

## Preparation of Red Fluorescent Heterocyclic Dyes as Light-Emitting Materials for an Organic Electroluminescent Device

又賀, 駿太郎  
九州大学機能物質科学研究所

五郎丸, 英貴  
九州大学大学院総合理工学府

コスタ, イオン  
ブカレスト工科大学

アンドリーセン, スヴェン  
キャノン株式会社

他

<https://doi.org/10.15017/7928>

---

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 14 (2), pp.157-164, 2000-12-25. Institute of  
Advanced Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



# 赤色蛍光性複素環化合物の合成—有機 EL 発光材料の開発

又賀 駿太郎・五郎丸 英貴<sup>a</sup>・イオン コスタ<sup>b</sup>  
スヴェン アンドリーセン<sup>c</sup>・ティース ティーマン・澤田 剛・高橋 和文<sup>d</sup>

## Preparation of Red Fluorescent Heterocyclic Dyes as Light-Emitting Materials for an Organic Electroluminescent Device

Shuntaro MATAKA, Hideki GOROHMARU<sup>a</sup>, Ion COSTEA<sup>b</sup>,  
Sven ANDRESEN<sup>c</sup>, Thies THIEMANN, Tsuyoshi SAWADA  
and Kazufumi TAKAHASHI<sup>d</sup>

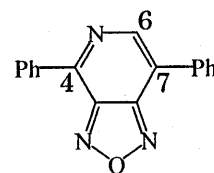
Oxadiazolopyridine compounds have been synthesized with the aim of preparing red fluorescent organic material for organic electroluminescent devices. 10-Oxoindeno[2,3-b]oxadiazolopyridines, which were synthesized from acetophenone derivatives in 4 steps, show red fluorescence in the solid state, albeit with a weak intensity. 10-Hydroxy derivatives emit fluorescence of yellow to orange color, however these compounds are unstable in air. Oxadiazolopyridines having thiophene and furan rings at the 4- and 7-positions, prepared from the corresponding heterocyclic methyl ketones, emit intense red fluorescence above 600 nm in the solid state. Of special note is 4,7-di(5'-phenyl-2'-thienyl)oxadiazolopyridine which shows red fluorescence at 669 nm. An EL device using 5'-phenyl-2'-thienyl derivative as a light-emitting material was fabricated by Kyushu Matsushita corporation. This device emitted red EL at 680 nm. In the cyclic voltammogram, oxadiazolopyridines show a reversible redox wave at -0.9~-1.17 V. The oxadiazolopyridine ring having an electron-withdrawing substituent was reduced at low cathodic potential.

### 1. 緒 言

積層薄膜型有機電解発光 (有機 EL) 素子を用いたディスプレイは、低電圧駆動、高輝度、薄型、軽量、高速応答性などの利点を持ち、次世代のディスプレイとして実用化が急がれている<sup>(1-15)</sup>。フルカラー有機 EL ディスプレイの実用化には、光の三原色 (青、緑、赤) の発光素子が必要となる。現在までに緑色と青色の発光化合物は種々合成されており、発光素子として実用化が進められてい

る。しかし、これまでに知られている赤色発光化合物は、色純度、発光輝度、寿命の点で満足できるものではなく、これらの欠点を改良した新規な赤色発光化合物の開発が望まれている。

先に、著者らが合成したチアジアゾロピリジン系化合物<sup>(16-17)</sup>は固体状態で強い蛍光を発生し、有機 EL の発光材料として有望であるが<sup>(18)</sup>、一方で合成工程が長いという欠点がある。チアジアゾロピリジン系化合物と同程度の強い緑色蛍光を発生するジフェニルオキサジアゾロピリジン **1** (Fig. 1) は、合成工程が短いという利点を持つ。本研究では、1,2,5-オキサジアゾロ [3,4-*c*]ピリジン環の化学修飾による赤色蛍



**1**  
4,7-diphenyl-1,2,5-oxadiazolopyridine

Fig. 1

受理日 2000年11月30日

a九州大学大学院総合理工学部

bブカレスト工科大学 (ルーマニア)

