

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6129846号  
(P6129846)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int. Cl. F I  
**C07C 211/61 (2006.01)** C O 7 C 211/61 C S P  
**H01L 51/50 (2006.01)** H O 5 B 33/14 B  
**C09K 11/06 (2006.01)** C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-532338 (P2014-532338)	(73) 特許権者	000002093
(86) (22) 出願日	平成24年9月24日 (2012. 9. 24)		住友化学株式会社
(65) 公表番号	特表2014-532050 (P2014-532050A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公表日	平成26年12月4日 (2014. 12. 4)	(74) 代理人	100088155
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/068805		弁理士 長谷川 芳樹
(87) 国際公開番号	W02013/045408	(74) 代理人	100128381
(87) 国際公開日	平成25年4月4日 (2013. 4. 4)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	平成27年7月23日 (2015. 7. 23)	(74) 代理人	100124062
(31) 優先権主張番号	11007867.2		弁理士 三上 敬史
(32) 優先日	平成23年9月28日 (2011. 9. 28)	(74) 代理人	100165526
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 阿部 寛
前置審査		(74) 代理人	100189452
			弁理士 吉住 和之

最終頁に続く

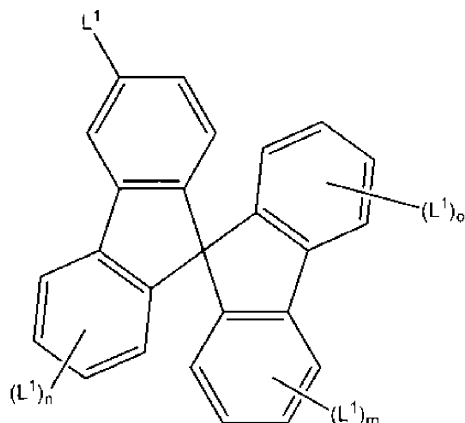
(54) 【発明の名称】 発光素子用のスピロビフルオレン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

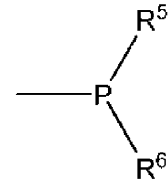
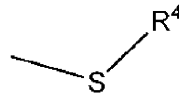
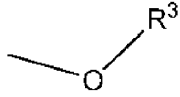
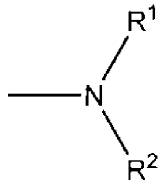
一般式：

【化1】

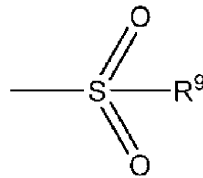
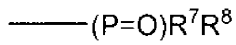


(式中、n、m及びoは、0を表し、  
 フェニル環の各々は、L¹以外の置換基で置換されていてもよく、

$\underline{L}^1$  は、以下の式の 1 つで表され：  
【化 2】



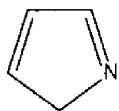
10



20

式中、 $R^1 \sim R^9$  は、互いに独立に、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラセニル若しくはテルフェニル（これらは全て置換又は非置換のいずれでもよい）、以下：

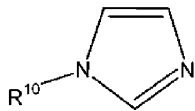
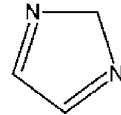
【化 3】



