

(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2006-248984

(P2006-248984A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO7F 5/02 (2006.01)</b>	CO7F 5/02 C S P	4H048
<b>CO7F 7/08 (2006.01)</b>	CO7F 7/08 R	4H049
<b>CO7F 7/22 (2006.01)</b>	CO7F 7/22 S	
<b>CO7F 7/30 (2006.01)</b>	CO7F 7/30 A	
	CO7F 7/30 D	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-67757 (P2005-67757)

(22) 出願日 平成17年3月10日 (2005.3.10)

(71) 出願人 504139662

国立大学法人名古屋大学

愛知県名古屋市千種区不老町1番

(74) 代理人 110000017

特許業務法人アイテック国際特許事務所

(72) 発明者 山口 茂弘

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大

学法人名古屋大学内

(72) 発明者 若宮 淳志

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大

学法人名古屋大学内

F ターム(参考) 4H048 AA01 AA02 AB78 BB11 VA77

4H049 VN01 VN02 VN03 VP01 VQ88

VR24 VS13 VU24 VV02

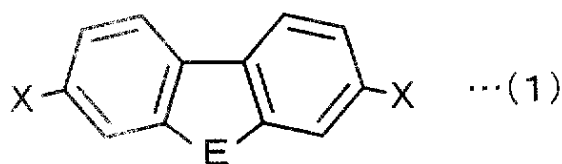
(54) 【発明の名称】 9-置換フルオレン誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フルオレン骨格の3, 6位に電子供与基を持たない9-置換フルオレン誘導体を提供する。

【解決手段】 本発明の9-置換フルオレン誘導体は、フルオレンの9位の炭素を電気的に陽性な元素に置換した、下記式(1)で表されるものである。式(1)中、Eは置換基の結合したホウ素又は14族元素であり、Xはフッ素以外のハロゲンである。式(1)の9-置換フルオレン誘導体は、例えば、Pd触媒存在下でのアリアルスズ化合物やアセチレン化合物とのクロスカップリング反応などにより、Xをアリアル基等に置換した電子系化合物へと容易に誘導することができる。かかる電子系化合物は、電子供与基を持たないため電子輸送材料として好適であり、また発光材料などとしても有用である。

【化1】



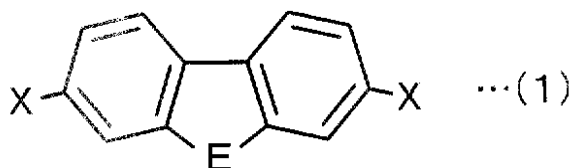
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フルオレンの 9 位の炭素を電気的に陽性な元素に置換した、下記式 (1) で表される 9 - 置換フルオレン誘導体。

## 【化 1】



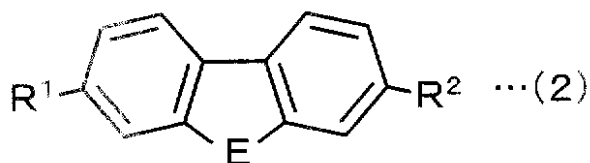
10

(上記式 (1) 中、E は置換基の結合したホウ素又は 14 族元素であり、X はフッ素以外のハロゲンである)

## 【請求項 2】

下記式 (2) で表される 9 - 置換フルオレン誘導体骨格を構成単位とする電子系化合物を合成するための中間体に用いられる、請求項 1 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体。

## 【化 2】



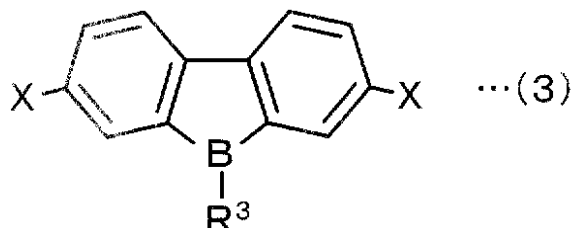
20

(上記式 (2) 中、E は置換基の結合したホウ素又は 14 族元素であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立にアリール基、アリールビニル基、アリールエチニル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールビニル基又はヘテロアリールエチニル基である)

## 【請求項 3】

下記式 (3) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体。

## 【化 3】



30

(上記式 (3) 中、R<sup>3</sup> はアリール基、アルキル基又はヘテロアリール基であり、X はフッ素以外のハロゲンである)

## 【請求項 4】

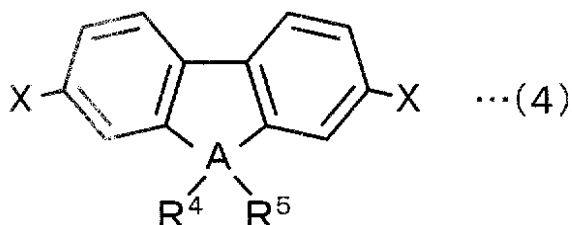
R<sup>3</sup> はフェニル基、トリル基、キシリル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基 (メシチル基)、2, 4, 6 - トリス (トリフルオロメチル) フェニル基、2, 6 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル基、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル基、2, 6 - ジイソプロピルフェニル基、2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル基、2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル基、2, 4, 6 - トリアリールフェニル基、2, 6 - ジアリールフェニル基、3 - アルキル - 2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、3 - アルキルピリジル基、tert - ブチル基、シクロヘキシル基及びシクロペンチル基からなる群より選ばれた一つである、請求項 3 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体。

40

## 【請求項 5】

下記式 (4) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体。

## 【化 4】



(上記式(4)中、Aはスズ、ケイ素又はゲルマニウムであり、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1~16のアルキル基又はアリール基であり、Xはフッ素以外のハロゲンである) 10

