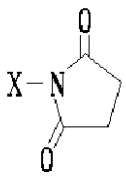
一般式〔XI〕：



（但し、前記一般式〔XI〕において、Ｒ^{72}及びＲ^{73}はそれぞれ、同一の又は異なる基であって、それらの１つがシアノ基、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、残りが水素原子、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１４７】

一般式〔XII〕：



（但し、前記一般式〔XII〕において、Ｘはハロゲン原子である。）

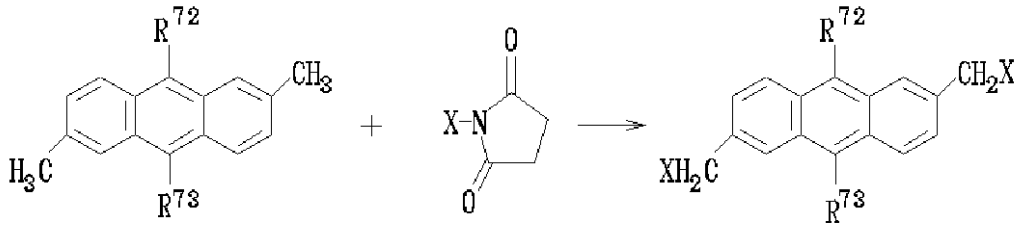
【００３５】

以上に述べた各合成中間体１、２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。

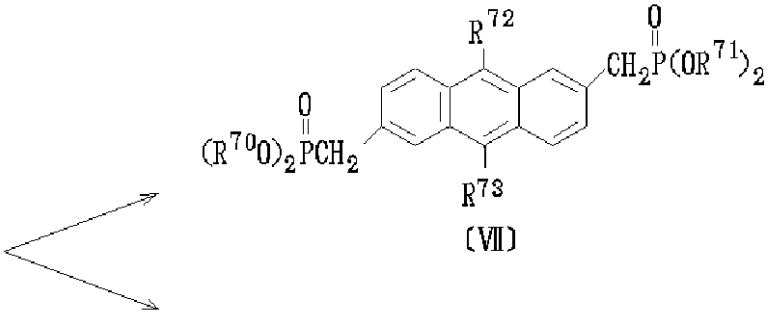
【００３７】

【化１４８】

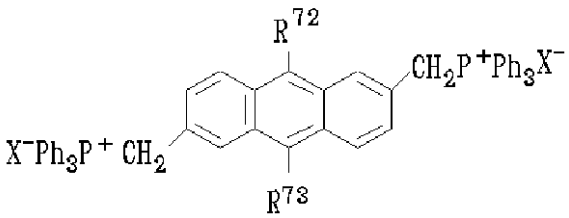
反応スキーム２：



〔XI〕 〔XII〕 〔IX〕



〔VII〕



〔VIII〕

【００３８】
図１１～図１４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。

【００３９】
図１１は、陰極３を発光２０が透過する透過型有機電界発光素子Ａであって、発光２０は保護層４の側からも観測できる。図１２は、陰極３での反射光も発光２０として得る反射型有機電界発光素子Ｂを示す。

【００４０】
図中、１は有機電界発光素子を形成するための基板であり、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。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共用することもできる。２は透明電極（陽極）であり、ＩＴＯ（Indium tin oxide）、SnO_2 等を使用できる。

【００４１】
また、５は有機発光層であり、本発明の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。後述するように、例えば、正孔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を使用できる。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もしくは両方が、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。また、発光性能を上げるために、少なくとも１種以上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種以上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。

【００４２】

本発明の化合物が、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つ場合、素子構成中、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、本発明の化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

【００４３】

なお、図１１及び図１２中、３は陰極であり、電極材料としては、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ等の活性な金属とＡｇ、Ａｌ、Ｉｎ等の金属との合金、或いはこれらを積層した構造を使用できる。透過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。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により、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。また、８は電流注入用の駆動電源である。

【００４４】

この有機電界発光素子において、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、本発明の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、本発明の化合物が用いられてよい。

【００４５】

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１３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膜４によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Ｃである。

【００４６】

図１３に示すように、発光素子を省略した層構造の場合には、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。

【００４７】

また、図１４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膜４によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子Ｄである。

【００４８】

図１４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一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【００４９】

上述した各有機電界発光素子Ｃ、Ｄにおいて、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１３及び図１４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よい。また、素子Ｃ、Ｄはいずれも、透過型、反射型のいずれの構造も採りうる。

【００５０】

また、陽極２は、透明電極であり、ＩＴＯ（indium tin oxide）やSnO_2等が使用できる。この陽極２と正孔輸送層６（又は正孔輸送層１０）との間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若しくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護膜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の側面に絶縁層が設けられてもよい。

【００５１】
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本発明の化合物が含有され、発光性の正孔輸送層６又は電子輸送層７としてよい。有機電界発光素子Ｄにおける有機層５ｂは、正孔輸送層１０と上記した本発明の化合物を含有する発光層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、種々の積層構造を取ることができる。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いてもよい。
【００５２】
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（例えば、芳香族アミン類やピラゾリン類等）との共蒸着によって形成してもよい。さらに、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるために、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。
【００５３】
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に、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１０と電子輸送層１２との間に挟持させた構造であるのがよい。又は、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれらの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（ホールブロッキング層やエキシトン生成層等）をその層構成に含ませることも可能である。
【００５４】
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。
【００５５】
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等、適宜その材料を選択できる。
【００５６】
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。
【００５７】
次に、図１５は、有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成図である。図示のごとく、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）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る。
【００５８】
即ち、図１５は例えば８×３ＲＧＢ単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方とからなる積層体５を陰極３と陽極２の間に配置したものである（図１３又は図１４参照）。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパター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１５及び１４により時系列的に信号電圧を印加し、その交差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もちろん、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、マルチカラー或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。

