

(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2005-104981
(P2005-104981A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 13/547
C07C 2/00
C07C 13/567
C07C 13/72
C07C 41/30

F 1

C07C 13/547
C07C 2/00
C07C 13/567
C07C 13/72
C07C 41/30

テーマコード(参考)

3K007
4C023
4C204
4H006

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-279354 (P2004-279354)
(22) 出願日 平成16年9月27日 (2004.9.27)
(31) 優先権主張番号 2003-067197
(32) 優先日 平成15年9月27日 (2003.9.27)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 399101854
コリア インスティテュート オブ サイ
エンス アンド テクノロジー
大韓民国, ソウル 136-130, ソン
ブク-ク, ハウォルコックードン 39-
1
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇
(74) 代理人 100075225
弁理士 篠田 文雄
(74) 代理人 100113653
弁理士 束田 幸四郎
(72) 発明者 趙 顯 南
大韓民国ソウル特別市陽川区新亭洞 312
木洞 新市街地アパート 925-1501
最終頁に続く

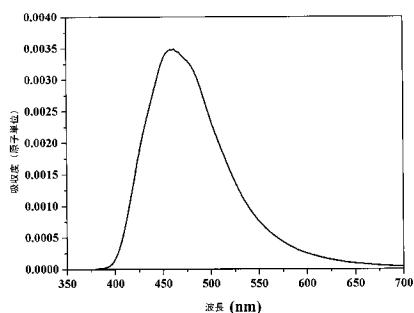
(54) 【発明の名称】シクロペントジエノンから誘導される化合物及びその製造方法、並びにこれを用いたEL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機電界発光素子又はその他の光学素子用の、シクロペントジエノンから誘導される化合物及びその製造方法、並びにこれを用いたEL素子を提供する。

【解決手段】 式(1)の化合物(式中、mは0~5の整数; XはS、CR₁R₂、CR₁=CR₂、C=CR₁R₂、C=NR₁、C=NNR₁R₂; R₁、R₂、R₃、R₁、R₂及びR₃は同一又は異なって、互いに独立して、水素、炭素数1~22個の脂肪族アルキル基、炭素数1~22個の脂環族アルキル基及びアルコキシ基、並びに炭素数6~18個のアリール基及びアリールオキシ基からなる群より選択される1つの基; Arは、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びその誘導体からなる群より選択される1つの芳香族環又はヘテロ環である)。

【化29】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)：

【化 1】



10

(式中、

mは、0～5の整数であり、

Xは、S、C R₁ R₂、C R₁ = C R₂、C = C R₁ R₂、C = N R₁、C = N N R₁ R₂であり、R₁、R₂、R₃、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なって、それぞれ互いに独立して、水素、炭素数1～22個の脂肪族アルキル基、炭素数1～22個の脂環族アルキル基及びアルコキシ基、並びに炭素数6～18個のアリール基及びアリールオキシ基からなる群より選択される1つの基であり、

Arは、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びその誘導体からなる群より選択される1つの芳香族環又はヘテロ環を示す)

で示される化合物。

【請求項 2】

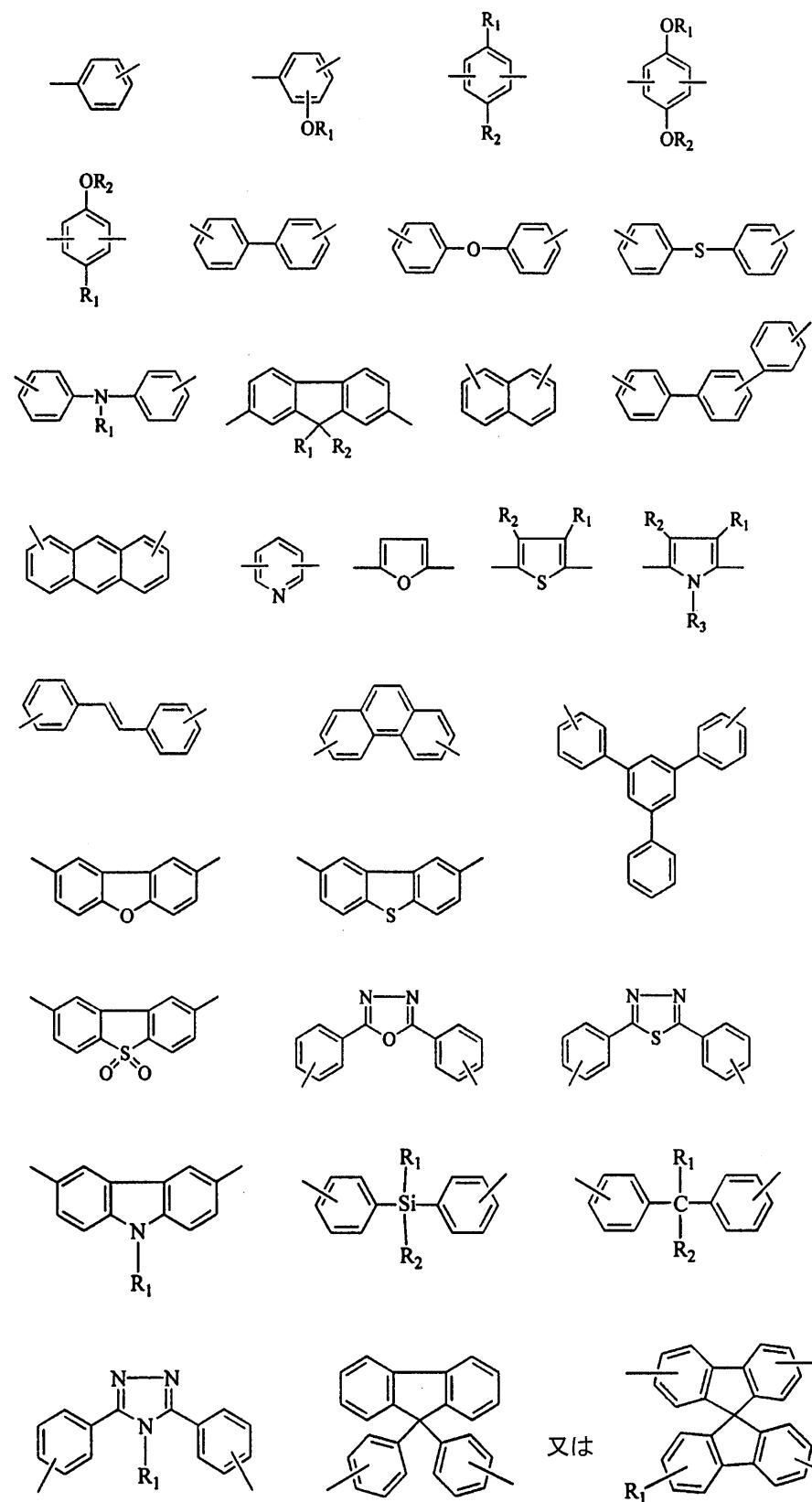
R₁、R₂、R₃、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なって、それぞれ互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、シクロプロピル、シクロ pentenyl、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエチル、シアノエチル、カルボキシメチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル及びその誘導体からなる群より選択される、請求項1記載の化合物。

【請求項 3】

Arは、式(2)：

30

【化2】



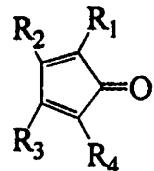
(式中、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエチル)

ル、シアノエチル、カルボキシメチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル及びその誘導体からなる群より選択される1つの基である)で示される構造の置換基から選択される、請求項1記載の化合物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項記載の化合物の製造方法であって、出発物質として、式(3)又は(4)：

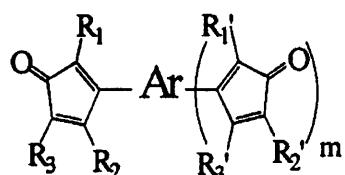
【化3】



(3)

10

【化4】



(4)

20

(式中、

mは、0～5の整数であり、

R₁、R₂、R₃、R_{1'}、R_{2'}、R_{3'}及びR₄は、同一又は異なって、それぞれ互いに独立して、水素、炭素数1～22個の脂肪族アルキル基、炭素数1～22個の脂環族アルキル基及びアルコキシ基、並びに炭素数6～18個のアリール基及びアリールオキシ基からなる群より選択される1つの基であり、

Arは、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びその誘導体からなる群より選択される1つの芳香族環又はヘテロ環を示す)

で示されるシクロ pentadienone基を有する化合物を使用して、式1の化合物を得る方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項記載の化合物を発光層として含む電界発光素子。