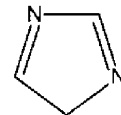
2Hピロール



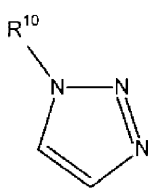
3Hピロール

1-置換-  
1Hイミダゾール

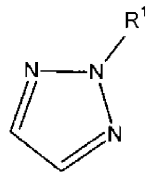
2Hイミダゾール



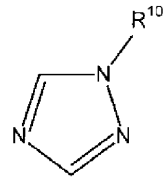
4Hイミダゾール



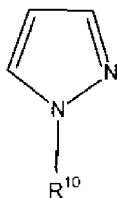
1-置換-1H-1,2,3-トリアゾール



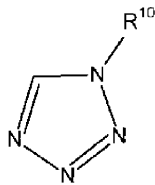
2-置換-2H-1,2,3-トリアゾール



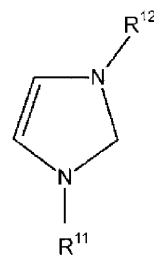
1-置換-1H-1,2,4-トリアゾール



1-置換-1Hピラゾール



1-置換-1H-1,2,3,4-テトラゾール



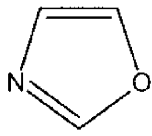
1,3-二置換-イミダゾール-2-イリデン

30

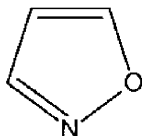
40

から選択されるヘテロアリアル基、  
または以下：

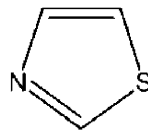
## 【化4】



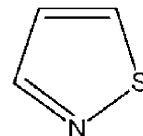
オキサゾール



イソオキサゾール

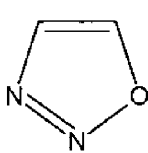


チアゾール

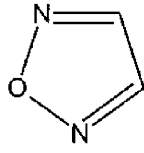


イソチアゾール

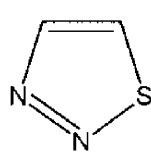
10



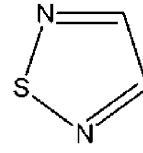
1,2,3-オキサジアゾール



1,2,5-オキサジアゾール



1,2,3-チアジアゾール

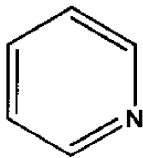


1,2,5-チアジアゾール

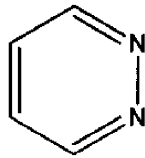
20

から選択されるヘテロアリアル基、  
または以下：

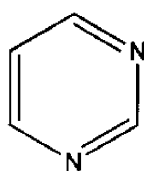
## 【化5】



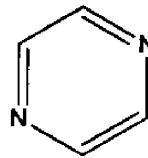
ピリジン



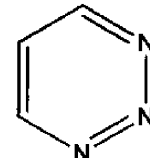
ピリダジン



ピリミジン

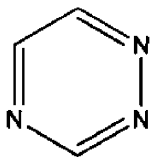


ピラジン

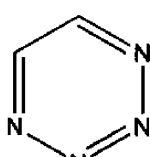


1,2,3-トリアジン

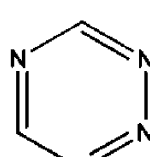
30



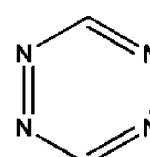
1,2,4-トリアジン



1,2,3,4-テトラジン



1,2,3,5-テトラジン



1,2,4,5-テトラジン

40

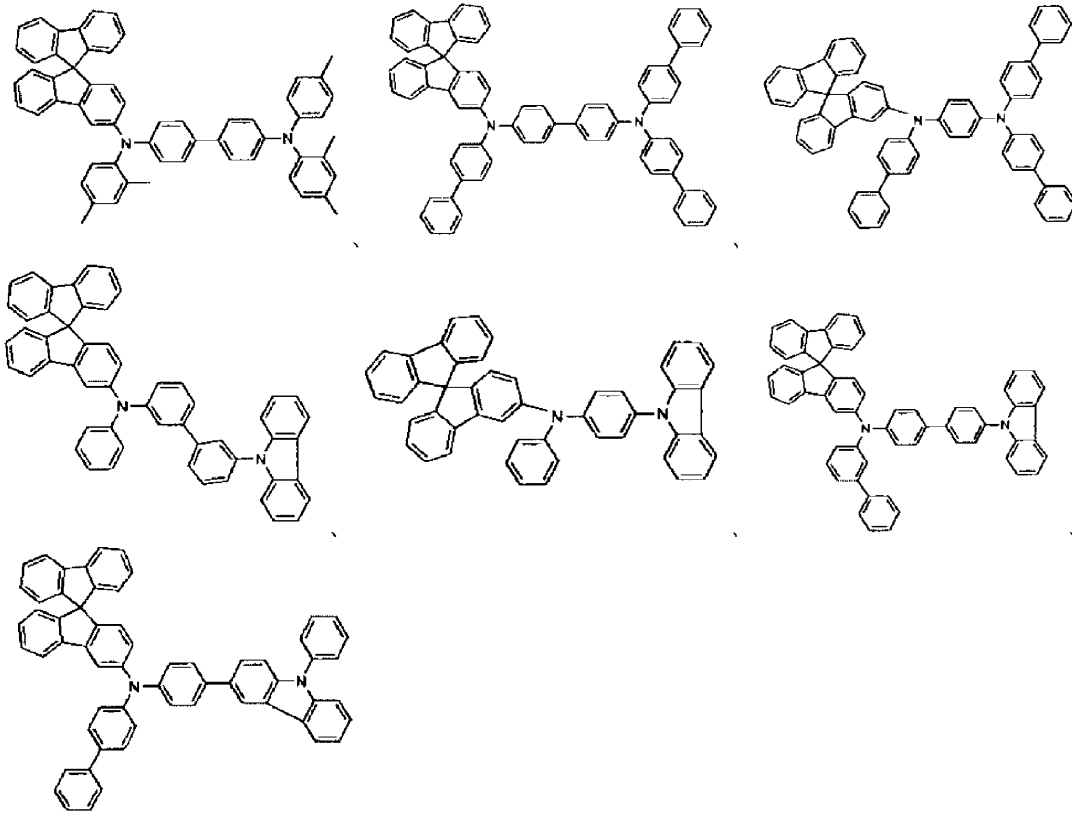
から選択されるヘテロアリアル基によって表され、

前記ヘテロアリアル基の式における  $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及び  $R^{12}$  は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シアノ、アルケニル、アルキニル、アリアルアルキル、アリアル及びヘテロアリアル基から選択される)

の化合物であって、

以下の化合物：

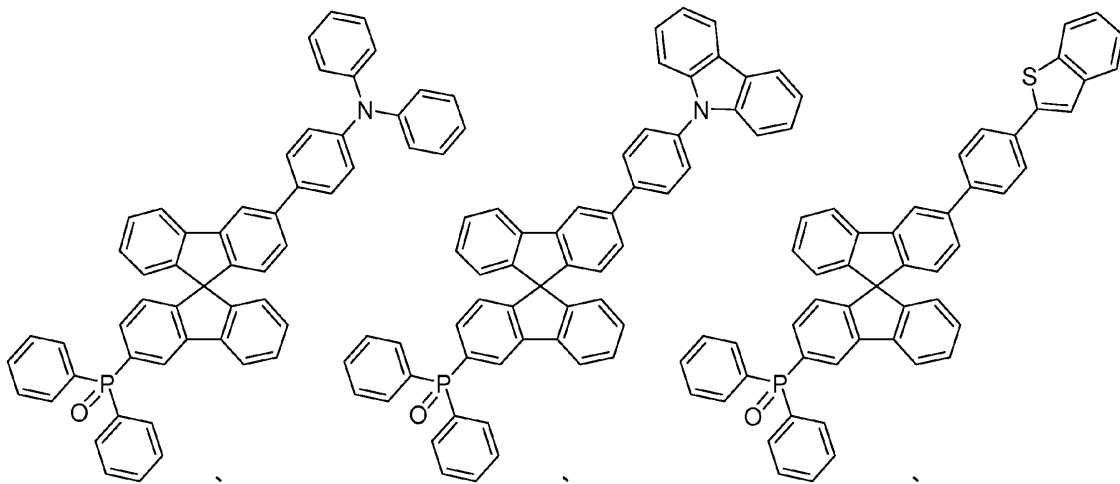
【化 6】



10

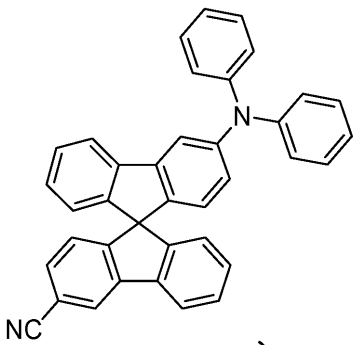
20

【化 7】



30

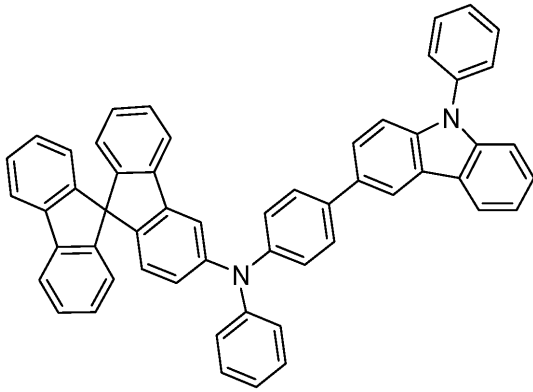
【化 8】



40

50

## 【化 9】



10

を除く化合物。

## 【請求項 2】

$R^1 \sim R^9$  が、互いに独立に、非置換又は置換フェニル又はナフチルである、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

$L^1$  が、 $-NR^1R^2$ 、 $-OR^3$  及び  $-SR^4$  から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

20

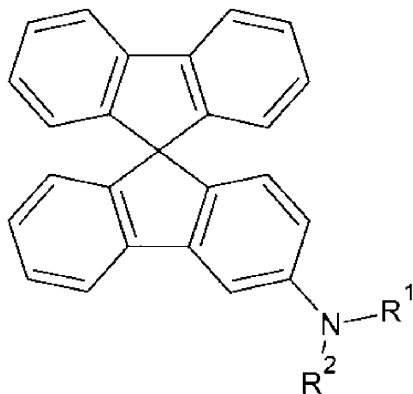
## 【請求項 4】

$L^1$  が、 $NR^1R^2$  である、請求項 3 に記載の化合物。

## 【請求項 5】

一般式：

## 【化 10】



30

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、請求項 1 に定義した通りである) によって表される請求項 4 に記載の化合物。

