

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3567323号
(P3567323)

(45) 発行日 平成16年9月22日(2004.9.22)

(24) 登録日 平成16年6月25日(2004.6.25)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C07C 209/10
C07C 211/54
// H05B 33/14
H05B 33/22

C O 7 C 209/10
C O 7 C 211/54
H O 5 B 33/14
H O 5 B 33/22

B
D

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2000-332663 (P2000-332663)	(73) 特許権者	000005315 保土谷化学工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2
(22) 出願日	平成12年10月31日(2000.10.31)	(74) 代理人	100089406 弁理士 田中 宏
(62) 分割の表示	特願平5-293801の分割	(74) 代理人	100096563 弁理士 樋口 榮四郎
原出願日	平成5年11月1日(1993.11.1)	(74) 代理人	100110168 弁理士 宮本 晴視
(65) 公開番号	特開2001-181240 (P2001-181240A)	(72) 発明者	富山 裕光 茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷 化学工業株式会社筑波研究所内
(43) 公開日	平成13年7月3日(2001.7.3)	(72) 発明者	押野 雅彦 茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷 化学工業株式会社筑波研究所内
審査請求日	平成12年10月31日(2000.10.31)		最終頁に続く

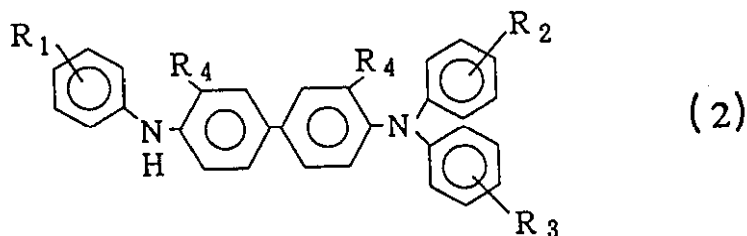
(54) 【発明の名称】 ベンジジン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2)

【化1】



10

(式中、R₁、R₂、R₃は同一でも異なっていても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。)

で表されるトリフェニルベンジジン化合物と、下記一般式(3)

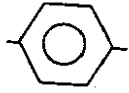
【化2】



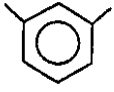
{ (式中、Xはハロゲン原子を表し)、Aは下記式

20

【化3】

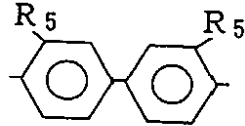


【化4】

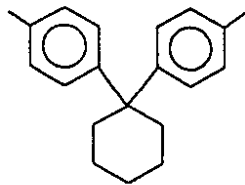


10

【化5】

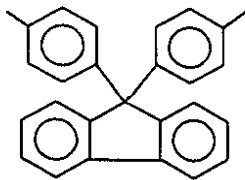


【化6】



20

【化7】

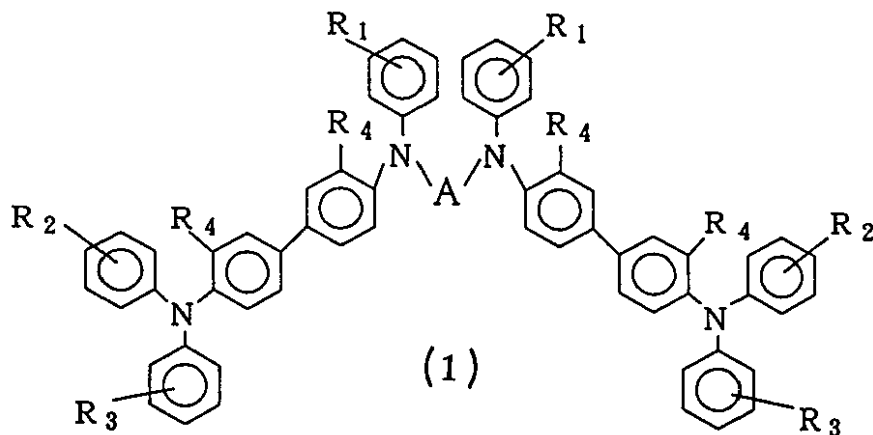


30

で表され、(R₅ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子を表す。)
 但し、R₅ が塩素原子のとき X は塩素原子ではない。 }

で表されるジハロゲン化合物とを反応させることを特徴とする下記一般式 (1)

【化8】



40

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄ 及び A は上で定義した通りである。)

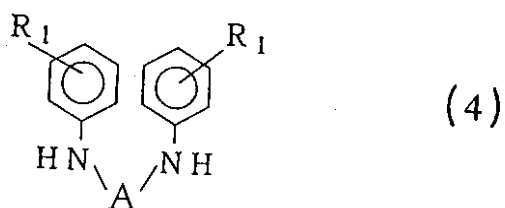
50

で表されるベンジジン化合物の製造方法。

【請求項 2】

下記一般式 (4)

【化 9】

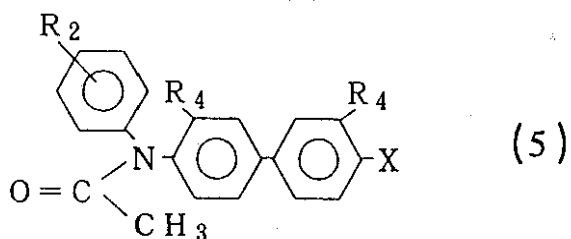


10

(式中、 R_1 及び A は請求項 1 で定義した通りである。)

で表されるジアリールジアミノ化合物と、下記一般式 (5)

【化 10】

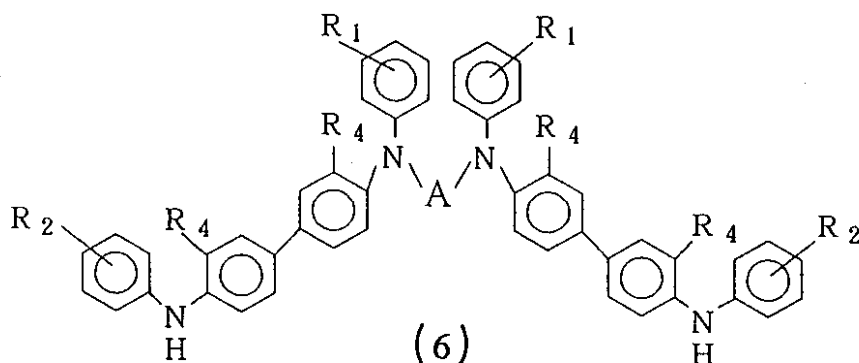


20

(式中、 R_2 、 R_4 及び X は請求項 1 で定義した通りである。)

で表されるハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物とを縮合させ、加水分解することにより、下記一般式 (6)

【化 11】



30

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 及び A は請求項 1 で定義した通りである。)

で表されるテトラアミン化合物を得た後に、このテトラアミン化合物に、下記一般式 (7)

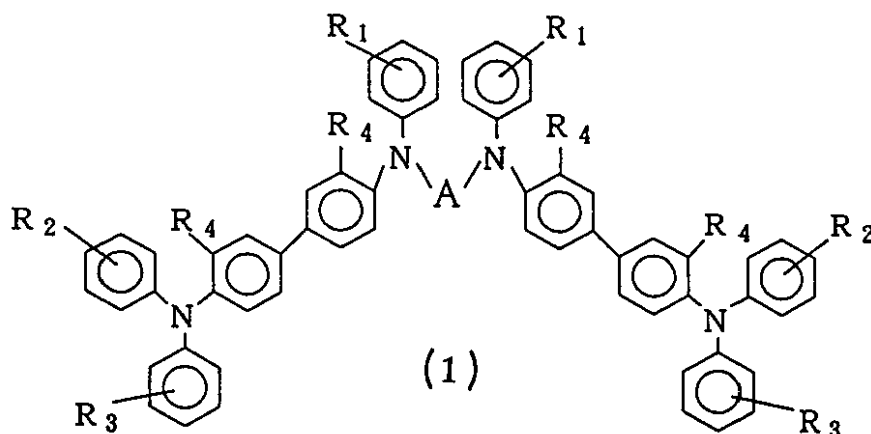
【化 12】



(式中、 R_3 及び X は請求項 1 で定義した通りである。)

