I475011

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I475011 B

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098140858 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C07D251/24 (2006.01)* *H01L51/54 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/01 日本 2008-306303

(71)申請人：東曹股份有限公司 (日本) TOSOH CORPORATION (JP)

日本

財團法人相模中央化學研究所 (日本) SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (JP)

日本

(72)發明人：相原秀典 AIHARA, HIDENORI (JP) ；久松洋介 HISAMATSU, YOUSUKE (JP) ；田中剛 TANAKA, TSUYOSHI (JP) ；宮下佑一 MIYASHITA, YUICHI (JP) ；新井信道 ARAI, NOBUMICHI (JP) ；內田直樹 UCHIDA, NAOKI (JP) ；飯田尚志 IIDA, TAKASHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200716575A WO 2008/129912A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 46 頁

(54)名稱

1,3,5-三氮雜苯衍生物及其製造方法、和以其為構成成分之有機電致發光元件

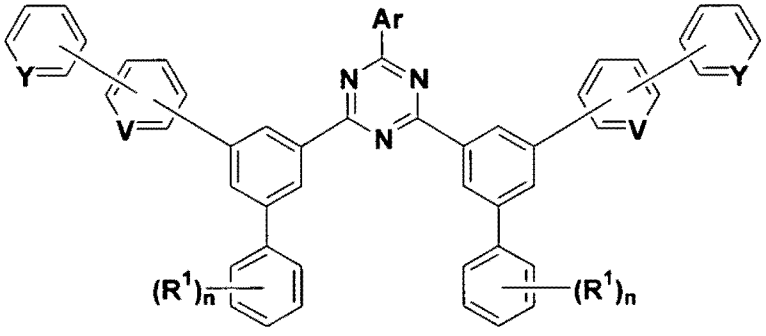
1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVES AND METHOD FOR PRODUCING THEREOF, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS USING THEM AS COMPONENTS

(57)摘要

提供一種使有機電致發光元件的低電壓驅動變得可能的 1,3,5-三氮雜苯衍生物及以其為電子輸送材之具有長壽命的有機電致發光元件。

製造以通式(1)表示之 1,3,5-三氮雜苯衍生物，及以其作為有機電致發光元件的構成成分使用。

通式(1)：

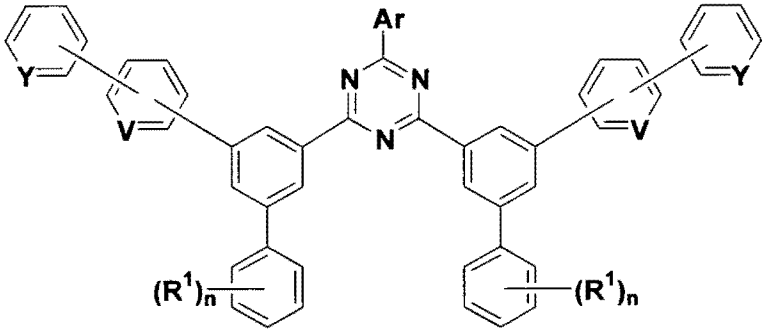


(1)

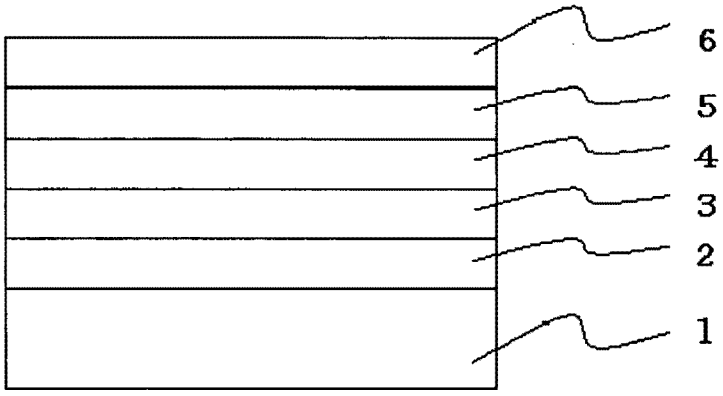
(式中，R^1 表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或是可經取代的苯基。n 表示 1~3 的整數，n 為 2 或是 3 時，R^1 可為相同或相異。Ar 表示可經取代的芳香烴基。V 及 Y 各自表示氮原子或是碳原子。但是，V 及 Y 不可同時為碳原子。)

To provide 1,3,5-triazine derivatives that allow low-voltage drive of an organic electroluminescent element and organic electroluminescent elements with long-life that use the derivatives as electron transportation materials.

1,3,5- triazine derivatives shown by the formula (1) will be produced and used as components to compose organic electroluminescent elements (In the formula (1), R^1 represents a hydrogen atom, an alkyl group with a carbon number of 1~4 or a phenyl group that can be substituted. When n, which represents 1~3 of a whole number, is 2 or 3, R^1 's can be the same or different. Ar represents an aromatic hydrocarbon group that can be substituted. V and Y represent a nitrogen atom or a carbon atom respectively. However, V and Y can not be carbon atoms at the same time.).



(1)



1・・・附 ITO 透明電極之玻璃基板

2・・・電洞注入層

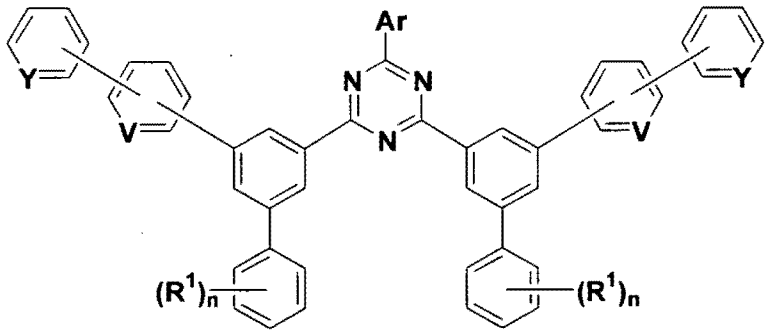
3・・・電洞輸送層

4・・・發光層

5・・・電子輸送層

6・・・陰極層

圖 1



(1)

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98140858

※申請日：98.11.30　　※IPC分類：H01L 51/54 (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

1,3,5-三氮雜苯衍生物及其製造方法、和以其為構成成分之有機電致發光元件

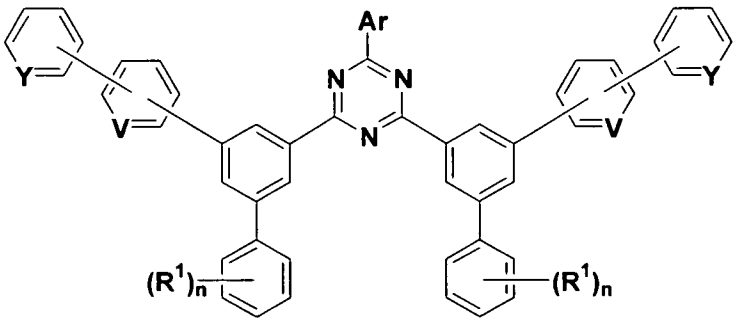
1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVES AND METHOD FOR PRODUCING THEREOF, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS USING THEM AS COMPONENTS

二、中文發明摘要：

提供一種使有機電致發光元件的低電壓驅動變得可能的1,3,5-三氮雜苯衍生物及以其為電子輸送材之具有長壽命的有機電致發光元件。

製造以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物，及以其作為有機電致發光元件的構成成分使用。

通式(1)：



(1)

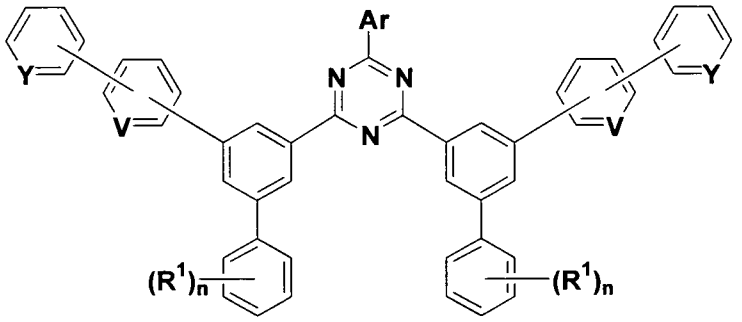
(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。)

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

三、英文發明摘要：

To provide 1,3,5-triazine derivatives that allow low-voltage drive of an organic electroluminescent element and organic electroluminescent elements with long-life that use the derivatives as electron transportation materials.

1,3,5- triazine derivatives shown by the formula (1) will be produced and used as components to compose organic electroluminescent elements (In the formula (1), R^1 represents a hydrogen atom, an alkyl group with a carbon number of 1~4 or a phenyl group that can be substituted. When n, which represents 1~3 of a whole number, is 2 or 3, R^1's can be the same or different. Ar represents an aromatic hydrocarbon group that can be substituted. V and Y represent a nitrogen atom or a carbon atom respectively. However, V and Y can not be carbon atoms at the same time.).



(1)

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1.附ITO透明電極之玻璃基板

2.電洞注入層

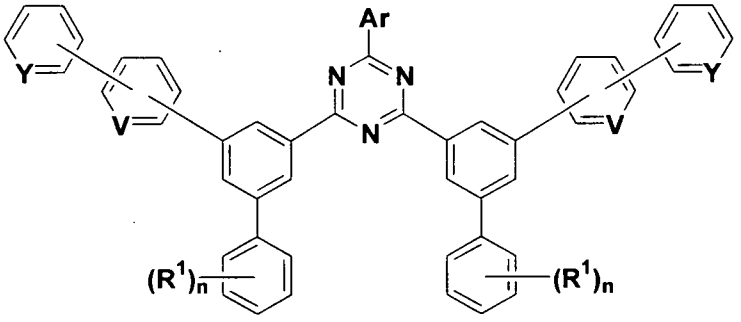
3.電洞輸送層

4.發光層

5.電子輸送層

6.陰極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可用於作為有機電致發光元件的構成成分之具有包含吡啶基的聯四亞芳基(quarter arylenyl)之 1,3,5-三氮雜苯衍生物及其製造方法，及含有該 1,3,5-三氮雜苯衍生物之有機電致發光元件。本發明的 1,3,5-三氮雜苯衍生物由於有良好的電荷輸送特性，在作為有機電致發光元件的構成成分方面有用；本發明係關於將此等在有機電致發光元件的有機化合物層中至少一層使用之驅動性及耐久性優異的有機電致發光元件。

【先前技術】

有機電致發光元件，係使含有發光層的發光材料以電洞輸送層與電子輸送層夾持，又於其外側安裝陽極與陰極，將藉由注入於發光層的電洞及電子的再結合而產生的激子失活時放出的光(螢光或是燐光)加以利用的元件，目前應用於顯示器等。

本發明之 1,3,5-三氮雜苯衍生物係新穎的，其特徵為在三氮雜苯環的第 2,4 位置具有包含吡啶基之聯四亞芳基與第 6 位置具有芳香族烴基。

最近，有人揭示了 1,3,5-三氮雜苯衍生物使用於有機電致發光元件的示例(例如參考專利文獻 1~4)，然而此等三氮雜苯衍生物的三氮雜苯環的第 2,4,6 位置中具有 2,4-二取代苯基或是 3,4-二取代苯基方面，與於第 2,4 有聯四亞芳基的本發明之 1,3,5-三氮雜苯衍生物不同。

又，有人揭示了 1,3,5-三氮雜苯衍生物使用於有機電致發光元件之示例(例如參考專利文獻 5、6)，但未限三氮雜苯環之第 2,4,6 位置的苯基上的取代基之位置，並未具體揭示特徵為在第 2,4 位置具有包含吡啶基之聯四亞芳基之本發明的 1,3,5-三氮雜苯衍生物。

又，有人揭示了使用於有機電致發光元件的三氮雜苯環中具有包含吡啶基的聯四亞芳基的三氮雜苯衍生物之例(例如參考專利文獻 7)，然而此等係聯四亞芳基的末端部分為鍵結於三氮雜苯環的構造，與本發明的 1,3,5-三氮雜苯衍生物完全不同。

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

又，有人揭示了使用於有機電致發光元件的1,3,5-三氮雜苯衍生物之例(例如，參考專利文獻8)，然而此等係三氮雜苯環的第2位置有3,5-二取代苯基的三氮雜苯衍生物，與本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物不同。

【專利文獻1】美國專利第6057048號說明書
【專利文獻2】美國專利第6229012號說明書
【專利文獻3】美國專利第6225467號說明書
【專利文獻4】日本特開2004-63465號公報
【專利文獻5】日本特開2004-22334號公報
【專利文獻6】日本特開2007-137829號公報
【專利文獻7】日本特開2007-314503號公報
【專利文獻8】日本特開2008-280330號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

有機電致發光元件應用於各種顯示器，然而關於有機電致發光元件在有電源供給有限的可攜式設備的利用方面，正在尋求可達成較低耗電者。又，同時，進行有機電致發光元件的商業利用時，為了得到安定的性能，如何延長元件壽命成為問題。

尤其關於電子輸送材料方面，兼具能以低電壓驅動元件、降低消耗輸出之優異的電荷注入及輸送特性與可使元件長壽命化的耐久性的材料在以往的化合物中並未發現，目前期待有新的材料。

[解決問題的方式]

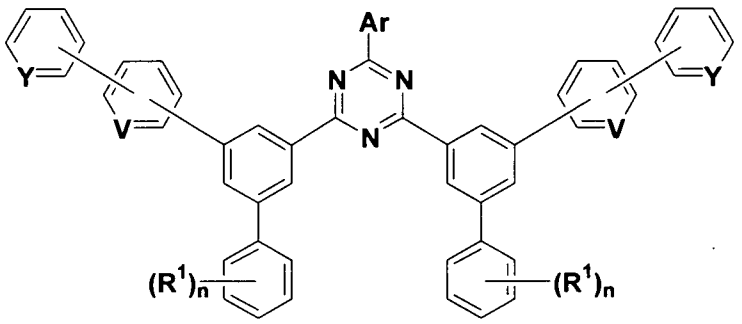
本案發明人等，為了解決過去的問題，努力研究發現：本發明之非對稱型的 1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)係可利用真空蒸鍍等一般的方法形成非晶質的薄膜，又將此等作為電子輸送層使用的有機電致發光元件與，比起廣為使用的有機電致發光元件，能達成耗電的降低及長壽命化，完成了本發明。

非對稱型的三氮雜苯衍生物，係指鍵結於1,3,5-三氮雜苯的取代基並非全部相同的三氮雜苯衍生物。

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

亦即本發明係關於以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物。

通式(1)：

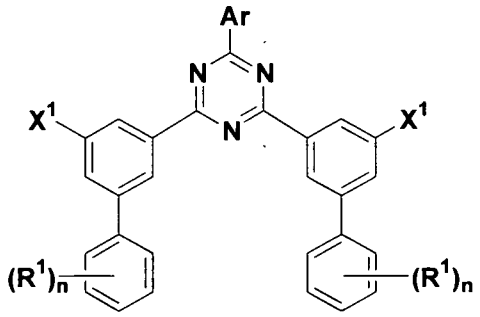


(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或是相異。Ar表示可經取代的芳香族烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子)

又本發明係關於以通式(1)表示的 1,3,5-三氮雜苯衍生物之製造方法，特徵在於：使以通式(2)表示之化合物與以通式(3)表示之化合物，視情況在鹼的存在下，於鈀觸媒的存在下進行偶聯反應。

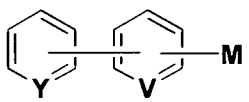
通式(2)：



(2)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或是相異。Ar表示可經取代的芳香族烴基。X^1表示脫離基。)

通式(3)：

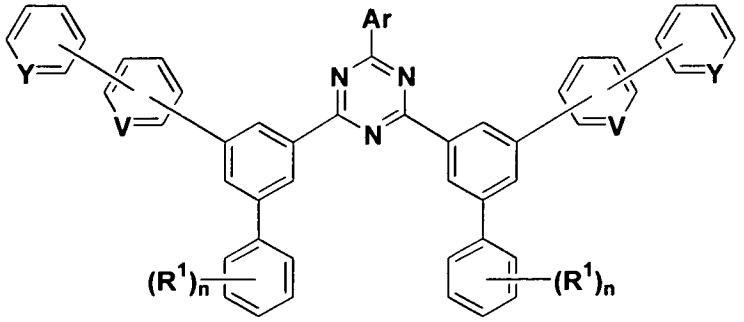


(3)

(式中，V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。M表示金屬基或是雜原子基。)

