

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 15 日(15.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/156102 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 403/10 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058509
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 20 日(20.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-078996 2014 年 4 月 7 日(07.04.2014) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 新井信道(ARAI Nobumichi); 〒2521123 神
奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 - 1 東ソー株式会
社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 宮崎高則
(MIYAZAKI Takanori); 〒7468501 山口県周南市開
成町 4 5 6 0 番地 東ソー株式会社 南陽事業
所内 Yamaguchi (JP). 野村桂甫(NOMURA Keisuke);

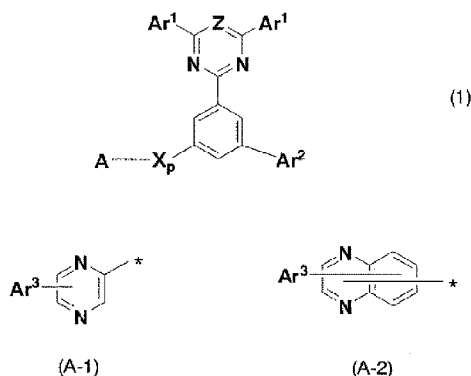
〒2521123 神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 - 1
東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa
(JP). 田中剛(TANAKA Tsuyoshi); 〒2521123 神奈川
県綾瀬市早川 2 7 4 3 - 1 東ソー株式会社
東京研究センター内 Kanagawa (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

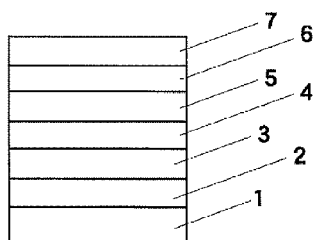
(54) Title: CYCLIC AZINE COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 環状アジン化合物、その製造方法、及びそれを含む有機電界発光素子用材料



(57) Abstract: To provide an electron transport material having excellent heat resistance and providing longer service life or improved light-emitting efficiency in an organic electroluminescent element. Provided are a cyclic azine compound represented by general formula (1), and an organic electroluminescent element having the cyclic azine compound as a component thereof. (In general formula (1), Ar¹ is the same substituent and represents a phenyl group or the like, Z represents N or C-H, Ar² represents a phenanthryl group or the like, X represents a phenylene group or the like, A represents any substituent represented by formula (A-1) or (A-2) (in which Ar³ represents a hydrogen atom, a phenyl group, or a pyridyl group, and * represents a bond position), and p represents 0, 1, or 2.)

(57) 要約: 耐熱性に優れ、有機電界発光素子の長寿命化又は発光効率化に優れる電子輸送材料を提供すること。一般式(1)で示される環状アジン化合物、及びこれを構成成分とする有機電界発光素子を提供する。(一般式(1)中、Ar¹は、同一の置換基で、フェニル基等を、Zは、N又はC-Hを、Ar²は、フェナントリル基等を、Xは、フェニレン基等を表す。Aは、下記の(A-1)又は(A-2)で示される置換基のいずれかを表す。(式中、Ar³は、水素原子、フェニル基又はピリジル基を表す。*は結合位置を表す。) pは、0、1又は2を表す。)





ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

環状アジン化合物、その製造方法、及びそれを含む有機電界発光素子用材料

技術分野

[0001] 本発明は、環状アジン化合物とその製造方法、及びそれを含有する有機電界発光素子用材料に関する。さらに詳しくは、トリアジン等の環状アジン骨格に、ピラジンを部分構造として有する置換基を組み合わせた化合物、その製造方法、当該化合物を有機化合物層の少なくとも一層に用いた高効率、低電圧及び高耐久性の有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子は、発光材料を含有する発光層を、正孔輸送層と電子輸送層で挟み、さらにその外側に陽極と陰極を取付け、発光層に注入された正孔及び電子の再結合により生ずる励起子が失活する際の光の放出（蛍光又はりん光）を利用する素子であり、小型のディスプレイだけでなく大型テレビや照明等へ応用されている。なお、正孔輸送層は正孔輸送層と正孔注入層に、発光層は、電子ブロック層と発光層と正孔ブロック層に、電子輸送層は電子輸送層と電子注入層に分割して構成される場合もある。また、有機電界発光素子のキャリア輸送層（電子輸送層又は正孔輸送層）として、金属、有機金属化合物又はその他有機化合物をドーピングした共蒸着膜を用いる場合もある。

[0003] 従来の有機電界発光素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低く、素子寿命も著しく低く、実用化には至っていなかった。最近の有機電界発光素子は徐々に改良されているものの、発光効率特性、駆動電圧特性、長寿命特性において、さらに優れた材料が求められている。更に、車載用途等、用途によっては高い耐熱性を要する場合もあり、材料は高いガラス転移温度（ T_g ）を求められている。

[0004] 有機電界発光素子用の長寿命性に優れる電子輸送材料として、特許文献1又は2で開示された環状アジン化合物が挙げられる。しかしながら、当該材料を用いた有機電界発光素子の低電圧化、寿命及び発光効率の点で更なる改良が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2011-063584号公報

特許文献2：日本国特開2008-280330号公報

発明の概要

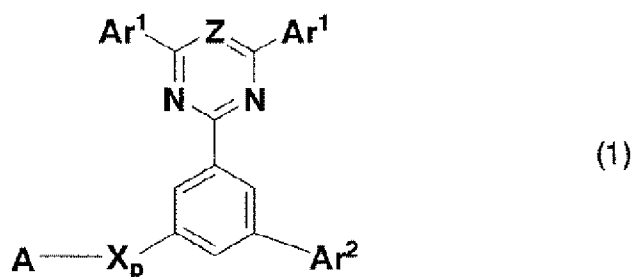
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、耐熱性に優れ、有機電界発光素子の長寿命性、低電圧駆動性又は発光効率に優れる電子輸送材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で表されるピラジル基が結合した環状アジン化合物（以下、「環状アジン化合物(1)」ともいう）の耐熱性が高く、当該化合物を電子輸送材料として用いた有機電界発光素子が、従来公知の材料を用いた場合に比べて低電圧、長寿命化、又は高発光効率化することを見だし、本願発明を完成させるに至った。

[0008] [化1]



[0009] (一般式(1)中、

Ar¹は、同一の置換基を表し、炭素数6～10の芳香族炭化水素基（該基は

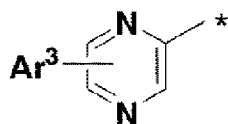
、フッ素原子、メチル基、フェニル基又はピリジル基で置換されていてもよい)、又はピリジル基(該基は、フェニル基又はメチル基で置換されていてもよい)を表す。

Ar^2 は、炭素数10～18の縮環芳香族炭化水素基(該基は、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はピリジル基で置換されていてもよい)を表す。

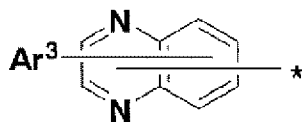
Xは、各々独立して、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基、又はピラジレン基を表す。

Aは、下記の(A-1)又は(A-2)で示される置換基のいずれかを表す。

[0010] [化2]



(A-1)



(A-2)

[0011] (式中、 Ar^3 は、水素原子、フェニル基又はピリジル基を表す。*は結合位置を表す。)

pは、0、1又は2を表す。

Zは、N又はC-Hを表す。)

で示される環状アジン化合物、その製造方法、及びそれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

[0012] すなわち、本発明は以下の[1]乃至[15]に存する。

[1]

上記一般式(1)で示される環状アジン化合物。

[2]

Aが、後述する一般式(A-1)'又は(A-2)'である[1]に記載の環状アジン化合物。

[3]

$A r^1$ が、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基又はピリジル基（これらの置換基はメチル基で置換されていてもよい）である〔1〕又は〔2〕に記載の環状アジン化合物。

〔4〕

$A r^1$ が、フェニル基、ビフェニル基又はナフチル基である〔1〕、〔2〕、又は〔3〕に記載の環状アジン化合物。

〔5〕

$A r^1$ が、フェニル基である〔1〕、〔2〕、〔3〕、又は〔4〕に記載の環状アジン化合物。

〔6〕

$A r^2$ が、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、又はクリセニル基（これらの置換基は、フェニル基又はピリジル基で置換されていてもよい）である〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、又は〔5〕に記載の環状アジン化合物。

〔7〕

X が、フェニレン基である〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕、又は〔6〕に記載の環状アジン化合物。

〔8〕

p が、0又は1である〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、又は〔7〕に記載の環状アジン化合物。

〔9〕

後述する一般式（2）で示される化合物と、後述する一般式（3）及び一般式（4）で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下で、順次又は同時にカップリング反応させることを特徴とする、〔1〕に記載の環状アジン化合物の製造方法。

〔10〕

後述する一般式（5）で示される化合物と、後述する一般式（6）で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下

で、カップリング反応させることを特徴とする、〔１〕に記載の環状アジン化合物の製造方法。

〔１１〕

後述する一般式（７）で示される化合物と、後述する一般式（８）で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下で、カップリング反応させることを特徴とする、〔１〕に記載の環状アジン化合物の製造方法。

〔１２〕

パラジウム触媒が、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム触媒である、〔９〕、〔１０〕、又は〔１１〕に記載の製造方法。

〔１３〕

パラジウム触媒が、トリフェニルホスフィン又は２－ジシクロヘキシルホスフィノー２’，４’，６’－トリイソプロピルビフェニルを配位子として有するパラジウム触媒であることを特徴とする〔９〕、〔１０〕、〔１１〕、又は〔１２〕に記載の製造方法。

〔１４〕

〔１〕に記載の環状アジン化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

〔１５〕

〔１〕に記載の環状アジン化合物を含んでなる有機電界発光素子用材料。

発明の効果

〔００１３〕 本発明によれば、材料のＴｇが高いために膜の耐熱性が高く、長寿命、又は発光効率に優れる有機電界発光素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１４〕 以下、本発明を詳細に説明する。

〔００１５〕 本発明の環状アジン化合物（１）における置換基はそれぞれ以下のように定義される。

〔００１６〕 A_{r1} は、同一の置換基を表し、炭素数６～１０の芳香族炭化水素基（該基

は、フッ素原子、メチル基、フェニル基又はピリジル基で置換されていてもよい)、又はフェニル基若しくはメチル基で置換されていてもよいピリジル基を表す。

[0017] A_{r1} における炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、特に限定するものではないが、フェニル基、又はナフチル基が好ましい例として挙げられる。

[0018] A_{r1} におけるフッ素原子で置換された炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、特に限定するものではないが、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フルオロナフチル、又はジフルオロナフチル基等が好ましい例として挙げられる。

[0019] A_{r1} におけるフェニル基若しくはメチル基で置換されていてもよいピリジル基としては、特に限定するものではないが、ピリジル基、3-フェニルピリジン-2-イル基、4-フェニルピリジン-2-イル基、5-フェニルピリジン-2-イル基、3-メチルピリジン-2-イル基、4-メチルピリジン-2-イル基、5-メチルピリジン-2-イル基等が好ましい例として挙げられる。

[0020] A_{r1} の具体例としては、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、ビフェニル-2-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-4-イル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-メチルピリジン-3-イル基、2-メチルピリジン-4-イル基、2-メチルピリジン-5-イル基、2-メチルピリジン-6-イル基、3-メチルピリジン-2-イル基、3-メチルピリジン-4-イル基、3-メチルピリジン-5-イル基、3-メチルピリジン-6-イル基、4-メチルピリジン-2-イル基、4-メチルピリジン-3-イル基、2,6-ジメチルピリジン-3-イル基、2,6-ジメチルピリジン-4-イル基、3,6-ジメチルピリジン-2-イル基、3,6-ジメチルピリジン-4-イル基、3,6-ジメチルピリジン-5-イル基、2-フェニルピリジン-6-イル基、3-フ

エニルピリジン-6-イル基、4-フェニルピリジン-6-イル基、5-フェニルピリジン-6-イル基、2-フェニルピリジン-3-イル基、2-フェニルピリジン-5-イル基、3-フェニルピリジン-5-イル基、4-フェニルピリジン-3-イル基、3-フェニルピリジン-4-イル基、2-フェニルピリジン-4-イル基、2-(2-ピリジル)フェニル基、3-(2-ピリジル)フェニル基、4-(2-ピリジル)フェニル基、2-(3-ピリジル)フェニル基、3-(3-ピリジル)フェニル基、4-(3-ピリジル)フェニル基、2-(4-ピリジル)フェニル基、3-(4-ピリジル)フェニル基、4-(4-ピリジル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェニルナフタレン-2-イル基、1-フェニルナフタレン-3-イル基、1-フェニルナフタレン-4-イル基、1-フェニルナフタレン-5-イル基、1-フェニルナフタレン-6-イル基、1-フェニルナフタレン-7-イル基、1-フェニルナフタレン-8-イル基、2-フェニルナフタレン-1-イル基、2-フェニルナフタレン-3-イル基、2-フェニルナフタレン-4-イル基、2-フェニルナフタレン-5-イル基、2-フェニルナフタレン-6-イル基、2-フェニルナフタレン-7-イル基、2-フェニルナフタレン-8-イル基、1-メチルナフタレン-4-イル基、1-メチルナフタレン-5-イル基、1-メチルナフタレン-6-イル基、1-メチルナフタレン-7-イル基、1-メチルナフタレン-8-イル基、2-メチルナフタレン-1-イル基、2-メチルナフタレン-3-イル基、2-メチルナフタレン-4-イル基、2-メチルナフタレン-5-イル基、2-メチルナフタレン-6-イル基、2-メチルナフタレン-7-イル基、又は2-メチルナフタレン-8-イル基等が好ましい例として挙げられる。

[0021] A_{r1} は、電子輸送性材料特性に優れる点で、同一の置換基を表し、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基又はピリジル基（これらの基は、メチル基で置換されていてもよい）であることが好ましく、同一の置換基を表し、フェニル基、ビフェニル基又はナフチル基であることがより好ましく、同一の

