

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-526042

(P2013-526042A)

(43) 公表日 平成25年6月20日 (2013. 6. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	3 K 1 O 7
C O 7 F 15/00 (2006.01)	C O 7 F 15/00 E	4 H O 5 O
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 6 O	
C O 7 D 231/54 (2006.01)	C O 7 D 231/54	
C O 7 D 235/02 (2006.01)	C O 7 D 235/02 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 63 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-506414 (P2013-506414)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月28日 (2011. 4. 28)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2011/000486
 (87) 国際公開番号 W02011/134013
 (87) 国際公開日 平成23年11月3日 (2011. 11. 3)
 (31) 優先権主張番号 2010901797
 (32) 優先日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71) 出願人 590003283
 コモンウェルス サイエンティフィック
 アンドインダストリアル リサーチ オー
 ガナイゼーション
 オーストラリア オーストラリアン キャ
 ピタル テリトリー キャンベラ ライム
 ストーン アベニュー (番地なし)
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イリジウムおよび関連する第V I I I 族の燐光性金属多環化合物に基づくエレクトロルミネセント素子

(57) 【要約】

本明細書では、I r、P t、R h、P d、R uおよびO sから選択される金属原子Mの錯体と少なくとも1つの配位子Lを含む燐光材料において、配位子Lが式(1)によって表わされる燐光材料を開示する。このような燐光材料を含む有機エレクトロルミネセント素子も開示する。

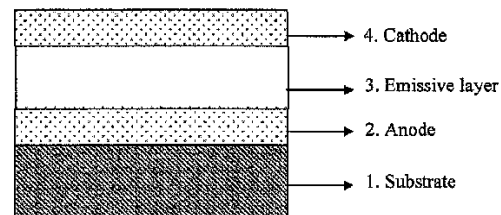


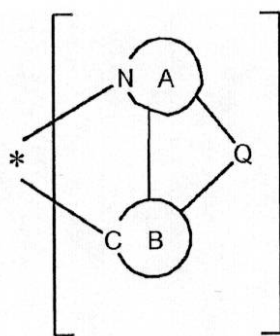
Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- アノードおよびカソードを含む一対の電極と、
 - 前記電極対の間に配置された 1 層以上の有機化合物層と、
- を含む有機エレクトロルミネセント素子であって、
- 前記有機化合物層の 1 層以上が燐光材料を含み、
 - 前記燐光材料が、I r、P t、R h、P d、R u および O s から選択される金属原子 M と少なくとも 1 つの配位子 L との錯体を含み、ここで前記配位子 L が、式 (1) :

【化 1】



(1)

10

で表わされ、式中、

20

- 環 A は、式 (1) に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5 員の複素環であり、

- 環 B は、式 (1) に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合されている炭素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換されている 5 または 6 員の炭素環または複素環であり、

- 環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合により結合されており、

- 環 A および B は、連結基 Q を介して連結されており、ここで

- Q は、炭素原子 3 ~ 20 個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル - アリール連結基であり、ここで、前記連結基中の前記炭素原子の 1 個以上を

30

- O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C O₂ - 、 - C H = C H - 、 - C C - 、 - N H - 、 - C O N H - 、 - C = N - 、 - S i - および - P - で置き換えてよく、ここで前記原子 - S i - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、前記連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基が一緒になって環または縮合環系を形成してよい、

40

有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 2】

前記燐光材料の環 A および B 中の置換基が、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と；

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリール、および置換または未置換アルキル - アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール中の前記炭素原子の 1 個以上を、 -

50

O -、 - S -、 - CO -、 - CO₂ -、 - CH=CH -、 - C C -、 - NH -、 - CO NH -、 - C=N -、 - Si - および - P - からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて、中性であるための置換基を含んでおり、

- 前記アルキル、アリールまたはアルキル - アリール上の前記置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択され；

- 前記アルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、さらに前記連結基 Q に連結されてよく、あるいは前記アルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、2つの点を介してそのコア環（AまたはB）に付着されて、縮合環または環系を形成してよい]と；からなる群から独立に選択される、請求項1に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

10

【請求項3】

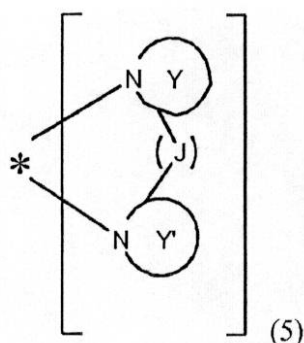
前記燐光材料が、1、2または3個の式(1)の配位子Lと、配位子Lとは異なる構造をもつ0、1、または2個の二座配位子L'を含む、請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項4】

前記燐光材料の前記配位子L'が、式(5)の配位子：

【化2】

20



30

[式中、

- 環 Y は、式中に示したアステリスク（*）位で金属原子に結合されている少なくとも1個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは1つ以上の置換基で置換された5、6または7員の複素環であり、

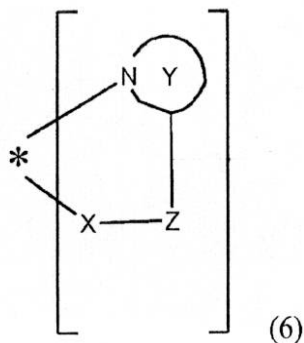
- 環 Y' は、式中に示したアステリスク（*）位で金属原子に結合されている少なくとも1個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは1つ以上の置換基で置換された5、6または7員の複素環であり、

- 環 Y および Y' は、直接共有結合によって、あるいは式(5)に示したリンカー J を介して連結されており、ここで J は、存在する場合、環 Y と Y' の両方に共有結合されその原子価に応じて置換されていても未置換であってもよい B、C、O、N、P、Si または S 原子である] ；