cキャノン株式会社

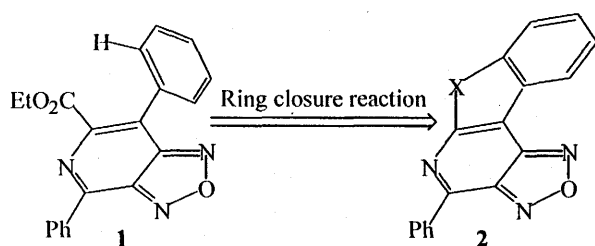
d島根大学総合理工学部

光化合物の開発について検討した。

## 2. 実験結果および考察

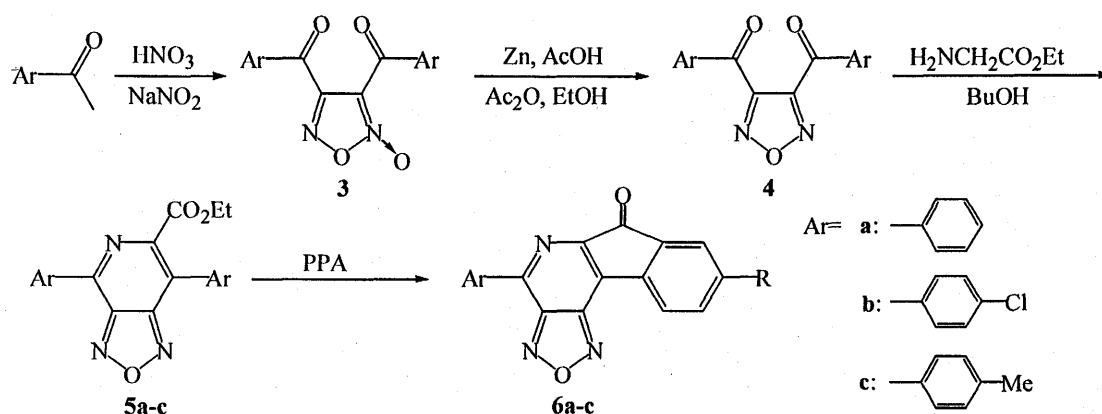
### 2. 1 インデノオキサジアゾロピリジン系化合物<sup>(19)</sup>

2. 1. 1 インデノオキサジアゾロピリジン類の合成  
化合物**1**のオキサジアゾロピリジン環と7位のフェニル環との縮環により合成可能なインデノオキサジアゾロピリジン類**2**は、パイ共役面が拡張されるために長波長領域に蛍光を発すると期待された(Scheme 1)。



Scheme 1

アセトフェノン類の硝酸を用いる酸化的2量化反応で**3**を得、**3**の亜鉛還元、続いて**4**とグリシンエチルエステルとの縮合反応によりエステル体**5**を合成した。エステル体**5**をポリリン酸で分子内閉環させ、インデノン体**6**を得た(Scheme 2, Table 1)。期待したように、**6a**はオキサジアゾロピリジン体**5a**より長波長領域で蛍光を発するが、蛍光強度は著しく弱い。次に、**6a**のカルボニル基の変換反応を行った。

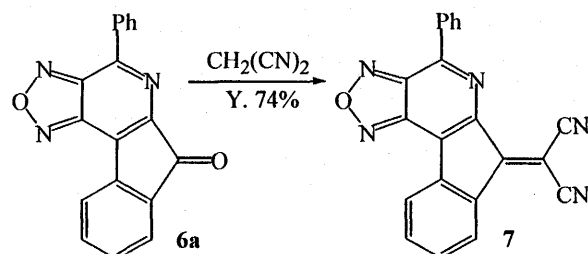


Scheme 2

Table 1. Absorption and emission spectra of **5a** and **6**.

Compound	Ar	R	Absorption*(nm) λ max (log ε)	Emission (nm)	
				Solution*	Solid
<b>5a</b>	phenyl	-	390 (4.19)	517	494
<b>6a</b>	phenyl	H	477 (3.85)	566	614
<b>6b</b>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	489 (3.84)	577	622
<b>6c</b>	p-tolyl	CH <sub>3</sub>	508 (3.88)	599	679

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



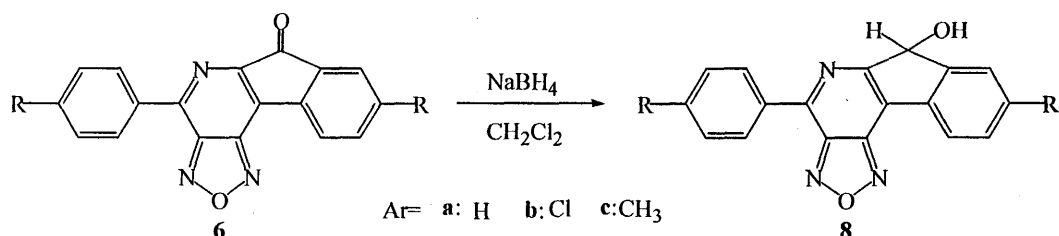
Absorption λ max (log ε) = 524 nm(3.41)  
Fluorescence wasn't observed

