

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-285749

(P2005-285749A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22	H05B 33/22	3K007
C08G 73/02	C08G 73/02	4J043
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 29 頁)

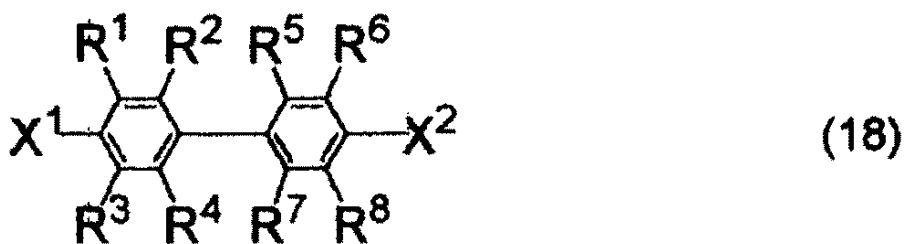
(21) 出願番号	特願2005-38240 (P2005-38240)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成17年2月15日 (2005.2.15)		山口県周南市開成町4560番地
(31) 優先権主張番号	特願2004-59398 (P2004-59398)	(72) 発明者	鈴木 孝生 山口県周南市宮の前2-10-20
(32) 優先日	平成16年3月3日 (2004.3.3)	(72) 発明者	西山 正一 山口県周南市土井2-15-4-303
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	江口 久雄 山口県周南市中囃町1番27号
		Fターム(参考)	3K007 AB02 AB04 AB11 DB03 4J043 PA01 QB15 QB16 QB17 ZB21

(54) 【発明の名称】 トリアリールアミンポリマー及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 キャリア輸送性を有し、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の正孔輸送層又は正孔注入層に利用可能な新規なトリアリールアミンポリマーの提供。

【解決手段】 一般式 (18)



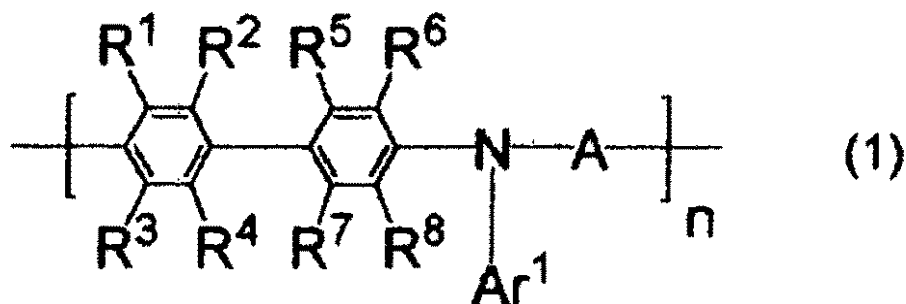
(X¹、X² はハロゲン、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基、等。少なくとも一つは水素以外の置換基。) で表される芳香族ジハライドと一般式 (19)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるトリアリールアミンポリマー。

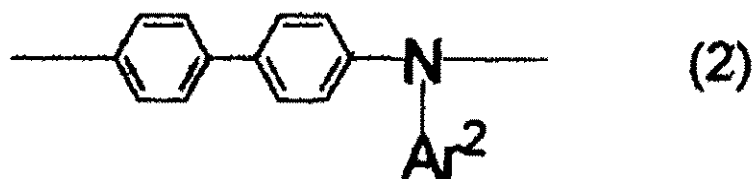
【化 1】



10

[式中、Ar¹は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。Aは直接結合又は下記一般式(2)

【化 2】



20

(式中、Ar²は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表す。)

で表される基である。nは1以上の整数である。]

30

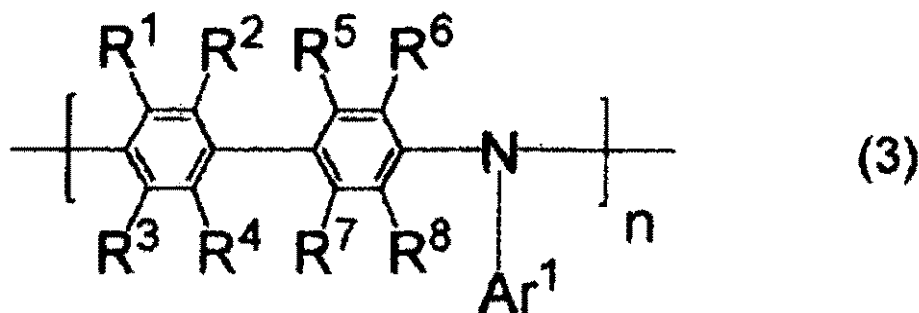
【請求項 2】

一般式(1)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸のうち、少なくとも一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアリールアミノ基であることを特徴とする請求項1に記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 3】

一般式(1)において、トリアリールアミンポリマーが下記一般式(3)で表されるトリアリールアミンポリマー。

【化 3】



40

(式中、Ar¹は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリール

50

アミノ基又はヘテロアリール基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^7 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。n は 1 以上の整数である。）

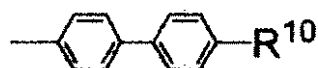
【請求項 4】

一般式 (1) 及び (2) において、 Ar^1 及び Ar^2 が各々独立して下記一般式 (4) ~ (9) のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のトリアリールアミンポリマー。

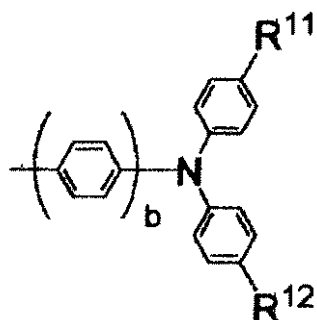
【化 4】



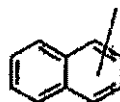
(4)



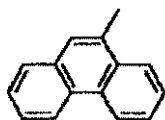
(5)



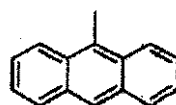
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基である。a は 0 ~ 5 の整数である。b は 1 又は 2 である。)

【請求項 5】

一般式 (1) において、 R^1 、 R^3 、 R^6 及び R^8 が水素原子であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^7 のうち、少なくとも一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアリールアミノ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 6】

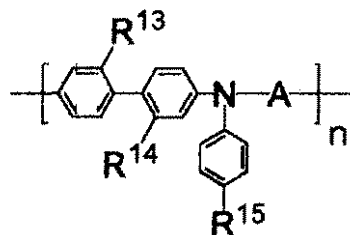
一般式 (1) が下記一般式 (10) ~ (16) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 に記載のトリアリールアミンポリマー。

10

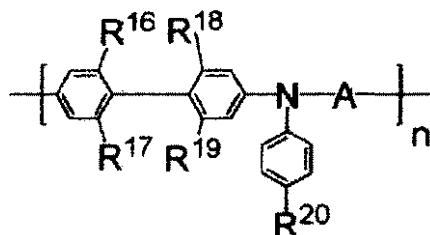
20

30

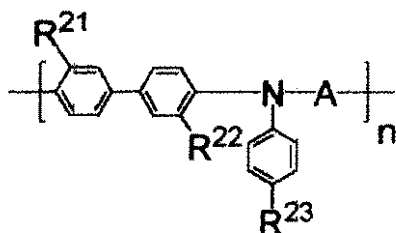
【化5】



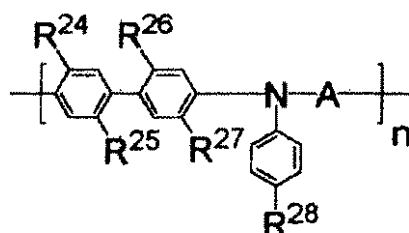
(10)



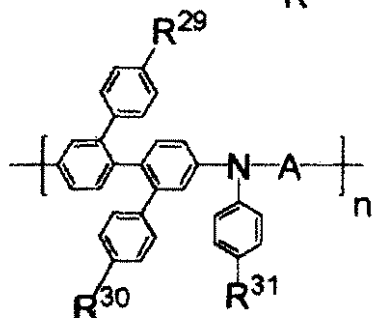
(11)



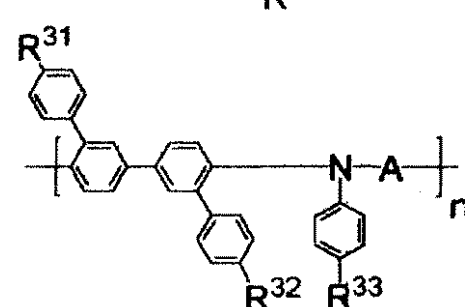
(12)



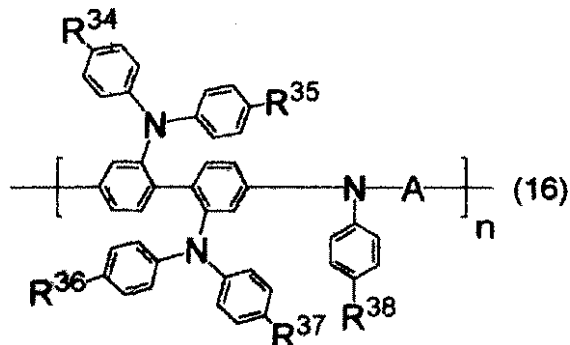
(13)



(14)



(15)



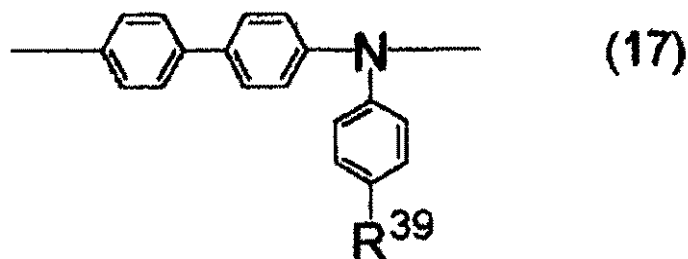
(16)

