

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257434号  
(P4257434)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月13日(2009.2.13)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>C07F</b>	<b>7/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	7/10 C S P S
<b>H01L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/14 A
			H05B	33/22 B

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-309623 (P2005-309623)	(73) 特許権者	504145364
(22) 出願日	平成17年10月25日(2005.10.25)		国立大学法人群馬大学
(65) 公開番号	特開2007-119354 (P2007-119354A)		群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(43) 公開日	平成19年5月17日(2007.5.17)	(74) 代理人	100100549
審査請求日	平成17年12月22日(2005.12.22)		弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516
			弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100089244
			弁理士 遠山 勉
		(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(72) 発明者	松本 英之
			群馬県桐生市天神町3-7-2-101

最終頁に続く

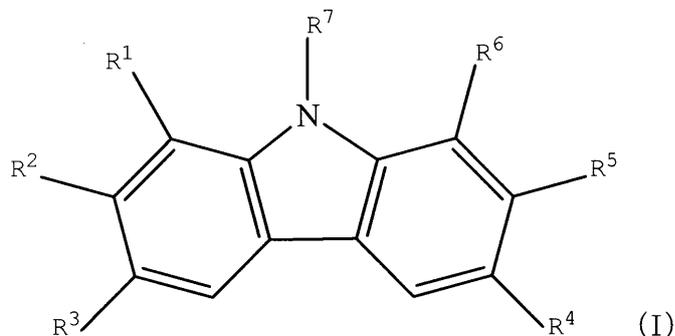
(54) 【発明の名称】 シリル置換基を有する新規カルバゾール誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される化合物

【化1】



(1)

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、水素、炭素数1 ~ 10のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、アリール基、-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>から独立して選ばれる基であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうち少なくとも2個は-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される基である。R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は水素、ヒドロキシル基、炭素数1 ~ 10のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、アリール基から独立して選ばれる基である。R<sup>7</sup>は水素である。

## 【請求項 2】

$R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

$R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ がメチル基である、請求項 2 に記載の化合物。

## 【請求項 4】

3,6-ジブromoカルバゾールにトリアルキルシリルクロライド（アルキルの炭素数は 1 ~ 10）を反応させてN,3,6-トリス（トリアルキルシリル）カルバゾールを得、これを酸加水分解処理することにより3,6-ビス（トリアルキルシリル）カルバゾールを得ることを特徴とする、3,6-ビス（トリアルキルシリル）カルバゾール（アルキルの炭素数は 1 ~ 10）の製造方法。

10

## 【請求項 5】

2,7-ジブromoカルバゾールにトリアルキルシリルクロライド（アルキルの炭素数は 1 ~ 10）を反応させてN,2,7-トリス（トリアルキルシリル）カルバゾールを得、これを酸加水分解処理することにより2,7-ビス（トリアルキルシリル）カルバゾールを得ることを特徴とする、2,7-ビス（トリアルキルシリル）カルバゾール（アルキルの炭素数は 1 ~ 10）の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は有機電界発光素子の電子輸送層やホスト材料などとして有用なシリル置換基を有する新規カルバゾール誘導体に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

カルバゾール誘導体は有機電界発光素子の材料として注目を集め数多くの研究がなされている。しかし、カルバゾール分子は平面性が高い、溶解性が低い、融点（分解点・昇華点）が低い、製膜性が悪いなどの性質から、素子に応用する際の数多くの問題を現在も抱えている。特許文献 1 または 2 にはカルバゾール化合物が開示されているが、シリル置換基を有するカルバゾール化合物は具体的に示されておらず、これまで、シリル置換基を有するカルバゾール化合物は知られていなかった。

## 【特許文献 1】特開2004-146733号公報

30

## 【特許文献 2】特開2005-132820号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明は有機電界発光素子の電子輸送層やホスト材料などとして有用な新規な新規カルバゾール誘導体を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

