

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 220392

(P2002 - 220392A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 7 F 5/02		C 0 7 F 5/02	F 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	660	C 0 9 K 11/06	660 4 H 0 4 8
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 10 L (全 6 数)

(21)出願番号 特願2001 - 18022(P2001 - 18022)

(22)出願日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 堀田 収

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB04 DA01 DB03 EB00
4H048 AA01 AB92 VA20 VA42 VA75
VB10

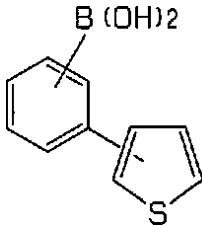
(54)【発明の名称】 有機ボロン酸化合物

(57)【要約】

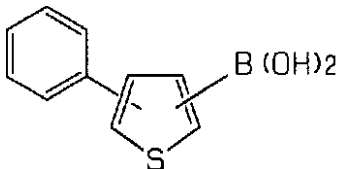
【課題】 十分な発光輝度を示し、また安定な発光特性を持つ分子化合物を容易に与えることのできる有用な有機ボロン酸化合物を提供ことを目的とする。

【解決手段】 以下に示す (化 1) 又は (化 2) で表される分子構造を有する有機ボロン酸化合物。

【化 1 】



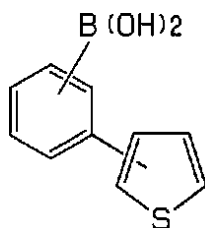
【化 2 】



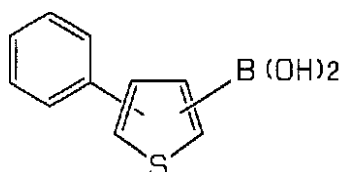
【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す(化1)又は(化2)で表される分子構造を有する有機ボロン酸化合物。

【化1】



【化2】



[ただし、フェニル基はチオフェン環の2または3位の炭素に結合し、ホウ素はフェニル基の2、3もしくは4位のうちのいずれか、又はチオフェン環の2、3、4、もしくは5位のうちのいずれかに結合し、フェニル基とチオフェン環とが直接結合しないそれ以外の位置の炭素は水素、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン基のうちのいずれか1つで置換されているものとする。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学工業及び電子工業の分野、例えば有機電界発光素子として利用し得る、機能性分子化合物およびその合成に係わる。

【0002】

【従来の技術】物質の電界発光現象を利用する電界発光素子は、液晶素子に比べて自己発光型であるために視認性が高く、ディスプレイなどに用いる場合に鮮明な表示が可能である。また完全固体素子であるために、耐衝撃性に優れる等の特徴を有しており、今後、薄型ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、あるいは平面光源などに広く用いられることが期待されている。

【0003】現在、実用化されている電界発光素子として硫化亜鉛等の無機材料を用いた分散型電界発光素子があるが、この分散型電界発光素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑になり、また輝度が低いなどの問題があり、あまり広く実用に共されていないのが実状である。

【0004】一方、有機材料を用いる有機電界発光素子は、1987年にシー・ダブリュ・タン(C.W.Tang)らが特開平63-264629号公報において、電子輸送性の有機蛍光材料と、正孔輸送性の有機材料を積層して、電子と正孔の両キャリアーを蛍光材料層中に注入して発光させる積層構成の素子を提案し、一躍脚光を浴びるところとなった。この素子では、10V以下の駆動電圧で1000cd/m²以上*50

*の発光が得られたとされており、その後この提案を発端として、周辺の活発な研究が行われるようになっていく。現在では様々な材料や素子構成等が提案され、実用化に向けた研究開発が活発に行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】その一方で、これまでに提案された材料を用いる有機電界発光素子には、まだ様々な問題・課題があることも事実である。いくつかの例を挙げれば、駆動状態、非駆動状態にかかわらず、保存することだけで素子の機能が劣化して発光輝度が低下したり、駆動時や非駆動時にダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生・成長したりする劣化が起こり、最終的には素子が短絡して破壊が起こったりする現象を挙げることができる。

【0006】このような現象は、そこで用いられている材料の本質的な問題が大きいと言え、現状では実用的に寿命が充分であるとは言いがたい。そのため、素子の実用に当たっては比較的短い寿命で対応可能なデバイスに限定せざるを得ない状況と言える。

