

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5095948号
(P5095948)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 251/24	(2006.01)	C O 7 D 251/24	C S P
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B
C O 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22	B
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 9 K 11/06	6 4 0
		C O 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2006-45366 (P2006-45366)
 (22) 出願日 平成18年2月22日(2006.2.22)
 (65) 公開番号 特開2007-223929 (P2007-223929A)
 (43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)
 審査請求日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(73) 特許権者 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (73) 特許権者 000173762
 公益財団法人相模中央化学研究所
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1
 (72) 発明者 山川 哲
 東京都西東京市新町5-11-18
 (72) 発明者 相原 秀典
 神奈川県海老名市中新田798高宮ハイッ
 B201
 (72) 発明者 矢内 直子
 東京都世田谷区桜上水4-1-7-305
 (72) 発明者 田中 剛
 神奈川県相模原市旭町23-4-406
 最終頁に続く

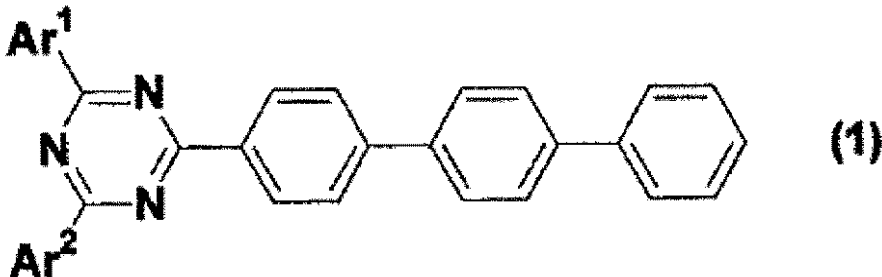
(54) 【発明の名称】 テルフェニル-1, 3, 5-トリアジン誘導体、その製造方法、およびそれを構成成分とする有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



[式中、Ar¹ および Ar² は、同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていても良い。]で表されることを特徴とする1, 3, 5-トリアジン誘導体。

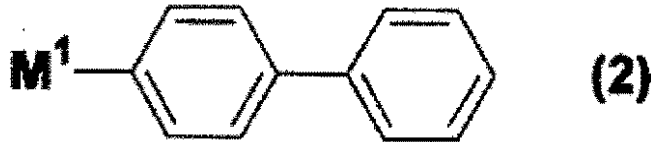
【請求項2】

Ar¹ および Ar² がフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基または1-ナフチル基である請求項1に記載の1, 3, 5-トリアジン誘導体。

【請求項3】

一般式(2)

【化2】

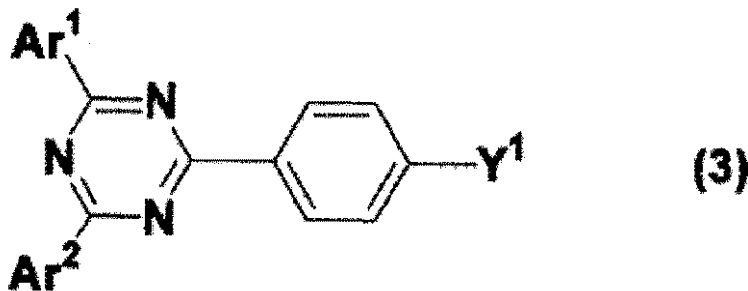


[式中、 M^1 は $-ZnR^1$ 基、 $-MgR^1$ 基、 $-Sn(R^2)_3$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-BR^3$ 基、 $-BF_3^-(Z^1)^+$ 基または $-Si(R^4)_3$ 基を示す。但し、 R^1 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、 R^2 は同一または相異なって炭素数1から4のアルキル基を示し、 R^3 は2,3-ジメチルブタン-2,3-ジオキシ基、エチレンジオキシ基または1,3-プロパンジオキシ基を示し、 $(Z^1)^+$ はアルカリ金属イオンまたは四級アンモニウムイオンを示し、 R^4 は同一または相異なってメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基または塩素原子を示す。]

10

一般式(3)

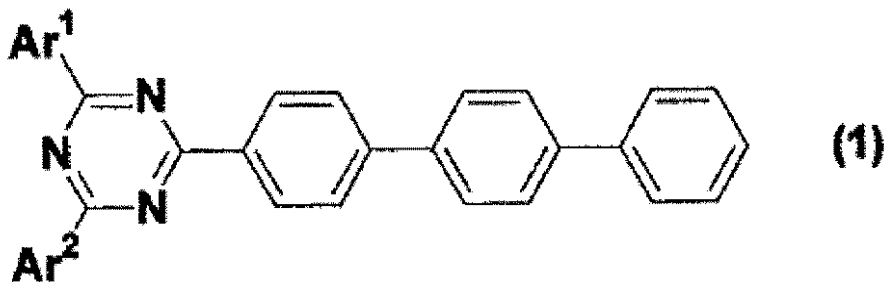
【化3】



20

[式中、 Ar^1 および Ar^2 は、同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されているても良い。 Y^1 は脱離基を示す。]で表される1,3,5-トリアジン化合物とを、金属触媒の存在下でカップリング反応させることを特徴とする、一般式(1)

【化4】



30

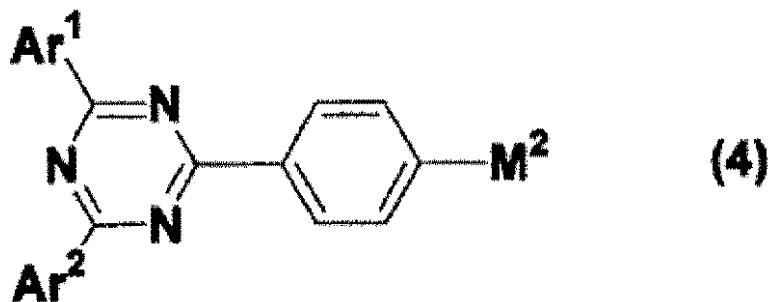
[式中、 Ar^1 および Ar^2 は同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されているても良い。]で表される1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法。

40

【請求項4】

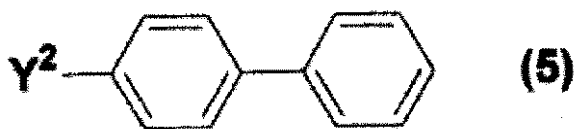
一般式(4)

【化5】



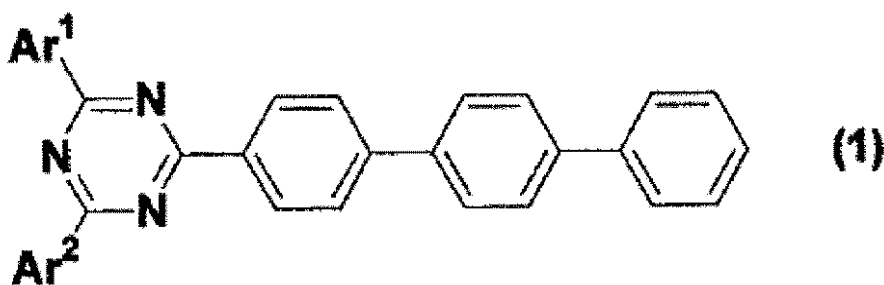
[式中、 Ar^1 および Ar^2 は、同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていても良い。 M^2 は - ZnR^5 基、- MgR^5 基、- $Sn(R^6)_3$ 基、- $B(OH)_2$ 基、- BR^7 基、- BF_3 - $(Z^2)^+$ 基または - $Si(R^8)_3$ 基を示す。但し、 R^5 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、 R^6 は同一または相異なって炭素数1から4のアルキル基を示し、 R^7 は2,3-ジメチルブタン-2,3-ジオキシ基、エチレンジオキシ基または1,3-プロパレンジオキシ基を示し、 $(Z^2)^+$ はアルカリ金属イオンまたは四級アンモニウムイオンを示し、 R^8 は同一または相異なってメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基または塩素原子を示す。]で表される置換1,3,5-トリアジン化合物と、一般式(5)

【化6】



[式中、 Y^2 は脱離基を示す。]で表されるビフェニル化合物とを、金属触媒の存在下でカップリング反応させることを特徴とする、一般式(1)

【化7】



[式中、 Ar^1 および Ar^2 は同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていても良い。]で表される1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項5】

金属触媒がパラジウム触媒、ニッケル触媒または鉄触媒である請求項3または請求項4に記載の製造方法。

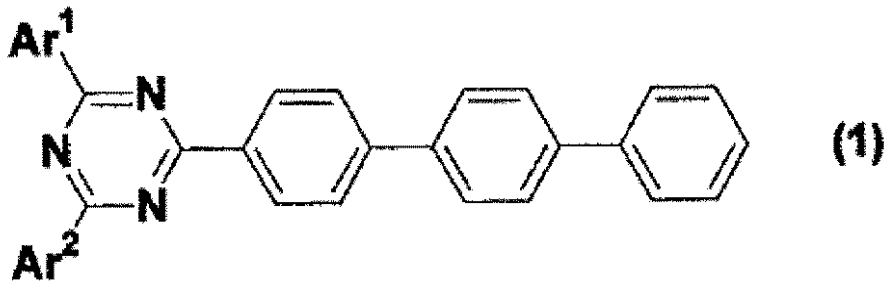
【請求項6】

金属触媒がパラジウム触媒である請求項3 から請求項5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】

一般式(1)