40

## 【請求項 6】

有機発光素子における、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

## 【請求項 7】

前記有機発光素子が、有機発光ダイオードである、請求項 6 に記載の使用。

## 【請求項 8】

有機発光素子の発光層におけるホストとしての、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

## 【請求項 9】

発光層 (EML) を含む有機発光素子 (OLED) であって、前記発光層が、発光材料

50

と一緒に、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つの化合物を含む有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スピロピフルオレンを基材とする化合物、及び前記化合物を含む発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な有機発光素子、特に、小有機材料からのエレクトロルミネセンス (EL) に基づくものが、活発に研究及び開発されてきた。このような有機素子の場合、形態学的に安定な非晶質フィルムを形成する能力が有機発光ダイオード (OLED) 用の小材料の開発には重要な要件である。これは、有機発光層に小有機発光化合物を用いる場合に、化合物の分子が小さすぎて、その構造が対称でありすぎると、通常、結晶化が起こるためである。従って、有機発光層に適用する場合、小分子化合物は、結晶化のような形態学的変化を被りやすく、いったん結晶が形成されると、発光の性質及び OLED の耐用年数にマイナスの影響をもたらされる。

【0003】

素子作動中の熱応力によって、非晶状態から熱力学的に安定な多結晶状態への相転移が起こりうるが、これは、素子の著しい劣化を招く。その結果、非晶状態を安定化するために、高いガラス転位温度 ( $T_g > 150$ ) を特徴とする材料を設計することが重要である。作動寿命を延長する目的で素子の安定性を改善するために、数種のホスト材料が報告されている。特に、スピロ結合を有する材料を設計することが、電子工学的機能性を維持しながら、形態学的安定性が向上した OLED 材料を取得するための非常に有効な戦略であった。

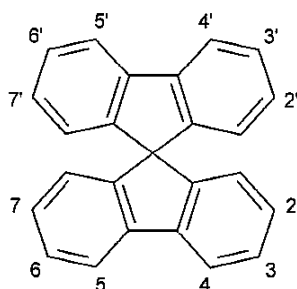
【0004】

(特許文献 1) は、少なくとも 2 つの成分の混合物を含有する固体有機材料を含む発光層を開示している。第 1 ホスト成分は、電荷を輸送することができる有機化合物であり、これはまた凝集体も形成する。上記混合物の第 2 成分は、電荷を輸送することができる有機化合物であり、第 1 ホスト成分と混合すると、連続的で、しかも実質的にピンホールのない層を形成することができる。上記参照文献では、第 2 成分として、置換されたフルオレン誘導体、及びスピロピフルオレン誘導体などの様々な化合物が用いられている。

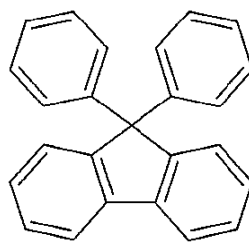
【0005】

本明細書で用いるスピロピフルオレンとは、式 (1) の構造要素を指し、以後、SBF と呼ぶが、Open (開放型または開環型) SBF は、以下の式 (2) の系を指す。

【化 1】



(1)



(2)

【0006】

ヘテロ原子による「パラ位」(すなわち、SBF の 2、7、2' 又は 7' 位) での SBF 環系 (1 個又は 2 個の置換基を担持する) の置換が、従来技術において記載されている

10

20

30

40

50

。

## 【0007】

2, 7'-ビス-N, N'-ジフェニルアミノ-SBF及び様々な誘導体、並びに2-N, N'-ジフェニルアミノ-SBFの様々な誘導体が、(非特許文献1)により記載されている。

## 【0008】

また、ジアリールアミノ置換基を有する2, 2'-二置換SBF誘導体も、(特許文献2)に記載されている。

## 【0009】

4及び又は4'-位に置換されたジフェニルアミノ-置換基を有するスピロピフルオレンが、(特許文献3)に開示されている。このような化合物は、SBF単位のフェニル環を連結する直接結合に対して、オルト置換されているということもある。

10

## 【0010】

(特許文献4)は、材料の溶解度に関する特定の数式を満たす少なくとも2つの異なる材料を含む有機エレクトロルミネセンス素子のための組成物を開示している。共通の構造的特徴として、置換されたジフェニルアミノ基を有する好適な材料の広範なリストの中でも、3, 6-ビス-N, N'-ジ(4-tert-ブチルフェニル)アミノ-スピロピフルオレン、並びにそれぞれのOpen SBFが挙げられる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

20

## 【0011】

【特許文献1】米国特許出願公開第2006/0141287号明細書

【特許文献2】米国特許第7,714,145号明細書

【特許文献3】国際公開第2011/006574号パンフレット

【特許文献4】欧州特許出願第2312667号明細書

## 【非特許文献】

## 【0012】

【非特許文献1】Salbeck et al. Chem. Rev. 2007, 107, 1011-1065

## 【発明の概要】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

前記文献に開示された材料のうち、OLED適用に必要な要件(特に、高いりん光効率(高度の三重項エネルギー)、高度の形態学的安定性)を全て満たすと同時に、素子の作動条件下で、他の電子-光学的、並びに処理特性、例えば、発光色、寸法安定性などを十分に満足できる様式で維持するものはない。従って、前述した要件を全て満たすことができる新規のホスト材料を開発する必要がある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

驚くことに、請求項1に記載のスピロピフルオレン化合物が、それらを有機エレクトロルミネセント素子での使用に特に好適にする特性スペクトル(またはスペクトル特性)を有することが見いだされた。

40

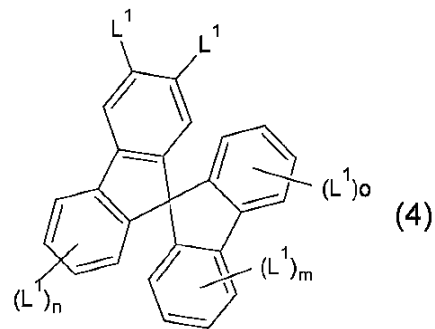
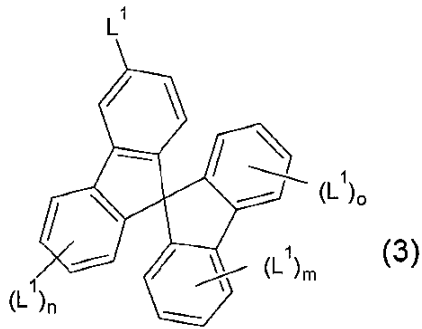
## 【0015】