置換基を表し、フェニル基であることがさらに好ましい。

[0022] $A r^2$ は、炭素数10～18の縮環芳香族炭化水素基（該基は、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はピリジル基で置換されていてもよい）を表す。

[0023] $A r^2$ における炭素数10～18の縮環芳香族炭化水素基としては、特に限定するものではないが、例えば、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、又はベンゾフルオレニル基等が好ましい例として挙げられる。

[0024] $A r^2$ における炭素数1～4のアルキル基としては、特に限定するものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又は*t*-ブチル基等が好ましい例として挙げられる。

[0025] $A r^2$ の具体例としては、特に限定するものではないが、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェニルナフタレン-2-イル基、1-フェニルナフタレン-3-イル基、1-フェニルナフタレン-4-イル基、1-フェニルナフタレン-5-イル基、1-フェニルナフタレン-6-イル基、1-フェニルナフタレン-7-イル基、1-フェニルナフタレン-8-イル基、2-フェニルナフタレン-1-イル基、2-フェニルナフタレン-3-イル基、2-フェニルナフタレン-4-イル基、2-フェニルナフタレン-5-イル基、2-フェニルナフタレン-6-イル基、2-フェニルナフタレン-7-イル基、2-フェニルナフタレン-8-イル基、1-メチルナフタレン-4-イル基、1-メチルナフタレン-5-イル基、1-メチルナフタレン-6-イル基、1-メチルナフタレン-7-イル基、1-メチルナフタレン-8-イル基、2-メチルナフタレン-1-イル基、2-メチルナフタレン-3-イル基、2-メチルナフタレン-4-イル基、2-メチルナフタレン-5-イル基、2-メチルナフタレン-6-イル基、2-メチルナフタレン-7-イル基、2-メチルナフタレン-8-イル基、1-(2-ピリジル)ナフタレン-4-イル基、1-(3-ピリジル)ナフタレン-4-イル基、1-

(4-ピリジル)ナフタレン-4-イル基、1-(2-ピリジル)ナフタレン-5-イル基、1-(3-ピリジル)ナフタレン-5-イル基、1-(4-ピリジル)ナフタレン-5-イル基、2-(2-ピリジル)ナフタレン-6-イル基、2-(3-ピリジル)ナフタレン-6-イル基、2-(4-ピリジル)ナフタレン-6-イル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-フェニルフェナントレン-2-イル基、1-フェニルフェナントレン-3-イル基、1-フェニルフェナントレン-4-イル基、1-フェニルフェナントレン-5-イル基、1-フェニルフェナントレン-6-イル基、1-フェニルフェナントレン-7-イル基、1-フェニルフェナントレン-8-イル基、1-フェニルフェナントレン-9-イル基、1-フェニルフェナントレン-10-イル基、2-フェニルフェナントレン-1-イル基、2-フェニルフェナントレン-3-イル基、2-フェニルフェナントレン-4-イル基、2-フェニルフェナントレン-5-イル基、2-フェニルフェナントレン-6-イル基、2-フェニルフェナントレン-7-イル基、2-フェニルフェナントレン-8-イル基、2-フェニルフェナントレン-9-イル基、2-フェニルフェナントレン-10-イル基、3-フェニルフェナントレン-1-イル基、3-フェニルフェナントレン-2-イル基、3-フェニルフェナントレン-4-イル基、3-フェニルフェナントレン-5-イル基、3-フェニルフェナントレン-6-イル基、3-フェニルフェナントレン-7-イル基、3-フェニルフェナントレン-8-イル基、3-フェニルフェナントレン-9-イル基、3-フェニルフェナントレン-10-イル基、4-フェニルフェナントレン-1-イル基、4-フェニルフェナントレン-2-イル基、4-フェニルフェナントレン-3-イル基、4-フェニルフェナントレン-5-イル基、4-フェニルフェナントレン-6-イル基、4-フェニルフェナントレン-7-イル基、4-フェニルフェナントレン-8-イル基、4-フェニルフェナントレン-9-イル基、4-フェニルフェナントレン-10-イル基、1-メチルフェナントレン-2-イル基、1-

メチルフェナントレン-3-イル基、1-メチルフェナントレン-4-イル基、1-メチルフェナントレン-5-イル基、1-メチルフェナントレン-6-イル基、1-メチルフェナントレン-7-イル基、1-メチルフェナントレン-8-イル基、1-メチルフェナントレン-9-イル基、1-メチルフェナントレン-10-イル基、2-メチルフェナントレン-1-イル基、2-メチルフェナントレン-3-イル基、2-メチルフェナントレン-4-イル基、2-メチルフェナントレン-5-イル基、2-メチルフェナントレン-6-イル基、2-メチルフェナントレン-7-イル基、2-メチルフェナントレン-8-イル基、2-メチルフェナントレン-9-イル基、2-メチルフェナントレン-10-イル基、3-メチルフェナントレン-1-イル基、3-メチルフェナントレン-2-イル基、3-メチルフェナントレン-4-イル基、3-メチルフェナントレン-5-イル基、3-メチルフェナントレン-6-イル基、3-メチルフェナントレン-7-イル基、3-メチルフェナントレン-8-イル基、3-メチルフェナントレン-9-イル基、3-メチルフェナントレン-10-イル基、4-メチルフェナントレン-1-イル基、4-メチルフェナントレン-2-イル基、4-メチルフェナントレン-3-イル基、4-メチルフェナントレン-5-イル基、4-メチルフェナントレン-6-イル基、4-メチルフェナントレン-7-イル基、4-メチルフェナントレン-8-イル基、4-メチルフェナントレン-9-イル基、4-メチルフェナントレン-10-イル基、2-(2-ピリジル)フェナントレン-9-イル基、2-(3-ピリジル)フェナントレン-9-イル基、2-(4-ピリジル)フェナントレン-9-イル基、2-(2-ピリジル)フェナントレン-10-イル基、2-(3-ピリジル)フェナントレン-10-イル基、2-(4-ピリジル)フェナントレン-10-イル基、2-(1-ナフチル)フェナントレン-9-イル基、2-(2-ナフチル)フェナントレン-9-イル基、2-(1-ナフチル)フェナントレン-10-イル基、2-(2-ナフチル)フェナントレン-10-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェニルアントラセン-

2-イル基、1-フェニルアントラセン-3-イル基、1-フェニルアントラセン-4-イル基、1-フェニルアントラセン-5-イル基、1-フェニルアントラセン-6-イル基、1-フェニルアントラセン-7-イル基、1-フェニルアントラセン-8-イル基、1-フェニルアントラセン-9-イル基、1-フェニルアントラセン-10-イル基、2-フェニルアントラセン-1-イル基、2-フェニルアントラセン-3-イル基、2-フェニルアントラセン-4-イル基、2-フェニルアントラセン-5-イル基、2-フェニルアントラセン-6-イル基、2-フェニルアントラセン-7-イル基、2-フェニルアントラセン-8-イル基、2-フェニルアントラセン-9-イル基、2-フェニルアントラセン-10-イル基、9-フェニルアントラセン-1-イル基、9-フェニルアントラセン-2-イル基、9-フェニルアントラセン-3-イル基、9-フェニルアントラセン-4-イル基、9-フェニルアントラセン-5-イル基、9-(2-ピリジル)アントラセン-10-イル基、9-(3-ピリジル)アントラセン-10-イル基、9-(4-ピリジル)アントラセン-10-イル基、9-(1-ナフチル)アントラセン-10-イル基、9-(2-ナフチル)アントラセン-10-イル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、1-フェニルピレン-2-イル基、1-フェニルピレン-3-イル基、1-フェニルピレン-4-イル基、1-フェニルピレン-5-イル基、1-フェニルピレン-6-イル基、1-フェニルピレン-7-イル基、1-フェニルピレン-8-イル基、1-フェニルピレン-9-イル基、1-フェニルピレン-10-イル基、2-フェニルピレン-1-イル基、2-フェニルピレン-3-イル基、2-フェニルピレン-4-イル基、2-フェニルピレン-5-イル基、2-フェニルピレン-6-イル基、2-フェニルピレン-7-イル基、2-フェニルピレン-8-イル基、2-フェニルピレン-9-イル基、2-フェニルピレン-10-イル基、9-フェニルピレン-1-イル基、9-フェニルピレン-2-イル基、9-フェニルピレン-3-イル基、9-フェニルピレン-4-イル基、9-フェニルピレン-5-イル基、9-フェニルピレン-6-

イル基、9-フェニルピレン-7-イル基、9-フェニルピレン-8-イル基、9-フェニルピレン-10-イル基、1-メチルピレン-2-イル基、1-メチルピレン-3-イル基、1-メチルピレン-4-イル基、1-メチルピレン-5-イル基、1-メチルピレン-6-イル基、1-メチルピレン-7-イル基、1-メチルピレン-8-イル基、1-メチルピレン-9-イル基、1-メチルピレン-10-イル基、2-メチルピレン-1-イル基、2-メチルピレン-3-イル基、2-メチルピレン-4-イル基、2-メチルピレン-5-イル基、2-メチルピレン-6-イル基、2-メチルピレン-7-イル基、2-メチルピレン-8-イル基、2-メチルピレン-9-イル基、2-メチルピレン-10-イル基、9-メチルピレン-1-イル基、9-メチルピレン-2-イル基、9-メチルピレン-3-イル基、9-メチルピレン-4-イル基、9-メチルピレン-5-イル基、9-メチルピレン-6-イル基、9-メチルピレン-7-イル基、9-メチルピレン-8-イル基、9-メチルピレン-10-イル基、フルオランテン-1-イル基、フルオランテン-1-イル基、フルオランテン-2-イル基、フルオランテン-3-イル基、フルオランテン-4-イル基、フルオランテン-5-イル基、フルオランテン-6-イル基、フルオランテン-7-イル基、フルオランテン-8-イル基、フルオランテン-9-イル基、フルオランテン-10-イル基、トリフェニレン-1-イル基、トリフェニレン-2-イル基、アセナフチレン-1-イル基、アセナフチレン-3-イル基、アセナフチレン-4-イル基、アセナフチレン-5-イル基、クリセ-1-イル基、クリセ-2-イル基、クリセ-5-イル基、又はクリセ-6-イル基等が好ましい例として挙げられる。

[0026] Ar^2 は、電子輸送材料特性に優れる点で、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基又はクリセニル基（これらの基は、フェニル基、又はピリジル基で置換されていてもよい）であることが好ましく、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、2-フェナントリル基、9-アントリル基、2-アン

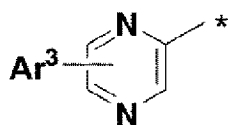
トリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、1-トリフェニル基、2-トリフェニル基、フルオランテン-3-イル基、9-フェニルアントラセン-10-イル基、2-フェニルナフタレン-6-イル基、2-(3-ピリジル)ナフタレン-6-イル基、又は2-(4-ピリジル)ナフタレン-6-イル基であることがより好ましく、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、2-フェナントリル基、9-アントリル基、2-アントリル基、トリフェニレン-2-イル基、又はフルオランテン-3-イル基であることがさらに好ましい。

[0027] Xは、各々独立して、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基、又はピラジレン基を表す。

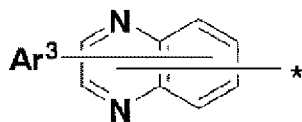
[0028] Xは、電子輸送材料特性に優れる点で、フェニレン基、又はピリジレン基が好ましく、合成が容易な点でフェニレン基が更に好ましい。

[0029] Aは、下記の(A-1)又は(A-2)で示される置換基のいずれかを表す。

[0030] [化3]



(A-1)



(A-2)

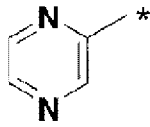
[0031] (式中、Ar³は、水素原子、フェニル基、又はピリジル基を表す。＊は結合位置を表す。)

前記Ar³としては、特に限定するものではないが、例えば、水素原子、フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、又は4-ピリジル基が挙げられる。

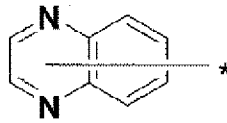
[0032] なお、前記Aは、電子輸送材料特性に優れる点で、下記の(A-1)'又は(A-2)'であることが好ましい。

[0033]

[化4]



(A-1)'



(A-2)'

[0034] さらに、一般式（１）において、 p は０、１又は２を表す。昇華精製が容易な点で p は、０又は１であることが好ましい。

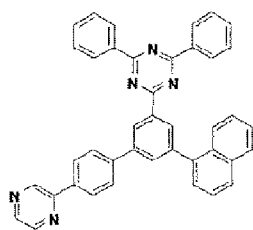
[0035] Z は、 N 又は $C-H$ を表す。電子輸送材料特性に優れる点で、 Z は、 N であることが好ましい。

[0036] 一般式（１）で示される化合物は有機電界発光素子の構成成分として用いることができ、高発光効率化、長寿命化、低電圧化等の効果が得られる。特に、電子輸送層として用いた場合にこの効果が顕著に現れる。

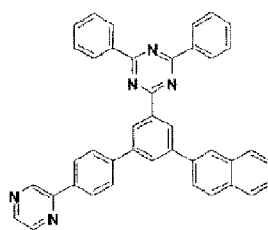
[0037] 一般式（１）で示される化合物の特に好ましい化合物の具体例としては、次の（Ｂ－１）から（Ｂ－９９）を例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038]

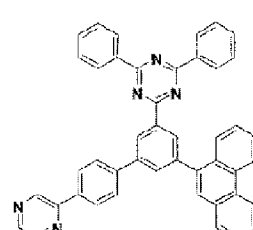
[化5]



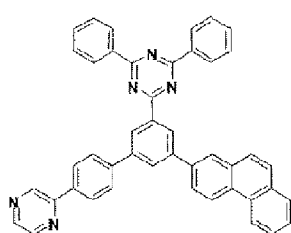
(B-1)



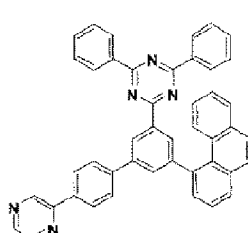
(B-2)