【化 8】



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 は同一または相異なるフェニル基またはナフチル基を示し、これらは炭素数 1 から 4 のアルキル基で 1 個以上置換されていても良い。〕で表される 1, 3, 5 - トリアジン誘導体を構成成分とすることを特徴とする有機電界発光素子。

10

【請求項 8】

Ar^1 および Ar^2 がフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基または 1 - ナフチル基である請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 3, 5 - トリアジン誘導体、その製造方法、およびそれを構成成分とする有機電界発光素子に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、発光する化合物を含有する発光層を、正孔輸送層と電子輸送層で挟んだ構造を有する。さらにその外側に陽極と陰極を取付け、発光層に正孔および電子を注入して再結合するとき生成する励起子が失活する際の光の放出（蛍光またはりん光）を利用する素子である。

【0003】

1, 3, 5 - トリアジン類縁体は、有機電界発光素子用の材料として注目されており、例えば特許文献 1 から 3 にこれらを用いたディスプレイ装置が開示されている。

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 6, 225, 467 号明細書

【特許文献 2】特開 2004 - 63465 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2004 / 07785 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら従来、1, 3, 5 - トリアジン類縁体は電子輸送材および発光材に用途に限られており、その他の部位への用途展開についてはこれまでに検討されていなかった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、これまでの文献に明記されていないテルフェニル基を一つもつ 1, 3, 5 - トリアジン誘導体の類縁体を種々合成し、それらの電荷移動度を測定したところ、汎用のトリス（8 - キノリノラト）アルミニウム（III）（以下、Alq とする）を超える電子移動度が得られた。また、それらが高い正孔移動度を示すことも同時に見出した。さらに、それらを構成成分とする有機電界発光素子を作製して発光特性を測定したところ、高い輝度、発光効率を示し、また寿命も長く、発光色も CIE（Commission International de l'Éclairage：国際照明委員会）が定めた純青の色度座標（ x, y ）=（0.14, 0.08）に極めて近いことを見出し、本発明を完成するに至った。

40

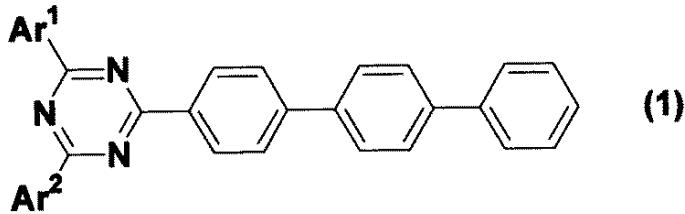
【0007】

50

すなわち本発明は、一般式(1)

【0008】

【化1】



[式中、Ar¹およびAr²は、同一または相異なるフェニル基、ナフチル基またはピフェニル基を示し、これらは炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていても良い。]で表されることを特徴とする1,3,5-トリアジン誘導体である。

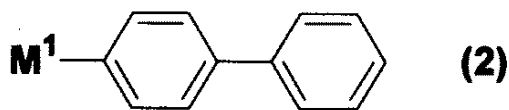
10

【0009】

また本発明は、一般式(2)

【0010】

【化2】



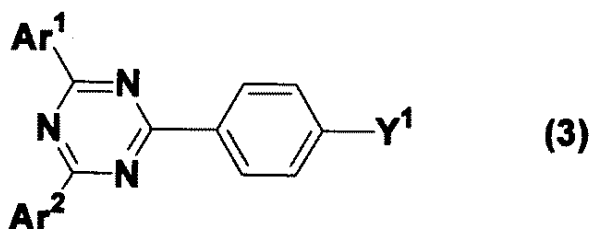
20

[式中、M¹は-ZnR¹基、-MgR¹基、-Sn(R²)₃基、-B(OH)₂基、-BR³基、-BF₃-(Z¹)⁺基または-Si(R⁴)₃基を示す。但し、R¹は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、R²は同一または相異なって炭素数1から4のアルキル基を示し、R³は2,3-ジメチルブタン-2,3-ジオキシ基、エチレンジオキシ基または1,3-プロパンジオキシ基を示し、(Z¹)⁺はアルカリ金属イオンまたは四級アンモニウムイオンを示し、R⁴は同一または相異なってメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基または塩素原子を示す。]で表される置換ビフェニル化合物と、

一般式(3)

【0011】

【化3】



[式中、Ar¹およびAr²は前記と同じ内容を示し、Y¹は脱離基を示す。]で表される1,3,5-トリアジン化合物とを、金属触媒の存在下でカップリング反応させることを特徴とする、一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法である。

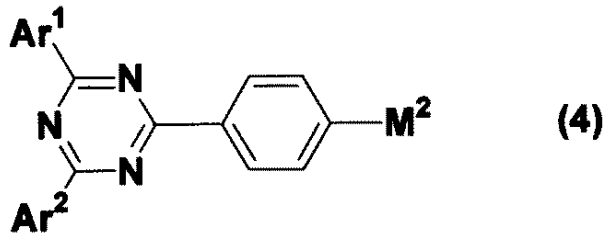
40

【0012】

また本発明は、一般式(4)

【0013】

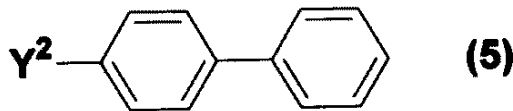
【化4】



【式中、 Ar^1 および Ar^2 は前記と同じ内容を示し、 M^2 は $-ZnR^5$ 基、 $-MgR^5$ 基、 $-Sn(R^6)_3$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-BR^7$ 基、 $-BF_3 \cdot (Z^2)^+$ 基または $-Si(R^8)_3$ 基を示す。但し、 R^5 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、 R^6 は同一または相異なって炭素数1から4のアルキル基を示し、 R^7 は2,3-ジメチルブタン-2,3-ジオキシ基、エチレンジオキシ基または1,3-プロパンジオキシ基を示し、 $(Z^2)^+$ はアルカリ金属イオンまたは四級アンモニウムイオンを示し、 R^8 は同一または相異なってメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基または塩素原子を示す。】で表される置換1,3,5-トリアジン化合物と、一般式(5)

【0014】

【化5】



【式中、 Y^2 は脱離基を示す。】で表されるビフェニル化合物とを、金属触媒の存在下でカップリング反応させることを特徴とする、一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体の製造方法である。

【0015】

また本発明は、一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体を構成成分とすることを特徴とする有機電界発光素子である。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

Ar^1 および Ar^2 で表される炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていて
 も良いフェニル基としては、フェニル基、p-トリル基、m-トリル基、o-トリル基、
 2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、メシチル基、2-エチルフェ
 ニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基
 、3,5-ジエチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4
 -プロピルフェニル基、2,4-ジプロピルフェニル基、3,5-ジプロピルフェニル基
 、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェ
 ニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、2-ブ
 チルフェニル基、3-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2,4-ジブチルフェ
 ニル基、3,5-ジブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert
 -ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチル
 フェニル基または3,5-ジ-tert-ブチルフェニル基等が挙げられる。

【0017】

有機電界発光素子用材料としての性能が良い点でフェニル基、p-トリル基、m-トリ
 ル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、
 4-ブチルフェニル基または4-tert-ブチルフェニル基が望ましく、フェニル基、
 p-トリル基、m-トリル基、4-ブチルフェニル基または4-tert-ブチルフェ
 ニル基がさらに望ましい。

【0018】

Ar^1 および Ar^2 で表される炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されていて
 も良いビフェニル基としては、4-ビフェニル基、4'-メチルビフェニル-4-イ

10

20

30

40

50

ル基、4'-エチルピフェニル-4-イル基、4'-プロピルピフェニル-4-イル基、4'-ブチルピフェニル-4-イル基、4'-tert-ブチルピフェニル-4-イル基、3-ピフェニル基、3'-メチルピフェニル-3-イル基、3'-エチルピフェニル-3-イル基、3'-プロピルピフェニル-3-イル基、3'-ブチルピフェニル-3-イル基または3'-tert-ブチルピフェニル-3-イル基等が挙げられる。有機電界発光素子用材料としての性能が良い点で4-ピフェニル基、4'-メチルピフェニル-4-イル基、4'-tert-ブチルピフェニル-4-イル基、3-ピフェニル基、3'-メチルピフェニル-3-イル基または3'-tert-ブチルピフェニル-3-イル基が望ましく、4-ピフェニル基または3-ピフェニル基がさらに望ましい。

【0019】

Ar¹およびAr²で表される炭素数1から4のアルキル基で1個以上置換されているも良いナフチル基としては、1-ナフチル基、4-メチルナフタレン-1-イル基、4-エチルナフタレン-1-イル基、4-プロピルナフタレン-1-イル基、4-ブチルナフタレン-1-イル基、4-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、5-メチルナフタレン-1-イル基、5-エチルナフタレン-1-イル基、5-プロピルナフタレン-1-イル基、5-ブチルナフタレン-1-イル基、5-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、2-ナフチル基、6-メチルナフタレン-2-イル基、6-エチルナフタレン-2-イル基、6-プロピルナフタレン-2-イル基、6-ブチルナフタレン-2-イル基、6-tert-ブチルナフタレン-2-イル基、7-メチルナフタレン-2-イル基、7-エチルナフタレン-2-イル基、7-プロピルナフタレン-2-イル基、7-ブチルナフタレン-2-イル基または7-tert-ブチルナフタレン-2-イル基等が挙げられる。