で表されるハロゲン化アリールを縮合させることを特徴とする下記一般式 (1)

【化 1 3】



10

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びAは請求項1で定義した通りである。) で表されるベンジジン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送材料として有用な新規ベンジジン化合物の製造方法に関する。 20

【0002】

【従来技術】

有機化合物を構成要素とする電界発光素子は、従来より検討されていたが、十分な発光特性が得られていなかった。しかし、近年数種の有機材料を積層した構造とすることにより、その特性が著しく向上し、以来、有機物を用いた電界発光素子に関する検討が活発に行われている。この積層構造とした電界発光素子はコダック社のC. W. Tangらにより最初に報告されたが〔Appl. Phys. Lett. 51(1987)913〕、この中では10V以下の電圧で1000cd/m²以上の発光が得られており、従来より実用化されている無機電界発光素子が200V以上の高電圧を必要とするのに比べ、格段に 30

【0003】

これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物(電荷輸送材)及び電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された電荷(正孔及び電子)が電荷輸送材中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリンなど蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送材としては電子写真感光体用有機材料として良く知られた種々の化合物を用いて検討されており、例えばN,N-ジ(m-トリル)-N,N-ジフェニルベンジジンや1,1-ビス〔N,N-ジ(p-トリル)アミノフェニル〕シクロヘキサンといったジアミン化合物や4-(N,N-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン化合物が挙げられる。更に、銅フタロシアニンのようなポルフィリン化合物も用いられている。 40

【0004】

ところで、有機電界発光素子は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送材の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成されている層は百~数百ナノメートルと非常に薄く、単位厚さあたりに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送材には電気的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。更に、一般的に素子中の電荷輸送層は、非晶質の状態にあるが、発光または保存による経時により、結晶化を起し、これによっ 50

て発光が阻害されたり、素子破壊を起こすといった現象が見られている。この点、電荷輸送材には非晶質すなわちガラス状態を容易に形成し、かつ安定に保持する性能が要求される。

【0005】

このような電荷輸送材に起因する発光素子の安定性に関し、例えば、ジアミン化合物やポルフィリン化合物においては、電氣的、熱的に安定なものが多く、高い発光特性が得られているが、結晶化による素子の劣化は解決されていない。また、ヒドラゾン化合物は、電氣的、熱的安定性において充分ではないため、好ましい材料ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光特性のみならず、発光時の安定性、保存安定性に優れた有機電界発光素子を実現し得る電荷輸送材として有用で、かつ新規なベンジジン化合物の製造方法を提供することにある。

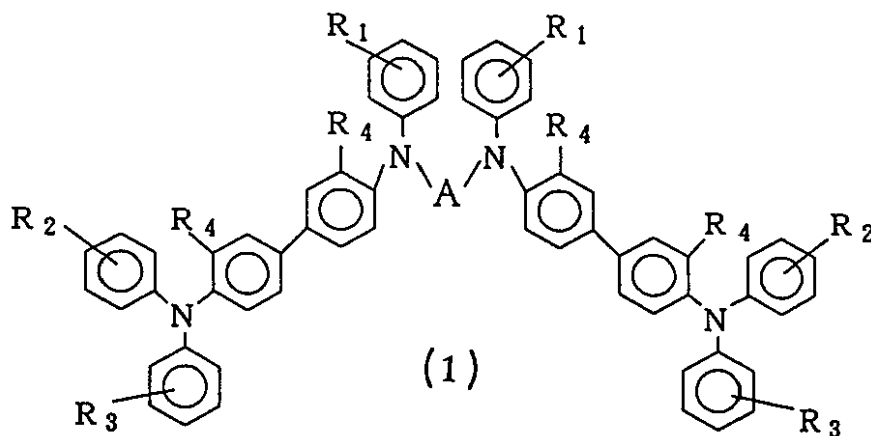
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記一般式(1)で表されるベンジジン化合物の製造方法が提供される。

【0008】

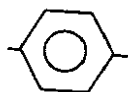
【化14】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一でも異なっていても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、 R_4 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、A は下記式

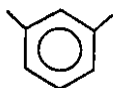
【0009】

【化15】



【0010】

【化16】



【0011】

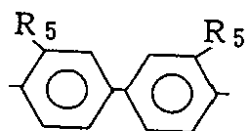
【化17】

10

20

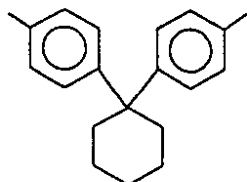
30

40



【 0 0 1 2 】

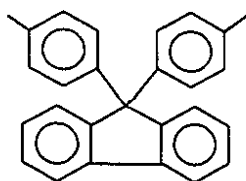
【 化 1 8 】



10

【 0 0 1 3 】

【 化 1 9 】



20

で表され、 R_5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子を表す。)

【 0 0 1 4 】

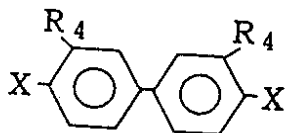
本発明の製造方法で得られる一般式(1)で表されるベンジジン化合物は新規化合物であり、これらは、相当するトリフェニルベンジジン化合物とジハロゲン化物との縮合反応、あるいは、相当するジアミノ化合物のN,N-ジアセチル体と相当する4-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物との縮合反応による生成物を加水分解した後、相当するハロゲン化アールと縮合反応することにより合成することができる。これら縮合反

30

【 0 0 1 5 】

例えば、下記式

【 化 2 0 】



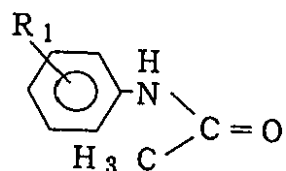
(式中、 R_4 は上で定義した通りであり、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子を表す。但し、 R_4 が塩素原子の時Xは塩素原子ではない。)

40

で表される4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物を下記式

【 0 0 1 6 】

【 化 2 1 】

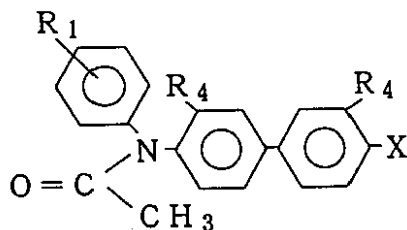


50

(式中、 R_1 は上で定義した通りである。)
で表されるアニリド化合物と等量で縮合させ、下記式

【0017】

【化22】



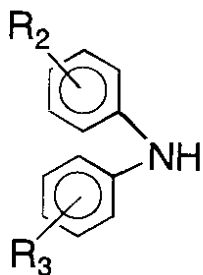
10

(式中、 R_1 、 R_4 、 X は上で定義した通りである。但し、 R_4 が塩素原子のとき X は塩素原子ではない。)

で表される 4 - ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物が得られる。この 4 - ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物は、更に下記式

【0018】

【化23】



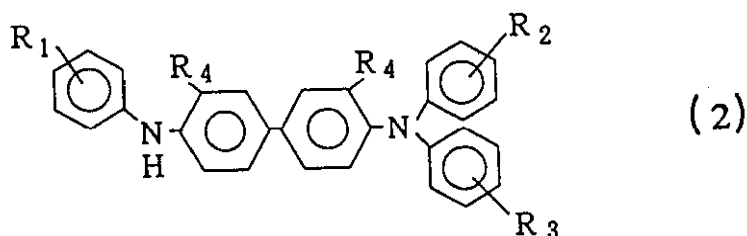
20

(式中、 R_2 、 R_3 は上で定義した通りである。)

で表されるジフェニルアミン化合物と縮合反応させた後、加水分解することにより、下記式(2)

【0019】

【化24】



(2)

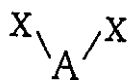
30

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は上で定義した通りである。)

で表されるトリフェニルベンジジン化合物が得られる。このトリフェニルベンジジン化合物の 2 当量を 1 当量の下記式(3)