(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{23} 及び $R^{28} \sim R^{38}$ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。)

【請求項7】

A が下記一般式 (17) で表されることを特徴とする請求項 6 に記載のトリアリールアミンポリマー。

【化6】



(17)

10

20

30

40

50

(式中、 R^{3-9} は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。)

【請求項 8】

一般式 (1) において、LUMO 準位と HOMO 準位で特定されるバンドギャップが 2.5 eV 以上、4.5 eV 以下であり、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が 500 ~ 500,000 であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 9】

バンドギャップが 3.0 eV 以上 4.0 eV 以下であり、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が 1,000 ~ 100,000 であることを特徴とする請求項 8 に記載のトリアリールアミンポリマー。

10

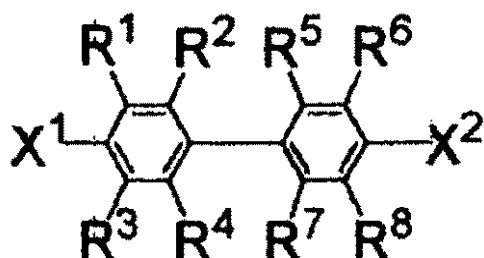
【請求項 10】

トリアリールアミンポリマーの末端が無置換若しくは置換基を有するフェニル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 11】

一般式 (18)

【化 7】



(18)

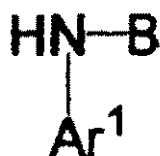
20

(式中、 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。)

30

で表される芳香族ジハライドと一般式 (19)

【化 8】

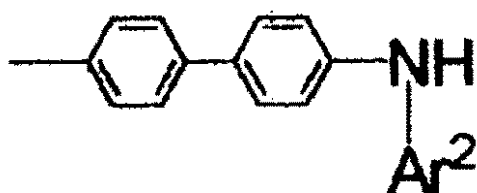


(19)

[式中、 Ar^1 は無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 60 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。B は水素原子又は下記一般式 (20)]

40

【化 9】



(20)

(式中、 Ar^2 は無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 60 のアリール基、アリール

50

アミノ基又はヘテロアリール基を表す。)

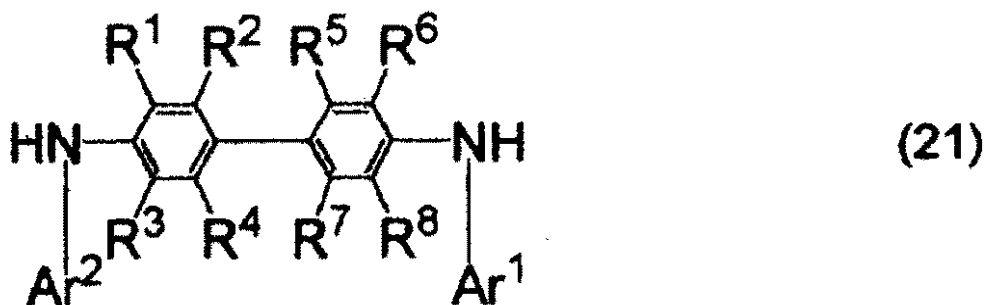
で表される基である。]

で表される芳香族一級アミン又は芳香族二級ジアミンを、パラジウム化合物とホスフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

【請求項 1 2】

一般式 (1) において、A が一般式 (2) で表される時、一般式 (2 1)

【化 1 0】



10

(式中、Ar¹ 及び Ar² は各々独立して無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 6 0 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。)

20

で表される芳香族二級ジアミンと 4, 4' - ジハロビフェニルを、パラジウム化合物とホスフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることを特徴とするトリアリールアミンポリマーの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 及び 1 2 において得られたトリアリールアミンポリマーに対し、一般式 (2 2)

【化 1 1】



30

(式中、Ar³ 及び Ar⁴ は各々独立して無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 6 0 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。)

で表される芳香族二級アミン及び / 又は一般式 (2 3)

【化 1 2】



40

(式中、X³ はハロゲン原子であり、かつ Ar⁵ は無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 6 0 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。)

で表される芳香族ハライドを、パラジウム化合物とホスフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で反応させることを特徴とする請求項 1 0 に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

【請求項 1 4】

ホスフィンがトリ - tert - ブチルホスフィンであることを特徴とする請求項 1 1 乃至 1 3 に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

50

【請求項 15】

芳香族ハライドがハロベンゼンであり、芳香族二級アミンがジフェニルアミンであることを特徴とする請求項 13 に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のトリアリールアミンポリマーを正孔輸送層又は正孔注入層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なトリアリールアミンポリマーとその製造方法に関し、このトリアリールアミンポリマーは、キャリア輸送性を有し、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の正孔輸送層又は正孔注入層に利用可能である。

10

【背景技術】

【0002】

有機EL素子の材料は、発光層を主体に、正孔又は電子を輸送する層、陰極及び陽極の2つの電極、その他の材料に分けられる。

【0003】

有機EL素子の材料としては、前記発光層やキャリア輸送層に種々の低分子系材料や高分子系材料が用いられており、特に低分子系においては数多くの材料が提案されている。

【0004】

一方、高分子系においても、低分子系とは異なりスピンコート等の塗布法により容易に材料の積層化が可能なることから種々の材料が検討されている。例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン)や、ポリアルキルチオフェン等の導電性共役ポリマーが知られており(例えば、特許文献1参照)、正孔輸送材料としては前記ポリチオフェン系その他、近年、トリアリールアミンを含むポリマーが報告されている(例えば、特許文献2~6参照)。

20

【0005】

そして本発明者らも、主鎖にトリアリールアミンを含む新規トリアリールアミンポリマーの効率的合成法を開発し、既に特許出願している(例えば、特許文献7~11参照)。

【0006】

一方、高分子系の有機EL素子に関しては、低分子系に比べ発光輝度及び寿命の観点からまだまだ満足の行かないレベルに有り、特に青色素子については実用化レベルに至っていないのが現状である。この原因の一つに、正孔輸送層の電子ブロック層としての効果が低い点が挙げられる。

30

【0007】

【特許文献1】特開平3-273087号(特許請求の範囲)

【特許文献2】特開平8-054833号(特許請求の範囲)

【特許文献3】特開平8-259935号(特許請求の範囲)

【特許文献4】特開平11-035687号(特許請求の範囲)

【特許文献5】特開平11-292829号(特許請求の範囲)

【特許文献6】特開平13-098023号(特許請求の範囲)

40

【特許文献7】特開平11-021349号(特許請求の範囲)

【特許文献8】特開平11-080346号(特許請求の範囲)

【特許文献9】特開平11-080347号(特許請求の範囲)

【特許文献10】特開平11-080348号(特許請求の範囲)

【特許文献11】特開平11-080349号(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は有機EL素子における正孔輸送材又は正孔注入材用途としての新規トリアリールアミンポリマーとその簡便な製

50

造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

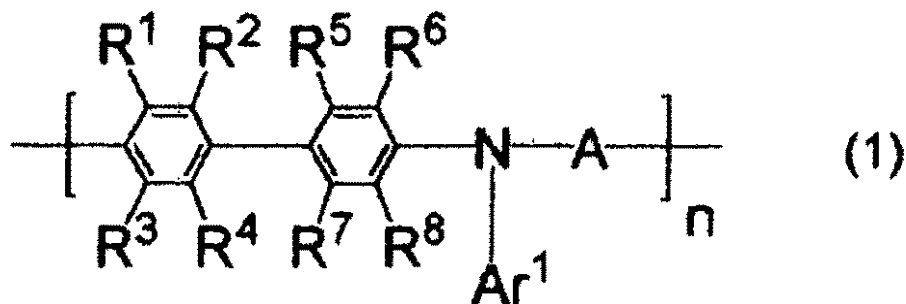
本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、正孔輸送材又は正孔注入材用途におけるバンドエネルギー構造に着目し、最適化を行った結果、広いバンドギャップを有するトリアリールアミンポリマーを開発し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【0011】

【化1】



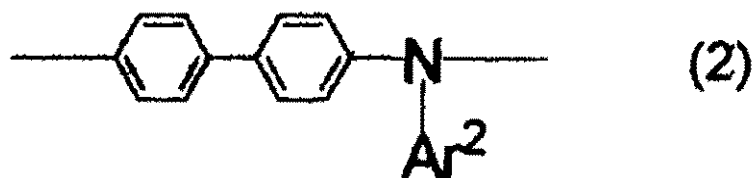
10

20

[式中、Ar¹は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。Aは直接結合又は下記一般式(2)

【0012】

【化2】



30

(式中、Ar²は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表す。)

で表される基である。nは1以上の整数である。]

で表される正孔輸送材及び正孔注入材として使用が期待されるトリアリールアミンポリマーとその簡便な製造方法に関する。

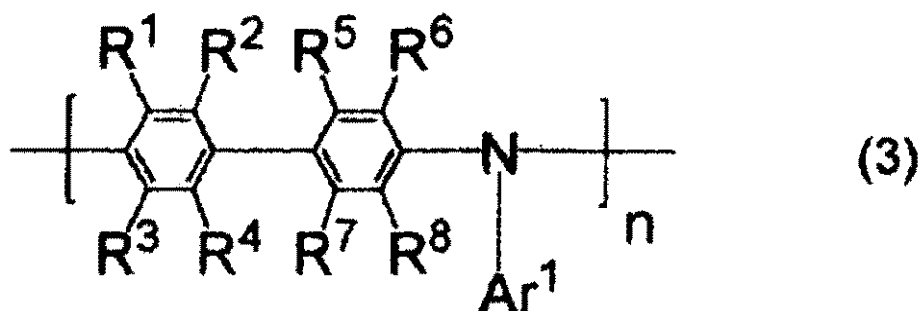
40

【0013】

そして、前記一般式(1)において、下記一般式(3)