【0007】さらに、素子のカラー化を考えると、現状ではそれに対応できる方式、発光材料が充分には用意されていない。いずれにしても、これらの問題・課題を解決し、有機電界発光素子の広範な実用化を目指すには、そこで用いられる新たな高性能な発光材料、電荷輸送材料等の新しい材料の開発が待望されている。

【0008】

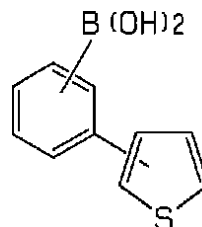
【課題を解決するための手段】本発明では、これらの課題を解決して、十分な発光輝度を示し、また安定な発光特性を持つ分子化合物を容易に与えることのできる有用な有機ボロン酸化合物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、有機ボロン酸化合物の分子構造を、下記分子式(化3)、又は(化4)としたものである。

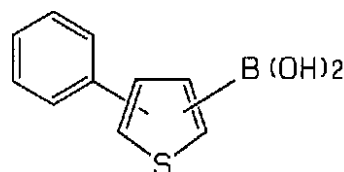
【0010】

【化3】



【0011】

【化4】



【0012】(ただし、フェニル基はチオフェン環の2または3位の炭素に結合し、ホウ素はフェニル基の2、3もしくは4位のうちのいずれか、又はチオフェン環の2、3、4、もしくは5位のうちのいずれかに結合し、フェニル基とチオフェン環とが直接結合しないそれ以外の位置の炭素は水素、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン基のうちいずれか1つで置換されているものとす

る)
この構成により、発光特性に優れた分子化合物を容易に提供できるという作用を有する。

【0013】さらに一般的に、本発明は、フェニル基およびチオフェン環の組合せの替わりとして、異なる2種類の芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピロール環、フラン環もしくは類似の芳香族炭化水素からなる環状化合物、複素環状化合物など)を組み合わせ、かつそれらの芳香環に $-B(OH)_2$ 基が直接結合してなる有機ボロン酸化合物をも含むことが出来る。

【0014】次いで、本発明の実施例に係わる新規の有機ボロン酸化合物の合成とさらにこれを用いて導かれる有用な分子化合物およびその発光特性について説明する。

【0015】

【実施例】(実施例1) 4-ブromoアニリン137.6g(0.8モル)、亜硝酸ナトリウム58g(0.84モル)とチオフェン700g(8.3モル)を用い、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティ・パーキン・トランザクションズ

(I)、1976年、2355頁(J. Chem. Soc. PerkinTrans. I, 1976, p2355)に記載されている方法に従って2-(4-ブromoフェニル)チオフェンを合成した。これをカラム

クロマトグラフィーで精製し、41.7gの精製物を得た。
【0016】次いで、上で得た2-(4-ブromoフェニル)チオフェン40g(0.167モル)と等モルのマグネシウム(4.1g)とを100mLのエーテルに分散、攪拌してグリニヤール試薬を調整した。一方、100mLのエーテルにホウ酸トリメチル17.4g(0.167モル)を溶解させた後、ドライアイス温度に保った溶液を攪拌しながら、上で調整したグリニヤール試薬の溶液を滴下し、滴下が終わってから反応溶液を室温に戻しながら一昼夜攪拌を続けた。

【0017】この後、氷浴下で反応溶液を攪拌しながら10%硫酸水溶液150mLを滴下した。エーテル相を分離し、水相はエーテルで抽出して双方のエーテル溶液を加え、塩化カルシウムで乾燥した。

【0018】エーテルを留去した後、酢酸エチル:テトラヒドロフラン=10:1の混合溶媒を展開液としてカラムクロマトグラフィーを行った。さらに溶媒を留去して得られた粗結晶を5倍重量の酢酸エチルで還流溶解し、得られた溶液をその10倍重量のヘキサンに投入して結晶を再沈殿させ、これをろ過、乾燥して目的とする4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッド15.5g(0.076モ

*ル)を得た。生成物の収率は45%であった。

【0019】図1に4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッドの赤外スペクトルを示す。図1において、702.0 cm^{-1} のピーク(同図中18)は、それぞれ2-モノ置換チオフェン環のCH面外変角振動に帰属され、821.5 cm^{-1} のピーク(同図中17)は、1,4-ジ置換ベンゼン環のCH面外変角振動に帰属される。また、3328.5 cm^{-1} のピーク(同図中3)は、ボロニックアシッドの水酸基におけるOH伸縮振動に帰属される。