【0020】

有機電界発光素子用材料としての性能が良い点で1-ナフチル基、4-メチルナフタレン-1-イル基、4-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、5-メチルナフタレン-1-イル基、5-tert-ブチルナフタレン-1-イル基、2-ナフチル基、6-メチルナフタレン-2-イル基、6-tert-ブチルナフタレン-2-イル基、7-メチルナフタレン-2-イル基または7-tert-ブチルナフタレン-2-イル基が望ましく、1-ナフチル基または2-ナフチル基がさらに望ましい。

【0021】

本発明の一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体は、下記の[製造方法-A]または[製造方法-B]の方法によって製造することができる。

【0022】

[製造方法-A]は「工程A-1」と「工程A-2」から成る。

[製造方法-A]

「工程A-1」

【0023】

[化6]



[式中、Y²およびM¹は前記と同じ内容を示す。]

「工程A-2」

【0024】

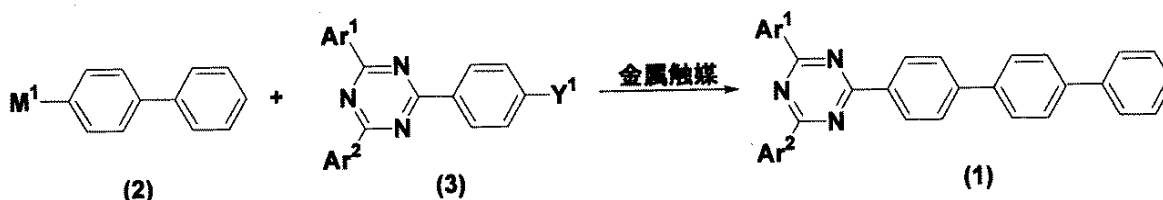
10

20

30

40

【化7】



[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 M^1 および Y^1 は前記と同じ内容を示す。]

まず、「工程 A - 1」では、一般式 (5) で表されるピフェニル化合物をブチルリチウムまたは tert - ブチルリチウム等でリチオ化後、カップリング用試薬を反応させることにより、カップリング反応に通常用いられる反応種である一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物が得られる。

【0025】

カップリング用試薬としては、ジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II)、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化トリメチルスズ、塩化トリブチルスズ、トリブチルスズヒドライド、ヘキサメチルジスタナン、ヘキサブチルジスタナン、ホウ酸、ピナコレートボラン、エチレングリコレートボラン、1,3 - プロパンジオレートボラン、ビス (ピナコレート) ジボラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランまたは二塩化ジエチルシラン等が例示でき、これらとの反応により M^1 が - ZnCl 基、- ZnBr 基、- ZnI 基、- SnMe_3 基、- SnBu_3 基、- $\text{B}(\text{OH})_2$ 基、- B (ピナコレート) 基、- B (エチレングリコレート) 基、- B (1,3 - プロパンジオレート) 基、- $\text{Si}(\text{OMe})_3$ 基、- $\text{Si}(\text{OEt})_3$ 基または - SiEtCl_2 基である一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物を得ることができる。ホウ酸と反応させた場合は、反応後にフッ化水素水と反応させ、炭酸カリウム、炭酸セシウムまたはフッ化テトラブチルアンモニウム等で処理することによって、 M^1 を - $\text{BF}_3 \cdot \text{K}^+$ 基、- $\text{BF}_3 \cdot \text{Cs}^+$ 基または - $\text{BF}_3 \cdot \text{NBu}_4^+$ 基等のような塩としても良い。

【0026】

また、一般式 (5) で表されるピフェニル化合物をリチオ化せずに、直接臭化マグネシウムまたは臭化イソプロピルマグネシウム等と反応させて M^1 が - MgBr 基等である一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物を得ることもできる。

【0027】

得られた一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物は、反応後単離しても良いが、単離せずに次の「工程 A - 2」に供しても良い。

【0028】

収率が良い点で、リチオ化後にジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II)、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化トリメチルスズまたは塩化トリブチルスズと反応させて、 M^1 が - ZnCl 基、- ZnBr 基、- ZnI 基、- SnMe_3 基または - SnBu_3 基である一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物を得、単離せずに「工程 A - 2」に供することが望ましい。リチオ化後にジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II) または塩化トリメチルスズと反応させて、 M^1 が - ZnCl 基または - SnMe_3 基である一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物を得、単離せずに「工程 A - 2」に供することがさらに望ましい。

【0029】

Y^2 で表される脱離基は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基等を例示することができるが、収率が良い点で臭素原子またはヨウ素原子が望ましい。

【0030】

「工程 A - 2」では、「工程 A - 1」で得られた一般式 (2) で表される置換ピフェニル化合物を、金属触媒の存在下に一般式 (3) で表される 1,3,5 - トリアジン化合物と反応させることにより、本発明の一般式 (1) で表される 1,3,5 - トリアジン誘導

10

20

30

40

50

体を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

「工程 A - 2」で用いることのできる金属触媒は例えば、パラジウム触媒、ニッケル触媒、鉄触媒、ルテニウム触媒、白金触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒、オスミウム触媒およびコバルト触媒等を列挙することができる。これらの金属触媒は、金属、担持金属、金属の塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩もしくは酸化物塩等の金属塩、またはオレフィン錯体、ホスフィン錯体、アミン錯体、アンミン錯体もしくはアセチルアセトナト錯体等の錯化合物を用いることができる。さらにこれらの金属、金属塩または錯化合物と三級ホスフィン配位子を組合わせて用いることもできる。収率が良い点でパラジウム触媒、鉄触媒またはニッケル触媒が望ましく、パラジウム触媒がさらに望ましい。

10

【 0 0 3 2 】

パラジウム触媒としては、さらに具体的には、パラジウム黒、パラジウムスポンジ等のパラジウム金属が例示でき、また、パラジウム / アルミナ、パラジウム / 炭素、パラジウム / シリカ、パラジウム / Y 型ゼオライト、パラジウム / A 型ゼオライト、パラジウム / X 型ゼオライト、パラジウム / モルデナイト、パラジウム / Z S M - 5 等の担持パラジウム金属も例示できる。また、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、硫酸パラジウム、シアン化パラジウム、ナトリウムヘキサクロロパラデート、カリウムヘキサクロロパラデート、ナトリウムテトラクロロパラデート、カリウムテトラクロロパラデート、カリウムテトラブromoパラデート、アンモニウムテトラクロロパラデート、アンモニウムヘキサクロロパラデート等の金属塩を例示できる。

20

【 0 0 3 3 】

さらに、アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナト、ホウフッ化テトラ (アセトニトリル) パラジウム、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、硝酸テトラアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウムテトラクロロパラデート、ジクロロジピリジンパラジウム、ジクロロ (2 , 2 ' - ビピリジル) パラジウム、ジクロロ (フェナントロリン) パラジウム、硝酸 (テトラメチルフェナントロリン) パラジウム、硝酸ジフェナントロリンパラジウム、硝酸ビス (テトラメチルフェナントロリン) パラジウム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロ [1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] パラジウム、ジクロロ [1 , 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] パラジウム、ジクロロ [1 , 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン] パラジウムおよびジクロロ [1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム等の錯化合物を例示できる。

30

【 0 0 3 4 】

用いられるパラジウム触媒は、上記の金属、担持金属、金属塩および錯化合物のいずれでも良いが、収率が良い点で、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、 - アリルパラジウムクロリドダイマー、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロ [1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] パラジウム、ジクロロ [1 , 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] パラジウム、ジクロロ [1 , 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン] パラジウム、ジクロロ [1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム、パラジウム / アルミナおよびパラジウム / 炭素が望ましく、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムがさらに望ましい。

40

【 0 0 3 5 】

これらのパラジウム触媒は単独で用いても良いが、さらに三級ホスフィンと組合わせて

50

用いても良い。用いることのできる三級ホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリスプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリスブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィン、トリス(2-ヒドロキシエチル)ホスフィン、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(2-シアノエチル)ホスフィン、(+)-1,2-ビス[(2R,5R)-2,5-ジエチルホスホラノ]エタン、トリアリルホスフィン、トリアミルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、プロピルジフェニルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン等が例示される。

10

【0036】

また、イソブチルジフェニルホスフィン、tert-ブチルジフェニルホスフィン、9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)キサントレン、2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ピフェニル、(R)-(+) - 2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-メトキシ-1,1'-ピナフチル、(-)-1,2-ビス[(2R,5R)-2,5-ジメチルホスホラノ]ベンゼン、(+)-1,2-ビス[(2S,5S)-2,5-ジメチルホスホラノ]ベンゼン、(-)-1,2-ビス[(2R,5R)-2,5-ジエチルホスホラノ]ベンゼン、(+)-1,2-ビス[(2S,5S)-2,5-ジエチルホスホラノ]ベンゼン、1,1'-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)フェロセン、(-)-1,1'-ビス[(2S,4S)-2,4-ジエチルホスホラノ]フェロセン、(R)-(-)-1-[(S)-2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)フェロセニル]エチルジシクロヘキシルホスフィン等が例示される。

20

【0037】

また、(+)-1,2-ビス[(2R,5R)-2,5-ジ-イソプロピルホスホラノ]ベンゼン、(-)-1,2-ビス[(2S,5S)-2,5-ジ-イソプロピルホスホラノ]ベンゼン、(±)-2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ピフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2'-メチルピフェニル、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジペンタフルオロフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(2R,3R)-(-)-2,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン等が例示される。