本発明の好ましい化合物は、従属請求項及び以下の明細事項に記載する。

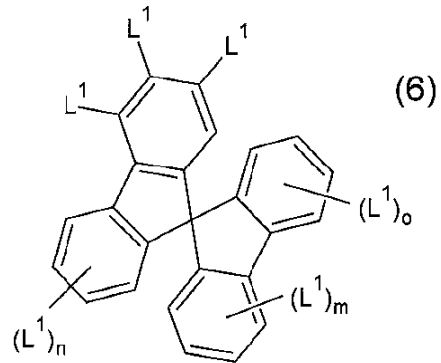
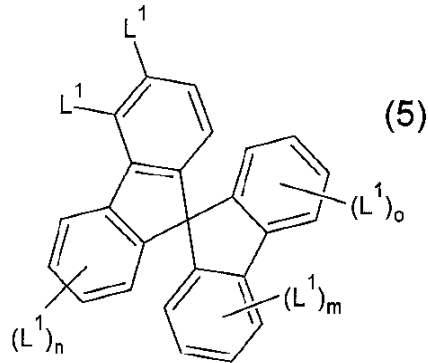
## 【0016】

本発明の化合物は、以下の式3~9:

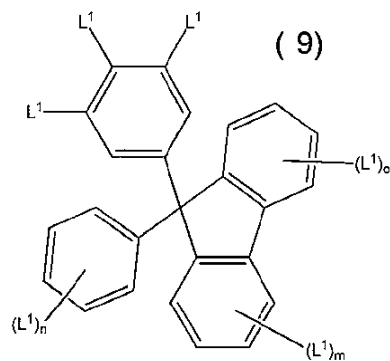
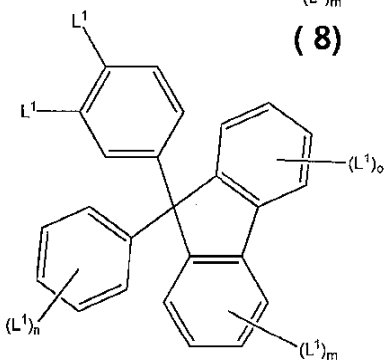
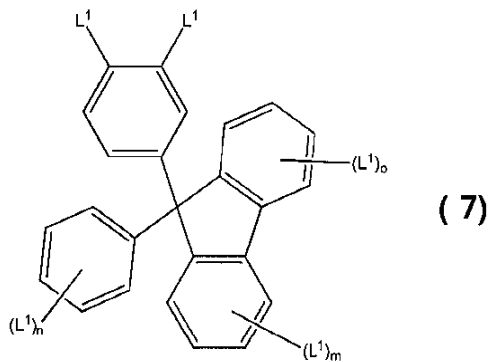
## 【化2】



10



20

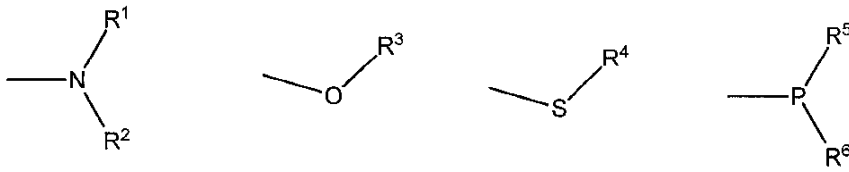


30

40

(式中、 $n$ 、 $m$ 及び $o$ は、同じでも異なってもよく、 $0 \sim 3$ の整数を表し、  
 フェニル環の各々は、 $L^1$ 以外のリガンドを担持しなくてもよいし、又は $L^1$ 以外のリガンドで置換されていてもよく、  
 $L^1$ は、示された各位置において同じでも異なってもよく、 $L^1$ は、以下の式の1つで表され：

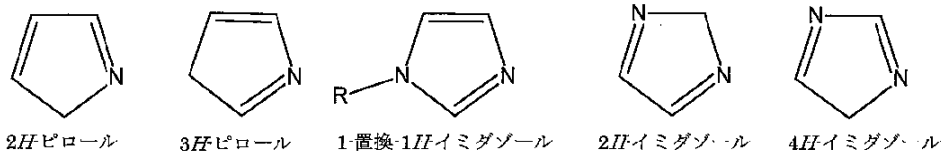
## 【化3】



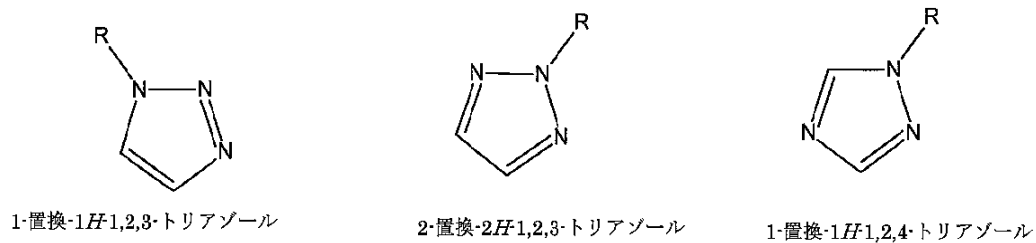
10

ここで、 $R^1 \sim R^9$  は、互いに独立に、フェニル、ビフェニル、及びナフチル、アントラセニル若しくはテルフェニル（これらは全て置換又は非置換のいずれでもよい）、以下：