40

式(6)の配位子：

【化 3】

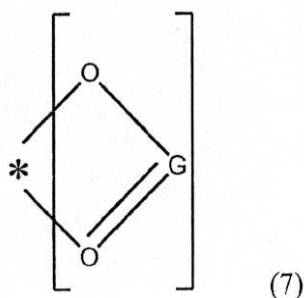


10

[式中、

- 環 Y は、式 (5) で定義した通りであり；
- Z は、共有結合を介して環 Y に連結され、X を介して金属原子に連結された配位子要素であり、
- X は、アスタリスク (*) 位で金属 M に結合された N、O、S または P 原子であり、ここで前記 N または P 原子は未置換であるかまたは置換されている] ；または式 (7) の配位子：

【化 4】



20

[式中、

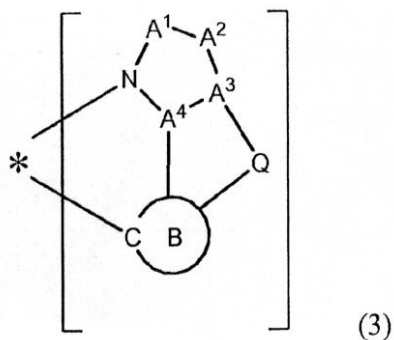
- G は、2 個の O 原子に共有結合によって連結されている 1 個または 2 個の置換または未置換炭素原子を含む配位子要素であり、
 - 前記 O 原子は各々、アスタリスク (*) 位で前記金属に結合されている] ；
- である、請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

30

【請求項 5】

前記燐光材料の配位子 L が、式 (3) ；

【化 5】



40

の配位子であり、ここで Q と環 B は請求項 1 で定義された通りであり、

- A¹ と A² は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで前記 C または N は置換されていて未置換であってもよく、
- A³ と A⁴ は、C および N からなる群から選択され、ここで前記 C は置換されていて

50

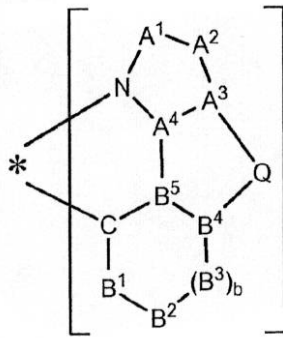
も未置換であってもよい、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 6】

前記燐光材料の配位子 L が、式 (4) :

【化 6】



(4)

10

の配位子であり、ここで Q は請求項 1 で定義された通りであり、

- A¹ と A² は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで前記 C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- A³ と A⁴ は、C および N からなる群から選択され、ここで前記 C は置換されていても未置換であってもよく、
- B¹ と B² は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで前記 C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- B³ が存在する場合、それは、C、N、O および S からなる群から選択され、ここで前記 C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- b は 0 または 1 であり、
- B⁴ は、C および N からなる群から選択され、ここで前記 C は置換されていても未置換であってもよく、
- B⁵ は C である、

20

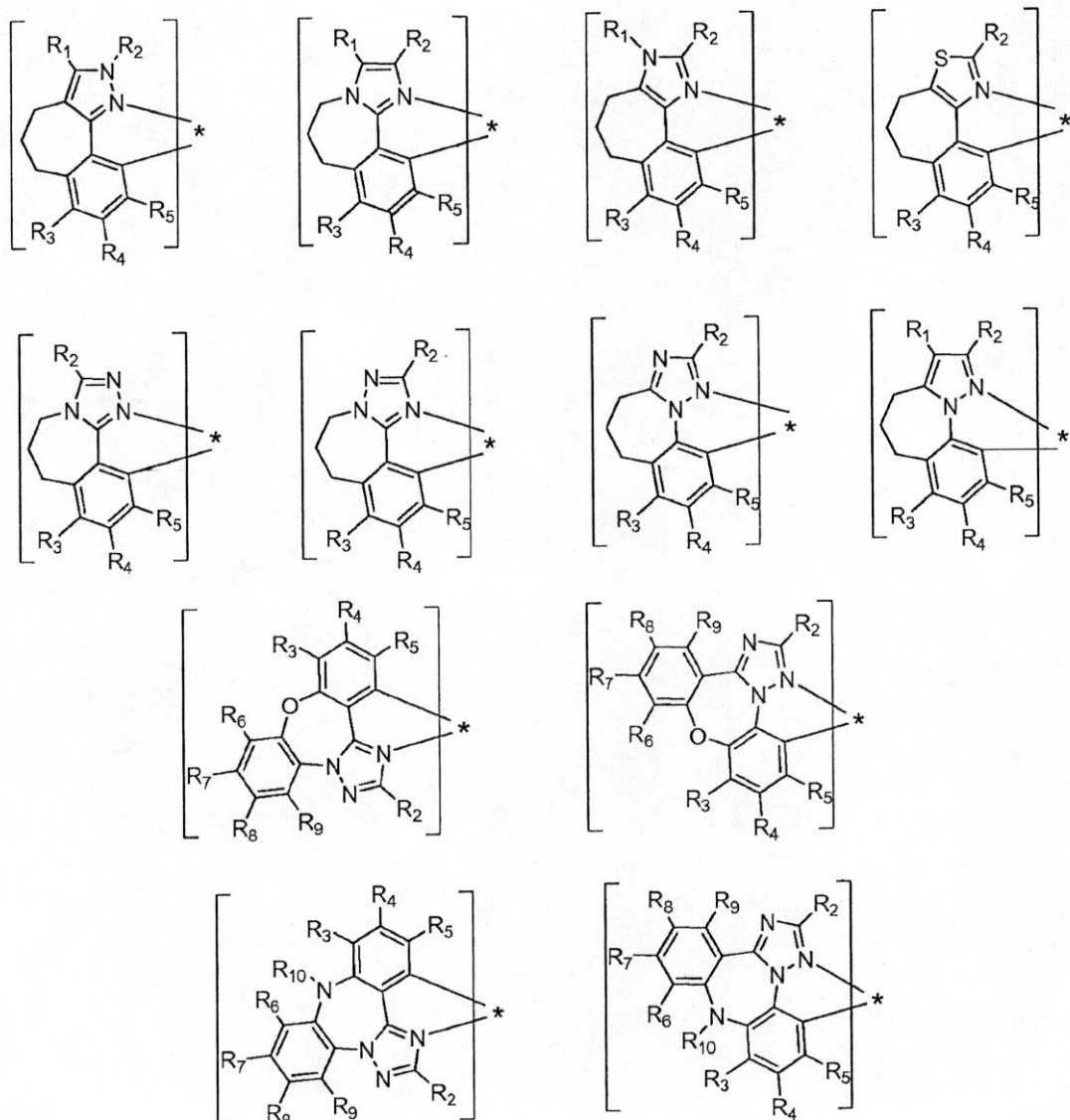
請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 7】