30

【0038】

また、(2S,3S)-(+)-2,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン、(2S,3S)-(-)-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、cis-1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレン、ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン、(2S,4S)-(-)-2,4-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、(2R,4R)-(-)-2,4-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、R-(+)-1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、(2S,3S)-(+)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,3-O-イソプロピリデン-2,3-ブタンジオール、トリ(2-フリル)ホスフィン、トリ(1-ナフチル)ホスフィン、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィン、トリス(3-クロロフェニル)ホスフィン、トリス(4-クロロフェニル)ホスフィン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン等が例示される。

40

【0039】

また、トリス(3-フルオロフェニル)ホスフィン、トリス(4-フルオロフェニル)ホスフィン、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(3-メトキシフェニ

50

ル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、トリス[4-(ペルフルオロヘキシル)フェニル]ホスフィン、トリス(2-チエニル)ホスフィン、トリス(m-トリル)ホスフィン、トリス(o-トリル)ホスフィン、トリス(p-トリル)ホスフィン、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2,5-キシリル)ホスフィン、トリ(3,5-キシリル)ホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、(R)-(+) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、(S) - (-) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル等が例示される。

【0040】

また、(±) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、(S) - (+) - 4, 12 - ビス(ジフェニルホスフィノ) - [2.2] - パラシクロファン、(R) - (-) - 4, 12 - ビス(ジフェニルホスフィノ) - [2.2] - パラシクロファン、(R) - (+) - 2, 2' - ビス(ジ-p-トリルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、(S) - (-) - 2, 2' - ビス(ジ-p-トリルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、ビス(2-メトキシフェニル)フェニルホスフィン、1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、(1R, 2R) - (+) - N, N' - ビス(2' - ジフェニルホスフィノベンゾイル) - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、(1S, 2S) - (+) - N, N' - ビス(2' - ジフェニルホスフィノベンゾイル) - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、(±) - N, N' - ビス(2' - ジフェニルホスフィノベンゾイル) - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0041】

また、(1S, 2S) - (-) - N, N' - ビス(2 - ジフェニルホスフィノ - 1 - ナフトイル) - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、(1R, 2R) - (+) - N, N' - ビス(2 - ジフェニルホスフィノ - 1 - ナフトイル) - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、(±) - N, N' - ビス(2 - ジフェニルホスフィノ - 1 - ナフトイル)ジアミノシクロヘキサン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)アセチレン、ビス(2 - ジフェニルホスフィノフェニル)エーテル、(R) - (-) - 1 - [(S) - 2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ)フェロセニル]エチルジフェニルホスフィン、(R) - (-) - 1 - [(S) - 2 - (ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルジ-tert-ブチルホスフィン、ビス(p-スルホナトフェニル)フェニルホスフィンニカリウム塩、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2' - (N, N - ジメチルアミノ)ピフェニル、(S) - (-) - 1 - (2 - ジフェニルホスフィノ - 1 - ナフチル)イソキノリン等が例示される。

【0042】

また、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン2-ジ-tert-ブチルホスフィノ - 2' - (N, N - ジメチルアミノ)ピフェニル、2-ジ-tert-ブチルホスフィノ - 2' - メチルピフェニル、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシ - 1, 1' - ビフェニルおよび2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2', 4', 6' - トリイソプロピル - 1, 1' - ビフェニル等が例示できる。

【0043】

用いられる三級ホスフィン、上記の三級ホスフィンのいずれでも良いが、収率が良い点で、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス(ジフェニルホスフィノ)キサンテン、2 - (ジ-tert-ブチルホスフィノ)ピフェニル、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4 - ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン

10

20

30

40

50

、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R) - (+) - 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ピナフチル、(S) - (-) - 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ピナフチルおよび(±) - 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ピナフチルが望ましい。

【0044】

トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)ピフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-
10

【0045】

また、「工程A-2」では、収率向上のため塩基を添加しても良い。添加する塩基としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸カリウム、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジイソプロピルアミンまたはエチルジイソプロ
20

【0046】

Y¹で表される脱離基は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはトリフルオロメチル
スルホニルオキシ基等を例示することができるが、収率が良い点で臭素原子またはヨウ素
原子が望ましい。

【0047】

「工程A-1」でリチオ化に用いるブチルリチウムまたは*tert*-ブチルリチウム等
と一般式(5)で表されるピフェニル化合物とのモル比は、1:1から5:1が望ましく
、収率が良い点で1:1から3:1がさらに望ましい。

【0048】

「工程A-1」でリチオ化およびカップリング用試薬との反応の際に用いる溶媒として
、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテルまたはキシレン等が例示
でき、これらを適宜組合わせて用いても良い。収率が良い点でテトラヒドロフランを単
独で用いることが望ましい。

【0049】

「工程A-1」で一般式(5)で表されるピフェニル化合物の濃度は、10mmol/L
から10000mmol/Lが望ましく、収率が良い点で50mmol/Lから200
mmol/Lがさらに望ましい。

【0050】

「工程A-1」でのリチオ化の際の反応温度は、-150 から -20 が望ましく、
40

【0051】

「工程A-1」でのリチオ化の際の反応時間は、1分から3時間が望ましく、収率が良
い点で15分から1時間がさらに望ましい。

【0052】

「工程A-1」でカップリング用試薬と一般式(5)で表されるピフェニル化合物との
モル比は、1:1から1:10が望ましく、収率が良い点で1:1.5から1:3がさら
に望ましい。

【0053】

「工程A-1」でのカップリング用試薬を加えた後の反応温度は、-150 から -2
50

0 の低温領域から - 20 から 50 の高温領域に昇温することが望ましく、収率が良い点で - 100 から - 60 の低温領域から 0 から 30 の高温領域に昇温することがさらに望ましい。

【0054】

「工程 A - 1」でのカップリング用試薬との反応時間は、基質や反応スケール等によって異なり、特に制限はないが、低温領域での反応は 1 分から 1 時間が望ましく、収率が良い点で 5 分から 30 分がさらに望ましい。高温領域での反応は、10 分から 10 時間が望ましく、収率が良い点で 30 分から 5 時間がさらに望ましい。

【0055】

「工程 A - 2」での一般式 (2) で表される置換ビフェニル化合物と一般式 (3) で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物とのモル比は、1 : 0.5 から 1 : 5 が望ましく、収率が良い点で 1 : 0.75 から 1 : 2 がさらに望ましい。

【0056】

「工程 A - 2」での金属触媒と一般式 (3) で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物 (3) とのモル比は、0.001 : 1 から 0.5 : 1 が望ましく、収率が良い点で 0.01 : 1 から 0.1 : 1 がさらに望ましい。

【0057】

「工程 A - 2」で用いることのできる溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N, N - ジメチルホルムアミド、1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド等が例示でき、これらを適宜組合わせて用いても良い。収率が良い点で 1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、トルエンまたはテトラヒドロフランが望ましい。「工程 A - 1」で生成した一般式 (2) で表される置換ビフェニル化合物を単離せずに「工程 A - 2」に供する場合は、「工程 A - 1」で用いる溶媒をそのまま用いることもできる。

【0058】

「工程 A - 2」での一般式 (3) で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物の濃度は、5 mmol / L から 1000 mmol / L が望ましく、収率が良い点で 10 mmol / L から 200 mmol / L がさらに望ましい。

【0059】

「工程 A - 2」での反応温度は、0 から用いる溶媒の還流温度から適宜選ばれた温度望ましく、収率が良い点で溶媒の還流温度がさらに望ましい。

【0060】

「工程 A - 2」での反応時間は、10 分から 48 時間が望ましく、収率が良い点で 30 分から 24 時間がさらに望ましい。

【0061】

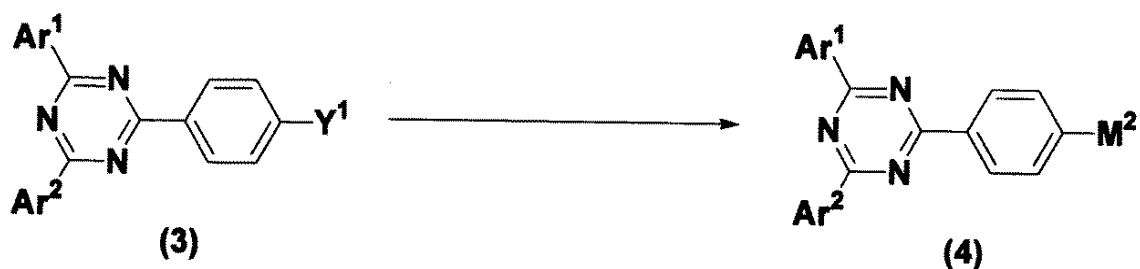
次に、[製造方法 - B] について説明する。[製造方法 - B] は「工程 B - 1」と「工程 B - 2」から成る。

[製造方法 - B]

「工程 B - 1」

【0062】

【化 8】



10

20

30

40

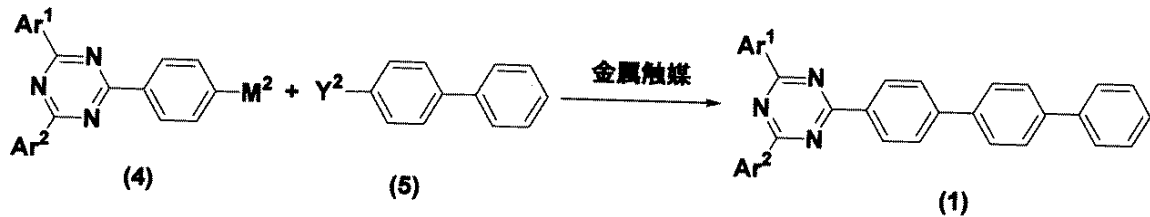
50

[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 および M^2 は前記と同じ内容を示す。]