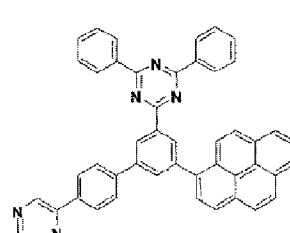
(B-3)



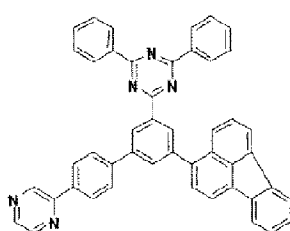
(B-4)



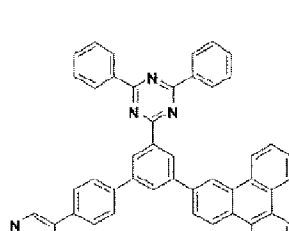
(B-5)



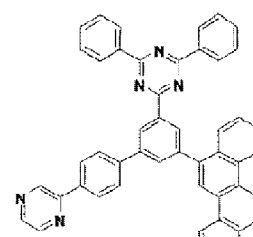
(B-6)



(B-7)



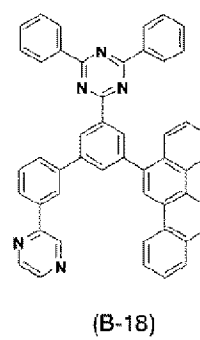
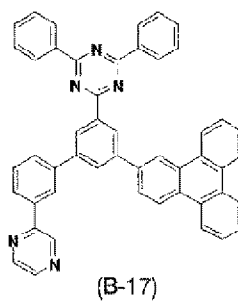
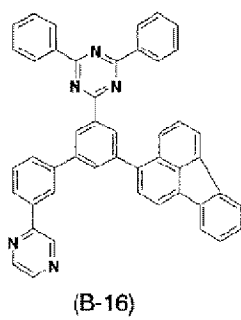
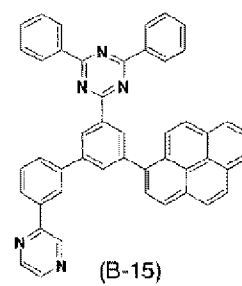
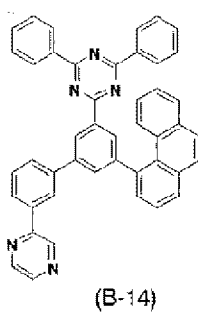
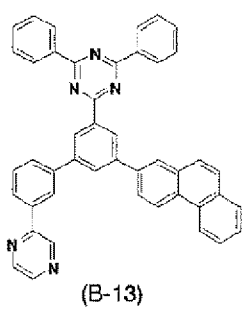
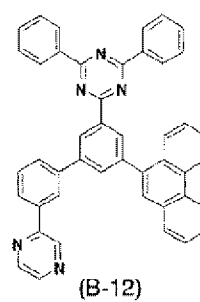
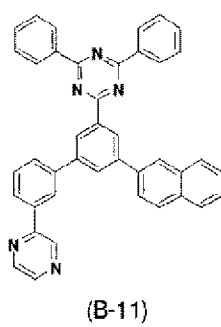
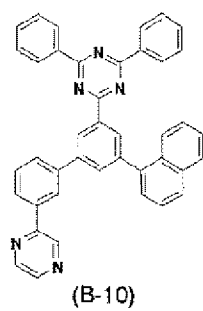
(B-8)



(B-9)

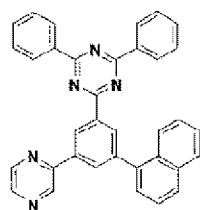
[0039]

[化6]

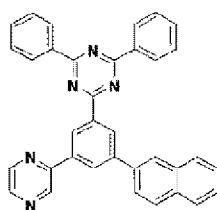


[0040]

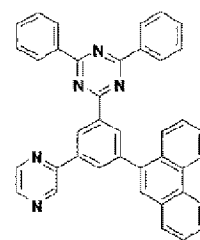
[化7]



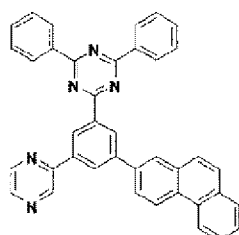
(B-19)



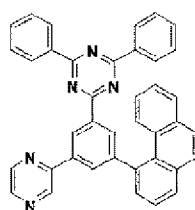
(B-20)



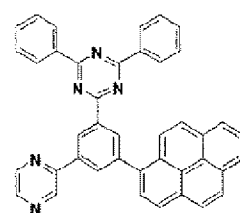
(B-21)



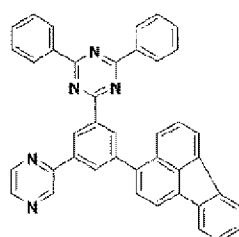
(B-22)



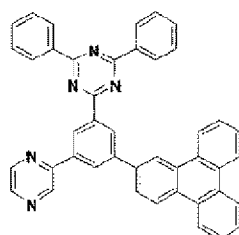
(B-23)



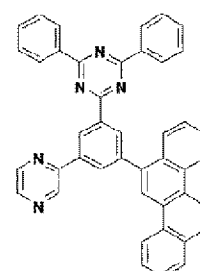
(B-24)



(B-25)



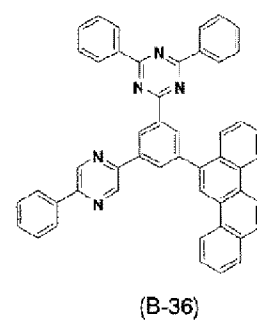
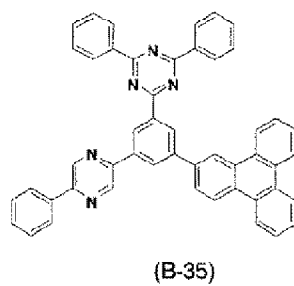
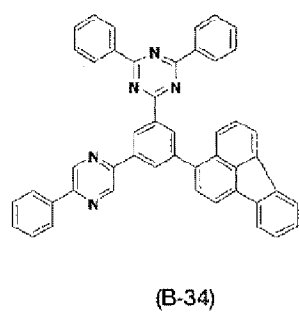
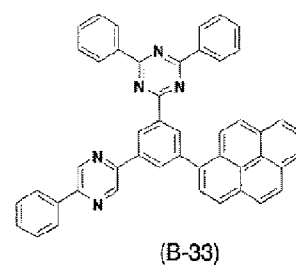
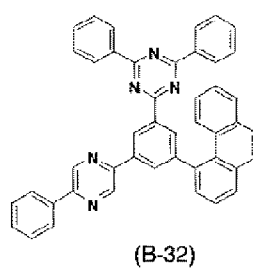
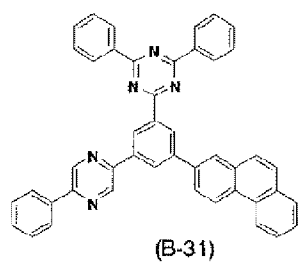
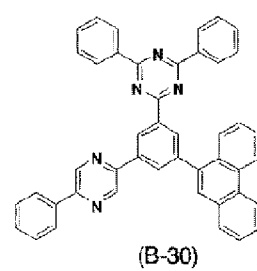
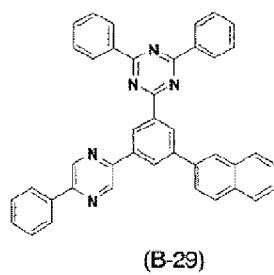
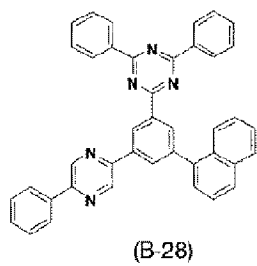
(B-26)



(B-27)

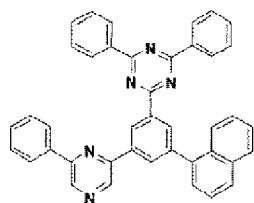
[0041]

[化8]

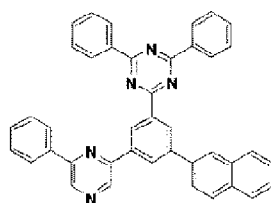


[0042]

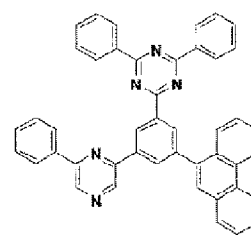
[化9]



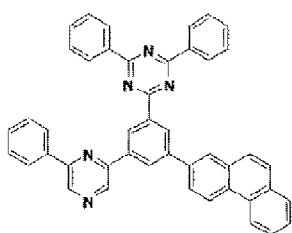
(B-37)



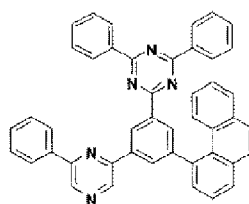
(B-38)



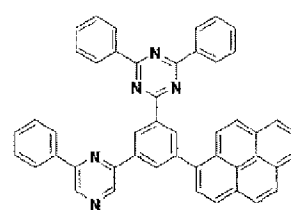
(B-39)



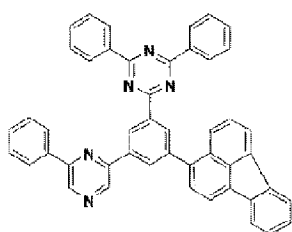
(B-40)



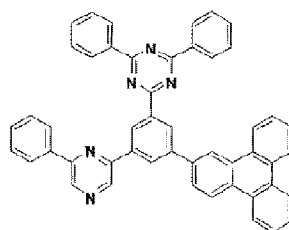
(B-41)



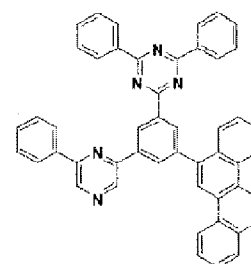
(B-42)



(B-43)



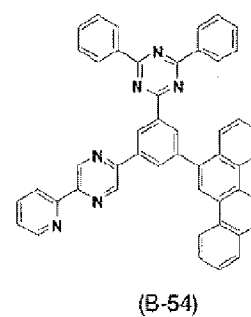
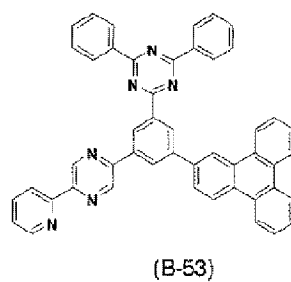
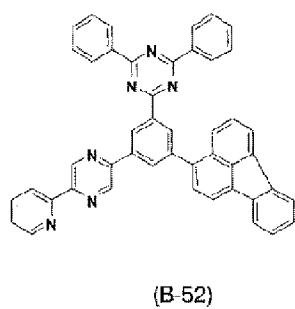
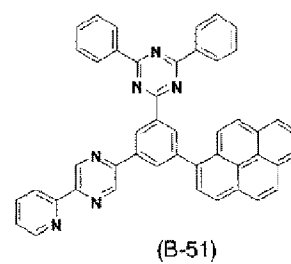
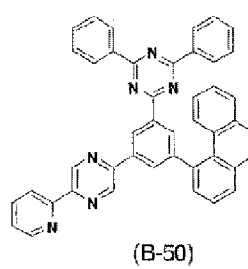
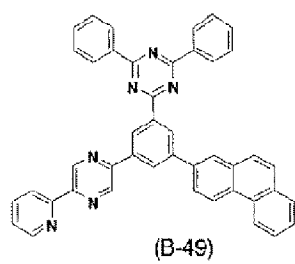
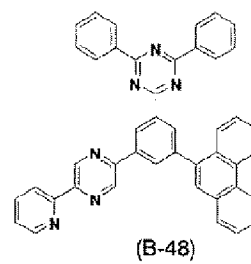
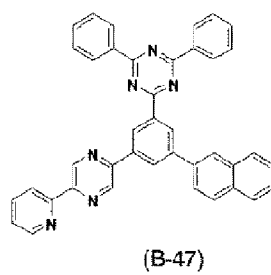
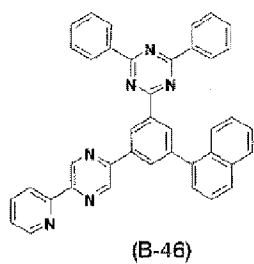
(B-44)



(B-45)

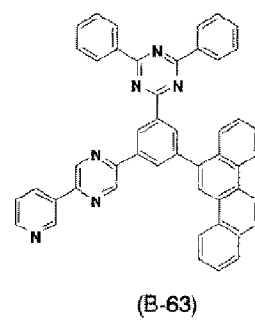
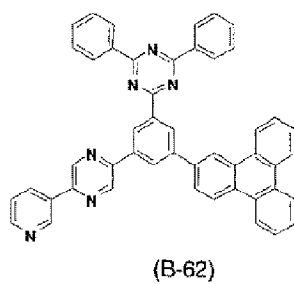
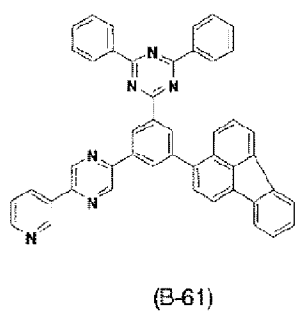
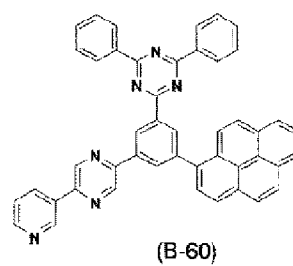
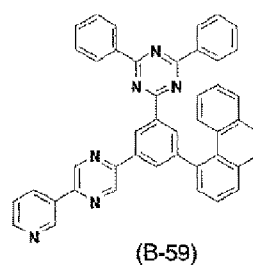
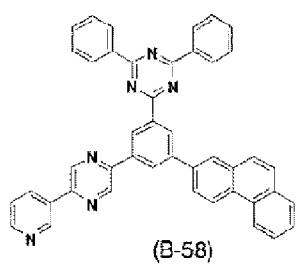
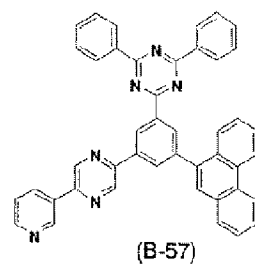
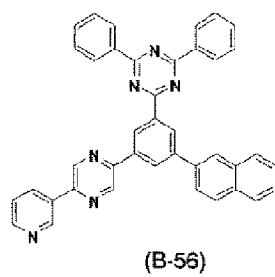
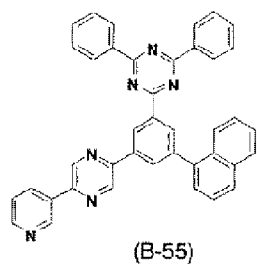
[0043]