前記燐光材料の前記配位子 L が、

30

【化 7】



10

20

30

からなる群から選択され、ここで

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と；

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリール、および置換または未置換アルキル - アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール中の前記炭素原子の 1 個以上を、 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C = C - 、 - NH - 、 - CONH - 、 - C = N - 、 - Si - および - P - からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含んでおり、

- 前記アルキル、アリールまたはアルキル - アリール上の前記置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される] と；

40

50

からなる群から独立に選択される、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 8】

- アノードとカソードを含む一対の電極と、
- 前記電極対の間に配置された 1 層以上の有機化合物層と、
を含む有機エレクトロルミネセント素子であって、

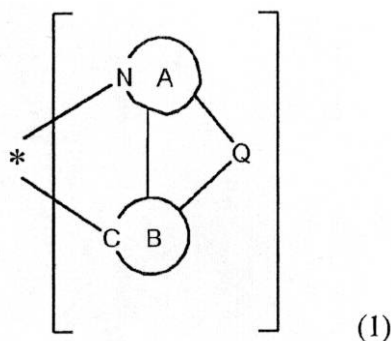
- 前記有機化合物層の 1 層以上が発光材料を含み、
- 前記発光材料が、式 (2) :

$M L_m L'_n$ (2)

を有し、式中、

- M が、Ir、Pt、Rh、Pd、Ru および Os から選択される金属原子であり、
- L は、式 (1) :

【化 8】



で表わされる配位子であり、式中、

- 環 A は、式 (1) 中に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5 員の複素環であり、

- 環 B は、式 (1) 中に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合されている炭素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換されている 5 または 6 員の炭素環または複素環であり、

- 環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合により結合されており、

- 環 A および B は、連結基 Q を介して連結されており、ここで

- Q は、炭素原子 3 ～ 20 個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル - アリール連結基であり、ここで前記連結基中の前記炭素原子の 1 個以上を - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C(C) - 、 - NH - 、 - CONH - 、 - C = N - 、 - Si - および - P - で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、前記連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよく、

- L' は、L とは異なる構造を有する二座の配位子であり、

- m は、1、2 および 3 から選択される整数であり、

- n は、0、1 および 2 から選択される整数である、

有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 9】

Ir、Pt、Rh、Pd、Ru および Os から選択される金属原子 M と少なくとも 1 つ

10

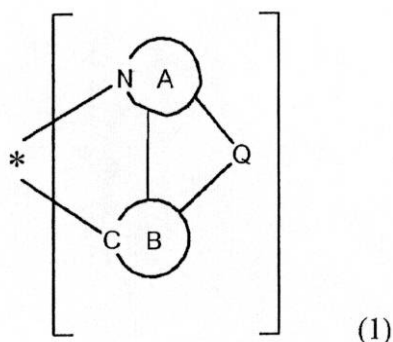
20

30

40

50

【化 9】



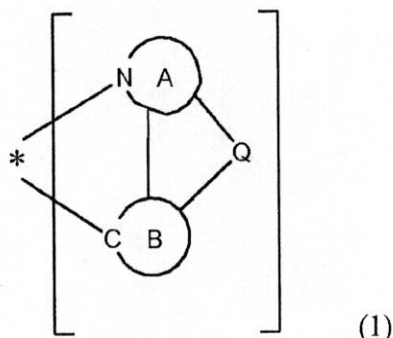
磷光材料。

式 (2) :

を有する燐光材料であって、式中、

- Mが、I r、P t、R h、P d、R uおよびO s から選択される金属原子であり、
- Lは、式(1)：

【化 1 0】



10

で表わされる配位子であり、式中、

- 環 A は、式 (1) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5 員の複素環であり、

- 環 B は、式 (1) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている炭素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換されている 5 または 6 員の炭素環または複素環であり、

- 環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合により結合されており、

- 環 A および B は、連結基 Q を介して連結されており、ここで

- Q は、炭素原子 3 ~ 20 個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリール、またはアルキル - アリール連結基であり、ここで前記連結基中の前記炭素原子の 1 個以上を

- O - 、 - S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C - C - 、 - NH - 、 - CONH - 、 - C = N - 、 - Si - および - P - で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、前記連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよく、

