

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4288356号
(P4288356)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.

F I

C07F	7/08	(2006.01)	C07F	7/08	CSPC
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14	A
C09K	11/06	(2006.01)	H05B	33/22	B
			C07F	7/08	W
			C09K	11/06	690

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-44964 (P2006-44964)
 (22) 出願日 平成18年2月22日(2006.2.22)
 (65) 公開番号 特開2007-223921 (P2007-223921A)
 (43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)
 審査請求日 平成18年3月6日(2006.3.6)

(73) 特許権者 504145364
 国立大学法人群馬大学
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
 (74) 代理人 100100549
 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

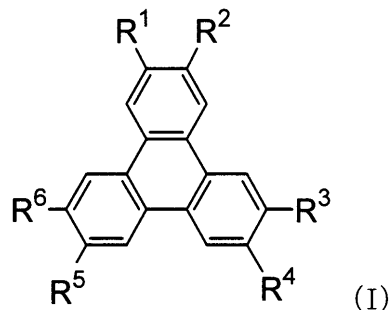
(54) 【発明の名称】 シルフェニル基を有する新規トリフェニレン誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

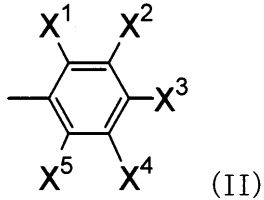
下記一般式(I)で表される化合物

【化1】



$R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素または下記一般式(II)で表される置換基であって、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1個は一般式(II)で表される置換基である。

【化2】



$X^1 \sim X^5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、 $-SiR^aR^bR^c$ から独立して選ばれる基であり、 $X^1 \sim X^5$ のうち少なくとも1個は $-SiR^aR^bR^c$ で表される基である。 R^a 、 R^b 、 R^c は水素、ヒドロキシル基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アリール基から選ばれる基である。

10

【請求項2】

$R^1 \sim R^6$ のうち1個、2個または6個が前記一般式(II)で表される基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

前記一般式(II)において X^1 、 X^2 、 X^4 、 X^5 が水素であり、 X^3 が $-SiR^aR^bR^c$ で表される基である、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

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1～3のいずれか一項に記載の化合物。

20

【請求項5】

R^a 、 R^b 及び R^c がメチル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【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フェニル基を有する新規トリフェニレン誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

トリフェニレン誘導体は有機電界発光素子などの材料として注目を集め数多くの研究がなされている。例えば、特許文献1には、トリフェニレン骨格にフェニル基またはアルキルフェニル基などを導入した化合物が開示されている。しかしながら、これらの化合物はその溶解性の低さや製膜性の悪さから素子中において十分な効果が発揮できないものであった。一方で、シリルフェニル基を有するトリフェニレン化合物は知られていなかった。

30

【特許文献1】特開平11-251063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トリフェニレン誘導体を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

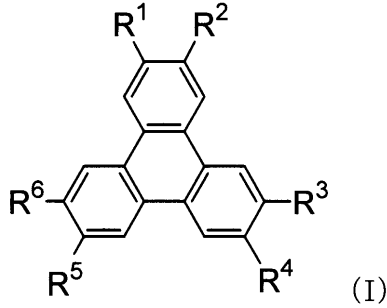
【0004】

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)で示される新規トリフェニレン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。

【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。

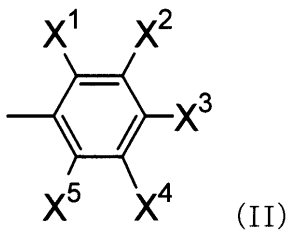
【化1】



10

ここで、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素または下記一般式(II)で表される置換基であって、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1個は一般式(II)で表される置換基である。 $R^1 \sim R^6$ のうち1個、2個または6個が一般式(II)で表される基であることが好ましい。