[化10]



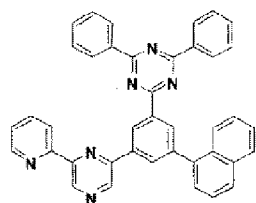
[0044]

[化11]

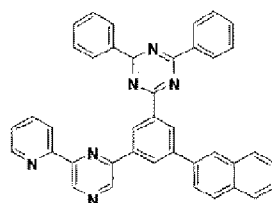


[0045]

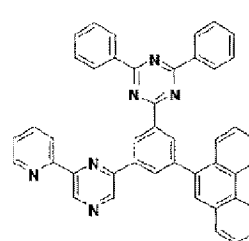
[化12]



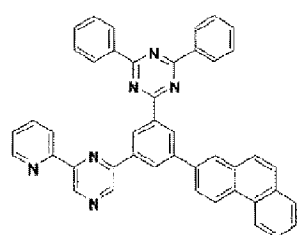
(B-64)



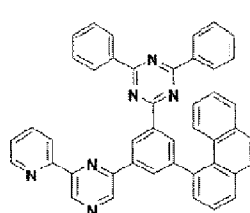
(B-65)



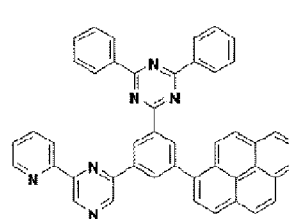
(B-66)



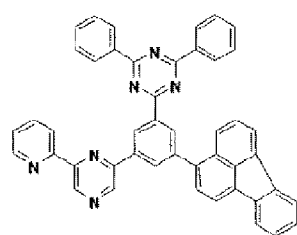
(B-67)



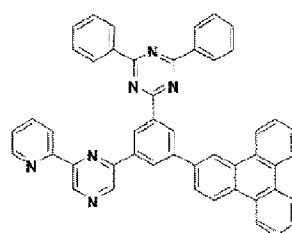
(B-68)



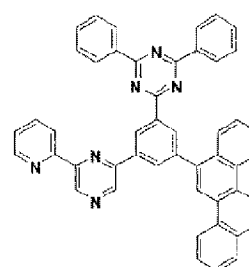
(B-69)



(B-70)



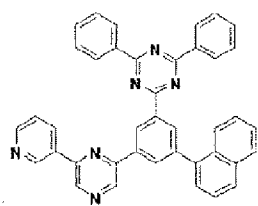
(B-71)



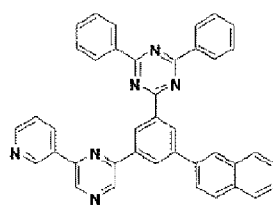
(B-72)

[0046]

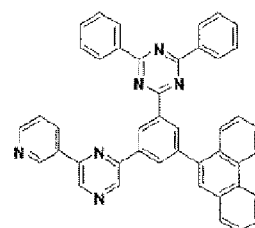
[化13]



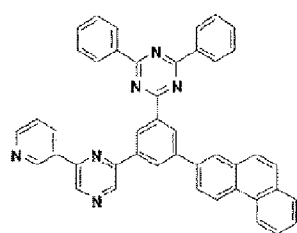
(B-73)



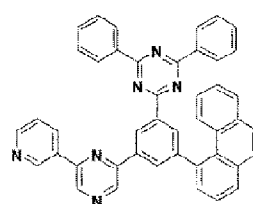
(B-74)



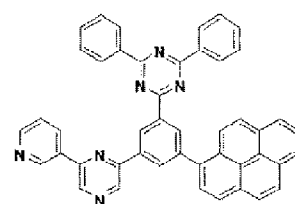
(B-75)



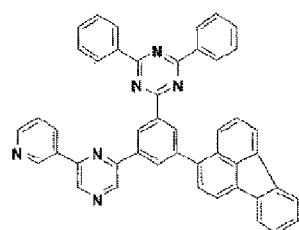
(B-76)



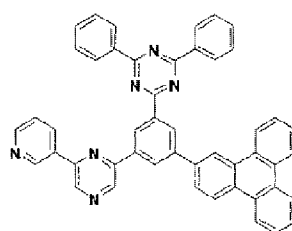
(B-77)



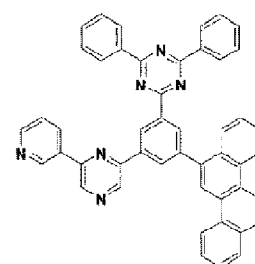
(B-78)



(B-79)



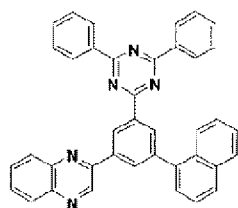
(B-80)



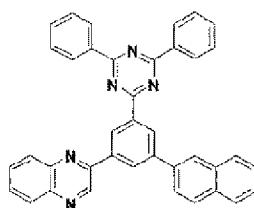
(B-81)

[0047]

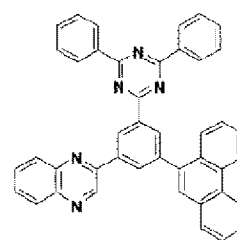
[化14]



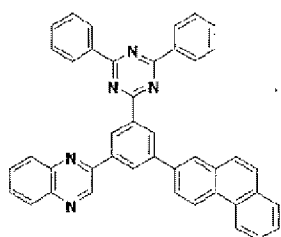
(B-82)



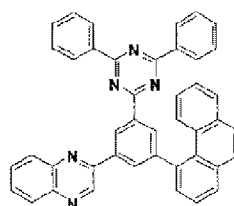
(B-83)



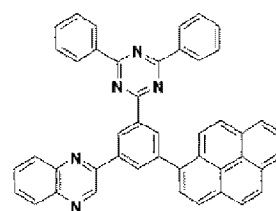
(B-84)



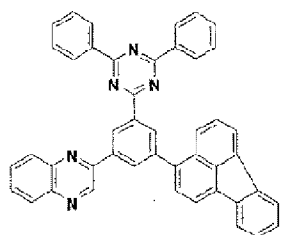
(B-85)



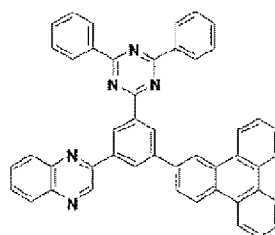
(B-86)



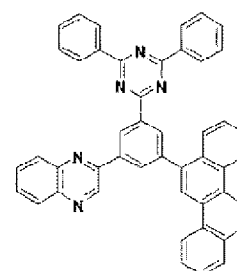
(B-87)



(B-88)



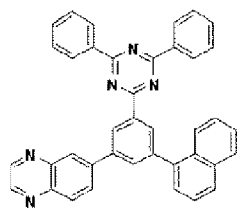
(B-89)



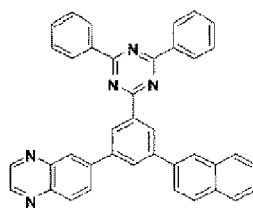
(B-90)

[0048]

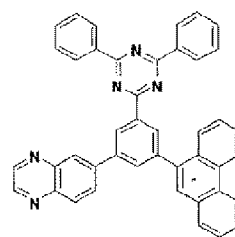
[化15]



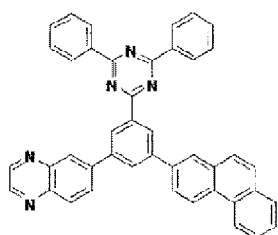
(B-91)



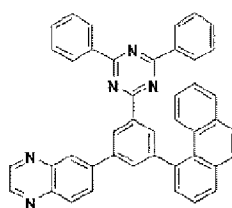
(B-92)



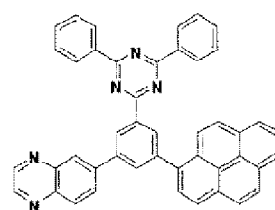
(B-93)



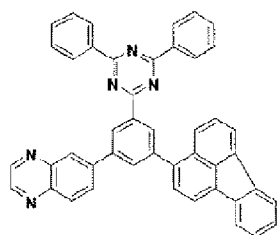
(B-94)



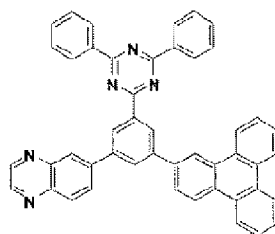
(B-95)



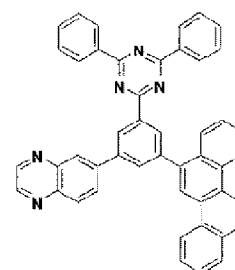
(B-96)



(B-97)



(B-98)



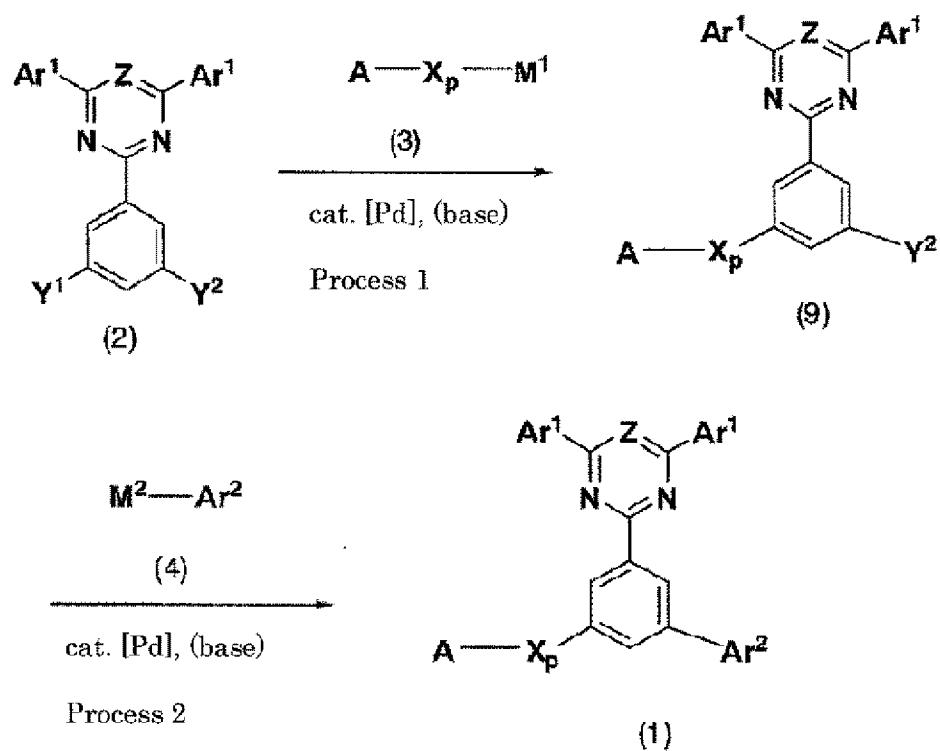
(B-99)

[0049] 次に、本発明の製造方法について説明する。

[0050] 本発明の環状アジン化合物（1）は、塩基の存在下又は塩基の非存在化に、パラジウム触媒の存在下で、次の反応式（1）

[0051]

[化16]

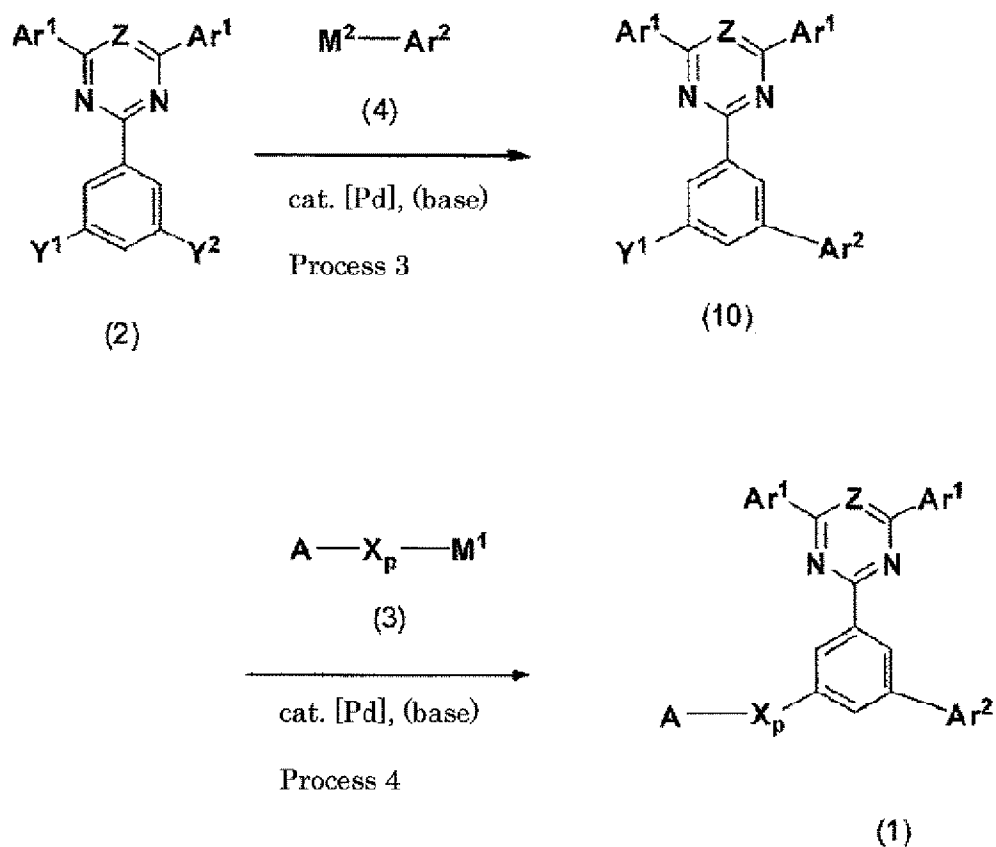


[0052] (反応式(1)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 A 、 Z 及び p は、前記と同じ置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 は、各々独立して、後述する脱離基を表す。 M^1 及び M^2 は、各々独立して、後述する置換基 F を表す。)、