通式(1)：

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

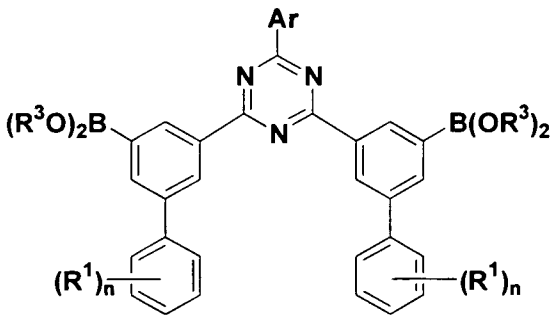


(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或是相異。Ar可經取代的芳香族烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。)

又本發明係關於以通式(1)表示的1,3,5-三氮雜苯衍生物之製造方法，特徵在於：使以通式(4)表示的化合物與以通式(5)表示之化合物，於鹼及鈀觸媒的存在下進行偶聯反應。

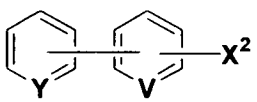
通式(4)：



(4)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。R^3表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基，$B(OR^3)_2$的2個R^3可為相同或是相異。又，也可2個R^3成為一體而形成含有氧原子及硼原子的環。)

通式(5)：

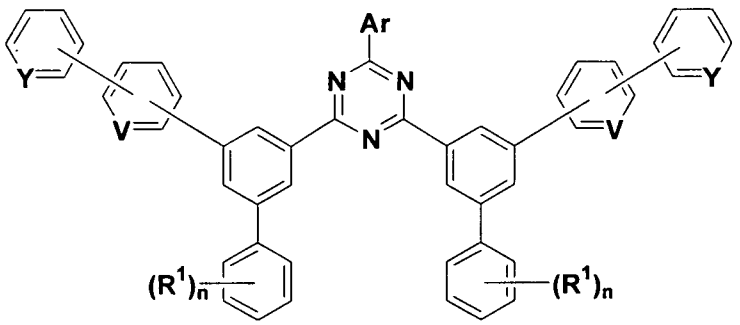


(5)

(式中，V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。X^2表示脫離基。)

通式(1)：

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

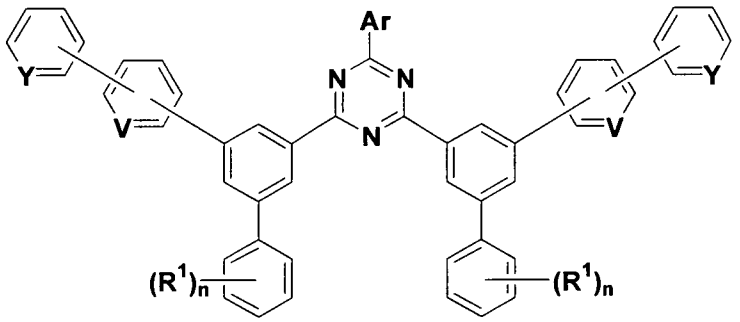


(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。)

又本發明係關於以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物為構成成分之有機電致發光元件。

通式(1)：



(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。)

以下，詳細說明本發明。

R^1中的氫原子就作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言較佳。

以R^1表示的碳數為1~4的烷基例如：甲基、乙基、丙基、2-丙基、丁基、第三丁基等，就合成容易且作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言，甲基較佳。

以R^1表示的可經取代的苯基例如：苯基、對甲苯基、間甲苯基、鄰甲苯基、4-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、2-三氟甲基苯

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、均三甲苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2,4-二乙基苯基、3,5-二乙基苯基、2-丙基苯基、3-丙基苯基、4-丙基苯基、2,4-二丙基甲基、3,5-二丙基苯基、2-異丙基苯基、3-異丙基苯基、4-異丙基苯基、2,4-二異丙基苯基、3,5-二異丙基苯基、2-丁基苯基、3-丁基苯基、4-丁基苯基、2,4-二丁基苯基、3,5-二丁基苯基、2-第三丁基苯基、3-第三丁基苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二第三丁基苯基、3,5-二第三丁基苯基、2-聯苯基、3-聯苯基、4-聯苯基、2-甲基聯苯-4-基、3-甲基聯苯-4-基、2'-甲基聯苯-4-基、4'-甲基聯苯-4-基、2,2'-二甲基聯苯-4-基、2',4',6,-三甲基聯苯-4-基、6-甲基聯苯-3-基、5-甲基聯苯-3-基、2'-甲基聯苯-3-基、4'-甲基聯苯-3-基、6,2'-二甲基聯苯-3-基、2',4',6,-三甲基聯苯-3-基、5-甲基聯苯-2-基、6-甲基聯苯-2-基、2'-甲基聯苯-2-基、4'-甲基聯苯-2-基、6,2'-二甲基聯苯-2-基、2',4',6,-三甲基聯苯-2-基、2-三氟甲基聯苯-4-基、3-三氟甲基聯苯-4-基、2'-三氟甲基聯苯-4-基、4'-三氟甲基聯苯-4-基、6-三氟甲基聯苯-3-基、5-三氟甲基聯苯-3-基、2'-三氟甲基聯苯-3-基、4'-三氟甲基聯苯-3-基、5-三氟甲基聯苯-2-基、6-三氟甲基聯苯-2-基、2'-三氟甲基聯苯-2-基、4'-三氟甲基聯苯-2-基、3-乙基聯苯-4-基、4'-乙基聯苯-4-基、2',4',6,-三乙基聯苯-4-基、6-乙基聯苯-3-基、4'-乙基聯苯-3-基、5-乙基聯苯-2-基、4'-乙基聯苯-2-基、2',4',6,-三乙基聯苯-2-基、3-丙基聯苯-4-基、4'-丙基聯苯-4-基、2',4',6,-三丙基聯苯-4-基、6-丙基聯苯-3-基、4'-丙基聯苯-3-基、5-丙基聯苯-2-基、4'-丙基聯苯-2-基、2',4',6,-三丙基聯苯-2-基、3-異丙基聯苯-4-基、4'-異丙基聯苯-4-基、2',4',6,-三異丙基聯苯-4-基、6-異丙基聯苯-3-基、4'-異丙基聯苯-3-基、5-異丙基聯苯-2-基、4'-異丙基聯苯-2-基、2',4',6,-三異丙基聯苯-2-基、3-丁基聯苯-4-基、4'-丁基聯苯-4-基、2',4',6,-三丁基聯苯-4-基、6-丁基聯苯-3-基、4'-丁基聯苯-3-基、5-丁基聯苯-2-基、4'-丁基聯苯-2-基、2',4',6,-三丁基聯苯-2-基、3-第三丁基聯苯-4-基、4'-第三丁基聯苯-4-基、2',4',6,-三-第三丁基聯苯-4-基、6-第三丁基聯苯-3-基、4'-第三丁基聯苯-3-基、

5-第三丁基聯苯-2-基、4'-第三丁基聯苯-2-基、2',4',6,-三-第三丁基聯苯-2-基等。就合成容易且作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言，苯基較佳。

以Ar表示的可經取代的芳香族烴基例如：可經取代的苯基、可經取代的萘基、可經取代的蒽基、可經取代的芘基及可經取代的聯三伸苯基等。就作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言，可經取代的苯基或是可經取代的萘基較佳，就合成容易而言，無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基更佳。以下，列舉具體的示例，但本發明不限於此等。

可經取代的苯基方面，苯基以外，例如：對甲苯基、間甲苯基、鄰甲苯基、4-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、2-三氟甲基苯基、2,4-二甲基苯基，3,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、均三甲苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2,4-二乙基苯基、3,5-二乙基苯基、2-丙基苯基、3-丙基苯基、4-丙基苯基、2,4-二丙基苯基、3,5-二丙基苯基、2-異丙基苯基、3-異丙基苯基、4-異丙基苯基、2,4-二異丙基苯基、3,5-二異丙基苯基、2-丁基苯基、3-丁基苯基、4-丁基苯基、2,4-二丁基苯基、3,5-二丁基苯基、2-第三丁基苯基、3-第三丁基苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二第三丁基苯基、3,5-二第三丁基苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、3,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、3-溴苯基、4-溴苯基、3,4-二溴苯基、3,5-二溴苯基等的取代苯基、4-聯苯基、3-聯苯基、2-聯苯基以外，2-甲基聯苯-4-基、3-甲基聯苯-4-基、2'-甲基聯苯-4-基、4'-甲基聯苯-4-基、2,2'-二甲基聯苯-4-基、2',4',6,-三甲基聯苯-4-基、6-甲基聯苯-3-基、5-甲基聯苯-3-基、2'-甲基聯苯-3-基、4'-甲基聯苯-3-基、6,2'-二甲基聯苯-3-基、2',4',6,-三甲基聯苯-3-基、5-甲基聯苯-2-基、6-甲基聯苯-2-基、2'-甲基聯苯-2-基、4'-甲基聯苯-2-基、6,2'-二甲基聯苯-2-基、2',4',6,-三甲基聯苯-2-基、2-三氟甲基聯苯-4-基、3-三氟甲基聯苯-4-基、2'-三氟甲基聯苯-4-基、4'-三氟甲基聯苯-4-基、6-三氟甲基聯苯-3-基、5-三氟甲基聯苯-3-基、2'-三氟甲基聯苯-3-基、4'-三氟甲基聯苯-3-基、5-三氟甲基聯苯-2-基、6-三氟甲基聯苯-2-基、2'-

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

三氟甲基聯苯-2-基、4'-三氟甲基聯苯-2-基、3-乙基聯苯-4-基、4'-乙基聯苯-4-基、2',4',6,-三乙基聯苯-4-基、6-乙基聯苯-3-基、4'-乙基聯苯-3-基、5-乙基聯苯-2-基、4'-乙基聯苯-2-基、2',4',6,-三乙基聯苯-2-基、3-丙基聯苯-4-基、4'-丙基聯苯-4-基、2',4',6,-三丙基聯苯-4-基、6-丙基聯苯-3-基、4'-丙基聯苯-3-基、5-丙基聯苯-2-基、4'-丙基聯苯-2-基、2',4',6,-三丙基聯苯-2-基、3-異丙基聯苯-4-基、4'-異丙基聯苯-4-基、2',4',6,-三異丙基聯苯-4-基、6-異丙基聯苯-3-基、4'-異丙基聯苯-3-基、5-異丙基聯苯-2-基、4'-異丙基聯苯-2-基、2',4',6,-三異丙基聯苯-2-基、3-丁基聯苯-4-基、4'-丁基聯苯-4-基、2',4',6,-三丁基聯苯-4-基、6-丁基聯苯-3-基、4'-丁基聯苯-3-基、5-丁基聯苯-2-基、4'-丁基聯苯-2-基、2',4',6,-三丁基聯苯-2-基、3-第三丁基聯苯-4-基、4'-第三丁基聯苯-4-基、2',4',6,-三-第三丁基聯苯-4-基、6-第三丁基聯苯-3-基、4'-第三丁基聯苯-3-基、5-第三丁基聯苯-2-基、4'-第三丁基聯苯-2-基、2',4',6,-三-第三丁基聯苯-2-基等的取代聯苯基、1,1':4',1"-聯三苯-3-基、1,1':4',1"-聯三苯-4-基、1,1':3',1"-聯三苯-3-基、1,1':3',1"-聯三苯-4-基、1,1':3',1"-聯三苯-5'-基、1,1':2',1"-聯三苯-3-基、1,1':2',1"-聯三苯-4-基、1,1':2',1"-聯三苯-4'-基等的聯三苯基、3-(1-萘基)苯基、4-(1-萘基)苯基、3-(2-萘基)苯基、4-(2-萘基)苯基、3-(1-蒽基)苯基、3-(2-蒽基)苯基、3-(9-蒽基)苯基、4-(1-蒽基)苯基、4-(2-蒽基)苯基、4-(9-蒽基)苯基、3-(1-芘基)苯基、3-(2-芘基)苯基、4-(1-芘基)苯基、4-(2-芘基)苯基、3-聯三伸苯基苯基、4-聯三伸苯基苯基等。就作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言，苯基、對甲苯基、間甲苯基、鄰甲苯基、2,6-甲基苯、4-第三丁基苯基、4-聯苯基、3-聯苯基、2-聯苯基、1,1':4',1"-聯三苯-4-基、1,1':2',1"-聯三苯-4-基、1,1':3',1"-聯三苯-5'-基、4-(1-萘基)苯基、4-(9-蒽基)苯基較佳，就合成容易而言，苯基、對甲苯基、4-聯苯基、2-聯苯基、1,1':3',1"-聯三苯-5'-基更佳。

又，可經取代的萘基，除了1-萘基、2-萘基以外例如：4-甲基萘-1-基、4-三氟甲基萘-1-基、4-乙基萘-1-基、4-丙基萘-1-基、4-

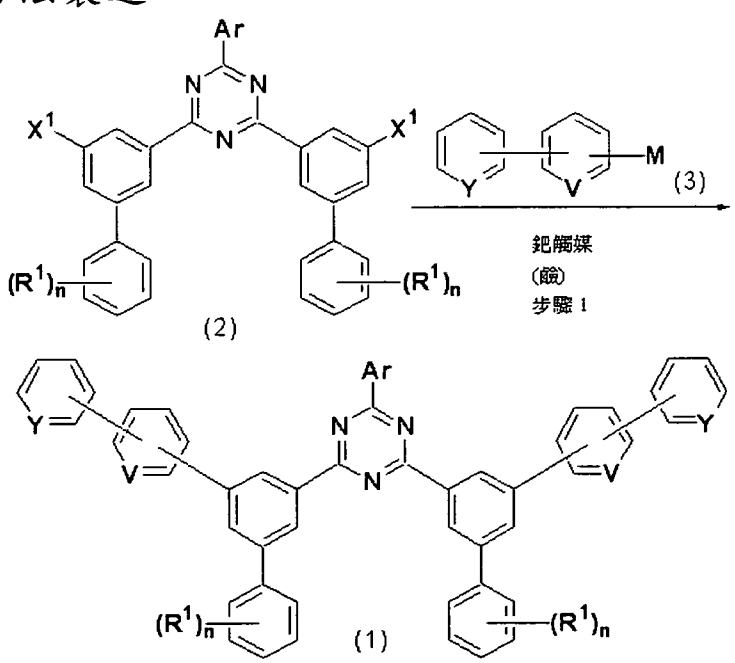
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

丁基萘-1-基、4-第三丁基萘-1-基、5-甲基萘-1-基、5-三氟甲基萘-1-基、5-乙基萘-1-基、5-丙基萘-1-基、5-丁基萘-1-基、5-第三丁基萘-1-基、6-甲基萘-2-基、6-三氟甲基萘-2-基、6-乙基萘-2-基、6-丙基萘-2-基、6-丁基萘-2-基、6-第三丁基萘-2-基、7-甲基萘-2-基、7-三氟甲基萘-2-基、7-乙基萘-2-基、7-丙基萘-2-基、7-丁基萘-2-基、7-第三丁基萘-2-基等。就作為有機電致發光元件用材料的性能良好而言，可經取代的萘基以1-萘基、4-甲基萘-1-基、4-第三丁基萘-1-基、5-甲基萘-1-基、5-第三丁基萘-1-基、2-萘基、6-甲基萘-2-基、6-第三丁基萘-2-基、7-甲基萘-2-基或是7-第三丁基萘-2-基較佳，就合成容易而言，2-萘基更佳。

以Ar表示之可經取代的蒽基、可經取代的芘基及可經取代的聯三伸苯基而言，例如1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-芘基、2-芘基或是1-聯三伸苯基等。