「工程 B - 2」

【 0 0 6 3 】

【 化 9 】



10

[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 M^2 および Y^2 は前記と同じ意味を示す。]

まず、「工程 B - 1」では、一般式 (3) で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物をブチルリチウムまたは tert - ブチルリチウム等でリチオ化後、カップリング用試薬を反応させることにより、カップリング反応に通常用いられる反応種である一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物が得られる。

【 0 0 6 4 】

カップリング用試薬としては、「工程 A - 1」で例示した、ジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II)、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化トリメチルスズ、塩化トリブチルスズ、トリブチルスズヒドライド、ヘキサメチルジスタナン、ヘキサブチルジスタナン、ホウ酸、ピナコレートボラン、エチレングリコレートボラン、1, 3 - プロパンジオレートボラン、ビス (ピナコレート) ジボラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランまたは二塩化ジエチルシラン等が例示でき、これらとの反応により M^2 が - ZnCl 基、- ZnBr 基、- ZnI 基、- SnMe₃ 基、- SnBu₃ 基、- B(OH)₂ 基、- B(ピナコレート) 基、- B(エチレングリコレート) 基、- B(1, 3 - プロパンジオレート) 基、- Si(OMe)₃ 基、- Si(OEt)₃ 基または - SiEtCl₂ 基である一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物を得ることができる。ホウ酸と反応させた場合は、反応後にフッ化水素水と反応させ、炭酸カリウム、炭酸セシウムまたはフッ化テトラブチルアンモニウム等で処理することによって、 M^2 を - BF₃⁻ K⁺ 基、- BF₃⁻ Cs⁺ 基または - BF₃⁻ NBu₄⁺ 基等のような塩としても良い。

20

30

【 0 0 6 5 】

また、一般式 (3) で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物をリチオ化せずに、直接臭化マグネシウムまたは臭化イソプロピルマグネシウム等と反応させて M^2 が - MgBr 基等である一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物を得ることができる。

【 0 0 6 6 】

得られた一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物は、反応後単離しても良いが、単離せずに「工程 B - 2」に供しても良い。

【 0 0 6 7 】

収率が良い点で、リチオ化後にジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II)、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化トリメチルスズまたは塩化トリブチルスズと反応させて、 M^2 が - ZnCl 基、- ZnBr 基、- ZnI 基、- SnMe₃ 基または - SnBu₃ 基である一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物を得、単離せずに「工程 B - 2」に供することが望ましい。リチオ化後にジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II) または塩化トリメチルスズと反応させて、 M^2 が - ZnCl 基または - SnMe₃ 基である一般式 (4) で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物を得、単離せずに「工程 B - 2」に供することがさらに望ましい。

40

【 0 0 6 8 】

Y^1 で表される脱離基は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基等を例示することができるが、収率が良い点で臭素原子またはヨウ素原

50

子が望ましい。

【0069】

「工程 B - 2」では、「工程 B - 1」で得られた一般式(4)で表される置換1, 3, 5 - トリアジン化合物を、金属触媒の存在下に一般式(5)で表されるビフェニル化合物と反応させることにより、本発明の一般式(1)で表される1, 3, 5 - トリアジン誘導体が得られる。

【0070】

「工程 B - 2」で用いることのできる金属触媒は「工程 A - 2」で例示した、パラジウム触媒、ニッケル触媒、鉄触媒、ルテニウム触媒、白金触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒、オスミウム触媒およびコバルト触媒等を列挙することができる。これらの金属触媒は、金属、担持金属、金属の塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩もしくは酸化物塩等の金属塩、またはオレフィン錯体、ホスフィン錯体、アミン錯体、アンミン錯体もしくはアセチルアセトナト錯体等の錯化合物を用いることができる。さらにこれらの金属、金属塩または錯化合物と三級ホスフィン配位子を組合わせて用いることもできる。収率が良い点でパラジウム触媒、鉄触媒またはニッケル触媒が望ましく、パラジウム触媒がさらに望ましい。

【0071】

パラジウム触媒としては、さらに具体的には、「工程 A - 2」で例示した、パラジウム黒等の金属、パラジウム/アルミナ、パラジウム/炭素等の担持金属、塩化パラジウム、酢酸パラジウム等の金属塩、 α -アリルパラジウムクロリドダイマー、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジクロロ[1, 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム、ジクロロ[1, 4 - ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム、ジクロロ[1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム等の錯化合物が例示できる。収率が良い点で、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムが望ましい。

【0072】

これらの金属、担持金属、金属塩および錯化合物は単独で用いても良いが、さらに三級ホスフィンと組合わせて用いても良い。用いることのできる三級ホスフィンとしては、「工程 A - 2」で例示したトリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス(ジフェニルホスフィノ)キサントレン、2 - (ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)ビフェニル、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ)ビフェニル、1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4 - ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R) - (+) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、(S) - (-) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチルおよび(±) - 2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル等が例示できる。

【0073】

また、「工程 B - 2」では、収率向上のため塩基を添加しても良い。添加する塩基としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸カリウム、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジイソプロピルアミンまたはエチルジイソプロピルアミン等の無機塩基または有機塩基が例示できる。塩基の添加なしでも反応は十分に進行する。

【0074】

Y^2 で表される脱離基は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基等を例示することができるが、収率が良い点で臭素原子またはヨウ素

10

20

30

40

50

原子が望ましい。

【0075】

「工程 B - 1」でリチオ化に用いるブチルリチウムまたは *tert*-ブチルリチウム等と一般式(3)で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物とのモル比は、1 : 1 から 5 : 1 が望ましく、収率が良い点で 1 : 1 から 3 : 1 がさらに望ましい。

【0076】

「工程 B - 1」でリチオ化およびカップリング用試薬との反応の際に用いる溶媒として、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテルまたはキシレン等が例示でき、これらを適宜組合わせて用いても良い。収率が良い点でテトラヒドロフランを単独で用いることが望ましい。

10

【0077】

「工程 B - 1」での一般式(3)で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物の濃度は、5 mmol / L から 1000 mmol / L が望ましく、収率が良い点で 10 mmol / L から 200 mmol / L がさらに望ましい。

【0078】

「工程 B - 1」でのリチオ化の際の反応温度は、-150 から -20 が望ましく、収率が良い点で -100 から -60 から適宜選ばれた温度がさらに望ましい。

【0079】

「工程 B - 1」でのリチオ化の際の反応時間は、1分から3時間が望ましく、収率が良い点で5分から1時間がさらに望ましい。

20

【0080】

「工程 B - 1」でカップリング用試薬と一般式(3)で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物とのモル比は、1 : 1 から 1 : 10 が望ましく、収率が良い点で 1 : 1 から 1 : 3 がさらに望ましい。

【0081】

「工程 B - 1」でのカップリング用試薬を加えた後の反応温度は、-150 から -20 の低温領域から -20 から 50 の高温領域に昇温することが望ましく、収率が良い点で -100 から -60 の低温領域から 0 から 30 の高温領域に昇温することがさらに望ましい。

【0082】

「工程 B - 1」でのカップリング用試薬との反応時間は、基質や反応スケール等によって異なり、特に制限はないが、低温領域での反応は1分から3時間が望ましく、収率が良い点で5分から1時間がさらに望ましい。高温領域での反応は、10分から10時間が望ましく、収率が良い点で30分から5時間がさらに望ましい。

30

【0083】

「工程 B - 2」での一般式(4)で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物と一般式(5)で表されるピフェニル化合物とのモル比は、1 : 0.25 から 1 : 5 が望ましく、収率が良い点で 1 : 0.5 から 1 : 1.5 がさらに望ましい。

【0084】

「工程 B - 2」での金属触媒と一般式(5)で表されるピフェニル化合物とのモル比は、0.001 : 1 から 0.5 : 1 が望ましく、収率が良い点で 0.01 : 1 から 0.1 : 1 がさらに望ましい。

40

【0085】

「工程 B - 2」で用いることのできる溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N, N - ジメチルホルムアミド、1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド等が例示でき、これらを適宜組合わせて用いても良い。収率が良い点で 1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、トルエンまたはテトラヒドロフランが望ましい。「工程 B - 1」で生成した一般式(4)で表される置換 1, 3, 5 - トリアジン化合物を単離せ

50

ずに「工程 B - 2」に供することが収率が良い点でさらに望ましく、その際は「工程 B - 1」で用いるテトラヒドロフランをそのまま用いることもできる。

【0086】

「工程 B - 2」での一般式(5)で表されるビフェニル化合物の濃度は、5 mmol/L から 1000 mmol/L が望ましく、収率が良い点で 10 mmol/L から 200 mmol/L がさらに望ましい。