【請求項6】

陽極/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、又は陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極により構成される、請求項5記載の電界発光素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光(electroluminescence; 以下「EL」という)素子、又はその他の光学素子に使用される、シクロ pentadienone(cyclopentadienone)から誘導される化合物及びその製造方法、並びにこれを用いたEL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

米国イーストマン・コダック社のTang氏が、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminum; 以下、「Alq3」という)を

50

発光材料として使用する緑色発光現象を発表して以降 (Appl.Phys.Lett.,51,p913(1987) 参照)、今まで有機EL材料に関する数多くの研究開発が行われている。

そして、現在、有機EL素子に使用される発光材料は、蛍光材料として広く利用されている Alq₃ のような金属錯体化合物 (Chem.Lett.,p593(1997)、IEEE Trans Electron Devices,44,p1208(1997)) と、熒光材料 (Nature,403,p750(2000)、Synth.Met.,及び122,p203(2001) 参照) とに区分される。さらに、多様な種類の有機化合物が有機単分子発光材料又はその他の有機EL用の材料として紹介されている (Chem.Rev.,171,p161(1998)、Phys.World,12,p27(1999)、J.Mater.Chem.,10,p1(2000) 及び Mater.Sci.Eng.,R39,p143(2002) 参照)。

【0003】

一方、有機単分子発光材料とは別に、高分子系発光材料に関して多くの研究が進行されている。すなわち、1990年に英国ケンブリッジ大学の Friend 教授がポリフェニレンビニレン (poly(phenylenevinylene)) の発光現象を最初に報告して以降 (Nature, 347, p539(1990))、多くの高分子発光材料が報告されている (Angew.Chem.Int.Ed.,37,p402(1998)、Nature,397,p121(1999)、Prog.Polymer.Sci.,25,p1089(2000) 及び Adv.Mater.,12, p1737(2000) 参照)。

【0004】

一方、シクロペンタジエノン又はこれらの誘導体を有機EL材料として使用した例は極めて少ないが、これらと類似する化合物、例えば、フェニル基置換シクロペンタジエン化合物を、発光材料として使用したものがある (Appl.Phys.Lett.,56,p799(1990))。その他、ビス - アセチレン又はジエチル基を有する化合物、及びビス - シクロペンタジエノン基を有する化合物 (J.Org.Chem.,28,p2725(1963)、Chem.Rev.,65,p261(1965)、J.Org.Chem.,30,p3354(1965) 及び米国特許第4,400,540号 参照) をディールス・アルダー反応を介する重合反応により、フェニル基で多置換されたポリフェニレン系重合体 (J.Polymer.Sci.,PartB,4,p791(1966)、J.Polymer.Sci.,PartA-1,5,p2721(1967)、J.Polymer.Sci.,PartB,7,p519(1969)、Macromolecules,5,p49(1972)、Macromolecules,28,p124(1995)、Macromolecules,33,p3525(2000) 参照) を製造し、これを発光材料として使用した例がある。

【0005】

上記の重合体は、光受容体 (photoreceptor) として応用することができ (米国特許第5,882,829号 参照)、又はマイクロ電子産業界、特に、集積回路分野において誘電体として応用することができる (米国特許第5,965,679号 参照) ことのみが報告されている。すなわち、現在、シクロペンタジエノンから誘導される化合物自体はほとんどなく、さらに有機EL材料として、これらの物質を応用した例はないに等しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたもので、有機発光材料として使用し得る、シクロペンタジエノンから誘導される化合物及びその製造方法、並びにこれを利用したEL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、シクロペンタジエノンから誘導される化合物を有機EL材料として使用するための研究を絶えず行い、その結果、多様な反応を利用して新規化合物を合成し、これを有機EL素子用発光材料として応用し得ることを発見して本発明を完成した。

【0008】

よって、本発明は、1種以上のシクロペンタジエノン基を有する化合物から誘導される式 (1) で示される化合物及びその製造方法、並びにこれを利用した有機EL素子に関する。

【0009】

10

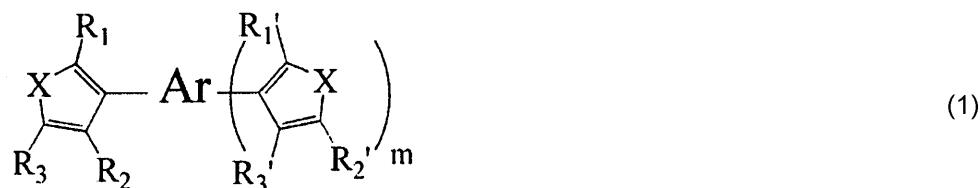
20

30

40

50

【化5】



【0010】

式中、mは、0～5の整数であり、

Xは、S、C R₁ R₂、C R₁ = C R₂、C = C R₁ R₂、C = N R₁、C = N N R₁ R₂であり、

R₁、R₂、R₃、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なって、それぞれ互いに独立して、水素、炭素数1～22個の脂肪族アルキル基、炭素数1～22個の脂環族アルキル基及びアルコキシ基、並びに炭素数6～18個のアリール基及びアリールオキシ基からなる群より選択される1つの基であり、

Arは、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びその誘導体からなる群より選択される1つの芳香族環又はヘテロ環を示す。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、シクロペンタジエノン基を有する化合物から誘導された、有機発光材料として使用し得る化合物及びその製造方法、並びにこれを用いたEL素子を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、より詳しくは、上記R₁、R₂、R₃、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なってそれ互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、シアノエチル、カルボキシメチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル及びその誘導体からなる群より選択される1つの基である。好ましくはArは、O、S、N、Si、アリール、アルケニレン、アルキレンで中断されていてもよく、さらにO、S、N、アリール、アルキル、アルコキシ、オキソで置換されていてもよい、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシランからなる群より選択される1つの基である。特に好ましいArの例としては、式(2)：