接著，說明本發明的製造方法。

本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)，可利用以下的反應式表示的方法製造。



(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。X^1表示脫離基。M表示金屬基或

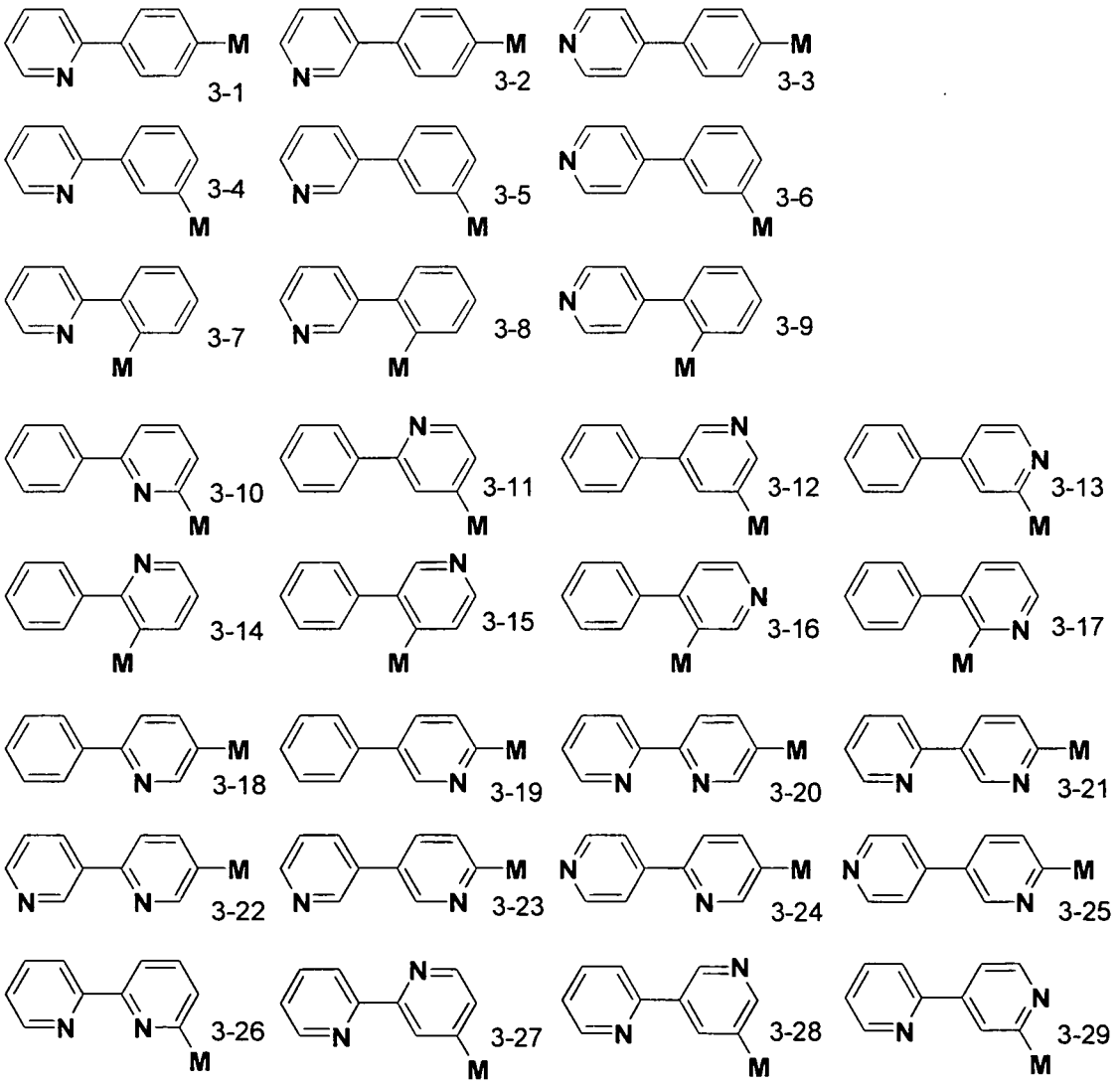
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

是雜原子基。)

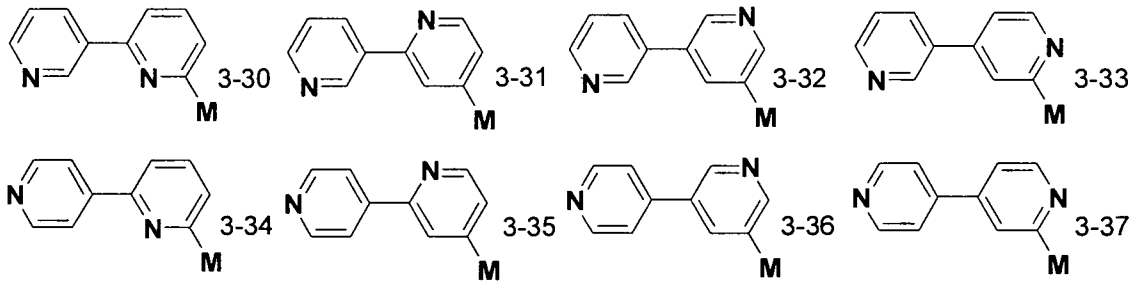
以X^1表示的脫離基係表示氯原子、溴原子或是碘原子。就產率良好而言，溴原子或是氯原子較佳。

通式(2)中表示的化合物，例如可利用參考例-1至7中表示的方法製造。

通式(3)中表示的化合物，可利用以下所揭示的方法製造，例如：J. Tsuji著，「Palladium Reagents and Catalysts」，John Wiley & Sons，2004年、Journal of Organic Chemistry，60卷，7508-7510，1995年、Journal of Organic Chemistry，65卷，164-168，2000年、Organic Letters，10卷，941-944，2008年或是Chemistry of Materials，20卷，5951-5953，2008年。化合物(3)的較佳例舉例如以下的3-1~3-37(式中，M表示金屬基或雜原子基。)，然而本發明並不限於此。



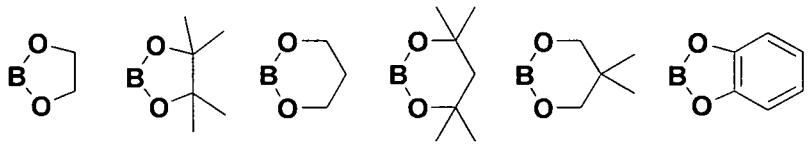
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



以M表示的金屬基例如：Li、Na、MgCl、MgBr、MgI、CuCl、CuBr、CuI、$AlCl_2$、$AlBr_2$、$Al(Me)_2$、$Al(Et)_2$、$Al(^iBu)_2$、$Sn(Me)_3$、$Sn(Bu)_3$、ZnR^2等，ZnR^2例如：ZnCl、ZnBr、ZnI等。

就產率良好而言，金屬基以ZnCl較佳，四甲基乙二胺配位的ZnCl(TMEDA)更佳。

以M表示的雜原子基例如$Si(Ph)_3$、SnF_3、$B(OR^3)_2$等，$B(OR^3)_2$例如：$B(OH)_2$、$B(OMe)_2$、$B(O^iPr)_2$、$B(OBu)_2$、$B(OPh)_2$等。又，2個R^3成為一體而形成包含氧原子及硼原子的環的情況的$B(OR^3)_2$之例可舉例如以下(I)至(VI)表示的基，就產率良好而言，以(II)表示的基較佳。



「步驟1」係使化合物(2)，視狀況於鹼的存在下，於鈀觸媒的存在下，與化合物(3)反應之本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)之製造方法，藉由應用鈴木-宮浦反應、根岸反應、玉尾-熊田反應、Stile反應等一般的偶聯反應的反應條件，能以良好產率得到目的物。

可使用於「步驟1」的鈀觸媒例如：氯化鈀、乙酸鈀、三氟乙酸鈀、硝酸鈀等的鹽類。又，例如：π-烯丙基氯化鈀二聚體、乙醯丙酮鈀、三(二苄叉丙酮)二鈀、二氯雙(三苯膦)鈀、肆(三苯膦)鈀及二氯(1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵)鈀等的錯化合物。其中，具有以第三級膦為配位子的鈀錯合體就產率良好而言為較佳，就容易取得、產率良好而言，以三苯膦為配位子的鈀錯合體更佳。於「步驟1」使用的鈀觸媒的量，只要是所謂的觸媒量即可，並無特別限

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

制，但就產率良好而言，鈀觸媒與化合物(2)的莫耳比以1：50~1：10較佳。

又，此等的具有以第三級膦為配位子的鈀錯合體可於鈀鹽或是錯化合物中添加第三級膦，也可於反應系中調製而得。可添加於鈀鹽或是錯化合物的第三級膦例如：三苯膦、三甲基膦、三丁基膦、三(第三丁基)膦、三環己基膦、第三丁基二苯基膦、9,9-二甲基-4,5-雙(二苯膦)氧雜蒽、2-(二苯膦)-2'-(N,N-二甲基胺)聯苯、2-(二第三丁基膦)聯苯、2-(二環己基膦基)聯苯、雙(二苯膦)甲烷、1,2-雙(二苯膦)乙烷、1,3-雙(二苯膦)丙烷、1,4-雙(二苯膦)丁烷、1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵、三(2-呋喃)膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2,5-二甲苯基)膦、(±)-2,2'-雙(二苯膦)-1,1'-聯萘、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯等。就容易取得、產率良好而言，2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯或是三(第三丁基)膦較佳。第三級膦與鈀鹽或是與錯化合物的莫耳比以1：10~10：1較佳，就產率良好而言，以1：2~5：1更佳。

「步驟1」的反應，M為$B(OR^3)_2$之鈴木-宮浦反應的狀況中，藉由在鹼的存在進行反應可使產率上升。此時，可使用的鹼例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銫、乙酸鉀、乙酸鈉、磷酸鉀、磷酸鈉、氟化鈉、氟化鉀、氟化銫等，就產率良好而言，碳酸銫或是氫氧化鈉較佳。鹼與化合物(3)的莫耳比雖無特別限制，但以1：2~10：1較佳，就產率良好而言，以1：1~3：1更佳。

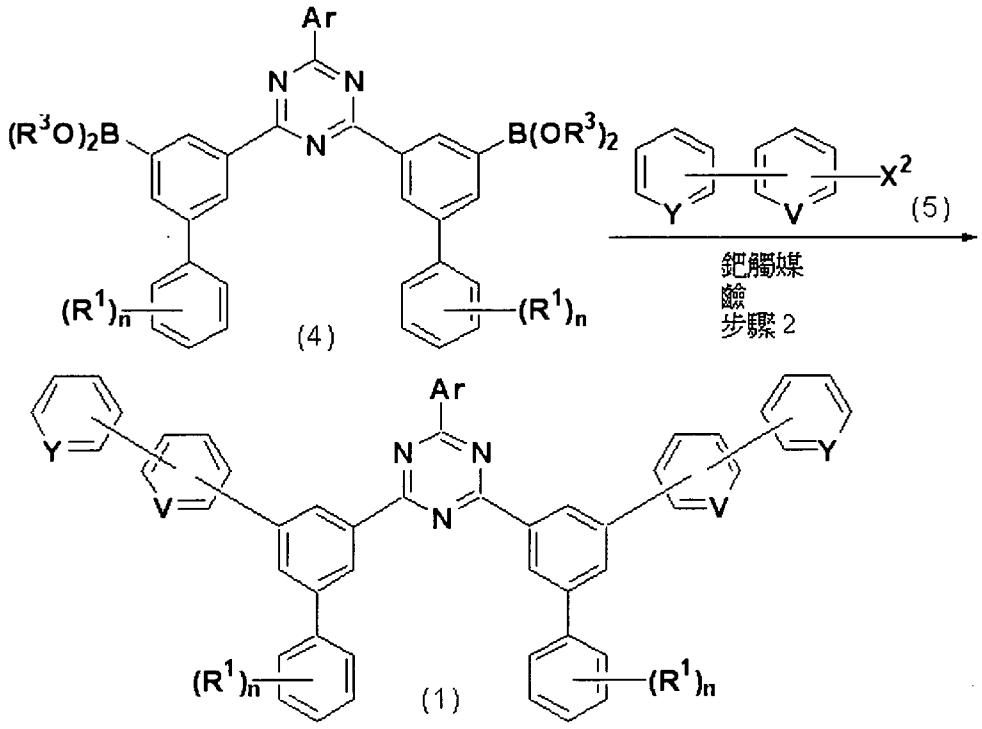
「步驟1」中使用的化合物(2)與化合物(3)的莫耳比雖無特別限制，但以1：1~5：1較佳，就產率良好而言，以2：1~3：1更佳。

「步驟1」的反應可於溶劑中實施。可於「步驟1」使用的溶劑例如：水、二甲亞碸、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚或是二甲苯等，將此等適當地組合使用也可。就產率良好而言，使用四氫呋喃較佳。

化合物(1)可於「步驟1」結束後進行通常的處理而得。因應

需要，也可以進行再結晶、管柱層析或是昇華等精製。

又本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)可利用以下反應式表示的步驟製造。



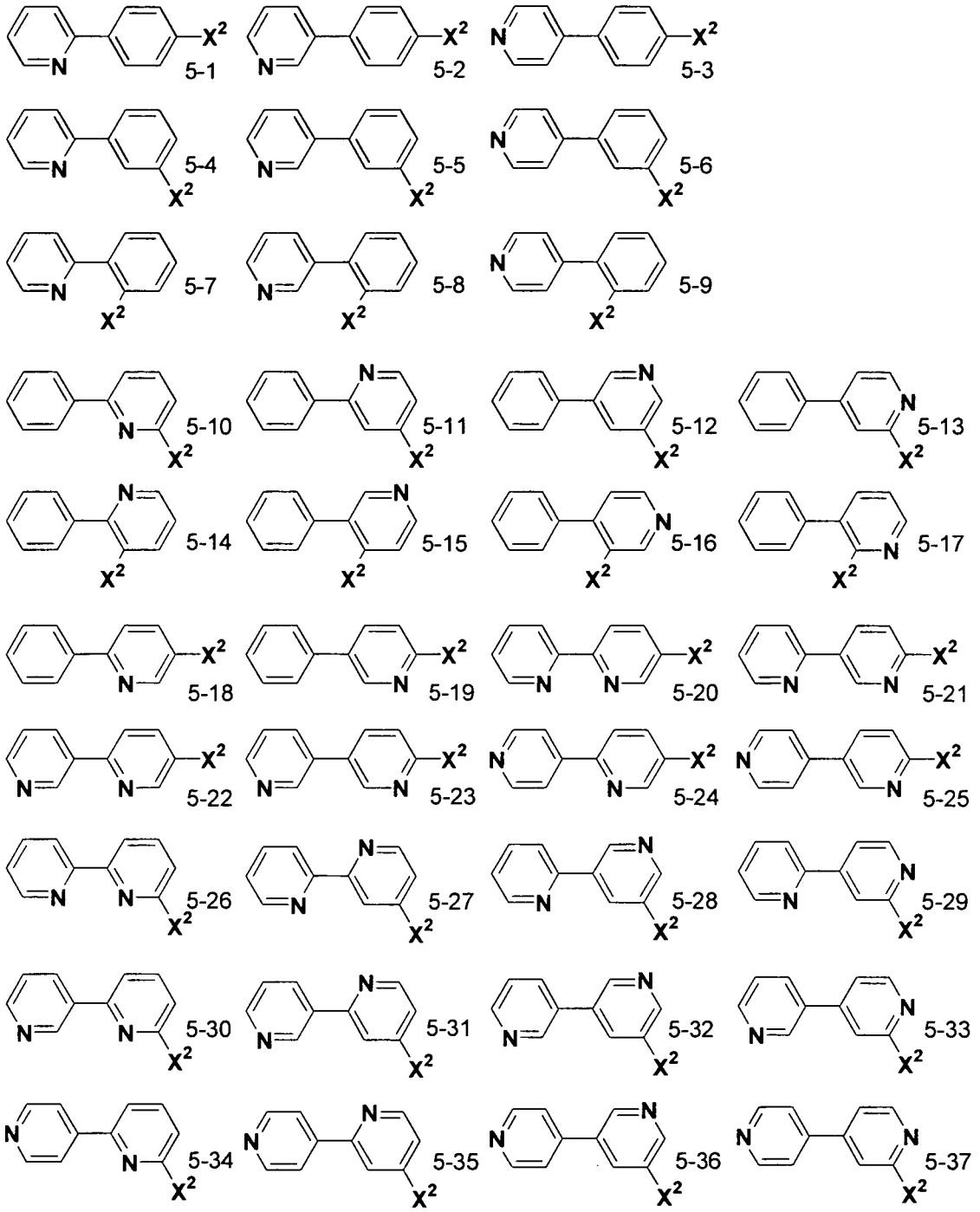
(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。R^3表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基，$B(OR^3)_2$的2個R^3可為相同或是不同。又，也可2個R^3成為一體而形成包含氧原子及硼原子的環。V及Y各自表示氮原子或是碳原子。但是，V及Y不可同時為碳原子。X^2表示脫離基)。

以X^2表示的脫離基表示氯原子、溴原子或是碘原子。就產率良好而言，以溴原子較佳。

以通式(4)表示的化合物，例如可使用參考例-8表示的方法製造。

以通式(5)表示的化合物，例如可利用Synlett，6卷，852-854，2003年中揭示的方法製造。化合物(5)的較佳例可舉例如以下的5-1~5-37(式中，X^2表示脫離基。)，然而本發明並不限於此。