【0020】

【化25】



(3)

(式中、 X 及び A は上で定義した通りである。但し、 R_5 が塩素原子のとき X は塩素原子ではない。)

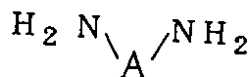
で表されるジハロゲン化物を作用させて縮合することにより、本発明に係るベンジジン化合物を得ることができる。

50

【0021】

一方、下記式

【化26】



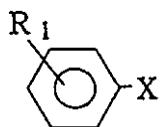
(式中、Aは上で定義した通りである。)

で表されるジアミノ化合物を原料とする場合は、アミノ基をアセチル化してジアセチル体とした後、下記式

10

【0022】

【化27】

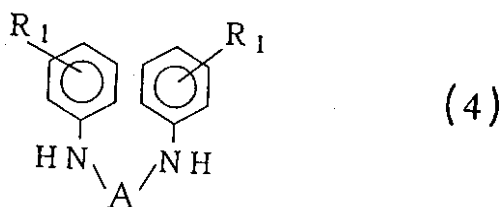
(式中、R₁及びXは上で定義した通りである。)

で表されるハロゲン化アリールと縮合し、加水分解して、下記式(4)

【0023】

20

【化28】

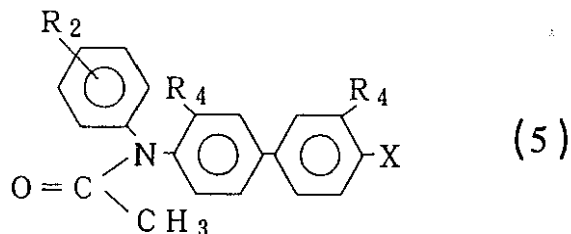
(式中、R₁及びAは上で定義した通りである。)

で表される、ジアリールジアミノ化合物とする。これに、ジハロゲン化ビフェニル化合物とアニリド化合物より上と同様にして合成した下記式(5)

30

【0024】

【化29】



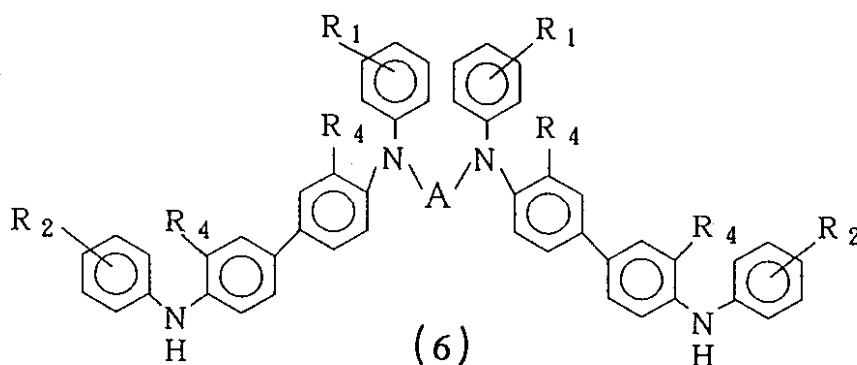
40

(式中、R₂、R₄及びXは上で定義した通りである。但し、R₄が塩素原子のときXは塩素原子ではない。)

で表される4-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物を縮合させ、加水分解することにより、下記一般式(6)

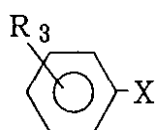
【0025】

【化30】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 及び A は上で定義した通りである。)
 で表されるテトラアミン化合物を得る。更にこのテトラアミン化合物に、下記式 (7)
 【0026】
 【化31】



(7)

20

(式中、 R_3 及び X は上で定義した通りである。)
 で表されるハロゲン化アリールを縮合させることによって本発明の一般式 (1) の化合物を得ることができる。また、前記縮合反応のうち、4,4-ジハロゲン化ビフェニルとアセトアニリド化合物との反応においては、アセトアニリド化合物の代わりにベンズアニリドを用いても良い。

【0027】

前述した、種々のハロゲン化アリール類と種々のアミン化合物の縮合反応において、反応は無溶媒下または溶媒の存在下で行うが、溶媒としてはニトロベンゼンやジクロロベンゼンなどが用いられる。脱酸剤としての塩基性化合物には炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが用いられる。また、通常、銅粉やハロゲン化銅などの触媒を用いて反応させる。反応温度は通常 160 ~ 230 である。

30

【0028】

本発明の製造方法により得られた新規なベンジジン化合物は、容易にガラス状態を形成しかつ安定に保持すると共に、熱的、化学的にも安定であり、有機電界発光素子における電荷輸送材料として極めて有用である。また、基本的に高い電荷輸送能を有しており、電子写真感光体をはじめとする電荷輸送性を利用する素子、システムに有効な材料であることはいうまでもない。