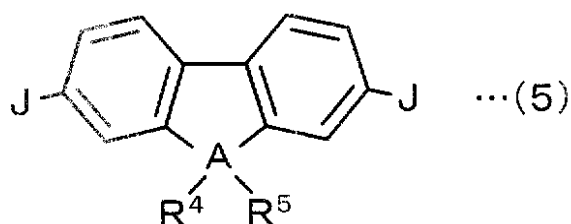
## 【請求項 6】

請求項3又は4に記載の9-置換フルオレン誘導体を合成するための中間体に用いられる、請求項5に記載の9-置換フルオレン誘導体。

## 【請求項 7】

下記式(5)で表される9-置換フルオレン誘導体。

## 【化 5】



(上記式(5)中、Aはスズ、ケイ素又はゲルマニウムであり、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1~16のアルキル基又はアリール基であり、Jはトリアゼニル基である) 20

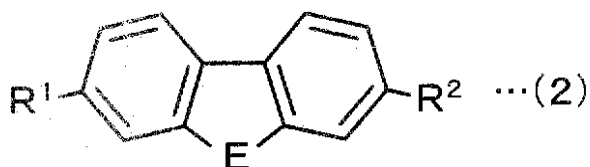
## 【請求項 8】

請求項5又は6に記載の9-置換フルオレン誘導体を合成するための中間体に用いられる、請求項7に記載の9-置換フルオレン誘導体。

## 【請求項 9】

下記式(2)で表される9-置換フルオレン誘導体骨格を構成単位とする電子系化合物。 30

## 【化 6】



(上記式(2)中、Eは置換基の結合したホウ素又は14族元素であり、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立にアリール基、アリールビニル基、アリールエチニル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールビニル基又はヘテロアリールエチニル基である) 40

## 【請求項 10】

9-置換フルオレン誘導体の製造方法であって、

請求項7又は8に記載の9-置換フルオレン誘導体とハロゲン化試薬とを反応させることによりトリアゼニル基をハロゲンで置換して請求項5又は6に記載の9-置換フルオレン誘導体を製造する方法。

## 【請求項 11】

9-置換フルオレン誘導体の製造方法であって、

請求項5又は6に記載の9-置換フルオレン誘導体とハロゲン化ホウ素とを反応させる 50

ことにより  $AR^4R^5$  をハロゲン化ポリル基に置換した反応生成物を得、続いて該反応生成物と  $R^3$  の金属試薬とを反応させることによりホウ素上のハロゲンを  $R^3$  に置換して請求項 3 又は 4 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体を製造する方法。

【請求項 1 2】

9 - 置換フルオレン誘導体の製造方法であって、

請求項 5 又は 6 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体とハロゲン化ホウ素とを反応させることにより  $AR^4R^5$  をハロゲン化ポリル基に置換した反応生成物を得、続いて該反応生成物を取り出すことなく、反応混合液へ  $R^3$  の金属試薬を加えて反応させることによりホウ素上のハロゲンを  $R^3$  に置換して請求項 3 又は 4 に記載の 9 - 置換フルオレン誘導体を製造する方法。

10

【請求項 1 3】

反応溶媒として炭化水素系溶媒を用いる、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、9 - 置換フルオレン誘導体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオレンを基本骨格に持つ電子系化合物は、有機 EL 素子材料として幅広く用いられている。フルオレンの 9 位の炭素を電氣的に陽性な元素であるホウ素や 14 族元素（スズ、ケイ素、ゲルマニウムなど）に置き換えた 9 - 置換フルオレン誘導体は、 $p$  -  $*$  共役や  $*$  -  $*$  共役などの特異な軌道間相互作用によりフルオレンよりも低い最低非占有分子軌道（LUMO）を持つことから電子を受け取りやすい構造といえる。例えば、フルオレンの 9 位の炭素をホウ素に置き換えたジベンゾポロールは、電子受容能が高く、これを基本骨格とする電子系化合物は、有機 EL 素子材料における新たな電子輸送性材料及び発光材料として期待されている。ジベンゾポロール骨格の共役を拡張した電子系の合成には、3, 7 位をハロゲン化した誘導体（3, 7 - ジヨードジベンゾポロール）が鍵前駆体となる。最近、その効率的な製造方法が山口、玉尾らにより報告されている（例えば特許文献 1）。

20

【特許文献 1】特開 2003 - 206289 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、上述の従来の方法では、ジベンゾポロールの 3, 7 位にハロゲンを導入するために、2, 8 位に -OR, -NR<sub>2</sub> などのオルト誘導効果を持つ官能基を導入する必要があった。共役系の電子構造という観点からは、-OR, -NR<sub>2</sub> などの官能基は電子供与基であり、そのような置換基の導入はジベンゾポロール骨格の電子受容能を低下させ、電子輸送性材料としても性能を下げてしまうと考えられる。つまり、ジベンゾポロールを電子輸送性材料としてみたときには 2, 8 位に電子供与基を持たない方が好ましいが、そのようなジベンゾポロールの効率的な合成方法は未だ報告例がない。

40

【0004】

また、フルオレンの 9 位の炭素を 14 族元素に置き換えた 9 - 置換フルオレン誘導体についても、同様に、ジベンゾポロールの 2, 8 位と同じ位置（フルオレンベースで番号を付すと 3, 6 位）には電子供与基を持たない方が好ましいが、そのようなフルオレン誘導体の効率的な合成方法についても未だ報告例がない。なお、念のため、フルオレンの番号の付け方とジベンゾポロールの番号の付け方を [課題を解決するための手段] の末尾の化 6 に示す。