【0013】

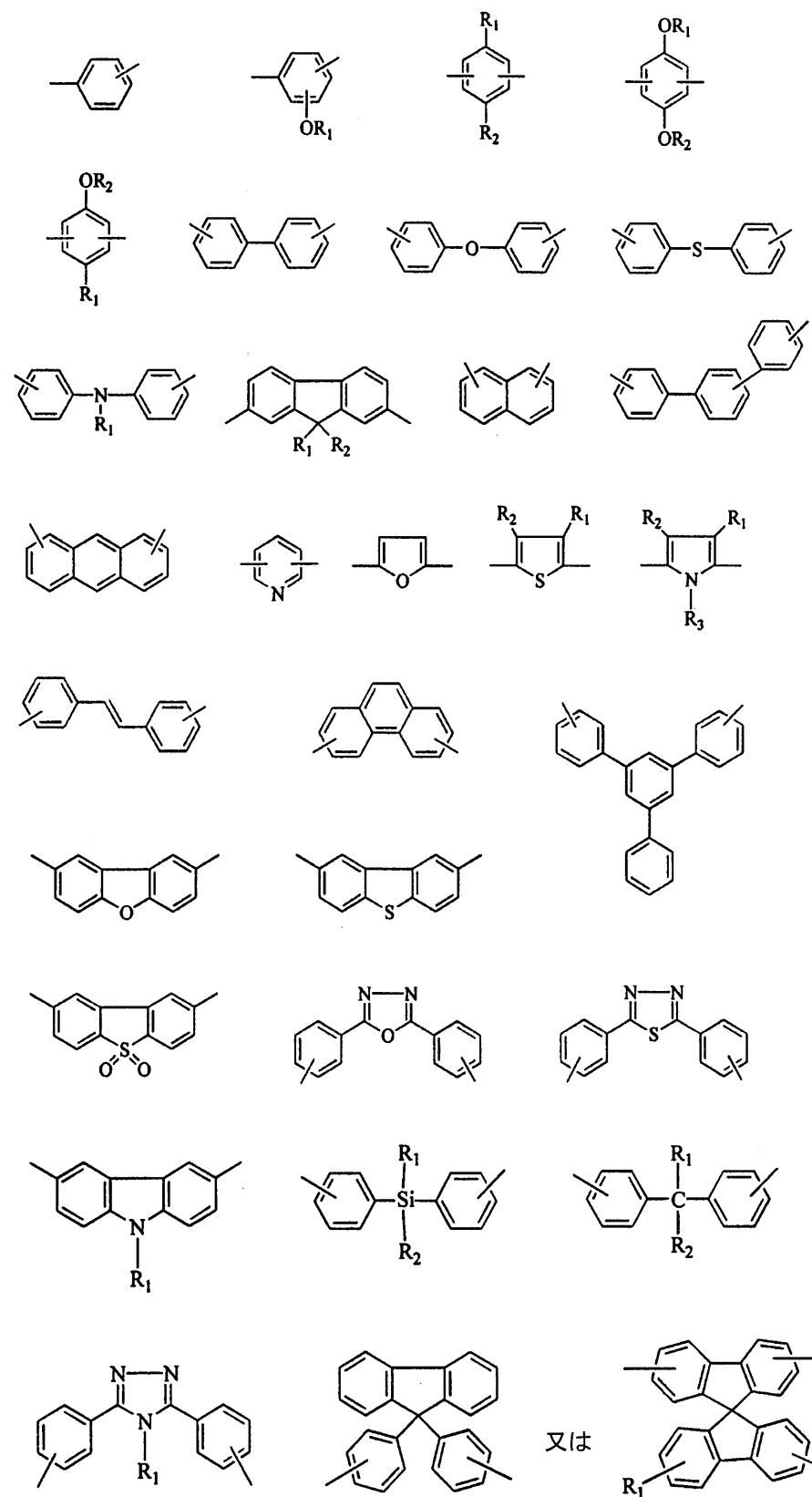
10

20

30

40

【化6】



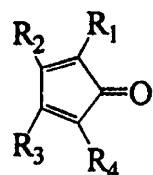
【0014】

(式中、R₁、R₂ 及び R₃ は、上記式(2)と同義である)
で示される基が含まれる。

本発明の式(1)の化合物は、シクロペンタジエノン基を有する式(3)：

【0015】

【化7】



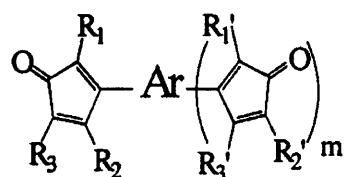
(3)

【0 0 1 6】

又は式(4)：

【0 0 1 7】

【化8】



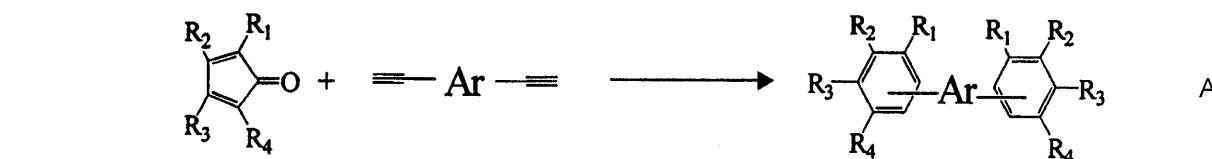
(4)

【0 0 1 8】

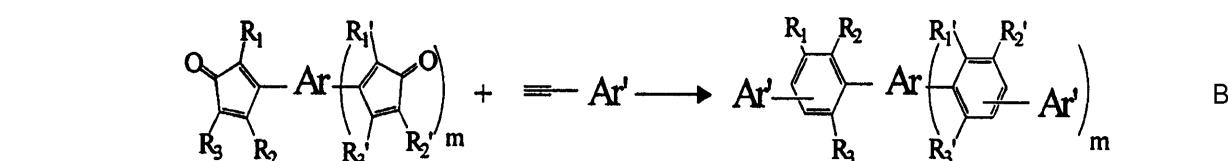
で示される化合物を出発物質として使用し、反応式A～D：

【0 0 1 9】

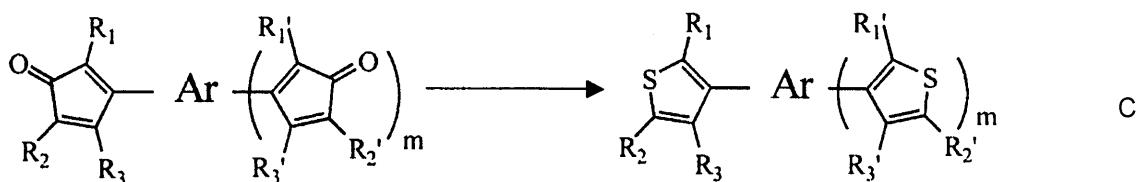
【化9】



【化10】



【化11】



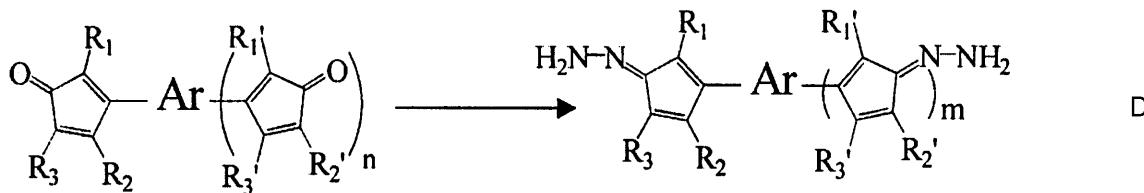
30

40

10

20

【化12】



【0020】

で示される反応により製造される。

10

【0021】

式(3)及び(4)、並びに反応式A～Dにおいて、m、R₁、R₂、R₃、R₁、R₂、R₃及びArは、式(1)と同義であり、Arは、式(1)で定義したArと同義であるが、Ar及びArは、互いに異なる場合がある。また、R₄は、上記のR₁、R₂及びR₃と同義である。

【0022】

また、本発明の式(1)の化合物は、反応式A～Dに示す反応により製造する以外にも、あらゆる出発物質を使用してあらゆる経路を経て製造することができる。すなわち、本発明の式(1)の化合物の製造において、出発物質、反応溶媒、反応温度、濃度又は触媒などを特別に限定する必要がなく、その製造収率も限定されない。

20

【0023】

また、本発明の目的の一つは、式(1)で示される化合物を、有機EL素子又はその他の光学素子の材料として応用することに関する。すなわち、本発明の有機EL素子又はその他の光学素子は、式(1)で示される化合物を含む。

【0024】

本発明において、式(1)で示される化合物を使用する有機EL素子又はその他の光学素子は、従来公知のいずれかの方法により製作することができ、その代表的な方法としては、本発明の化合物を真空蒸着又はスピンドルティングのような公知の方法により薄膜化し、そのままEL材料として使用することが挙げられる。

30

【0025】

本発明の化合物を含むEL素子は、その構成方式に特別な制限はない。したがって、発光層材料を陽極と陰極との間に置く通常の方式、すなわち陽極/発光層/陰極となる、最も典型的な素子の形態を当然に含む。また、正孔輸送層や電子輸送層の材料を共に使用して構成する(特開平2-135361号、特開平3-152184号及び特開平6-207170号参照)、すなわち、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、又は、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/陰極となる形態の構成をも含む。

【0026】

陽極としては、ガラス、透明プラスチック又は石英のような透明な支持基板に、インジウム-酸化錫(以下「ITO」という)、金、銅、酸化錫又は酸化亜鉛のような金属又は金属酸化物、若しくは、ポリピロール、ポリアニリン又はポリチオフェンのような有機半導体化合物を通常10nm～1μmの厚さで塗布した材料を使用することができる。また、陰極としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金又は銅のような金属物質又はこれらの合金を使用することができる。

40

【0027】

また、正孔輸送層としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、又はN,N-ジフェニル-N,N-(3-メチルフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン(TPD)などを使用することができる。また、電子輸送層としては、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-

50

(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、又は2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンのような化合物を使用することができる。

【0028】

これらの化合物を真空蒸着法、スピニコーティング、キャスティング又はLB法のような公知の薄膜形成方法を利用して塗布して使用することができる。

【0029】

本発明の化合物は、有機EL素子として応用し得るだけでなく、PL特性、非線形光学特性、並びに光及び電気伝導性などを示すので、光スイッチ、センサー、モジュール、ウェーブガイド、光貯蔵又は增幅材料、非線形光学材料、トランジスタ、レーザー、光伝導体、光吸収体、光屈折材料、圧電材料、磁性材料又は誘電体材料などにも応用し得るという効果がある。

【実施例】

【0030】

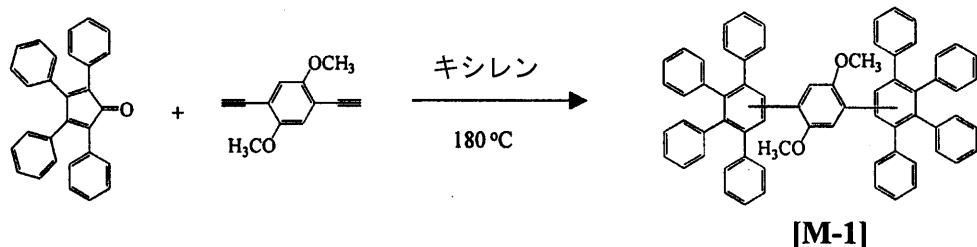
以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。ただし、これらの実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲はいかなる意味においても、これらに限定されるものではない。