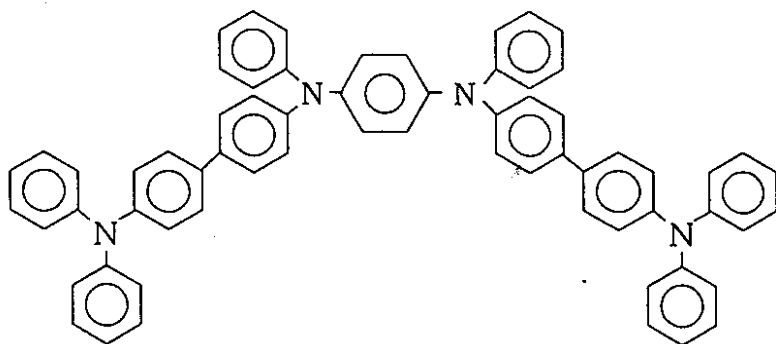
【0029】

本発明の製造方法により得られる具体的な化合物を以下に示す。

40

【0030】

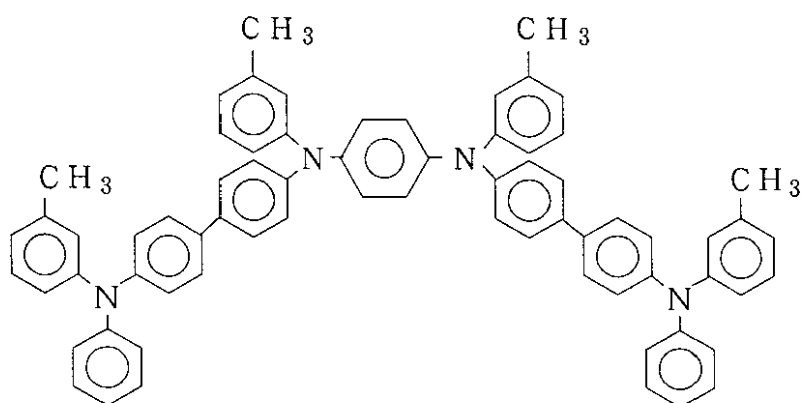
【化32】



10

【0031】

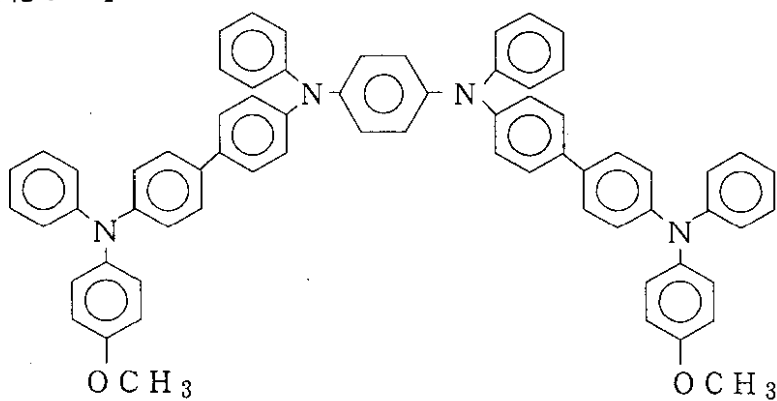
【化33】



20

【0032】

【化34】

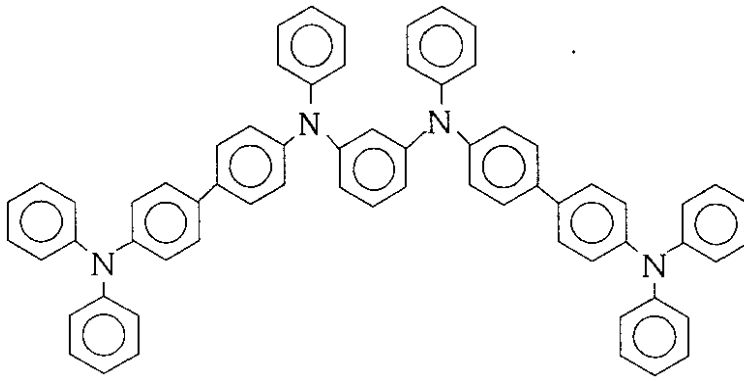


30

40

【0033】

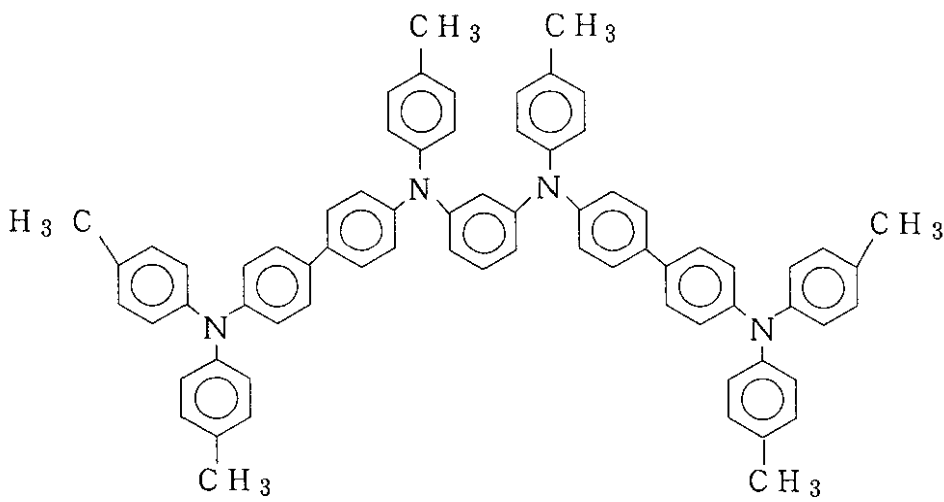
【化35】



10

【 0 0 3 4 】

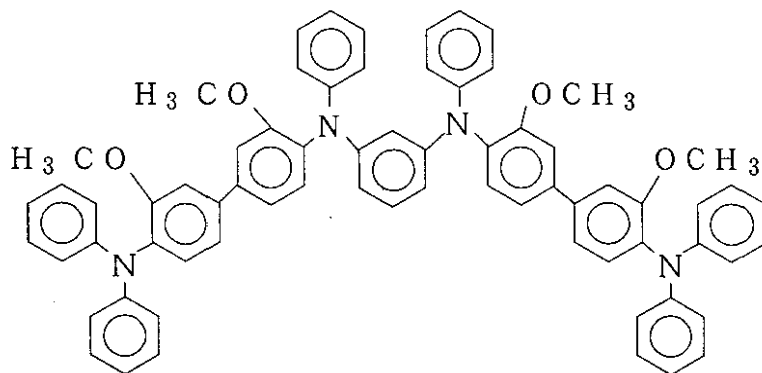
【 化 3 6 】



20

【 0 0 3 5 】

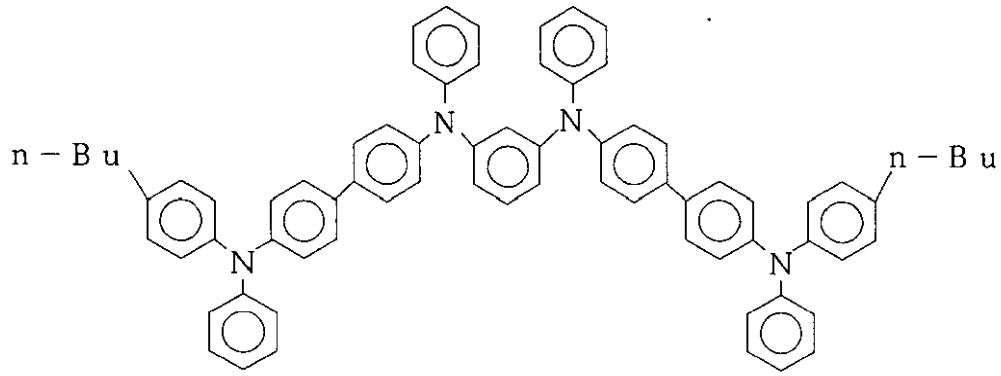
【 化 3 7 】



40

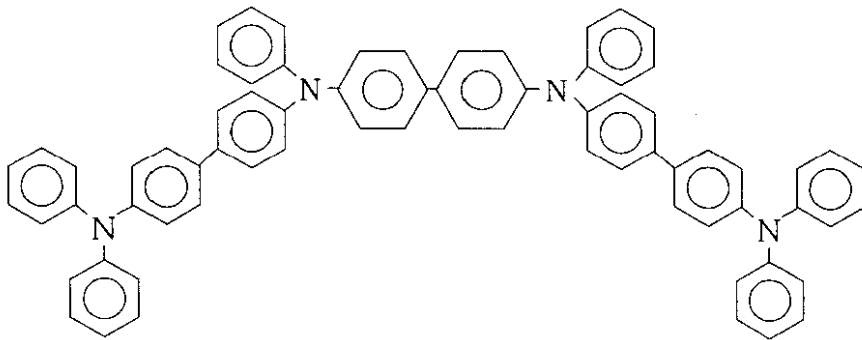
【 0 0 3 6 】

【 化 3 8 】



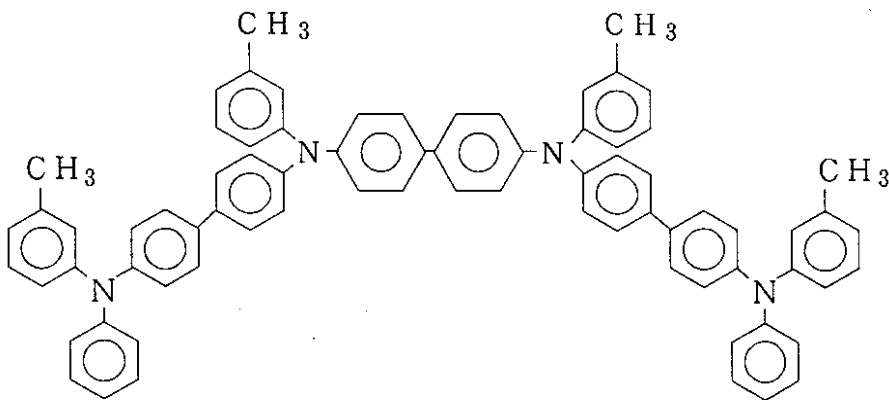
10

【0037】
【化39】



20

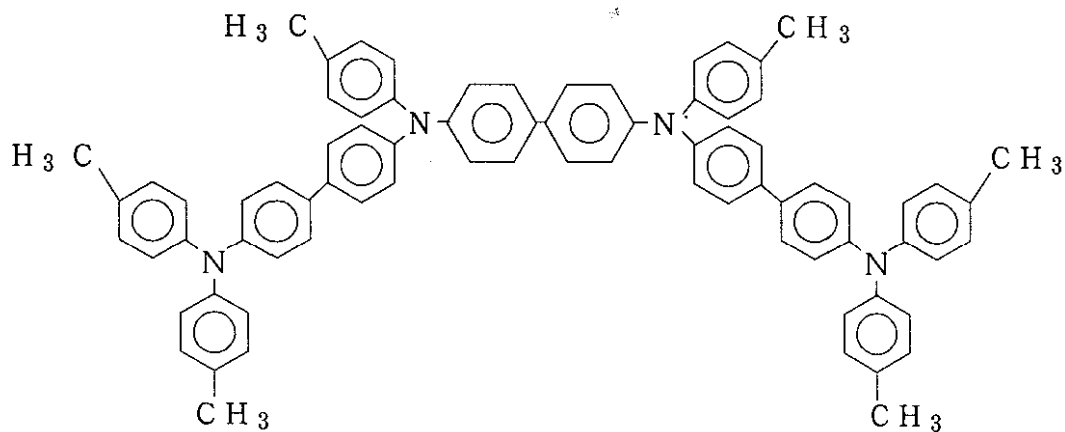
【0038】
【化40】



30

【0039】
【化41】

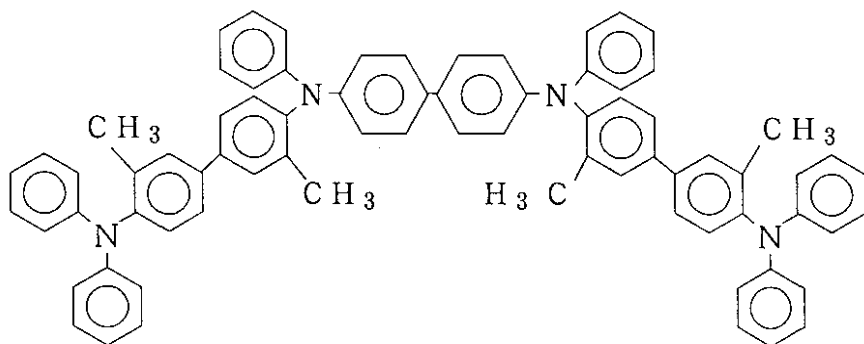
40



10

【0040】

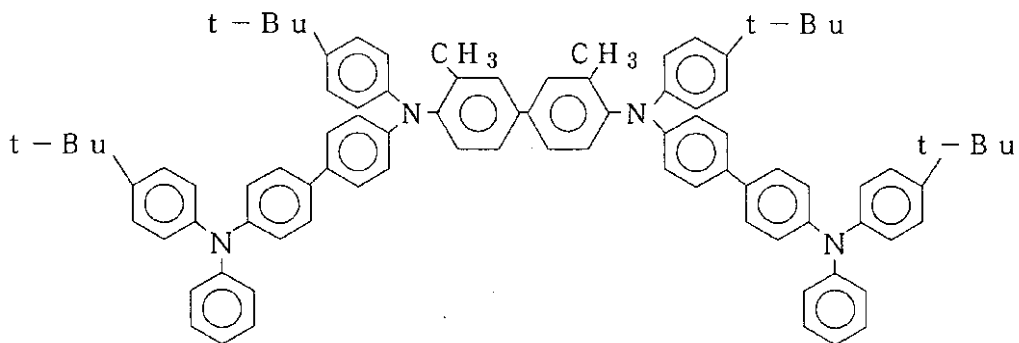
【化42】



20

【0041】

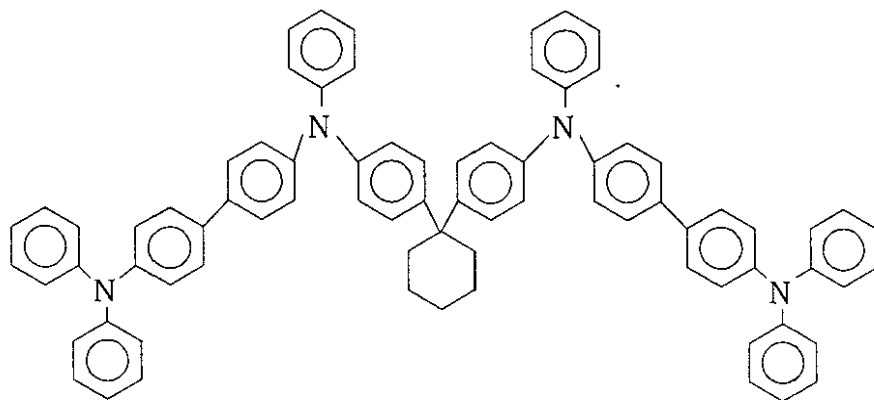
【化43】



40

【0042】