【0005】

本発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、フルオレン骨格の 3, 6 位に電子供与基を持たない 9 - 置換フルオレン誘導体を提供することを目的の一つとする。また、

50

そのような 9 - 置換フルオレン誘導体を効率よく製造する方法を提供することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

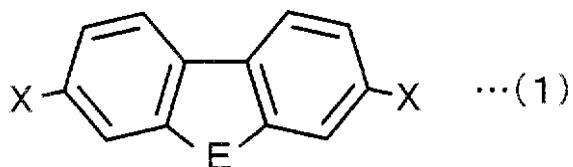
本発明者らは上述した課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の 9 - 置換フルオレン誘導体は、フルオレンの 9 位の炭素を電気的に陽性な元素に置換した、下記式 (1) で表されるものである。式 (1) 中、E は置換基の結合したホウ素又は 14 族元素であり、X はフッ素以外のハロゲンである。

10

【化 1】



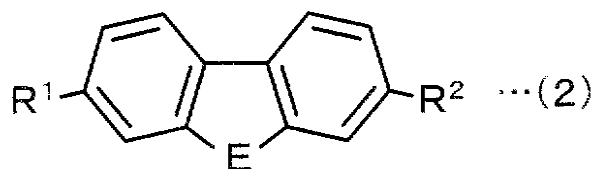
【0008】

本発明の 9 - 置換フルオレン誘導体は、下記式 (2) で表される 9 - 置換フルオレン誘導体骨格を構成単位とする電子系化合物を合成するための中間体に用いることができる。ここで、式 (2) 中、E は置換基の結合したホウ素又は 14 族元素であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立にアリール基、アリールビニル基、アリールエチニル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールビニル基又はヘテロアリールエチニル基である。アリール基、アリールビニル基、アリールエチニル基におけるアリールとしては、フェニル基、置換フェニル基、ピフェニル基、置換ピフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、アントリル基、置換アントリル基、置換フルオレニル基などが挙げられ、ヘテロアリール基、ヘテロアリールビニル基、ヘテロアリールエチニル基におけるヘテロアリールとしては、チエニル基、置換チエニル基、オリゴチエニル基、置換オリゴチエニル基、チアゾリル基、置換チアゾリル基、オキサゾリル基、置換オキサゾリル基、ピリジル基、置換ピリジル基等が挙げられる。式 (1) の 9 - 置換フルオレン誘導体は、例えば、Pd 触媒存在下でのアリールスズ化合物やアセチレン化合物とのクロスカップリング反応などにより、下記式 (2) の電子系化合物へと容易に誘導することができる。かかる電子系化合物は、電子供与基を持たないため電子輸送材料として好適であり、また発光材料などとしても有用である。

20

30

【化 2】



40

【0009】

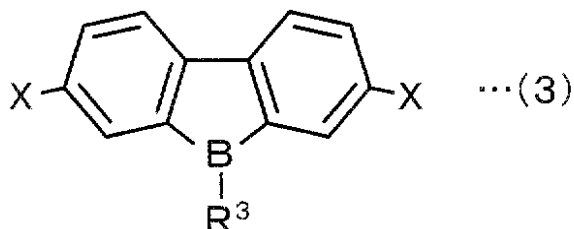
本発明の 9 - 置換フルオレン誘導体は、式 (1) の E が置換基の結合したホウ素の場合、その具体例は下記式 (3) で表される。ここで、式 (3) 中、R<sup>3</sup> はアリール基、アルキル基又はヘテロアリール基であり、X はフッ素以外のハロゲンである。式 (3) では、ホウ素に結合した置換基は、アリール基、アルキル基又はヘテロアリール基であるが、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基 (メシチル基)、2, 4, 6 - トリス (トリフルオロメチル) フェニル基、2, 6 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル基、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル基、2, 6 - ジイソプロピルフェニル基、2, 4, 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル基、2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル基、2, 6 - ジアリールフェニル基、2, 4, 6 - トリ

50

アリールフェニル基などが挙げられ、アルキル基としては、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基やシクロペンチル基などが挙げられ、ヘテロアリール基としては、3-アルキル-2-チエニル基、2-チアゾリル基、3-アルキルピリジル基などが挙げられる。このうち、メシチル基、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、および2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル基のような高い基が好ましく、特にホウ素に結合した置換基としては2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル基が好ましい。これは、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル基の場合にはホウ素の周りを立体的に完全に保護するため、化合物が非常に安定になるからである。また、Xとしては、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、臭素、ヨウ素がより好ましく、ヨウ素が特に好ましい。

10

【化3】

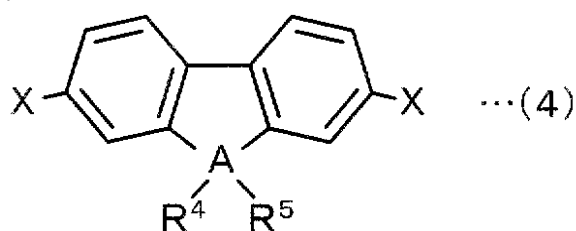


【0010】

本発明の9-置換フルオレン誘導体は、式(1)のEが置換基の結合した14族元素の場合、その具体例は下記式(4)で表される。ここで、式(4)中、Aはスズ、ケイ素又はゲルマニウムであり、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1~16のアルキル基又はアリール基であり、Xはフッ素以外のハロゲンである。炭素1~16のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基などが挙げられる。また、Xとしては、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、臭素、ヨウ素がより好ましく、ヨウ素が特に好ましい。

