

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4210751号
(P4210751)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int. Cl. F I
CO7D 401/10 (2006.01) CO7D 401/10 CSP
HO1L 51/50 (2006.01) HO5B 33/22 D

請求項の数 2 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-319674 (P2003-319674) (22) 出願日 平成15年9月11日(2003.9.11) (65) 公開番号 特開2005-82573 (P2005-82573A) (43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31) 審査請求日 平成17年3月15日(2005.3.15)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1 (72) 発明者 丸山 純夫 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 (72) 発明者 川西 祐司 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 審査官 齋藤 恵</p>
---	--

最終頁に続く

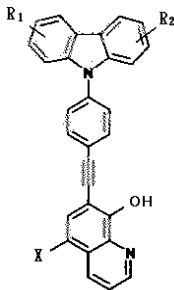
(54) 【発明の名称】 デンドロン化合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式

【化1】



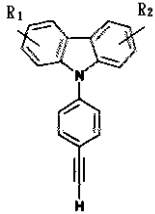
(式中、R₁及びR₂は水素又は炭素数1～8のアルキル基を表わし、R₁及びR₂は同じであっても異なっても良く、Xはハロゲンを表わす。)

で示されるデンドロン化合物。

【請求項2】

一般式

【化 2】

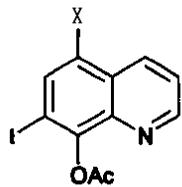


(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良い。) で示される

10

化合物 (N - エチニルフェニルカルバゾール類) と、一般式

【化 3】

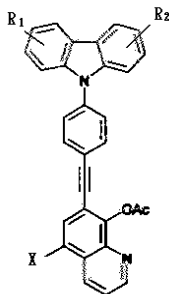


(式中 X は、ハロゲン原子を表わす。) で表わされる化合物 (7 - ヨード - 8 - アセトキシキノリン類)

20

を反応させて、一般式

【化 4】

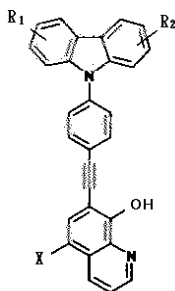


30

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良い。) で示される

化合物 (カルバゾール - キノリン複合体) を得て、さらに当該化合物を加水分解することにより、一般式

【化 5】



40

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良く、X はハロゲンを表わす。) で示される dendron 化合物の製造方法。

50

10

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機エレクトロルミネセンス分野、発光材料分野、有機FET分野等のデバイスへの応用することができる薄膜デバイスを作成するのに適した金属錯体 dendrimer の原料となる dendron 化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

トリス(8-キノリノレート)アルミニウム (Alq3) ならびに類縁化合物は、多層型有機ELデバイスにおいて、極めて有用とされる分子であるが、その溶解性の低さ、ならびに結晶性のため、薄膜形成等のデバイス用の加工が困難な分子である。したがって良好な薄膜デバイス作製のために、真空蒸着法などのドライプロセスを用いなければならず、製造コスト低減や効率化をはかるうえで問題が多い。

ITOガラス上に、芳香族ジアミンの第1層(ホール移動層)、Alq3の第2層(発光層)を形成し、Mg/Ag電極で挟みこんだ、二層系ELデバイスが報告されている。二層の有機薄膜のモルホロジーがデバイス性能を左右し、両層ともにスムーズで連続的でなければならぬが、芳香族ジアミン層がアモルファス性である一方で、Alq3層は500Åの平均サイズを持った微結晶からなっていることが知られている。(非特許文献1参照)

【非特許文献1】C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

分子を用いる薄膜デバイスの作製には、真空蒸着などの乾式法と、スピンコートなどによる湿式法とがある。真空蒸着法は作製した蒸着膜の純度や均一性の点で良好であるが、効率性が低く、時間やコストなどに難点がある。一方、スピンコート法は、簡便で、安価、短時間で大面積の薄膜材料が作製できるなどの特長があり、経済性が高い。

薄膜デバイスとして急速に成長しているELに用いられるAlq3ならびに類縁化合物群は、概して溶解性が低いため、湿式法による薄膜形成が困難で、真空蒸着法により製造されてきた。本発明は、これら従来、難溶性とされるAlq3など、デバイス機能を担う分子を、易

30

40

50

溶性ならびにアモルファス性としたもので、湿式法による分子デバイス形成を可能にする分子材料を提供するものである。

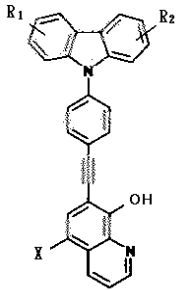
本発明は、有機溶剤に溶解しやすい金属錯体 dendrimer の原料となる dendron 化合物及びその製造方法を開発する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、有機溶剤に溶解しやすい金属錯体 dendrimer を形成する化合物である dendron 化合物のうち、とくに一般式

【化6】

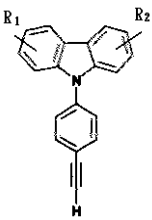


(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良く、 X はハロゲンを表わす。) で示される dendron 化合物が、Al, Zn, Be, Ge, Mg などの金属と錯塩を形成することができること、及びその錯塩が、有機溶剤に溶解しやすい事実を突き止め、本発明を完成させるに至った。

本発明は、さらにこの dendron 化合物の製造方法も見出した。すなわち、

一般式

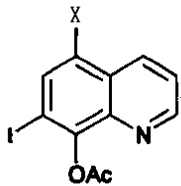
【化7】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良い。) で示される

化合物 (N-エチニルフェニルカルバゾール類) と、一般式

【化8】



(式中 X は、ハロゲン原子を表わす。) で表わされる化合物 (7-ヨード-8-アセトキシキノリン類)