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



「步驟2」係使化合物(4)於鈀觸媒及鹼的存在下與化合物(5)反應，得到本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)的方法；藉由利用一般的鈴木-宮浦反應的反應條件，能以良好產率得到目的物。

可使用於「步驟2」的鈀觸媒，例如：「步驟1」中列舉的鈀鹽及錯化合物。其中，具有以第三級膦為配位子的鈀錯合體就產率為良好而言較佳，就容易取得、產率良好而言，具有以三苯膦為配位子的鈀錯合體更佳。「步驟2」使用的鈀觸媒的量，只要是所謂的觸媒量即可，然而就產率良好而言，鈀觸媒與化合物(4)的

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

莫耳比以1：50~1：10較佳。

又，具有以第三級膦作為配位子的鈀錯合體可於鈀鹽或是錯化合物中添加第三級膦並在反應系中調製。可於鈀鹽或是錯化合物中添加的第三級膦例如：「步驟1」中所列舉的第三級膦。其中，就容易取得、產率良好而言，以三苯膦較佳。第三級膦與鈀鹽或是錯化合物的莫耳比以1：10~10：1較佳，就產率良好而言，以1：2~5：1更佳。

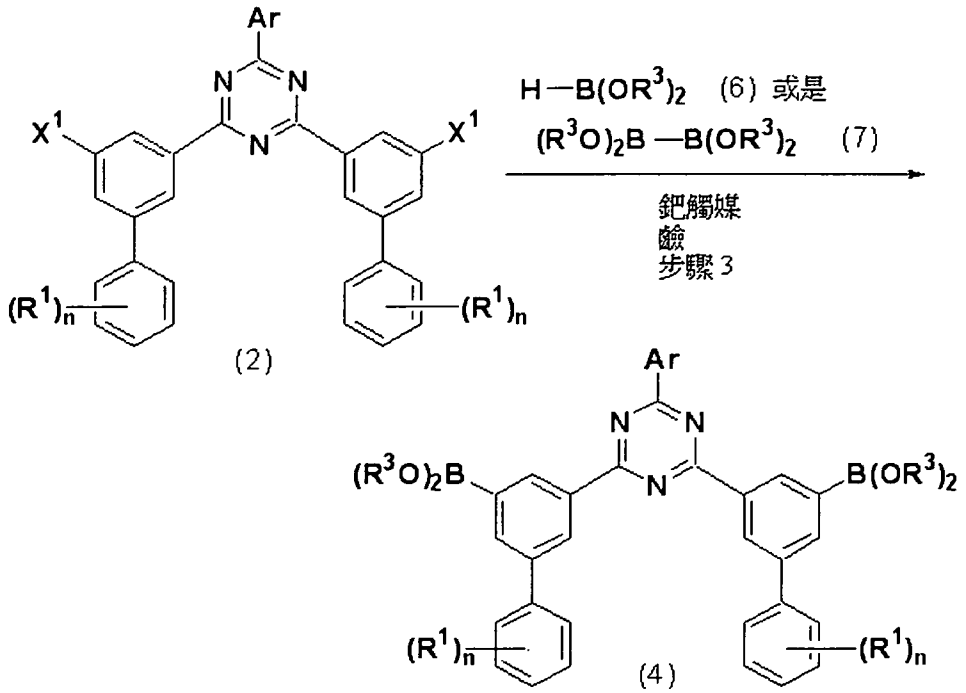
「步驟2」必須在鹼的存在下實施。可使用於「步驟2」的鹼例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銫、乙酸鉀、乙酸鈉、磷酸鉀、磷酸鈉、氟化鈉、氟化鉀、氟化銫等，就產率良好而言碳酸鈉最理想。鹼與化合物(4)的莫耳比雖無特別限制，但以1：2~10：1較佳，就產率良好而言以1：1~3：1更佳。

「步驟2」的反應可於溶劑中實施。「步驟2」中使用的溶劑例如：水、二甲亞碸、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚、乙醇、甲醇或是二甲基苯等，可以此等適當地組合使用。就產率良好而言，以使用甲苯及水的混合溶劑最理想。

本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)可在「步驟2」結束後以通常的處理得到。因應需要，進行再結晶、管柱層析或是昇華等精製也可以。

製造本發明之1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)的「步驟2」的原料化合物(4)，可利用以下的反應式表示的方法製造，例如：

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是可經取代的苯基。n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異。Ar表示可經取代的芳香烴基。X^1表示脫離基。R^3表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基，$B(OR^3)_2$的2個R^3可為相同或不同。又，也可2個R^3成為一體而形成包含氧原子及硼原子的環。)

「步驟3」可藉由使化合物(2)於鹼及鈀觸媒的存在下與通式(6)中表示的硼烷化合物或是通式(7)中表示的二硼化合物反應，來製造「步驟2」中使用的化合物(4)，例如：藉由應用The Journal of Organic Chemistry，60卷，7508-7510，1995年或是Journal of Organic Chemistry，65卷，164-168，2000年中揭示的反應條件，能以良好產率得到目的物。

可於「步驟3」使用鈀觸媒，例如與「步驟1」列舉的鈀鹽或是錯化合物同樣的物質。其中，具有以第三級膦為配位子的鈀錯合體產率良好係較佳，就容易取得、產率良好而言，具有以三苯膦為配位子的鈀錯合體更佳。於「步驟3」使用的鈀觸媒的量，只要是所謂的觸媒量即可，並無特別限制，然而就產率良好而言，以鈀觸媒與化合物(2)的莫耳比在1：50~1：10較佳。

又，具有以第三級膦配位子的鈀錯合體，可於鈀鹽或是錯化合物中添加第三級膦，在反應系中調製。可於鈀鹽或是錯化合物

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

添加的第三級膦例如「步驟1」中舉例的第三級膦。其中，就容易取得而言，以三苯膦較佳。第三級膦與鈀鹽或是錯化合物的莫耳比以1：10~10：1較佳，就產率良好而言以1：2~5：1更佳。

「步驟3」的反應必須在鹼的存在下實施。可於「步驟3」中使用的鹼例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銫、乙酸鉀、乙酸鈉、磷酸鉀、磷酸鈉、氟化鈉、氟化鉀、氟化銫等，就產率良好而言以乙酸鉀最理想。鹼與化合物(2)的莫耳比雖無特別限制，但以1：2~10：1較佳，就產率良好而言，以1：1~3：1更佳。

「步驟3」中使用的硼烷化合物(6)或是二硼化合物(7)與化合物(2)的莫耳比雖無特別限制，但以1：1~5：1較佳，就產率良好而言，以2：1~3：1較佳。

「步驟3」的反應可於溶劑中實施。可於「步驟3」中使用的溶劑例如：水、二甲亞碸、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚、二甲苯、乙醇或是甲醇等，將此等適當地組合使用也可。就產率良好而言，使用四氫呋喃最理想。

本步驟中得到的化合物(4)，在反應後可分離，也可不分離而提供「步驟2」使用。

本發明之由1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)構成的有機電致發光元件用薄膜的製造方法雖無特別限制，但可利用真空蒸鍍法成膜。利用真空蒸鍍法成膜，可藉由使用廣為使用的真空蒸鍍裝置進行。以真空蒸鍍法形成膜時真空槽的真空度方面，若考慮有機電致發光元件製作的製造作業時間(tact time)或製造成本，則藉由一般常使用的擴散泵、渦輪分子泵、低溫泵等可達到的約1×10^{-2}~1×10^{-5}Pa較佳。蒸鍍速度雖然因形成的膜的厚度而異，但以0.005~1.0nm/秒較佳。又，1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)，因為對氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯、乙酸乙酯或是四氫呋喃溶解度高，也可藉由利用了廣為使用的裝置的旋轉塗佈法、注入法、鑄造法或是浸漬法等成膜。

[發明的效果]

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

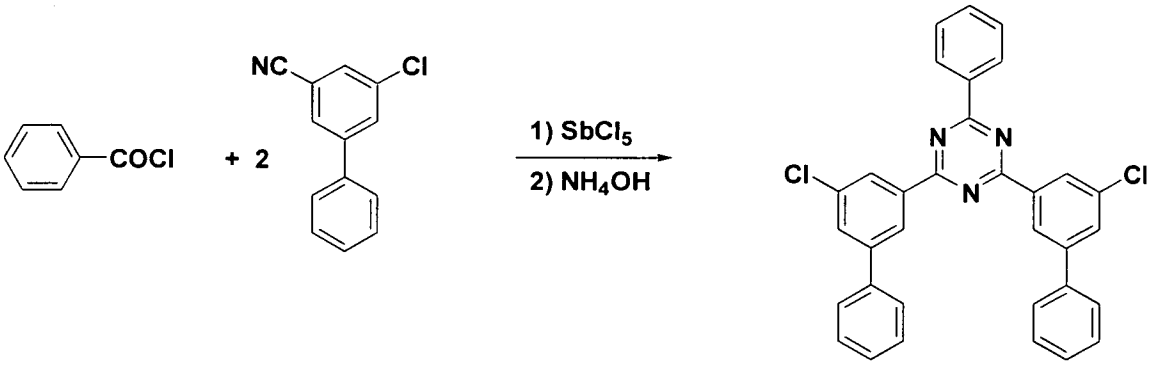
由本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)構成的薄膜因為具有高的表面平滑性、非晶質性、耐熱性、電子輸送能力、電洞阻擋能力、氧化還原耐性、耐水性、耐氧性、電子注入特性等，作為有機電致發光元件的材料時有用，尤其可作為電子輸送材料、電洞阻擋材料，發光主體材料等使用。因此，由本發明的1,3,5-三氮雜苯衍生物(1)構成的薄膜，可以低電壓驅動且作為長壽命的有機電致發光元件的構成成分時有用。

【實施方式】

[實施例]

以下，列舉實施例及參考例以詳細說明本發明，但本發明不受限於此等。

參考例-1



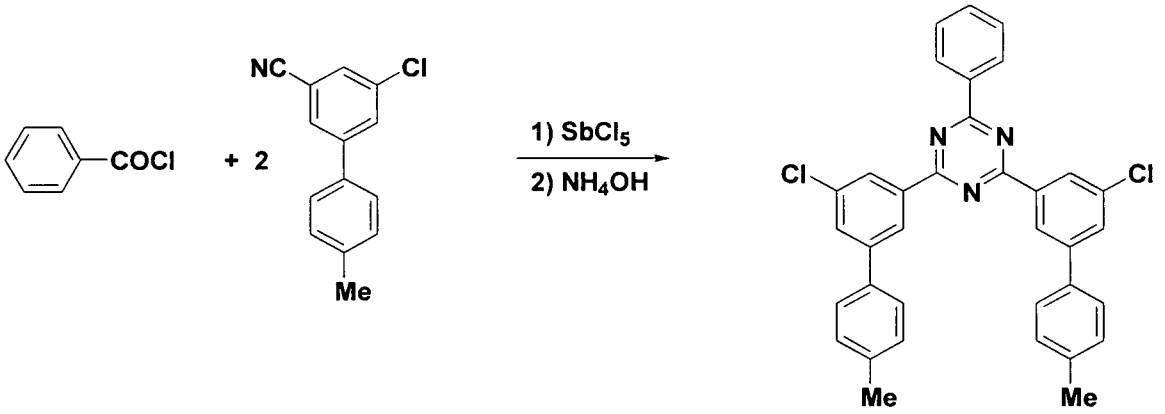
於氬氣存在下，於安裝了回流管的300mL三口反應容器，裝入苯甲醯氯(4.93g)與5-氯聯苯基-3-碳化腈(15.0g)，添加氯苯(100mL)。將得到的溶液冷卻到0℃，滴加五氯化銻(10.5g)。將混合物於室溫攪拌20分鐘，又於100℃回流2小時。得到的橙色的懸浮液冷卻到-20℃，添加28%氨水溶液(50mL)。將乳白色懸浮液於室溫下攪拌一晚後，使用油浴緩慢加熱至140℃，餾去有機溶劑(65mL)與水(33mL)。添加氯苯(100mL)，於130℃加熱過濾。將濾液放冷後，添加甲醇(100mL)。分濾析出的固體，以甲醇(30mL×2)洗淨後，乾燥得到2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量12.8g，產率69%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.46-7.51(m, 2H), 7.56(dd, J=7.8, 7.3Hz, 4H),

7.59-7.63(m, 2H), 7.64-7.69(m, 1H), 7.73(dd, J=7.8, 1.4Hz, 4H), 7.81(dd, J=1.8, 1.6Hz, 2H), 8.68(dd, J=1.8, 1.6Hz, 2H), 8.75(dd, J=7.0, 1.5Hz, 2H), 8.84(dd, J=1.81.6Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ125.9(CH×2), 127.3(CH×4), 127.6(CH×2), 128.3(CH×2), 128.8(CH×2), 129.1(CH×4), 129.2(CH×2), 131.3(CH×2), 133.0(CH), 135.3(quart.×2), 135.7(quart.), 138.1(quart.×2), 139.4(quart.×2), 143.4(quart.×2), 170.7(quart.×2), 172.0(quart.)。

參考例-2



於氬氣存在下，於安裝了回流管的200mL三口反應容器，裝入苯甲醯氯(1.23g)與5-氯-4'-甲基聯苯基-3-碳化腈(4.00g)，加入氯苯(40mL)。將得到的溶液冷卻到0℃，滴加五氯化銻(2.63g)。將混合物於室溫攪拌20分鐘，又於100℃回流2.5小時。將得到的紅色溶液冷卻到-20℃，添加28%氨水溶液(15mL)。乳白色懸浮液於室溫下攪拌一晚後，使用油浴緩慢加熱至140℃，餾去有機溶劑(25mL)與水(5mL)。添加氯苯(50mL×2)，於130℃加熱過濾。將濾液放冷後，添加甲醇(100mL)。分濾析出的固體，以甲醇(30mL×2)洗淨後，乾燥得到2,4-雙(3-氯-4'-甲基聯苯-5-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量1.94g，產率39%)。

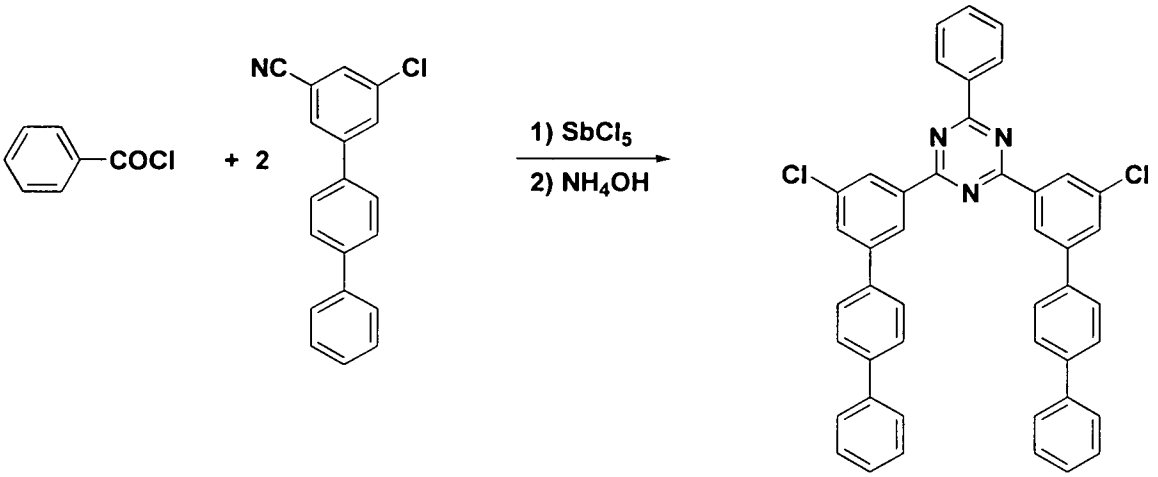
^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ2.49(s, 6H), 7.33-7.39(m, 1H), 7.37(d, J=8.0Hz, 4H), 7.59-7.68(m, 6H), 7.81(brs, 2H), 8.68(dd, J=1.6, 1.8Hz, 2H), 8.77(d, J=7.1Hz, 2H), 8.85(dd, J=1.5, 1.6Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ21.3(CH_3×2), 125.6(CH×2), 127.1(CH×4),

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

127.3(CH×2), 128.8(CH×2), 129.1(CH×2), 129.8(CH×4), 131.0(CH×2), 133.0(CH), 135.3(quart.×2), 135.6(quart.), 136.6(quart.×2), 138.2(quart.×2), 138.3(quart.×2), 143.4(quart.×2), 170.8(quart.×2), 172.0(quart.)。