20

【化4】



30

【0011】

上記式(4)の9-置換フルオレン誘導体は、上記式(2)で表される9-置換フルオレン誘導体骨格を構成単位とする電子輸送性材料を合成するための中間体に用いることができるほか、上記式(3)で表される9-置換フルオレン誘導体つまりジベンゾポロールを合成するための中間体に用いることもできる。後者の中間体に用いる場合には、反応性を考慮すると、Aはスズであることが好ましい。

40

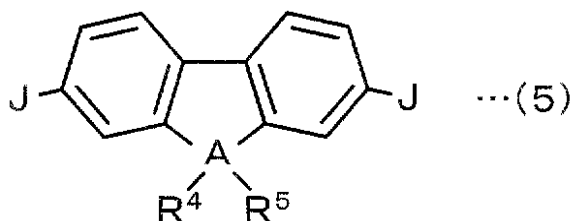
【0012】

上記式(4)の9-置換フルオレン誘導体は、下記式(5)で表される9-置換フルオレン誘導体から1ステップで容易に合成することができる。ここで、式(5)中、Aはスズ、ケイ素又はゲルマニウムであり、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1~16のアルキル基又はアリール基であり、Jはトリアゼニル基である。Jは、例えば3,3-ジメチルトリアゼニル基や3,3-ジエチルトリアゼニル基、3,3-(1,4-ブタンジイル)トリアゼニル基、3,3-(1,5-ペンタンジイル)トリアゼニル基などの3,3-ジアルキルトリアゼニル基としてもよいし、ジフェニルトリアゼニル基などのジアリールト

50

リアゼニル基としてもよい。

【化5】



【0013】

本発明の9-置換フルオレン誘導体のうち、上記式(4)で表される9-置換フルオレン誘導体は、上記式(5)で表される2,7-ジトリアゼニル体とハロゲン化試薬とを反応させてトリアゼニル基をハロゲンで置換することにより製造することができる。ここで、ハロゲン化試薬としては、例えばヨウ化メタン、ヨウ素、ヨウ化トリメチルシラン、臭化トリメチルシラン、ヨウ化亜鉛、ヨウ化カリウムなどを用いることができる。

10

【0014】

本発明の9-置換フルオレン誘導体のうち、上記式(3)で表される9-置換フルオレン誘導体すなわちジベンゾポロールは、まず上記式(4)で表される9-置換フルオレン誘導体と $BCl_3$ や $BBr_3$ などのハロゲン化ホウ素とを反応させることにより9位をハロゲンの結合したホウ素に置換した反応生成物を得、続いて該反応生成物と $R^3$ の金属試薬とを反応させてホウ素上のハロゲンを $R^3$ に置換することにより、製造することができる。この一連の反応は、途中の反応生成物を取り出すことなくワンポットで行うことが好ましい。また、反応溶媒を使用する場合には、炭化水素系溶媒を用いることが好ましい。ここで、炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素などが挙げられる。また、金属試薬としては、有機リチウム、有機マグネシウムハライド、有機銅試薬などを用いることができる。なお、反応時間や反応温度は使用する試薬等に応じて適宜選定すればよい。

20

【0015】

本発明の9-置換フルオレン誘導体は、有機EL素子やFETの電子輸送材料などの電子系化合物へ誘導することができる。電子系化合物の一例として、有機EL素子の電子輸送材料として用いる場合について説明する。有機EL素子は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の3つの薄膜を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から注入された正孔が正孔輸送層を介して発光層に入り、陰極から注入された電子が電子輸送層(電子輸送材料を主体とする層)を介して発光層に入ることにより、正孔と電子とが発光層中で再結合して発光する。有機EL素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を公知の蒸着法やスピコート法で薄膜とすることにより形成する。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、各層を構成すべき材料の種類や分子累積膜の目的とする結晶構造及び会合構造などにより異なるが、例えば、ポート加熱温度 $50 \sim 400$ 、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}$  Pa、蒸着速度 $0.01 \sim 50$  nm/s、基板温度 $-50 \sim +300$ 、膜厚 $5 \sim 500$  nmの範囲で適宜選択してもよい。

30

40

【0016】

次に、本発明の9-置換フルオレン誘導体から得られた電子系化合物を用いて有機EL素子を作製する方法を説明する。適当な基板上に陽極物質からなる薄膜を $1 \mu m$ 以下、好ましくは $10 \sim 200$  nmの範囲の膜厚になるように蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔輸送材料からなる薄膜を蒸着法により形成させて正孔輸送層とする。続いて、形成した正孔輸送層の上に発光物質からなる薄膜を蒸着法により形成させて発光層とし、更にその上に本発明の9-置換フルオレン誘導体から得られた電子系化合物からなる薄膜を蒸着法により形成させて電子輸送層とする。そして、形成した電子輸送層の上に陰極物質からなる薄膜を $1 \mu m$ 以下の膜厚になるように蒸着法により形成さ

50

せて陰極を作製することにより、有機EL素子が得られる。なお、上述した有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製してもよい。

【0017】

有機EL素子の陽極は、例えば、仕事関数の大きな電極材料から構成されていてもよく、具体的には、金などの金属、ヨウ化銅などの合金、インジウムチンオキシド、酸化亜鉛などの誘電性透明材料から構成されていてもよい。有機EL素子の陰極は、例えば、仕事関数の小さな電極材料から構成されていてもよく、具体的には、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、アルミニウム/リチウム混合物、マグネシウム/銀混合物、インジウムから構成されていてもよい。有機EL素子の正孔輸送層は、例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、TPD、芳香族第3級アミンを主鎖又は側鎖に持つポリマー、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンやN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミノビフェニルなどのトリアリールアミン誘導体、銅フタロシアンニンなどのフタロシアンニン誘導体、ポリシランなどであってもよい。有機EL素子の発光層は、例えば、昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザ色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬を用いてもよく、具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレンなどの多環縮合化合物、クオーターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料、ペリレン染料、オキサジン化合物、スチルベン誘導体、オキサジアゾール系化合物、シラシクロペンタジエン誘導体などであってもよい。