【0031】

実施例1：テトラフェニルシクロペンタジエノンと1,4-ジエチル-2,5-ジメトキシベンゼンとの反応（[M-1]の合成）

【0032】

【化13】



【0033】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下でテトラフェニルシクロペンタジエノン2.0g (5.25mmol)、及び1,4-ジエチル-2,5-ジメトキシベンゼン0.27g (2.5mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、白色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-1] 0.84g (収率37%)を得た。融点は340~342であった。

¹H NMR (CDCl₃)、δ=3.28(s,6H,-OCH₃)6.58-7.58(m,44H,芳香族)

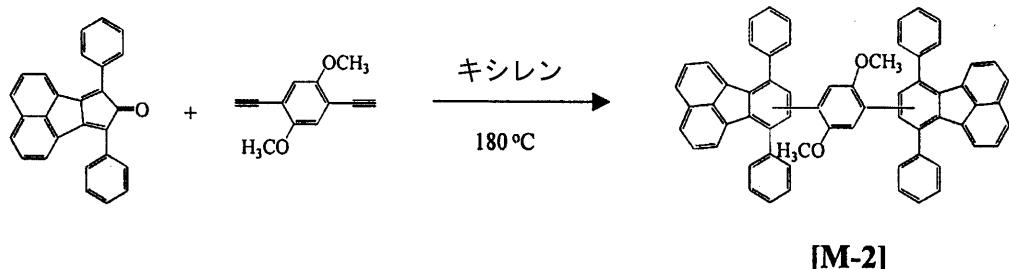
クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は305nmで、光発光の最大の波長は410nmであった。

【0034】

実施例2：7,9-ジフェニル-8H-シクロペン[а]アセナフチレン-8-オンと1,4-ジエチル-2,5-ジメトキシベンゼンとの反応（[M-2]の合成）

【0035】

【化14】



【0036】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で1,9-ジフェニル-8H-シクロペン[1]アセナフチレン-8-オン1.42g(4mmol)、及び1,4-ジエチニル-2,5-ジメトキシベンゼン0.22g(2mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、薄緑色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、薄緑色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-2] 0.69g(収率40%)を得た。融点は370~372であった。

¹H NMR(CDCl₃), δ=3.44(s,6H,-OCH₃) 6.58-8.14(m,36H,芳香族)

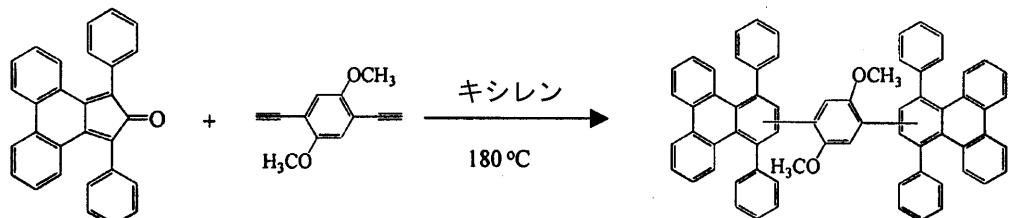
クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は335nmで、光発光の最大の波長は470nmであった。

【0037】

実施例3: 1,3-ジフェニル-2H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-オンと1,4-ジエチニル-2,5-ジメトキシベンゼンとの反応([M-3]の合成)

【0038】

【化15】



[M-3]

【0039】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で1,3-ジフェニル-2H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-オン1.6g(4mmol)、及び1,4-ジエチニル-2,5-ジメトキシベンゼン0.22g(2mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、白色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-3] 0.59g(収率35%)を得た。融点は379~381であった。

¹H NMR(CDCl₃), δ=3.12(s,6H,-OCH₃), 6.46(s,2H,芳香族), 6.99-7.69(m,34H,芳香族), 8.37-8.42(d,4H,芳香族)

クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は303nmで、光発光の最大の波長は

10

20

30

40

50

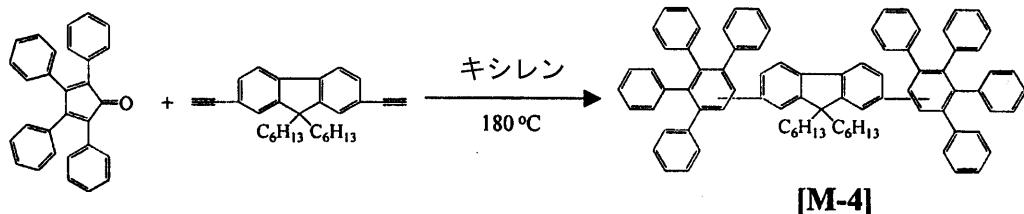
420 nmであった。

【0040】

実施例4：テトラフェニルシクロペンタジエノンと2,7-ジエチル-9,9-n-ヘキシリルフルオレンとの反応（[M-4]の合成）

【0041】

【化16】



【0042】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100mL容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下でテトラシクロペンタジエノン0.5g(1.3mmol)、及び2,7-ジエチル-9,9-n-ヘキシリルフルオレン1.27g(3.3mmol)を導入した後、キシレン10mLを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応が終結した後に温度を常温に下げ、反応混合物をアセトン/メタノール(800mL/200mL)混合溶媒に徐々に滴下すると、固体が析出される。析出された固体を濾過した後、これをクロロホルムに再び溶かしてメタノールに再沈殿させると、精製された固体が析出した。得られた固体を濾過した後、メタノールで徹底的に洗浄し、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-4] 1.06g(収率75%)の白色の固体を得た。融点は157~160であった。

¹H NMR(CDCl₃), δ=0.11-0.38(br, s, CH₃), 0.76-1.22(br, m, CH₂), 1.38-1.60(br, s, CCH₂), 6.65-7.61(m, 芳香族)

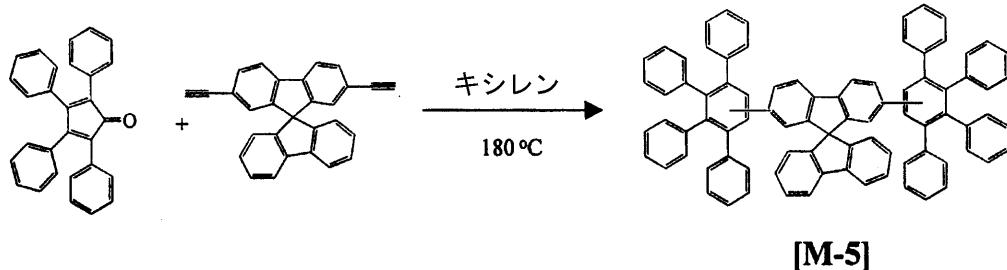
クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は327 nmで、光発光の最大の波長は377 nmであった。

【0043】

実施例5：テトラフェニルシクロペンタジエノンと2,7-ジエチル-9,9-n-スピロバイフルオレンとの反応（[M-5]の合成）

【0044】

【化17】



【0045】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100mL容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下でテトラフェニルシクロペンタジエノン1.54g(4mmol)、及び2,7-ジエチル-9,9-n-スピロバイフルオレン0.72g(2mmol)を導入した後、キシレン50mLを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、白色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の固

体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-5] 1.01g (収率47%)を得た。融点は390~393であった。図1は、化合物[M-5]の水素核磁気共鳴スペクトルを示す。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ =6.32-7.65(m,54H,芳香族)

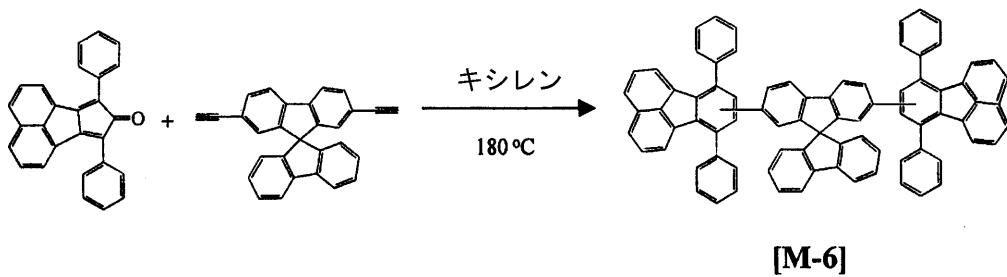
クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は300nmで、光発光の最大の波長は416nmであった。