參考例-3

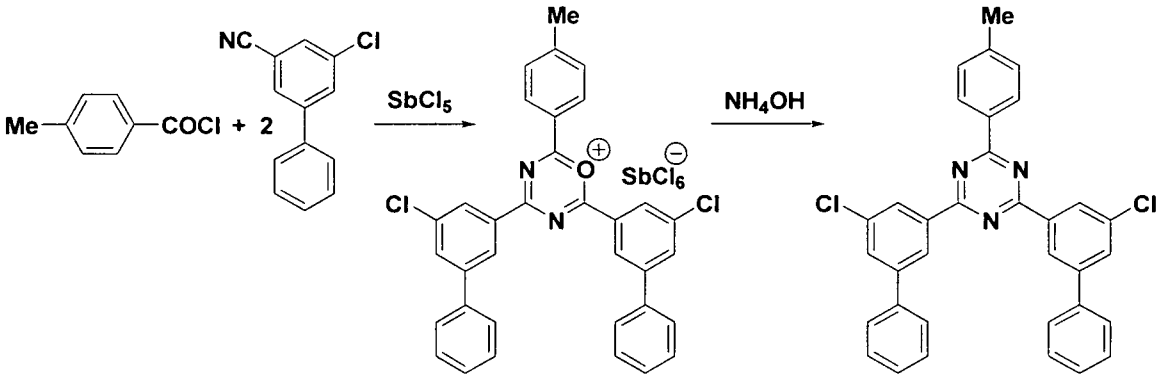


於氬氣存在下，於安裝了回流管的100mL三口反應容器中，裝入苯甲醯氯(218mg)與5-氯-1,1'：4'：1"-聯三苯基-3-碳化腈(900mg)，加入氯苯(15mL)。將得到的溶液冷卻到0℃，滴加五氯化銻(469mg)。將混合物於室溫攪拌10分鐘，又於100℃回流3小時。將得到的黑色溶液冷卻到-20℃，添加28%氨水溶液(4mL)。將褐色懸浮液於室溫攪拌12小時後，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為氯仿：己烷=1：2~3：2)精製，得到目標的2,4-雙(5-氯-1,1'：4'：1"-聯三苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量0.052g，產率5%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.41-7.46(m, 1H), 7.50-7.55(m, 1H), 7.62-7.72(m, 4H), 7.72(d, J=7.2Hz, 4H), 7.81(d, J=8.2Hz, 4H), 7.85(d, J=8.2Hz, 4H), 7.91(dd, J=1.9, 1.7Hz, 2H), 8.76(dd, J=1.9, 1.4Hz, 2H), 8.84(brd, J=6.9Hz, 2H), 8.97(brs, 2H)。

參考例-4

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



將4-甲苯甲醯氯(5.42g)與5-氯聯苯基-3-碳化腈(15.0g)溶解於氯仿(84mL)，冷卻到0℃後，滴加五氯化銻(10.5g)。將混合物於室溫攪拌10分鐘後，回流4小時。冷卻到室溫後，於減壓下餾去溶劑，得到2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-(4-甲基苯基)-1,3,5-氧二氮雜苯基-1-鎓-六氯銻酸的黃色固體。

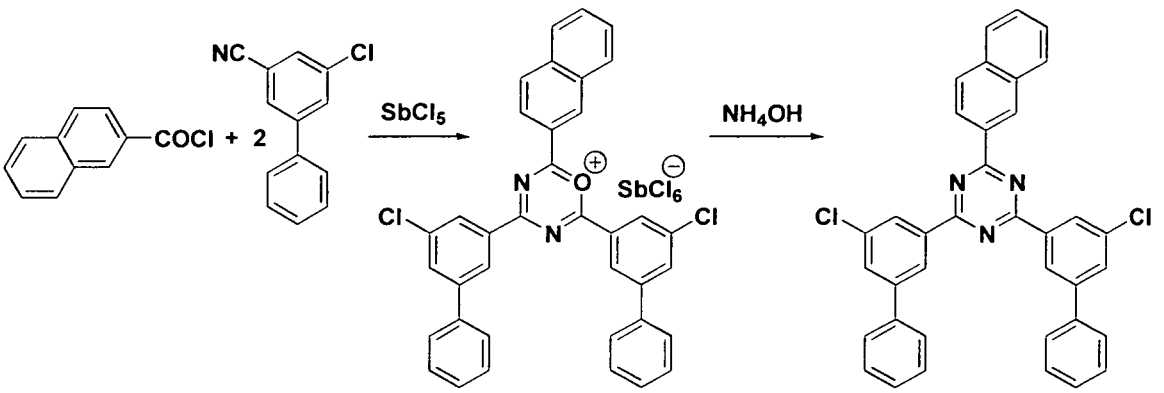
將得到的黃色固體緩慢添加至冷卻到0℃的28%氨水溶液(300mL)，生成白色固體。於室溫攪拌1小時，過濾後，將得到的白色固體以水、甲醇洗淨。將白色固體乾燥後，添加氯仿(80mL)，加熱過濾。於減壓下餾去濾液中的氯仿，得到的固體以二氯甲烷-甲醇再結晶，得到2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-對甲苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色固體(產量2.81g，產率15%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ2.51(s, 3H), 7.41(d, J=8.1Hz, 2H), 7.48(m, 2H), 7.57(m, 4H), 7.74(d, J=7.1Hz, 4H), 7.83(dd, J=1.9, 1.5Hz, 2H), 8.66(d, J=8.1Hz, 2H), 8.69(dd, J=1.9, 1.5Hz, 2H), 8.86(t, J=1.5Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ21.8(CH_3), 125.3(CH×2), 127.3(CH×4), 127.6(CH×2), 128.2(CH×2), 129.0(CH×4), 129.1(CH×2), 129.5(CH×2), 131.1(CH×2), 133.0(quart.), 135.3(quart.×2), 138.3(quart.×2), 139.5(quart.×2), 143.5(quart.×2), 143.7(quart.), 170.7(quart.×2), 172.1(quart.)。

參考例-5

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



將2-萘甲醯氯(6.69g)與5-氯聯苯基-3-碳化腈(15.0g)溶解於氯仿(84mL)，冷卻到0℃後，滴加五氯化銻(10.5g)。將混合物於室溫攪拌10分鐘後，回流7小時。冷卻到室溫後，於減壓下餾去溶劑，得到2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-(2-萘基)-1,3,5-氧二氮雜苯-1-鎓-六氯銻酸的黃色固體。

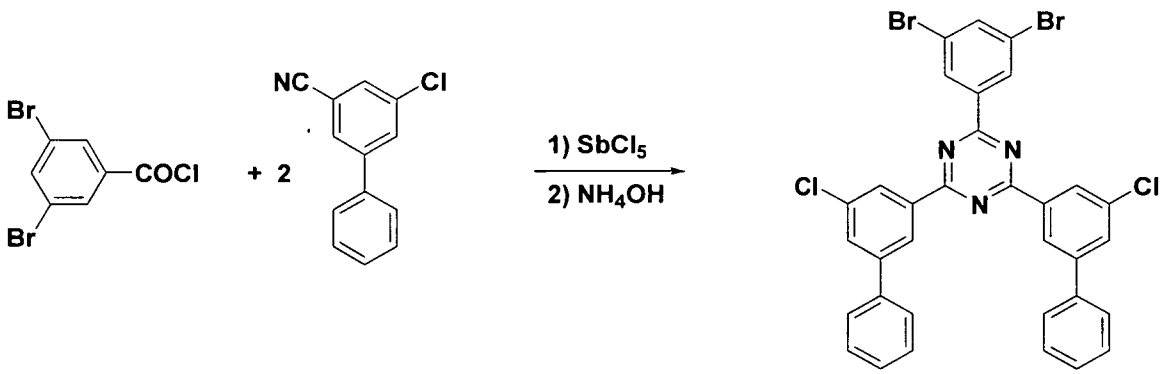
將得到的黃色固體緩慢添加至冷卻到0℃的28%氨水溶液(300mL)，生成白色固體。於室溫攪拌1小時，過濾後，將得到的白色固體以水、甲醇洗淨。將白色固體乾燥後，添加氯仿(300mL)，加熱過濾。又，於分濾後的不溶成分中添加氯仿(100mL)，再次加熱過濾。收集全部的濾液，於減壓下餾去氯仿，將得到的固體以二甲苯再結晶，得到2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-(2-萘基)-1,3,5-三氮雜苯的白色固體(產量7.80g，產率36%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.47-7.53(m, 2H), 7.55-7.62(m, 4H), 7.59-7.68(m, 2H), 7.76(brd, J=7.2Hz, 4H), 7.85(dd, J=1.9, 1.7Hz, 2H), 7.97(d, J=7.8Hz, 1H), 8.05(d, J=8.6Hz, 1H), 8.15(d, J=8.7Hz, 1H), 8.76(dd, J=1.7, 1.5Hz, 2H), 8.81(dd, J=8.6, 1.5Hz, 1H), 8.91(brs, 2H), 9.33(brs, 1H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ125.0(CH), 125.9(CH×2), 126.6(CH), 127.3(CH×4), 127.6(CH×2), 127.9(CH), 128.2(CH), 128.3(CH×2), 128.6(CH), 129.1(CH×4), 129.7(CH), 130.3(CH), 131.3(CH×2), 132.9(quart.), 133.1(quart.), 135.4(quart.×2), 135.9(quart.), 138.3(quart.×2), 139.5(quart.×2), 144.5(quart.×2), 170.9(quart.×2), 172.1(quart.)。

參考例-6

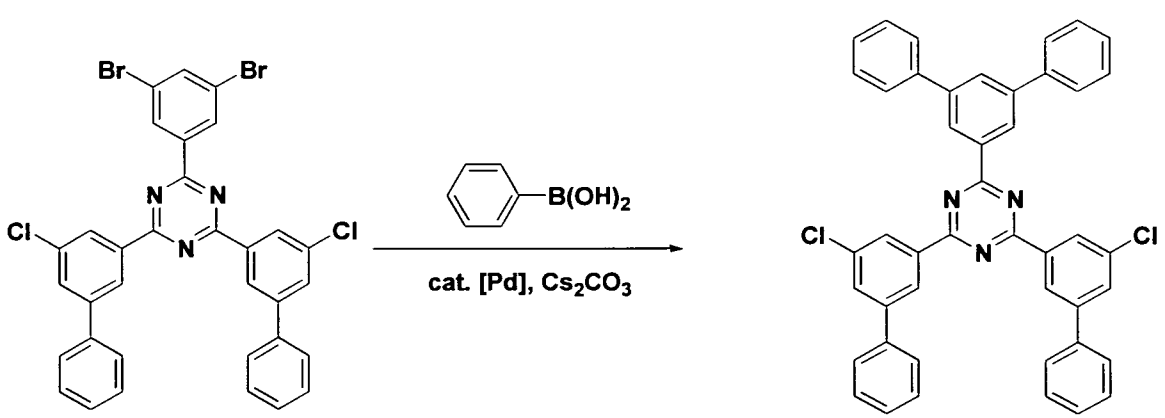
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



於氬氣存在下，於安裝了回流管的300mL三口反應容器，裝入3,5-二溴苯甲醯氯(10.5g)與5-氯聯苯基-3-碳化腈(15.0g)，添加氯苯(100mL)。將得到的溶液冷卻到0℃，滴加五氯化銻(10.5g)。將混合物於室溫攪拌20分鐘，再於100℃回流2.5小時。將得到的紅色溶液冷卻到-20℃，添加28%氨水溶液(50mL)。將乳白色懸浮液於室溫攪拌3小時後，使用油浴緩慢加熱至140℃，餾去有機溶劑(80mL)與水(28mL)。添加氯苯(100mL×3)，於130℃加熱過濾。將濾液放冷後，添加甲醇(300mL)。分濾析出的固體，以甲醇(50mL×2)洗淨後，乾燥得到4,6-雙(5-氯聯苯-3-基)-2-(3,5-二溴苯基)-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量2.21g，產率9%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ7.37(brt,J=7.1Hz,2H),7.44(brt,J=7.1Hz,4H),7.59(brdd,J=8.1,1.6Hz,4H),7.69(t,J=1.7Hz,2H),7.79(t,J=1.8Hz,1H),8.47(t,J=1.7Hz,2H),8.60(t,J=1.8Hz,2H),8.63(t,J=1.7Hz,2H)。

參考例-7

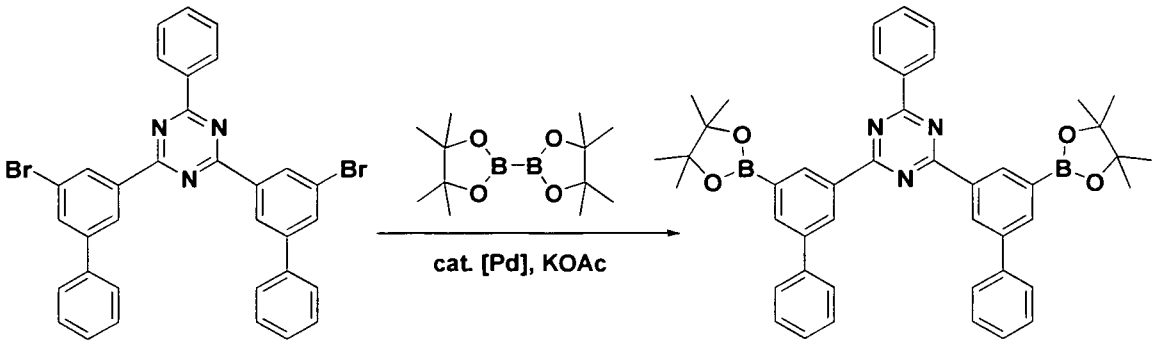


於氬氣流下，將苯硼酸(904mg)、4,6-雙(5-氯聯苯-3-基)-2-(3,5-二溴苯基)-1,3,5-三氮雜苯(1.70g)、碳酸銫(2.41g)、肆(三苯膦)鈀(114mg)懸浮於四氫呋喃(80mL)，回流18小時。反應混合物放冷

後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為氯仿：己烷=1：2~1：0)精製，得到目標的2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-[(1,1'；3',1")-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的黃白色粉末(產量1.42g，產率84%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ7.35-7.51(m,12H),7.65(brd,J=6.8Hz,4H),7.62-7.71(m,6H),7.99(t,J=1.7Hz,1H),8.62(t,J=1.5Hz,2H),8.82(t,J=1.5Hz,2H),8.87(t,J=1.7Hz,2H)。

參考例-8

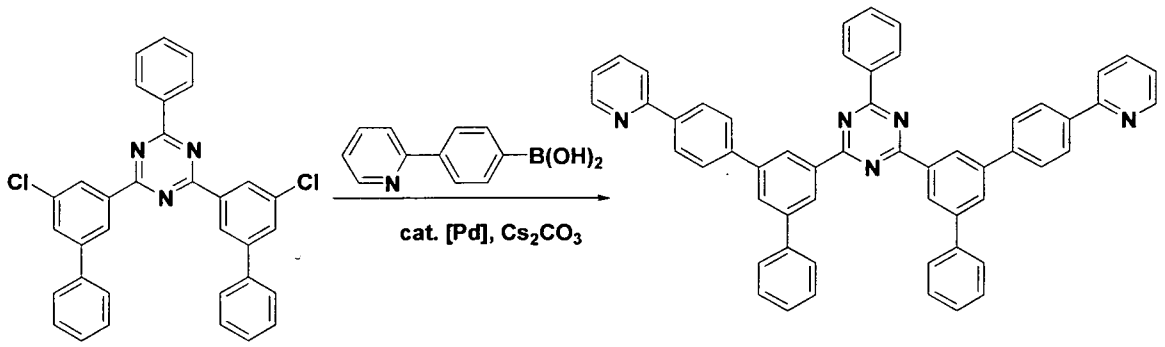


於氬氣流下，將2,4-雙(5-溴聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(3.00g)、雙戊醯二硼(2.70g)、乙酸鉀(2.09g)、二氯雙三苯膦鈀(II)(0.136g)懸浮於四氫呋喃(100mL)，回流21小時。冷卻到室溫後，於減壓下去除低沸點成分，於得到的固體添加氯仿(100mL)，將有機層以水(100mL)洗淨後，使用硫酸鎂乾燥。將硫酸鎂分濾，減壓餾去氯仿後得到的粗生成物以矽膠色層分析(展開溶劑為氯仿)精製，得到2-苯基-4,6-雙[5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)聯苯-3-基]-1,3,5-三氮雜苯的黃色固體(產量2.77g，產率80%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ1.49(s,24H),7.33(tt,J=7.3,1.4Hz,2H),7.44(t,J=7.3Hz,4H),7.51-7.57(m,3H),7.74(brdd,J=7.3,1.4Hz,4H),8.23(dd,J=1.8,1.2Hz,2H),8.77(brdd,J=7.3,1.4Hz,2H),9.06(t,J=1.8Hz,2H),9.11(brdd,J=1.8,1.2Hz,2H)。