【0014】

【化3】



10

(式中、 Ar^1 は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^7 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 n は1以上の整数である。)

で表されるトリアリールアミンポリマーは広いバンドギャップを与えることから好ましい。

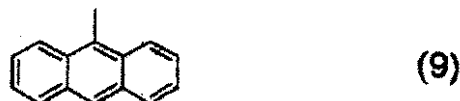
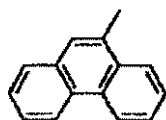
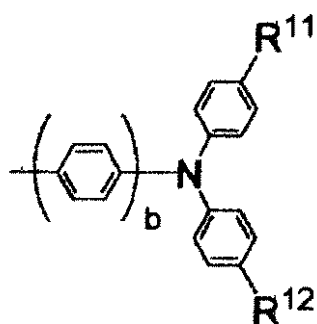
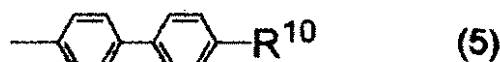
【0015】

20

前記一般式(1)～(3)において、 Ar^1 及び Ar^2 は各々独立して無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表すが、下記一般式(4)～(9)で表される構造が特に好ましい。

【0016】

【化4】



30

40

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基である。 a は0～5の整数である。 b は1又は2である。)

前記一般式(1)において、置換基 R^1 ～ R^8 としては、前記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には水素原子の他、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 n

50

-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、4-メチル-シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、トリフルオロメチル基、アダマンチル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等)、アルケニル基(エテニル基、2-プロペニル基、1-メチルエテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、4-ペンテニル基等)、アリール基(フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基、2-ピフェニル基、3-ピフェニル基、4-ピフェニル基、4-ターフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基、9-アントラセニル基、9,9二置換-2-フルオレニル基等)、アリールアミノ基(ジフェニルアミノ基、ジ-p-トリルアミノ基、N-フェニル-1-ナフチルアミノ基、N-フェニル-2-ナフチルアミノ基等)、及び、ヘテロアリール基(2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基等)を挙げることができる。より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールアミノ基のいずれかである。

10

20

【0017】

前記一般式(4)~(9)において、 $R^9 \sim R^{12}$ としては、前記の定義に該当すれば特に限定するものではないが、具体的には置換基 $R^1 \sim R^8$ の中の前記定義を満たす置換基が挙げられる。

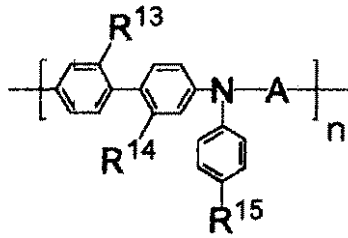
30

【0018】

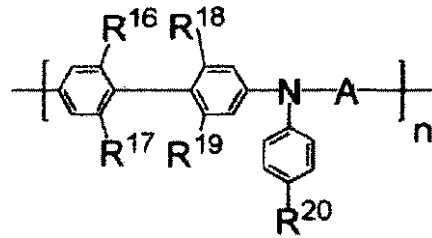
本発明の前記一般式(1)で表されるトリアリールアミンポリマーは、前記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 のうち、少なくとも一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアリールアミノ基であることが好ましい。特に、下記一般式(10)~(16)の構造を有するトリアリールアミンポリマーが好ましい。

【0019】

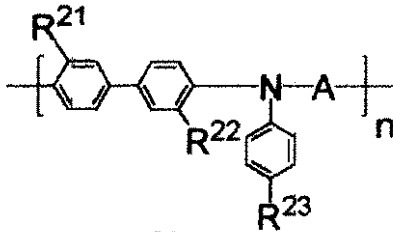
【化5】



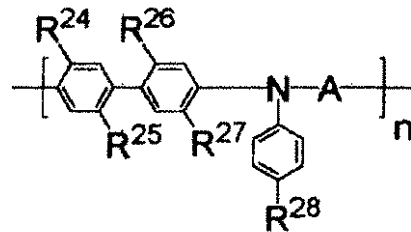
(10)



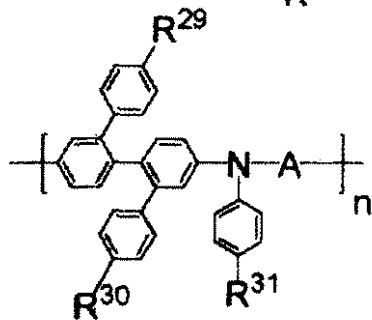
(11)



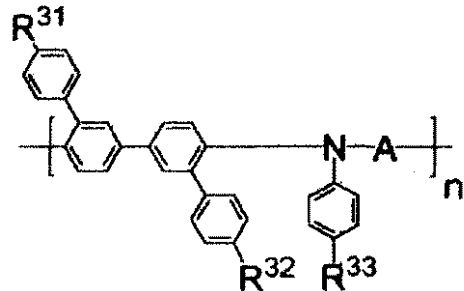
(12)



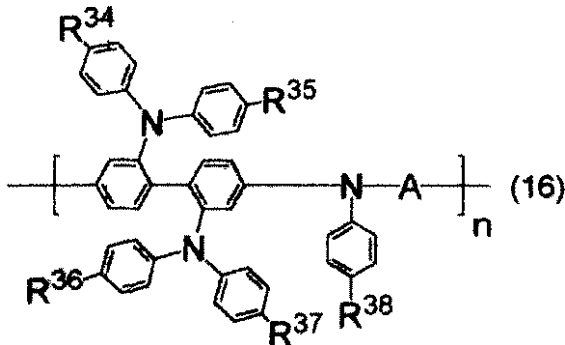
(13)



(14)



(15)



(16)

(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{23} 及び R^{28} ~ R^{38} は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。)

前記一般式 (10) ~ (16) において、 R^{13} ~ R^{38} としては、前記の定義に該当すれば特に限定するものではないが、具体的には置換基 R^1 ~ R^8 の中の前記定義を満たす置換基が挙げられる。

【0020】

更に、前記一般式 (10) ~ (16) において、A としては前記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、直接結合又は下記一般式 (17) であることが好ましい。

【0021】

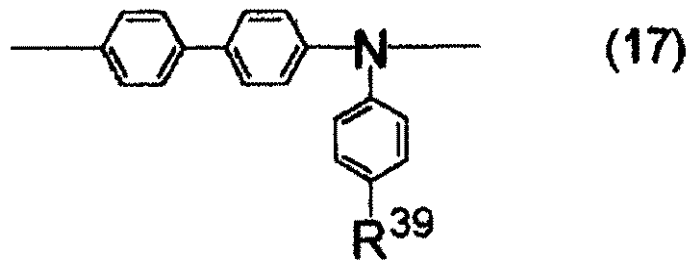
10

20

30

40

【化6】



(式中、 R^{39} は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、環状のアルキル基若しくはアルコキシ基である。)

前記一般式 (17) において、 R^{39} としては前記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には置換基 $R^1 \sim R^8$ の中の前記定義を満たす置換基が挙げられる。

【0022】

また、本発明の前記一般式 (1) で表されるトリアリールアミンポリマーは、広いバンドギャップを有するものであって、LUMO準位とHOMO準位で特定されるバンドギャップが 2.5 eV 以上 4.5 eV 以下であり、好ましくは 3.0 eV 以上 4.0 eV 以下である。

【0023】

本発明において規定されるバンドギャップは、材料固有のHOMO (最高被占軌道) 準位とLUMO (最低空軌道) 準位のバンドエネルギー差である。

【0024】

バンドギャップを求める方法としては、例えば、材料の膜吸収スペクトルを測定し、その吸収波長端からエネルギー換算して求める。具体的には吸収スペクトルにおいて、ベースラインから吸収が立ち上がる波長を (nm) としたとき、以下の換算式によりバンドギャップ E_g (eV) を求める。

【0025】

$$E_g = 1240 /$$

HOMOを求める方法としては、光電子分光法により直接測定する方法や電気化学的に測定した酸化電位を換算する方法、また分子軌道法により計算する方法等がある。光電子分光法は、例えば、理研計器 (株) 製の装置 (AC-1 又は 2) を用いることにより求めることができる。

【0026】

LUMOを求める方法としては、前記バンドギャップ及びHOMO値から換算する方法、電気化学的に測定した還元電位を換算する方法等を用いることができる。

【0027】

本発明のトリアリールアミンポリマーは、有機EL素子における正孔輸送材又は正孔注入材用途として利用可能である。また、一般に有機EL素子に用いられる発光材料のバンドギャップは、約 1.7 eV (赤色)、約 2.5 eV (緑色)、約 2.8 eV (青色) 程度である。従って、広いバンドギャップを有する本発明のトリアリールアミンポリマーを用いることで、電子ブロック性向上に伴う発光特性の向上が可能である。正孔輸送材のHOMO準位及びLUMO準位は、発光材のHOMO準位及びLUMO準位より高いことが望ましい。その結果、正孔層における正孔の効率的輸送及び電子ブロックにより、発光層中へ正孔及び電子の蓄積・再結合を高めることが可能となる。

【0028】

また、本発明の前記一般式 (1) で表されるトリアリールアミンポリマーは、前記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、ポリマー末端が無置換若しくは置換基を有するフェニル基であることが、耐熱性の点から特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明において、トリアリールアミンポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量は、500～500,000の範囲であり、溶解性及び成膜性の点から好ましくは1,000～100,000の範囲である。