反応式(2)

[0053]

[化17]

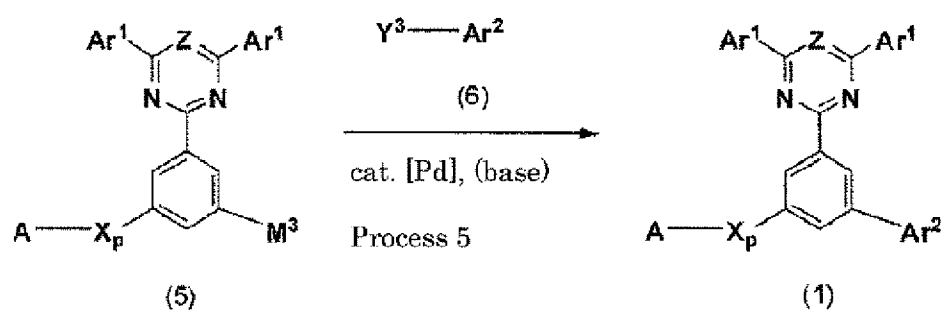


Reaction Formula (2)

[0054] (反応式(2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 A 、 Z 及び p は、前記と同じ置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 は、各々独立して、後述する脱離基を表す。 M^1 及び M^2 は、各々独立して、後述する置換基 F を表す。)、

反応式(3)

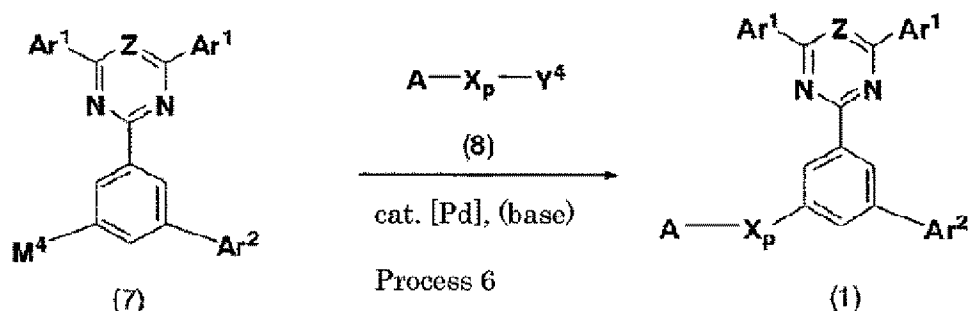
[0055] [化18]



Reaction Formula (3)

[0056] (反応式(3)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 A 、 Z 及び p は、前記と同じ置換基を表す。 Y^3 は後述する脱離基を表す。 M^3 は後述する置換基 F を表す。)、又は反応式(4)

[0057] [化19]



Reaction Formula (4)

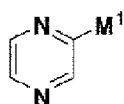
[0058] (反応式(4)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 A 、 Z 及び p は、前記と同じ置換基を表す。 Y^4 は後述する脱離基を表す。 M^4 は後述する置換基 F を表す。)
で示される方法により製造することができる。

[0059] また、以降、一般式(2)で表される化合物については化合物(2)と称する。なお、化合物(3)～化合物(10)についても同義とする。

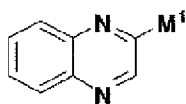
[0060] 反応式(1)又は反応式(2)で用いられる、化合物(3)は、例えば、特開2008-280330号公報[0061]～[0076]又は特開2001-335516号公報[0047]～[0082]に開示されている方法で製造することができる。化合物(3)としては、次の(C-1)から(C-12)を例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0061]

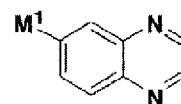
[化20]



(C-1)



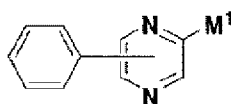
(C-2)



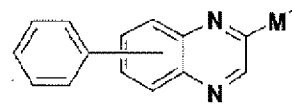
(C-3)



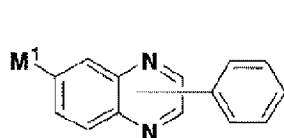
(C-4)



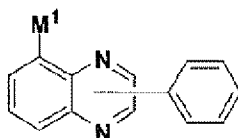
(C-5)



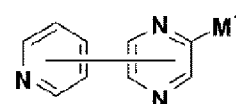
(C-6)



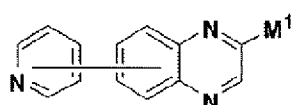
(C-7)



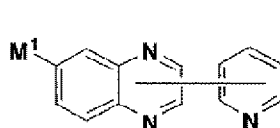
(C-8)



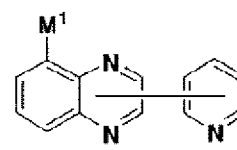
(C-9)



(C-10)



(C-11)



(C-12)

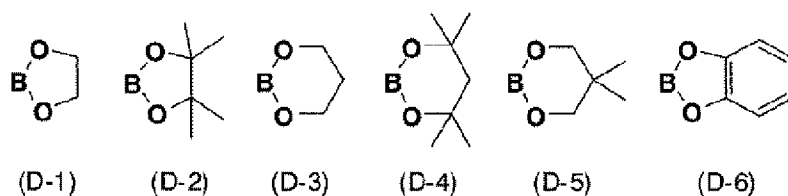
[0062] M^1 で表される置換基Fとしては、特に限定するものではないが、例えば、 ZnR^1 、 MgR^2 、 $Sn(R^3)_3$ 、又は $B(OR^4)_2$ 等が挙げられる。

[0063] 当該 ZnR^1 、 MgR^2 としては、特に限定するものではないが、例えば、 $ZnCl$ 、 $ZnBr$ 、 ZnI 、 $MgCl$ 、 $MgBr$ 、又は MgI 等が例示できる。

[0064] $Sn(R^3)_3$ としては、特に限定するものではないが、例えば、 $Sn(Me)_3$ 、又は $Sn(Bu)_3$ 等が例示できる。

[0065] $B(OR^4)_2$ としては、特に限定するものではないが、例えば、 $B(OH)_2$ 、 $B(OMe)_2$ 、 $B(O^iPr)_2$ 、又は $B(OBu)_2$ 等が例示できる。また、2つの R^4 が一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成した場合の $B(OR^4)_2$ の例としては、次の(D-1)から(D-6)で示される基が例示でき、収率がよい点で(D-2)で示される基が望ましい。

[0066] [化21]



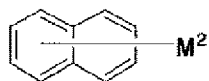
[0067] 反応式(1)又は反応式(2)で用いられる、化合物(4)は、例えば、特開2008-280330号公報[0061]～[0076]に開示されている方法又は特開2001-335516号公報[0047]～[0082]に開示されている方法を用いて製造することができる。

[0068] 化合物(4)中の M^2 は前記 M^1 と同様の置換基を例示する事ができる。

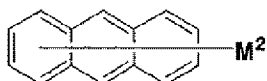
[0069] 化合物(4)としては、次の(E-1)から(E-7)を例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0070]

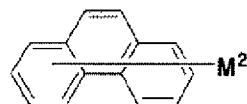
[化22]



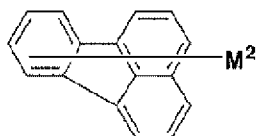
(E-1)



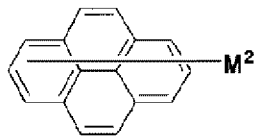
(E-2)



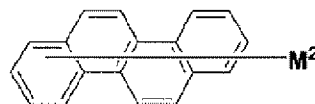
(E-3)



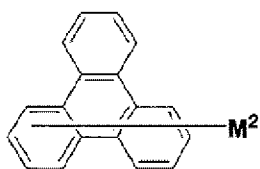
(E-4)



(E-5)



(E-6)



(E-7)

[0071] 反応式(3)で用いられる、化合物(6)は、前記化合物(4)の M^2 を Y^3 に置き換えた骨格を例示することができる。

[0072] 反応式(4)で用いられる、化合物(8)は、前記化合物(3)の M^1 を Y^4 に置き換えた骨格を例示することができる。

[0073] 化合物(6)の Y^3 及び化合物(8)の Y^4 は、各々独立に、脱離基を表し、特に限定するものではないが、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はトリフラート等を挙げられる。このうち、反応収率がよい点で臭素原子又は塩素原子が好ましい。但し、原料の入手性からトリフラートを用いた方が好ましい場合もある。

[0074] 化合物(2) Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、脱離基を表し、特に限定するものではないが、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はトリフラート等

を挙げられる。このうち、反応収率がよい点で臭素原子又は塩素原子が好ましい。また、反応の選択性を向上させる為に Y^1 及び Y^2 は異なる脱離基を有している方が更に好ましい。

[0075] 続いて、反応式(1)について説明する。「工程1」は化合物(2)を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(3)と反応させ、合成中間体である化合物(9)を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。

[0076] 「工程1」で用いることのできるパラジウム触媒としては、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム等の塩を例示することができる。さらに、 π -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、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)パラジウム及びジクロロ(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することができる。中でも、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は反応収率がよい点でさらに好ましく、入手容易であり、反応収率がよい点で、トリフェニルホスフィン配位子として有するパラジウム錯体が特に好ましい。

[0077] 第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は、パラジウム塩又は錯化合物に第三級ホスフィンを添加し、反応系中で調製することもできる。この際用いることのできる第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、*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)キサンテン、2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-(*N*, *N*-ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)ビフ

フェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）ビフェニル、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, 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、トリ（2-フリル）ホスフィン、トリ（*o*-トリル）ホスフィン、トリ（2, 5-キシリル）ホスフィン、（±）-2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル等が例示できる。入手容易であり、反応収率がよい点で、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル又はトリフェニルホスフィンが好ましい。第三級ホスフィンとパラジウム塩又は錯化合物とのモル比は、1 : 10 ~ 10 : 1 が好ましく、反応収率がよい点で1 : 2 ~ 5 : 1 がさらに好ましい。

[0078] 「工程1」で用いることのできる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等を例示することができ、収率がよい点で炭酸カリウムが望ましい。塩基と化合物（3）とのモル比は、1 : 2 から10 : 1 が望ましく、収率がよい点で1 : 1 から3 : 1 がさらに望ましい。

[0079] 「工程1」で用いる化合物（2）と化合物（3）とのモル比は、1 : 2 から5 : 1 が望ましく、収率がよい点で1 : 2 から2 : 1 がさらに望ましい。

[0080] 「工程1」で用いることのできる溶媒として、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、エタノール、メタノール又はキシレン等が例示でき、これらを適宜組み合わせて用いてもよい。収率がよい点でジオキサン又はTHFと水の混合溶媒を用いることが望ましい。

[0081] 「工程1」は、0℃から150℃から適宜選ばれた温度で実施することが

でき、収率がよい点で50℃から100℃で行うことがさらに望ましい。

[0082] 化合物(9)は、「工程1」の終了後に通常処理をすることで得られる。必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。「工程2」は化合物(9)を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(4)と反応させ、本発明の環状アジン化合物(1)を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。「工程2」は「工程1」で挙げた条件と同様な反応条件を選択することができる。但し、「工程1」と同じ反応条件である必要はない。また合成中間体である化合物(9)を単離せずに「工程1」の反応系中に化合物(4)を追加し、環状アジン化合物(1)を合成することもできる。「工程2」の終了後、必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

[0083] 続いて、反応式(2)について説明する。「工程3」は化合物(2)を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(4)と反応させ、合成中間体である化合物(10)を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。「工程3」は「工程1」で挙げた条件と同様な反応条件を選択することができる。但し、「工程1」と同じ反応条件である必要はない。「工程3」の終了後、必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。「工程4」は化合物(10)を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(3)と反応させ、本発明の環状アジン化合物(1)を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。「工程4」は「工程1」で挙げた条件と同様な反応条件を選択することができる。但し、「工程1」と同じ反応条件である必要はない。また合成中間体である化合物(10)

を単離せずに「工程3」の反応系中に化合物(3)を追加し、環状アジン化合物(1)を合成することもできる。「工程4」の終了後、必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

[0084] 続いて、反応式(3)について説明する。「工程5」で用いられる化合物(5)は、化合物(9)から、一般的な有機金属化合物を合成する反応(例えば *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5359-5363)を用いて合成することができる。「工程5」は化合物(5)を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物(6)と反応させ、本発明の環状アジン化合物(1)を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。

[0085] 「工程5」で用いることのできるパラジウム触媒としては、「工程1」で挙げたものと同様のパラジウム触媒が挙げられる。中でも、第三級ホスフィン配位子として有するパラジウム錯体は反応収率がよい点でさらに好ましく、入手容易であり、反応収率がよい点で、トリフェニルホスフィンを配位子として有するパラジウム錯体が特に好ましい。