Scheme 3

ピリジン中、四塩化チタンを用いて**6a**とマロノニトリルを反応させたところ、期待した**7**を良好な収率で得ることができた(Scheme 3)。ジシアノメチレン体**7**は暗紫色の結晶であるが、吸収強度は弱く、蛍光を発しない。このように、エキソ二重結合が存在すると蛍光性が減少することから、カルボニル SP<sup>2</sup>炭素の SP<sup>3</sup>炭素への変換による蛍光性の向上を期待して、アルコール体**8**を合成した(Scheme 4, Table 2)。アルコール体**8**は固体状態において強蛍光性であるが、空気中では不安定で、徐々に酸化され、原料のインデノン体**6a**へと戻る。

### 2. 1. 2 アルコール体**8a**の溶媒による色変化

アルコール体**8a**はポリモルフィズムを示し、固体状態において、溶媒添加による色変化を示す(Scheme 5)。

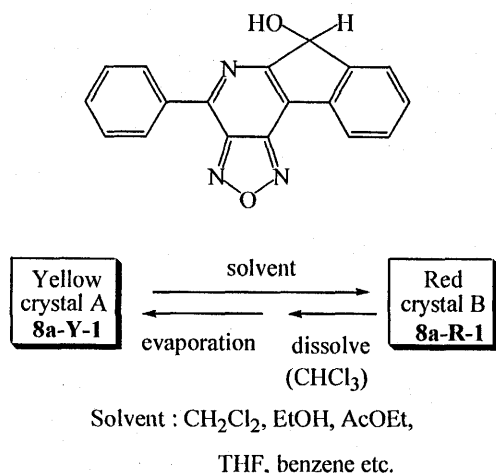


Scheme 4

Table 2. Absorption and emission spectra of 5a, 6a and 8.

Compound	R	Absorption*(nm) λ max (log ε)	Emission (nm)	
			Solution*	Solid
5a	—	390 (4.19)	517	494
6a	H	477 (3.85)	566	614
8a	H	436 (4.15)	543	588
8b	Cl	444 (4.25)	547	580
8c	CH <sub>3</sub>	457 (4.21)	559	602

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Scheme 5

アルコール体 **8a** のクロロホルム溶液から溶媒を留去したところ、黄色結晶 **8a-Y-1** が得られた。結晶 **8a-Y-1** にジクロロメタン、THF、エタノール、酢酸エチル等の有機溶媒を添加したところ、黄色結晶 **8a-Y-1** は赤色結晶 **8a-R-1** へ変化した。この結晶 **8a-R-1** をクロロホルムに溶解し、溶媒を留去したところ、黄色結晶 **8a-Y-1** が得られた。結晶 **8a-Y-1** 及び **8a-R-1** の反射スペクトルを Fig.2 に示した。吸収波長は、溶媒の添加により約 50 nm 長波長シフトした。

アルコール体 **8a** は、黄色結晶 **8a-Y-1** 及び赤色結晶 **8a-R-1** の他に、クロロホルムから析出する黄色結晶 **8a-Y-2** とジクロロメタンから再結晶して得られる赤色プリズム晶 **8a-R-2** を与えた。結晶 **8a-Y-2** 及び **8a-R-2** は溶媒を添加しても色変化を示さなかった。粉末 X 線解析の結果、これらはいずれも異なる結晶形を持つことが確認された。

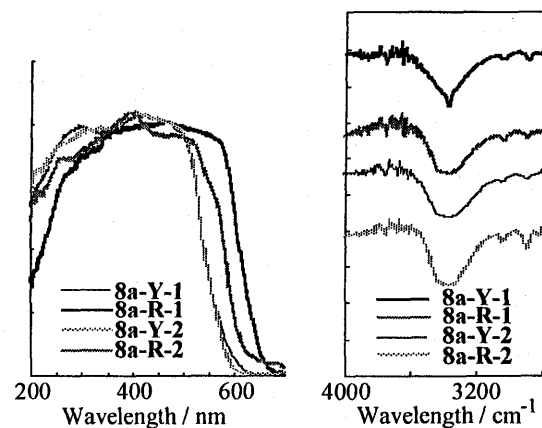


Fig. 2 Reflection spectra of **8a**   Fig. 3 FT-IR spectra of **8a**

また、FT-IR スペクトル(Fig.3)では、**8a-Y-1** の OH 吸収帯はシャープなピークとして観測されたのに対し、他の結晶ではブロードなピークとして観測された。この結果より、**8a-Y-1** と **8a-R-1** の色変化は水酸基の水素結合が関与していると考えられる。