【化2】



20

式(II)において、 $X^1 \sim X^5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、 $-SiR^aR^bR^c$ から独立して選ばれる基であり、 $X^1 \sim X^5$ のうち少なくとも1個は $-SiR^aR^bR^c$ で表される基である。 R^a, R^b, R^c は水素、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリール基から選ばれる基である。 X^1, X^2, X^4, X^5 が水素であり、 X^3 が $-SiR^aR^bR^c$ で表される基であることが好ましい。また、 R^a, R^b 及び R^c が炭素数1~10のアルキル基であることが好ましく、 R^a, R^b 及び R^c がメチル基であることがより好ましい。

【発明の効果】

【0006】

30

本発明の化合物は熱安定性および溶解性が高く、製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・発光効率がよいため、素子効率が高く、有機電界発光素子の材料、オプトエレクトロニック材料、液晶材料などとして有用である。

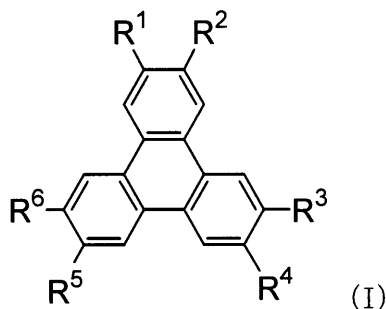
【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明の化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【化3】



40

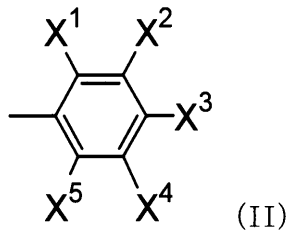
ここで、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素または下式一般式(II)で表される置換基であって、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1個は一般式(II)で表される置換基である。 $R^1 \sim R^6$ のうち1個、2個または6個が一般式(II)で表される基であることが好ましい。なお、

50

$R^1 \sim R^6$ のうち2個が一般式(II)で表される基である場合、一般式(II)で表される基の位置は問わない。なお、 $R^1 \sim R^6$ のうちの複数が一般式(II)で表される置換基である場合、該置換基は互いに同じものであることが好ましい。

【0008】

【化4】



10

一般式(II)において、 $X^1 \sim X^5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、 $-SiR^aR^bR^c$ から独立して選ばれる基であり、 $X^1 \sim X^5$ のうち少なくとも1個は $-SiR^aR^bR^c$ で表される基である。 $X^1 \sim X^5$ のうち1個が $-SiR^aR^bR^c$ で表される基であることが好ましく、その場合、 X^3 が $-SiR^aR^bR^c$ で表される基であることが特に好ましい。なお、 $X^1 \sim X^6$ のうちの複数が $-SiR^aR^bR^c$ で表される置換基であってもよいが、その場合、該置換基は同じものであることが好ましい。

$X^1 \sim X^5$ のうち $-SiR^aR^bR^c$ 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、アリール基から独立して選ばれる基であり、ここで、炭素数1~10の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のアルキル基がより好ましい。また、アリール基としては、炭素数6~20のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基などの置換されたフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。

20

【0009】

R^a 、 R^b 、 R^c は水素、ヒドロキシル基、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリール基から選ばれる基である。ここで、炭素数1~10の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のアルキル基がより好ましい。アルコキシ基は直鎖でも枝分かれしていてもよいが、炭素数1~10のものが好ましく、炭素数1~4のものがより好ましい。また、アリール基としては、炭素数6~20のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基などの置換されたフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。 R^a 、 R^b 及び R^c は炭素数1~10のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがより好ましい。

30

各 $-SiR^aR^bR^c$ で表される置換基においては、 R^a 、 R^b 及び R^c は互いに異なっても良いが、 R^a 、 R^b 及び R^c は同じであることが好ましい。 R^a 、 R^b 及び R^c がメチル基であることが特に好ましい。

【0010】

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、臭素化トリフェニレンを4-(trimethylsilyl)phenylboronic acid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NMRなどによって確認することができる。