- L' は、L とは異なる構造を有する二座の配位子であり、

- m は、1、2 および 3 から選択される整数であり、

- n は、0、1 および 2 から選択される整数である、

燐光材料。

【請求項 1 1】

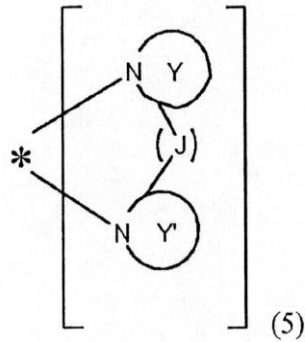
m + n = 2 または 3 である、請求項 1 0 に記載の燐光材料。

【請求項 1 2】

前記燐光材料の前記配位子 L' が、式 (5) の配位子：

40

【化 1 1】



10

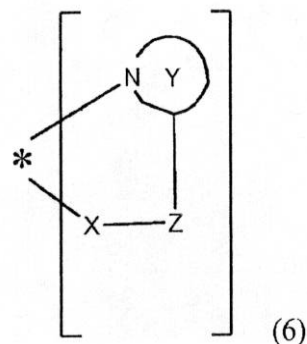
[式中、

- 環 Y は、式 (5) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、
- 環 Y ' は、式 (5) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、
- 環 Y および Y ' は、直接共有結合によって、あるいは式 (5) に示したリンカー J を介して連結されており、ここで J は、存在する場合、環 Y と Y ' の両方に共有結合されその原子価に応じて置換されていても未置換であってもよい B、C、O、N、P、S または Si 原子である] ;

20

式 (6) の配位子 :

【化 1 2】



30

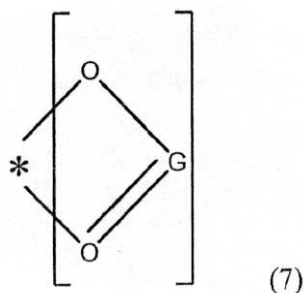
[式中、

- 環 Y は、式 (5) で定義した通りであり ;
- Z は、共有結合を介して環 Y に連結され、X を介して金属原子に連結された配位子要素であり、
- X は、アステリスク (*) 位で金属 M に結合された N、O、S または P 原子であり、ここで前記 N または P 原子は未置換であるかまたは置換されている] ; または

40

式 (7) の配位子 :