を反応させて、一般式

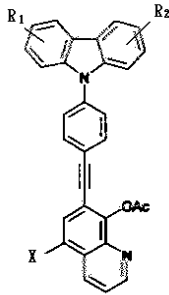
10

20

30

40

【化 9】

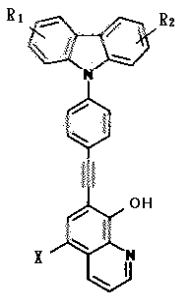


10

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良い。) で示される

化合物(カルバゾール - キノリン複合体)を得て、さらに当該化合物を加水分解することにより、一般式

【化 10】



20

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表わし、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なっても良く、 X はハロゲンを表わす。) で示されるデンドロン化合物の製造方法も見出した。

【発明の効果】

【0005】

本発明のデンドロン化合物は、Al, Zn, Be, Ge, Mg などの金属と錯塩を形成することができること、及びその錯塩が、有機溶剤に溶解しやすいことが判明した。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明で用いる出発原料である化合物(N - エチルフェニルカルバゾール類)としては、カルバゾール基を構成するベンゼン環ならびにN位に結合したフェニル環上に、それぞれ0 ~ 2個の炭素数1 ~ 8までのアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルチオエーテル基を導入した置換体等をあげることができる。また、もう一方の出発原料である化合物(7 - ヨード - 8 - アセトキシキノリン類)としては、5位に、水素、フッ素、塩素、臭素、沃素を導入した置換体等をあげることができる。

また、これらをカップリングしてカルバゾール - キノリン複合体を得る際の反応条件としては、両者の等モル混合物を、脱水テトラヒドロフラン - トリエチルアミン混合溶媒中、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどのパラジウム錯体ならびに沃化銅を触媒として、不活性ガス雰囲気下で長時間室温付近にて攪拌する方法(所謂Sonogashira反応法)が好適である。

40

【実施例 1】

【0007】

(8 - アセトキシ - 7 - [4 - (9' - カルバゾリル)フェニルエチニル] - 5 - クロロキノリンの製造) 9 - (4 - エチルフェニル)カルバゾール(3.059 g, 11.443 mmol)、8 - アセトキシ - 5 - クロロ - 7 - ヨードキノリン(3.911 g, 11.222 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.183 g, 0.261 mmol)及びヨウ化銅(0.094 g, 0.494 mmol)の混合物をテトラヒド

50

ロフラン(40 ml)-トリエチルアミン(10 ml)の混合溶媒中、窒素下室温で一晩撹拌した。その溶液をろ過、溶媒を留去して得られた粗製物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて、まずクロロホルム、続いてクロロホルム-メタノール(9: 1 v/v)を流出溶媒として展開、主生成物を分離した。ジクロロメタン-メタノールより再結晶し、粉末を得た(収率71.3%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): (ppm) 2.62 (s, 3H, CH_3), 7.32 (t, J 7.2 Hz, 2H, arom. H), 7.42-7.48 (m, 4H, arom. H), 7.565 (dd, J 8.55 and 4.2 Hz, 1H, quinoline H), 7.63 (d, J 8.4 Hz, 2H, arom. H), 7.79 (d, J 8.4 Hz, 2H, arom. H), 7.82 (s, 1H, quinoline H), 8.16 (d, J 7.7 Hz, 2H, arom. H), 8.565 (dd, J 8.6 and 1.5 Hz, 1H, quinoline H), 9.01 (dd, J 4.2 and 1.5 Hz, 1H, quinoline H); ESI-MS : m/z 509.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 997.4 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$.

【0008】

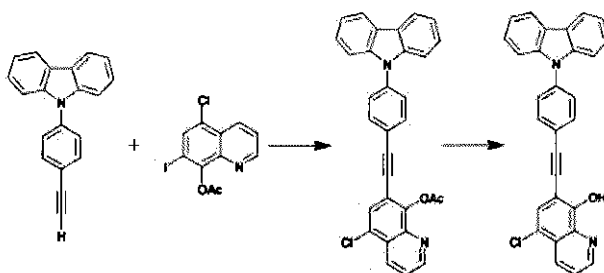
(7-[4-(9'-カルバゾリル)フェニルエチニル]-5-クロロ-8-キノリノール)の製造) 上記8-アセトキシ-7-[4-(9'-カルバゾリル)フェニルエチニル]-5-クロロキノリン(1.510 g, 3.101 mmol)を、テトラヒドロフラン(60 ml)-エタノール(15 ml)混合溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム(0.221 g, 5.525 mmol)水溶液5 mlを加え室温で一晩撹拌した。150 mlの水を加えた後、p-トルエンスルホン酸一水和物を用いて中和して得られた沈殿を、ろ集、乾燥することにより目的物を得た(収率100%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): (ppm) 7.33-7.37 (m, 2H, arom. H), 7.48-7.57 (m, 6H, arom. H), 7.67 (d, J 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.75 (d, J 8.5 Hz, 2H, arom. H), 8.27-8.31 (m, 3H, arom. H), 8.66 (s, 1H, arom. H).

【0009】

実施例1の製造方法を化学式で示すと、以下のとおりである。

【化11】



【産業上の利用可能性】

【0010】

本発明の dendron 化合物は、有機エレクトロルミネセンス分野、発光材料分野、有機FE-T分野等のデバイスへの応用することができる薄膜デバイスを作成するのに適した有機溶剤に溶けやすい金属錯体 dendrimer の原料となる dendron 化合物であることが判明した。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-26688(JP,A)
特開平10-88121(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 401/00 - 421/14
H01L 51/50
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)