[0086] 第三級ホスフィンを配位子として有するパラジウム錯体は、パラジウム塩又は錯化合物に第三級ホスフィンを添加し、反応系中で調製することもできる。この際用いることのできる第三級ホスフィンとしては、「工程1」で挙げたものと同様の第三級ホスフィンが挙げられる。入手容易であり、反応収率がよい点で、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル又はトリフェニルホスフィンが好ましい。第三級ホスフィンとパラジウム塩又は錯化合物とのモル比は、1:10~10:1が好ましく、反応収率がよい点で1:2~5:1がさらに好ましい。「工程5」で用いることのできる塩基としては、「工程1」で挙げたものと同様の塩基が挙げられる。塩基と化合物(5)とのモル比は、1:2から10:1が望ましく、収率がよい点で1:1から3:1がさらに望ましい。「工程5」

で用いる化合物（５）と化合物（６）とのモル比は、１：５から２：１が望ましく、収率がよい点で１：１から１：３がさらに望ましい。「工程５」で用いることのできる溶媒として、「工程１」で挙げたものと同様の溶媒が挙げられる。収率がよい点でジオキサン又はＴＨＦと水の混合溶媒を用いることが望ましい。「工程５」は、０℃から１５０℃から適宜選ばれた温度で実施することができ、収率がよい点で５０℃から１００℃で行うことがさらに望ましい。「工程５」の終了後、必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

[0087] 続いて、反応式（４）について説明する。「工程６」で用いられる化合物（７）は、化合物（１０）から、一般的な有機金属化合物を合成する反応（例えば *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5359-5363）を用いて合成することができる。「工程６」は化合物（７）を、場合によっては塩基の存在下に、パラジウム触媒の存在下に化合物（８）と反応させ、本発明の環状アジン化合物（１）を得る方法であり、鈴木-宮浦反応、根岸反応、玉尾-熊田反応、スティレ反応等の、一般的なカップリング反応の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。「工程６」は、「工程５」で挙げた条件と同様な反応条件を選択することができる。但し、「工程５」と同じ反応条件である必要はない。「工程６」の終了後、必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

[0088] 本発明の環状アジン化合物（１）は有機電界発光素子の構成成分の一部として用いた時に有効である。特に、電子輸送層として用いた時に、従来の素子よりも長寿命化、高効率化及び低電圧化等の効果が得られる。また、本発明の環状アジン化合物（１）を有機電界発光素子用材料として用いる際、任意の有機金属種、有機化合物又は無機化合物との共蒸着膜として用いることも可能である。

[0089] 本発明の有機電界発光素子としては、前記一般式（１）で示される環状アジン化合物を含有することを特徴とするものである。

[0090] 本発明の有機電界発光素子としては、下記の様な構成を有するものが例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(2) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(3) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

本発明において、上記の各層に用いられる材料としては、一般公知の材料であればよく、特に限定されるものではない。

[0091] 本発明の環状アジン化合物(1)から成る有機電界発光素子用薄膜の製造方法に特に制限はないが、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0.005～1.0 nm/秒が望ましい。また、本発明の環状アジン化合物(1)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、酢酸エチル又は、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ンコート法、インクジェット法、キャスト法又は、ディップ法等による成膜も可能である。

図面の簡単な説明

[0092] [図1]実施の形態(素子評価)で作製した有機電界発光素子の断面図である。

実施例

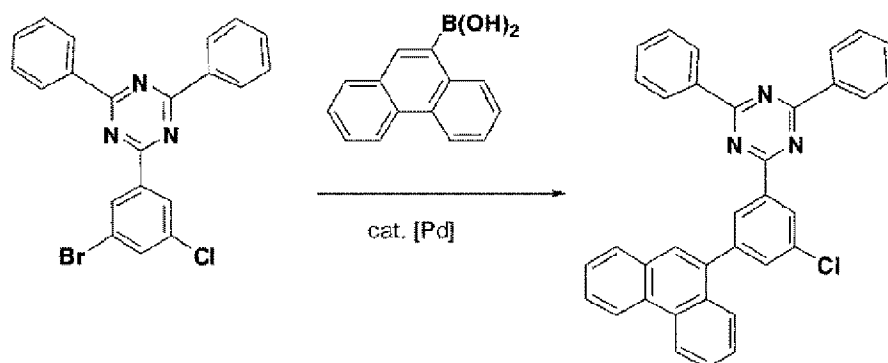
[0093] 以下、実施例及び参考例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

[0094] ガラス転移温度の測定は、エスアイアイナノテクノロジー株式会社製DSC装置を用いて、アルミニウム製容器に材料10mgを秤量し、5℃/min

nの昇温速度でガラス転移温度を測定した。

合成例－ 1

[0095] [化23]

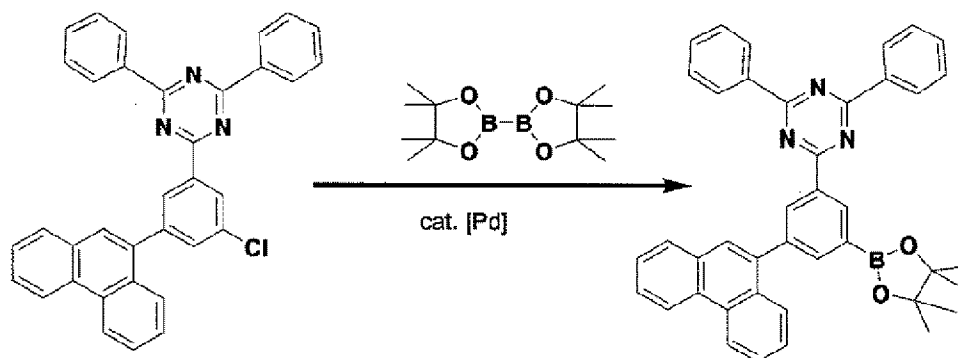


[0096] アルゴン気流下、2－（3－ブロモ－5－クロロフェニル）－4，6－ジフェニル－1，3，5－トリアジン（70.0 g，0.166 mol）、9－フェナントレンボロン酸（38.6 g，0.174 mol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（3.83 g，3.31 mmol）をテトラヒドロフラン（1000 mL）に懸濁し、ここに4.0M－水酸化ナトリウム水溶液（124 mL，0.497 mol）を滴下した。得られた混合物を70℃で24時間攪拌した。次いで、放冷後、水（550 mL）を加え、析出した固体を濾別し、水、メタノール、ヘキサンで固体を洗浄した。再結晶（トルエン）することで、反応中間体である2－〔3－クロロ－5－（9－フェナントリル）フェニル〕－4，6－ジフェニル－1，3，5－トリアジンの白色固体（収量78.9 g、収率92%）を得た。

合成例－ 2

[0097]

[化24]

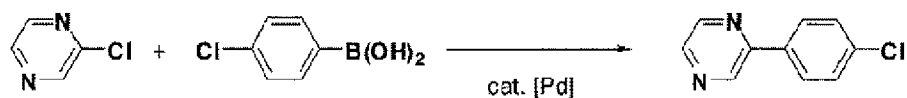


- [0098] アルゴン気流下、合成例－１で得られた２－〔３－クロロ－５－（９－フェナントリル）フェニル〕－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン（５．２０ｇ，１０ｍｍｏｌ）、ビスピナコラートジボロン（３．８１ｇ，１５ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム（２２．５ｍｇ，０．１０ｍｍｏｌ）、２－ジシクロヘキシルホスフィノ－２’，４’，６’－トリイソプロピルピフェニル（９５．４ｍｇ，０．２０ｍｍｏｌ）、酢酸カリウム（２．９５ｇ，３０ｍｍｏｌ）を１，４－ジオキサン（２００ｍＬ）に懸濁し、１００℃で４時間撹拌した。次いで、放冷後、濾過により沈殿成分を除去した。クロロホルム（２００ｍＬ）、水（１００ｍＬ）を加えて撹拌した後、水層と有機層を分離した。更に、水層をクロロホルム（５０ｍＬ）で３回抽出し、有機層と合わせた。有機層から低沸点成分を減圧濃縮、乾固して粗生成物を得た。ヘキサンを加えて０℃に冷却しながら撹拌・懸濁させ、得られた個体を濾取した。得られた固体を減圧乾燥することで、２－〔３－〔（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル）フェニル〕－５－（９－フェナントリル）フェニル〕－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジンの乳白色粉末（収量６．０７ｇ，収率９９％）を得た。
- ^1H NMR (CDCl_3) : δ (ppm) : １．４３ (s, １２H) , ７．５１－７．７５ (m, １０H) , ７．８２ (s, １H) , ７．８９－７．９８ (m, ２H) , ８．２３ (brs, １H) , ８．７５－８．８１ (m, ５H) , ８．８３ (brd, $J=8.2\text{ Hz}$, １H) , ９．０１ (brs, １

H), 9.24 (brs, 1H).

合成例－3

[0099] [化25]



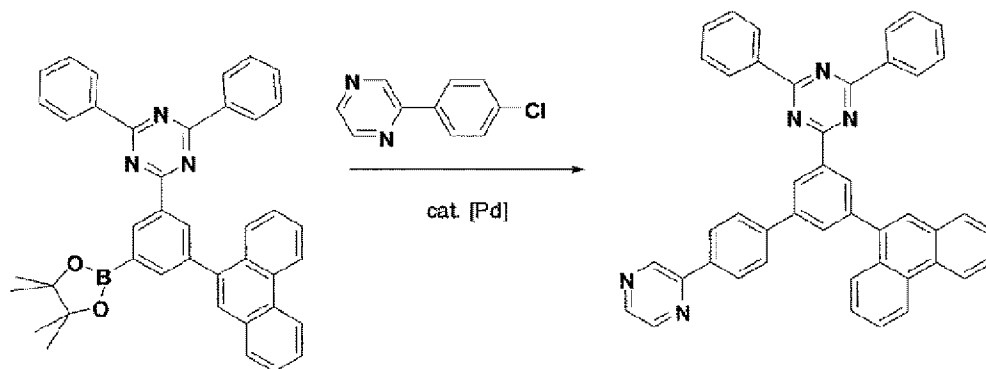
[0100] アルゴン気流下、2-クロロピラジン（1.34 g, 11.7 mmol）、4-クロロフェニルボロン酸（2.19 g, 14.0 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（135 mg, 0.117 mmol）、三リン酸カリウム（5.46 g, 25.7 mmol）をジオキサン（7.8 mL）及び水（4.3 mL）の混合溶媒に懸濁し、95℃で20時間攪拌した。次いで、得られた反応混合物を室温まで冷却後、酢酸エチル（50 mL）、水（30 mL）を加えて攪拌した後、水層と有機層を分離した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて攪拌後、濾過した。有機層の低沸点成分を減圧留去した後、得られた粗製生物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム及びヘキサン1：2の混合溶媒）により精製し、目的物である2-（4-クロロフェニル）ピラジンの白色個体（収量1.20 g、収率53.9%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.47 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.95 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 2H), 8.50 (d, $J=2.5\text{ Hz}$, 1H), 8.61 (dd, $J=2.5\text{ Hz}$, 1.6 Hz , 1H), 8.99 (d, $J=1.5\text{ Hz}$, 1H).

実施例－1

[0101]

[化26]



[0102] アルゴン気流下、合成例－２で得られた２－〔３－{(４，４，５，５－テトラメチルー１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)フェニル}－５－(９－フェナントリル)フェニル〕－４，６－ジフェニルー１，３，５－トリアジン（５００ｍｇ，０．９６１ｍｍｏｌ）、合成例－３で得られた２－(４－クロロフェニル)ピラジン（２９４ｍｇ，１．２５ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム（６．４８ｍｇ，０．０２９ｍｍｏｌ）、２－ジシクロヘキシルホスフィノー２’，４’，６’－トリイソプロピルビフェニル（２７．５ｍｇ，０．５７７ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（３４６ｍｇ，２．５０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（５ｍＬ）及び水（２．５ｍＬ）の混合溶媒に懸濁し、９５℃で１９時間撹拌した。次いで、得られた反応溶液を室温まで冷却後、水を２０ｍＬ加えた。析出物をろ取した。ろ取した粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム及びヘキサン１：１の混合溶媒）によって精製し、目的の４，６－ジフェニルー２－〔５－(９－フェナントリル)－４’－(２－ピラジル)ビフェニルー３－イル〕－１，３，５－トリアジン（化合物 Ｂ－３）の白色固体（収量４９０ｍｇ，収率７９．７％）を得た。

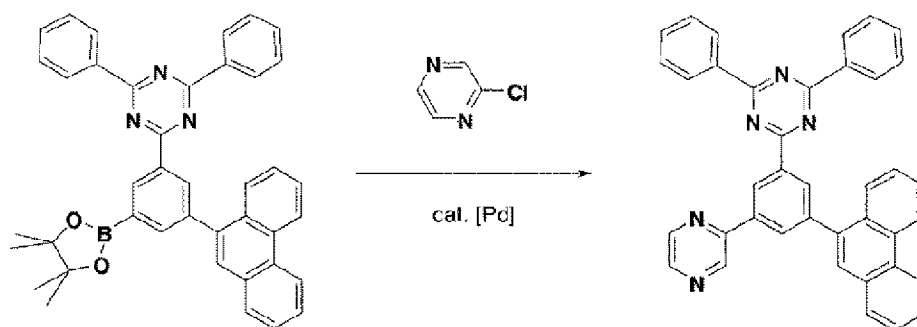
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.53–7.62 (m, 7H), 7.66 (brt, $J=7.1\text{ Hz}$, 1H), 7.72 (brt, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.96–7.99 (m, 2H), 7.98 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 1H), 8.01 (dd, $J=8.2\text{ Hz}$, 1.0

H z, 1 H), 8.07 (t, J=1.7 Hz, 1 H), 8.20 (d, J=8.5 Hz, 2 H), 8.53 (d, J=2.4 Hz, 1 H), 8.66 (b r s, 1 H), 8.77 (d d, J=8.3 Hz, 1.7 Hz, 4 H), 8.77–8.79 (m, 1 H), 8.84 (d, J=8.3 Hz, 1 H), 8.94 (t, J=1.6 Hz, 1 H), 9.12 (b r s, 1 H), 9.16 (t, J=1.7 Hz, 1 H).