10

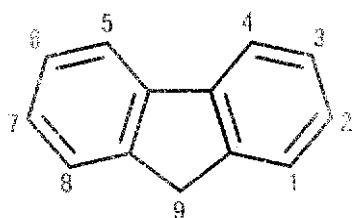
20

【0018】

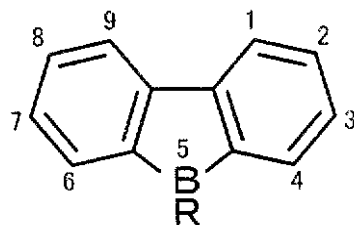
なお、下記化6に、フルオレンの番号の付け方とジベンゾボロールの番号の付け方を示した。本明細書では、9-置換フルオレン誘導体を説明する場合にはフルオレンの番号の付け方にしたがって説明し、ジベンゾボロールを説明する場合にはジベンゾボロールの番号の付け方にしたがって説明した。また、ジベンゾスタノール等を説明する場合にはジベンゾボロールの番号の付け方にしたがった。

30

【化6】



フルオレン



5H-ジベンゾ[b,d]ボロール

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明を実施するための最良の形態を、実施例を用いて以下に説明する。

【実施例】

【0020】

[実施例1]

まず、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジブromoビフェニルをm-ブromonitroベンゼンを出発原料として公知の方法(J. Mater. Chem., 2002, Vol.12, p1335)法により合成した。続いて、アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジブromoビフェニル(34.2g, 100mmol)を1Lフラスコ中でTHF(350mL)に溶解さ

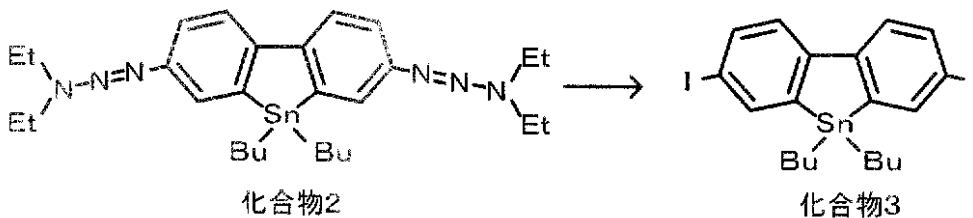
50





H<sub>3</sub>I (57.0 mL, 853 mmol) を加えた。アルミホイルで遮光し、アルゴンガス雰囲気下、90 で1.5時間撹拌した。減圧下でCH<sub>3</sub>Iを留去した後、ジクロロメタン溶液(30 mL)を激しく撹拌したヘキサン(600 mL)中に滴下した。生成した黒い不溶物を吸引ろ過により取り除き、減圧下で液の溶媒を留去した。さらに、得られた固体を逆層カラムクロマトグラフィー(展開溶媒 CH<sub>3</sub>CN/THF = 3/1, R<sub>f</sub> = 0.46)で分離精製し、無色オイルの3,7-ジヨード-5,5-ジブチルジベンゾ[b,d]スタノール(8.13 g, 12.7 mmol)(下記化9の化合物3)を収率45%で得た。化合物3のスペクトルデータは以下のとおり。<sup>1</sup>H NMR(270MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.98(s, 2H), 7.96(td, J=16.0, 2.0Hz, 2H), 7.56(dd, J=8.4, 2.0Hz, 2H), 7.21(d, J=8.4Hz, 2H), 1.31(m, 4H), 1.11(m, 4H), 1.03(m, 4H), 0.72(t, J=7.3Hz, 6H); EI MS m/z 639(M<sup>+</sup>).