【0046】

実施例6：7,9-ジフェニル-8H-シクロペン[a]アセナフチレン-8-オンと2,7-ジエチニル-9,9-スピロバイフルオレンとの反応([M-6]の合成)

【0047】

【化18】



【0048】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で7,9-ジフェニル-8H-シクロペン[a]アセナフチレン-8-オン1.4g(4mmol)、及び2,7-ジエチニル-9,9-スピロバイフルオレン0.72g(2mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、黄色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、黄色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-6] 0.96g(収率47%)を得た。融点は330~331であった。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ =6.51-7.72(m,48H,芳香族)

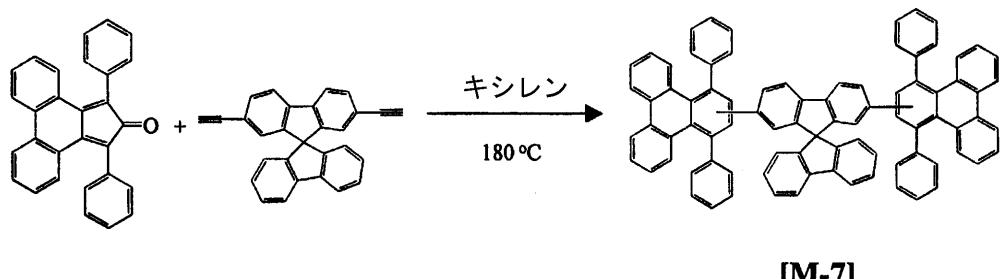
クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は310nmで、光発光の最大の波長は420nmであった。

【0049】

実施例7：1,3-ジフェニル-2H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-オンと2,7-ジエチニル-9,9-スピロバイフルオレンとの反応([M-7]の合成)

【0050】

【化19】



【0051】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で1,3-ジフェニル-2H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-オン2.9

10

20

30

40

50

3 g (7.6 mmol)、及び2,7-ジエチル-9,9-スピロバイフルオレン0.9 g (2.5 mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、白色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-7] 1.15 g (収率43%)を得た。融点は392~394であった。

¹H NMR(CDCl₃), δ=7.46-8.13(m,52H,芳香族)

クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は312nmで、光発光の最大の波長は424nmであった。

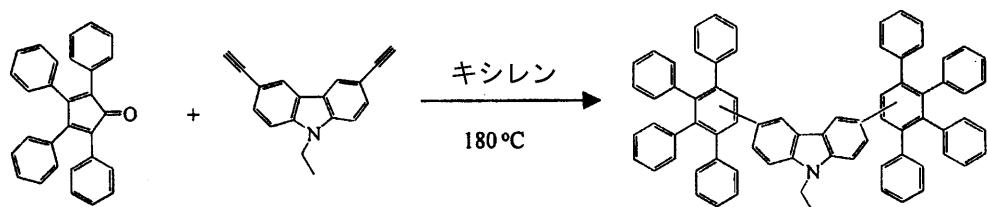
10

【0052】

実施例8：テトラフェニルシクロペニタジエノンと3,6-ジエチル-9-エチルカルバゾールとの反応([M-8]の合成)

【0053】

【化20】



[M-8]

【0054】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下でテトラフェニルシクロペニタジエノン1.54g (4mmol)、及び3,6-ジエチル-9-エチルカルバゾール0.39 (2mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、褐色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、褐色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-8] 0.66 g (収率33%)を得た。融点は280~283であった。

20

¹H NMR(CDCl₃), δ=1.43(t,2H,-CH₂), 4.23(q,3H,CH₃), 6.91-7.30(m,44H,芳香族), 7.73(s,2H,芳香族), 7.95(s,2H,芳香族)

30

クロロホルム溶液中での紫外線の最大の吸収波長は313nmで、光発光の最大の波長は397nmであった。

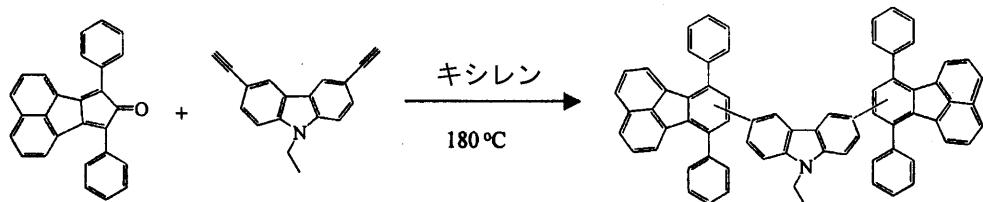
【0055】

実施例9：7,9-ジフェニル-8H-シクロペン[a]アセナフチレン-8-オンと3,6-ジエチル-9-エチルカルバゾールとの反応([M-9]の合成)

40

【0056】

【化21】



[M-9]

10

【0057】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で7,9-ジフェニル-8H-シクロペン[a]アセナフチレン-8-オン1.4g(4mmol)、及び2,7-ジエチニル-9-エチルカルバゾール0.39g(2mmol)を導入した後、キシレン50mlを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、この反応物をエタノールに徐々に滴下すると、黄色の固体が析出した。これを濾過して乾燥させた後、クロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、黄色の固体が析出したが、これを濾過した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-9] 0.68g(収率35%)を得た。融点は275~276であった。

¹H NMR(CDCl₃)，=1.43(t,2H,-CH₂)、4.23(q,3H,CH₃)，6.74(d,2H,芳香族),7.13-7.98(m,38H,芳香族)

クロロホルム溶液中の紫外線の最大の吸収波長は322nmで、光発光の最大の波長は480nmであった。

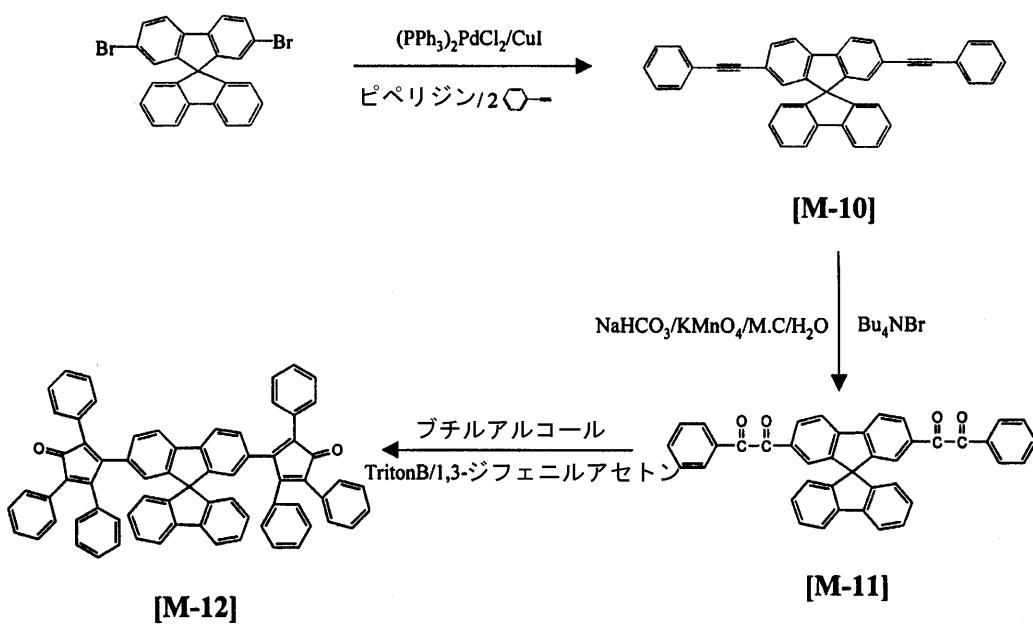
【0058】

実施例10：2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペンタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレン[M-12]の合成

【0059】

【化22】

30



40

【0060】

2,7-ビス(フェニルエチニル)-9,9-スピロバイフルオレン[M-10]の

50

合成

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた500ml容3口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で2,7-ジプロモ-9,9-スピロバイフルオレン10g(21.09mmol)、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライド0.43g(0.63mmol)及びヨウ化銅0.12g(0.63mmol)を導入し、ピペリジン300mlを加えて溶かした後、常温でフェニルアセチレン5.38g(52.61mmol)を徐々に滴下した。滴下後、反応温度を110まで徐々に上げて12時間攪拌した。反応終結後に常温まで冷却し、生成された塩を濾過して除去した後、溶媒を減圧して除去した。反応物をメチレンクロライドに溶かした後水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで水分を乾燥させた後濾過し、無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去し、エチルアセテート及びヘキサン混合溶媒で再結晶させると、黄色の結晶が得られた。40 真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-10] 6.52g(収率59.7%)を得た。融点は210~212であった。