10 【0020】また、図2に重水素化メチルスルホキシド(DMSO)中で測定した、4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッドのプロトンNMRスペクトルを示す。

【0021】(実施例2) 2,5-ジヨードチオフェン(アルドリッチ社製)168mg(0.5mmol)、実施例1で合成した4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッド408mg(2mmol)およびテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(アルドリッチ社製)69mg(60 μ mol)を40mLのベンゼンに溶解させ、さらに溶存酸素を除去する目的で30分間窒素ガスをバブルした。

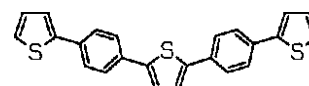
20 【0022】この後、炭酸ナトリウム(和光純薬製)424mg(4mmol)の水溶液10mLを加えて反応器を窒素置換の状態に保ったまま1昼夜リフラックスした。

【0023】このようにして反応溶液中に生成した褐色固体をろ過で分離し、メタノールとアセトンで十分に洗浄し、さらに1,2,4-トリクロロベンゼンから再結晶して黄色結晶を得た(以下、化Aという)。

【0024】この化合物は、下記の分子構造を持つ。

【0025】

【化5】



30 【0026】図3に化Aの赤外スペクトルを示す。図3において、1450.1 cm^{-1} 及び801.2 cm^{-1} のピークは、それぞれ2,5-ジ置換チオフェン環の環伸縮振動およびCH面外変角振動に帰属される。また、1426.6 cm^{-1} および697.1 cm^{-1} のピークは、それぞれ2-モノ置換チオフェン環の環伸縮振動およびCH面外変角振動に帰属される。さらに、1493.0 cm^{-1} および817.0 cm^{-1} のピークは、それぞれ1,4-ジ置換ベンゼン環の環伸縮振動およびCH面外変角振動に帰属される。

【0027】(実施例3) 1,4-ジヨードベンゼン(アルドリッチ社製)247mg(0.75mmol)、実施例1で合成した4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッド612mg(3mmol)およびテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(アルドリッチ社製)104mg(90 μ mol)を60mLのベンゼンに溶解させ、さらに溶存酸素を除去する目的で30分間窒素ガスをバブルした。

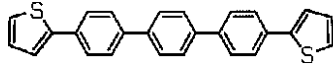
【0028】この後、炭酸ナトリウム(和光純薬製)636mg(6mmol)の水溶液10mLを加えて反応器を窒素置換

の状態に保ったまま1昼夜リフラックスした。このようにして反応溶液中に生成した褐色固体をろ過で分離し、メタノールとアセトンで十分に洗浄し、さらに1,2,4-トリクロロベンゼンから再結晶して淡黄色結晶を得た(以下、化Bという)。

【0029】この化合物は、下記の分子構造を持つ。

【0030】

【化6】



【0031】図4に化Bの赤外スペクトルを示す。図4において、 1429.1cm^{-1} および 696.9cm^{-1} のピークは、それぞれ2-モノ置換チオフェン環の環伸縮振動およびCH面*

*外変角振動に帰属される。また、 1485.5cm^{-1} および 811.0cm^{-1} のピークは、それぞれ1,4-ジ置換ベンゼン環の環伸縮振動およびCH面外変角振動に帰属される。

【0032】(実施例4)上記の実施例2および3で説明した化合物が発光材料として有用であることを示すために、本実施例において、これについて説明する。

【0033】上記実施例による化合物からスパチュラで固形試料を数片取り出し、試料管に入れて密栓した。これらの試料管に紫外ランプ(波長365nm)を照射して試料から発せられる蛍光の色調及び輝度を目視で観察した。結果を以下の(表1)にまとめる。

【0034】

【表1】

化合物	色調	輝度
実施例2の化合物(化A)	黄緑	きわめて強い
実施例3の化合物(化B)	緑青	きわめて強い

【0035】本実施例から、化Aおよび化Bは極めて強い輝度を有する、優れた分子化合物であることが分かる。本発明に係わる有機ボロン酸化合物を用いれば、このように優れた分子化合物を容易に得ることができる。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機ボロン酸化合物を用いて、化学工業及び電子工業の分野で利用できる機能性分子化合物が容易に導き得る。これにより、発光デバイスなどにおいてデバイス特性の向上が実現できる。