【００５９】

【実施例】

以下、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。

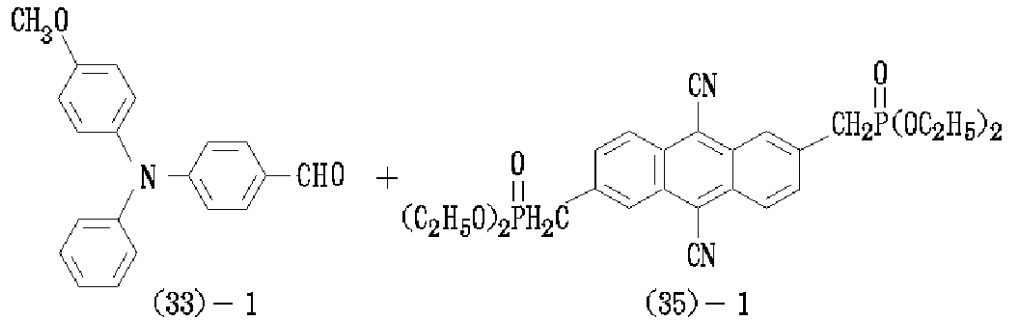
【００６０】

実施例１

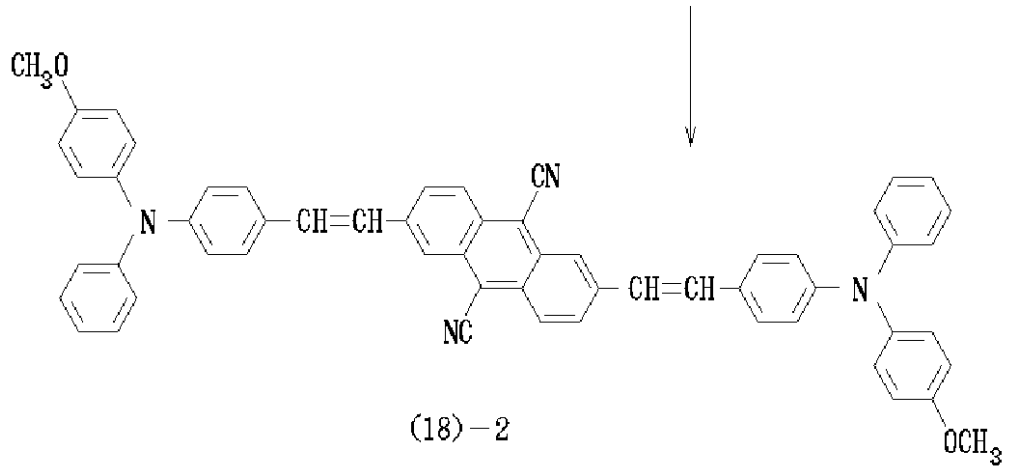
＜ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－２）の合成例＞

【００６１】

【化１４９】



(33)－1　　(35)－1



(18)－2

【００６２】

反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）１３．１ｍｍｏｌを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１０ｍｌに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（３５）－１）２．１９ｍｍｏｌの無水テトラヒドロフランと無水ジメチルホルムアミドの１：１混合溶液１２０ｍｌを滴下し、続いて４－[Ｎ－フェニル－Ｎ－（４－メトキシフェニル）アミノ] ベンズアルデヒド（構造式（３３）－１）１．３０ｇ（４．２９ｍｍｏｌ）の無水テトラヒドロフラン溶液３０ｍｌを滴下して、７時間攪拌した。反応混合液を少量の氷でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【００６３】

シリカゲルクロマトグラフィー（ＷＡＫＯ－ｇｅｌ　Ｃ－３００，テトラヒドロフラン：ヘキサン＝１：８）により精製し、アセトン－ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－２）の赤色結晶０．２５７ｇを得た。

【００６４】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率１４％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):3.83(6H,s),6.87(4H,d),6.90(4H,m),
7.12(8H,d),7.18-7.39(4H,m),7.45(4H,d),
8.04(2H,d),8.32(4H,s),8.40(2H,d).

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図１に示す通りであった（なお、図中のＴＭＳは^{1}ＨＮＭＲスペクトル測定時に添加する基準物質であるトリメチルシランのピーク：以下、同様）。ガラス転移点は１５０℃、融点は３２１℃であった。

【００６５】

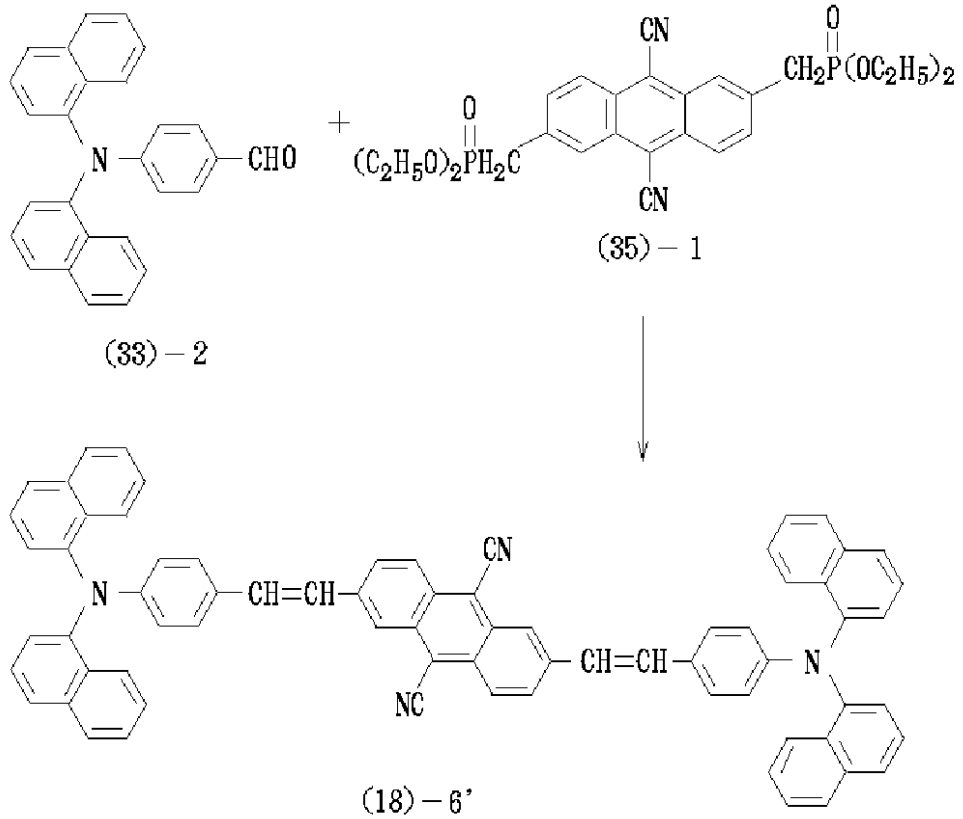
トルエン溶液の可視吸収極大は５６６ｎｍ、蛍光極大波長は６４５ｎｍであった。

【００６６】

実施例２

＜ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－６’）の合成例＞

【化１５０】



【００６７】

反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）３．７５ｍｍｏｌを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン１０ｍｌに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（３５）－１）０．７３４ｍｍｏｌと４－[Ｎ，Ｎ－ジナフチルアミノ] ベンズアルデヒド（構造式（３３）－２）０．５７９ｇ（１．５５ｍｍｏｌ）の無水テトラヒドロフランと無水ジメチルホルムアミドの３：１混合溶液８０ｍｌを滴下して、１２時間攪拌した。反応混合液を少量の氷でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【００６８】

シリカゲルクロマトグラフィー（ＷＡＫＯ－ｇｅｌ　Ｃ－３００，トルエン）により精製し、トルエンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－６’）の赤色結晶０．４１９ｇを得た。

【００６９】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率５９％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):6.68(4H,d),7.12(d,2H),7.26-7.42(22H,m),
7.48(4H,t),7.73(4H,d),7.89(4H,d),7.96(2H,d),
8.05(4H,d),8.24(2H,s),8.33(2H,d)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図２に示す通りであった。ガラス転移点は２１４℃、融点は２５５℃であった。