實施例-1

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



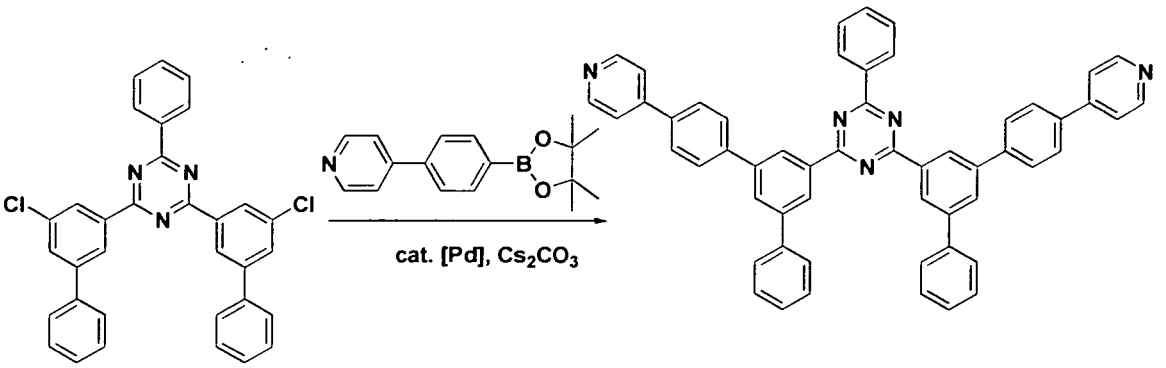
於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(2.25g)、2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(2.00g)、碳酸銫(3.68g)、乙酸鈀(33.9mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(143mg)懸浮於四氫呋喃(150mL)，回流19小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=1：100~1：75)精製，得到目標的6-苯基-2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量2.47g，產率85%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.26-7.30(m, 2H), 7.45(brt, J=7.3Hz, 2H), 7.53-7.64(m, 7H), 7.79-7.85(m, 8H), 7.93(d, J=8.4Hz, 4H), 8.12(t, J=1.7Hz, 2H), 8.19(d, J=8.4Hz, 4H), 8.75(brd, J=5.0Hz, 2H), 8.84(brdd, J=7.5, 1.7Hz, 2H), 9.01(t, J=1.7Hz, 2H), 9.06(t, J=1.7Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ120.6(CH×2), 122.3(CH×2), 126.6(CH×2), 126.9(CH×2), 127.6(CH×4), 127.7(CH×4), 127.78(CH×4), 127.81(CH×2), 128.7(CH×2), 129.0(CH×4), 129.1(CH×2), 130.1(CH×2), 132.7(CH), 136.0(quart.×2), 136.9(CH×2), 137.4(quart.×2), 138.8(quart.×2), 140.8(quart.×2), 141.2(quart.), 141.4(quart.×2), 142.4(quart.×2), 149.8(CH×2), 157.0(quart.×2), 171.76(quart.×2), 171.84(quart.)。

實施例-2

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



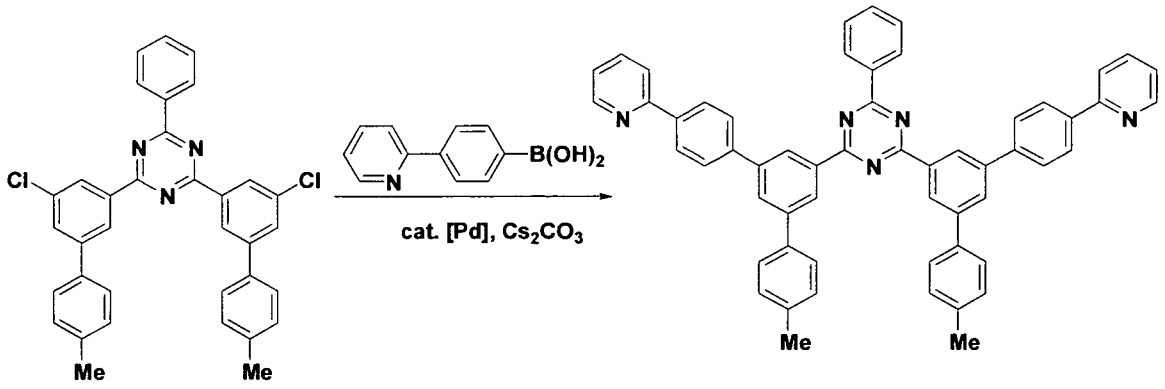
於氬氣流下，將4-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)苯基]吡啶(420mg)、2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(263mg)、碳酸銫(485mg)、乙酸鈀(5.6mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(23.7mg)懸浮於四氫呋喃(15mL)，回流22小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=1：100~1：50)精製，得到目標的6-苯基-2,4-雙[4-(4-吡啶基)-1,1':3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量232mg，產率61%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.49(brt, J=7.1Hz, 2H), 7.57(d, J=7.5Hz, 4H), 7.61-7.66(m, 7H), 7.82-7.86(m, 8H), 7.94(d, J=8.5Hz, 4H), 8.10(t, J=1.7Hz, 2H), 8.73(dd, J=4.5, 1.6Hz, 4H), 8.84(brdd, J=7.7, 1.7Hz, 2H), 9.04(d, J=1.7Hz, 4H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ121.5(CH×4), 126.5(CH×2), 127.1(CH×2), 127.4(CH×4), 127.6(CH×4), 127.9(CH×2), 128.1(CH×4), 128.7(CH×2), 129.0(CH×4), 129.1(CH×2), 130.0(CH×2), 132.8(CH), 136.1(quart.), 137.5(quart.×2), 137.6(quart.×2), 140.7(quart.×2), 141.4(quart.×2), 141.6(quart.×2), 142.6(quart.×2), 147.8(quart.×2), 150.4(CH×4), 171.8(quart.×2), 171.9(quart.)。

實施例-3

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



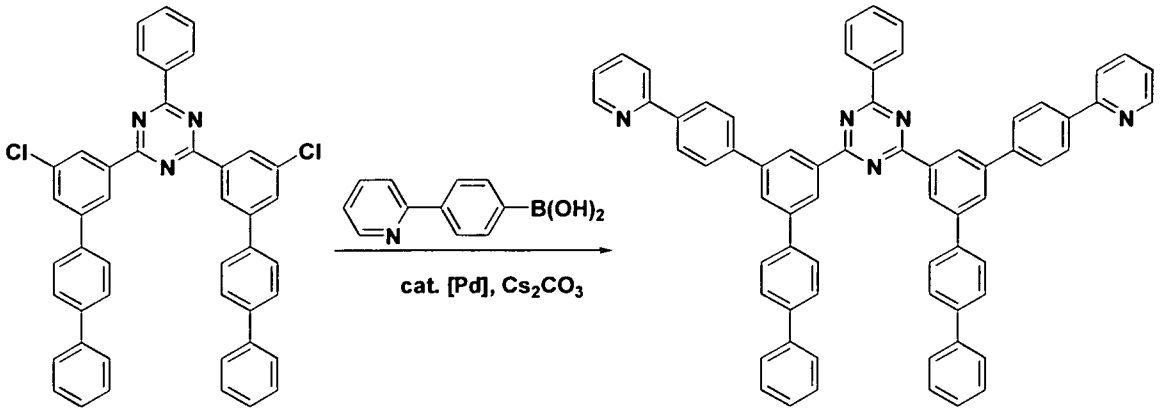
於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(2.47g)、2,4-雙[5-氯-4'-甲基聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(2.30g)、碳酸銫(4.04g)、乙酸鈀(37.0mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(157mg)懸浮於四氫呋喃(200mL)，回流17小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=0：100~1：100)精製，得到目標的6-苯基-2,4-雙[4-(2-吡啶基)-4"-甲-1,1'：3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量3.10g，產率95%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ2.46(s, 6H), 7.24-7.30(m, 2H), 7.36(d, J=8.0Hz, 4H), 7.57-7.65(m, 3H), 7.72(d, J=8.0Hz, 4H), 7.78-7.85(m, 4H), 7.92(d, J=8.4Hz, 4H), 8.09(t, J=1.6Hz, 2H), 8.18(d, J=8.4Hz, 4H), 8.74(brd, J=4.6Hz, 2H), 8.83(brdd, J=7.6, 1.6Hz, 2H), 8.99(t, J=1.6Hz, 2H), 9.02(t, J=1.6Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ21.3(CH_3×2), 120.6(CH×2), 122.2(CH×2), 126.4(CH×2),126.8(CH×2),127.3(CH×4),127.5(CH×4),127.8(CH×4), 128.7(CH×2),129.1(CH×2),129.7(CH×4),130.0(CH×2),132.7(CH),136.1(quart.×2),136.8(CH×2), 137.4(quart.×2), 137.6(quart.×2), 137.9(quart.×2), 138.7(quart.), 141.7(quart.×2), 141.8(quart.×2), 142.8(quart.×2), 149.8(CH×2), 157.0(quart.×2), 171.82(quart.×2), 171.84(quart.)。

實施例-4

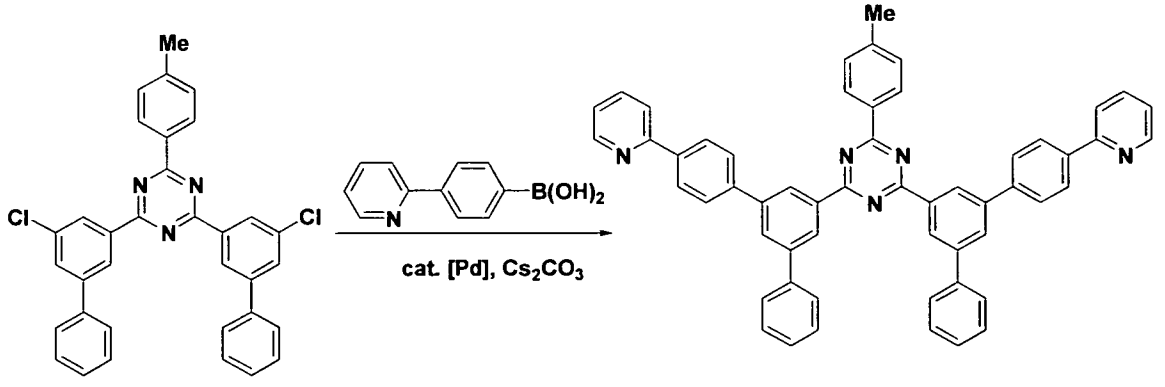
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(116mg)、2,4-雙(5-氯-1,1'：4'：1"-聯三苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(100mg)、碳酸銫(190mg)、乙酸鈀(3.3mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(14mg)懸浮於四氫呋喃(15mL)，回流17小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=0：100~1：100)精製，得到目標的6-苯基-2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'：3',1"：4",1"'-聯四苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量125mg，產率93%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.19-7.22(m, 2H), 7.29-7.35(m, 2H), 7.42(brt, J=7.3Hz, 4H), 7.55-7.65(m, 7H), 7.71-7.79(m, 8H), 7.85(d, J=7.3Hz, 4H), 7.88(d, J=8.4Hz, 4H), 8.10(t, J=1.8Hz, 2H), 8.13(d, J=8.4Hz, 4H), 8.68(brd, J=4.7Hz, 2H), 8.78(brd, J=7.9Hz, 2H), 9.01(d, J=1.7Hz, 4H)。

實施例-5



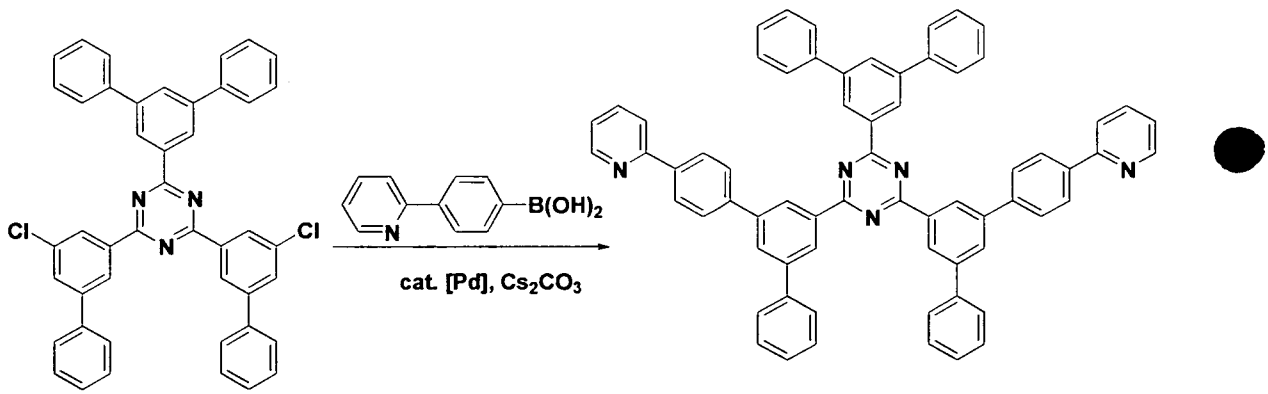
於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(1.21g)、2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-對甲苯基-1,3,5-三氮雜苯(1.50g)、碳酸銫(1.97g)、乙酸鈀(24.7mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三-異丙基-1,1'-聯苯(105mg)懸

浮於四氫呋喃(135mL)，回流16小時。反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為己烷：氯仿=2：3)精製，得到目標的2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'：3',1"-聯三苯-5'-基]-6-對甲苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色固體(產量1.85g，產率86%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ2.41(s, 3H), 7.16-7.22(m, 2H), 7.31(brd, J=8.1Hz, 2H), 7.37(brt, J=7.3Hz, 2H), 7.47(brt, J=7.3Hz, 4H), 7.67-7.76(m, 8H), 7.83(d, J=8.4Hz, 4H), 8.00(t, J=1.6Hz, 2H), 8.09(d, J=8.4Hz, 4H), 8.62(d, J=8.2Hz, 2H), 8.67(brddd, J=4.6, 1.3, 1.3Hz, 2H), 8.91(t, J=1.6Hz, 2H), 8.94(t, J=1.6Hz, 2H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ21.8(CH_3), 120.5(CH×2), 122.2(CH×2), 126.6(CH×2), 126.9(CH×2), 127.45(CH×4), 127.47(CH×4), 127.7(CH×4), 127.8(CH×2), 129.0(CH×4), 129.1(CH×2), 129.5(CH×2), 130.0(CH×2), 133.5(quart.), 136.8(CH×2), 137.6(quart.×2), 138.8(quart.×2), 140.9(quart.×2), 141.4(quart.×2), 141.7(quart.×2), 142.4(quart.×2), 143.4(quart.), 149.8(CH×2), 157.1(quart.×2), 171.7(quart.×2), 171.9(quart.)。

實施例-6



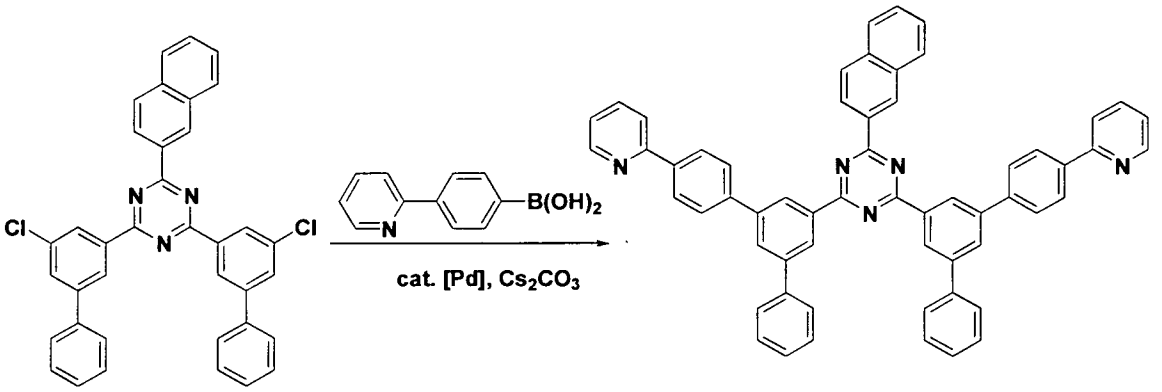
於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(1.19g)、2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-(1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基)-1,3,5-三氮雜苯(1.36g)、碳酸銫(1.95g)、乙酸鈀(17.9mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(75.9mg)懸浮於四氫呋喃(160mL)，回流19小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=0：100~1：66)精製，得到目