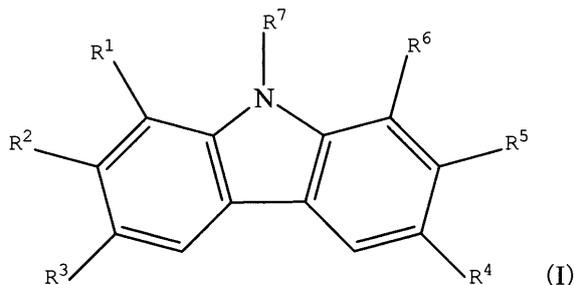
本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、下記一般式 (I) で示される新規カルバゾール誘導体を合成することに成功し、本発明を完成するに至った。

40

## 【0005】

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) で表される化合物を提供する。  
下記一般式 (I) で表される化合物。

## 【化 1】



R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アリー  
ール基、-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>から独立して選ばれる基であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうち少なくとも 1 個は-SiR<sup>a</sup>  
R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される基である。R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は水素、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアル  
キル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アリール基から独立して選ばれる基である。R  
<sup>7</sup>は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基から選ばれる基である。

10

## 【0006】

一般式 (1) においては、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうち少なくとも 2 個が-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される基であ  
ることが好ましい。また、-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される基においては R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、及び R<sup>c</sup>が炭素数  
1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の化合物は熱安定性および溶解性が高く、性膜性に優れるため加工性が高い。ま  
た、本発明の化合物は光吸収効率がよいため、有機電界発光素子の電子輸送層やホスト材  
料として有用である。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

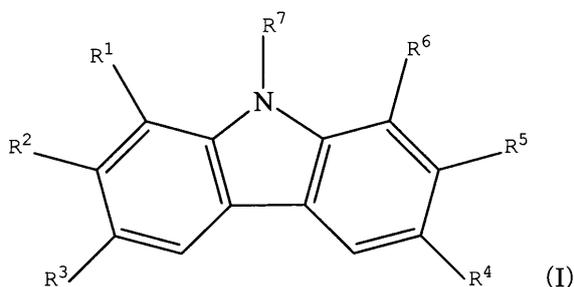
## 【0008】

以下に本方法を詳しく説明する。

## 【0009】

本発明の化合物は、下記一般式 (1) で表される化合物である。

## 【化 2】



ここで、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アリー  
ール基、-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>から独立して選ばれる基であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうち少なくとも 1 個は-SiR<sup>a</sup>  
R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される基である。好ましくは R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうちの少なくとも 2 個が-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表  
される置換基であり、特に好ましくは R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のうちの 2 個が-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される置換  
基である。この場合、対称、すなわち、R<sup>1</sup>と R<sup>6</sup>、R<sup>2</sup>と R<sup>5</sup>、または R<sup>3</sup>と R<sup>4</sup>が-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>  
で表される置換基であることが好ましい。-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される置換基は、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>にお  
いて互いに異なるものであってもよいが、同じものであることが好ましい。R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>のう  
ち-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>で表される置換基以外の置換基は、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭  
素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アリール基から独立して選ばれる基であり、ここで、アル  
キル基、アルコキシ基のアルキル部分は直鎖でも枝分かれしていてもよく、炭素数 1 ~ 4  
のアルキル基またはアルコキシ基が好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、  
トリル基などの置換されたフェニル基、アントリル基、などが挙げられる。

30

40

## 【0010】

50

$R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ はそれぞれ独立に水素、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、アリール基から選ばれる基である。アルキル基またはアルコキシ基のアルキル部分は、直鎖でも枝分かれしていてもよく、炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基が好ましく、メチル基がより好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基などの置換されたフェニル基、アントリル基、などが挙げられる。なお、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ は互いに同じ置換基であってもよいし、異なるものであってもよい。

$R^7$ は水素、炭素数1～10のアルキル基、アリール基から選ばれる基である。アルキル基は直鎖でも枝分かれしていてもよく、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基などの置換されたフェニル基、アントリル基、などが挙げられる。

10

## 【0011】

本発明の化合物の製造方法は、該化合物が得られる限り特に制限されないが、例えば、後述の実施例に示すように、ジハロカルバゾールまたはその誘導体を $\text{CISiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ と反応させることによって本発明の化合物を得ることができる。得られた化合物は、カラムクロマトグラフィーなどの通常の単離操作によって回収することができる。化合物の構造はX線結晶構造解析やNMRなどによって確認することができる。