【図面の簡単な説明】

30

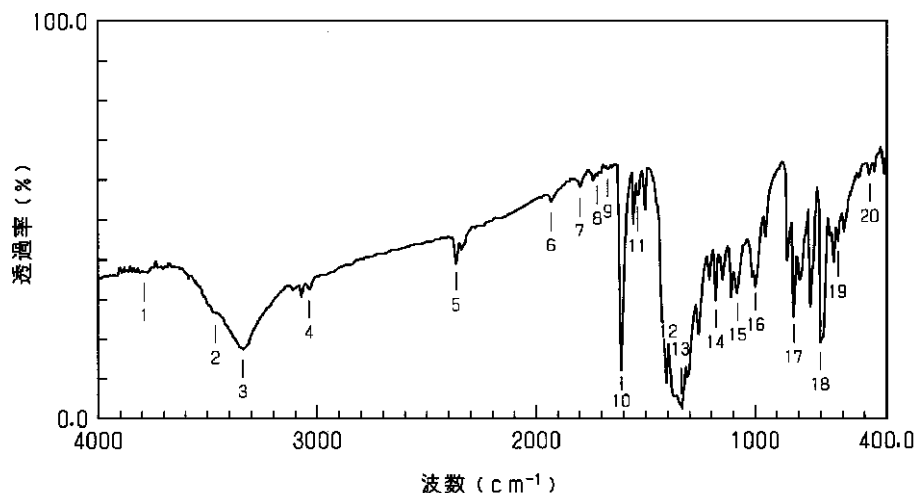
【図1】本発明第1の実施例における4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッドの赤外吸収スペクトルを示す図