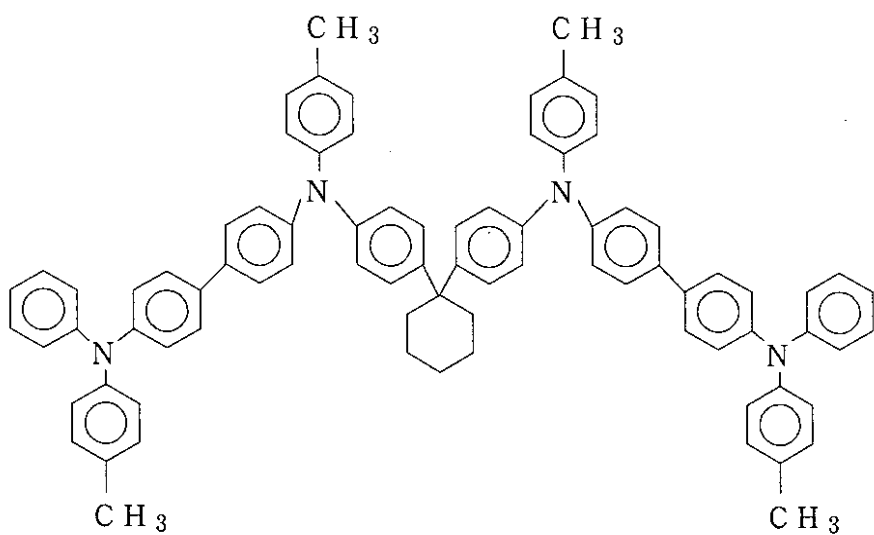
【化44】



10

【 0 0 4 3 】

【 化 4 5 】

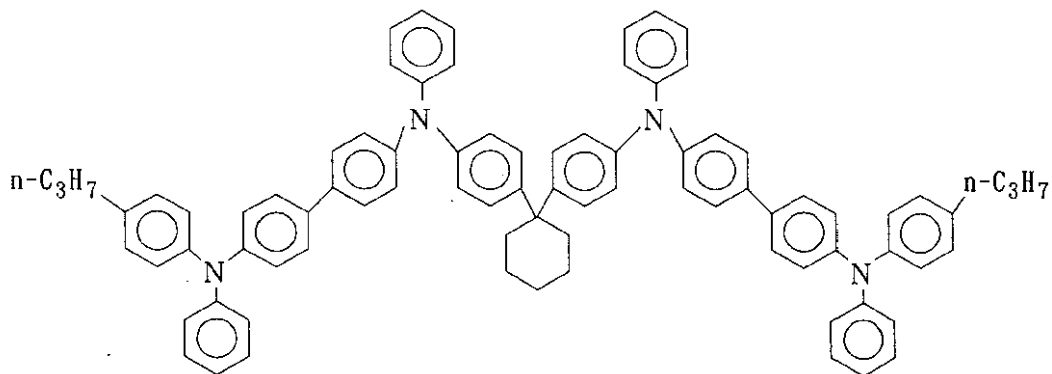


20

30

【 0 0 4 4 】

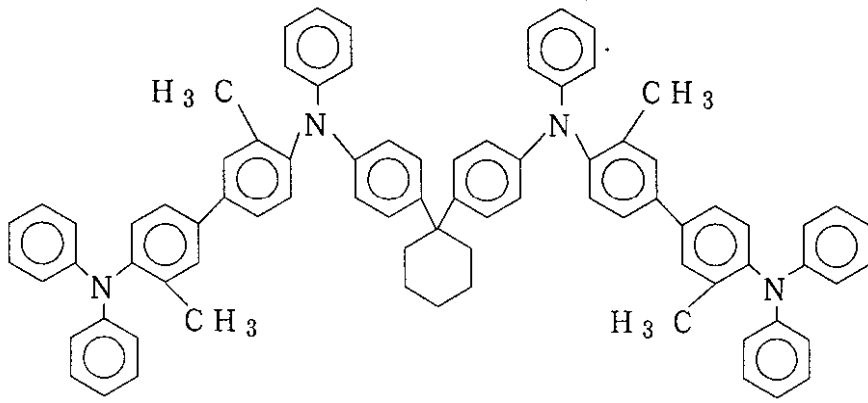
【 化 4 6 】



40

【 0 0 4 5 】

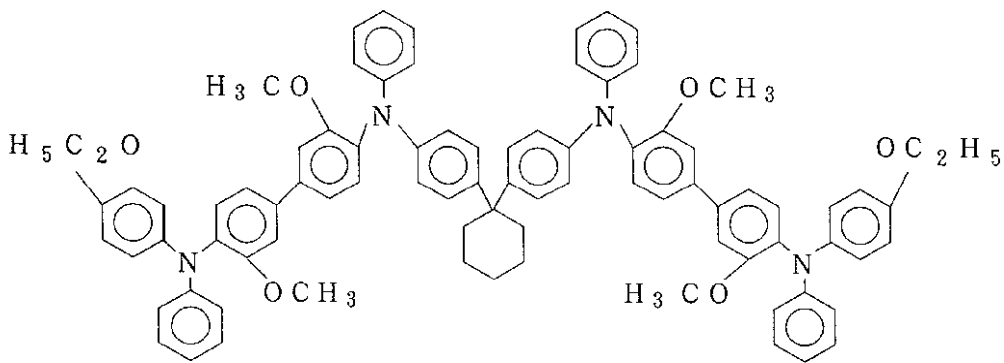
【 化 4 7 】



10

【 0 0 4 6 】

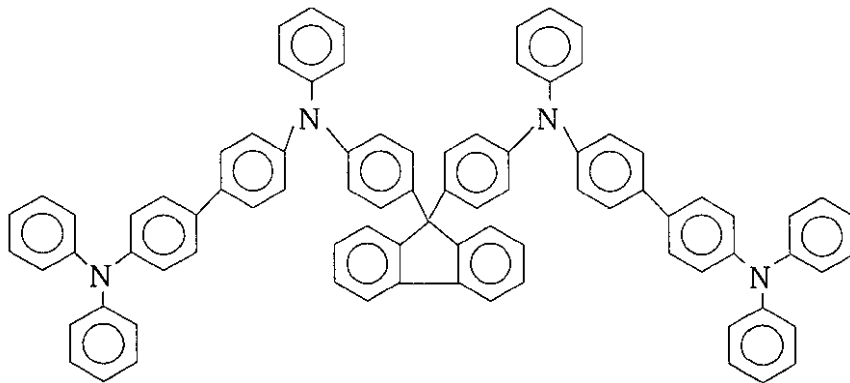
【 化 4 8 】



20

【 0 0 4 7 】

【 化 4 9 】

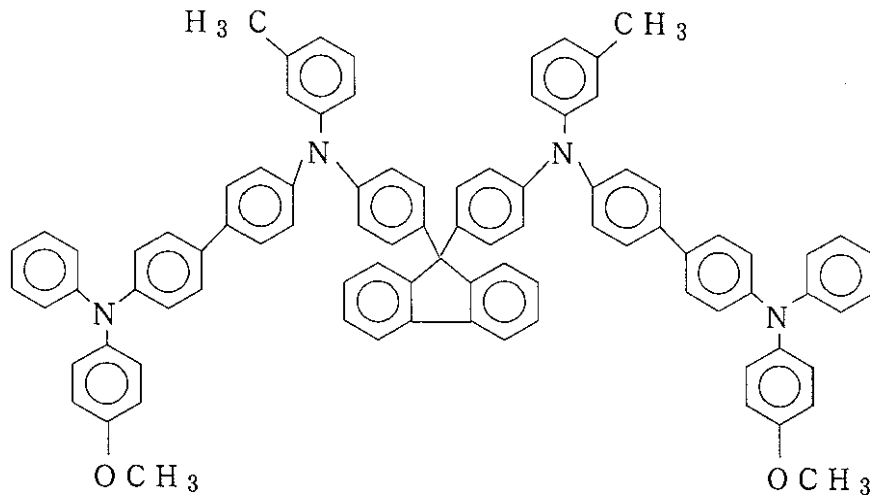


30

【 0 0 4 8 】

【 化 5 0 】

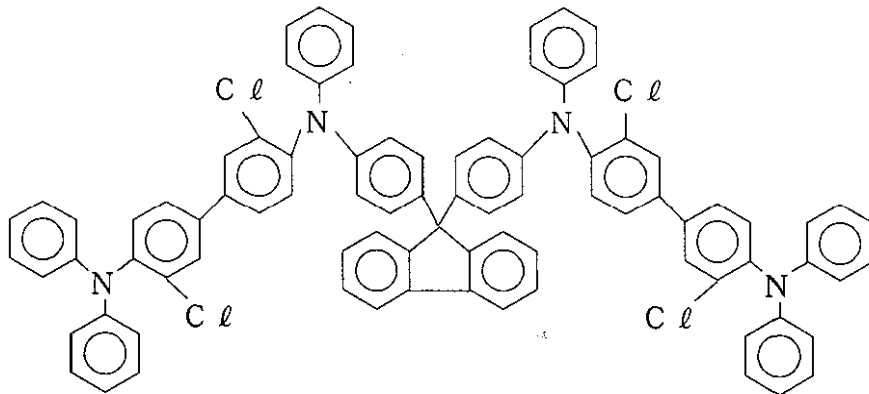
40



10

【0049】

【化51】



20

30

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0051】

実施例1

アセトアニリド20.3g(0.15モル)と4,4'-ジヨードビフェニル73.1g(0.18モル)、無水炭酸カリウム22.1g(0.16モル)、銅粉2.16g(0.034モル)、ニトロベンゼン35mlを混合し、190~205℃で10時間反応させた。反応生成物をトルエン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=6/1)、N-(4'-ヨード-4-ビフェニリル)アセトアニリド40.2g(収率64.8%)を得た。融点は、135.0~136.0℃であった。

40

【0052】