後述の実施例に示すように、本発明の化合物は、シリル基を有するため、光吸収が向上している。また、耐熱性も上昇している。したがって、有機エレクトロルミネッセンス素子などの光学材料に応用することができる。

20

## 【実施例】

## 【0012】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【実施例1】

## 【0013】

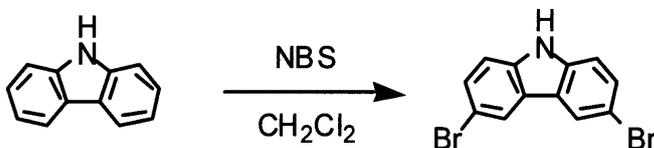
<シリル置換カルバゾール誘導体の合成>

1. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの合成

1.1. 3,6-dibromocalbazoleの合成

## 【化3】

30



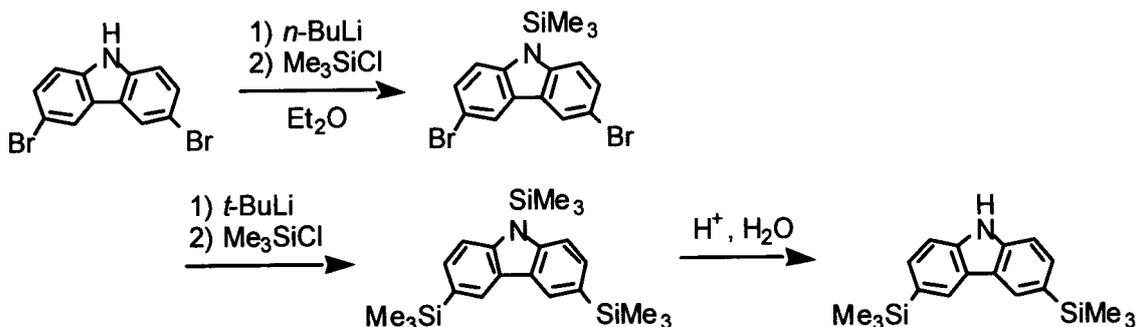
100 mL 滴下ロート、ジムロート、スピナーを備えた 200 mL 二口フラスコをフレームアウト、アルゴン置換した。フラスコに carbazole (1.239 g) および 脱気したシリカゲル (30 g)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (130 mL) を収め遮光した。滴下ロートに N-bromosuccinimide (NBS, 2.674 g) および  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) を収め 1.5 時間かけてそれを滴下し、終夜で撹拌した。シリカゲルを濾過で除き、濾液の溶媒を減圧下で除去した。カラムクロマトグラフィーにてポリマー分を除き、ついで再結晶することで、目的化合物である 3,6-dibromocalbazole を淡茶色固体として、収量 1.19 g、収率 51% で得た。

40

## 【0014】

1.2. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの合成

## 【化4】



10

ジムロート、スピナーを備えた 50 mL ニ口フラスコをフレイムアウト、アルゴン置換した。フラスコに 3,6-dibromocalbazole (202.6 mg) および  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) を収め、氷浴にした。 $\text{BuLi}$  (ヘキサン溶液、0.42 mL) を滴下し、氷浴のまま 30 分撹拌した。 $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (98.2 mg) を滴下し、室温に戻した。-78 °C に冷却後、 $t\text{-BuLi}$  (ペンタン溶液、1.7 mL) を滴下し、2 時間撹拌した。 $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (420 mg) を滴下後、-78 °C のまま 30 分撹拌し、徐々に室温に戻し、終夜で撹拌した。再び氷浴にし、5% 塩酸水溶液を 5 mL 入れた。飽和塩化アンモニウム水溶液と  $\text{Et}_2\text{O}$  で洗浄、分液し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去後、溶媒を減圧下で除去した。ポリマー分を除去し、リサイクル型高速液体クロマトグラフィーにて分取することで目的化合物である 3,6-