¹H NMR(CDCl₃)，=6.74-6.78(d,2H,芳香族)、6.90(s,2H,芳香族)、7.10-7.18(t,2H,芳香族),7.24-7.28(m,6H,芳香族),7.36-7.42(m,6H,芳香族),7.52-7.57(d,2H,芳香族)7.79-7.88(t,4H,芳香族)。

【0061】2,7-ビス(フェニルグリオキサリル)-9,9-スピロバイフルオレン[M-11]の合成

攪拌器を備えた1リットル3口丸底フラスコに、[M-10] 6.41g(12.40mmol)を導入し、メチレンクロライド150mlに溶かした後、水300mlを加えた。この混合物にテトラブチルアンモニウムプロマイド0.62g、炭酸水素ナトリウム2.50g及びマンガン酸カリウム12.50gを添加して48時間攪拌した。反応が終結した後に氷浴を設置して亜硫酸ナトリウム18g及び塩酸9mlを徐々に導入した後、30分間攪拌した。この反応物を濾過した後、濾過液をメチレンクロライドで抽出した後、水で数回洗浄した。抽出した溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後溶媒を除去すると、黄色の固体が得られたが、これをエチルアセテートで再結晶させると、黄色の結晶が析出した。これを濾過した後、40 真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-11] 3.61g(収率50%)を得た。融点は134~136であった。

¹H NMR(CDCl₃)，=6.67-6.70(d,2H,芳香族),7.09-7.16(t,2H,芳香族),7.38-7.63(m,10H,芳香族),7.87-8.01(m,10H,芳香族)。

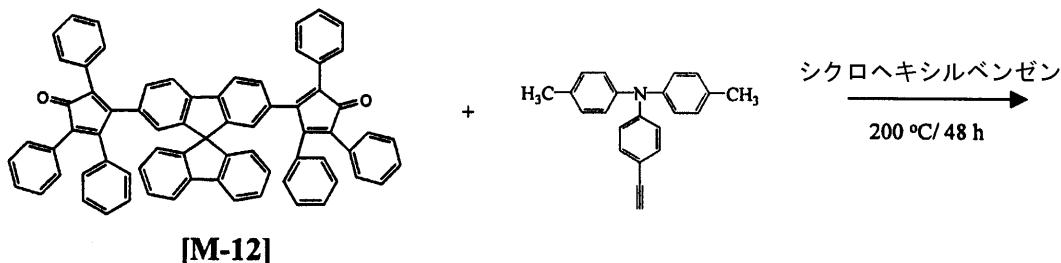
【0062】2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペンタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレン[M-12]の合成

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた1リットル3口フラスコに、アルゴン雰囲気下で[M-11] 3.50g(6.0mmol)を導入し、エタノール350ml及びブタノール150mlを加えた後、120まで加熱して溶かし、ここで得られた溶液に1,3-ジフェニル-2-プロパノン2.78g(13.2mmol)、ポタシウムハイドロオキサイド0.25g及び水4.7mlを加えた。この反応物を120で12時間反応させた。反応が終結した後に温度を徐々に0に冷却させると、濃褐色の固体が析出したが、これを濾過して冷たいエタノールで洗浄した。これを濾過した後、40 真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-12] 2.51g(収率44.6%)を得た。融点は192~195であった。

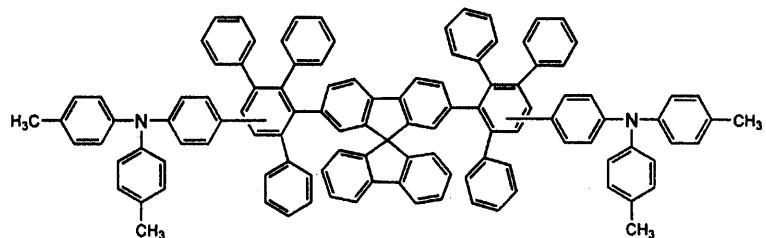
¹H NMR(CDCl₃)，=6.14(s,1H,芳香族),6.48-6.52(d,2H,芳香族),6.73-6.76(d,3H,芳香族),6.98-7.30(m,30H,芳香族),7.47-7.60(d,4H,芳香族)

【0063】実施例11：2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペンタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレンと4-エチニル-N,N-ジトリルアニリンとの反応([M-13]の合成)**【0064】**

【化23】



10



[M-13]

20

【0065】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100mI容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペニタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレン0.5g(0.54mmol)、及び4-エチニル-N,N-ジトリルアニリン0.48g(1.61mmol)を導入し、シクロヘキシルベンゼン10mIを添加した後、温度を200まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応が終結した後に温度を常温に下げ、反応物をアセトン/メタノール(800mL/200mL)混合溶媒に徐々に滴下すると、固体が析出した。析出した固体を濾過した後、これをクロロホルムに再び溶かしてメタノールに再沈殿させると、精製された固体が析出した。得られた固体を濾過した後メタノールで徹底的に洗浄し、40真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、褐色の固体[M-13]0.43g(収率54%)を得た。

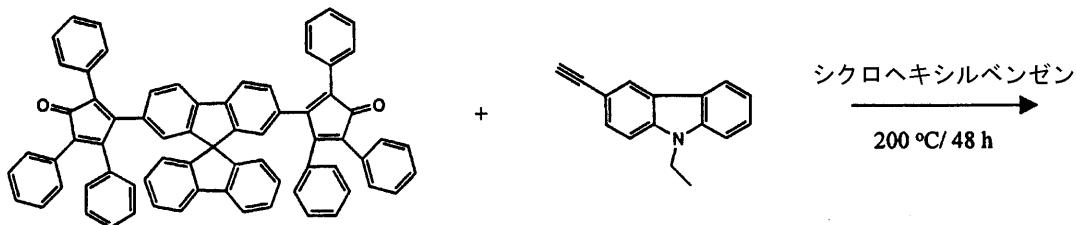
30

【0066】

実施例12：2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペニタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレンと3-エチニル-9-エチルカルバゾールとの反応([M-14]の合成)

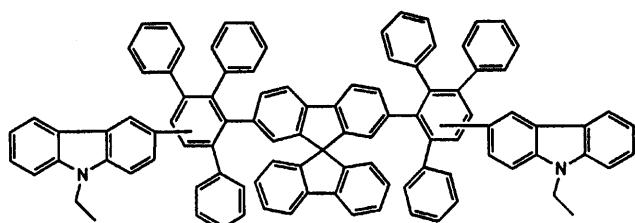
【0067】

【化24】



[M-12]

10



[M-14]

20

【0068】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた100mI容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペニタジエノン-3-イル)-9,9-スピロバイフルオレン0.5g(0.54mmol)、及び3-エチニル-9-エチルカルバゾール0.24g(1.08mmol)を導入した後、キシレン10mIを添加し、温度を180まで徐々に上げて24時間攪拌した。反応が終結した後に温度を常温に下げ、反応物をアセトン/メタノール(800mL/200mL)混合溶媒に徐々に滴下すると、固体が析出した。析出した固体を濾過した後、これをクロロホルムに再び溶かしてメタノールに再沈殿させると、精製された固体が析出した。得られた固体を濾過した後メタノールで徹底的に洗浄し、40真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-14] 0.44g(収率63%)の白色の固体を得た。

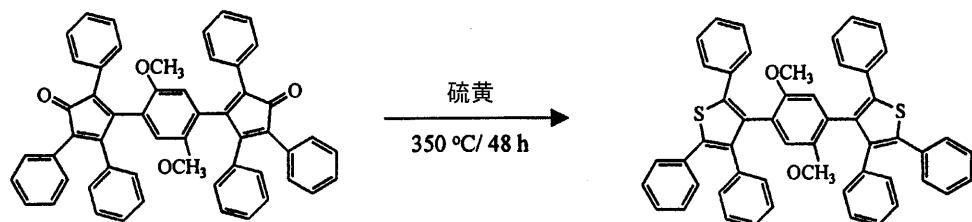
30

【0069】

実施例13：1,4-ビス(2,4,5-トリフェニルチオフェン)-2,5-ジメトキシベンゼン[M-15]の合成

【0070】

【化25】



[M-15]

40

【0071】

攪拌器及び温度計を備えた50mI容アンプルフラスコに、1,4-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペニタジエノン-3-イル)-2,5-ジメトキシベンゼン1.00