【化 1 3】



50

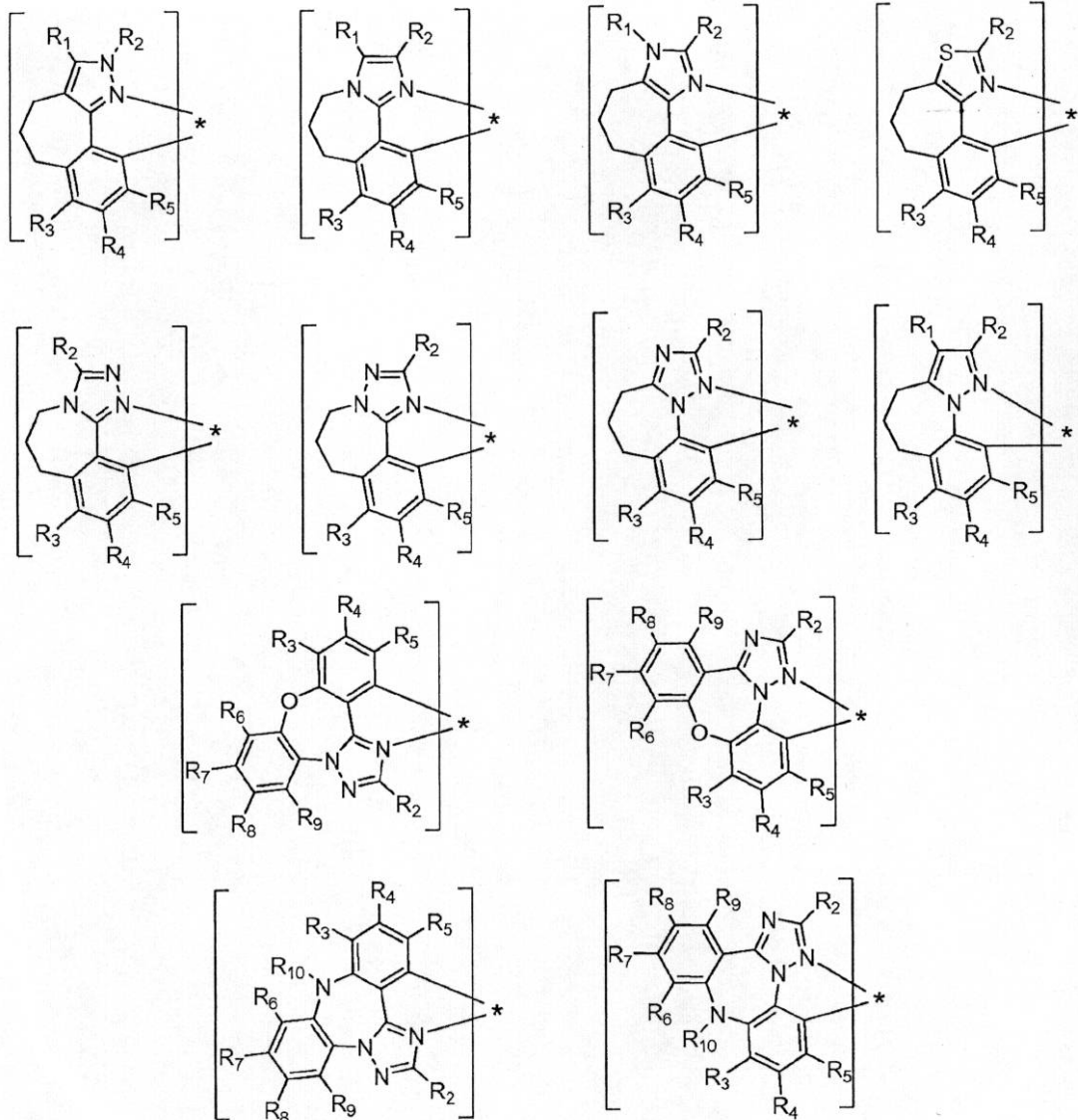
[式中、

- G は、2 個の O 原子に共有結合によって連結されている 1 個または 2 個の置換または未置換炭素原子を含む配位子要素であり、
 - 前記 O 原子は各々、アステリスク (*) 位で前記金属に結合されている] ;
- である、請求項 10 または 11 に記載の燐光材料。

【請求項 13】

前記燐光材料の前記配位子 L が、

【化 14】



からなる群から選択され、ここで

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と；
- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリール、および置換または未置換アルキル - アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール中の前記炭素原子の 1 個以上を、 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C - C - 、 - NH - 、 - CONH - 、 - C = N - 、 - Si - および - P - からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を

含んでおり、

- 前記アルキル、アリールまたはアルキル-アリール上の前記置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される]と;

からなる群から独立に選択される、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の燐光材料。

【請求項 14】

燐光材料の製造方法であって、

- 金属 M に配位した所望の数の配位子 L を有する生成物を得るのに適した比率で前記 M の前駆錯体と配位子 L とを反応させるステップと、任意にはそれに続いて、

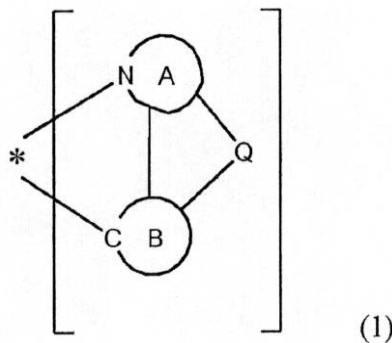
- 前記生成物を、所望の数の配位子 L' を前記生成物中に導入するのに適した比率で別の配位子 L' と反応させるステップと、

を含む方法であって、

- M が、Ir、Pt、Rh、Pd、Ru および Os から選択される金属原子であり、

- L は、式 (1) :

【化 15】



で表わされる配位子であり、式中、

- 環 A は、式 (1) に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合できる少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5 員の複素環であり、

- 環 B は、式 (1) に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合できる炭素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換されている 5 または 6 員の炭素環または複素環であり、

- 環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合により結合されており、

- 環 A および B は、連結基 Q を介して連結されており、ここで

- Q は、炭素原子 3 ~ 20 個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル-アリール連結基であり、ここで前記連結基中の前記炭素原子の 1 個以上を -

O -、- S -、- CO -、- CO₂ -、- CH = CH -、- C - C -、- NH -、- CO

NH -、- C = N -、- Si - および - P - で置き換えてよく、ここで前記原子 - Si -

および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、前記連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよく、

- L' は、L とは異なる構造を有する二座の配位子である、

方法。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記燐光材料を含む有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項 16】

有機エレクトロルミネセント素子における請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の燐光材料の使用。

【請求項 17】

有機エレクトロルミネセント素子における発光材料としての請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の燐光材料の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規燐光材料およびそれらを含むエレクトロルミネセント素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネセント素子は一般に、アノードとカソードとを形成する電極対と、正孔輸送層、（発光材料(emissive material)を伴う）発光層(emissive layer)および電子輸送層を含む一層または多重層とで構成されている。有機層中に、それぞれアノードおよびカソードから正孔および電子が注入され、こうして、発光材料内部の励起子が結果として得られる。励起子が基底状態に遷移すると、発光材料は光を発出する。

20

【0003】

Eastman Kodak Co. による最初の研究「Appl. Phys. Lett」、vol. 51、pp. 913 (1987)によると、（電子輸送およびルミネセント材料としての）アルミニウムキノリノール錯体の層と（正孔輸送材料としての）トリフェニルアミン誘導体の層を含んだ有機エレクトロルミネセント素子が、10Vの電圧を印加した状態で約1000cd/m²のルミネセンスをもたらした。関連する米国特許の例には、米国特許第4,539,507号明細書、第4,720,432号明細書、第4,885,211号明細書が含まれる。

【0004】

このような素子のルミネセンスは、そのルミネセント材料が蛍光性材料であるかまたは燐光材料であるかに基づいて、蛍光発光と燐光発光という2つの主要なカテゴリーの1つに入り得る。ルミネセンスが得られる機序は、これらの材料カテゴリー間で異なっている。燐光材料はより高い量子収量を提供する傾向にあることから、近年、このような素子における燐光材料の使用に対する関心が高まってきている。

30

【0005】

一例としては、Baldor による研究が、ドーパントとして燐光材料を用いる有望な（有機発光ダイオード）OLEDを明らかにしている。燐光性OLEDの量子収量は、有意な形で改善された（米国特許第6,830,828号明細書）。

【0006】

小分子およびポリマー有機材料の両方を構成要素として含むOLED素子が報告されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,830,828号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

過去20年において、OLEDはその性能の有意な進歩を示してきたが、今なお解決す

50

べき課題は残っている。例えば、発光材料特性を、O L E Dが発出できる光の同調性に関して改善することが可能である。したがって、新しいまたは改善された特性を有する新しい燐光材料の開発に対する関心が継続して存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