20

**3,6-bis(trimethylsilyl)calbazole** を白色固体として、収量 57.4 mg、収率 29% で得た。

MS (質量分析) (EI, 70 eV)  $m/z$  (%) 311 ( $\text{M}^+$ , 67), 296 (100), 73 (10)

IR (赤外吸収スペクトル) (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  3416, 3028, 2951, 2893, 1614, 1595, 1462, 1279, 1259, 1244, 1223, 1204, 1144, 1096, 1074, 837, 808, 758, 737, 691

$^1\text{H}$  NMR (核磁気共鳴スペクトル) (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.35 (s, 18H), 7.41 (d, 2H), 7.54 (d 2H), 8.00 (s, 1H), 8.25 (s, 2H) ppm

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -0.57, 110.13, 122.92, 122.34, 129.84, 130.68, 139.91 ppm

$^{29}\text{Si}$  NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -3.7 ppm

## 【0015】

## 1.3. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleのX線結晶構造解析

30

3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleのX線結晶構造解析を行った。結果を図1に示す。シリル基の導入によりカルバゾール環の上下にメチル基が大きく張り出していることから、カルバゾール同士のスッキングが阻害されるものと考えられる。

## 【0016】

## 1.4. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの紫外吸収スペクトル

3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleの紫外吸収スペクトルをジクロロメタン中、室温で測定した結果を図2に示す。いずれのピークに関しても、シリル基の導入により長波長シフトしていることがわかる。

## 【0017】

## 1.5. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの蛍光発光スペクトル

40

3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleの蛍光スペクトルをジクロロメタン中、室温、励起波長 299 nm で測定した結果を図3に示す。蛍光極大は 347 nm、362 nm であり、calbazoleの対応する蛍光極大よりも長波長シフトしていることがわかる。

## 【0018】

## 1.6. 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの熱重量減少の測定

さらに、3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleをそれぞれ窒素雰囲気下で加熱し、重量変化を測定した(図4)。その結果、3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleはcalbazoleと比べて熱安定性が向上していることがわかった。

## 【実施例2】

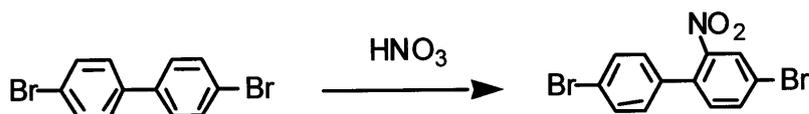
## 【0019】

50

## 2. 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleの合成

## 2.1. 4,4'-dibromo-2-nitrobiphenyl の合成

【化5】

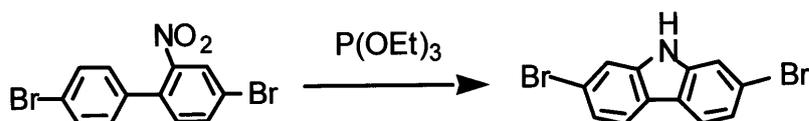


100 mL 滴下ロート、ジムロート、スピナーを備えた 300 mL 三口フラスコをフレイムアウト、アルゴン置換した。フラスコに 4,4'-dibromobiphenyl (20.0 g) および 酢酸 (300 mL) を収め、オイルバスで 100 °C に加熱した。滴下ロートに発煙硝酸 (95 mL) と水 (5 mL) を収め、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、30 分加熱攪拌し、徐々に室温に戻した。析出した固体を濾別し、再結晶することで、目的化合物である 4,4'-dibromo-2-nitrobiphenyl を黄色固体として、収量 15.5 g、収率 68% で得た。