続いてN-(4'-ヨード-4-ビフェニリル)アセトアニリド13.2g(0.032モル)、ジフェニルアミン6.60g(0.039モル)、無水炭酸カリウム5.53g(0.040モル)及び銅粉0.45g(0.007モル)、ニトロベンゼン10mlを混合し、200~212℃で15時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム2.64g(0.040モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエ

50

ン 250 ml で抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトで精製して（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン / n - ヘキサン = 1 / 2）、N, N, N - トリフェニルベンジジン 10.5 g（収率 72.2%）を得た。融点は 167.5 ~ 168.5 であった。

【0053】

更に、N, N, N - トリフェニルベンジジン 8.66 g（0.021 モル）、4, 4 - ジヨードピフェニル 4.06 g（0.01 モル）、無水炭酸カリウム 2.90 g（0.021 モル）、銅粉 0.32 g（0.005 モル）、ニトロベンゼン 10 ml を混合し、195 ~ 210 で 20 時間反応させた。反応生成物をトルエン 140 ml で抽出し、不溶分をろ別、濃縮後、n - ヘキサン 120 ml を加えて粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン / n - ヘキサン = 1 / 2）、N, N - ビス（4 - ジフェニルアミノ - 4 - ピフェニル） - N, N - ジフェニルベンジジン 4.73 g（収率；48.5%）を得た。融点は 242.5 ~ 243.5 であった。図 1 には赤外線吸収スペクトル（測定機器；日本分光工業（株）製 IR - 700、測定法；KBr 錠剤法）を示す。