【0030】

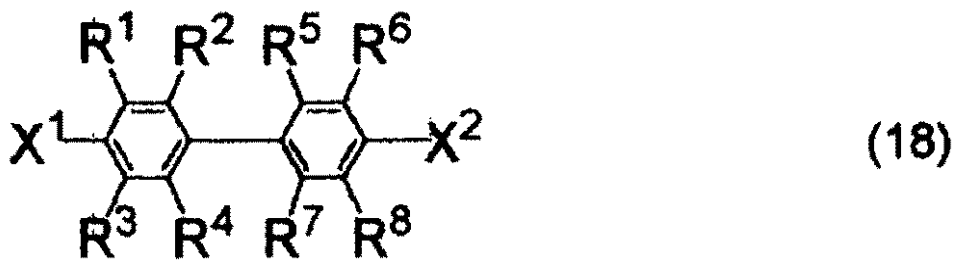
次に、本発明のトリアリールアミンポリマーの製造方法について説明する。

【0031】

本発明の前記一般式(1)で表されるトリアリールアミンポリマーは、下記一般式(18)

【0032】

【化7】



(式中、 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。)

で表される芳香族ジハライドと一般式(19)

【0033】

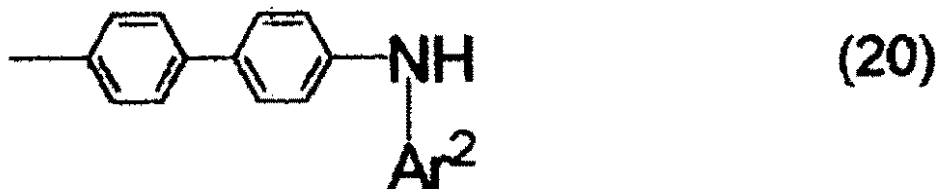
【化8】



[式中、 Ar^1 は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。Bは水素原子又は下記一般式(20)

【0034】

【化9】



(式中、 Ar^2 は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表す。)

で表される基である。]

で表される芳香族一級アミン又は芳香族二級ジアミンを、パラジウム化合物とホスフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることにより、簡便かつ効率的に製造するこ

10

20

30

40

50

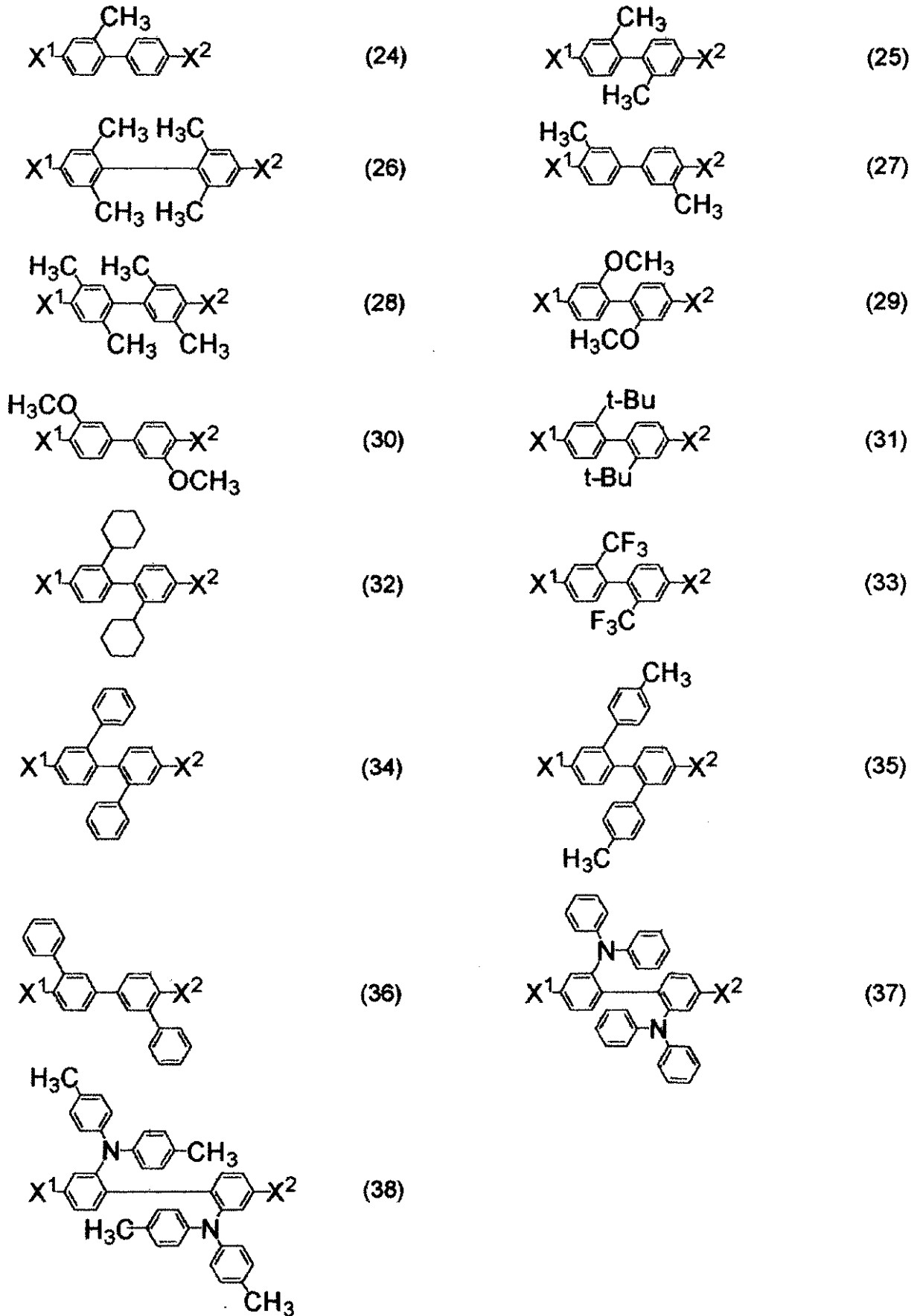
とができる。

【 0 0 3 5 】

前記一般式(18)で表される芳香族ジハライドとしては、特に限定するものではないが、具体的には下記一般式(24)～(38)等を例示することができる。

【 0 0 3 6 】

【化 1 0】

(X¹ 及び X² は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。)

前記一般式 (1 9) で表される芳香族一級アミン又は芳香族二級ジアミンとしては、特

に限定するものではないが、具体的には芳香族一級アミン（アニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、4-n-プロピルアニリン、4-i-プロピルアニリン、4-n-ブチルアニリン、4-tert-ブチルアニリン、4-sec-ブチルアニリン、4-n-アミルアニリン、4-n-オクチルアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、4-n-ブトキシアニリン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、4-アミノピフェニル、4-アミノベンズトリフルオリド、9-アミノフェナンスレン、4-(N,N-ジフェニルアミノ)アニリン等）、芳香族二級ジアミン（N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ジ(2-メトキシフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3-メトキシフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2-メチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3-メチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-メチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-n-ブトキシフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2,6-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3,6-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2,3-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3,4-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2,4-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(3,5-ジメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(4-ピフェニル)ベンジジン、N,N'-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン、N,N'-ジ(2-ナフチル)ベンジジン等)を例示することができる。好ましくはフェニル基の4位に炭素数1~8の直鎖、分岐、環状のアルキル基を有するアニリン誘導体又はベンジジン誘導体である。

【0037】

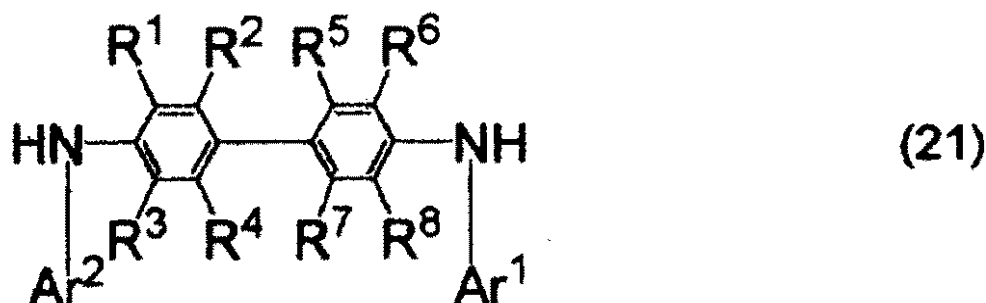
なお、上記反応式中の芳香族二級ジアミンにおいては、非対称構造のジアミンを用いた芳香族ジハライドとの反応の場合、繰返し構造が規則正しく配列しないことがあり得る。

【0038】

また、本発明の前記一般式(1)で表されるトリアリールアミンポリマーは、下記一般式(21)

【0039】

【化11】



(式中、Ar¹及びAr²は各々独立して無置換若しくは置換基を有する炭素数6~60のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。ただし、少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。)