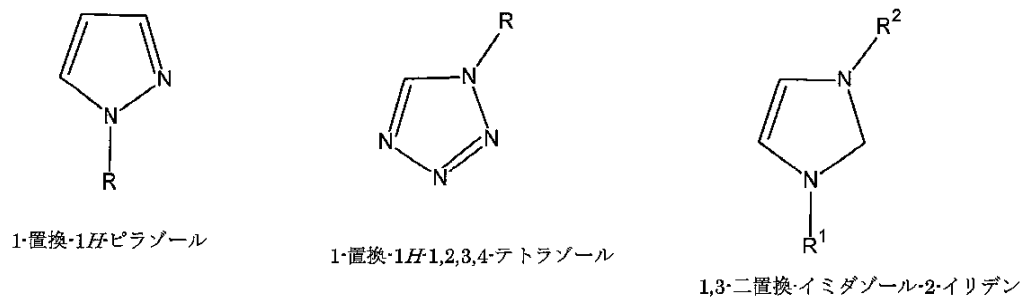
## 【化4】



20



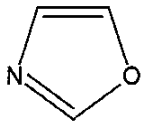
30



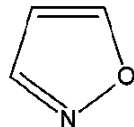
40

から選択されるヘテロアリアル基、  
または以下：

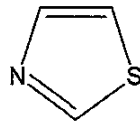
## 【化5】



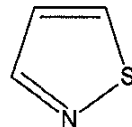
オキサゾール



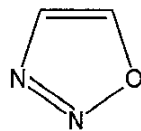
イソオキサゾール



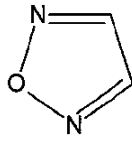
チアゾール



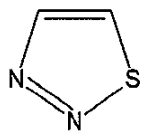
イソチアゾール



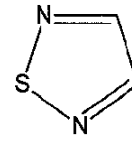
1,2,3-オキサジアゾール



1,2,5-オキサジアゾール



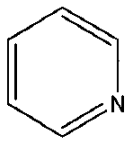
1,2,3-チアジアゾール



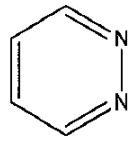
1,2,5-チアジアゾール

から選択されるヘテロアリアル基、  
または以下：

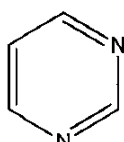
## 【化6】



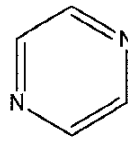
ピリジン



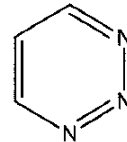
ピリダジン



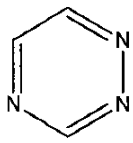
ピリミジン



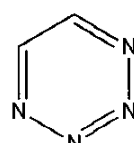
ピラジン



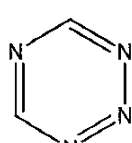
1,2,3-トリアジン



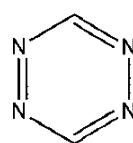
1,2,4-トリアジン



1,2,3,4-テトラジン



1,2,3,5-テトラジン



1,2,4,5-テトラジン

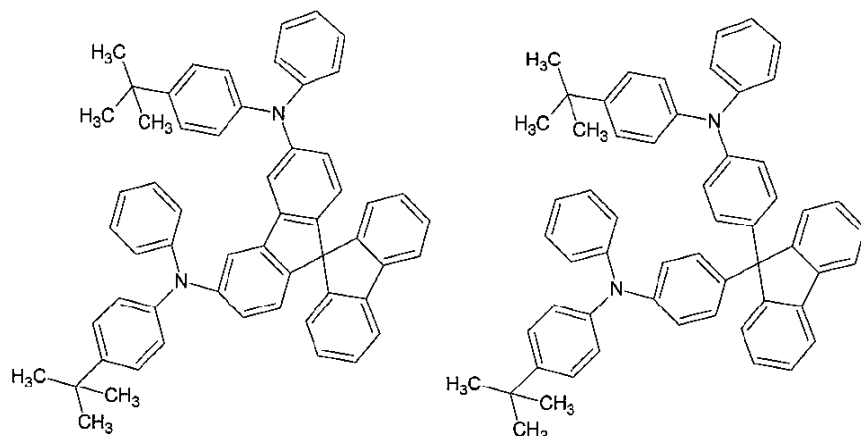
から選択されるヘテロアリアル基によって表される)  
化合物であって、以下の化合物：

10

20

30

## 【化7】



10

を除く化合物。

## 【0017】

特に、 $L^1$  が、 $-NR^1R^2$ 、 $OR^3$  及び  $SR^4$  から選択される化合物が好ましく、殊に好ましくは、 $L^1$  は、 $-NR^1R^2$  である。

## 【0018】

ヘテロ原子によって担持されるアリール又はヘテロアリール基は、 $C_6 \sim C_{18}$  アリール又は  $C_1 \sim C_{18}$  ヘテロアリール基から選択されるのが好ましい。

20

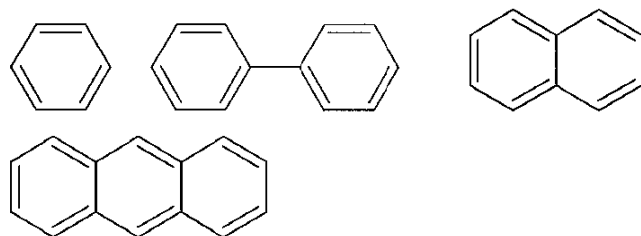
## 【0019】

$R^1 \sim R^5$  について好ましいアリール基は、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピフェニル若しくはテルフェニルであり、これらは、置換されていなくてもよいし、又は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シアノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、アリール及びヘテロアリール基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよいし、あるいは、アリール基は、アニールされた環系の一部であってもよい。

## 【0020】

特に好ましいアリール置換基は、以下の置換又は非置換アリール系：

## 【化8】



30

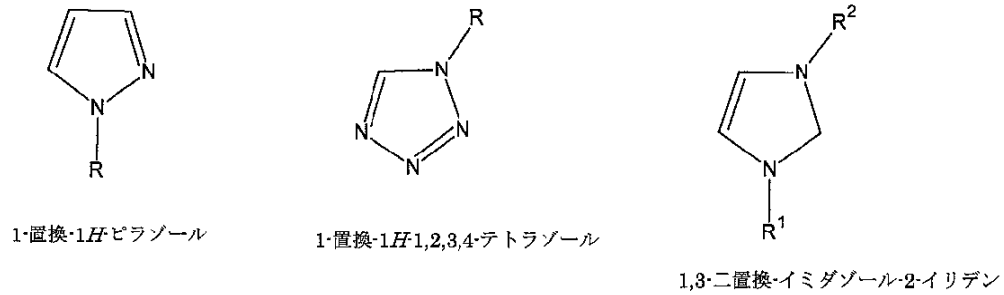
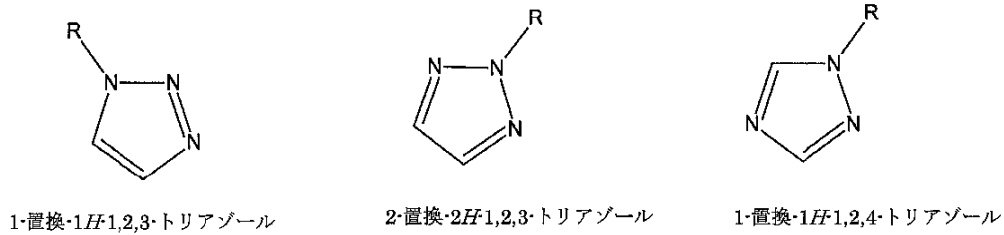
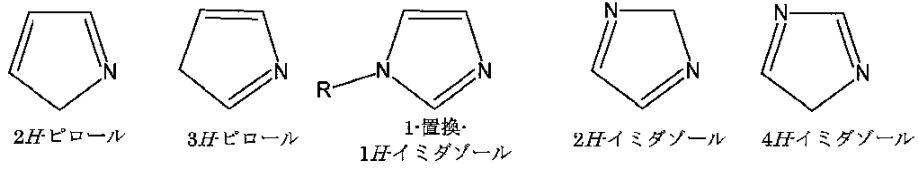
から誘導され、そのうち、フェニル及びビフェニルが特に好ましい。