【0087】

「工程 B - 2」での反応温度は、0 から用いる溶媒の還流温度から適宜選ばれた温度が望ましく、収率が良い点で溶媒の還流温度がさらに望ましい。

【0088】

「工程 B - 2」での反応時間は、1 時間から 120 時間が望ましく、収率が良い点で 6 時間から 72 時間がさらに望ましい。

【0089】

一般式(1)で表される 1, 3, 5 - トリアジン誘導体の粗成生物は、「工程 A - 2」または「工程 B - 2」の終了後に溶媒を留去することにより得られる。粗生成物の精製方法としては、再結晶、カラム精製、分取薄層クロマトグラフィー、または昇華等が例示できる。例えば、再結晶では、良溶媒または良溶媒と貧溶媒の組合せに溶解し冷却する方法、また良溶媒に溶解し貧溶媒を加える方法、のいずれでも容易に精製することができる。粗生成物の溶解度にもよるが、ジクロロメタンに溶解後メタノールを加える方法が望ましい。カラム精製を行う場合は、シリカゲルを用いることが望ましい。溶離液はヘキサン - ジクロロメタンまたはヘキサン - クロロホルムの組合せが、収率が良い点で望ましい。ヘキサンとジクロロメタンまたはヘキサンとクロロホルムの容積比 1 : 0 から 0 : 1 の範囲から、分離・溶出の度合いに応じて適宜選ぶことができる。また、これらの比は精製中に適宜変化させても良い。有機電界発光素子用として用いる際には、昇華による精製が特に望ましい。

【0090】

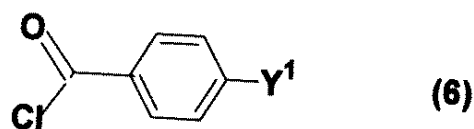
一般式(3)で表される 1, 3, 5 - トリアジン化合物の合成法に制限はないが、例えば次の方法を用いることができる。

【0091】

すなわち、一般式(6)

【0092】

【化10】



[式中、Y¹は前記と同じ内容を示す。]で表される置換ベンゾイルクロリド誘導体と一般式(7)

【0093】

【化11】



[式中、Ar¹は前記と同じ内容を示す。]で表される置換ベンズニトリル誘導体、および一般式(8)

【0094】

【化12】



[式中、Ar²は前記と同じ内容を示す。]で表される置換ベンズニトリル誘導体とを、ルイス酸の存在下で反応させて一般式(9)

10

20

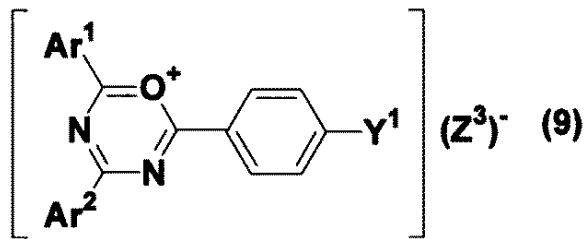
30

40

50

【 0 0 9 5 】

【 化 1 3 】



[式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Y^1 は前記と同じ内容を示し、 $(Z^3)^-$ は陰イオンを示す。] で表される 1, 3, 5 - オキサジアニル - 1 - イウム塩誘導体を得、これをアンモニア水で処理することにより製造することができる。

【 0 0 9 6 】

一般式 (7) および (8) で表される置換ベンゾニトリル誘導体のモル比は、1 : 1 であることが必須である。

【 0 0 9 7 】

一般式 (6) で表される置換ベンゾイルクロリド誘導体と一般式 (7) または (8) で表される置換ベンゾニトリル誘導体のモル比は、各々 1 : 10 ~ 10 : 1 の広い範囲で高い収率が得られるが、量論比でも十分に反応は進行する。

【 0 0 9 8 】

反応に用いる溶媒は、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンまたは 1, 2 - ジクロロベンゼン等が例示できる。収率が良い点で、ジクロロメタンまたはクロロホルムが望ましい。

【 0 0 9 9 】

ルイス酸としては、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三塩化鉄、四塩化スズおよび五塩化アンチモン等が例示できる。収率が良い点で五塩化アンチモンが望ましい。

【 0 1 0 0 】

一般式 (9) で表される 1, 3, 5 - オキサジアニル - 1 - イウム塩誘導体は単離することもできるが、溶液のまま次の反応操作に供してもよい。塩として単離する場合、一般式 (9) で表される 1, 3, 5 - オキサジアニル - 1 - イウム塩誘導体の $(Z^3)^-$ は、陰イオンであれば特に限定はないが、上に挙げたルイス酸にフッ化物イオンまたは塩化物イオンが結合したテトラフルオロホウ酸イオン、クロロトリフルオロホウ酸イオン、テトラクロロアルミニウム酸イオン、テトラクロロ鉄 (III) 酸イオン、ペンタクロロスズ (IV) 酸イオンまたはヘキサクロロアンチモン (V) 酸イオンを対陰イオンとして得ると収率が良い。

【 0 1 0 1 】

用いるアンモニア水の濃度に特に制限はないが、5 ~ 50 % が好ましく、市販の 28 % でも反応は十分に進行する。

【 0 1 0 2 】

反応温度には特に制限はないが、- 50 ~ 溶媒還流温度から適宜選ばれた温度で反応を行うことが好ましい。また反応時間は、反応温度との兼ね合いによるが、30 分 ~ 24 時間である。

【 0 1 0 3 】

一般式 (1) で表される 1, 3, 5 - トリアジン誘導体から成る薄膜の製造方法に特に限定はないが、有機電界発光素子用薄膜として製造する場合には真空蒸着法による成膜が可能である。真空蒸着法による成膜は、汎用の真空蒸着装置を用いることにより行うことができる。真空蒸着法で膜を形成する際の真空槽の真空度は、有機電界発光素子作製の製造タクトタイムや製造コストを考慮すると、一般的に用いられる拡散ポンプ、ターボ分子

10

20

30

40

50

ポンプ、クライオポンプ等により到達し得る $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa 程度が望ましい。蒸着速度は、形成する膜の厚さによるが $0.005 \sim 1.0$ nm/秒が望ましい。また、一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体は、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、酢酸エチルまたはテトラヒドロフラン等に対する溶解度が高いため、汎用の装置を用いたスピコート法、インクジェット法、キャスト法またはディップ法等による成膜も可能である。

【0104】

本発明の一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体から成る薄膜は、高い表面平滑性、アモルファス性、電子輸送能、正孔ブロック能、正孔輸送能、青色蛍光発光等をもつため、有機電界発光素子の材料として用いることが可能で、とりわけ電子輸送材、正孔ブロック材、発光材、発光ホスト材などとして用いることができる。従って、一般式(1)で表される1,3,5-トリアジン誘導体から成る薄膜は、有機電界発光素子、有機トランジスタ、有機感光体、電子ペーパー等の構成成分としての利用することができる。

10

【発明の効果】

【0105】

本発明により、テルフェニル基を一つ有する1,3,5-トリアジン誘導体を収率よく得ることができる。この1,3,5-トリアジン誘導体を構成成分とする有機電界発光素子は、高い輝度および高い発光効率を示し、また寿命も長く、発光色もCIE (Commission International de l'Éclairage: 国際照明委員会) が定めた純青の色度座標を有するものである。

20

【実施例】

【0106】

以下、本発明の参考例、実施例を説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0107】

(参考例1) 2-(4-プロモフェニル)-4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの合成

4-プロモベンゾイルクロリド6.58gと4-tert-ブチルベンゾニトリル9.55gを200mLのクロロホルムに溶解し、5塩化アンチモン8.97gを0で滴下した。混合物を室温で1時間攪拌後、8時間還流した。室温まで冷却後、クロロホルムを減圧下留去した。得られた2-(4-プロモフェニル)-4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,5-オキサジアジニル-1-イウムヘキサクロロアンチモナトを28%アンモニア水溶液300mLに0で徐々に加えると白色沈殿が生成した。これを室温で1時間攪拌し、ろ過後、得られた白色沈殿を水、メタノールで洗浄した。白色沈殿を乾燥後、これにクロロホルム150mlを加え、この懸濁液を加熱還流し、ろ過した。さらにろ別した不溶成分にクロロホルム50mlを加え、これを加熱還流し、その後ろ過する操作を2回行った。全てのろ液を集めて冷却し、再び生成した白色沈殿をろ過・乾燥することにより、2-(4-プロモフェニル)-4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの白色固体(収量10.41g、収率69%)を得た。

30

40

【0108】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.44 (s, 18H), 7.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 31.2, 35.1, 125.6, 127.2, 128.8, 130.4, 131.8, 133.4, 135.4, 156.2, 170.6, 171.6.