で表される芳香族二級ジアミンと4,4'-ジハロピフェニルを、パラジウム化合物とホ

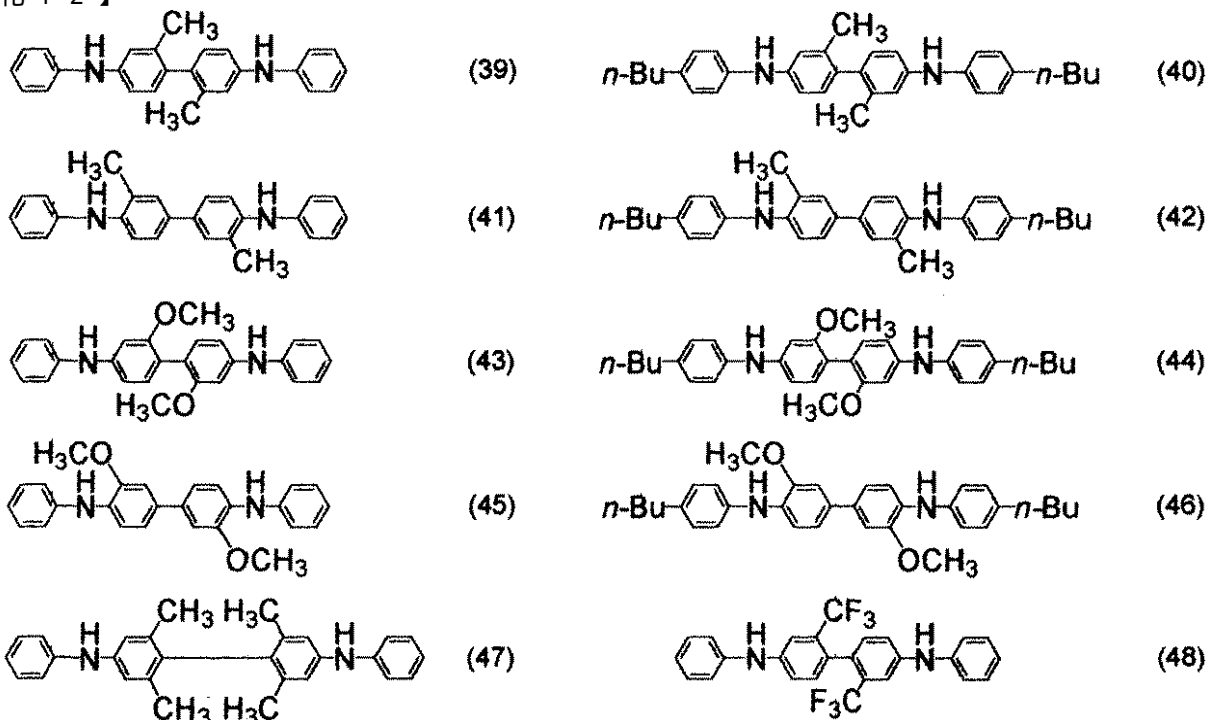
スフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることによって同様に合成することができる。

【0040】

前記一般式(21)で表される芳香族二級ジアミンとしては、特に限定するものではないが、具体的には下記一般式(39)~(48)等を例示することができる。

【0041】

【化12】



10

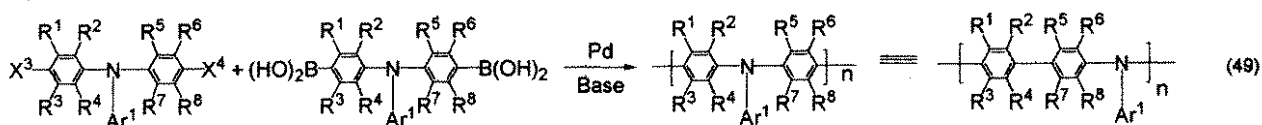
20

また、本発明の前記一般式(1)で表されるトリアリールアミンポリマーは、その他の合成法として、下記一般式(49)及び(50)で表される芳香族ジハライドとボロン酸又はボロン酸エステル類とを反応させることによって合成できる。

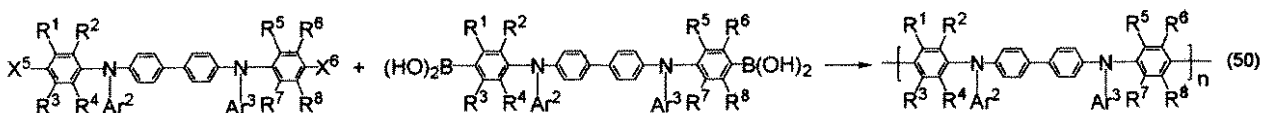
30

【0042】

【化13】



(49)



(50)

40

触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、4価のパラジウム化合物類(ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等)、2価のパラジウム化合物類(塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクタ-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等)、及び、0価のパラジウム化合物類(トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(

50

0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等)を挙げることができる。

【0043】

パラジウム化合物の使用量は特に限定されるものではないが、例えば、原料である芳香族ジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で通常0.00001~20モル%の範囲であり、高価なパラジウム化合物を使用することから、好ましくは原料である芳香族ジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で通常0.001~5モル%の範囲である。

【0044】

本発明の方法において、触媒成分として使用するホスフィン類としては、特に限定するものではないが、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン及びトリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル(BINAP)、トリメチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等のトリアリールホスフィン等が挙げられる。これらのうち、触媒として特に高い反応活性を有することから、トリ-tert-ブチルホスフィンを使用することが好ましい。

10

【0045】

ホスフィンの使用量は、特に限定するものではないが、パラジウム化合物に対して通常0.01~10000倍モルの範囲で使用すればよく、高価なトリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィンを勘案すれば、好ましくはパラジウム化合物に対して0.1~10倍モルの範囲である。

20

【0046】

触媒の添加方法としては特に限定するものではなく、反応系にそれぞれ触媒成分として単独で加えても良いし、予めこれら触媒成分よりなる錯体の形に調製してから添加してもよい。

【0047】

塩基としては特に限定するものではないが、例えば、ナトリウム、カリウムの炭酸塩、アルカリ金属アルコキシド等の無機塩基又は3級アミン等の有機塩基が挙げられる。これらのうち、好ましくはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドであり、それらは反応系にそのまま加えても、また、アルカリ金属、水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属とアルコールとからその場で調製して反応系に供してもよい。より好ましくはリチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の3級アルコキシドを反応系にそのまま加える方法である。

30

【0048】

塩基の使用量は特に限定するものではないが、好ましくは反応系に添加する芳香族ジハライド及び芳香族ハライドのハロゲン原子に対して0.5倍モル以上であり、反応終了後の後処理操作を考慮すれば、より好ましくは芳香族ハライド類のハロゲン原子に対して1~5倍モルの範囲である。

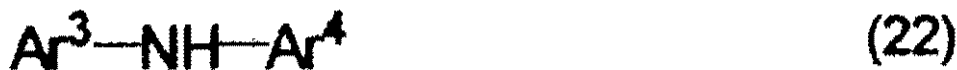
40

【0049】

このようにして得られたポリマーは、原料やその仕込み比等の条件により異なるものの、原料由来のハロゲン、二級アミン末端部位が存在するため、耐熱性、耐色性の観点から末端をキャップ処理することが好ましい。そこで、ハロゲン、二級アミン末端それぞれに対応する一般式(22)

【0050】

【化14】



(式中、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 60 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。)

で表される芳香族二級アミン及び / 又は一般式 (23)

【0051】

【化15】

10



(式中、 X^3 はハロゲン原子であり、かつ Ar^5 は無置換若しくは置換基を有する炭素数 6 ~ 60 のアリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。)

で表される芳香族ハライドを更に反応させることにより、安定性を向上させたポリマーの合成を行う。

【0052】

20

前記一般式 (22) で表される芳香族二級アミンとしては、特に限定するものではないが、具体的にはジフェニルアミン、ジ - p - トリルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン等を例示することができる。好ましくはジフェニルアミンである。

【0053】

前記一般式 (23) で表される芳香族ハライドとしては、特に限定するものではないが、具体的には無置換若しくは置換基を有するプロモベンゼン類 (プロモベンゼン、2 - プロモトルエン、3 - プロモトルエン、4 - プロモトルエン、2 - プロモ - m - キシレン、2 - プロモ - p - キシレン、3 - プロモ - o - キシレン、4 - プロモ - o - キシレン、4 - プロモ - m - キシレン、5 - プロモ - m - キシレン、1 - プロモ - 2 - エチルベンゼン、1 - プロモ - 4 - エチルベンゼン、1 - プロモ - 4 - プロピルベンゼン、1 - プロモ - 4 - n - ブチルベンゼン、1 - プロモ - 4 - tert - ブチルベンゼン、1 - プロモ - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2 - プロモアニソール、3 - プロモアニソール、4 - プロモアニソール、1 - プロモナフタレン、2 - プロモナフタレン、2 - プロモピフェニル、3 - プロモピフェニル、4 - プロモピフェニル、9 - プロモアントラセン、9 - プロモフェナンスレン、N - メチル - 3 - プロモカルバゾール、N - エチル - 3 - プロモカルバゾール、N - プロピル - 3 - プロモカルバゾール、N - ブチル - 3 - プロモカルバゾール、2 - プロモフルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジメチル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジエチル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジイソプロピル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジ - n - ブチル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジ - tert - ブチル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジ - sec - ブチル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジ - n - ヘキシル - フルオレン、2 - プロモ - 9, 9 - ジ - n - オクチル - フルオレン等)、無置換若しくは置換基を有するクロロベンゼン類 (クロロベンゼン、2 - クロロトルエン、3 - クロロトルエン、4 - クロロトルエン、2 - クロロ - m - キシレン、2 - クロロ - p - キシレン、3 - クロロ - o - キシレン、4 - クロロ - o - キシレン、4 - クロロ - m - キシレン、5 - クロロ - m - キシレン、1 - クロロ - 2 - エチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - エチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - プロピルベンゼン、1 - クロロ - 4 - n - ブチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - tert - ブチルベンゼン、1 - クロロ - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2 - クロロアニソール、3 - クロロアニソール、4 - クロロアニソール、1 - クロロナフタレン、2 - クロロナフタレン、2 - ク