40

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、光吸収および発光の効率が向上している。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。

【実施例】

【0011】

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。

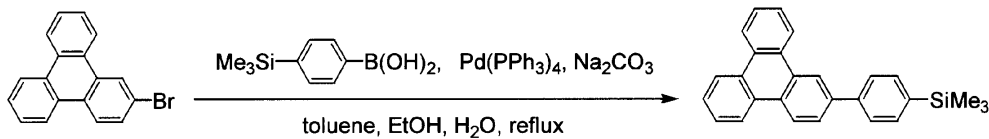
50

【実施例 1】

【0012】

1.1. 2-(4-trimethylsilyl)triphenylene (化合物 1) の合成

【化 5】



ジムロート、スピナーを備えた 200 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 2-bromotriphenylene (511 mg)、4-(trimethylsilyl)phenylboronic acid (352 mg)、Pd(PPh₃)₄ (20.1 mg)、Na₂CO₃ (2.57 g)、toluene (50 mL)、EtOH (50 mL) および H₂O (20 mL) を収め、アルゴンパージした。オイルバスにて一晩加熱撹拌した。室温に戻し、溶媒を除去後、CH₂Cl₂ および飽和食塩水で抽出、洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで 3 時間乾燥した。硫酸マグネシウムを除去し、溶媒を濃縮後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、hexane / CH₂Cl₂) で分取を行い、再結晶を行うことで、化合物 1 を白色固体として 418 mg 得た。

融点 138

MS (質量分析) (EI, 70 eV) m/z (%) 376 (M⁺, 100), 369 (91), 304 (12), 302 (8), 181 (28)

IR (赤外吸収スペクトル) (KBr) cm⁻¹ 3065, 3018, 2953, 2893, 1489, 1437, 1387, 1246, 1155, 1051, 1005, 947, 829, 810, 750, 719

¹H NMR (核磁気共鳴スペクトル) (500 MHz, CDCl₃) 0.33 (s, 9H), 7.65-7.69 (m, 6H), 7.80 (d, 2H), 7.90 (dd, 1H), 8.65-8.67 (m, 4H), 8.70-8.73 (m, 2H), 8.85 (d, 1H) ppm

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) -1.1, 121.8, 123.2, 123.3, 123.4, 123.9, 126.3, 126.7, 127.2, 127.3, 127.3, 127.3, 128.1, 128.9, 129.6, 129.8, 129.8, 130.0, 139.8, 141.5 ppm

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) -0.83 ppm

【0013】

1.2. 化合物 1 の紫外吸収スペクトル

化合物 1 および比較化合物である 2-tolyltriphenylene (比較化合物 a) 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 1 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、モル吸光係数が増大していることがわかった

【0014】

1.3. 化合物 1 の蛍光発光スペクトル

化合物 1 および比較化合物 a の蛍光スペクトルを 3-メチルペンタン中、室温、励起波長 333 nm で測定した結果を図 5 に示す。蛍光極大は 372 nm であり、比較化合物 a と比較してブロードな一つのピークとして観測された。同条件における蛍光量子収率 (φ_f) は、0.25 であり、比較化合物 a の 0.09 よりも大きく、より発光効率が良いことがわかった。

【0015】

1.4. 化合物 1 の熱重量減少の測定

化合物 1 および比較化合物 a のそれぞれ窒素雰囲気下で加熱し、重量変化を測定した (図 3)。その結果、化合物 1 の 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 294 であり、比較化合物 a の 245 と比べて熱安定性が向上していることがわかった。