## 【0021】

特に好ましいヘテロアリール基は、以下の通りである。

40

## 【化9】



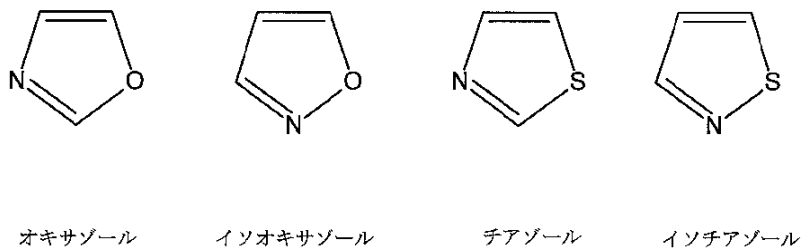
10

20

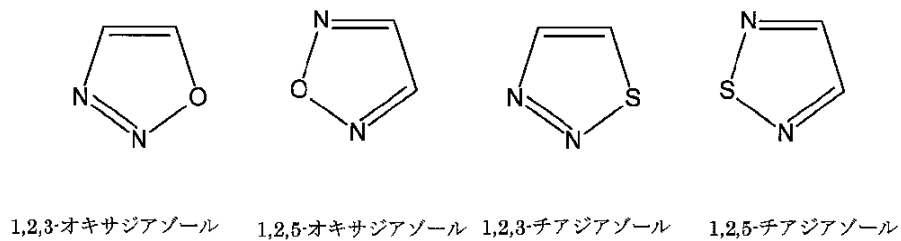
## 【0022】

これらの環系全てにおいて、窒素原子の1つ以上を、以下に示すように例を2つだけ挙げると、O又はSのような別のヘテロ原子で置換してもよい。

## 【化10】



30

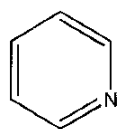


40

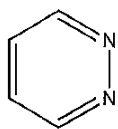
## 【0023】

ヘテロアリアル置換基のさらに別の好ましい基は、以下に示す6員環系を含む。

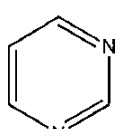
## 【化 1 1】



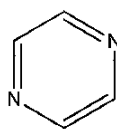
ピリジン



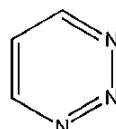
ピリダジン



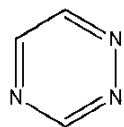
ピリミジン



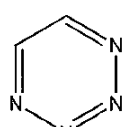
ピラジン



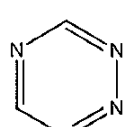
1,2,3-トリアジン



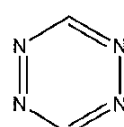
1,2,4-トリアジン



1,2,3,4-テトラジン



1,2,3,5-テトラジン



1,2,4,5-テトラジン

10

## 【0024】

アリール基と同様に、前述したヘテロアリール基は、好ましくは、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シアノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、アリール及びヘテロアリール基から選択される置換基で置換されていてもよいし、又はヘテロアリール基は、アニールした環系の一部であってもよい。

20

## 【0025】

本発明の好ましい化合物の別の基は、 $n$ 、 $m$ 又は $o$ の少なくとも1つが、1～3の整数を表すものである。

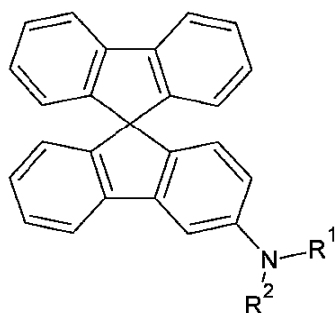
## 【0026】

また、 $n$ 、 $m$ 及び $o$ が0である化合物も好ましい。

## 【0027】

さらに、このような化合物（ $n$ 、 $m$ 及び $o$ が0である）のうち、以下の一般式：

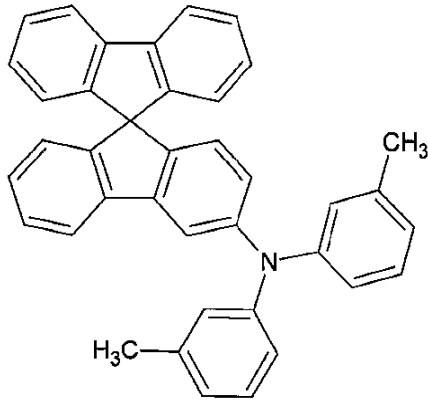
## 【化 1 2】



30

化合物：

## 【化13】



10

が特に好ましい。

## 【0028】

SBF又は開放型(または開環型)SBF環系は、置換基 $L^1$ 以外に追加の置換基を含んでも、含まなくてもよい。存在する場合、このような追加置換基は、それらが発生する各位置で同じでも異なってもよく、一般に、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シアノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、アリール及びヘテロアリール基から選択される。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0029】

【図1】OLEDの多層構造を示す。

## 【発明を実施するための形態】

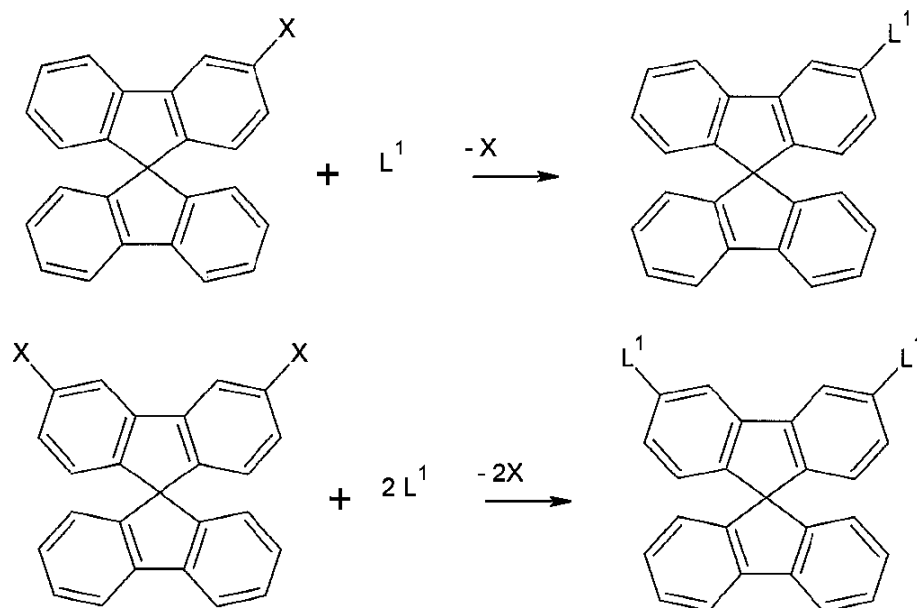
## 【0030】

本発明の化合物は、あらゆる公知の、かつ好適な方法によって合成することができる。

## 【0031】

一般に、本発明の化合物は、1又は2個のリガンド $L^1$ を担持する化合物についての例示的方法を示す、以下の一般的反応スキームにより調製することができる：

## 【化14】



30

40

(式中、Xは、このような反応のための公知の脱離基、例えば、ハロゲン、OH、OR、SR、OCN、SCN又はCN、特に、ハロゲン、とりわけ塩素及び臭素からなる群から選択される脱離基である)

50

に従って調製することができる。

【0032】

当業者であれば、具体的合成の個別の需要に基づき好適な反応体及び反応条件を選択されよう。

【0033】

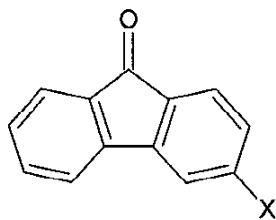
SBF又はOpen SBF環系のメタ位に少なくとも1個の脱離基を有する合成のための出発材料は、当業者が、具体的需要に応じて選択するであろう様々な方法経路に従って合成してよい。一般に、このような化合物は、SBF又はOpen SBFコアへの置換基の直接的導入によって容易に接触可能ではない。というのは、これらの経路では、好ましくはその高い反応性のために、パラ-置換産物が得られるためである。従って、置換基Xは、好適な前駆物質、例えば、3つだけ例を挙げると、フルオレン誘導体、ベンゾフェノン誘導体又はビフェニル誘導体を介して導入しなければならず、これらは、その後反応して、SBF又はOpen SBF構造をもたらす。