10

【0054】

実施例 2

アセトアニリド 16.2 g（0.12 モル）と 3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジヨードピフェニル 56.4 g（0.13 モル）、無水炭酸カリウム 18.0 g（0.13 モル）、銅粉 1.71 g（0.027 モル）、ニトロベンゼン 30 ml を混合し、192 ~ 203 で 13 時間反応させた。反応生成物をトルエン 160 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン / 酢酸エチル = 7 / 1）、N - （3, 3 - ジメチル - 4 - ヨード - 4 - ピフェニル）アセトアニリド 36.7 g（収率 69.3%）を得た。

20

【0055】

続いて N - （3, 3 - ジメチル - 4 - ヨード - 4 - ピフェニル）アセトアニリド 13.2 g（0.030 モル）、ジフェニルアミン 6.09 g（0.036 モル）、無水炭酸カリウム 5.11 g（0.037 モル）及び銅粉 0.44 g（0.007 モル）、ニトロベンゼン 10 ml を混合し、198 ~ 211 で 13 時間反応させた。反応生成物をトルエン 100 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール 50 ml に溶解し、水 1 ml、85% 水酸化カリウム 2.38 g（0.036 モル）を加え、130 で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン 200 ml で抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン / n - ヘキサン = 1 / 3）、3, 3 - ジメチル - N, N, N - トリフェニルベンジジン 9.27 g（収率 70.1%）を得た。融点は 104.0 ~ 105.0 であった。

30

【0056】

更に、3, 3 - ジメチル - N, N, N - トリフェニルベンジジン 8.37 g（0.019 モル）、4, 4 - ジヨードピフェニル 3.65 g（0.009 モル）、無水炭酸カリウム 2.63 g（0.019 モル）、銅粉 0.25 g（0.004 モル）、ニトロベンゼン 7 ml を混合し、197 ~ 212 で 36 時間反応させた。反応生成物をトルエン 130 ml で抽出し、不溶分をろ別、濃縮後、n - ヘキサン 110 ml を加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン / n - ヘキサン = 1 / 2）、N, N - ビス（3, 3 - ジメチル - 4 - ジフェニルアミノ - 4 - ピフェニル） - N, N - ジフェニルベンジジン 4.84 g（収率；52.1%）を得た。明瞭な融点は見られなかった。図 2 には赤外線吸収スペクトル（測定機器；日本分光工業（株）製 IR - 700、測定法；KBr 錠剤法）を示す。

40

【0057】

実施例 3

1, 1 - ビス（4 - アミノフェニル）シクロヘキサン 16.0 g（0.06 モル）を氷酢

50

酸 50 ml に溶解し、40 で無水酢酸 13.3 g (0.13 モル) を滴下した。滴下後 60 で 2 時間反応し、反応液を氷水 300 ml 中へ注加して、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥した。この結晶を酢酸エチル 40 ml とメタノール 150 ml の混合溶媒で再結晶し、1,1-ビス(4-アセトアミドフェニル)シクロヘキサン 13.5 g (収率; 64.3%) を得た。融点は 270.0 ~ 271.0 であった。

【0058】

得られた 1,1-ビス(4-アセトアミドフェニル)シクロヘキサン 10.5 g (0.03 モル)、プロモベンゼン 10.4 g (0.066 モル)、無水炭酸カリウム 8.71 g (0.063 モル)、銅粉 0.95 g (0.015 モル) を混合し、170 ~ 200 で 16 時間反応させた。反応生成物をトルエン 150 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール 50 ml に溶解し、水 1 ml、85% 水酸化カリウム 4.16 g (0.063 モル) を加え、130 で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン 200 ml で抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体; シリカゲル、溶離液; トルエン/n-ヘキサン = 3/2)、1,1-ビス(4-アニリノフェニル)シクロヘキサン 9.31 g (収率 74.1%) を得た。

10

【0059】

続いて、実施例 1 と同様にして、アセトアニリドと 4,4-ジヨードビフェニルとの縮合反応により得られた N-(4-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド 18.4 g (0.042 モル) と前記 1,1-ビス(4-アニリノフェニル)シクロヘキサン 8.37 g (0.02 モル) 及び無水炭酸カリウム 5.80 g (0.042 モル)、銅粉 0.57 g (0.009 モル)、ニトロベンゼン 20 ml を混合し、198 ~ 215 で 21 時間反応させた。反応生成物をトルエン 150 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール 80 ml に溶解し、水 1 ml、85% 水酸化カリウム 2.77 g (0.042 モル) を加え、130 で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン 180 ml で抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体; シリカゲル、溶離液; トルエン/n-ヘキサン = 1/1)、1,1-ビス[p-[N-(4-アニリノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 10.4 g (収率 57.3%) を得た。

20

30

【0060】

更に、1,1-ビス[p-[N-(4-アニリノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 9.05 g (0.01 モル)、ヨードベンゼン 4.49 g (0.022 モル)、無水炭酸カリウム 2.90 g (0.021 モル)、銅粉 0.32 g (0.005 モル)、ニトロベンゼン 15 ml を混合し、198 ~ 213 で 19 時間反応させた。反応生成物をトルエン 150 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮した。濃縮物に n-ヘキサン 110 ml を加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体; シリカゲル、溶離液; トルエン/n-ヘキサン = 2/3)、1,1-ビス[p-[N-(4-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 5.17 g (収率; 48.9%) を得た。明瞭な融点は見られなかった。図 3 には赤外線吸収スペクトル(測定機器; 日本分光工業(株)製 IR-700、測定法; KBr 錠剤法)を示す。

40

【0061】

実施例 4

実施例 3 と同様にして得た、1,1-ビス(4-アニリノフェニル)シクロヘキサン 10.5 g (0.025 モル) と実施例 2 と同様にして得た、N-(3,3-ジメチル-4-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド 22.9 g (0.052 モル)、及び無水炭酸カリウム 7.19 g (0.052 モル)、銅粉 0.76 g (0.012 モル)、ニトロベンゼン 20 ml を混合し、200 ~ 208 で 18 時間反応させた。反応生成物をトルエン 180 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル

50

状物はイソアミルアルコール 80 ml に溶解し、水 1 ml、85%水酸化カリウム 2.77 g (0.042 モル) を加え、130 で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン 180 ml で抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体; シリカゲル、溶離液; トルエン/n-ヘキサン = 1/1)、1,1-ビス[p-[N-(4-アニリノ-3,3-ジメチル-4-ピフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 13.3 g (収率 55.1%) を得た。

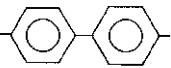
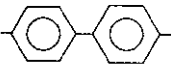
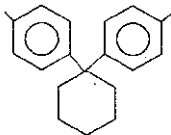
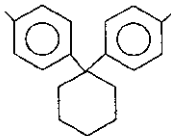
【0062】

この1,1-ビス[p-[N-(4-アニリノ-3,3-ジメチル-4-ピフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 11.5 g (0.012 モル) を、ヨードベンゼン 5.30 g (0.026 モル)、無水炭酸カリウム 3.46 g (0.025 モル)、銅粉 0.38 g (0.006 モル)、ニトロベンゼン 15 ml と混合し、198~213 で19時間反応させた。反応生成物をトルエン 150 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮した。濃縮物にn-ヘキサン 120 ml を加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体; シリカゲル、溶離液; トルエン/n-ヘキサン = 1/3)、1,1-ビス[p-[N-(4-ジフェニルアミノ-3,3-ジメチル-4-ピフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン 5.57 g (収率; 41.7%) を得た。明瞭な融点は見られなかった。表1に実施例1から4で得られた化合物の元素分析結果を示す。また、図4には赤外線吸収スペクトル(測定機器; 日本分光工業(株)製 IR-700、測定法; KBr 錠剤法)を示す。