## 【化9】



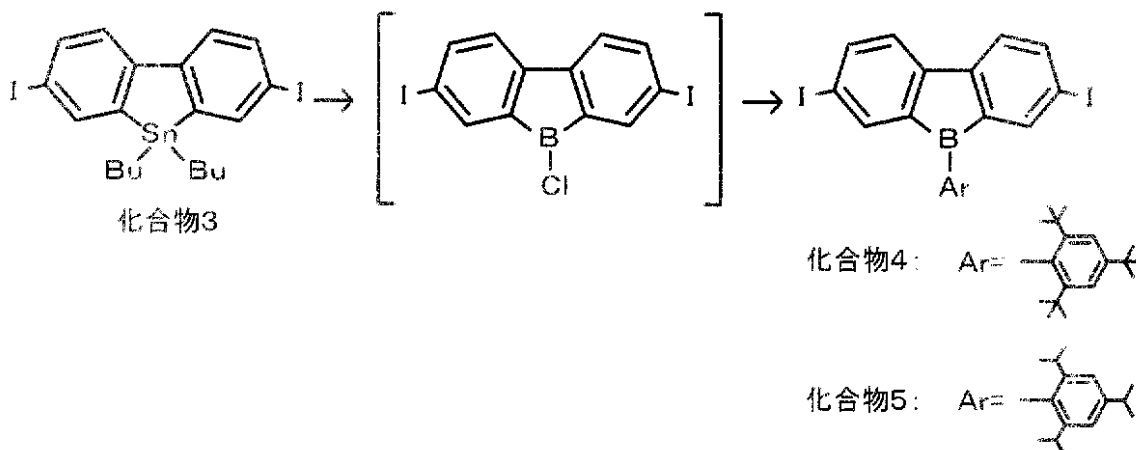
## 【0023】

20

## [実施例4]

アルゴンガス雰囲気下、実施例3で得た化合物3(3.46 g, 5.41 mmol)のトルエン溶液(30 mL)にBCl<sub>3</sub>の1Mヘキサン溶液(5.41 mL, 5.41 mmol)を-78 で加えた。この溶液を-78 で1時間撹拌した後、室温に昇温した。この溶液に2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニルリチウムのトルエン溶液(10 mL)をキャニュラで加えて、そのまま室温で終夜撹拌した。10 mLの水を加え、エーテル(20 mL)で2回抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥、および吸引ろ過した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をヘキサン(30 mL)で洗浄し、吸引ろ過により黄色固体の3,7-ジヨード-5-(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]ポロール(1.52 g, 2.33 mmol)(下記化10の化合物4)を収率43%で得た。化合物4のスペクトルデータは以下のとおり。<sup>1</sup>H NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.75(d, J=1.6Hz, 2H), 7.67(dd, J=5.4, 1.6Hz, 2H), 7.43(s, 2H), 7.25(d, J=5.4Hz, 2H), 1.39(s, 9H), 1.18(s, 18H); EI MS m/z 61(M<sup>+</sup>).

## 【化10】



40

## 【0024】

## [実施例5]

50

アルゴンガス雰囲気下、化合物 3 ( 2 . 4 7 g , 3 . 8 8 m m o l ) のトルエン溶液 ( 2 0 m L ) に  $B C l_3$  の 1 M ヘキサン溶液 ( 3 . 9 0 m L , 3 . 9 0 m m o l ) を - 7 8 で加えた。この溶液を - 7 8 で 1 時間攪拌した後、室温に昇温した。この溶液に 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニルリチウムのトルエン溶液 ( 5 m L ) をキャニュラで加えそのまま室温で終夜攪拌した。1 0 m L の水を加えて、エーテル ( 2 0 m L ) で 2 回抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄、無水  $M g S O_4$  で乾燥、および吸引る過後、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 ヘキサン / ジクロロメタン , 8 / 1 ,  $R_f = 0 . 4 2$  ) で分離精製し、黄色固体の 3 , 7 - ジヨード - 5 - ( 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニル ) - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] ポロール ( 0 . 3 0 2 g , 0 . 4 8 8 m m o l ) ( 上記化 1 0 の化合物 5 ) を収率 1 3 % で得た。化合物 5 のスペクトルデータは以下のとおり。<sup>1</sup>H NMR ( 270 MHz ,  $C_6D_6$  ) : 7.86 ( d ,  $J = 1.9$  Hz , 2H ) , 7.38 ( dd ,  $J = 7.8$  , 1.9 Hz , 2H ) , 7.12 ( s , 2H ) , 6.55 ( d ,  $J = 7.8$  Hz , 2H ) , 2.85 ( sep ,  $J = 7.0$  Hz , 1H ) , 2.51 ( sep ,  $J = 7.0$  Hz , 2H ) , 1.26 ( d ,  $J = 7.0$  Hz , 6H ) , 1.10 ( d ,  $J = 7.0$  Hz , 12H ) .

10

【 0 0 2 5 】

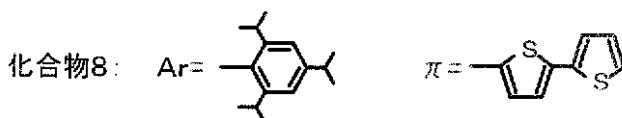
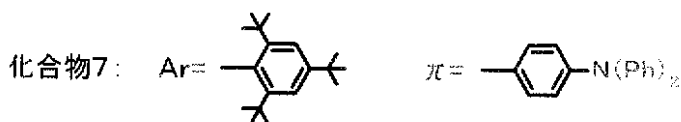
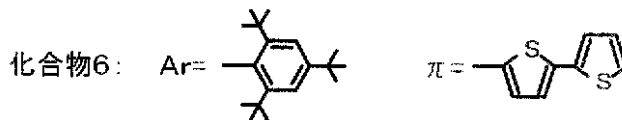
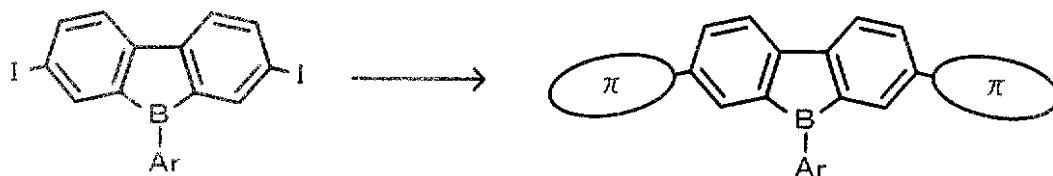
[ 実施例 6 ]