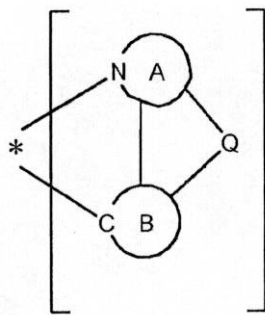
本発明は、新しい一定範囲の燐光材料を提供する。本発明は同様に、このような燐光材料を含む新たな有機エレクトロルミネセント素子も提供する。

第1の態様によると、

- アノードとカソードを含む一对の電極と、
 - 電極対の間に配置された1つ以上の有機化合物層と、
- を含む有機エレクトロルミネセント素子において、
- 有機化合物層または有機化合物層の1つ以上が燐光材料を含み；
 - 燐光材料が、I r、P t、R h、P d、R uおよびO sから選択される金属原子Mと少なくとも1つの配位子Lとの錯体を含み；ここで配位子Lが、

10

【化1】



(1)

20

という式(1)で表わされ、式中、

- 環Aは、式(1)に示したアスタリスク(*)位で金属原子に結合されている少なくとも1個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは1つ以上の置換基で置換された5員の複素環であり、
- 環Bは、式(1)に示したアスタリスク(*)位で金属原子に結合されている炭素原子を含む、未置換であるかまたは1つ以上の置換基により置換されている5または6員の炭素環または複素環であり、
- 環AおよびBは、式(1)に示した直接共有結合により結合されており、
- 環AおよびBは、連結基(tether)Qを介して連結されており、ここで
- Qは、長さが炭素原子3~20個である直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル-アリール連結基であり、ここで連結基中の炭素原子の1個以上を-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-および-P-で置き換えてよく、ここで原子-Si-および-P-は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリルからなる群から選択される1つ以上の置換基、および重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基を含んでいてよく、あるいは2つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよい、

30

40

有機エレクトロルミネセント素子を提供する。

【0010】

燐光材料は、有機エレクトロルミネセント素子における発光材料として使用可能である。燐光材料は、素子の一層または素子の一層の一成分を形成してよい。例えば、燐光材料は、ホスト材料中のドーパントとして存在している場合があり、ここでホスト材料は、電

50

子輸送材料または正孔輸送材料またはその両方であってよい。

【 0 0 1 1 】

素子内で使用される燐光材料の環 A および B 中の考えられる置換基は、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と；

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリールおよび置換または未置換アルキル - アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール中の炭素原子の 1 個以上を、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C O₂ - 、 - C H = C H - 、 - C C - 、 - C O N H - 、 - C = N - 、 - N H - 、 - S i - および - P - からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、ここで原子 - S i および - P - は、その原子価に基づいて、中性であるための置換基を含んでおり、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール上の置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択され；

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、さらに連結基 Q に連結されてよく、あるいはアルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、2 つの点を介してそのコア環 (A または B) に付着されて、縮合環または環系を形成してよい] と；

からなる群から独立に選択されてよい。

【 0 0 1 2 】

第 2 の態様によると、

- アノードとカソードを含む一对の電極と、
- 電極対の間に配置された 1 つ以上の有機化合物層と、
を含む有機エレクトロルミネセント素子において、
- 有機化合物層または有機化合物層の 1 つ以上が燐光材料を含み、
- 燐光材料が、式 (2) ；

$M L_m L' _n$ (2)

を有し、式中、

- M が、I r、P t、R h、P d、R u および O s から選択される金属原子であり、
- L は、上述により定義した式 (1) で表わされる配位子であり、
- L' は、L とは異なる構造 (different identity) を有する二座の配位子であり、
- m は、1、2 および 3 から選択される整数であり、
- n は、0、1 および 2 から選択される整数である、

有機エレクトロルミネセント素子が提供される。

【 0 0 1 3 】

第 3 の態様によると、I r、P t、R h、P d、R u および O s から選択される金属原子 M と少なくとも 1 つの配位子 L との錯体を含む燐光材料において、配位子 L が、上述により定義した式 (1) で表わされる燐光材料が提供される。

【 0 0 1 4 】

第 4 の態様によると

$M L_m L' _n$ (2)

という式 (2) を有する燐光材料において、式中、

- M が、I r、P t、R h、P d、R u および O s から選択される金属原子であり、
- L は、上述により定義した式 (1) で表わされる配位子であり、
- L' は、L とは異なる構造を有する二座の配位子であり、
- m は、1、2 および 3 から選択される整数であり、

- n は、0、1 および 2 から選択される整数である、
燐光材料が提供される。

【0015】

第5の態様によると、

燐光材料の製造方法であって、

- 金属 M に配位した所望の数の配位子 L を有する生成物を得るのに適した比率で M の前駆錯体と配位子 L とを反応させるステップと、任意にはそれに続いて、

- 所望の数の配位子 L' を生成物中に導入するのに適した比率で、別の配位子 L' と生成物を反応させるステップと、

を含む方法であって、

- M が、 Ir 、 Pt 、 Rh 、 Pd 、 Ru および Os から選択される金属原子であり、

- L は、上述により定義した式(1)で表わされる配位子であり、

- L' は、 L とは異なる構造を有する二座の配位子である、

方法が提供される。

【0016】

第6の態様によると、第3または第4の態様の燐光材料を含む有機エレクトロルミネセント素子が提供される。

【0017】

第7の態様によると、有機エレクトロルミネセント素子における第3または第4の態様の燐光材料の使用も提供される。

【0018】

第8の態様によると、有機エレクトロルミネセント素子における発光材料としての第3または第4の態様の燐光材料の使用も提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る有機エレクトロルミネセント素子の基本的構造の概略図である。