【0063】

【表1】

一般式(1)において、

実施例	化合物					元素分析		
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	上段; 測定値/下段; 計算値		
						C (%)	H (%)	N (%)
1	H	H	H	H		88.75	5.70	5.68
						88.67	5.58	5.75
2	H	H	H	CH ₃		88.50	6.18	5.41
						88.51	6.06	5.43
3	H	H	H	H		88.69	6.16	5.21
						88.60	6.10	5.30
4	H	H	H	CH ₃		88.37	6.55	5.19
						88.45	6.52	5.03

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

更に、本発明の製造方法によって得られた化合物が有用であることを、具体的な応用例によって説明する。

【 0 0 6 5 】

応用例 1

十分に洗浄したITO電極に、前記実施例1で得られた化合物（一般式(1)； $R_1 = H$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = H$ 、 $R_4 = H$ 、 $A = \text{ビフェニレン基}$ ）を電荷輸送材として、 0.1 nm/秒 の速度で真空蒸着により 50 nm の厚さまで蒸着した。蒸着した膜の上に、発光材として、精製したトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体を真空蒸着により、同じく 0.1 nm/秒 の速度で、 50 nm の厚さまで蒸着した。更に、この膜の上に、真空蒸着によりMg/Ag電極を 100 nm の厚さで形成して、EL素子を作製した。これらの蒸着は、途中で真空を破らずに連続して行った。また、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥室素中で電極の取り出しを行い、引続き特性の測定を行った。素子の発光特性は 100 mA/cm^2 の電流を印加した場合の発光輝度で定義し、発光の寿命は 200 cd/m^2 の発光が得られる電流を連続で印加し、輝度が 100 cd/cm^2 になるまでの時間とした。また、保存安定性は室温、乾燥空气中に一定時間放置後、 20 mA/cm^2 の電流を印加し、輝度が初期発光特性の半分になるまでの時間で定義した。

10

測定の結果、発光特性は 3400 cd/m^2 、発光の寿命は660時間、保存安定性は1900時間であった。

20

比較のために、電荷輸送材として、N,N-ジ(m-トリル)-N,N-ジフェニルベンジジンを用い、同様の条件でEL素子を作製しその特性を調べた。発光特性、発光の寿命、保存安定性はそれぞれ、 2200 cd/m^2 、220時間、460時間であった。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

本発明の製造方法で得られた新規ベンジジン化合物は、電荷輸送性材料として有効に機能し、また、容易にガラス状態を形成しかつ安定にガラス状態を保持し、熱的、化学的にも安定なため、特に有機電界発光素子における電荷輸送材料として有用な物質であり、本発明はこの有用な物質の製造方法である。

【図面の簡単な説明】

30

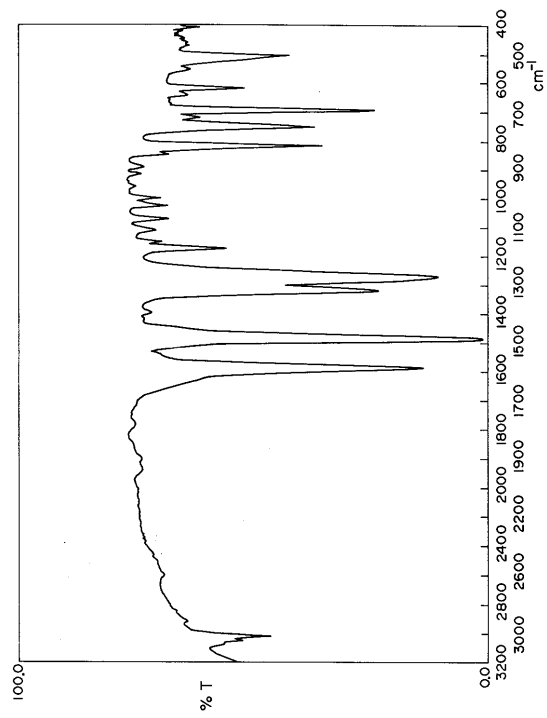
【図1】実施例1により得られた化合物のIRスペクトルである。

【図2】実施例2により得られた化合物のIRスペクトルである。

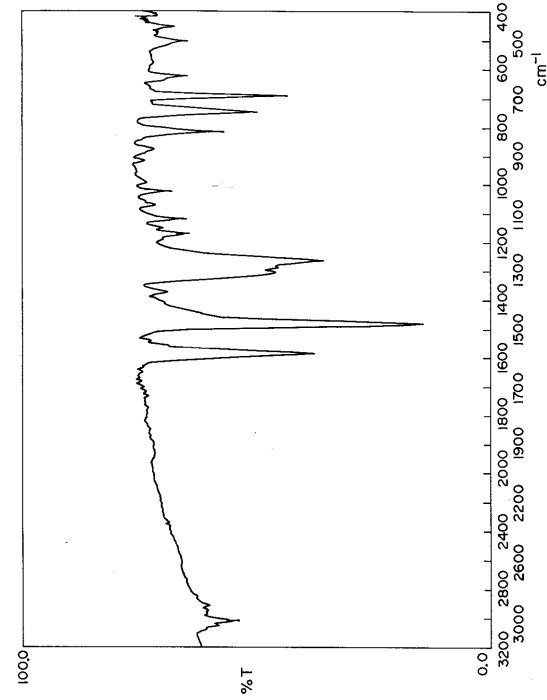
【図3】実施例3により得られた化合物のIRスペクトルである。

【図4】実施例4により得られた化合物のIRスペクトルである。

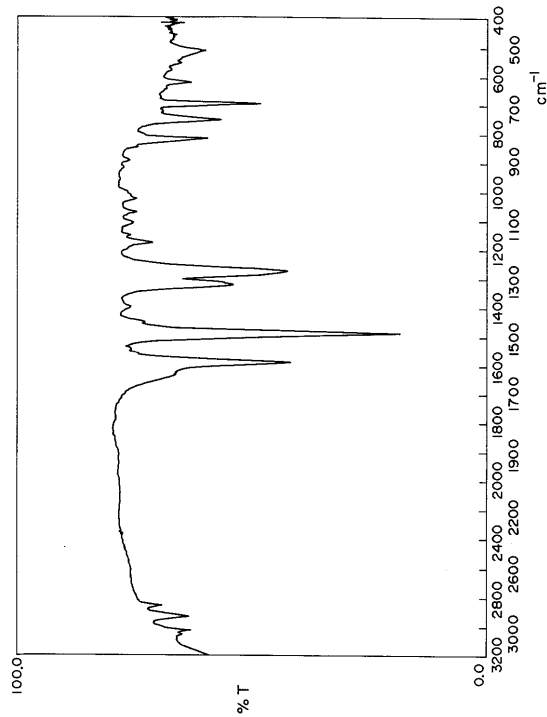
【 図 1 】



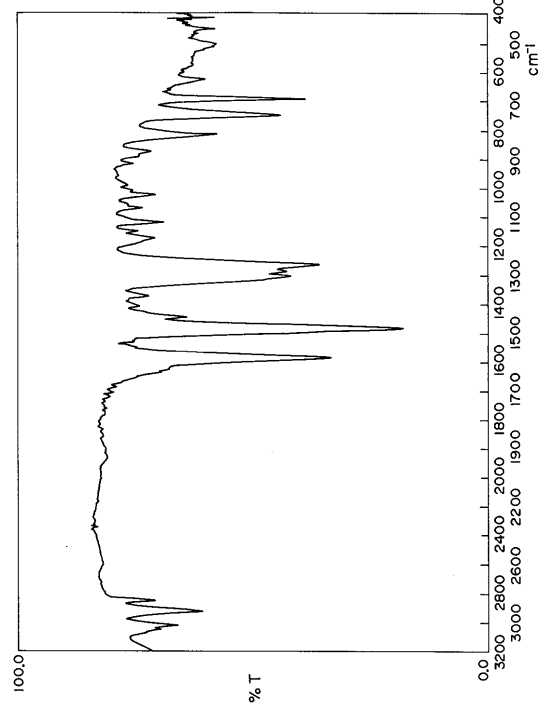
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 伊原 郁子

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 特開平04-225940(JP,A)

特開平03-005444(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07C209/00

C07C211/00