【００７０】

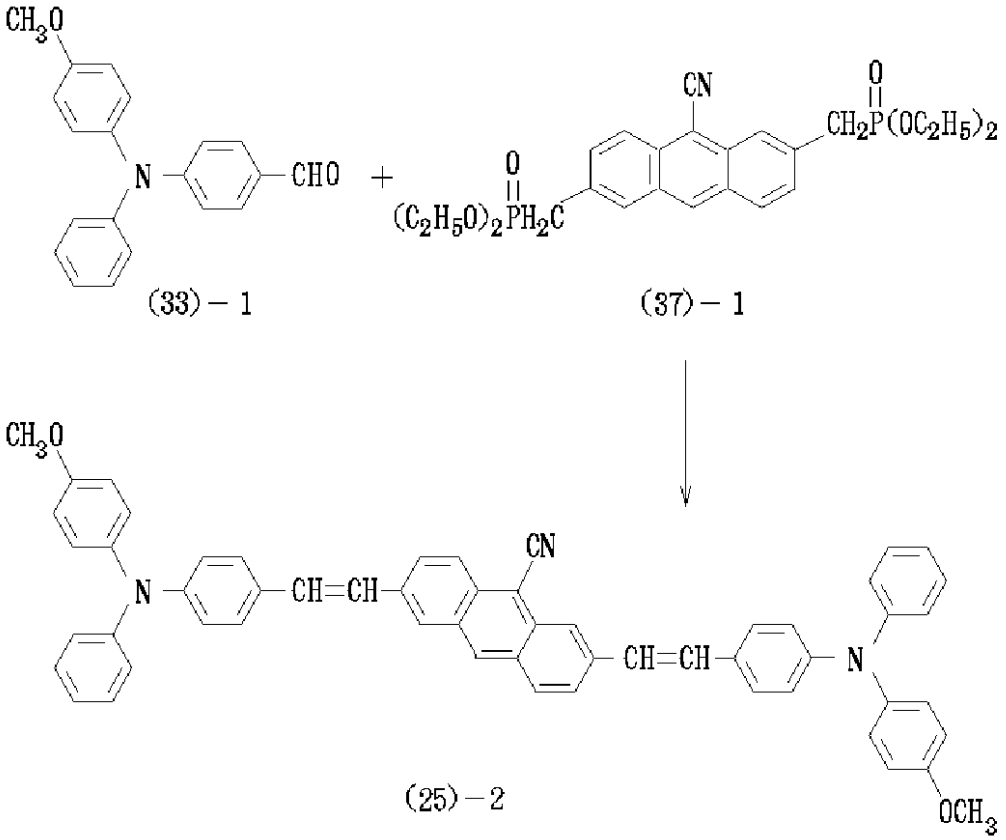
トルエン溶液の可視吸収極大は５５６ｎｍ、蛍光極大波長は６１５ｎｍであった。

【００７１】

実施例３

＜ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（２５）－２）の合成例＞

【化１５１】



【００７２】

反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）１０．０ｍｍｏｌを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン１０ｍｌに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式（３７）－１）１．１０ｍｍｏｌの無水テトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを滴下し、１時間攪拌した。続いて４－[Ｎ－フェニル－Ｎ－（４－メトキシフェニル）アミノ] ベンズアルデヒド（構造式（３３）－１）０．６００ｇ（２．６４ｍｍｏｌ）の無水テトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを滴下して、２４時間攪拌した。反応混合液を少量の氷でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【００７３】

シリカゲルクロマトグラフィー（ＷＡＫＯ－ｇｅｌ　Ｃ－３００，テトラヒドロフラン：ヘキサン＝２：３）により精製し、アセトン－ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（２５）－２）の赤色結晶０．２２８ｇを得た。

【００７４】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率２６％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):3.83(6H,s),6.87(4H,d),7.03(6H,m),
7.14(8H,d),7.18-7.35(2H,d),7.44(4H,m),7.83(1H,d),
7.95-8.01(3H,m),8.28(1H,s),8.33(1H,d),8.51(1H,s)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図３に示す通りであった。ガラス転移点は１２４℃、融点は２１５℃であった。

【００７５】

トルエン溶液の可視吸収極大は４９０ｎｍ、蛍光極大波長は６１０ｎｍであった。

【００７６】

参考例１

＜ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（３２）－１）の合成例＞

【００７７】

実施例１の化合物（構造式（１８）－２）の合成と同様の方法にて合成を行い、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（３２）－１）を得た。

【００７８】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):6.99(2H,d),7.04-7.31(10H,m),7.45(4H,d),
7.73(2H,d),7.91(2H,s),7.94(2H,d),8.30(2H,s)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図４に示す通りであった。