50

g (1.33 mmol)、及び硫黄0.20 g (5.88 mmol)を導入して密封した。この混合物を350で48時間反応させた。反応が終結した後に常温に温度を下げ、アンプルを開封してクロロホルムで抽出した後、水で数回洗浄した。抽出した溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後に溶媒を除去すると、暗褐色の固体が得られたが、これをエチルアセテート及びヘキサン混合溶媒で再結晶させると、褐色の結晶が得られた。40 真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-15] 0.58 g (収率57.4%)を得た。

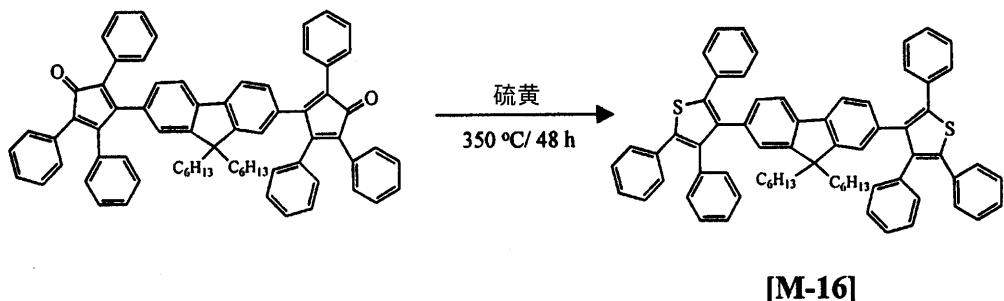
【0072】

実施例14: 2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルチオフェン)-9,9-ジヘキシルフルオレン[M-16]の合成

10

【0073】

【化26】



20

【0074】

攪拌器及び温度計を備えた50ml容アンプルフラスコに、2,7-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペニタジエノン-3-イル)-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン0.80 g (0.84 mmol)、及び硫黄0.13 g (3.82 mmol)を導入して密封した。この混合物を350で48時間反応させた。反応が終結した後に常温に温度を下げ、アンプルを開封してクロロホルムで抽出した後、水で数回洗浄した。抽出した溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後に溶媒を除去すると、暗褐色の固体が得られたが、これをエチルアセテート及びヘキサン混合溶媒で再結晶させると、褐色の結晶が得られた。40 真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-16] 0.53 g (収率66.4%)を得た。

クロロホルム溶液中の紫外線の最大の吸収波長は280 nmで、光発光の最大の波長は436 nmであった。

【0075】

実施例15: 2,3,4,5-テトラフェニルシクロペニタジエンヒドラゾン[M-17]の合成

30

【0076】

【化27】



40

【0077】

50

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた500ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下でテトラフェニルシクロペニタジエノン2.0g(5.2mmol)を導入し、ジエチレングリコール100mlを加えて溶かした後、再びヒドラジンハイドレート20ml及びヒドラジンジハイドロクロライド5.20gを添加し、200で12時間反応させた。反応が終結した後に温度を徐々に0に冷却させ、反応物を水500mlに徐々に注ぐと、黄色の固体が析出したが、これを濾過して水で洗浄した後、冷たいメタノールで再び3回洗浄した。黄色の固体を乾燥した後、エチルアセテート及びヘキサンで再結晶させると、白色の固体が析出した。これを濾過した後、40真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-17]0.78g(40.6%)を得た。融点は134~136であった。図2は、化合物[M-17]の水素核磁気共鳴スペクトルを示す。

10

¹H NMR(CDCl₃)，δ=4.27(s,2H,NH₂),6.75-6.83(m,4H,芳香族),6.98-7.01(m,4H,芳香族),7.13-7.25(m,10H,芳香族),7.35-7.39(m,2H,芳香族)

クロロホルム溶液中の紫外線の最大の吸収波長は252nmで、光発光の最大の波長は373nmであった。

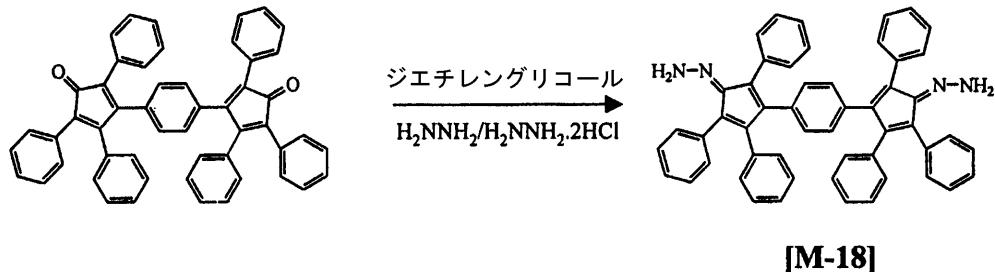
【0078】

実施例16：1,4-ビス(2,3,5-トリフェニルシクロペニタジエンヒドラゾン)ベンゼン[M-18]の合成

【0079】

【化28】

20



【0080】

攪拌器、温度計及び還流冷却器を備えた500ml容2口丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で1,4-ビス(トリフェニルシクロペニタジエノン)ベンゼン3.5g(5.2mmol)を導入し、ジエチレングリコール100mlに溶かした後、再びヒドラジンハイドレート20ml及びヒドラジンジハイドロクロライド5.20gを添加し、200で12時間反応させた。反応が終結した後に温度を徐々に0に冷却させ、反応物を水500mlに徐々に注ぐと、黄色の固体が析出したが、これを濾過した後に水で洗浄し、再び冷たいメタノールで3回洗浄した。黄色の固体を乾燥した後、エチルアセテート及びヘキサンで再結晶させると、白色の固体が析出した。これを濾過した後、40真空オーブンで充分に乾燥させて重さを測定した結果、[M-18]0.78g(21%)を得た。

30

【0081】

実施例17

40

紫外線、光発光及び電気発光特性試験

実施例で製造された化合物をクロロホルムに溶解し、0.2ミクロンサイズのマイクロフィルターを用いて濾過した後、まず、紫外線(以下、「UV-VIS」という)スペクトルを求め、UV-VISのピークが極大値を示す波長でホタルミネセンス(photoluminescence; 以下、「PL」という)スペクトルを求める方法で、本発明の化合物のUV-VIS及びPL特性を決定した。

図3~図6は、実施例5の化合物[M-5]、実施例8の化合物[M-8]、実施例9の化合物[M-9]及び実施例15の化合物[M-17]のUV-VISスペクトル及びPLスペクトルをそれぞれ示す。

一方、図7は、実施例4の化合物[M-4]を含む素子のELスペクトルを示すもので

50

、このとき、素子は、ITO / m-MTDATA / NPB / M-4 / Alq3 / LiF / Alの形態から構成された。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】実施例5の化合物[M-5]の¹H NMRスペクトルである。

【図2】実施例15の化合物[M-17]の¹H NMRスペクトルである。

【図3】実施例5の化合物[M-5]のUV-vis及び光発光スペクトルである。

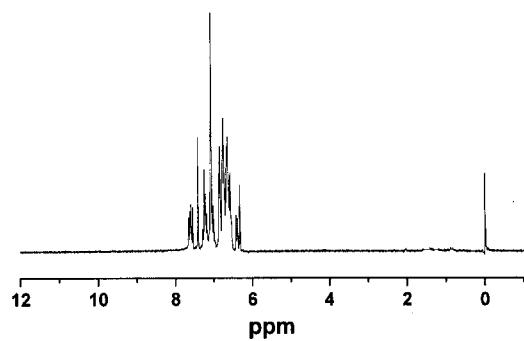
【図4】実施例8の化合物[M-8]のUV-vis及び光発光スペクトルである。

【図5】実施例9の化合物[M-9]のUV-vis及び光発光スペクトルである。

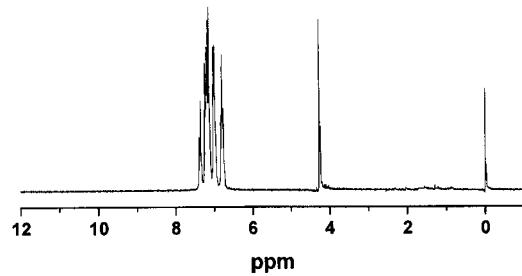
【図6】実施例15の化合物[M-17]のUV-vis及び光発光スペクトルである。 10