10

【0034】

従って、それぞれの化合物は、例えば、好適なビフェニル化合物と、式：

【化15】



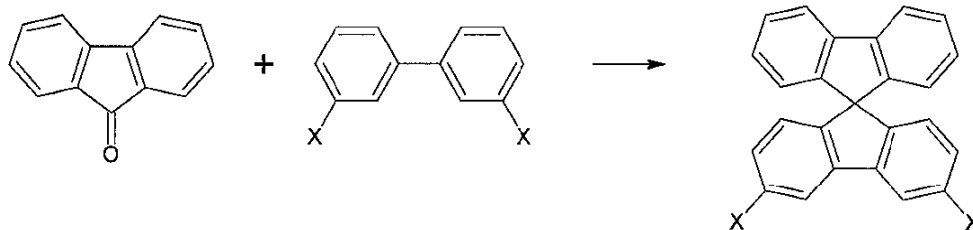
20

の置換フルオレノン誘導体から取得することもできる。

【0035】

本発明の化合物の合成についての別の可能性は、一般的反応スキーム：

【化16】



30

に従う、好適な置換ビフェニル化合物と、フルオレノンの反応である。

に従う、好適な置換ビフェニル化合物と、フルオレノンの反応であり、これは、X = OHの場合について、日本国特許第2006/089585号明細書に、より詳細に記載されており、このスキームは、他の置換基Xについて採用してもよい。

【0036】

40

本発明の別の実施形態は、有機発光素子、特に有機発光ダイオード(OLED)における本発明の化合物の使用に関する。

【0037】

本発明の化合物は、特に、有機発光ダイオードの発光層におけるホストとして用いてよいが、本発明の化合物を、有利には、有機電子ダイオード又は有機発光素子の他の層で使用することも可能である。

【0038】

本発明はまた、発光層(EML)を含む有機発光素子(OLED)にも関し、前記発光層は、発光材料と一緒に、ホスト材料として本発明の化合物を含む。

【0039】

50

OLEDは、一般に、以下のものを含む：  
 基板、例えば（限定するものではないが）ガラス、プラスチック、金属；  
 アノード、一般に透明アノード、例えば、インジウム - 酸化スズ（ITO）アノード；  
 正孔注入層（HIL）、例えば（限定するものではないが）PEDOT/PSS；  
 正孔輸送層（HTL）；  
 発光層（EML）；  
 電子輸送層（ETL）；  
 電子注入層（EIL）、例えば、LiF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>；  
 カソード、一般に、金属カソード、例えば、Al層。

【0040】

10

正孔導電発光層の場合には、発光層と電子輸送層との間の励起子阻止層としても作用することができる正孔阻止層（HBL）を備えてもよい。電子伝導発光層の場合には、電子阻止層（EBL）を備えてもよく、これは、発光層と正孔輸送層との間の励起子阻止層としても作用することができる。発光層は、正孔輸送層（この場合、励起子阻止層は、アノード付近、又はアノードに位置する）又は電子輸送層（この場合、励起子阻止層は、カソード付近、又はカソードに位置する）と同等であってもよい。

【0041】

本発明の化合物は、好ましくは、発光層におけるホスト材料として用いてもよい。

【0042】

任意選択で、発光層は、分極分子も含有してよいが、これは、前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、一般に放射光の波長に影響を与える双極子モーメントを有する。

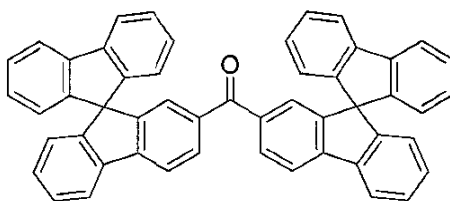
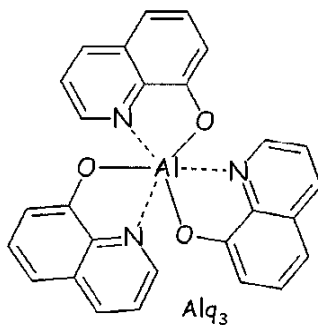
20

【0043】

電子輸送材料から形成される層を用いて、発光材料及び（任意選択の）ホスト材料を含む発光層に電子を輸送するのが有利である。電子輸送材料は、金属キノキサート（例えば、Alq<sub>3</sub>、Liq）、オキサジアゾール、トリアゾール及びケトン（例えば、スピロピフルオレンケトンSBFK）の群から選択される電子輸送マトリックスであってもよい。電子輸送材料の例として、式[「Alq<sub>3</sub>」]のトリス-（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム及びスピロピフルオレンケトンSBFKがある。

【化17】

30



SBFK

40

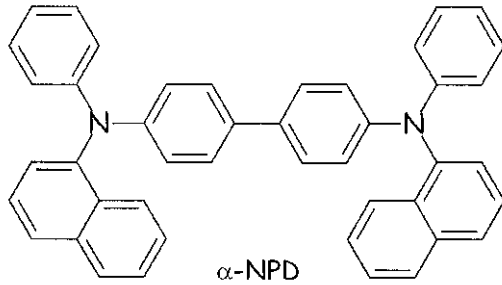
【0044】

正孔輸送材料から形成される層を用いて、前述の発光材料及び（任意選択の）ホスト材料を含む発光層に正孔を輸送するのが有利である。正孔輸送材料の一例として、4,4'

50

-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル[「 $\alpha$ -NPD」]がある。

【化18】

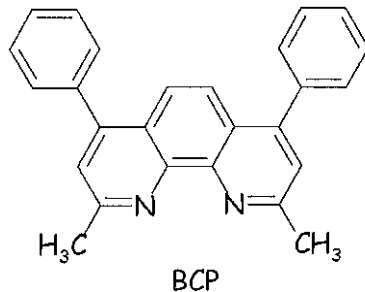


10

【0045】

励起子をルミネセント層(「ルミネセントゾーン」)内に閉じ込めるための励起子阻止層(「バリア層」)の使用が極めて好ましい。正孔輸送ホストの場合、阻止層は、発光層と電子輸送層との間に配置してもよい。このようなバリア層用の材料の一例として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バトクプロイン又は「BCP」とも呼ばれる)があり、これは、式：

【化19】



20

BCP

を有する。

【0046】

OLEDは、好ましくは、図1に示すように、多層構造を有し、ここで、1はガラス基板、2はITO層、3はPEDOT/PSSを含むHIL層、4は $\alpha$ -NPDを含むHTL層、5はホスト材料としてのmCBPと、ドーパントとして上に定義した発光材料、又はこれらの材料の混合物を、ホスト及びドーパントの総重量に対し約15重量%の量で含むEMLであり、6はBCPを含むHBLであり、7はAlq<sub>3</sub>を含むETLであり、8はLiFを含むEILであり、9はAl層カソードである。