30

40

50

ロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、9-クロロアントラセン、9-クロロフェナンスレン、N-メチル-3-クロロカルバゾール、N-エチル-3-クロロカルバゾール、N-プロピル-3-クロロカルバゾール、N-ブチル-3-クロロカルバゾール、2-クロロフルオレン、2-クロロ-9,9-ジメチル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジエチル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジイソプロピル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジ-n-ブチル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジ-tert-ブチル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジ-sec-ブチル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジ-n-ヘキシル-フルオレン、2-クロロ-9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン等)、及び、無置換若しくは置換基を有するヨードベンゼン類(ヨードベンゼン、2-ヨードトルエン、3-ヨードトルエン、4-ヨードトルエン、2-ヨード-m-キシレン、2-ヨード-p-キシレン、3-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-m-キシレン、5-ヨード-m-キシレン、1-ヨード-2-エチルベンゼン、1-ヨード-4-エチルベンゼン、1-ヨード-4-プロピルベンゼン、1-ヨード-4-n-ブチルベンゼン、1-ヨード-4-tert-ブチルベンゼン、1-ヨード-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-ヨードアニソール、3-ヨードアニソール、4-ヨードアニソール、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、2-ヨードビフェニル、3-ヨードビフェニル、4-ヨードビフェニル、9-ヨードアントラセン、9-ヨードフェナンスレン、N-メチル-3-ヨードカルバゾール、N-エチル-3-ヨードカルバゾール、N-プロピル-3-ヨードカルバゾール、N-ブチル-3-ヨードカルバゾール、2-ヨードフルオレン、2-ヨード-9,9-ジメチル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジエチル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジイソプロピル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジ-n-ブチル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジ-tert-ブチル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジ-sec-ブチル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジ-n-ヘキシル-フルオレン、2-ヨード-9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン等)を例示することができる。好ましくはハロベンゼンである。

【0054】

本発明の処理方法において、前記一般式(22)で表される芳香族二級アミン及び/又は一般式(23)で表される芳香族ハライドは、前記一般式(18)で表される芳香族ジハライド及び前記一般式(19)で表される芳香族一級アミン又は芳香族二級ジアミンとの反応により得られるトリアリールアミンポリマーを製造してから加えて反応させても良いし、トリアリールアミンポリマーを製造する過程の途中で反応器内へ直接加えて反応させても良い。好ましくは、ポリマー製造時に、一定時間重合反応後に反応器内へ逐次添加することにより反応させる方法である。

【0055】

本発明の処理方法において、前記一般式(22)で表される芳香族二級アミン及び/又は一般式(23)で表される芳香族ハライドの添加量は、反応に用いるトリアリールアミンポリマーの分子量や重合反応条件により一定ではないため特に限定するものではないが、重合時に直接加える場合には、原料である前記一般式(18)で表される芳香族ジハライドに対して0.01~0.8倍モルの割合で添加することが好ましく、更に好ましくは0.1~0.5倍モルの割合である。

【0056】

本発明の処理方法において、触媒として用いるパラジウム化合物、ホスフィン並びに塩基の使用量は、反応に用いるトリアリールアミンポリマーの分子量により一定ではないため特に限定するものではないが、例えば、重合反応時に芳香族二級アミン及び/又は芳香族ハライドを直接加える場合においては、パラジウム化合物を更に添加する必要はなく、簡略化が可能である。

【0057】

本発明のトリアリールアミンポリマーの製造は、通常は不活性溶媒存在下で実施することが好ましい。使用する溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特

に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうち、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0058】

本発明のトリアリールアミンポリマーの製造は、好ましくは常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施するが、例えば加圧条件であっても実施することは可能である。

【0059】

本発明の方法において反応温度は、トリアリールアミンを製造することが可能な反応温度であれば特に限定するものではないが、通常20～300、好ましくは50～200、より好ましくは100～150の範囲である。

【0060】

本発明の方法において反応時間は、製造するトリアリールアミンポリマーにより一定ではないため特に限定するものではないが、多くの場合、数分～72時間の範囲から選択すれば良い。好ましくは24時間未満である。

【発明の効果】

【0061】

本発明のトリアリールアミンポリマーは、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料、発光材料及びバッファー材料として極めて有用である。

【実施例】

【0062】

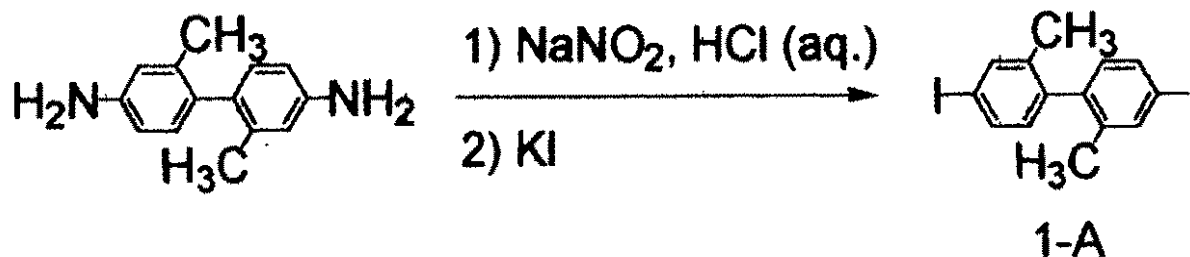
以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0063】

実験例1(4,4'-ジヨード-2,2'-ジメチル-ビフェニル(1-A)の合成)

【0064】

【化16】



300mlナスフラスコに、室温下、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチル-ビフェニル 6.37g(30mmol)、蒸留水60ml、塩酸13.75g(132mmol)を仕込んだ。この白色懸濁溶液を0以下へ冷却した後、亜硝酸ナトリウム4.55g(66mmol)の水(15g)溶液を内温が0以上にならないようにゆっくり滴下し、1時間攪拌した。この水溶液を300mlセパラブルフラスコ内のヨウ化カリウム19.92g(120mmol)、蒸留水(120ml)中へゆっくり滴下し、60で3時間熟成した。室温まで冷却後、ジクロロメタンを用いて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を減圧留去後、シクロヘキサンのカラムクロマトグラフィーで原点処理を実施した。その後、再結晶(エタノール/クロロホルム)により白色結晶を7.83g得た(収率60%)。NMR及び赤外分光分析から目的物であることを確認した。

【0065】

¹H-NMR(CDCl₃): 7.63(2H; s), 7.55(2H; d, 8Hz), 6.79(2H; d, 8Hz), 1.99(6H; s)

10

20

30

40

50

IR (KBr) : 2919, 1579, 1467, 1381, 1191, 1080, 1001, 877, 863, 827, 806

実施例 1 (化合物 52 の合成)

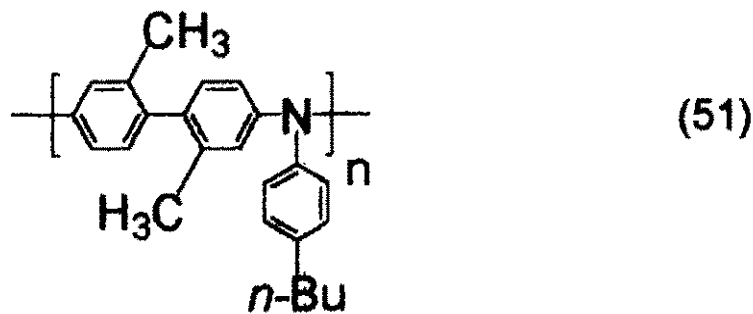
冷却管、温度計を装着した 100 ml 四つ口丸底フラスコに、室温下、4,4'-ジヨード-2,2'-ジメチルビフェニル 4.34 g (10 mmol)、4-n-ブチルアニリン 1.64 g (11 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.31 g (24 mmol; 臭素原子に対して 1.2 当量) 及び o-キシレン 35 ml を仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体 22.9 mg (0.025 mmol; 臭素原子に対して 0.25 mol%) 及びトリ-tert-ブチルホスフィン 0.22 ml (パラジウム原子に対して原子 4 当量) の o-キシレン (5 ml) 溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を 120 °C まで昇温し、120 °C で加熱攪拌しながら 3 時間熟成した。反応終了後、この反応混合物を約 80 °C まで冷却した後、90% アセトン水溶液 (200 ml) の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥し白色粉体を得た (91%)。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (51) で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。

10

【0066】

【化17】

20



30

続いて冷却管、温度計を装着した 100 ml 四つ口丸底フラスコに、室温下一般式 (51) 2.97 g、プロモベンゼン 0.79 g (5 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 0.58 g (6 mmol) 及び o-キシレン 25 ml を仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体 18.3 mg (0.02 mmol) 及びトリ-tert-ブチルホスフィン 0.18 ml の o-キシレン (5 ml) 溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を 120 °C まで昇温し、120 °C で加熱攪拌しながら 3 時間熟成した。この反応混合物を室温まで冷却した後、蒸留水 (10 ml) を加えて水洗を実施した (3 回)。溶媒を一部減圧留去した後、90% アセトン水溶液 (300 ml) の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥し白色粉体を得た (94%)。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (52) で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。元素分析及び赤外分光分析の測定結果をそれぞれ表 1 及び図 1 に示す。

40

【0067】

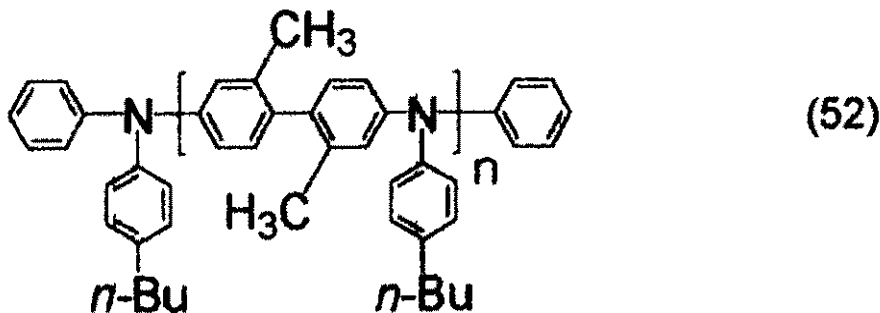
【表 1】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.7	7.5	4.2
理論値 (wt%)	88.0	7.7	4.3