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

標的2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-6-(1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基)-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量890mg，產率49%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.27-7.32(m, 2H), 7.44-7.50(m, 4H), 7.53-7.60(m, 8H), 7.78-7.87(m, 12H), 7.94(d, J=8.4Hz, 4H), 8.09(t, J=1.7Hz, 1H), 8.14(t, J=1.7Hz, 2H), 8.19(d, J=8.4Hz, 4H), 8.78(brddd, J=4.6, 1.3, 1.3Hz, 2H), 9.03(d, J=1.7Hz, 2H), 9.05(t, J=1.7Hz, 2H), 9.08(t, J=1.7Hz, 2H)。

實施例-7



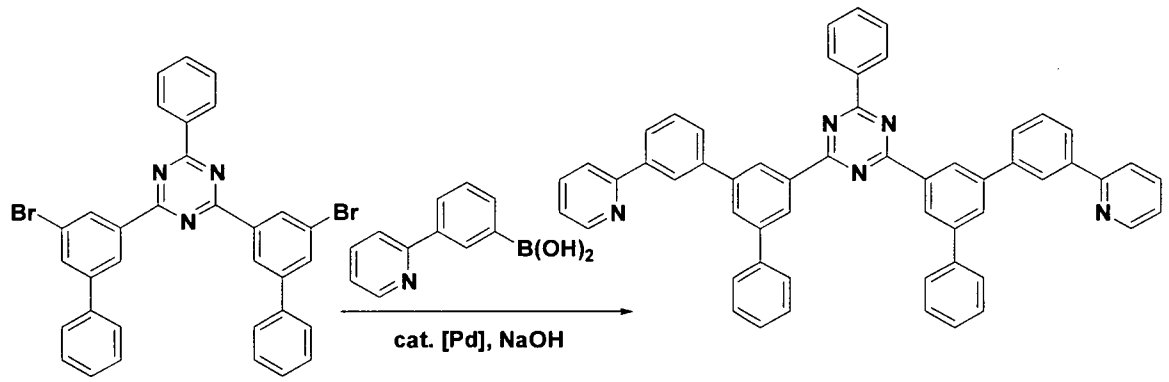
於氬氣流下，將4-(2-吡啶基)苯硼酸(2.06g)、2,4-雙(5-氯聯苯-3-基)-6-(2-萘基)-1,3,5-三氮雜苯(2.00g)、碳酸銫(3.68g)、乙酸鈀(31.0mg)、2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯(132mg)懸浮於四氫呋喃(150mL)，回流22小時。反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為甲醇：氯仿=1：100~1：66)精製，得到目標的2-(2-萘基)-4,6-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量2.67g，產率95%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.26-7.33(m, 2H), 7.49(brt, J=7.3Hz, 2H), 7.56-7.67(m, 6H), 7.80-7.87(m, 8H), 7.94-7.97(m, 1H), 7.95(d, J=8.4Hz, 4H), 8.05(d, J=8.7Hz, 1H), 8.12(t, J=1.6Hz, 2H), 8.12-8.14(m, 1H), 8.23(d, J=8.4Hz, 4H), 8.78(brddd, J=4.6, 1.3, 1.3Hz, 2H), 8.87(dd, J=8.7, 1.6Hz, 1H), 9.06(t, J=1.6Hz, 2H), 9.10(t, J=1.6Hz, 2H), 9.34(brs, 1H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ120.5(CH×2), 122.2(CH×2), 125.2(CH), 126.4(CH), 126.6(CH×2), 126.9(CH×2), 127.5(CH×8), 127.7(CH×4),

127.77(CH×2), 127.84(CH), 127.9(CH), 128.4(CH), 129.0(CH×4), 129.7(CH), 130.0(CH×2), 130.2(CH), 133.1(quart.), 133.5(quart.), 135.8(quart.), 136.8(CH×2), 137.4(quart.×2), 138.8(quart.×2), 140.8(quart.×2), 141.3(quart.×2), 141.6(quart.×2), 142.4(quart.×2), 149.8(CH×2), 157.0(quart.×2), 171.7(quart.×2), 171.9(quart.)。

實施例-8

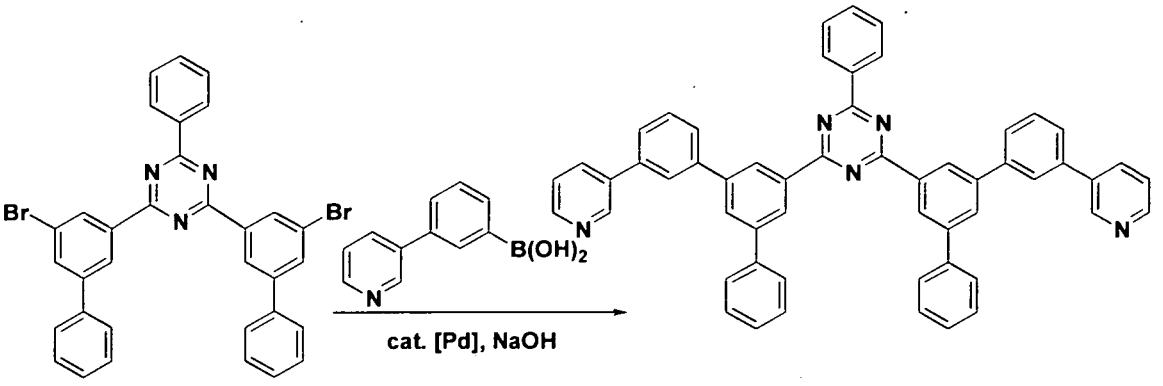


於氬氣流下，將 3-(2-吡啶基)苯硼酸(149mg)、2,4-雙(5-溴聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(179.7mg)、乙酸鈀(1.4mg)、1 mol/L 的三第三丁膦　甲苯溶液(18.0μL)懸浮於四氫呋喃(5mL)，耗時 5 分鐘滴加 4mol/L 的氫氧化鈉水溶液(1.16mL)後，回流 19 小時。反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，分濾析出的固體，添加甲醇。分濾析出的固體，得到目標的 6-苯基-2,4-雙[3-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量 200mg，反應產率 90%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.33-7.39(m, 2H), 7.44-7.48(m, 2H), 7.53-7.57(m, 4H), 7.61-7.69(m, 5H), 7.85-7.93(m, 10H), 8.12(d, J=7.4Hz, 2H), 8.19(s, 2H), 8.45(s, 2H), 8.78(d, J=4.8Hz, 2H), 8.86(d, J=7.7Hz, 2H), 9.06(s, 2H), 9.09(s, 2H)。

實施例-9

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

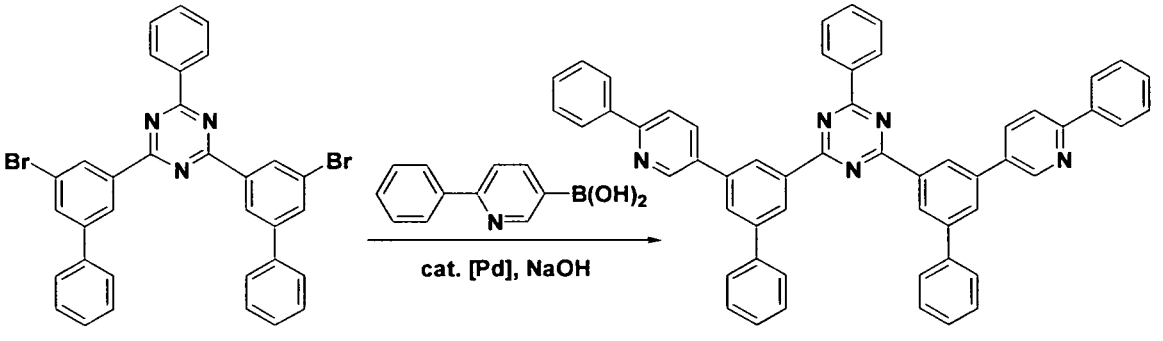


於氬氣流下，將3-(3-吡啶基)苯硼酸(1.04g)、2,4-雙(5-溴聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(1.24g)、乙酸鈀(9.0mg)、1mol/L的三-第三丁膦　甲苯溶液(120μL)懸浮於四氫呋喃(50mL)，耗時5分鐘滴加4mol/L的氫氧化鈉水溶液(2.0mL)。之後，回流19小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，分濾析出的固體，添加甲醇。分濾析出的固體，得到目標的6-苯基-2,4-雙[3-(3-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量1.52g，反應產率99%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.29-7.49(m, 4H), 7.54(t, J=7.4Hz, 4H), 7.60-7.68(m, 7H), 7.80-7.84(m, 6H), 7.96(s, 2H), 8.03(d, J=7.9Hz, 2H), 8.07(s, 2H), 8.67(d, J=4.7Hz, 2H), 8.81(d, J=7.7Hz, 2H), 8.99(s, 2H), 9.02(s, 4H)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ124.0, 125.8, 126.6, 126.7, 127.1, 127.5, 128.0, 128.8, 129.1, 129.2, 129.9, 130.4, 132.8, 135.2, 136.9, 137.5, 138.4, 140.6, 141.9, 141.9, 142.5, 147.9, 148.2, 171.7, 171.9。

實施例-10

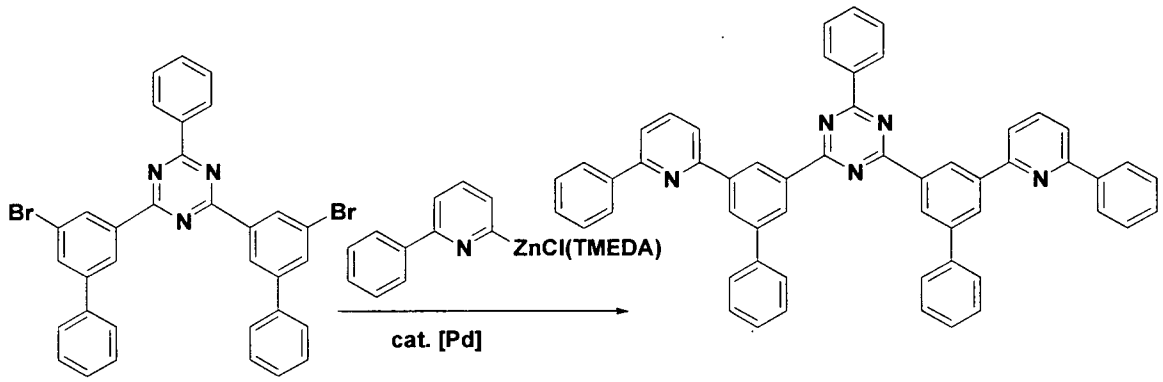


於氬氣流下，將6-苯基吡啶-3-基硼酸(1.29g)、2,4-雙(5-溴聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(1.55g)、乙酸鈀(11.2mg)、1mol/L

的三第三丁膦　甲苯溶液(150μL)懸浮於四氫呋喃(50mL)，耗時5分鐘滴加4mol/L的氫氧化鈉水溶液(4.7mL)後，回流19小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，分濾析出的固體。將固體以矽膠管柱層析(展開溶劑為己烷：氯仿=2：1~1：2)精製後，由甲苯再結晶，得到目標的2,4-雙[5-(6-苯基吡啶-3-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量1.20g，產率63%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.49-7.69(m, 15H), 7.84(d, J=7.4Hz, 4H), 7.96(d, J=8.2Hz, 2H), 8.10(s, 2H), 8.14(d, J=7.5Hz, 4H), 8.23(d, J=8.0Hz, 2H), 8.84(d, J=7.1Hz, 2H), 9.04(s, 2H), 9.07(s, 2H), 9.19(s, 2H)。

實施例-11



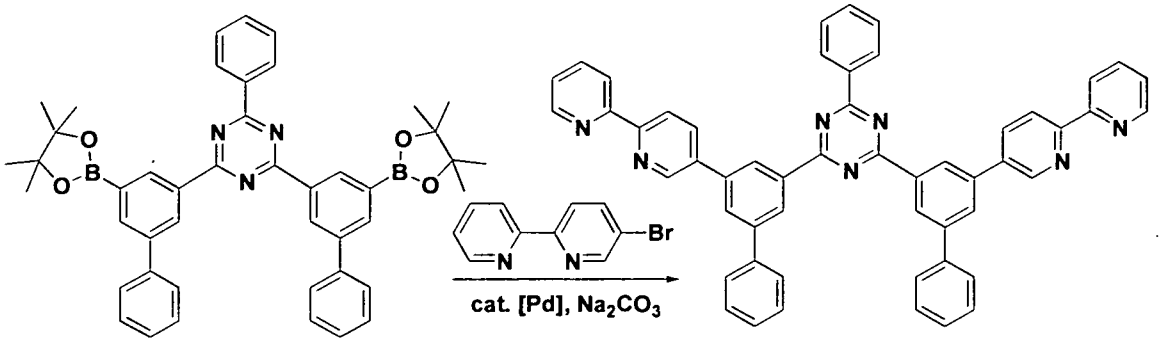
於氬氣流下，將四氫呋喃(3mL)冷卻到-78℃，添加1.58mol/L的第三丁鋰　四氫呋喃溶液(1.18mL)。接著，滴加2-溴-6-苯基吡啶(211mg)的四氫呋喃溶液(2mL)，保持在-78℃攪拌15分鐘。之後，添加氯化鋅四甲基乙二胺錯合體(530mg)，自然升溫至室溫。於其中，滴加2,4-雙(5-溴聯苯-3-基)-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯(185.8mg)及肆(三苯膦)鈀(13.9mg)的四氫呋喃懸浮液(2mL)，於50℃攪拌19小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點部分，添加甲醇。分濾析出的固體，以矽膠管柱層析(展開溶劑為己烷：氯仿=2：1)精製，得到目標的2,4-雙[5-(6-苯基吡啶-2-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色粉末(產量120mg，產率52%)。

^{1}H-NMR($CDCl^3$)：δ7.29-7.60(m, 15H), 7.82(d, J=7.7Hz, 2H), 7.91(d, J=7.8H, 4H), 7.91(t, J=7.7Hz, 2H), 7.98(d, J=7.7Hz, 2H), 8.27(d, J=7.2Hz, 4H), 8.72(s, 2H), 8.94(d, J=6.4Hz, 2H), 9.15(s, 2H),

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

9.60(s, 2H)。

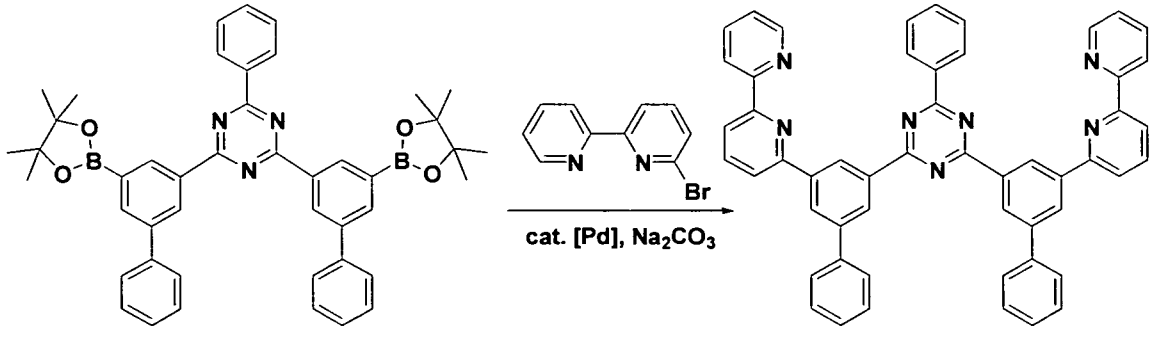
實施例-12



於氬氣流下，將2-苯基-4,6-雙[5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)聯苯-3-基]-1,3,5-三氮雜苯(1.50g)、5-溴-2,2'-聯吡啶(1.23g)、肆(三苯膦)鈀(194mg)、2M-碳酸鈉水溶液(25mL)懸浮於甲苯(50mL)，回流53小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點成分，加水，分濾析出的固體，以甲醇洗淨。將得到的粗生成物以矽膠色層分析 (展開溶劑為甲醇：氯仿=1：100~1：50)精製，得到目標的2,4-雙[5-(2,2'-聯吡啶-5-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色固體(產量1.32g，產率81%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.39(brt, J=5.7Hz, 2H), 7.51(t, J=7.2Hz, 2H), 7.58-7.69(m, 7H), 7.86(d, J=7.3Hz, 4H), 7.88-7.94(m, 2H), 8.14(t, J=1.8Hz, 2H), 8.27(dd, J=8.3, 2.3Hz, 2H), 8.54(d, J=8.0Hz, 2H), 8.62(d, J=8.5Hz, 2H), 8.77(brd, J=4.1Hz, 2H), 8.87(brd, J=7.8Hz, 2H), 9.09(t, J=1.8Hz, 4H), 9.18(d, J=1.8Hz, 2H)。