【0047】

本発明のいくつかの例を以下に記載するが、その目的はあくまで例示に過ぎず、本発明自体の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0048】

実施例1

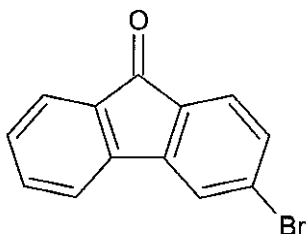
3-プロモ-SBFの合成

ステップ1：3-プロモフルオレノンの合成

30

40

## 【化20】



三口フラスコに、60 mlの水を8.9 mlの塩酸(HCl、37% w/w、2.1モル当量)に添加し、媒質を0 に冷却した。50 mlの水に溶解させたNaNO<sub>2</sub>(1.5モル当量)を0 で滴下しながら添加した。添加の終了時に、アセトン/水(400/230 ml)の混合中に溶解させた4-アミノ-2-ブロモベンゾフェノン(1当量、15.0 g、51.6 mmol)を注意深く添加した。室温で30分後、混合物を温め、60 で3時間維持した。

10

## 【0049】

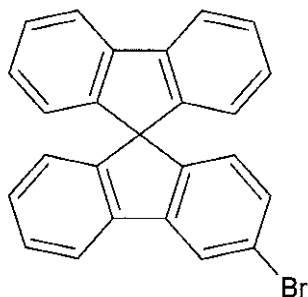
塩化メチレンで抽出し、有機相を蒸発させた後、茶色の固体を回収し(17.4 g)、フラッシュクロマトグラフィーを実施した。ヘキサンによる結晶化後、純粋な化合物を回収した(4.2 g、32%収率)。

## 【0050】

20

ステップ2: 3-ブロモ-SBF

## 【化21】



30

この化合物は、ステップ1の3-ブロモフルオレノンから2段階で製造した。最初に、2-ブロモビフェニル(1.05当量、4.0 g、16.5 mmol)を102 mlの無水ジエチルエーテルに溶解させた。この溶液を-60 に冷却し、n-BuLi(1.16当量)を滴下しながら添加した。この温度で10分後、白色の沈殿物が現れたが、これは、媒質を室温まで温めて、再溶解させた。次に、3-ブロモフルオレノンを追加し、反応混合物を45 で一晩維持した。

## 【0051】

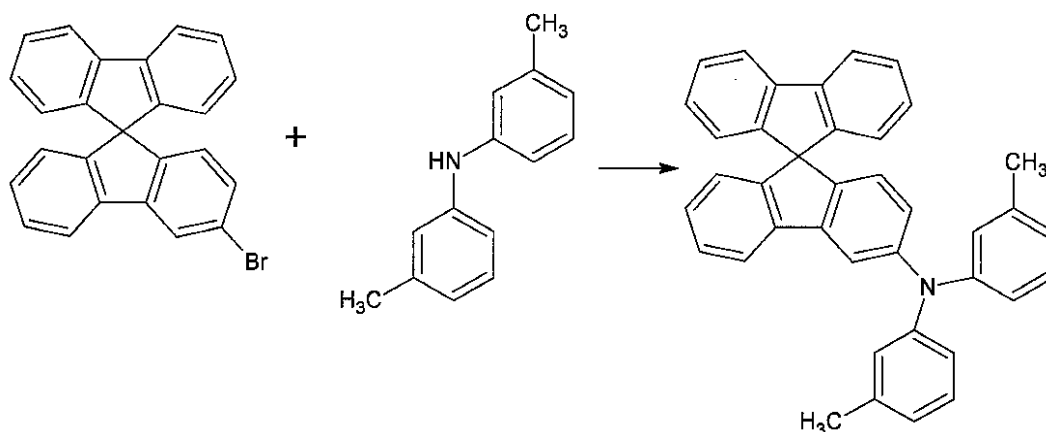
NH<sub>4</sub>Cl(5%水溶液、260 ml)を追加し、ジエチルエーテルで抽出した後、7.0 gのアルコールを取得した。この固体を141 mlの酢酸に溶解させた後、78 mlのHCl/ジオキサン(10%モル、20当量)の添加により加水分解した。溶媒の蒸発後、固体を順相フラッシュクロマトグラフィーに付すことによって、5.86 gの目標化合物を得た(94%収率)。

40

## 【0052】

ステップ3: 3-N,N'-bis-(3-メチルフェニル)アミノ-SBF

## 【化22】



10

500 ml フラスコ中で、320 ml のトルエンを2時間にわたりガス抜きした。3 - プロモ SBF (9.9 g、0.025 モル)、ナトリウム *tert* - ブチレート (tBuONa、4.92 g、0.05 モル) 及び 3, 3' - ジメチルジフェニルアミン (5 g、0.025 モル) を添加し、30 分後、事前に調製したビス - ジベンジリデンアセトンパラジウム (Pd(dba)<sub>2</sub>) 及び トリス - *tert* - ブチルホスフィン (P(tBu)<sub>3</sub>) の混合物をゆっくりと添加した。

20

## 【0053】

溶液を 110 °C まで 1 時間かけて温めた後、セライトパッドで濾過した。溶媒の蒸発後、回収した固体をエタノール中で再結晶化することにより、5.5 g の白色の固体を得た (42% 収率)。

## 【図1】

9 Al-層
8 EIL
7 ETL
6 HBL
5 EML
4 HTL
3 HIL
2 ITO
1 ガラス基板

## フロントページの続き

- (72)発明者 ドミニク・バスクール  
ベルギー・B - 1 3 9 0 ・グレ・ドイソー・リュ・ドゥ・ラ・デューヴ・2 1
- (72)発明者 ジョナサン・モヌーリ  
ベルギー・B - 1 0 3 0 ・ブリュッセル・リュ・ポール・ドゥヴィーニュ・7 2 / 2 7
- (72)発明者 エンリコ・オルセリ  
ベルギー・B - 1 0 5 0 ・ブリュッセル・リュ・ジャン・ヴァン・ヴォルセン・(番地なし)

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0289006 (US, A1)  
特開2005-085599 (JP, A)  
特開2009-215281 (JP, A)  
韓国公開特許第10-2009-0018503 (KR, A)  
特開2012-227015 (JP, A)  
特開2013-253121 (JP, A)  
国際公開第2012/085983 (WO, A1)  
国際公開第2013/011956 (WO, A1)  
国際公開第2013/011955 (WO, A1)  
特表2014-534161 (JP, A)  
米国特許出願公開第2002/0182439 (US, A1)  
特表2006-512755 (JP, A)  
国際公開第2010/013780 (WO, A1)  
特開2009-203176 (JP, A)  
特表2011-521894 (JP, A)  
Chemistry of Materials, 2010年, 22, 4455-4461

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C, C09K11, H05B33  
CAplus (STN)  
REGISTRY (STN)