【００７９】

ＴＨＦ溶液の可視吸収極大は４４３ｎｍ、蛍光極大波長は５００ｎｍであった。

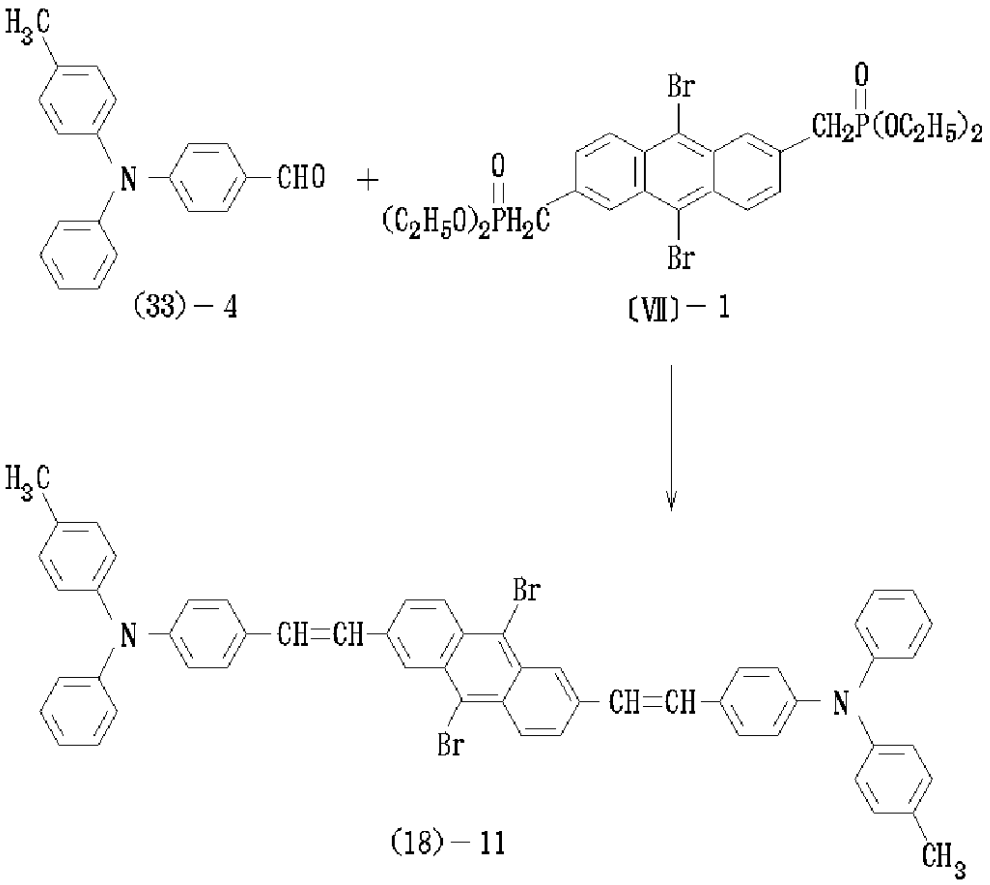
【００８０】

実施例４

＜ビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－１１）の合成例＞

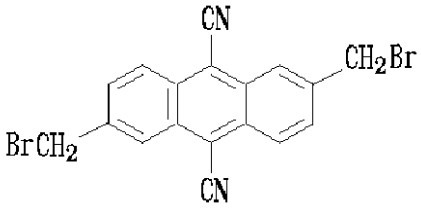
【００８１】

【化１５３】



【００８２】
反応容器に水素化ナトリウム（ミネラルオイル入り）８．２４ｍｍｏｌを計り取り、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン２０ｍｌに懸濁させた。室温で攪拌しながら、ジホスホン酸エステル（構造式〔VII 〕－１）（ ０．８２４ｍｍｏｌ）の無水テトラヒドロフラン溶液５０ｍｌを滴下し、３０分攪拌した。続いて４－[Ｎ－フェニル－Ｎ－（４－トルイル）アミノ] ベンズアルデヒド（構造式（３３）－４）０．６６８ｇ（２．３２ｍｍｏｌ）の無水テトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを滴下して５０℃で４０時間攪拌した。反応混合液を少量の氷でクエンチし、飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。
【００８３】
シリカゲルクロマトグラフィー（ＷＡＫＯ－ｇｅｌ　Ｃ－３００，テトラヒドロフラン：ヘキサン＝１：２）により精製し、アセトン－ヘキサンから再結晶することにより、目的物であるビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－１１）の赤褐色結晶０．１７４ｇを得た。
【００８４】
^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率２３％）。
^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):2.35(6H,s),7.02-7.15(16H,m),7.25(2H,d),
7.46(4H,d),7.89(2H,d),8.43(2H,s),8.53(2H,d)

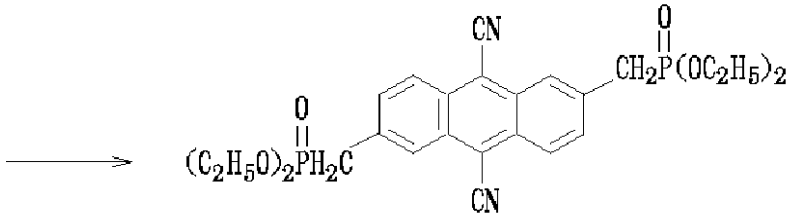
この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図５に示す通りであった。トルエン溶液の可視吸収極大は４７８ｎｍ、蛍光極大波長は５７５ｎｍであった。
【００８５】
実施例５
＜ジホスホン酸エステル（構造式（３５）－１）の合成例＞
【００８６】
【化１５４】



〔IX〕－1

＋ $P(OC_2H_5)_3$

〔X〕－1



(35)－1

【００８７】

２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９，１０－ジカルボニトリル（構造式〔IX〕－１）０．８５４ｇ（２．０６ｍｍｏｌ）をキシレン１５０ｍｌに懸濁させ、亜リン酸トリエチル（構造式〔X〕－１）５．００ｇ（２０．０ｍｍｏｌ）を滴下後、１２５℃で１５時間攪拌した。

【００８８】

反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン１００ｍｌを添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル（構造式（３５）－１）の黄色結晶１．０３ｇを得た。

【００８９】

^{1}HNMR及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率７８％）。

^{1}HNMR（$CDCl_3$）δ(ppm):1.29(12H,t),3.45(4H,d),4.11(8H,q),
7.82(2H,d),8.36(2H,s),8.46(2H,d)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図６に示す通りであった。

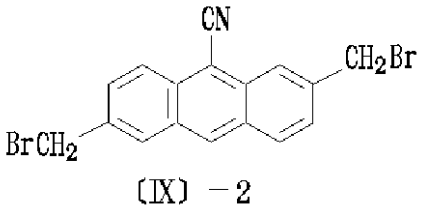
【００９０】

実施例６

＜ジホスホン酸エステル（構造式（３７）－１）の合成例＞

【００９１】

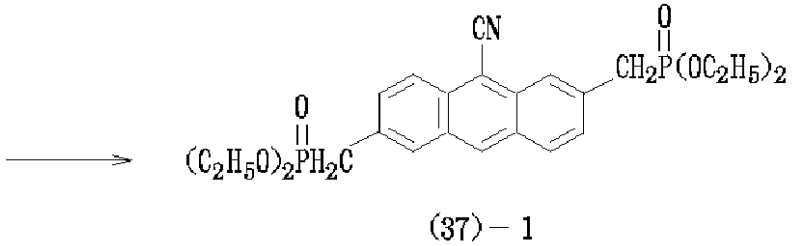
【化１５５】



〔IX〕－2

＋ $P(OC_2H_5)_3$

〔X〕－1

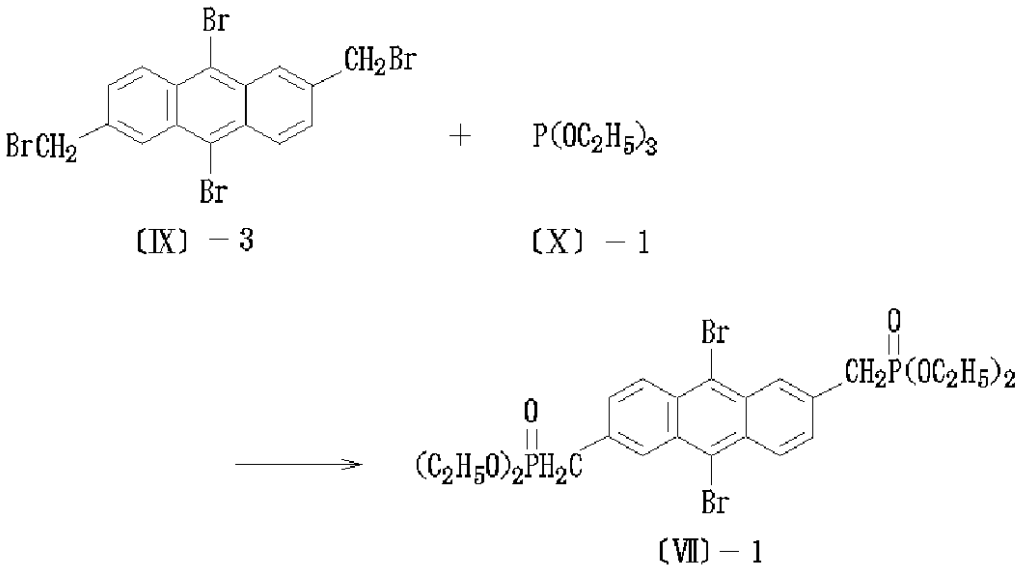


(37)－1

【００９２】
２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９－カルボニトリル（構造式〔IX〕－２）０．４２８ｇ（１．１０ｍｍｏｌ）をキシレン１０ｍｌに懸濁させ、亜リン酸トリエチル（構造式〔X〕－１）０．８７０ｇ（５．２４ｍｍｏｌ）を滴下後、１２５℃で５時間攪拌した。
【００９３】
反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン１０ｍｌを添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル（構造式（３７）－１）の黄色結晶を得た。
【００９４】
^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率９９％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):1.27(12H,m),3.40(4H,m),4.07(8H,m),
7.61(1H,d),7.68(1H,d),7.99-8.06(2H,m),
8.26(1H,s),8.37(1H,d),8.61(1H,s)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図７に示す通りであった。
【００９５】
実施例７
＜ジホスホン酸エステル（構造式〔VII〕－１）の合成例＞
【００９６】
【化１５６】