【0020】

## 2.2. 2,7-dibromocalbazole の合成

【化6】

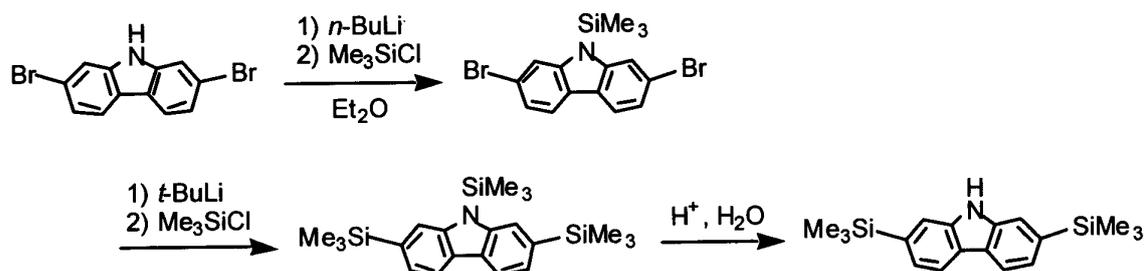


ジムロート、スピナーを備えた 50 mL 二口フラスコをフレイムアウト、アルゴン置換した。フラスコに 4,4'-dibromo-2-nitrobiphenyl (5.01 g) および P(OEt)<sub>3</sub> (20 mL) を収め、オイルバスで還流下まで加熱し、18 時間攪拌した。室温に戻し、P(OEt)<sub>3</sub> を減圧下で除去後、カラムクロマトグラフィーにて分取することで、目的化合物である 2,7-dibromocalbazole を薄茶色固体として、収量 1.15 g、収率 25% で得た。

【0021】

## 2.3. 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazole の合成

【化7】



ジムロート、スピナーを備えた 50 mL 二口フラスコをフレイムアウト、アルゴン置換した。フラスコに 2,7-dibromocalbazole (203.2 mg) および Et<sub>2</sub>O (20 mL) を収め、氷浴にした。BuLi (ヘキサン溶液、0.42 mL) を滴下し、氷浴のまま 30 分攪拌した。Me<sub>3</sub>SiCl (89.0 mg) を滴下し、室温に戻した。-78 °C に冷却後、t-BuLi (ペンタン溶液、2.0 mL) を滴下し、2 時間攪拌した。Me<sub>3</sub>SiCl (502.0 mg) を滴下後、-78 °C のまま 30 分攪拌し、徐々に室温に戻し、終夜で攪拌した。再び氷浴にし、5% 塩酸水溶液を 5 mL 入れた。飽和塩化アンモニウム水溶液と Et<sub>2</sub>O で洗浄、分液し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去後、溶媒を減圧下で除去した。ポリマー分を除去し、リサイクル型高速液体クロマトグラフィーにて分取することで目的化合物である 2,7-bis(trimethylsilyl)-calbazole を白色固体として、収量 130 mg、収率 67% で得た。

MS (質量分析) (EI, 70 eV) m/z (%) 311 (M<sup>+</sup>, 82), 296 (100), 73 (8)IR (赤外吸収スペクトル) (KBr) cm<sup>-1</sup> 3408, 3049, 3028, 2955, 2895, 1447, 1442, 1333, 1323, 1246, 1211, 1086, 914, 835, 806, 754, 679, 621

10

20

30

40

50

$^1\text{H}$  NMR (核磁気共鳴スペクトル) (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.32 (s, 18H), 7.35 (d, 2H), 7.58 (s 2H), 7.98 (s, 1H), 8.04 (d, 2H) ppm

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -0.81, 115.44, 119.79, 123.77, 124.00, 138.03, 139.31 ppm

$^{29}\text{Si}$  NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -3.3 ppm

【 0 0 2 2 】

#### 2.4. 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleの紫外吸収スペクトル

2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleの紫外吸収スペクトルをジクロロメタン中、室温で測定した結果を図5に示す。いずれのピークに関しても、シリル基の導入により長波長シフトしていることがわかる。

10

【 0 0 2 3 】

#### 2.5. 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleの蛍光発光スペクトル

2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleの蛍光スペクトルを2-メチル THF中、室温、励起波長 300 nm で測定した結果を図6に示す。蛍光極大は 359 nm、375 nm であり、calbazoleの対応する蛍光極大よりも長波長シフトしていることがわかる。

【 0 0 2 4 】

#### 2.6. 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleの熱重量減少の測定

さらに、2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleおよびcalbazoleをそれぞれ窒素雰囲気下で加熱し、重量変化を測定した(図7)。その結果、2,7-bis(trimethylsilyl)calbazoleはcalbazoleと比べて熱安定性が向上していることがわかった。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazoleの X 線結晶構造解析の結果を示す図。(A) が上から見た図で、(B) が横から見た図である。