【図2】本発明第1の実施例における4-(2-チエニル)ベンゼンボロニックアシッドのプロトンNMRスペクトルを示す図

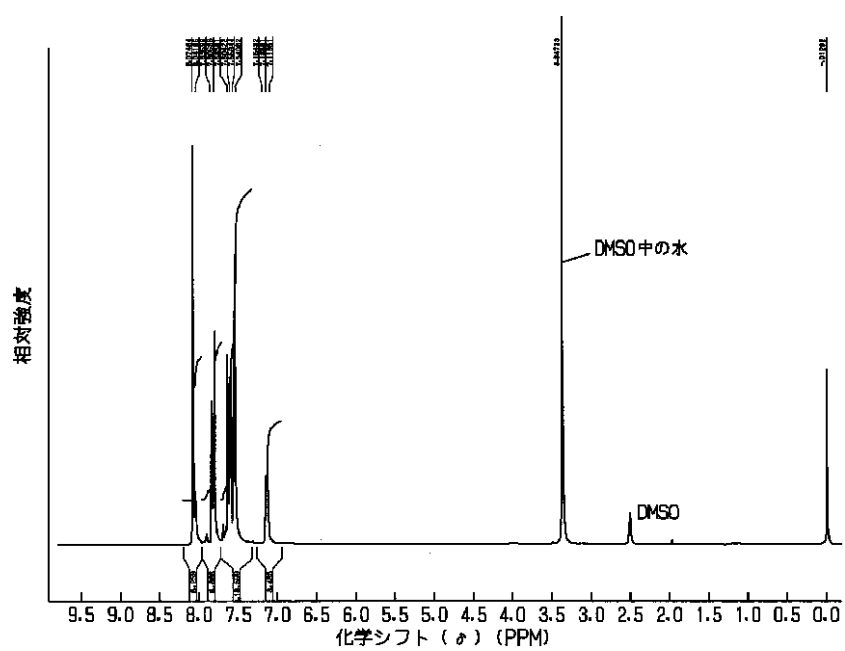
【図3】本発明第2の実施例における(化A)の赤外吸収スペクトルを示す図

【図4】本発明第3の実施例における(化B)の赤外吸収スペクトルを示す図

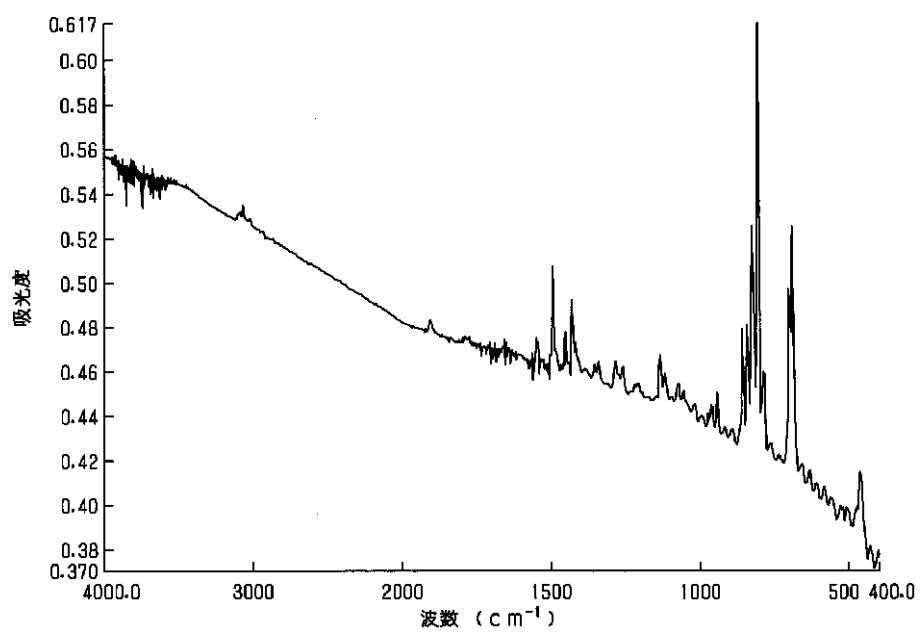
【図1】



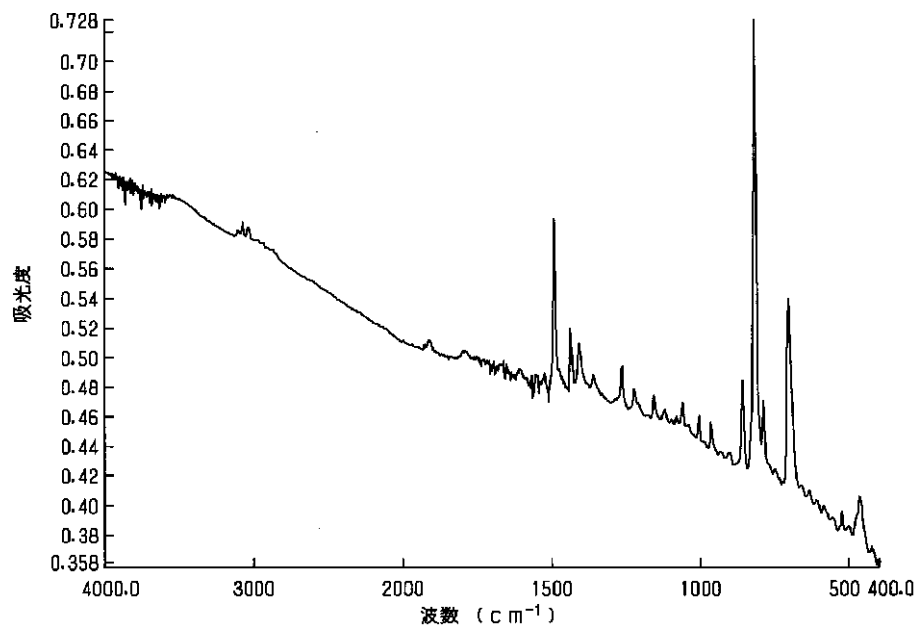
【図2】



【図3】



【図 4】



专利名称(译)	有机硼酸化合物		
公开(公告)号	JP2002220392A	公开(公告)日	2002-08-09
申请号	JP2001018022	申请日	2001-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	堀田 収		
发明人	堀田 収		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/02 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07F5/02.F C09K11/06.660 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 4H048/AA01 4H048/AB92 4H048/VA20 4H048/VA42 4H048/VA75 4H048/VB10 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59		
其他公开文献	JP2002220392A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供有用的有机硼酸化合物，其能够容易地提供显示出足够的发光亮度并且具有稳定的发光特性的分子化合物。具有由以下（化学式1）或（化学式2）表示的分子结构的有机硼酸化合物。[化学1][化学2]