得られた化合物 B-3のT_gは134℃だった。

実施例-2

[0103] [化27]



[0104] アルゴン気流下、合成例-2で得られた2-[3-{(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル}-5-(9-フェナントリル)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(300mg, 0.490mmol)、2-クロロピラジン(67.4mg, 0.588mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(11.3mg, 0.0098mmol)、炭酸カリウム(162mg, 1.18mmol)をテトラヒドロフラン(2.4mL)及び水(1.2mL)の混合溶媒に懸濁し、70℃で6時間撹拌した。次いで、得られた反応溶液を室温まで冷却後、水を10mL加えて析出物をろ取した。ろ取した粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム及びヘキサン1:1の混合溶媒)によって精製し、目的の4,6-ジフェニル-2-[5-(9-フェナントリル)-3-(2-ピラジル)フェニル]-1,3,5-トリアジン(化合物 B-21)の白色固体(収

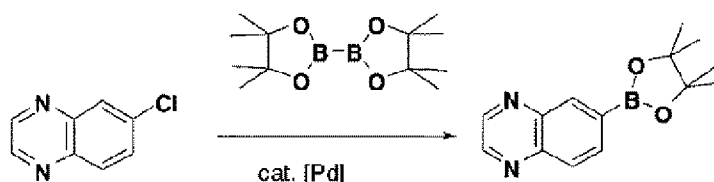
量 230 mg, 収率 83.3%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.53–7.62 (m, 7H), 7.65 (ddd, $J=7.5\text{ Hz}$, 6.8 Hz , 1.3 Hz , 1H), 7.69–7.74 (m, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.96 (brd, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.95 (t, $J=1.7\text{ Hz}$, 1H), 8.60 (d, $J=2.4\text{ Hz}$, 1H), 8.72 (dd, $J=2.6\text{ Hz}$, 1.6 Hz , 1H), 8.77 (dd, $J=8.2\text{ Hz}$, 1.6 Hz , 4H), 8.77–8.79 (m, 1H), 8.83 (brd, $J=8.3\text{ Hz}$, 1H), 9.34 (t, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H), 9.31 (d, $J=1.4\text{ Hz}$, 1H), 9.49 (t, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H) .

得られた化合物 B-21 の T_g は 115°C だった。

合成例-4

[0105] [化28]



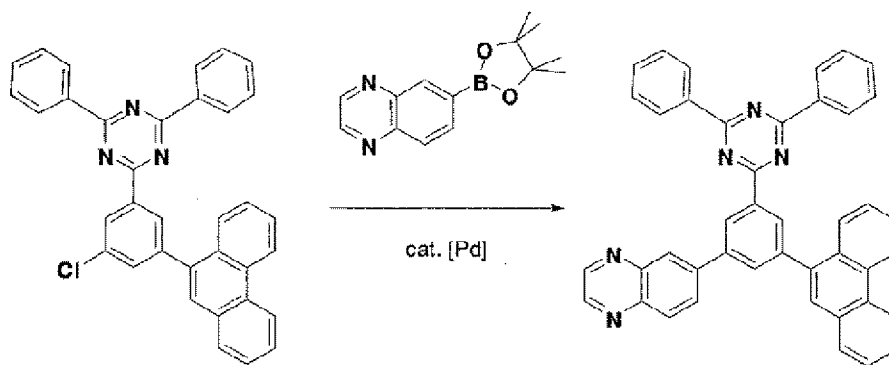
[0106] 窒素気流下、6-クロロキノキサリン (5.15 g, 31.3 mmol)、ビスピナコラートジボラン (8.74 g, 34.4 mmol)、テトラヒドロフラン (200 mL)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (287 mg, 0.31 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピルピフェニル (597 mg, 1.25 mmol) を 300 mL 3つ口フラスコに加え、5分間室温で攪拌した。この溶液に酢酸カリウム (9.22 g, 94.9 mmol) を加え、 70°C で5時間攪拌した。次いで、室温まで放冷後、反応混合物に水を加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた有機層濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液=トルエン/ヘキサン) で精製する

ことにより、目的物である2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)キノキサリンを褐色オイルとして得た(収量6.0g, 収率75%, LC純度98.7%)。化合物の同定は、¹H-NMR測定により行った。

[0107] ¹H-NMR (CDCl₃) ; 1.40 (s, 12H), 8.06–8.17 (m, 2H), 8.61 (s, 1H), 8.85–9.88 (m, 2H)

実施例-3

[0108] [化29]



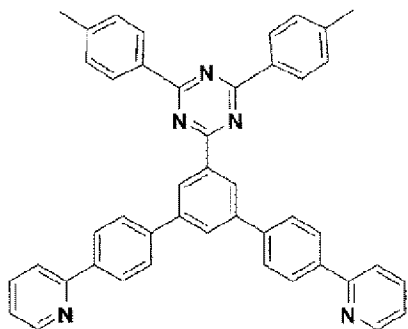
[0109] 窒素気流下、合成例-4で得られた2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)キノキサリン(1.92g, 7.50mmol)、2-[3-クロロ-5-(9-フェナントリル)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(3.00g, 5.77mmol)、酢酸パラジウム(13mg, 0.058mmol)、2-ジクロヘキシルフォスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル(55mg, 0.12mmol)、テトラヒドロフラン(50mL)を200mL2つ口フラスコに加え、60℃に加熱した。これに20%K₂CO₃水溶液(10.4g, 15.0mmol)を5分かけて滴下した後、70℃で22時間撹拌した。次いで、室温まで放冷後、反応混合物に水(30mL)を加え、析出物をろ取した。ろ取した析出物を純水、メタノール、ヘキサンで順次洗浄し、灰色粉末を得た。得られた灰色粉末をトルエンで再結晶することにより精製し、目的物である4,6-ジフェニル-2-[5-(9-フェナントリル)-3-(キノキサリン-6-イル)フェニル]-1,3

、5-トリアジンの灰色粉末（収量2.64 g、収率75%、LC純度99.68%）を得た。化合物の同定は、 ^1H -NMR測定、 ^{13}C -NMR測定により行った。

^1H -NMR (CDCl_3) ; 7.54–7.76 (m, 10H), 7.90–8.28 (m, 6H), 8.58 (s, 1H), 8.78–9.02 (m, 9H), 9.26 (s, 1H) ^{13}C -NMR (CDCl_3) ; 122.92, 123.37, 127.02, 127.18, 127.22, 127.32, 127.71, 128.24, 128.97, 129.09, 129.33, 130.25, 130.42, 130.49, 130.60, 131.01, 131.31, 131.74, 132.94, 133.45, 136.30, 137.85, 138.18, 140.48, 142.55, 142.58, 142.91, 143.60, 145.29, 145.84, 171.65, 172.13

参考例－1

[0110] [化30]



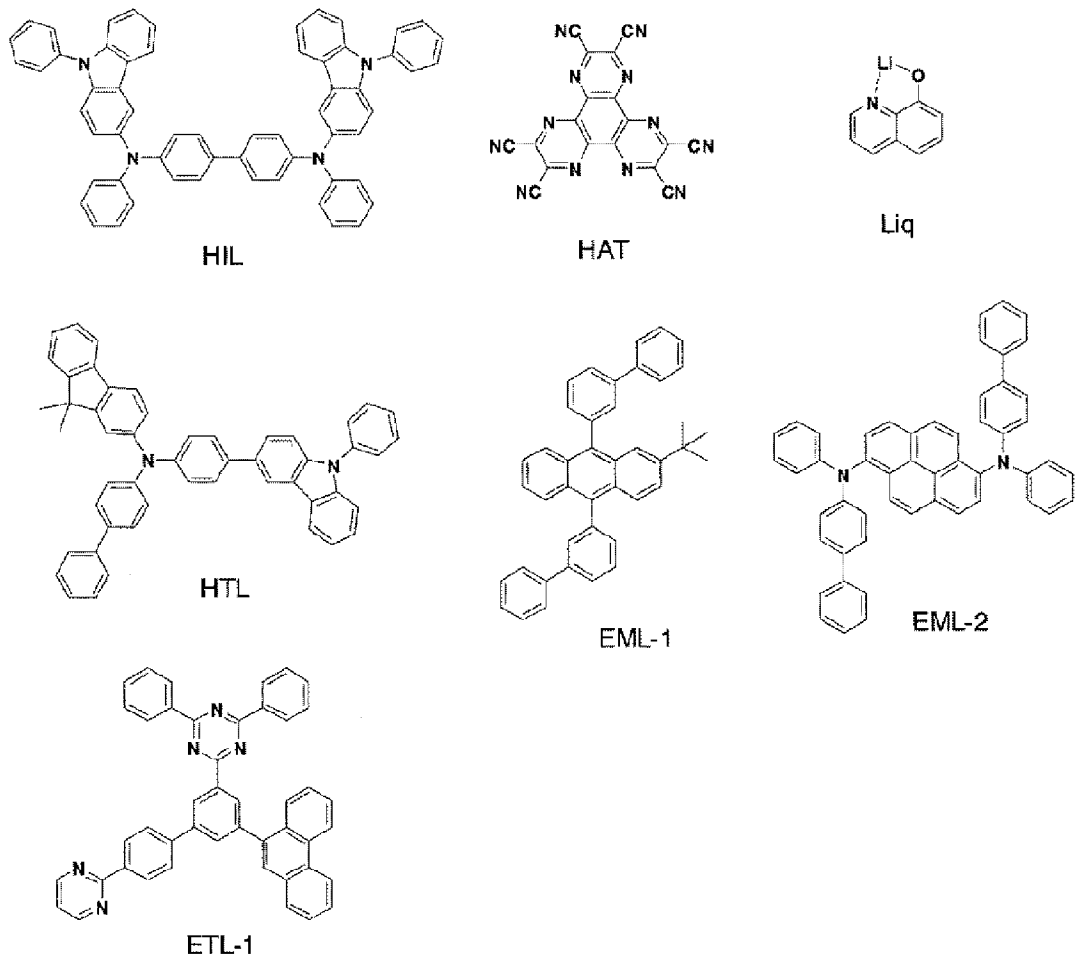
[0111] 特開2008-280330に記載されている化合物である2-[4,4'-bis(2-pyridyl)-1,1':3',1''-terphenyl]-5-yl-1,3,5-triazineの熱分析を行った結果、 T_g は108℃であった。

[0112] 次に素子評価について記載する。

[0113] 素子評価に用いた化合物の構造式及びその略称を以下に示す。

[0114]

[化31]



[0115] 素子参考例－１

基板には、2 mm幅の酸化インジウムスズ（ITO）膜（膜厚110 nm）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。洗浄後の基板に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、断面図を図1に示すような発光面積4 mm²有機電界発光素子を作製した。なお、各有機材料は抵抗加熱方式により成膜した。

[0116] まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 1.0×10^{-4} Paまで減圧した。

[0117] その後、図1の1で示すITO透明電極付きガラス基板上に有機化合物層として、正孔注入層2、電荷発生層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送

層 6、及び陰極層 7 を、この順番に積層させながら、いずれも真空蒸着で成膜した。

[0118] 正孔注入層 2 としては、昇華精製した H I L を 0.15 nm/秒の速度で 65 nm 成膜した。

[0119] 電荷発生層 3 としては、昇華精製した H A T を 0.05 nm/秒の速度で 5 nm 成膜した。

[0120] 正孔輸送層 4 としては、H T L を 0.15 nm/秒の速度で 10 nm 成膜した。

[0121] 発光層 5 としては、E M L - 1 と E M L - 2 を 95 : 5 の割合で 25 nm 成膜した（成膜速度 0.18 nm/秒）。

[0122] 電子輸送層 6 としては、特開 2011-063584 に記載されている 2-[5-(9-フェナントリル)-4'-(2-ピリミジル)ビフェニル-3-イル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン (E T L - 1) 及び L i q を 50 : 50 (重量比) の割合で 30 nm 成膜した（成膜速度 0.15 nm/秒）。

[0123] 最後に、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、陰極層 7 を成膜した。陰極層 7 は、銀/マグネシウム (重量比 1/10) と銀を、この順番に、それぞれ 80 nm (成膜速度 0.5 nm/秒) と 20 nm (成膜速度 0.2 nm/秒) で製膜し、2 層構造とした。

[0124] 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。

[0125] さらに、この素子を酸素及び水分濃度 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、ガラス製の封止キャップと前記成膜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。

[0126] 上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、T O P C O N 社製の L U M I N A N C E M E T E R (B M - 9) の輝度計を用いて発光特性を評価した。発光特性として、電流密度 10 mA/cm² を流した時の電圧 (V)、電流効率 (cd/A) を測定し、連続点灯時の素子寿命 (h) を測定した。なお、素子寿命 (h) は、作製した素子を初期輝度 800

cd/m^2 で駆動したときの連続点灯時の輝度減衰時間を測定し、輝度 (cd/m^2) が 20%減じるまでに要した時間を測定した。素子寿命は、本素子参考例-1における素子寿命 (h) を基準値 (100) とした。結果を下表に示す。

素子実施例-1

素子参考例-1において、ETL-1の代わりに実施例-1で合成した4,6-ジフェニル-2-[5-(9-フェナントリル)-4'-(2-ピラジル)ビフェニル-3-イル]-1,3,5-トリアジン(化合物B-3)を用いた以外は、素子参考例-1と同じ方法で有機電界発光素子を作製し、評価した。結果を下表に示す。なお、素子寿命については、素子寿命 (h) を測定したうえで、素子参考例-1の素子寿命を100とした相対値で表した。

素子実施例-2

素子参考例-1において、ETL-1の代わりに実施例-2で合成した4,6-ジフェニル-2-[5-(9-フェナントリル)-3-(2-ピラジル)フェニル]-1,3,5-トリアジン(化合物B-21)を用いた以外は、素子参考例-1と同じ方法で有機電界発光素子を作製し、評価した。結果を下表に示す。なお、素子寿命については、素子寿命 (h) を測定したうえで、素子参考例-1の素子寿命を100とした相対値で表した。