【0109】

(参考例2) 2-(4-プロモフェニル)-4,6-ジ(ナフタレン-1-イル)-

50

1, 3, 5 - トリアジンの合成

4 - プロモベンゾイルクロリド 1.10 g とナフタレン - 1 - カルボニトリル 1.53 g を 100 mL のクロロホルムに溶解し、5 塩化アンチモン 1.50 g を 0 で滴下した。混合物を室温で 1 時間攪拌後、8 時間還流した。室温まで冷却後、クロロホルムを減圧下留去した。得られた 2 - (4 - プロモフェニル) - 4, 6 - ジ(ナフタレン - 1 - イル) - 1, 3, 5 - オキサジアジニル - 1 - イウム ヘキサクロロアンチモナトを 28% アンモニア水溶液 100 mL に 0 で徐々に加えると白色沈殿が生成した。これを室温で 1 時間攪拌し、ろ過後、得られた白色沈殿を水、メタノールで洗浄した。白色沈殿を乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 ヘキサン:クロロホルム = 1:1) で精製し、更にジクロロメタン - メタノールで再結晶し、2 - (4 - プロモフェニル) - 4, 6 - ジ(ナフタレン - 1 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンの白色固体(収量 0.91 g、収率 37%)を得た。

10

【0110】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.59 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.64 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.68 (dd, $J = 8.0, 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.73 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.98 (brd, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.10 (brd, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.56 (dd, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.66 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 9.17 (brd, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 125.2, 126.0, 126.2, 127.4, 127.8, 128.8, 130.6, 130.9, 131.3, 132.1, 132.5, 133.6, 134.2, 135.1, 170.4, 174.4。

20

【0111】

(参考例 3) 2, 4 - ビス(ピフェニル - 4 - イル) - 6 - (4 - プロモフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジンの合成

4 - プロモベンゾイルクロリド 4.39 g と 4 - ピフェニルカルボニトリル 7.17 g を 40 mL のクロロホルムに溶解し、5 塩化アンチモン 5.98 g を 0 で滴下した。混合物を室温で 10 分間攪拌後、13 時間還流した。室温まで冷却後、クロロホルムを減圧下留去した。得られた 2, 4 - ビス(ピフェニル - 4 - イル) - 6 - (4 - プロモフェニル) - 1, 3, 5 - オキサジアジニル - 1 - イウム ヘキサクロロアンチモナトを 28% アンモニア水溶液 300 mL に 0 で徐々に加えると白色沈殿が生成した。これを室温で 1 時間攪拌し、ろ過後、得られた白色沈殿を水、メタノールで洗浄した。白色沈殿を乾燥後、これにクロロホルム 150 mL を加え、この懸濁液を加熱還流し、ろ過した。さらにろ別した不溶成分にクロロホルム 50 mL を加え、これを加熱還流し、その後ろ過する操作を 2 回行った。全てのろ液を集め、クロロホルムを減圧下留去し、得られた固体をジクロロメタン - メタノールで再結晶し、2, 4 - ビス(ピフェニル - 4 - イル) - 6 - (4 - プロモフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジンの白色固体(収量 9.48 g、収率 88%)を得た。

30

【0112】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.30 - 7.39 (m, 2H), 7.39 - 7.49 (m, 4H), 7.59 - 7.68 (m, 4H), 7.65 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.74 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H), 8.59 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 8.76 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H)。

40

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 127.2, 127.3, 127.4, 128.0, 128.9, 129.4, 130.4, 131.8, 134.9, 135.2, 140.3, 145.2, 170.7, 171.4。

【0113】

(実施例 1) 2, 4 - ビス(4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジンの合成

アルゴン気流下、ブチルリチウムを 2.9 mmol 含むヘキサン溶液 1.9 mL を、4

50

- ブロモビフェニル 0.61 g を溶解し - 78 に冷却したテトラヒドロフラン 20 mL にゆっくり加えた。 - 78 で 30 分間攪拌後ジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II) 0.79 g を加え、 - 78 で 10 分間次いで室温で 2 時間攪拌した。この溶液に参考例 1 で得た 2 - (4 - ブロモフェニル) - 4, 6 - ビス (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン 1.00 g とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.12 g を溶解したテトラヒドロフラン 40 mL を加え、 2 時間加熱還流下で攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し得られた固体をジクロロメタン - メタノールで再結晶した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒ヘキサン : クロロホルム = 5 : 1 ~ 3 : 1) で精製後、再度ジクロロメタン - メタノールで再結晶し、目的の 2, 4 - ビス (4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジンの白色固体 (収量 1.05 g、収率 91%) を得た。

10

【0114】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.45 (s, 18H), 7.38 - 7.46 (m, 1H), 7.46 - 7.56 (m, 2H), 7.64 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.67 - 7.74 (m, 2H), 7.78 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.89 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 8.74 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 4H), 8.89 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H) .

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 31.2, 35.1, 125.6, 127.1, 127.1, 127.5, 127.6, 127.6, 128.8, 128.9, 129.5, 133.7, 135.5, 139.3, 140.6, 140.8, 144.4, 156.0, 171.1, 171.5.

20

【0115】

(実施例 2) 2, 4 - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジンの合成

アルゴン気流下、ブチルリチウムを 4.3 mmol 含むヘキサン溶液 2.8 mL を、4 - ブロモビフェニル 0.91 g を溶解し - 78 に冷却したテトラヒドロフラン 15 mL にゆっくり加えた。 - 78 で 15 分間攪拌後ジクロロ (テトラメチルエチレンジアミン) 亜鉛 (II) 1.19 g を加え、 - 78 で 10 分間次いで室温で 2 時間攪拌した。この溶液に参考例 2 で得た 2 - (4 - ブロモフェニル) - 4, 6 - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン 1.47 g とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.14 g を溶解したテトラヒドロフラン 80 mL を加え、 13 時間加熱還流下で攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し得られた固体をクロロホルムで洗浄し、目的の 2, 4 - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジンの白色固体 (収量 1.19 g、収率 71%) を得た。

30

【0116】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.36 - 7.41 (m, 1H), 7.46 - 7.52 (m, 2H), 7.57 - 7.62 (m, 2H), 7.63 - 7.72 (m, 4H), 7.68 (dd, $J = 8.0, 7.3\text{ Hz}$, 2H), 7.75 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.88 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.99 (brd, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 8.10 (brd, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 8.60 (dd, $J = 7.3\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 2H), 8.88 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 9.23 (brd, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H) .

40

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 125.2, 126.1, 127.1, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 128.7, 128.9, 129.7, 130.8, 131.4, 132.4, 133.9, 134.3, 135.1, 139.1, 140.1, 141.0, 144.9, 170.9, 174.3.

【0117】

(実施例 3) 2, 4 - ビス (ビフェニル - 4 - イル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジンの合成

50

アルゴン気流下、ブチルリチウムを3.3 mmol含むヘキサン溶液2.1 mLを、4-プロモピフェニル0.69 gを溶解し、-78℃に冷却したテトラヒドロフラン30 mLにゆっくり加えた。-78℃で15分間攪拌後ジクロロ(テトラメチルエチレンジアミン)亜鉛(II)0.91 gを加え、-78℃で10分間次いで室温で2.5時間攪拌した。この溶液に参考例3で得た2,4-ビス(ピフェニル-4-イル)-6-(4-プロモピフェニル)-1,3,5-トリアジン1.35 gとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.12 gを溶解したテトラヒドロフラン60 mLを加え、2時間加熱還流下で攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン:クロロホルム=2:1~クロロホルム)で精製後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の2,4-ビス(ピフェニル-4-イル)-6-

10

【0118】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.37-7.45 (m, 3H), 7.46-7.54 (m, 6H), 7.68 (brd, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.73 (brd, $J=8.3\text{ Hz}$, 4H), 7.74 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.81 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.83 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.87 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 8.88 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 8.89 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 128.0, 128.9, 128.9, 129.5, 129.6, 135.2, 135.3, 139.3, 140.4, 140.6, 140.9, 144.6, 145.2, 171.4, 171.4.

20

【0119】

(参考例4) 電荷移動度測定用素子の作成および電荷移動度の測定

2 mm幅のITO(酸化インジウム錫)膜がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用いた。この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。真空蒸着槽内を $4.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧し、移動度測定する材料を抵抗加熱方式により加熱し、0.3~0.5 nm/秒の蒸着速度で基板上に真空蒸着した。蒸着膜の膜厚は、触針式膜厚測定計(DEKTA K)で測定した。次にこの基板上にITOストライプと直行するように、メタルマスクを配して、2 mm幅のAl膜を100 nmの厚みで真空蒸着し、2 mm角の動作エリアを得た。この基板を酸素・水分濃度1 ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、エポキシ型紫外線硬化樹脂(ナガセケムテックス社製)を用いた。

30

【0120】

電荷移動度は、タイムオブフライト移動度測定法を用いて行った。測定は室温で行い、窒素レーザをITO透明電極側から照射した時に発生した電荷のAl電極への移動速度から移動度を求めた。

【0121】

(実施例4) 2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1'']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンの移動度測定

40

実施例1で合成した2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1'']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンの電荷移動度を参考例4に従って測定した。なお、蒸着膜の膜厚は、1.5 μm であった。

【0122】

得られた電子移動度は $1.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。この値は、電子輸送材料として汎用的なAlq(特開2002-158091号公報)の $1.0 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の10倍であった。さらにこの素子は、正孔移動も確認され、 $1.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と電子移動度と同程度の正孔移動度を示した。以上の結果から、2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1'']

50

']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンをを用いて作製された薄膜は、速い電子輸送特性と正孔輸送特性を示す優れたバイポーラ性化合物であることが明らかとなった。

【0123】

(実施例5) 2,4-ジ(ナフタレン-1-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンの移動度測定

実施例2で合成した2,4-ジ(ナフタレン-1-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンをを用い、実施例4と同様の方法で素子作製及び電荷移動度測定を行った。得られた電子移動度は $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ で、正孔移動度は $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。2,4-ジ(ナフタレン-1-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンも同様にバイポーラ性を示す化合物であることが明らかとなった。

10

【0124】

(実施例6) 2,4-ビス(ピフェニル-4-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンの移動度測定

実施例3で合成した2,4-ビス(ピフェニル-4-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンをを用い、実施例4と同様の方法で素子作製及び電荷移動度測定を行った。得られた電子移動度は $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ で、正孔移動度は $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。2,4-ビス(ピフェニル-4-イル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンも同様にバイポーラ性を示す化合物であることが明らかとなった。