【0016】

2.1. 3,6-bis(4-trimethylsilylphenyl)triphenylene (化合物 2) の合成

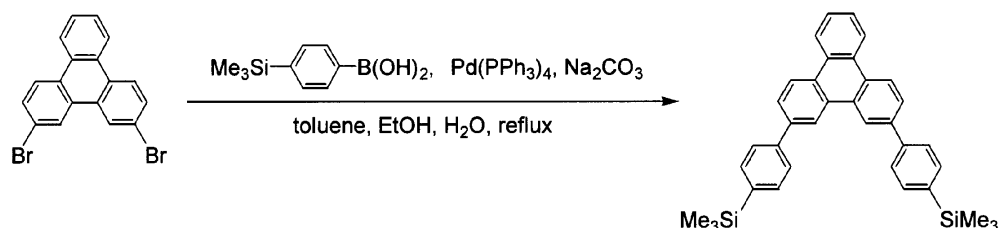
10

20

30

40

【化6】



ジムロート、スピナーを備えた 200 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 3,6-dibromotriphenylene (205 mg)、4-(trimethylsilyl)phenylboronic acid (236 mg)、Pd(PPh₃)₄ (11.4 mg)、Na₂CO₃ (819 mg)、toluene (50 mL)、EtOH (50 mL) および H₂O (20 mL) を収め、アルゴンパージした。オイルバスにて一晩加熱撹拌した。室温に戻し、溶媒を除去後、CH₂Cl₂ および飽和食塩水で抽出、洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで 3 時間乾燥した。硫酸マグネシウムを除去し、溶媒を濃縮後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、hexane / CH₂Cl₂）で分取を行い、再結晶を行うことで、化合物 2 を白色固体として 22 mg 得た。

融点 示さず（200 前後で昇華）

MS（質量分析）(ES) m/z (%) 524 (M⁺, 100)

IR（赤外吸収スペクトル）(KBr) cm⁻¹ 3063, 3017, 2953, 2895, 1597, 1508, 1487, 1443, 1386, 1248, 1115, 1057, 1005, 853, 833, 806, 758

¹H NMR（核磁気共鳴スペクトル）(500 MHz, CDCl₃) 0.33 (s, 18H), 7.69 (d, 4H), 7.67-7.70 (overlap, 2H), 7.80 (d, 4H), 7.91 (dd, 2H), 8.71-8.75 (m, 4H), 8.85 (s, 2H) ppm

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) -1.1, 121.8, 123.4, 123.9, 126.4, 126.7, 127.4, 128.7, 130.0, 134.0, 139.6, 139.8, 141.5 ppm

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) -3.85 ppm

【0017】

2.2. 化合物 2 の紫外吸収スペクトル

化合物 2 および比較化合物である 3,6-ditolyltriphenylene（比較化合物 b）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 4 に示す。シリル基の導入により長波長シフトし、長波長側のモル吸光係数が増大していることがわかった

【0018】

2.3. 化合物 2 の蛍光発光スペクトル

化合物 2 および比較化合物 b の蛍光スペクトルを 3-メチルペンタン中、室温、励起波長 333 nm で測定した結果を図 5 に示す。蛍光極大は 375 nm であり、比較化合物 b の対応する蛍光極大とほぼ同じ値を持ち、その蛍光量子収率（ ϕ_f ）は、0.25 であり、比較化合物 b の 0.24 よりも大きく、より発光効率が良いことがわかった。

【0019】

2.4. 化合物 2 の熱重量減少の測定

化合物 2 および比較化合物 b のそれぞれ窒素雰囲気下で加熱し、重量変化を測定した（図 6）。その結果、化合物 2 の 5% 重量減少温度（T_{d5}）は 341 であり、比較化合物 b の 324 と比べて熱安定性が向上していることがわかった。