【図2】本発明の第2の実施形態に係る有機エレクトロルミネセント素子の基本的構造の概略図である。

【図3】本発明の第3の実施形態に係る有機エレクトロルミネセント素子の基本的構造の概略図である。

【図4】本発明の第4の実施形態に係る有機エレクトロルミネセント素子の基本的構造の概略図である。

【図5】室温における以下で10として例証される化合物の発光スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本出願の有機エレクトロルミネセント素子において使用するための燐光材料は、 Ir 、 Pt 、 Rh 、 Pd 、 Ru および Os から選択される金属原子 M と、式(1)の少なくとも1つの配位子 L との錯体を含む。

【0021】

燐光材料は、一部の実施形態において、ホモレプティック(すなわち、式(1)により表わされる配位子 L の範囲内に入る同じ配位子を含むもの)であってよい。

【0022】

代替の実施形態において、燐光材料はヘテロレプティック(すなわち、式(1)により表わされる配位子 L の範囲内に入る異なる配位子を含むか、または式(1)により表わされる配位子 L の範囲内に入る少なくとも1つの配位子と他の配位子(例えば以下で記す式(5)、(6)または(7)を有する二座配位子 L')を含むもの)であってよい。

【0023】

「燐光材料」という表現中の「材料」という用語は、その最も広い意味合いにおいて、所要の金属と式(1)の配位子とを含む任意の化学物質を意味するように使用され、化合

10

20

30

40

50

物、錯体、ポリマー、モノマーおよび同様の材料に拡大される。燐光材料の一部の形態はポリマー形態であることが理解される。材料が「燐光性」であるという言及は、その材料が、励起子の基底状態への遷移を通して励起の後に光を発出できる特性を有することを表わしている。これは、典型的には三重項励起子状態からのものである。

【0024】

燐光材料は、燐光性錯体、または燐光性有機金属錯体と呼ばれる場合がある。

【0025】

一部の実施形態によると、金属原子はIrである。金属原子としてIrを含むこのような燐光材料は、燐光性イリジウム錯体と呼ばれる場合がある。

【0026】

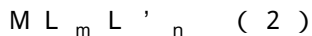
燐光性イリジウム錯体の場合、イリジウムは、対象配位子と六座配位錯体を形成する傾向をもつ。式(1)の配位子は2つの配位部位でイリジウムに配位する。燐光材料は、式(1)の配位子Lを3個まで含んでいてよく、または、1個または2個の式(1)の配位子および1個以上の追加の配位子を含んでいてよい。

【0027】

金属原子が六座配位であり、錯体の配位子全てが二座配位である場合、燐光材料は、3個の二座配位子、特定的には式(1)の1個～3個の配位子Lと0、1または2個のさらなる配位子L'を含んでいてよい。

【0028】

燐光材料は、



という式(2)のものであってよく、式中MとLは先に定義された通りであり、L'はLとは異なる構造をもつ二座配位子であり、mは1、2および3から選択される整数であり、nは0、1および2から選択される整数である。

【0029】

金属原子が、Ir、Ru、RhまたはOsの場合などの六座配位である場合、m+nは3である。

【0030】

燐光材料中に存在してよいさらなる配位子L'の詳細が、以下に記されている。

【0031】

金属原子の一部、例えばPtまたはPdの場合、燐光材料は、1個または2個の式(1)の配位子Lと0個または1個の追加の二座配位子を含んでいてよい。したがって、これらの金属原子については、式(2)中、m+n=2である。

【0032】

環A

式(1)により表わされる配位子Lは、少なくとも1個の窒素原子を含む5員の芳香族または非芳香族複素環であるA環を含み、ここで、窒素原子は金属原子に結合し得る(またはこれに結合され得る)。A環内の他の4個の原子は、(Hまたは置換基を含む)炭素、(任意にHまたは一置換基を含む)窒素、酸素および硫黄原子から選択されてよい。

【0033】

本出願に包含されるA環の例は以下の通りである：すなわち、ピラゾール類、ピラゾリン類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、テトラゾール類などのNおよびCを含む環；