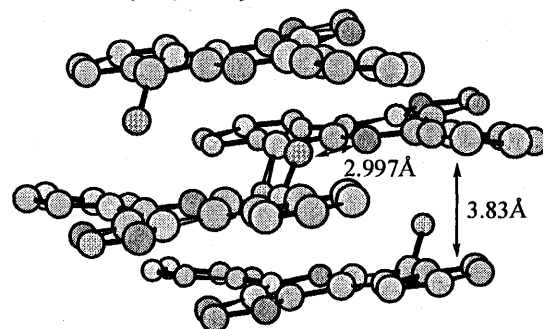


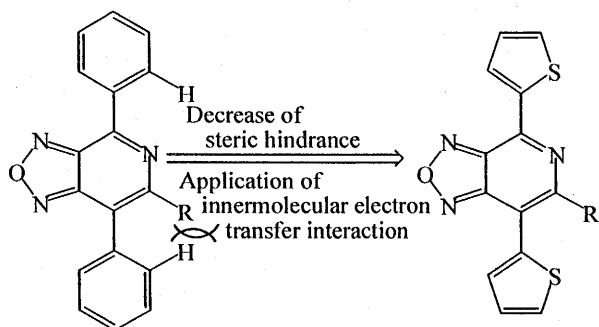
Fig.4 X-Ray crystallographic analysis of **8a-R-2**

赤色結晶 **8a-R-2** の X 線結晶構造解析結果を Fig.4 に示した。置換基であるベンゼン環と中心のインデノオキサジアゾピリジン環との捻れ角は約 15 度であり、赤色結晶

**8a-R-2**は高い平面性を有していることが明らかとなった。また、ヒドロキシル基の酸素原子とピリジン環の窒素原子との距離は2.997 Åであり、分子間水素結合が存在することが明らかとなった。芳香環間の最接近距離は約3.83 Åで、密にパッキングしている。

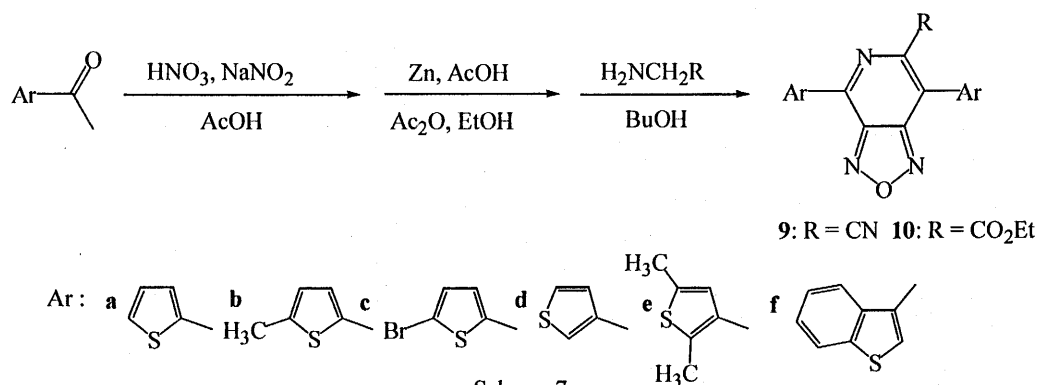
これらの結果より、**8a-R-1**, **8a-Y-2**, **8a-R-2**は、分子間で水素結合を持っていると考えられる。また、結晶の色は、分子のパッキングによるものと思われる。したがって、**8a-Y-1**の色変化は、溶媒を添加することで結晶形が変化して分子のパッキングが密になった為と考えられる。

## 2. 2 ジ (ヘテロ環置換) オキサジアゾロピリジン系化合物



Scheme 6

ジフェニルオキサジアゾロピリジン**1**の4および7位のフェニル基をチオフェン、フランなどのヘテロ環で置き換えた4,7-ジ (ヘテロ環置換) オキサジアゾロピリジン



Scheme 7

Table 3. Absorption and Emission spectra of **9** and **10**.