アルゴンガス雰囲気下、5 - プロモ - 2 , 2 ' - ジチオフェン ( 3 0 7 m g , 1 . 2 5 m m o l ) の THF ( 1 2 . 5 m L ) 溶液に、tert - BuLi のペンタン溶液 ( 1 . 6 8 M , 1 . 5 0 m L , 2 . 5 0 m m o l ) を - 7 8 で加えた。この溶液を - 7 8 で 1 時間半攪拌した後、 $Z n C l_2$  ( t m e d a ) ( 3 1 6 m g , 1 . 2 5 m m o l ) を加えて、室温で 2 時間攪拌を続けた。この溶液を、化合物 4 ( 3 3 1 m g , 0 . 5 0 0 m m o l ) ,  $P d_2$  ( d b a ) <sub>3</sub> ·  $C H C l_3$  ( 2 8 . 4 m g , 0 . 0 3 m m o l ) , およびトリフルルホスフィン ( 2 3 . 2 m g , 0 . 1 0 m m o l ) の THF ( 2 . 5 m L ) 溶液に加えて、4 0 で 1 2 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 ヘキサン / ジクロロメタン = 4 / 1 ,  $R_f = 0 . 3 3$  ) および G P C ( 展開溶媒 クロロホルム ) で分離精製し、赤色固体の 3 , 7 - ビス ( ピチエニル ) - 5 - ( 2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル ) - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] ポロール ( 2 2 0 m g , 0 . 2 9 9 m m o l ) ( 下記化 1 1 の化合物 6 ) を収率 6 0 % で得た。化合物 6 のスペクトルデータは以下のとおり。<sup>1</sup>H NMR ( 400 MHz ,  $C D C l_3$  ) : 7.69 ( d ,  $J = 1.2$  Hz , 2H ) , 7.58 ( dd ,  $J = 7.6$  , 1.8 Hz , 2H ) , 7.51 ( d ,  $J = 7.6$  Hz , 2H ) , 7.5 0 ( s , 2H ) , 7.21 ( dd ,  $J = 5.2$  , 1.2 Hz , 2H ) , 7.18 ( d ,  $J = 3.6$  Hz , 2H ) , 7.17 ( d ,  $J = 3.6$  Hz , 2H ) , 7.11 ( d ,  $J = 3.6$  Hz , 2H ) , 7.02 ( dd ,  $J = 5.2$  , 3.6 Hz , 2H ) , 1.45 ( s , 9H ) , 1.29 ( s , 18H ) ; <sup>13</sup>C NMR ( 400 MHz ,  $C D C l_3$  ) : 153.2 , 149.3 , 149.2 , 147.6 ( br ) , 143.2 , 137.4 , 136.4 , 13 3.9 , 131.1 , 129.6 , 129.4 ( br ) , 127.8 , 124.6 , 124.3 , 123.6 , 121.6 , 120.4 , 37.8 , 34 .8 , 34.0 , 31.4 ; EI MS  $m/z$  736 ( $M^+$ ) ; HRMS calcd for  $C_{46}H_{45}BS_4$  , 736.2497 ; found , 736 . 2482 . Anal . Calcd for  $C_{46}H_{45}BS_4$  : C , 74.97 ; H , 6.15 ; N , 0.00 . Found : C , 74.86 ; H , 6.12 , N , 0.00 .

20

30

## 【化 1 1】



10

## 【0026】

このように合成した化合物6についてX線結晶構造解析を行った。その結果、反応性の高いホウ素部分はかさ高いスーパーメチル基(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル基, Mes\*基ともいう)によりほぼ完全に覆われていることが確認された(図1参照)。また、ジベンゾボロール骨格の3,7-位で結合したチオフェン環はジベンゾボロール骨格に対してほぼ平面構造となっていることが分かった。このような構造は、共役に有効な構造である。また、化合物6の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、化合物6はTHF中において、325nm, 388nm, および472nmに吸収を示し、604nmに発光を示した。さらに、化合物6について、 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  (0.1M)を支持電解質に用いて、THF溶液中でサイクリックボルタメトリーを行った結果、 $E_{pc}^1 = -2.13\text{V}$  (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )と $E_{pc}^2 = -2.32\text{V}$ に二段階の可逆な一電子還元波を示した(図2参照)。この結果は、ジベンゾ

20

30

## 【0027】

## [実施例7]

アルゴンガス雰囲気下、(4-ヨードフェニル)ジフェニルアミン(463mg, 1.25mmol)のTHF(5mL)溶液に、tert-BuLiのペンタン溶液(1.67M, 1.50mL, 2.50mmol)を-78で加えた。さらに-78で1時間半撹拌した後、 $\text{ZnCl}_2$ (tmeda)(316mg, 1.25mmol)を加え、室温で1時間半撹拌を続けた。この溶液を、化合物4(331mg, 0.500mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (27.9mg, 0.03mmol)、およびトリフルリルホスフィン(23.2mg, 0.10mmol)のTHF(5mL)溶液に加え、40で12時間撹拌した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒ヘキサン/トルエン=3/2,  $R_f = 0.43$ )で分離精製し、オレンジ固体の3,7-ビス[p-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル]-5-(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]ボロール(344mg, 0.384mmol)(上記化11の化合物7)を収率77%で得た。化合物7のスペクトルデータは以下のとおり。 $^1\text{H NMR}$ (270MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.99(d,  $J=1.4\text{Hz}$ , 2H), 7.11(s, 2H), 7.50(dd,  $J=7.8, 1.9\text{Hz}$ , 2H), 7.44(d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H), 7.27(d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4H), 7.08(d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4H), 7.07(t,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4H), 6.98(d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4H), 6.86(d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 2H), 1.43(s, 18H), 1.34(s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 153.8, 149.9, 149.6, 148.4(br), 148.3, 147.5, 141.0, 135.2, 132.7, 131.3, 129.6, 128.6, 128.5, 124.8,

40

50

124.6, 123.2, 122.2, 120.9, 38.3, 35.0, 34.4, 31.6.