また、得られたポリマーをTHF系GPC（東ソー（株）製：HLC-8220；カラム：G4000H_xL-G3000H_xL-G2000H_xL-G2000H_xL（いずれも東ソー（株）製）にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量9,700及び数平均分子量6,500（分散度1.5）であった。ガラス転移温度は149を示した。紫外可視分光光度計（（株）日立製作所製）及び光電子分光法（理研計器（株）製、AC-2）を用い測定した結果、バンドギャップ3.3 eV、HOMO準位5.4 eV、LUMO準位2.1 eVであった。

【0068】

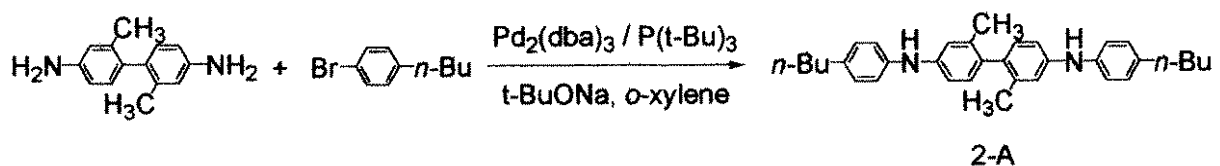
【化18】



実験例2（N,N'-ビス（4-n-ブチルフェニル）-2,2'-ジメチルベンジジン（2-A）の合成）

【0069】

【化19】



冷却管、温度計を装着した300ml三口丸底フラスコに、室温下、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル 10.61g (50mmol)、4-ブromo-n-ブチルベンゼン 21.95g (103mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 11.53g (120mmol)及びo-キシレン 190mlを仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体228.93mg (0.25mmol)及びトリ-tert-ブチルホスフィン 2.2ml (0.2g/mlトルエン溶液)のo-キシレン（10ml）溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を120まで昇温し、120で加熱攪拌しながら3時間熟成した。反応終了後、この反応混合物を室温まで冷却した後、純水を50ml加え反応を停止した。有機層を抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、トルエン/ヘキサン=1のカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体を11.4g得た（47%）。NMRから目的物2-Aであることを確認した。

【0070】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.92 - 7.12 (14H; m), 5.6 (2H; br s), 2.56 (4H; t, 8Hz), 2.04 (6H; s), 1.3 - 1.7 (8H; m), 0.93 (6H; t, 7.4Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 142.54, 140.66, 137.34, 135.79, 130.66, 129.16, 118.61, 118.13, 114.10, 35.03, 33.94, 22.47, 20.27, 14.10

実施例2 (化合物53の合成)

実施例1において、4,4'-ジヨード-2,2'-ジメチルビフェニル 4.34g (10mmol)の代わりに4,4'-ジヨードビフェニル 2.03g (5mmol)を用い、4-n-ブチルアニリン 1.64g (11mmol)の代わりに2-A 2.62g (5.5mmol)を用いる以外は、実施例1に記載した方法に従い実施し、白色粉体を得た(quant.)。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式(53)で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。元素分析及び赤外分光分析の測定結果をそれぞれ表2及び図2に示す。

【0071】

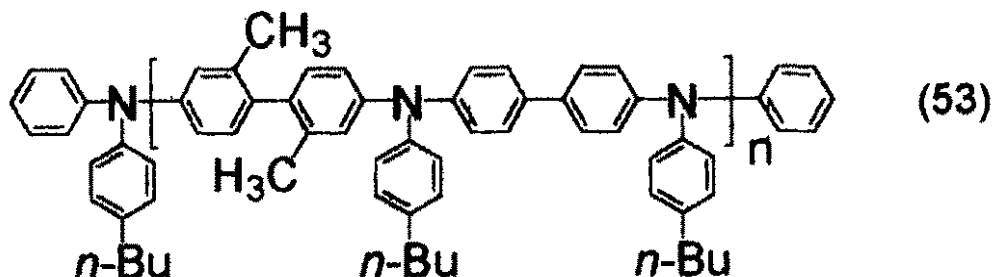
【表2】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.9	7.3	4.3
理論値 (wt%)	88.1	7.4	4.5

また、得られたポリマーをTHF系GPC(東ソー(株)製: HLC-8220; カラム: G4000 H_xL -G3000 H_xL -G2000 H_xL -G2000 H_xL (いずれも東ソー(株)製))にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量21,500及び数平均分子量9,800(分散度2.2)であった。ガラス転移温度は164を示した。紫外可視分光光度計((株)日立製作所製)及び光電子分光法(理研計器(株)製、AC-2)を用い測定した結果、バンドギャップ3.1eV、HOMO準位5.3eV、LUMO準位2.2eVであった。

【0072】

【化20】



実験例3 (4,4'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-2,2'-ジメトキシベンジン(3-D)の合成)

【0073】

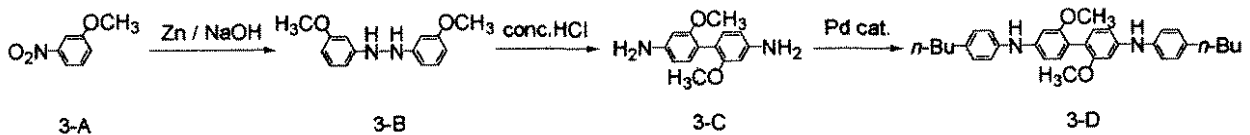
10

20

30

40

【化 2 1】



冷却管、温度計を装着した500ml三口丸底フラスコに、室温下3-Aを16.38g(107.1mmol)、亜鉛粉末19.7g(301.4mmol)、プロパノール200mlを仕込んだ。この混合溶液を115にて還流させながら、20%水酸化ナトリウム水溶液106.4g(532mmol)を1時間かけて滴下した後、一晚還流攪拌した。反応終了後、有機層を抽出、硫酸マグネシウムで乾燥し、褐色の粘調オイルとして3-Bを13.7g得た(100%)。

10

【0074】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 6.36 - 6.46 (6H; m), 7.11 (2H; d, 8.4, 8.8 Hz), 5.59 (2H; brs), 3.74 (6H; s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) : 160.82, 150.33, 130.13, 105.21, 105.04, 98.37, 55.20

冷却管、温度計を装着した500ml三口丸底フラスコに、室温下、3-Bを13.6g(56mmol)、エタノール200mlを仕込み、冷浴中0まで冷却した後、濃塩酸とエタノールの混合溶液65ml(容積比1:1)を1時間半かけて滴下し、一晚室温で攪拌した。反応終了後、得られた沈殿物をろ過、中和洗浄、水洗、乾燥し、白色固体として3-Cを4.8g得た(3-Aから37%)。NMR及び融点から目的物3-Cであることを確認した。

20

【0075】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 6.76 (2H; d, 7.8 Hz), 6.19 (2H; d, 2.2 Hz), 6.11 (2H; dd, 7.8 Hz, 2.2 Hz), 4.28 (4H; brs), 3.59 (6H; s)

融点 = 187 - 191 (文献値 : 187 - 188)

3-Cから3-Dへは実施例2に記載した方法に従い実施し、無色針状結晶として3-Dを6.0g得た(60%)。NMRから目的物3-Dであることを確認した。

30

【0076】

$^1\text{H-NMR}$ (THF) : 7.13 (2H; brs), 7.03 (8H; s), 6.97 (2H; d, 8.2 Hz), 6.65 (2H; d, 2 Hz), 6.60 (2H; dd, 8 Hz, 2 Hz), 3.64 (6H; s), 2.54 (4H; t), 1.61 (4H; m), 1.39 (4H; m), 0.93 (6H; t)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF) : 158.98, 145.11, 142.61, 135.01, 132.64, 129.57, 120.82, 118.60, 108.89, 101.19, 55.57, 35.83, 34.99, 23.25, 14.21

融点 = 128 - 130

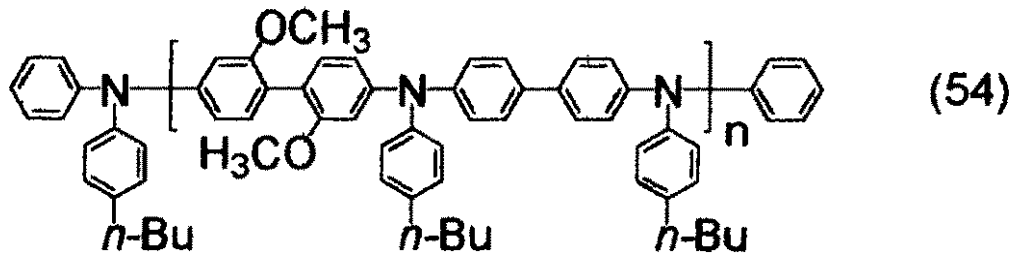
実施例3(化合物54の合成)

実施例2において、2-A 2.62g(5.5mmol)の代わりに上記3-D 3.05g(6mmol)を用いる以外は実施例2に記載の方法に従い実施し、白色粉体を得た。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式(54)で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。また、得られたポリマーは、ポリスチレン換算で重量平均分子量16,700及び数平均分子量13,800(分散度1.2)であった。ガラス転移温度は159、バンドギャップは2.9eVであった。

40

【0077】

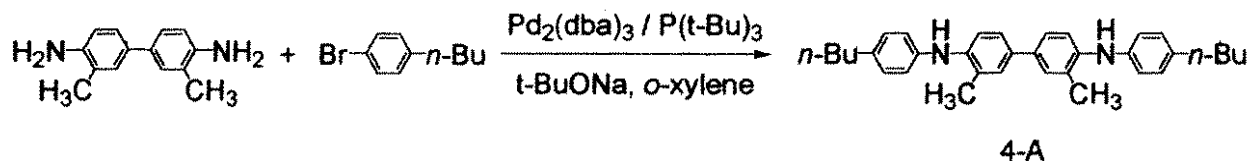
【化 2 2】



実験例 4 (4, 4'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン(4-A)の合成) 10

【0078】

【化 2 3】



実験例 2 において、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニルの代わりに 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニルを用いる以外は、実験例 2 に記載した方法に従い実施し、淡黄色結晶として 4-A を得た (43%)。NMR 及び融点から目的物 4-A であることを確認した。 20