〔IX〕－３　　〔X〕－１　　〔VII〕－１

【００９７】
２，６－ジ（ブロモメチル）－９，１０－ジブロモアントラセン（構造式〔IX〕－３）４３０ｍｇ（０．８２４ｍｍｏｌ）をキシレン２５ｍｌに懸濁させ、亜リン酸トリエチル（構造式〔X〕－１）１．４５ｇ（８．７５ｍｍｏｌ）を滴下後、１２５℃で１０時間攪拌した。
【００９８】
反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン１０ｍｌを添加して静置し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物であるジホスホン酸エステル（構造式〔VII〕－１）の黄色結晶を得た。
【００９９】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率９９％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):1.29(12H,t),3.43(4H,d),4.08(8H,q),
7.61(2H,d),8.45(2H,s),8.53(2H,d)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図８に示す通りであった。

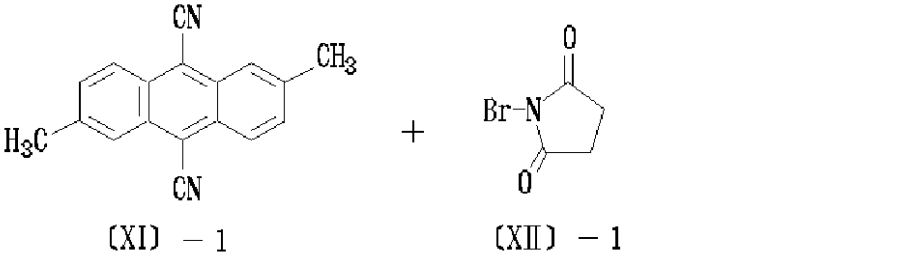
【０１００】

実施例８

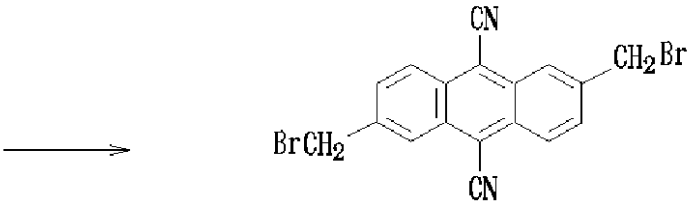
＜２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９，１０－ジカルボニトリル（構造式〔IX〕－１）の合成例＞

【０１０１】

【化１５７】



〔XI〕－１　　〔XII〕－１



〔IX〕－１

【０１０２】

２，６－ジメチルアントラセン－９，１０－ジカルボニトリル（構造式〔XI〕－１）１．５０ｇ（５．８５ｍｍｏｌ）をクロロホルム４００ｍｌに溶解し、窒素置換した後、還流しながらＮ－ブロモスクシンイミド（構造式〔XII〕－１）１８．０ｇ（１０１ｍｍｏｌ）を１２時間ごとに６回に分けて添加した。

【０１０３】

反応溶液を濃縮してアルミナクロマトグラフィー（活性アルミナ３００メッシュ、クロロホルム）により精製し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、目的物である２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９，１０－ジカルボニトリル（構造式〔IX〕－１）の黄色結晶１．７６ｇを得た。

【０１０４】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率７３％）。

^{1}ＨＮＭＲ（$CDCl_3$）δ(ppm):4.73(4H,s),7.90(2H,d),8.45-8.53(4H,m)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図９に示す通りであった。

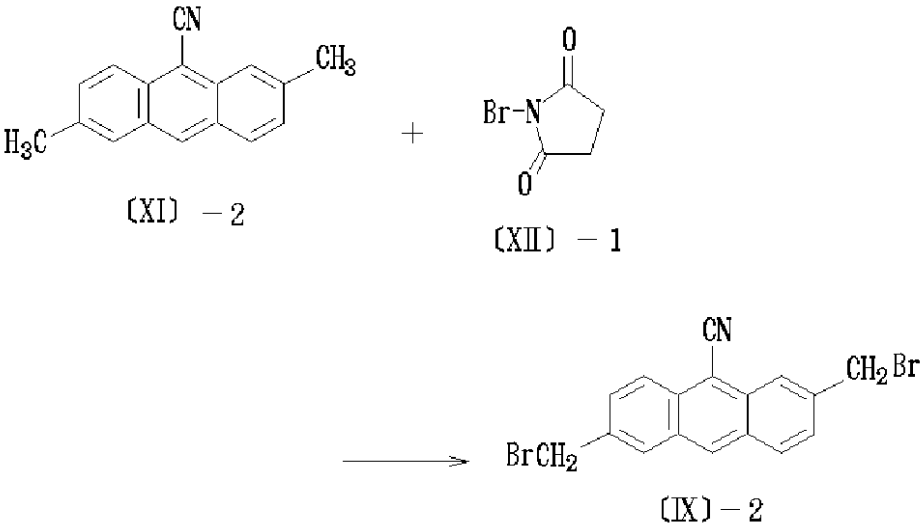
【０１０５】

実施例９

＜２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９－カルボニトリル（構造式〔IX〕－２）の合成例＞

【０１０６】

【化１５８】



〔XI〕－2　　〔XII〕－1　　〔IX〕－2

【０１０７】
２，６－ジメチルアントラセン－９－カルボニトリル（構造式〔XI〕－２）０．６５０ｇ（２．８１ｍｍｏｌ）をクロロホルム１００ｍｌに溶解し、窒素置換した後、還流しながらＮ－ブロモスクシンイミド（構造式〔XII〕－１）７．５０ｇ（４２．２ｍｍｏｌ）を１２時間ごとに６回に分けて添加した。

【０１０８】
反応溶液を濃縮してシリカゲルクロマトグラフィー（ＷＡＫＯ－ｇｅｌ　Ｃ－３００，テトラヒドロフラン：ヘキサン＝１：４）により精製し、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、トルエンから再結晶して目的物である２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９－カルボニトリル（構造式〔IX〕－２）の黄色結晶０．４７０ｇを得た。