【図7】実施例4の化合物[M-4]の電界発光スペクトルである。

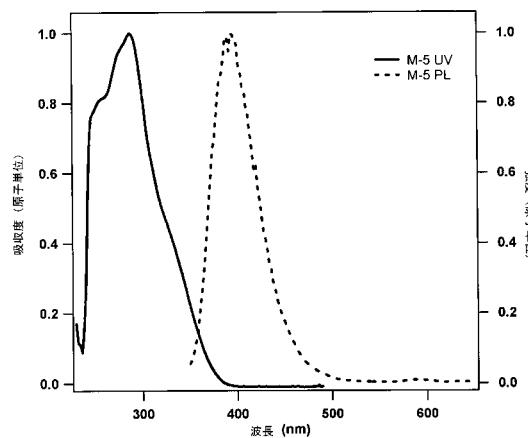
【図1】



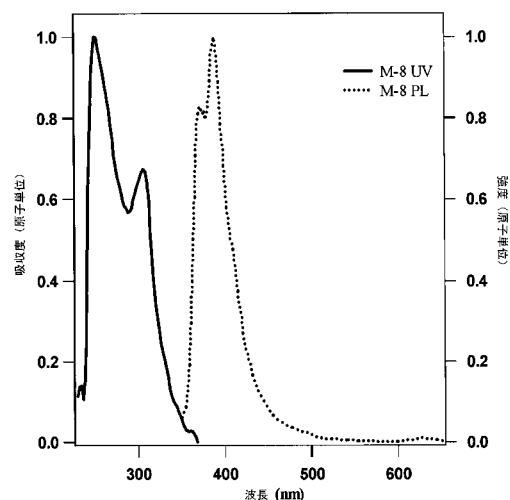
【図2】



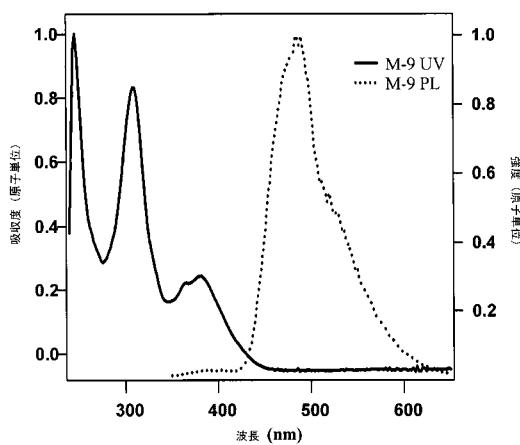
【図3】



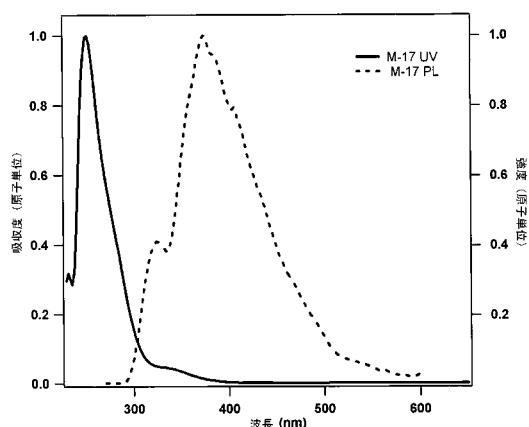
【図4】



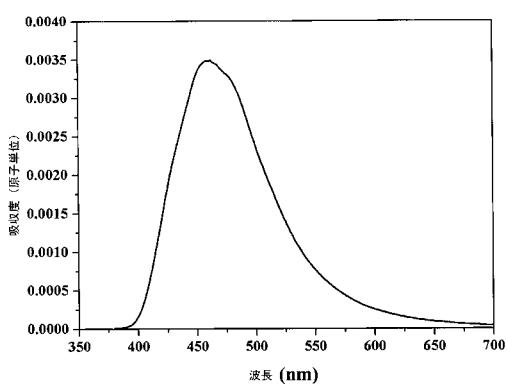
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|----------------|------------|
| C 0 7 C 43/205 | C 0 7 C 43/205 | C |
| C 0 7 C 43/21 | C 0 7 C 43/21 | |
| C 0 7 C 209/68 | C 0 7 C 209/68 | |
| C 0 7 C 211/54 | C 0 7 C 211/54 | |
| C 0 7 C 249/16 | C 0 7 C 249/16 | |
| C 0 7 C 251/84 | C 0 7 C 251/84 | |
| C 0 7 D 209/86 | C 0 7 D 209/86 | |
| C 0 7 D 333/10 | C 0 7 D 333/10 | |
| C 0 7 D 333/16 | C 0 7 D 333/16 | |
| C 0 9 K 11/06 | C 0 9 K 11/06 | 6 1 0 |
| H 0 5 B 33/14 | C 0 9 K 11/06 | 6 2 0 |
| | C 0 9 K 11/06 | 6 3 5 |
| | C 0 9 K 11/06 | 6 4 5 |
| | H 0 5 B 33/14 | B |

(72)発明者 鄭 成 顯

大韓民国ソウル特別市江北区彌阿洞 258-40

(72)発明者 朴 錫 珍

大韓民国ソウル特別市龍山区西氷庫洞 新東亞アパート 6-501

(72)発明者 李 承 恩

大韓民国ソウル特別市蘆原区月溪洞 グランヴィルアパート 109-1505

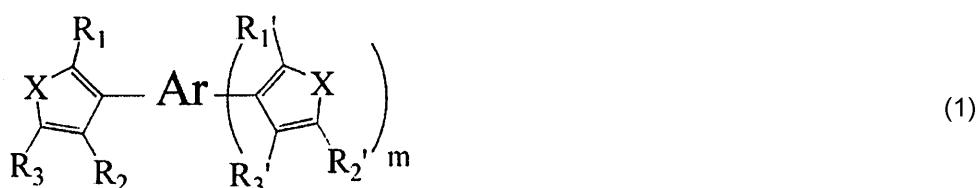
F ターム(参考) 3K007 DB03

4C023 BA05

4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB03 GB07

4H006 AA01 AA02 AA03 AB92 AC22 AC59 GP03

【要約の続き】



【選択図】 図 7

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 衍生自环戊二烯酮的化合物，其制备方法和使用其的EL器件 | | |
| 公开(公告)号 | JP2005104981A | 公开(公告)日 | 2005-04-21 |
| 申请号 | JP2004279354 | 申请日 | 2004-09-27 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 韩国科学技术研究院 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 科学技术研究所韩国 | | |
| [标]发明人 | 趙顯南 鄭成顯 朴錫珍 李承恩 | | |
| 发明人 | 趙顯南 鄭成顯 朴錫珍 李承恩 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C07C2/00 C07C13/32 C07C13/547 C07C13/567 C07C13/72 C07C41/30 C07C43/205 C07C43/21 C07C209/68 C07C211/54 C07C249/16 C07C251/84 C07D209/86 C07D333/10 C07D333 /16 C07D413/14 C09K11/06 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | C07D209/86 C07C13/567 C07C13/72 C07C43/2055 C07C49/683 C07C49/753 C07C49/792 C07C211 /54 C07C251/84 C07C2601/10 C07C2603/18 C07C2603/40 C07C2603/42 C07C2603/94 C07D333/08 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1048 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0072 | | |
| FI分类号 | C07C13/547 C07C2/00 C07C13/567 C07C13/72 C07C41/30 C07C43/205.C C07C43/21 C07C209/68 C07C211/54 C07C249/16 C07C251/84 C07D209/86 C07D333/10 C07D333/16 C09K11/06.610 C09K11 /06.620 C09K11/06.635 C09K11/06.645 H05B33/14.B | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/DB03 4C023/BA05 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB03 4C204 /GB07 4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/AC22 4H006/AC59 4H006/GP03 3K107/AA01 3K107/DD59 | | |
| 代理人(译) | 津国肇 筱田文雄 田畠幸四郎 | | |
| 优先权 | 1020030067197 2003-09-27 KR | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

解决的问题：为了提供由环戊二烯酮衍生的化合物用于有机电致发光器件或其他光学器件，其制备方法和使用该化合物的EL器件。式(1)的化合物(其中m是0到5的整数；X是S，CR₁R₂，CR₁=CR₂，C=CR₁R₂，C=NR₁，C=NNR₁R₂；R₁，R₂，R₃，R₁’，R₂’彼此相同或不同，分别独立地为氢，碳原子数1~22的脂肪族烷基，碳原子数1~22的脂环式烷基和烷氧基以及碳原子数。选自6至18个芳基和芳氧基的一组；Ar为亚苯基，萘，蒽，芴，噻吩，吡咯，吡啶，芳基恶二唑，三唑，咔唑，芳基胺，芳环或选自芳基硅烷及其衍生物的杂环。[化学29] [选择图]图7