Compound	Absorption*(nm) λ max (log ε)	Emission (nm)		Compound	Absorption*(nm) λ max (log ε)	Emission (nm)	
		Solution*	Solid			Solution*	Solid
<b>9a</b>	451 (4.21)	568	623	<b>10a</b>	470 (4.32)	565	594
<b>9b</b>	502 (4.36)	598	661	<b>10b</b>	480 (4.27)	600	647
<b>9c</b>	492 (4.42)	580	667	<b>10c</b>	469 (4.32)	584	622
<b>9d</b>	430 (4.24)	538	572				
<b>9e</b>	452 (4.11)	557	589	<b>10e</b>	434 (4.03)	558	546
<b>9f</b>	466 (4.21)	563	604				

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**9,10**は、ヘテロ環と中心オキサジアゾロピリジン環の立体障害の減少による平面性の向上、電子過剰なチオフェン、フラン環と電子不足なオキサジアゾロピリジン環との間の分子内電荷移動相互作用などのために、長波長領域に蛍光を持つと予想される(Scheme 6)。

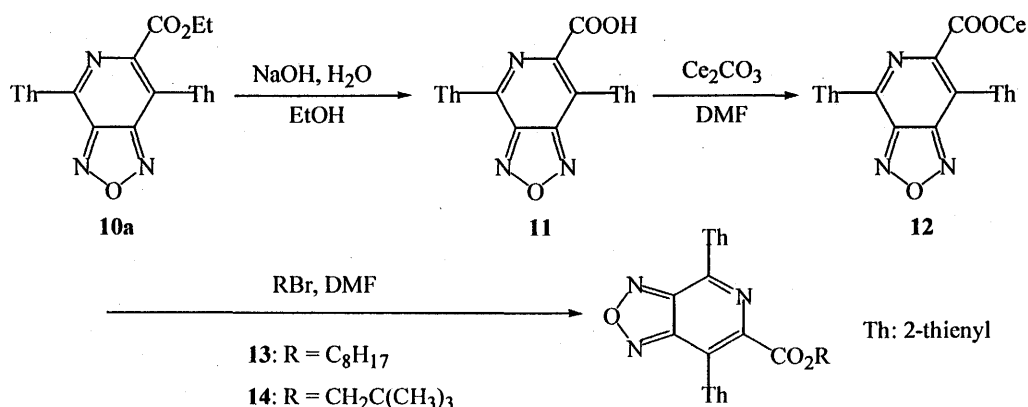
## 2. 2. 1 ジ (チエニル) オキサジアゾロピリジン系化合物

オキサジアゾロピリジン**5**と同様、チエニルメチルケトン類の硝酸酸化、還元、メチルアミン類との縮合反応により、対応する4,7-ジチエニルオキサジアゾロピリジン類**9, 10**を合成した(Scheme 7, Table 3)。

これらは、固体状態で橙色から赤色の長波長領域に強い蛍光を発する化合物であるが、成膜性が悪いという欠点を持つ。そこで、パイ共役系に影響を及ぼさないまま薄膜性を向上させることを目的に、長鎖アルキルエステル基を持つ**13, 14**の合成を行った。

エステル体**10a**を加水分解してカルボン酸**11**を得、これを炭酸セシウムと反応させて**12**を合成した。セシウム塩**12**と対応する臭化物とを反応させ、目的のエステル体**13, 14**を得た (Scheme 8, Table 4)。

エステル体**10a, 13, 14**の溶液中における発光波長は570-572 nmで、エステル基Rによる差は小さい。固体(薄膜)状態の蛍光を比較すると、嵩高いアルキル鎖を持つ**14**は、**10, 13**に比べ10 nm短波長シフトした。



Scheme 8

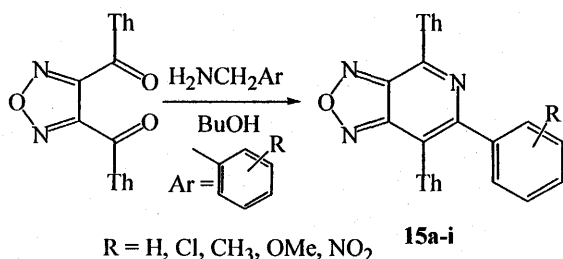
Table 4. Properties of ester 10a, 13 and 14.

Compound	Emission (nm)		IP (eV)	Formation of film
	Solution*	Solid (Film)		
10a	570	580	5.78	X
13	570	582	-	X
14	572	573	-	X

\*in CHCl<sub>3</sub>

エステル体 **10a** は薄膜を形成するが膜の安定性は低い。一方 **13** 及び **14** は膜形成時に一部が熱分解するため、膜収率は低下した。このように長鎖アルキル基を導入したエステルでは、目的とした膜性の向上を達成できなかった。エステル体 **10a** は、5.78 eV と高いイオン化ポテンシャル (九州松下電器 (株) で測定) を有し、電子輸送性発光材料としては不適當であった。

そこで、6 位に芳香族置換基を導入して、芳香環と中心ヘテロ環との立体反発により分子の平面性を低下させ、薄膜安定性を向上させることを計画し、オキサジアゾール体と種々のベンジルアミン類とを縮合反応させて、6-アリールオキサジアゾロピリジン類 **15a-i** を合成した (Scheme 9, Table 5)。