20

【0125】

(参考例5) 有機電界発光素子の作製と発光特性評価

用いた有機電界発光素子の構成を図1に示す。基板1には2mm幅のITO(酸化インジウム錫)膜がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用いた。この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。真空蒸着槽内に基板1を導入して $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧し、この基板上に正孔注入層2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、電子注入層6を順次真空蒸着により成膜し、さらに陰極層7を成膜した。

【0126】

正孔注入層2としては、昇華精製した銅フタロシアニンを25nm真空蒸着した。正孔輸送層3として、NPD(N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル)ベンジジンを45nm真空蒸着した。発光層4としては、Alqを30nm真空蒸着した。続いて、電子輸送層5および電子注入層6を真空蒸着した。なお、各層とも抵抗加熱方式により、 $0.3 \sim 0.5 \text{ nm/秒}$ の成膜速度で真空蒸着した。次にこのように積層した基板上にITOストライプと直行するように、メタルマスクを配して陰極層7を成膜した。陰極層7は、LiFとAlの2層構造を用いそれぞれ0.5nmと100nmの膜厚で真空蒸着した。それぞれの膜厚は触針式膜厚測定計(DEKTA K)で測定した。以上の操作により、発光面積 4 mm^2 の有機電界発光素子を作製した。

30

【0127】

さらにこの素子を酸素・水分濃度1ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと基板エポキシ型紫外線硬化樹脂(ナガセケムテックス社製)を用いた。

40

【0128】

作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、TOPCON社製のLUMINANCE METER(BM-9)の輝度計を用いて発光特性を評価した。発光特性は、電圧6Vでの輝度(cd/m^2)、発光効率(cd/A)、発光波長(nm)を評価した。また素子寿命は、1mAの電流を流した値を初期輝度として、定電流駆動により初期輝度の輝度半減時間(h)とした。

【0129】

50

(参考例6) 4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2-[4-(2,2'-ビピリジン-6-イル)フェニル]-1,3,5-トリアジンの合成

アルゴン気流下、ブチルリチウムを2.2mmol含むヘキサン溶液1.4mLを、参考例1で得た2-(4-プロモフェニル)-4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,5-トリアジン1.00gを溶解し、-78℃に冷却したテトラヒドロフラン40mLにゆっくり加えた。-78℃で15分間攪拌後ジクロロ(テトラメチルエチレンジアミン)亜鉛(II)0.61gを加え、-78℃で10分間次いで室温で2時間攪拌した。この溶液に6-プロモ-2,2'-ビピリジン0.56gとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.12gを溶解したテトラヒドロフラン20mLを加え、20時間加熱還流下で攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し得られた固体をジクロロメタン-メタノールで再結晶した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン:クロロホルム=1:1~0:1)で精製後、再度ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2-[4-(2,2'-ビピリジン-6-イル)フェニル]-1,3,5-トリアジンの白色固体(収量0.82g、収率71%)を得た。

10

【0130】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.45 (s, 18H), 7.39 (ddd, $J = 7.5\text{ Hz}$, 4.7 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 4H), 7.88 - 8.03 (m, 3H), 8.40 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H), 8.48 (ddd, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1.6 Hz, 1H), 8.69 - 8.78 (m, 2H), 8.75 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 4H), 8.94 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H).

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 31.2, 35.1, 119.9, 120.7, 121.4, 123.8, 125.6, 127.0, 128.8, 129.3, 133.7, 136.9, 136.9, 137.8, 142.8, 149.0, 155.6, 155.8, 156.0, 156.2, 171.0, 171.5.

【0131】

(実施例7) 2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンを電子輸送材とする有機電界発光素子の評価

参考例5の素子において、電子輸送層5として実施例1で合成した2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンを20nm、電子注入層6として参考例6で合成した4,6-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2-[4-(2,2'-ビピリジン-6-イル)フェニル]-1,3,5-トリアジンを10nm、それぞれ真空蒸着した。作製した素子の発光面にはダークスポットがなく、均一に発光した。これは2,4-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-6-[1,1':4',1''']テルフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジンのアモルファス性が高く、薄膜状態で結晶化していない事を示している。発光特性の測定結果を表1に示す。

30

【0132】

(比較例1) Alqを電子輸送材とする有機電界発光素子の評価

40

実施例7の電子輸送層5および電子注入層6に替えて汎用の電子輸送材料であるAlqを30nm真空蒸着した。発光特性の測定結果を表1に示す。

【0133】

表1の結果から、実施例7では、Alqを用いる従来素子と比較して、高い輝度および高い発光効率が得られることが明らかとなった。また発光波長が比較例1と変わらないことから、発光色に与える悪影響はみられなかった。さらに素子寿命は比較例1よりも長く、耐久性が向上した。

【0134】

【表 1】

	輝度 (cd/m^2)	発光効率 (cd/A)	発光波長 (nm)	素子寿命 (h)
実施例 7	1 5 5 0	4 . 1 2	5 1 8	1 5 7 0
比較例 1	1 0 1 3	3 . 7 9	5 1 6	1 0 5 0

(参考例 7) 色純度測定用素子作成および色純度測定

用いた有機電界発光素子の構成を図 2 に示す。基板 1 には 2 mm 幅の I T O (酸化インジウム錫) 膜がストライプ状にパターンされた I T O 透明電極付きガラス基板を用いた。この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。真空蒸着槽内に基板 1 を導入して 1.0×10^{-4} Pa まで減圧し、この基板上に正孔注入層 2、正孔輸送層 3、発光層 4、電子輸送層 5 を順次真空蒸着により成膜し、さらに、陰極層 6 を成膜した。

【0 1 3 5】

正孔注入層 2 としては、昇華精製した銅フタロシアニン を 2 5 nm 真空蒸着した。正孔輸送層 3 として、N P D (N, N' - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ジフェニル) ベンジジン を 4 5 nm 真空蒸着した。続いて、発光層 4 を 4 0 nm 真空蒸着した。さらに電子輸送層 5 として A l q を 2 0 nm 真空蒸着した。なお、各層とも抵抗加熱方式により、0 . 3 ~ 0 . 5 nm / 秒の成膜速度で真空蒸着した。次にこのように積層した基板上に I T O ストライプと直行するように、メタルマスクを配して陰極層 6 を成膜した。陰極層 6 は、L i F と A l の 2 層構造を用いそれぞれ 0 . 5 nm と 1 0 0 nm の膜厚で真空蒸着した。それぞれの膜厚は触針式膜厚測定計 (D E K T A K) で測定した。以上の操作により、発光面積 4 mm^2 の有機電界発光素子を作製した。

【0 1 3 6】

さらにこの素子を酸素・水分濃度 1 p p m 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップとエポキシ型紫外線硬化樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いた。

【0 1 3 7】

作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、オーシャンフォトニクス株式会社製分光器 U S B - 2 0 0 0 で発光の色純度を測定した。

【0 1 3 8】

(実施例 8) 2, 4 - ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジン を発光材とする有機電界発光素子の色純度測定

実施例 1 で合成した 2, 4 - ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジン を発光層とする素子を参考例 7 に従って作製し、直流電圧を印加したところ、青色に発光することを確認した。発光色の色度座標は (0 . 1 6, 0 . 1 3) と純青に近いことが明らかとなった。また、得られた素子の色純度は、2, 4 - ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 6 - [1, 1' : 4', 1''] テルフェニル - 4 - イル - 1, 3, 5 - トリアジン を真空蒸着した薄膜の蛍光スペクトルの発光色の色度座標 (0 . 1 5, 0 . 0 7) と良く対応しており、トリアジン誘導体由来のものであることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0 1 3 9】

【図 1】参考例 5 に記載の有機電界発光素子の構成を示す図である。

【図 2】参考例 7 に記載の有機電界発光素子の構成を示す図である。

【符号の説明】

10

20

30

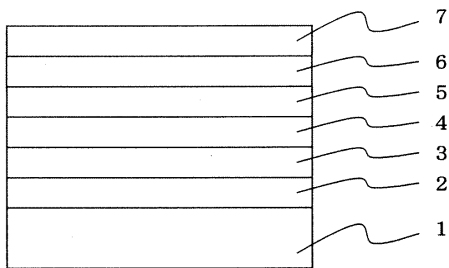
40

50

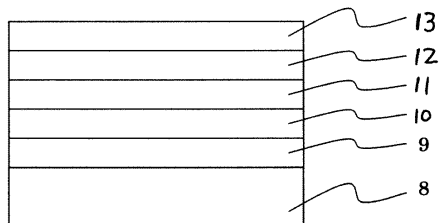
【 0 1 4 0 】

- 1 . I T O 透 明 電 極 付 き ガ ラ ス 基 板
- 2 . 正 孔 注 入 層
- 3 . 正 孔 輸 送 層
- 4 . 発 光 層
- 5 . 電 子 輸 送 層
- 6 . 電 子 注 入 層
- 7 . 陰 極 層
- 8 . I T O 透 明 電 極 付 き ガ ラ ス 基 板
- 9 . 正 孔 注 入 層
- 1 0 . 正 孔 輸 送 層
- 1 1 . 発 光 層
- 1 2 . 電 子 輸 送 層
- 1 3 . 陰 極 層

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 優
神奈川県川崎市高津区下作延378-3-711

審査官 清水 紀子

(56)参考文献 国際公開第2004/077885(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 251/24

C09K 11/06

H01L 51/50

C07B 61/00

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)