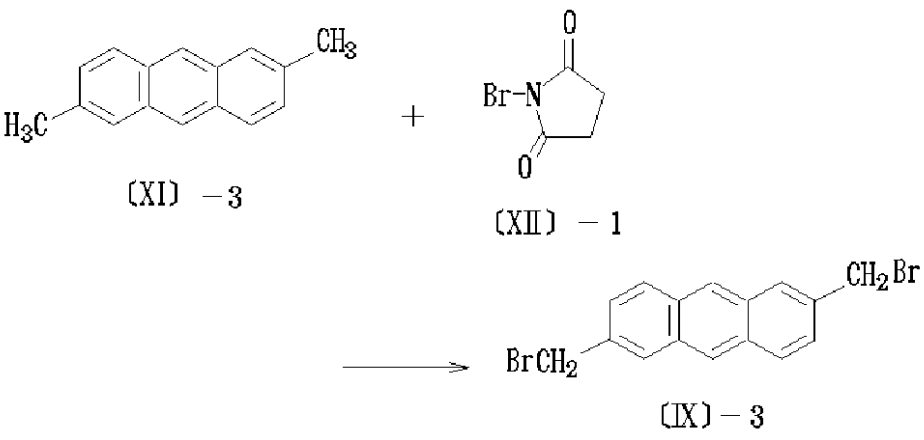
【０１０９】
^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率４３％）。

^{1}ＨＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）δ(ppm):4.70(2H,s),7.64(1H,d),7.75(1H,d),
8.05-8.10(2H,m),8.38-8.44(2H,m),8.63(1H,m)

この^{1}ＨＮＭＲスペクトルは図１０に示す通りであった。

【０１１０】
参考例２
＜２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン（構造式〔IX〕－３）の合成例＞

【０１１１】
【化１５９】



〔XI〕－3　　〔XII〕－1　　〔IX〕－3

【０１１２】

２，６－ジメチルアントラセン（構造式〔XI〕－３）０．５００ｇ（２．４２ｍｍｏｌ）をクロロホルム１００ｍｌに溶解し、窒素置換した後、還流しながらＮ－ブロモスクシンイミド（構造式〔XII〕－１）６．４５ｇ（３６．３ｍｍｏｌ）を２４時間ごとに２回に分けて添加した。

【０１１３】

反応溶液を濃縮して、生じた沈殿をろ別してヘキサンで繰り返し洗い、テトラヒドロフランから再結晶して目的物である２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセンの黄色結晶０．４３０ｇを得た。

【０１１４】

^{1}ＨＮＭＲ及びＦＡＢ－ＭＳ測定により、目的物と同定した（収率３４％）。

【０１１５】

【発明の作用効果】

本発明の化合物は、導入される置換基に依存して、黄色～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、高いガラス転移点及び融点を有する物質であり、耐熱性に優れると共に、電気的、熱的或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、本発明の化合物は、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。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－２）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図２】本発明のビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－６）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図３】本発明のビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（２５）－２）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図４】　本発明の参考例のビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（３２）－１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図５】本発明のビス（アミノスチリル）アントラセン化合物（構造式（１８）－１１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図６】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（構造式（３５）－１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図７】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（構造式（３７）－１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図８】本発明の合成中間体としてのジホスホン酸エステル（（構造式〔VII〕－１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図９】　合成中間体としての２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９，１０－ジカルボニトリル（構造式〔IX〕－１）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図１０】　合成中間体としての２，６－ジ（ブロモメチル）アントラセン－９－カルボニトリル（構造式〔IX〕－２）の^{1}ＨＮＭＲスペクトル図である。

【図１１】本発明に基づく有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図１２】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図１３】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

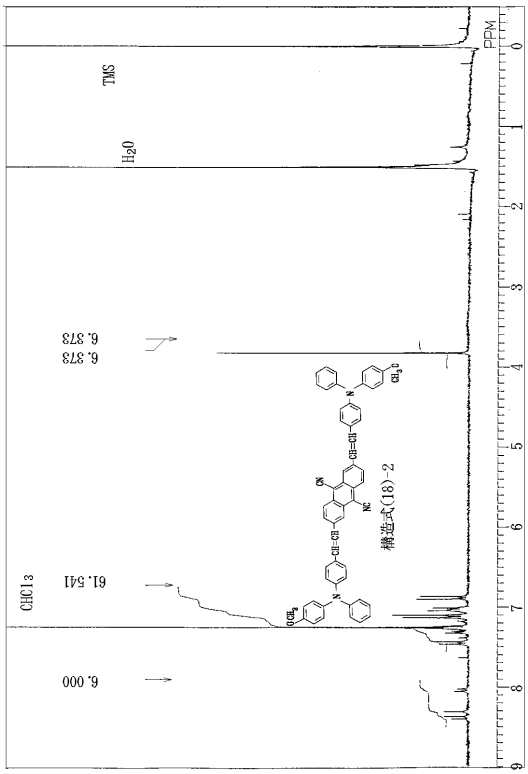
【図１４】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図１５】同、有機電界発光素子を用いたマルチ又はフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

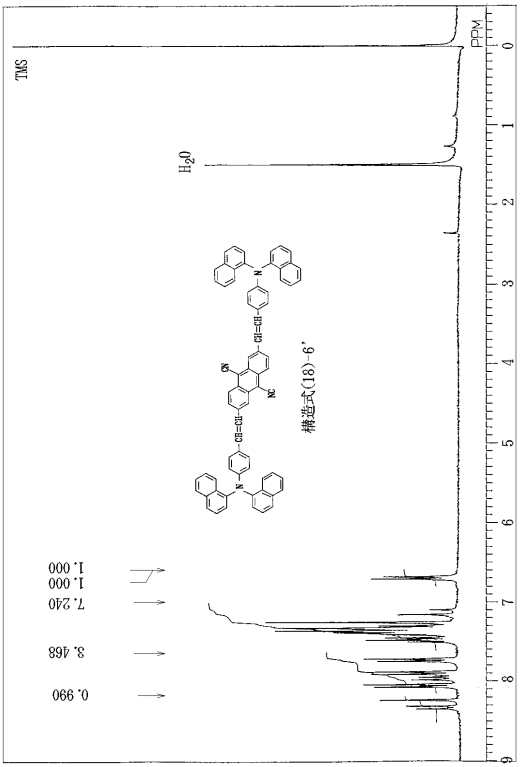
【符号の説明】

１…基板、２…透明電極（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、
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…有機電界発光素子