Scheme 9

アリールオキサジアゾロピリジン体 **15a-i** の溶液中における蛍光波長と芳香環上の置換基との間に相関性が認められた。すなわち、電子吸引性基は短波長シフト、電子供与性基は長波長シフトを惹起した。この傾向は、多少の例外はあるが、固体状態における **15a-i** の蛍光スペクト

ルにも認められた。オルト置換体では、置換基の電気的性質に関係なく、蛍光波長はすべて短波長シフトた。これは、置換基の立体障害により分子の平面性が減少したためと考えられる。また、6-アリール体 **15a-i** の蛍光強度は、エステル体 **10a** に比べ低下した。

蒸着膜安定性については、フェニル体 **15a** に比べ、置換フェニル体 **15b-i** がより安定な薄膜を形成する。置換基としては、メトキシ基よりもメチル基やクロル基の方が有効である。また、**15d**, **15f**, **15g** の比較より、6 位アリール基と中心ヘテロ環の捻れ角が大きくなるオルト置換アリール体がより安定な薄膜を形成した。このように、置換フェニル基を導入することにより膜安定性を改良できたが、**15a**, **e**, **g**, **h** はいずれも 5.80 eV 以上の高い IP 値 (九州松下電器 (株) で測定) を持つため、電子輸送性発光材料として良好なものとは言えない。

Table 5. Properties of 15.

Compound	R	Emission (nm)		IP(eV)	Film test
		Solution*	Solid		
15a	H	591	614	5.84	X
15b	4-Cl	588	598	-	O
15c	4-NO <sub>2</sub>	581	598	-	O
15d	4-CH <sub>3</sub> O	605	622	-	X
15e	4-CH <sub>3</sub>	596	613	5.90	O
15f	3-CH <sub>3</sub> O	589	597	-	Δ
15g	2-CH <sub>3</sub> O	579	614	5.82	O
15h	3-CH <sub>3</sub>	583	613	5.87	O
15i	2-CH <sub>3</sub>	592	611	-	O

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

次に、チオフェン環の 5 位にフェニル環を導入し、立体障害による膜性の向上とパイ系の拡張による蛍光波長の長波長シフトを目的として、オキサジアゾロピリジン **16** を合成した。

フェニル硼酸と **9c**, **10c** とのクロスカップリング反応<sup>(20)</sup> により 5'-フェニル-2-チエニル置換体 **16** を得た (Scheme

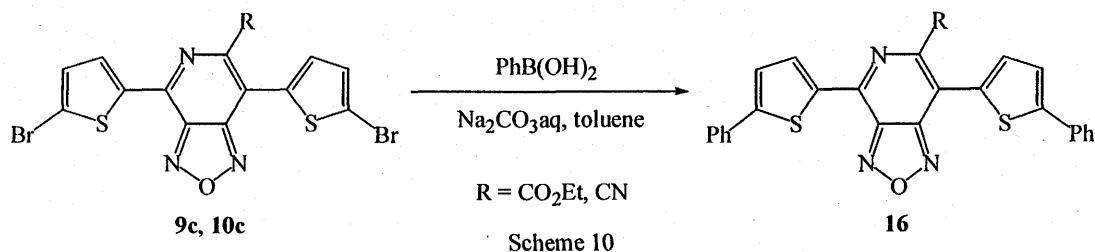


Table 6. Properties of 16.

Compound	R	Emission (nm)		IP(eV)	Film test
		Solution*	Solid		
16a	CO <sub>2</sub> Et	628	669	5.65	O
16b	CN	634	-	5.84	X

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

10)。Table 6 に、16 の発光波長及び IP を示した。ジチエニル体 9a, 10a に比べ、エステル体 16a、シアノ体 16b は溶液中、固体状態共に発光波長の長波長シフトが観測された。しかしながら、固体状態では濃度消光のためエステル体 16a の発光強度は小さく、シアノ体 16b は全く発光を発しなかった。エステル体 16a は良好な膜を形成したが、シアノ体 16b では膜安定性が低下した。シアノ体 16b は、これまでに合成したオキサジアゾロピリジン類とほぼ同じ IP 値を持つが、エステル体 16a では 5.65 eV と IP 値の低下が認められた。そこで、エステル体 16a をドープメントとする EL 素子を九州松下電器 (株) で試作した。この素子は、680 nm に鮮明な赤色 EL 発光を示し、今後、赤色 EL 発光材料として期待がもたれる。