【0028】

[実施例8]

アルゴンガス雰囲気下、5-ブロモ-2,2'-ジチオフェン(123mg, 0.50mmol)のTHF(5mL)溶液に、tert-BuLiのペンタン溶液(1.49M, 0.67mL, 1.0mmol)を-78で加えた。さらに-78で1時間半撹拌した後、ZnCl<sub>2</sub>(tmeda)(127mg, 0.50mmol)を加え、室温で2時間撹拌を続けた。この溶液を、化合物4(124mg, 0.20mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>(12.6mg, 0.01mmol), およびトリフルルホスフィン(10.4mg, 0.04mmol)のTHF(1mL)溶液に加え、40で12時間撹拌した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン/ジクロロメタン=3/1, Rf=0.32)およびGPC(展開溶媒クロロホルム)で分離精製し、赤色固体の3,7-ビス(ピチエニル)-5-(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]ポロール(25mg, 0.036mmol)(上記化11の化合物8)を収率18%で得た。化合物8のスペクトルデータは以下のとおり。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.93(d, J=1.6Hz, 2H), 7.44(dd, J=7.6, 1.6Hz, 2H), 7.67(s, 2H), 7.13(d, J=7.6Hz, 2H), 6.95(dd, J=3.6, 1.2Hz, 2H), 6.89(d, J=3.6Hz, 2H), 6.71(dd, J=5.0, 1.2Hz, 2H), 6.65(dd, J=5.0, 3.6Hz, 2H), 6.60(d, J=3.6Hz, 2H), 2.82(m, 1H), 2.81(m, 2H), 1.27(d, J=6.8Hz, 12H), 1.23(d, J=7.2Hz, 6H).

10

20

【0029】

なお、本発明は以上の実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り、種々の態様で実施することができる。

【0030】

例えば、実施例2では、化合物1とBu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>とを反応させてジベンゾスタノールを合成したが、Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>の代わりにMe<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>と反応させてジベンゾシロールを合成してもよいし、Me<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>と反応させてジベンゾゲルモールを合成してもよい。

【0031】

また、実施例4では、化合物3すなわちジベンゾスタノールをジベンゾポロールの合成中間体として用いたが、化合物3を電子系化合物の合成中間体として用いてもよい。すなわち、実施例6~8において、化合物4の代わりに化合物3を使用し、ジベンゾシロール骨格を含む電子系化合物を製造してもよい。

30

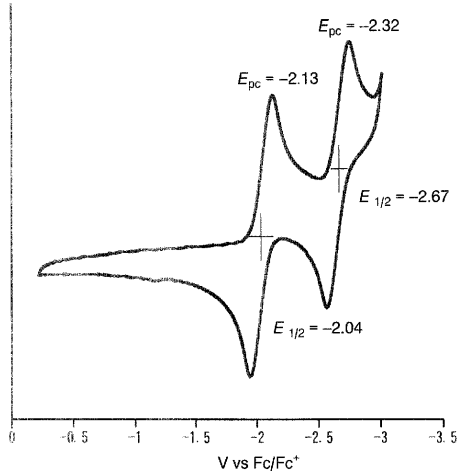
【図面の簡単な説明】

【0032】

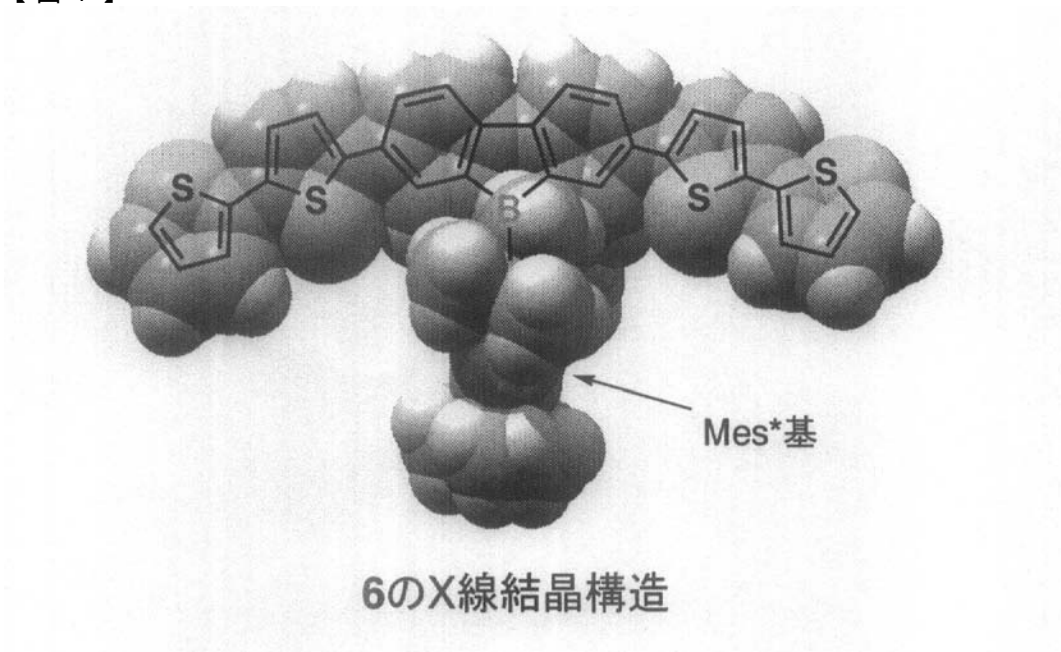
【図1】化合物6のX線結晶構造の説明図である。

【図2】化合物6のサイクリックボルタンメトリー測定結果の説明図である。

【 図 2 】



【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 F 7/30

E