【 図 2 】 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の紫外吸収スペクトルを示す図。

【 図 3 】 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の蛍光発光スペクトルを示す図。

【 図 4 】 3,6-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の熱重量減少を示す図。

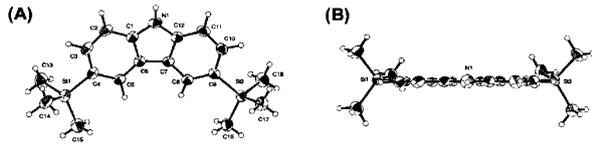
30

【 図 5 】 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の紫外吸収スペクトルを示す図。

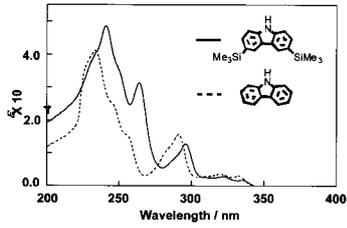
【 図 6 】 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の蛍光発光スペクトルを示す図。

【 図 7 】 2,7-bis(trimethylsilyl)calbazole (実線) およびcalbazole (破線) の熱重量減少を示す図。

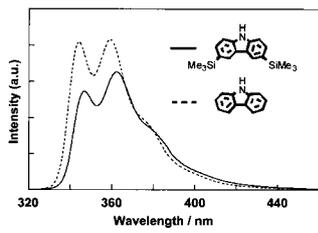
【 1 】



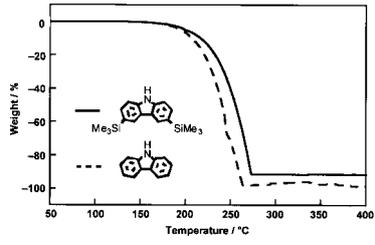
【 2 】



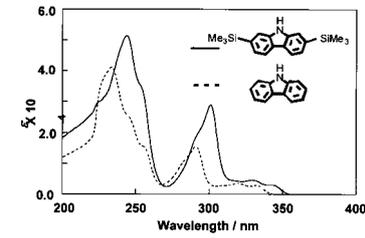
【 3 】



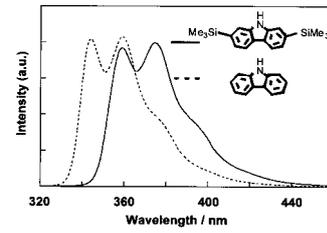
【 4 】



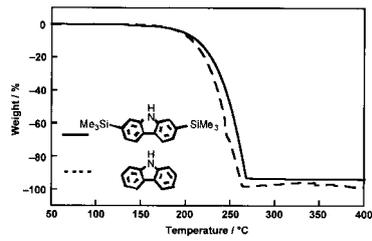
【 5 】



【 6 】



【 7 】



## フロントページの続き

(72)発明者 久新 莊一郎

群馬県桐生市天神町3 - 1 - 1 河鹿ロックガーデン2 - B

(72)発明者 根岸 敬介

群馬県桐生市天神町3 - 17 - 20 ホワイトコーポ3 - 106号室

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 国際公開第2005/090365(WO, A1)

特開平05 - 323634(JP, A)

特開2004 - 200104(JP, A)

Mohammed Bouachrine, et al., Reactivity of Silyl Monomers for the Oxidative Polymerization of Phenylene Units, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1999年, Vol.152, p.265-278

Zhengguo Zhu, et al., Synthesis and Characterization of Monodendrons Based on 9-Phenyl carbazole, The Journal of Organic Chemistry, 2000年, Vol.65, p.116-123

Christopher J. Moody, et al., Diels-Alder Reactivity of Pyrano[3,4-b]indol-3-ones. Part 4. Synthesis of the Carbazole Alkaloids Carbazomycin A and B and Hyellazole, Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions. 1, 1989年, Vol.12, p.2463-2471

P.T.Gallagher, et al., Product Class 15:Carbazoles, Science of Synthesis, 2000年, Vol.10, p.730-732

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/10

H01L 51/50

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)