【0020】

3.1. 2,3,6,7,10,11-hexakis(4-trimethylsilylphenyl)triphenylene（化合物 3）の合成

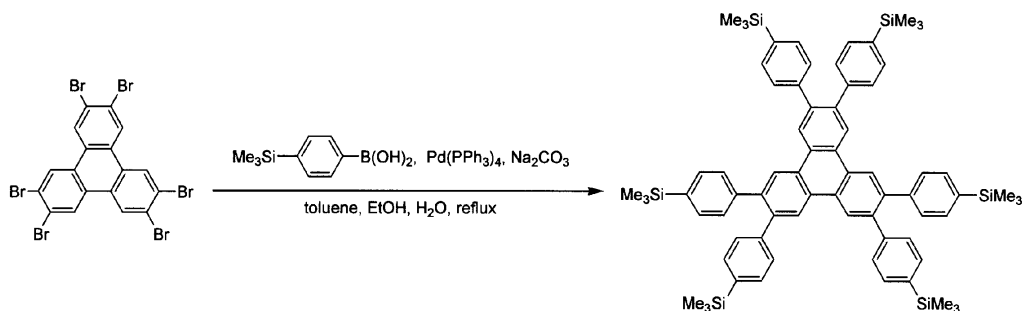
10

20

30

40

【化 7】



10

ジムロート、スピナーを備えた 200 mL 三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 2,3,6,7,10,11-hexabromotriphenylene (201 mg)、4-(trimethylsilyl)phenylboronic acid (366 mg)、Pd(PPh₃)₄ (30.8 mg)、Na₂CO₃ (455 mg)、toluene (50 mL)、EtOH (50 mL) および H₂O (20 mL) を収め、アルゴンパージした。オイルバスにて一晚加熱撹拌した。室温に戻し、溶媒を除去後、CH₂Cl₂ および飽和食塩水で抽出、洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで 3 時間乾燥した。硫酸マグネシウムを除去し、溶媒を濃縮後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、hexane / CH₂Cl₂）で分取を行い、再結晶を行うことで、化合物 3 を白色固体として 108 mg 得た。

融点 300 以上

IR (赤外吸収スペクトル) (KBr) cm⁻¹ 3063, 3017, 2955, 2897, 1599, 1477, 1408, 1 20
383, 1248, 1115, 1061, 1020, 891, 851, 822, 754, 729, 712, 692, 621

¹H NMR (核磁気共鳴スペクトル) (500 MHz, C₆D₆) 0.15 (s, 54H), 7.35 (d, 12H), 7.50 (d, 12H), 9.03 (s, 6H) ppm

¹³C NMR (126 MHz, C₆D₆) -1.2, 126.7, 129.8, 129.9, 133.8, 138.7, 140.8, 142.6 ppm

²⁹Si NMR (99 MHz, C₆D₆) -4.40 ppm

【 0 0 2 1】

3.2. 化合物 3 の紫外吸収スペクトル

化合物 3 および比較化合物である 2,3,6,7,10,11-hexatolyltriphenylene (比較化合物 c)、2,3,6,7,10,11-hexaphenyltriphenylene (比較化合物 d) 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 7 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、モル吸光係数が増大していることがわかった。

30

【 0 0 2 2】

3.3. 化合物 3 の蛍光発光スペクトル

化合物 3 および比較化合物 c の蛍光スペクトルを 3-メチルペンタン中、室温、励起波長 333 nm で測定した結果を図 8 に示す。蛍光極大は 392 nm であり、比較化合物 c および d の対応する蛍光極大（それぞれ 390 nm、388 nm）よりも長波長シフトしていることがわかった。また、同条件における蛍光の量子収率 (φ_f) は、0.34 であり、比較化合物 c の 0.21 および比較化合物 d の 0.24 よりも大きく、より発光効率が良いことがわかった。

40

【 0 0 2 3】

3.4. 化合物 3 の熱重量減少の測定

化合物 3 および比較化合物 c のそれぞれ窒素雰囲気下で加熱し、重量変化を測定した (図 9)。その結果、化合物 3 の 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 438 であり、比較化合物 a の 393 と比べて熱安定性が向上していることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4】