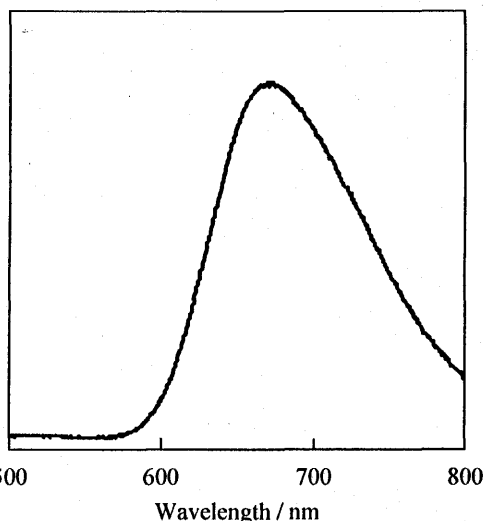


Fig. 4 EL spectra of 16a

### 2. 2. 2 ジ (フリル) オキサジアゾロピリジン系化合物

2-アセチルフランから 4,7-ビス(2-フリル)オキサジアゾロピリジンエステル 17a 及びシアノ体 17b を合成した

(Scheme 11, Table 7)。

エステル 17a の固体状態における発光波長は、対応する 2-チエニル体 10b に比べ 28 nm 短波長シフトした。17a の薄膜は安定性が高く、IP 値は低い。フラン体 17a は、これまでに合成したオキサジアゾロピリジン系化合物の中で、優れた特性を示し、今後の展開が期待される。一方、シアノ体 17b は固体状態で発光を示さなかった。

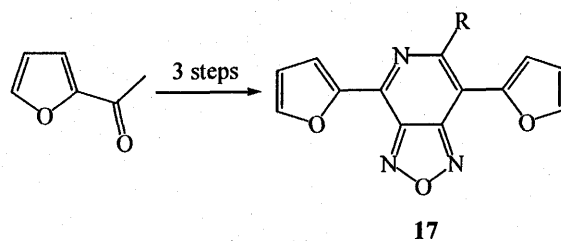


Table 7. Properties of 17.

Compound	R	Emission (nm)		IP(eV)	Film test
		Solution*	Solid		
17a	CO <sub>2</sub> Et	571	566	5.52	O
17b	CN	563	-	-	X

\*in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

### 2. 3 オキサジアゾロピリジン類のサイクリックボルタモグラム

オキサジアゾロピリジン 9a, 10a, 15a, 17b, 18, 19 の電気化学的性質を評価する目的で、サイクリックボルタモグラム (以下 CV と略記) を測定した (Fig. 5, 6)。

オキサジアゾロピリジン類 9a, 17b では、還元側で -0.90- -0.99 V に可逆波が観測され、これらは電子輸送性を有する事が明らかとなった。また、可逆性が高いことからオキサジアゾロピリジン類は、安定なアニオンラジカルを生成すると考えられる。オキサジアゾロピリジン類の 6

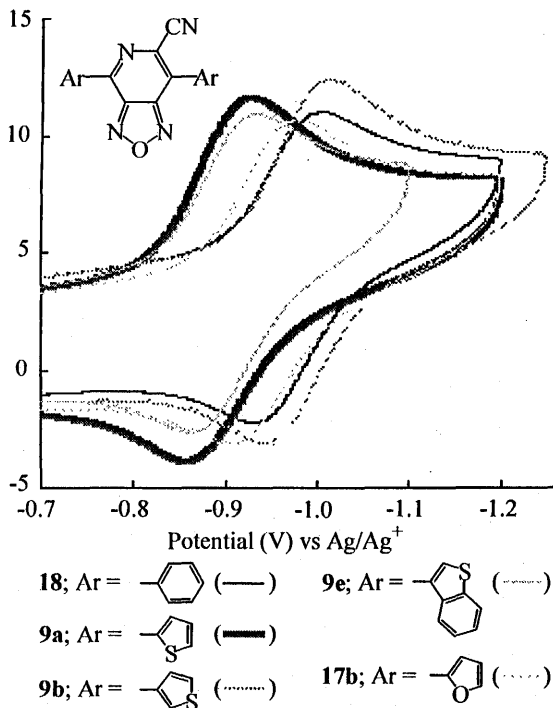


Fig.5 Cyclic voltammogram of oxadiazolopyridines 9 and 17

位に電子吸引性基を導入した場合、還元電位は低下し、特に、シアノ体 9a において顕著であった。これは、電子吸引性置換基によりオキサジアゾロピリジン環の電子密度が減少し、電子受容能が向上したためと考えられる。