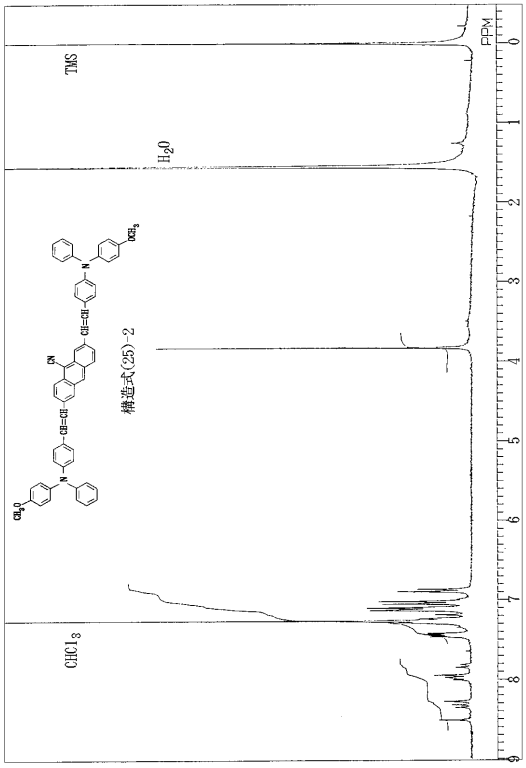
【図１】


PPM
TMS
H2O
6.373
6.373
CHCl3
61.541
6.000
構造式(18)-2

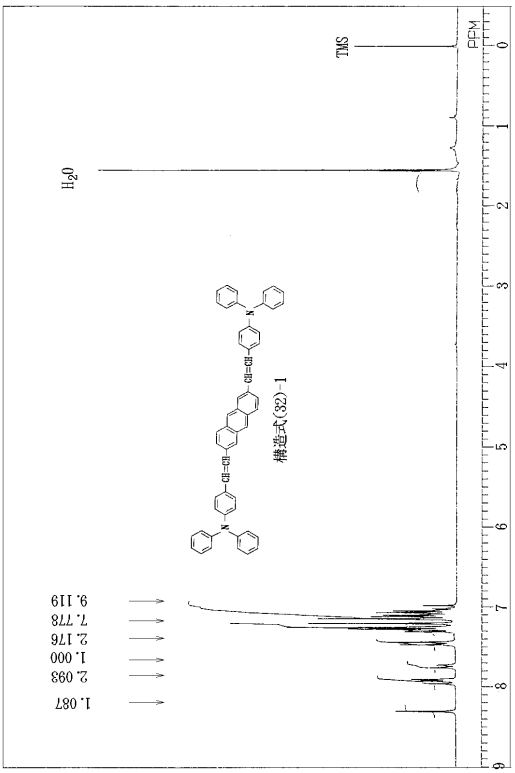
【図２】


PPM
TMS
H2O
1.000
1.000
7.240
3.468
0.990
構造式(18)-6'