[0127] [表1]

	化合物	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	素子寿命
素子実施例-1	B-3	4.25	4.28	158
素子実施例-2	B-21	4.24	4.65	120
素子参考例-1	ETL-1	4.50	4.15	100

[0128] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0129] なお、2014年4月7日出願された日本特許出願2014-078996号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し

、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の環状アジン化合物（１）は耐熱性に優れ、当該化合物を用いることによって長寿命性及び発光効率に優れる有機電界発光素子を提供することができる。

[0131] また、本発明の環状アジン化合物（１）は、低駆動電圧に優れる有機電界発光素子用電子輸送材料として利用される。さらに、本発明によれば、消費電力に優れる有機電界発光素子を提供することができる。

[0132] また、本発明の環状アジン化合物は、昇華精製時の熱安定性が良いために昇華精製の操作性に優れ、有機電界発光素子の素子劣化の原因となる不純物の少ない材料を提供することができる。また、本発明の環状アジン化合物は蒸着膜の安定性に優れるために長寿命な有機電界発光素子を提供することができる。

[0133] また、本発明の環状アジン化合物（１）から成る薄膜は、電子輸送能、正孔ブロック能、酸化還元耐性、耐水性、耐酸素性、電子注入特性等に優れるため、有機電界発光素子の材料として有用であり、とりわけ電子輸送材、正孔ブロック材、発光ホスト材等として有用である。また本発明の環状アジン化合物（１）はワイドバンドギャップ化合物なため、従来の蛍光素子用途のみならず、燐光素子へ好適に用いることができる。

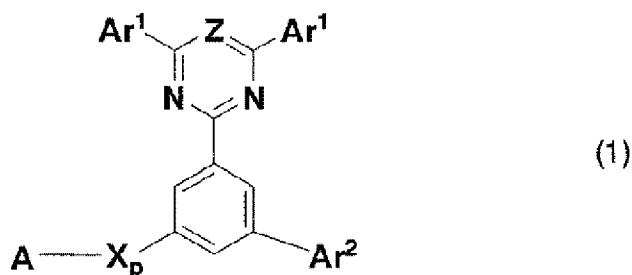
符号の説明

- [0134]
- １．ITO透明電極付きガラス基板
 - ２．正孔注入層
 - ３．電荷発生層
 - ４．正孔輸送層
 - ５．発光層
 - ６．電子輸送層
 - ７．陰極層

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で示される環状アジン化合物。

[化1]



（一般式（１）中、

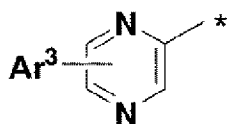
Ar^1 は、同一の置換基を表し、炭素数６～１０の芳香族炭化水素基（該基は、フッ素原子、メチル基、フェニル基又はピリジル基で置換されていてもよい）、又はピリジル基（該基は、フェニル基又はメチル基で置換されていてもよい）を表す。

Ar^2 は、炭素数１０～１８の縮環芳香族炭化水素基（該基は、フッ素原子、炭素数１～４のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はピリジル基で置換されていてもよい）を表す。

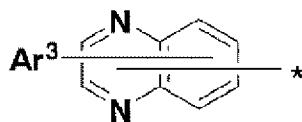
X は、各々独立して、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基、又はピラジレン基を表す。

A は、下記の（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される置換基のいずれかを表す。

[化2]



(A-1)



(A-2)

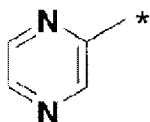
（式中、 Ar^3 は、水素原子、フェニル基又はピリジル基を表す。＊は結合位置を表す。）

p は、0、1 又は 2 を表す。

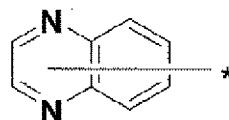
Z は、N 又は C-H を表す。)

[請求項2] A が下記一般式 (A-1)' 又は (A-2)' である請求項 1 に記載の環状アジン化合物。

[化3]



(A-1)'



(A-2)'

[請求項3] Ar¹が、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基又はピリジル基（これらの置換基はメチル基で置換されていてもよい）である請求項 1 又は 2 に記載の環状アジン化合物。

[請求項4] Ar¹が、フェニル基、ビフェニル基又はナフチル基である請求項 1、2 又は 3 に記載の環状アジン化合物。

[請求項5] Ar¹が、フェニル基である請求項 1、2、3 又は 4 に記載の環状アジン化合物。

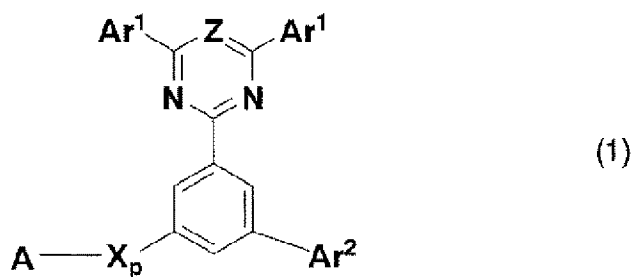
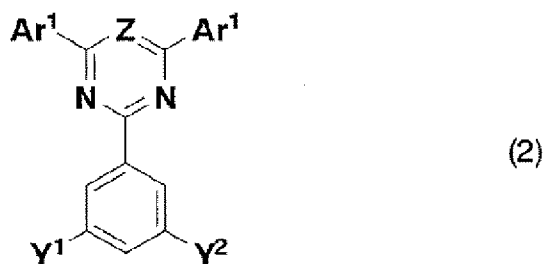
[請求項6] Ar²が、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、又はクリセニル基（これらの置換基は、フェニル基又はピリジル基で置換されていてもよい）である請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の環状アジン化合物。

[請求項7] X が、フェニレン基である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の環状アジン化合物。

[請求項8] p が、0 又は 1 である請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の環状アジン化合物。

[請求項9] 一般式 (2) で示される化合物と、一般式 (3) 及び一般式 (4) で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下で、順次又は同時にカップリング反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の環状アジン化合物の製造方法。

[化4]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 X 、 Z 、及び p は請求項1と同義である。

Y^1 、及び Y^2 は、各々独立に脱離基を表す。

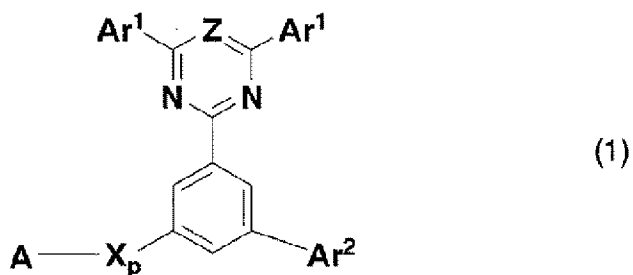
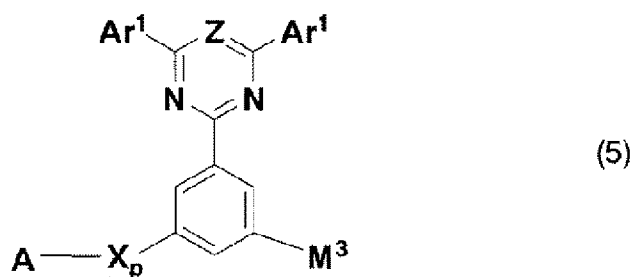
M^1 、及び M^2 は、 ZnR^1 、 MgR^2 、 $Sn(R^3)_3$ 又は $B(OR^4)_2$ を表す。但し、 R^1 及び R^2 は、各々独立に塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 R^3 は、炭素数1から4のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1から4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $B(OR^4)_2$ の2つの R^4 は同一又は異なってもよい。また、2つの R^4 は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。)

[請求項10]

一般式(5)で示される化合物と、一般式(6)で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下で、

カップリング反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の環状アジン化合物の製造方法。

[化5]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 X 、 Z 、及び p は請求項 1 と同義である。

Y^3 は、各々独立に脱離基を表す。

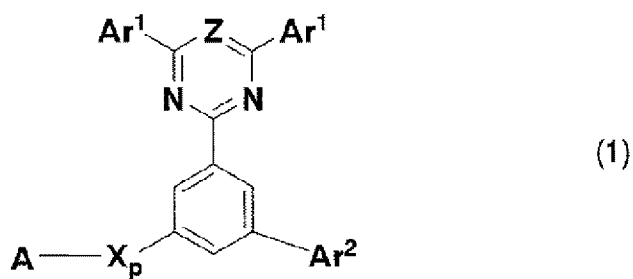
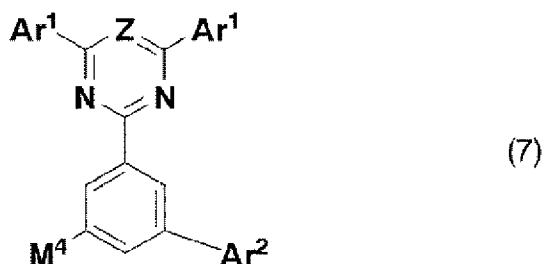
M^3 は、 ZnR^1 、 MgR^2 、 $Sn(R^3)_3$ 又は $B(OR^4)_2$ を表す。

但し、 R^1 及び R^2 は、各々独立に塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 R^3 は、炭素数 1 から 4 のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数 1 から 4 のアルキル基又はフェニル基を表し、 $B(OR^4)_2$ の 2 つの R^4 は同一又は異なってもよい。また、2 つの R^4 は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。)

[請求項11] 一般式 (7) で示される化合物と、一般式 (8) で示される化合物を、塩基の存在下又は塩基の非存在下に、パラジウム触媒の存在下で、カップリング反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の環状ア

ジン化合物の製造方法。

[化6]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 X 、 Z 、及び p は請求項1と同義である。

M^4 は、 ZnR^1 、 MgR^2 、 $Sn(R^3)_3$ 又は $B(OR^4)_2$ を表す。但し、 R^1 及び R^2 は、各々独立に塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 R^3 は、炭素数1から4のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1から4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $B(OR^4)_2$ の2つの R^4 は同一又は異なってもよい。また、2つの R^4 は一体となって酸素原子及びホウ素原子を含んで環を形成することもできる。但し、分子内の全ての窒素原子は炭素原子との2重結合を1つ有しているものとする。

Y^4 は、各々独立に脱離基を表す。)

[請求項12] パラジウム触媒が、第三級ホスフィンを配位子として有するパラジウム触媒である請求項9、10又は11に記載の製造方法。

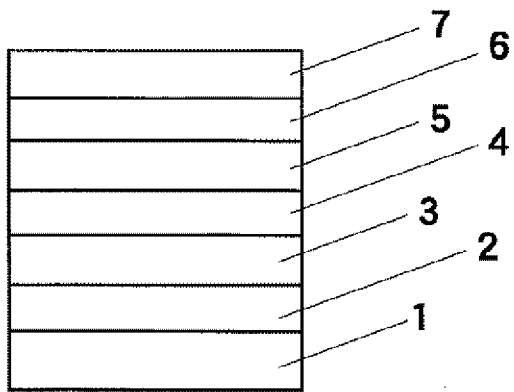
[請求項13] パラジウム触媒が、トリフェニルホスフィン又は2-ジシクロヘキシ

ルホスフィノー 2' , 4' , 6' -トリイソプロピルビフェニルを配位子として有するパラジウム触媒であることを特徴とする請求項 9、10、11 又は 12 に記載の製造方法。

[請求項14] 請求項 1 に記載の環状アジン化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

[請求項15] 請求項 1 に記載の環状アジン化合物を含んでなる有機電界発光素子用材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D403/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D403/10, H01L51/50, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/069762 A1 (Tosoh Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), examples 20, 25, 26; claims & JP 2014-111548 A & US 2014/0330013 A1 & EP 2778160 A1 & CN 104039773 A & KR 10-2014-0091049 A & TW 201339149 A	1-15
A	JP 2011-63584 A (Tosoh Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), general formula (1) & US 2012/0214993 A1 & WO 2011/021689 A1 & EP 2468731 A1 & TW 201124384 A & KR 10-2012-0046778 A & CN 102574813 A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May 2015 (08.05.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/038854 A1 (Tosoh Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), examples 8, 10 & JP 2010-106018 A & US 2011/0190494 A1 & EP 2351750 A1 & CN 102239161 A & TW 201029991 A & KR 10-2011-0088513 A	1-15
A	WO 2013/191177 A1 (Tosoh Corp.), 27 December 2013 (27.12.2013), compounds A-25, A-27 & JP 2015-6995 A & KR 10-2015-0018776 A & CN 104507927 A	1-15
P, A	WO 2014/171541 A1 (Tosoh Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), synthesis example 34 & JP 2015-27986 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D403/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D403/10, H01L51/50, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/069762 A1（東ソー株式会社）2013.05.16, 実施例－20、 25、26、特許請求の範囲 & JP 2014-111548 A & US 2014/0330013 A1 & EP 2778160 A1 & CN 104039773 A & KR 10-2014-0091049 A & TW 201339149 A	1-15
A	JP 2011-63584 A（東ソー株式会社）2011.03.31, 一般式（1） & US 2012/0214993 A1 & WO 2011/021689 A1 & EP 2468731 A1 & TW 201124384 A & KR 10-2012-0046778 A & CN 102574813 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

春日 淳一

4 P

4 8 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/038854 A1 (東ソー株式会社) 2010.04.08, 実施例－ 8、実施例－ 1 0 & JP 2010-106018 A & US 2011/0190494 A1 & EP 2351750 A1 & CN 102239161 A & TW 201029991 A & KR 10-2011-0088513 A	1-15
A	WO 2013/191177 A1 (東ソー株式会社) 2013.12.27, 化合物 A－ 2 5、A－ 2 7 & JP 2015-6995 A & KR 10-2015-0018776 A & CN 104507927 A	1-15
P, A	WO 2014/171541 A1 (東ソー株式会社) 2014.10.23, 合成実施例－ 3 4 & JP 2015-27986 A	1-15