【0079】

$^1\text{H-NMR}$ (THF) : 7.40 (2H; s), 7.30 (2H; d, 8.2 Hz), 7.17 (2H; d, 8.2 Hz), 7.00 (4H; d, 8.4 Hz), 6.86 (4H; d, 8.4 Hz), 6.46 (2H; s), 2.53 (4H; t, 7.4 Hz), 2.27 (6H; s), 1.30 - 1.61 (8H; m), 0.92 (6H; t, 7.4 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF) : 143.61, 141.93, 135.04, 134.62, 129.53, 129.42, 129.33, 125.08, 119.68, 118.20, 35.81, 35.04, 23.23, 18.38, 14.41 30

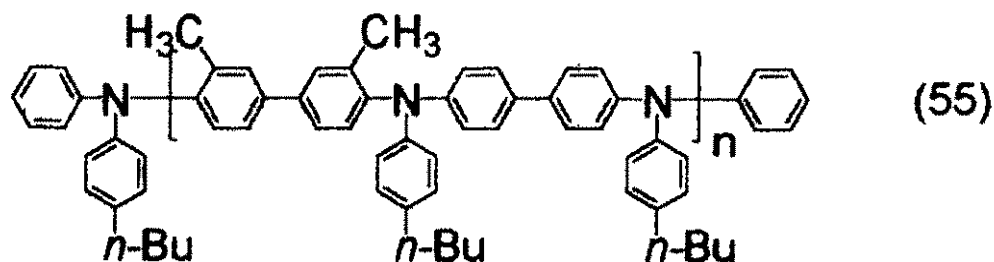
融点 = 95 - 96

実施例 4 (化合物 55 の合成)

実施例 2 において、2-A 2.62 g (5.5 mmol) の代わりに上記 4-A 2.86 g (6 mmol) を用いる以外は実施例 2 に記載の方法に従い実施し、白色粉体を得た。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (55) で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。また、得られたポリマーは、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,600 及び数平均分子量 7,200 (分散度 1.5) であった。ガラス転移温度は 162、バンドギャップは 3.0 eV であった。

【0080】

【化 2 4】

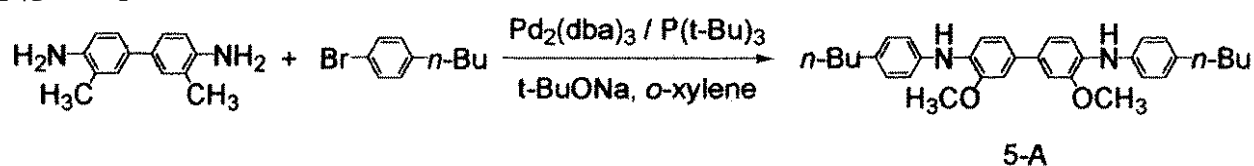


10

実験例 5 (4 , 4 ' - ビス (4 - n - ブチルフェニル) - 3 , 3 ' - ジメトキシベンジンの合成)

【 0 0 8 1】

【化 2 5】



20

実験例 2 において、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニルの代わりに 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニルを用いる以外は、実験例 2 に記載した方法に従い実施し、無色針状結晶として 5 - A を得た (4 4 %)。NMR 及び融点から目的物 5 - A であることを確認した。

【 0 0 8 2】

$^1\text{H-NMR}$ (THF) : 7 . 0 2 - 7 . 2 5 (1 4 H ; m) , 6 . 5 8 (2 H ; s) , 3 . 9 1 (6 H ; s) , 2 . 5 4 (4 H ; t , 7 . 8 H z) , 1 . 3 0 - 1 . 7 2 (8 H ; m) , 0 . 9 3 (6 H ; t , 7 . 4 H z)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF) : 1 4 9 . 6 9 , 1 4 2 . 0 2 , 1 3 5 . 5 4 , 1 3 3 . 9 1 , 1 3 3 . 2 1 , 1 2 9 . 5 7 , 1 1 9 . 2 2 , 1 1 5 . 4 7 , 1 0 9 . 8 1 , 5 5 . 9 6 , 3 5 . 8 3 , 3 4 . 9 7 , 2 3 . 2 3 , 1 4 . 4 1

30

融点 = 1 0 8 - 1 1 0

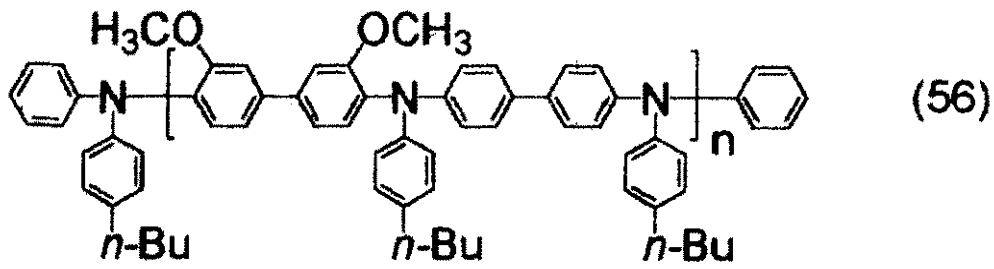
実施例 5 (化合物 5 6 の合成)

実施例 2 において、2 - A 2 . 6 2 g (5 . 5 m m o l) の代わりに上記 5 - A 3 . 0 5 g (6 m m o l) を用いる以外は実施例 2 に記載の方法に従い実施し、白色粉体を得た。得られた粉体を元素分析及び赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (5 6) で表されるトリアリールアミンポリマーであることが確認された。また、得られたポリマーは、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 8 , 3 0 0 及び数平均分子量 1 4 , 7 0 0 (分散度 1 . 2) であった。ガラス転移温度は 1 5 2 、バンドギャップは 2 . 9 e V であった。

40

【 0 0 8 3】

【化 2 6】



10

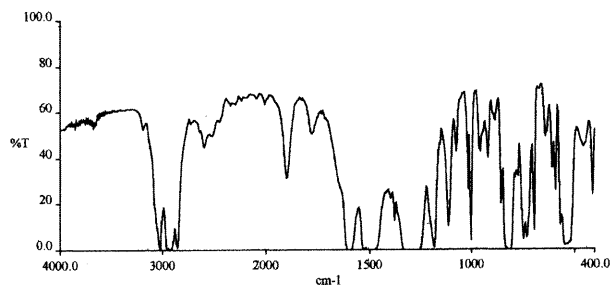
【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 4】

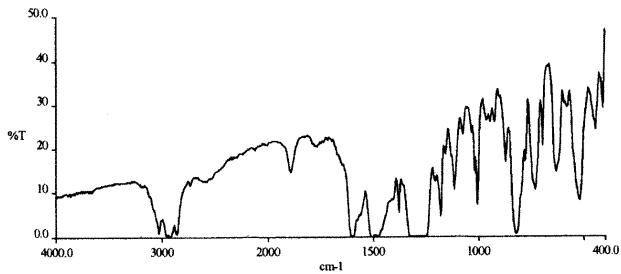
【図 1】実施例 1 で得られたトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析チャートを示す。

【図 2】実施例 2 で得られたトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析チャートを示す。

【図 1】



【図 2】

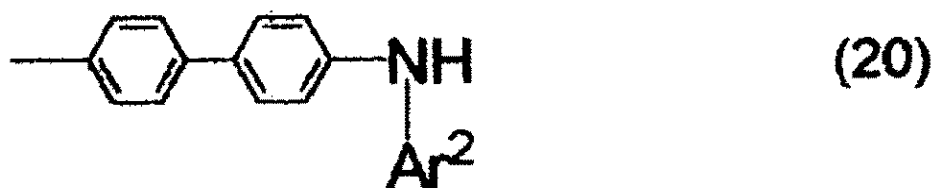


フロントページの続き

【要約の続き】



(Ar¹は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基、ヘテロアリール基。Bは水素原子又は下記一般式(20))



(Ar²は無置換若しくは置換基を有する炭素数6～60のアリール基、アリールアミノ基、ヘテロアリール基。)で表される基である。)で表される芳香族一級アミン又は芳香族二級ジアミンを、パラジウム化合物とホスフィンからなる触媒並びに塩基の存在下で重合させる。

【選択図】なし

专利名称(译)	三芳胺聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	JP2005285749A	公开(公告)日	2005-10-13
申请号	JP2005038240	申请日	2005-02-15
[标]申请(专利权)人(译)	东曹株式会社		
申请(专利权)人(译)	Tosoh公司		
[标]发明人	鈴木孝生 西山正一 江口久雄		
发明人	鈴木 孝生 西山 正一 江口 久雄		
IPC分类号	H01L51/50 C08G73/02 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.D C08G73/02 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 4J043/PA01 4J043/QB15 4J043/QB16 4J043/QB17 4J043/ZB21 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF19		
优先权	2004059398 2004-03-03 JP		
其他公开文献	JP4956898B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种新颖的三芳基胺聚合物，该聚合物具有载流子传输性能，可用于有机电致发光（EL）器件的空穴传输层或空穴注入层。

解决方案：通用公式（18）（X1, X2是卤素，R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8为氢，卤素，烷基，烷氧基，烯基，芳基，芳基氨基等。至少一个为氢以外的取代基。）通式（19）。（Ar1是碳原子数为6~60的未取代或取代的芳基，芳基氨基，杂芳基。B是氢原子或下述通式（20）（Ar2是由具有6至60个碳原子的未取代或取代的芳基，芳基氨基和杂芳基表示的基团。）在由钯化合物和膦组成的催化剂和碱的存在下，使（a）表示的芳族伯胺或芳族仲二胺聚合。[选择图]无