### 3. 結 言

1. インデノオキサジアゾロピリジン体 6 及び 10-ヒドロキシ誘導体 8 を合成した。インデノ体 6 は、ジフェニルオキサジアゾロピリジン 5a に比べ固体状態で長波長領域に蛍光を持つがその強度は弱い。10-ヒドロキシ体 8 は中程度の蛍光を持つが空气中で不安定である。

2. 4,7 位にチオフェン環を有するオキサジアゾロピリジン類 9, 10 は、固体状態で強い蛍光を持つが、膜安定性は低い。6 位にアリールを導入することによりオキサジアゾロピリジン類 15 の膜安定性を向上させることができた。4,7-ジフuryル体 17 は、成膜性、IP 値共に良好であった。オキサジアゾロピリジン類の CV スペクトルより、これらは電子輸送性発光材料であることが明らかとなった。

3. 4,7-ジ (5'-フェニル-2-チエニル) オキサジアゾロピリジン 16a を発光材料とする素子は、680 nm に鮮明な赤色 EL 発光を示した。

### 4. 謝 辞

本論文は、新エネルギー・産業技術開発総合開発機構の地域コンソーシアム研究開発事業 (平成 9-11 年度)、機能物質科学研究所実用化プロジェクト研究 (平成 11 年度) の援助を受けて行った研究の一部を紹介したもので

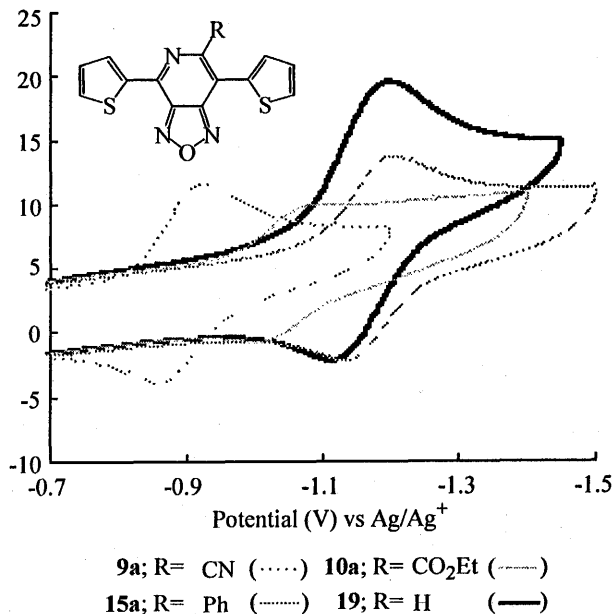


Fig.6 Cyclic voltammogram of 4,7-bis(2-thienyl)-1,2,5-oxadiazolo[3,4-c]pyridines

ある。ここに謝意を表する。

### 文 献

- (1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 913.
- (2) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Chem. Lett.*, (1993), 905.
- (3) C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Synth. Met.*, **91** (1997), 3.
- (4) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 2627.
- (5) J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, (1990), 657.
- (6) J. Eldo, E. Arunkumar, A. Ajayaghosh, *Tetrahedron Lett.*, **41** (2000), 6241-6244.
- (7) S. H. Lee, B. B. Jang, T. Tsutsui, *Chem. Lett.*, (2000), 1184.
- (8) R. H. Friend, R.W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **397** (1999), 121.
- (9) J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science*, **273** (1996), 884.
- (10) C. Zhan, Z. Cheng, Q. Ji, J. Hu, J. Zhen, X. Yang, J. Qin, *Chem. Lett.*, (2000), 1326.
- (11) S. F. Liu, Q. Wu, H. L. Scmider, H. Aziz, N. X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000),



3671.

- (12) X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, S. Miyama, H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), 9447.
- (13) Y. Kawamura, Y. Wada, M. Iwamuro, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, (2000), 280.
- (14) H. Yanai, D. Yoshizawa, S. Tanaka, T. Fukuda, M. Akazome, K. Ogura, *Chem. Lett.*, (2000), 238.
- (15) F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), 7426.
- (16) S. Mataka, K. Takahashi, T. Imura, and M. Tashiro, *J. Heterocycl. Chem.*, **19** (1982), 1481.
- (17) K. Takahashi, A. Tori-i, O. Misumi, W.-H. Lin, S. Mataka, and M. Tashiro, *Senryo to Yakuhin*, **38** (1993), 13.
- (18) M. Tashiro, S. Mataka, Y. Sato, Nippon Tokkyo, 3099497.
- (19) S. Mataka, H. Gorohmaru, T. Thiemann, T. Sawada, K. Takahashi and A. Tori-i, *Heterocycles*, **50** (1999), 895.
- (20) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Syn. Commun.*, **11** (1981), 513.