【図 1】化合物 1 および比較化合物 a の紫外吸収スペクトルを示す図。

【図 2】化合物 1 および比較化合物 a の蛍光発光スペクトルを示す図。

【図 3】化合物 1 および比較化合物 a の熱重量分析の結果を示す図。

50

【図4】化合物2および比較化合物bの紫外吸収スペクトルを示す図。

【図5】化合物2および比較化合物bの蛍光発光スペクトルを示す図。

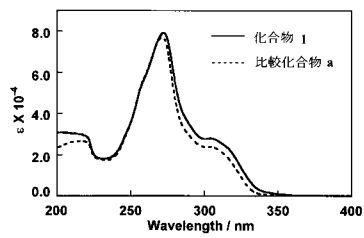
【図6】化合物2および比較化合物bの熱重量分析の結果を示す図。

【図7】化合物3および比較化合物c、比較化合物dの紫外吸収スペクトルを示す図。

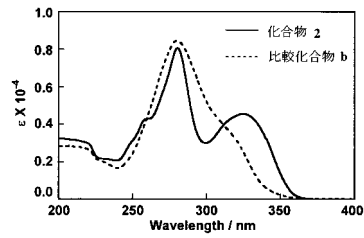
【図8】化合物3および比較化合物c、比較化合物dの蛍光発光スペクトルを示す図。

【図9】化合物3および比較化合物c、比較化合物dの熱重量分析の結果を示す図。

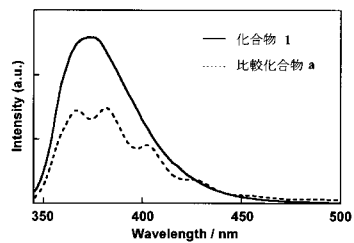
【図1】



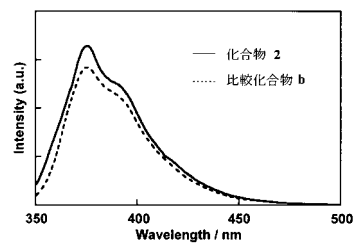
【図4】



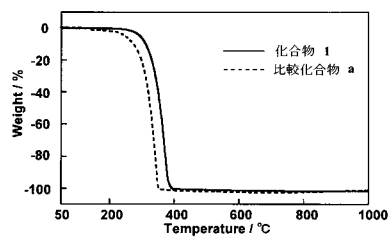
【図2】



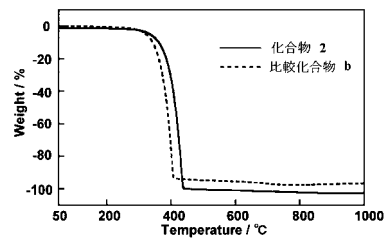
【図5】



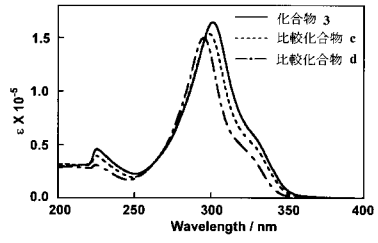
【図3】



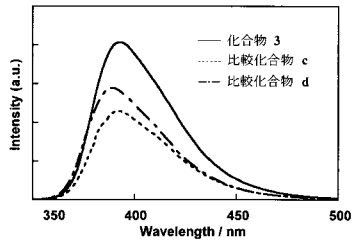
【図6】



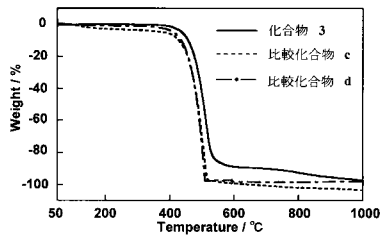
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



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
- (72)発明者 藤井 秀俊
群馬県前橋市下大島町906 - 3

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 特開2005 - 259472 (JP, A)
特開2005 - 71983 (JP, A)
特開平11 - 255781 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------|-------|
| C07F | 7/08 |
| H01L | 51/50 |
| C09K | 11/06 |
| CA (STN) | |
| REGISTRY (STN) | |