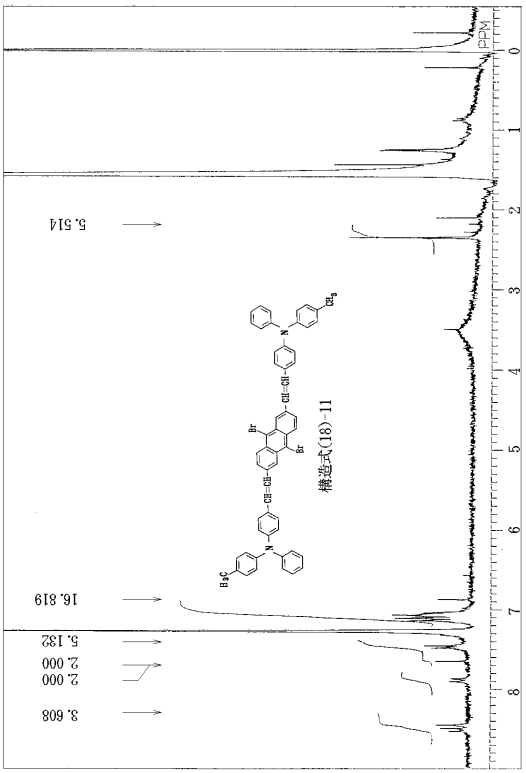
【図３】


PPM
TMS
H2O
CHCl3
構造式(25)-2

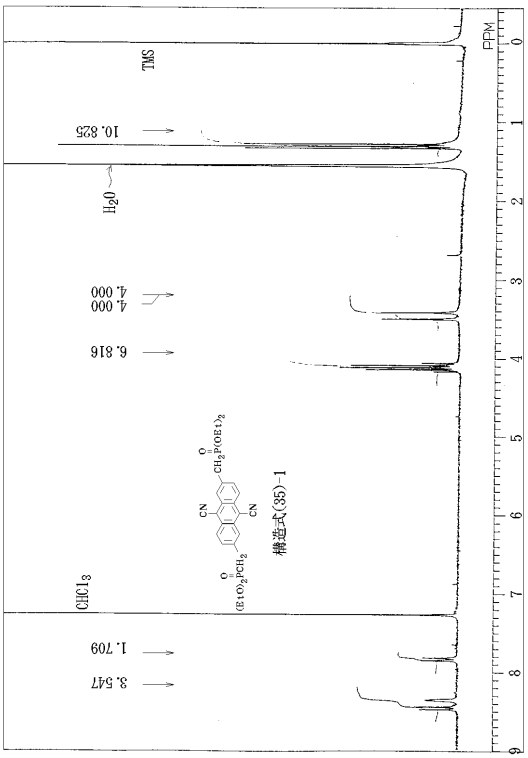
【図４】


PPM
TMS
H2O
1.087
2.093
1.000
2.176
7.778
9.119
構造式(32)-1

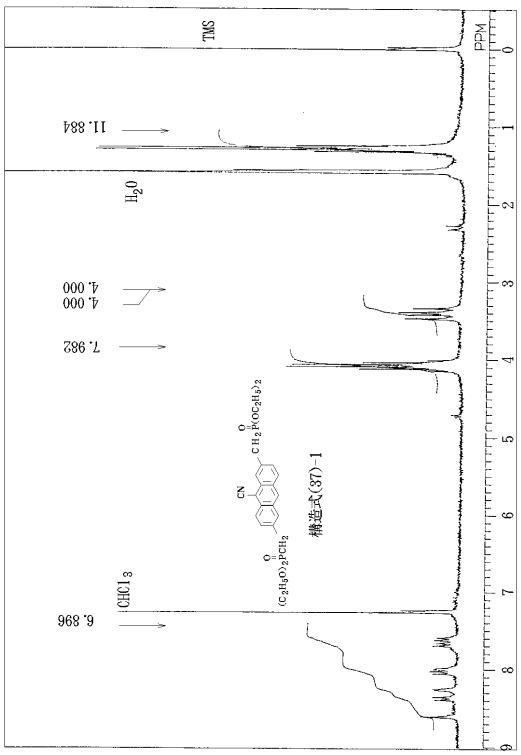
【図５】


PPM
5.514
16.819
5.132
2.000
2.000
3.608
構造式(18)-11

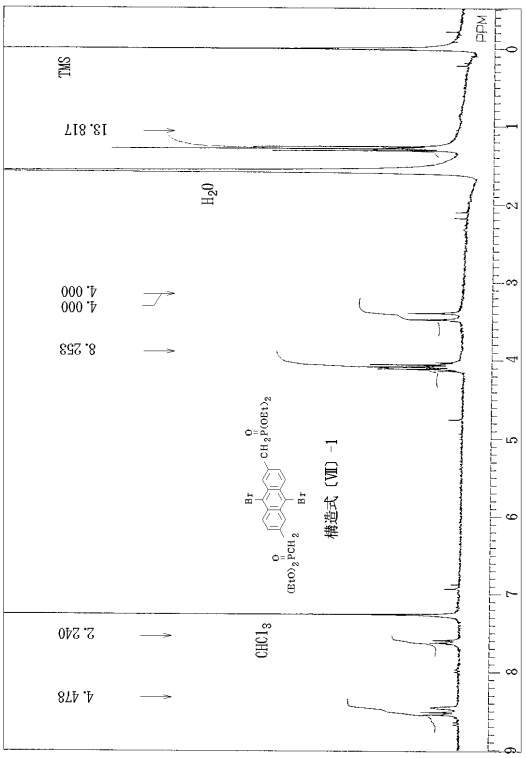
【図６】


PPM
TMS
10.825
H2O
4.000
4.000
6.816
CHCl3
1.709
3.547
構造式(35)-1

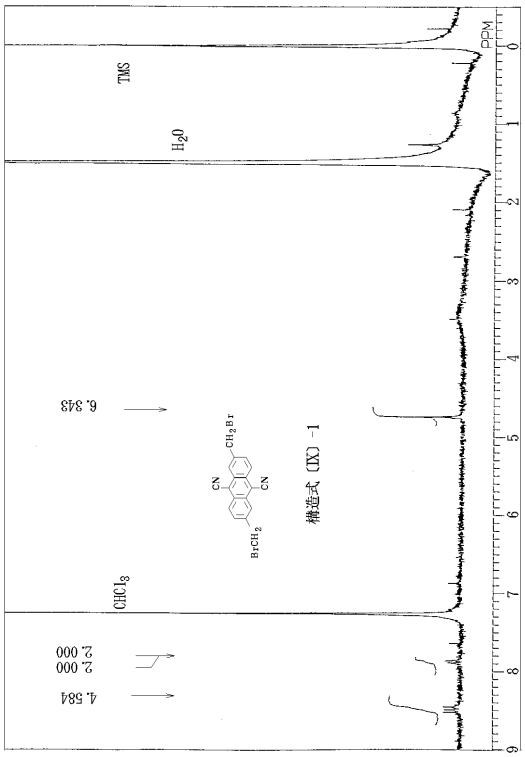
【図７】


PPM
TMS
11.884
H2O
4.000
4.000
7.982
CHCl3
6.896
構造式(37)-1

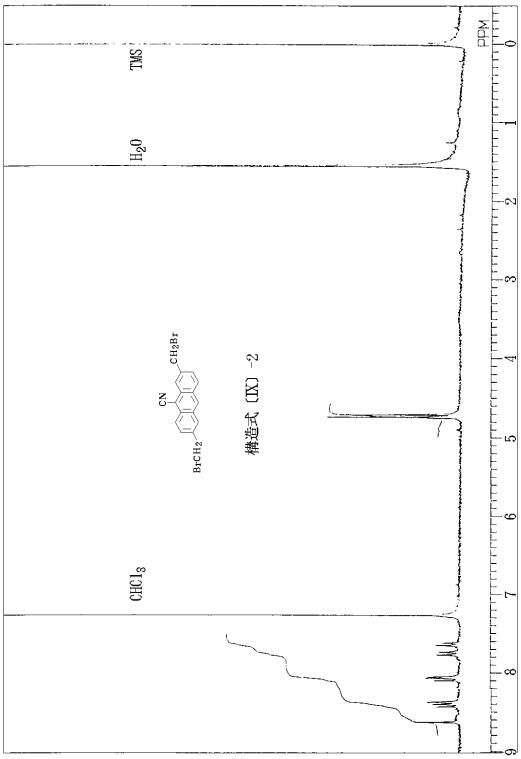
【図８】


PPM
TMS
13.817
H2O
4.000
4.000
8.253
CHCl3
2.240
4.478
構造式（VIII）-1

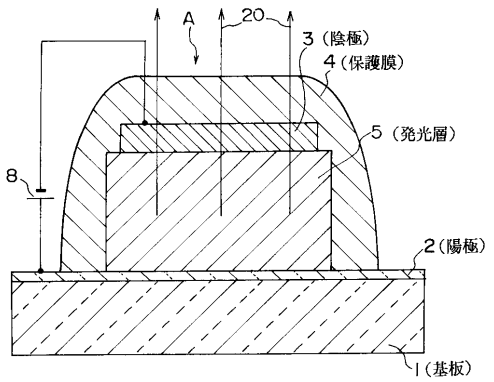
【図９】



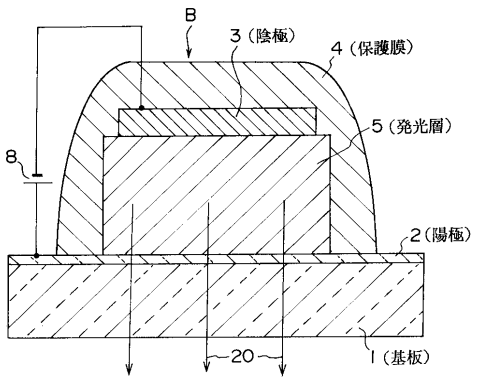
【図１０】



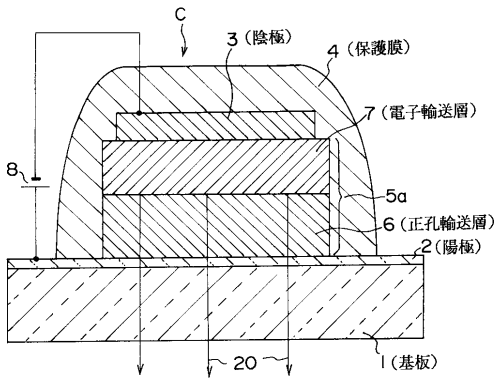
【図１１】



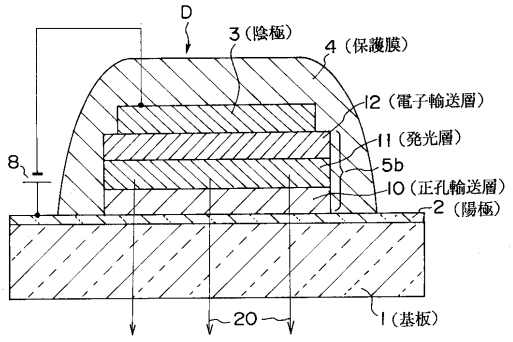
【図１２】



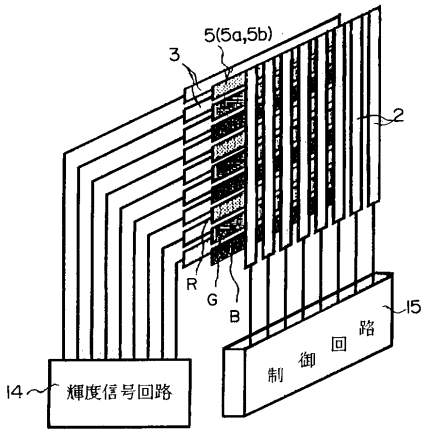
【図１３】



【図１４】



【図１５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C07C 213/08	***(2006.01)***	C07C	213/08	
C07C 217/92	***(2006.01)***	C07C	217/92	
C07C 253/30	***(2006.01)***	C07C	253/30	
C07C 255/58	***(2006.01)***	C07C	255/58	
C07F 9/40	***(2006.01)***	C07F	9/40	E
C07F 9/54	***(2006.01)***	C07F	9/54	
C09B 57/00	*(2006.01)*	C09B	57/00	Z
C09K 11/06	*(2006.01)*	C09K	11/06	
		C09K	11/06	625

審査官　冨永　保

(56)参考文献　特開平１０－２５１６３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１８８６４９（ＪＰ，Ａ）
Tetrahedron Letters (1991), 32(39), 5227-30

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)