實施例-13



於氬氣流下，將2-苯基-4,6-雙[5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)聯苯-3-基]-1,3,5-三氮雜苯(1.17g)、6-溴-2,2'-聯吡啶(925mg)、肆(三苯膦)鈀(152mg)、2M-碳酸鈉(20mL)懸浮於甲苯

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

(50mL)，回流72小時。將反應混合物放冷後，減壓餾去低沸點成分，添加甲醇，分濾析出的固體，以水、甲醇洗淨。將得到的粗生成物以矽膠色層分析(展開溶劑為甲醇：氯仿=1：77~1：50)精製，得到目標的2,4-雙[5-(2,2'-聯吡啶-6-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯的白色固體(產量976mg，產率77%)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：δ7.48-7.51(m, 2H), 7.59(t, J=7.8Hz, 4H), 7.66-7.73(m, 7H), 7.91(brd, J=8.3Hz, 4H), 7.97(t, J=7.8Hz, 2H), 8.06(d, J=7.4Hz, 2H), 8.49(d, J=7.7Hz, 2H), 8.70(t, J=1.6Hz, 2H), 8.73-8.75(m, 2H), 8.76(d, J=7.7Hz, 2H), 8.94(brd, J=4.2Hz, 2H), 9.17(t, J=1.6Hz, 2H), 9.65(t, J=1.6Hz, 2H)。

試驗例-1

以1,3,5-三氮雜苯為構成成分的有機電致發光元件的製作與性能評價

基板使用附有將2mm寬的氧化銦錫(ITO)膜以條紋狀圖案化的ITO透明帶電極的玻璃基板。將此基板以異丙醇洗淨後，以臭氧紫外線洗淨進行表面處理。洗淨後的基板，以真空蒸鍍法進行各層的真空蒸鍍，製作成剖面圖如圖1表示的發光面積4mm^{2}的有機電致發光元件。

首先，在真空蒸鍍槽內導入前述的玻璃基板，減壓至1.0×10^{-4}Pa。之後，如圖1的1表示，前述玻璃基板上的有機化合物層依電洞注入層2、電洞輸送層3、發光層4及電子輸送層5順序成膜，之後為陰極層6成膜。電洞注入層2係將昇華精製的銅苯二甲藍(II)以25nm的膜厚真空蒸鍍。電洞輸送層3係將N,N'-二(伸萘-1-基)-N,N'-二苯基聯苯胺(NPD)以45nm的膜厚真空蒸鍍。發光層4係將4,4'-雙(2,2-二苯基-乙烯-1-基)聯苯(DPVBi)與4,4'-雙(4-(二-對甲苯基胺基)苯乙烯基)聯苯(DPAVBi)以97：3(質量%)的比例，以40nm的膜厚真空蒸鍍。電子輸送層5係將在本發明的實施例1中合成的6-苯基-2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯以20nm的膜厚真空蒸鍍。又，各有機材料以電阻加熱方式成膜，加熱後的化合物以0.3~0.5nm/秒的成

膜速度真空蒸鍍。最後，與ITO條紋以直交方式配置金屬遮罩，進行陰極層6成膜。陰極層6係將氟化鋰與鋁各別以0.5nm與100nm的膜厚真空蒸鍍製成2層構造。各別的膜厚以觸針式膜厚測定計(DEKTAK)測定。又，將此元件於氧及水分濃度1ppm以下的氮氛圍的手套箱內封裝。封裝使用了玻璃製的封裝罩套與前述成膜基板環型紫外線硬化樹脂(Nagase Chemtex公司製)。

對於製作後的有機電致發光元件施加直流電流，使用TOPCON公司製的LUMINANCE METER(BM-9)的亮度計評價發光特性。發光特性係測定通以電流密度20mA/cm^{2}時的電壓(V)、亮度(cd/m^2)、電流效率(cd/A)、電力效率(lm/W)，測定連續點燈時的亮度減半時間。

製作完成的元件的測定值為5.5V、2240cd/m^2、11.2cd/A、6.3lm/W。又，此元件的亮度減半時間為178小時。

試驗例-2

取代試驗例-1的發光層4，與試驗例-1同樣地製造將Alq以40nm膜厚進行真空蒸鍍的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為4.6V、953cd/m^2、4.8cd/A、3.2lm/W。又，此元件的亮度減半時間為3510小時。

試驗例-3

與試驗例-1相同，以圖1的1表示的試驗例-1中記載的玻璃基板上的有機化合物層依電洞注入層2、電洞輸送層3、發光層4及電子輸送層5順序成膜，之後將陰極層6成膜的有機電致發光元件製作完成。電洞注入層2係將昇華精製的銅苯二甲藍(II)以10nm的膜厚真空蒸鍍。電洞輸送層3係由N,N'-二(伸萘-1-基)-N,N'-二苯基聯苯胺(NPD)以30nm的膜厚真空蒸鍍。發光層4係由4-4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)與三(2-苯基吡啶)銥(III)(Ir(ppy)3)以94：6(質量%)的比例以30nm的膜厚真空蒸鍍。電子輸送層5係由本發明的實施例1中合成的6-苯基-2,4-雙[4-(2-吡啶基)-1,1'；3',1"-聯三苯-5'-基]-1,3,5-三氮雜苯以50nm的膜厚真空蒸鍍而得。

製作完成的元件的測定值為10.1V、2690cd/m^2、13.5cd/A、

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

4.2lm/W。又，此元件的亮度減半時間為105小時。

試驗例-4

取代試驗例-3的電子輸送層5，與試驗例-3同樣地製作將本發明的實施例7中合成的2-(2-萘基)-4,6-雙[4-(2-吡啶基)-1,1’；3’,1”-聯三苯-5’-基]-1,3,5-三氮雜苯以50nm膜厚真空蒸鍍的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為9.7V、1588cd/m^2、7.9cd/A、2.6lm/W。又，此元件的亮度減半時間為133小時。

試驗例-5

取代試驗例-3的電子輸送層5，與試驗例-3同樣地，製作將本發明的實施例12中合成的2,4−雙[5-(2,2’-聯吡啶-5-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯以50nm的膜厚真空蒸鍍的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為9.1V、2070cd/m^2、10.4cd/A、3.6lm/W。又，此元件的亮度減半時間為131小時。

試驗例-6

取代試驗例-3的電子輸送層5，與試驗例-3同樣地，製作將本發明的實施例13中合成的2,4-雙[5-(2,2’-聯吡啶-6-基)聯苯-3-基]-6-苯基-1,3,5-三氮雜苯以50nm的膜厚真空蒸鍍的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為8.6V、3850cd/m^2、19.3cd/A、7.1lm/W。又，此元件的亮度減半時間為103小時。

比較例-1

取代試驗例-1的電子輸送層5，與試驗例-1同樣地，製作將廣為使用的電子輸送材料Alq以20nm的膜厚真空蒸鍍後的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為6.8V、1939cd/m^2、9.7cd/A、4.5lm/W。又，此元件的亮度減半時間為163小時。

比較例-2

取代試驗例-2的電子輸送層5，與試驗例-2同樣地，製作將廣為使用的電子輸送材料Alq以20nm的膜厚真空蒸鍍的有機電致發光元件。製作完成的元件的測定值為5.4V、917cd/m^2、4.6cd/A、2.7lm/W。又，此元件的亮度減半時間為1680小時。

比較例-3

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

取代試驗例-3的電子輸送層5，與試驗例-3同樣地，製作將廣為使用的電子輸送材料Alq以50nm的膜厚真空蒸鍍的有機電致發光元件，製作完成的元件的測定值為10.4V、3450cd/m^2、17.3cd/A、5.2lm/W。又，此元件的亮度減半時間為108小時。

[產業利用性]

使用本發明的化合物之有機電致發光元件與既有材料比較，確認可達成低耗電化、長壽命化。又，本發明的化合物，除適用於本實施例的電子輸送層以外，也適用於發光主體層等。又，適用於使用了螢光發光材料或燐光發光材料的各種有機電致發光元件。又，除了在平面面板顯示器等的用途以外，於要求兼具低耗電與長壽命的照明用途等也有用。

【圖式簡單說明】

[圖 1]實施例 8(元件的性能評價)中製作的有機電致發光元件的剖面圖。

【主要元件符號說明】

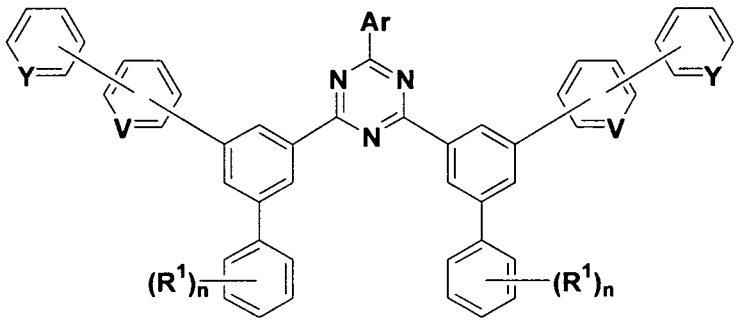
1．附ITO透明電極之玻璃基板
2．電洞注入層
3．電洞輸送層
4．發光層
5．電子輸送層
6．陰極層

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

七、申請專利範圍：

1.一種以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物；

通式(1)：



(1)

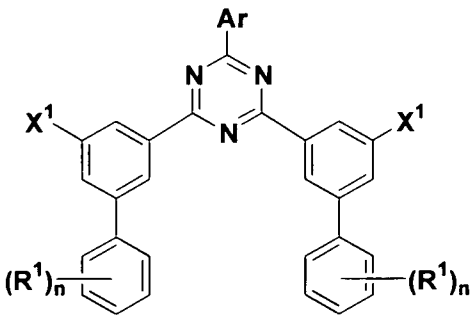
(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子)。

2.如申請專利範圍第1項之以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物，其中：

R^1為氫原子、甲基或是苯基。

3.一種以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物的製造方法，其特徵在於使以通式(2)表示之化合物與以通式(3)表示之化合物，視情況在鹼的存在下，於鈀觸媒的存在下進行偶聯反應；

通式(2)：

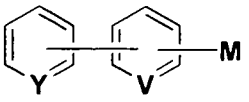


(2)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；X^1表示脫離基)

通示(3)：

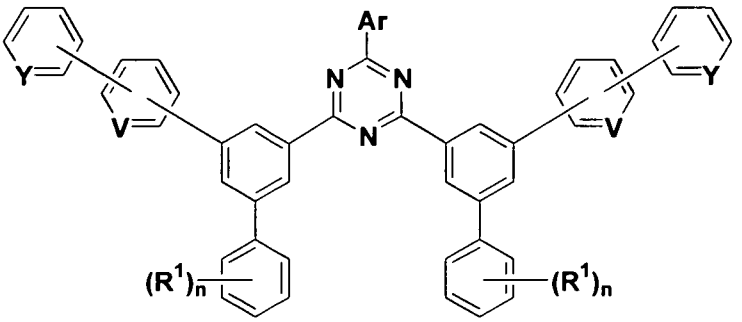
103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



(3)

(式中，V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子；M表示金屬基或雜原子基；)

通式(1)：



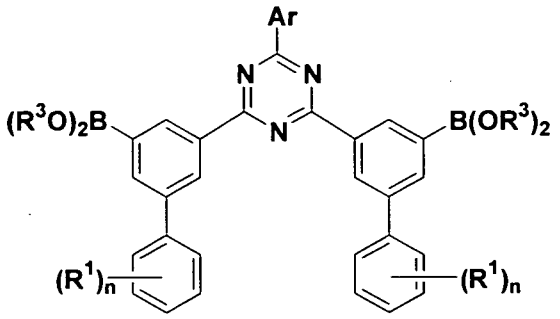
(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子)。

4.如申請專利範圍第3項之以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物的製造方法，其中，以M表示之金屬基或是雜原子基為以ZnR^2或是$B(OR^3)_2$表示之基(但是，R^2表示鹵素原子，R^3表示氫原子、碳數1至4的烷基或是苯基，$B(OR^3)_2$的2個R^3可為相同或不同；又，也可2個R^3成為一體而形成包含氧原子及硼原子的環)。

5.一種以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物的製造方法，其特徵在於使以通式(4)表示之化合物與以通式(5)表示之化合物，在鹼及鈀觸媒的存在下進行偶聯反應；

通式(4)：

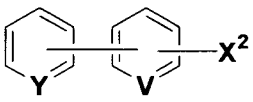


(4)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3

的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；R^3表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基，$B(OR^3)_2$的2個R^3可為相同或不同；又，也可2個R^3成為一體而形成含氧原子及硼原子的環)

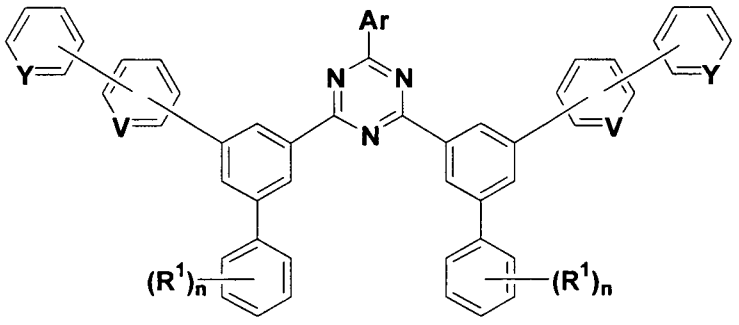
通式(5)：



(5)

(式中，V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子；X^2表示脫離基)

通式(1)：



(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子)。

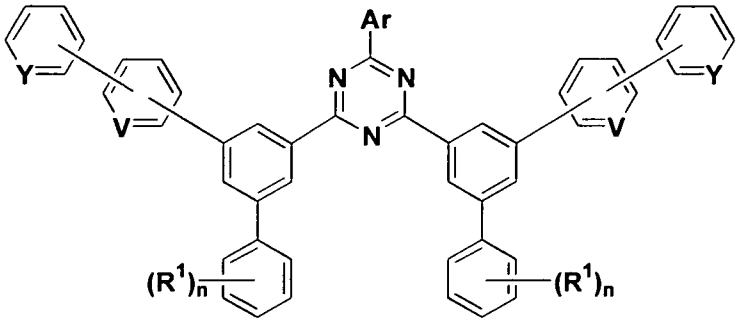
6.如申請專利範圍第3至5項中任一項之以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物的製造方法，其中，鈀觸媒係具有以第三級膦為配位子之鈀錯合體。

7.如申請專利範圍第6項之以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物的製造方法，其中，第三級膦係2-二環己基膦基-2',4',6,-三異丙基聯苯。

8.一種以通式(1)表示之1,3,5-三氮雜苯衍生物為構成成分之有機電致發光元件；

通式(1)：

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)



(1)

(式中，R^1表示氫原子、碳數1~4的烷基或是苯基；n表示1~3的整數，n為2或是3時，R^1可為相同或相異；Ar表示無取代、甲基取代、苯基取代或是苯基二取代的苯基、或是萘基；V及Y各自表示氮原子或是碳原子；但是，V及Y不可同時為碳原子)。

103年7月21日修正替換頁
098140858(無劃線)

八、圖式：

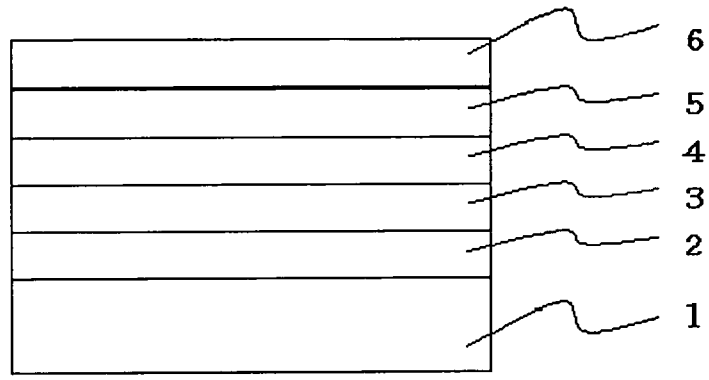


圖 1