オキサゾール類、オキサゾリン類、オキサジアゾール類などのN、CおよびOを含む環；

チアゾール類、チアゾリン類、チアジアゾール類などのN、CおよびSを含む環；

およびそれらの縮合誘導体。これらの環の一部は、以下の例によって示されるが、これらに限定されない：

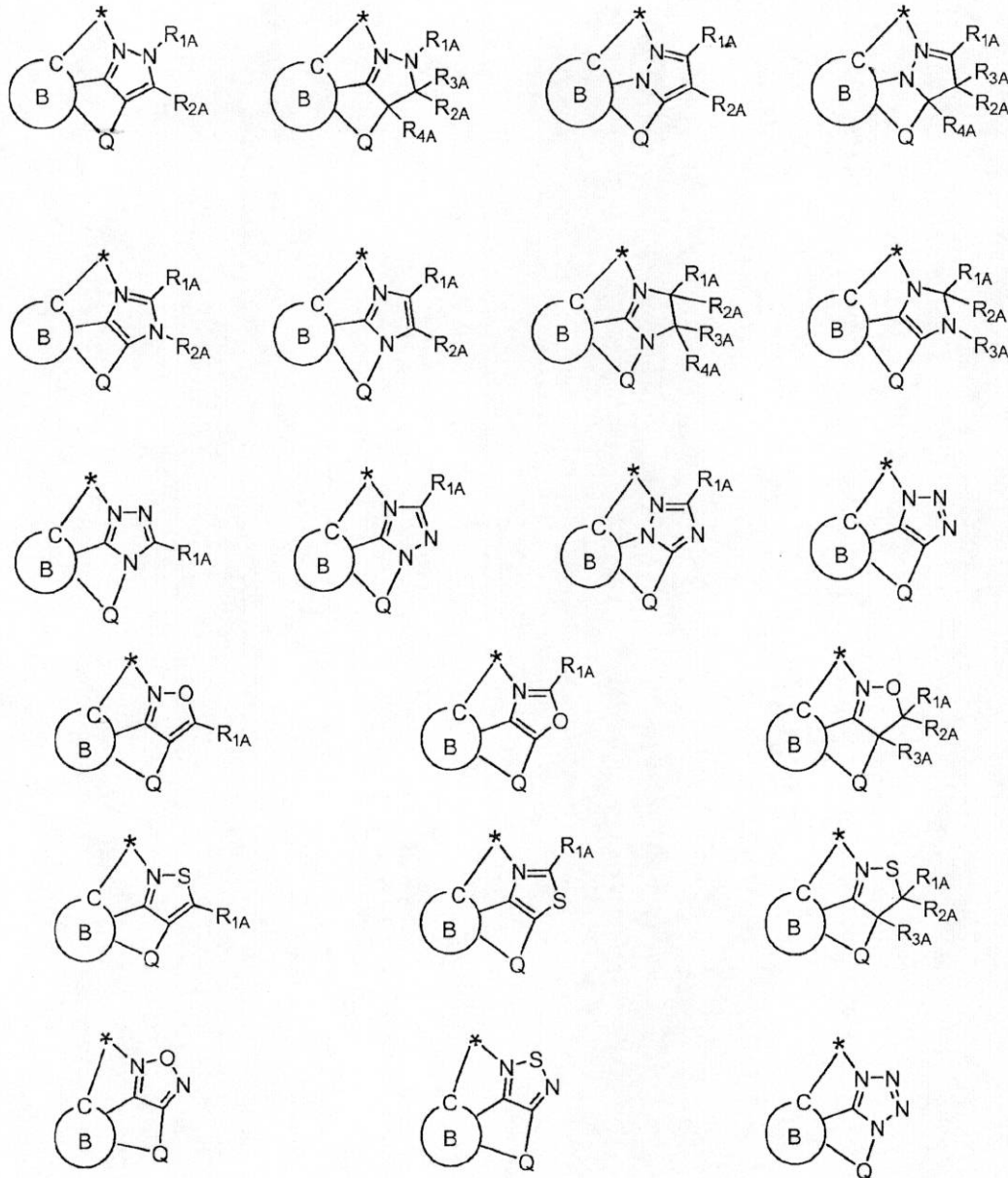
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

【0034】

一実施形態によると、A環内の式(1)中に示されている窒素原子以外の4個の原子は、炭素または窒素であり、ここで炭素原子はHまたは置換基を含み、窒素原子はHまたは置換基を含んでよい。

【0035】

A環内の原子上の考えられる置換基(例えば上述の環Aの例中に示された置換基 R_{1A} ~ R_{4A})は、以下のものからなる群から選択され得る：

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基；および
- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリールおよび置換または未置換アルキル-アリール[ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール中の炭素原子の1個以上を、-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C-C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-および-P-からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、(ここで原子-Si-および-P-は、その原子価に基づいて、中性であるた

40

50

めの置換基を含んでいる)、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール上の置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択され;

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリールは、さらに連結基 Q に連結されてよく、あるいはアルキル、アリールまたはアルキル-アリールは、2つの点を介して環 A に付着されて、縮合環または環系を形成してよい]。

【0036】

環 B

式(1)により表わされる配位子 L は、(式(1)に示されているような)金属原子に結合されている(または結合され得る)炭素原子を含む5員または6員の芳香族または非芳香族炭素環または複素環であるB環を含んでいる。

【0037】

B環内の他の4個または5個の原子は、(Hまたは置換基を含む)炭素、(置換されていても未置換であってもよい)窒素、酸素または硫黄原子から選択される。一部の例として、B環を、以下のものからなる群から選択してよい:

- Cのみを含む環、例えばベンゼン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロペンテンおよびシクロペンタジエンなど;

- NとCを含む環、例えばピリジン、ピリダジン類、ピリミジン類、ピロール類、ピラゾール類、ジヒドロピリジン類、ジヒドロピリダジン類、ジヒドロピリミジン類、ピロリン、ピラゾリン類など;

- OとCを含む環、例えばピラン類、ジオキシニン類、フラン類、ジヒドロピラン類、ジヒドロフラン類など、;

- SとCを含む環、例えばチオフェン類、ジヒドロチオフェン類など;

- N、CおよびOを含む環、例えばオキサジン類、オキサゾール類、ジヒドロオキサジン類など;

- S、CおよびOを含む環、例えばオキサチアジン類、ジヒドロオキサチアジンなど;

- N、CおよびSを含む環、例えばチアゾール類など;

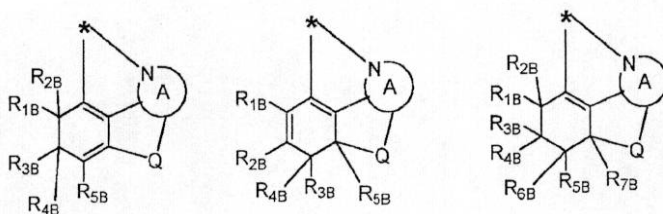
- N、C、OおよびSを含む環、例えばオキサチアゾール類など、

およびそれらの縮合誘導体。

【0038】

環 B について考えられる一部の環構造は、以下の例により示されるが、これらに限定されない:

【化3】



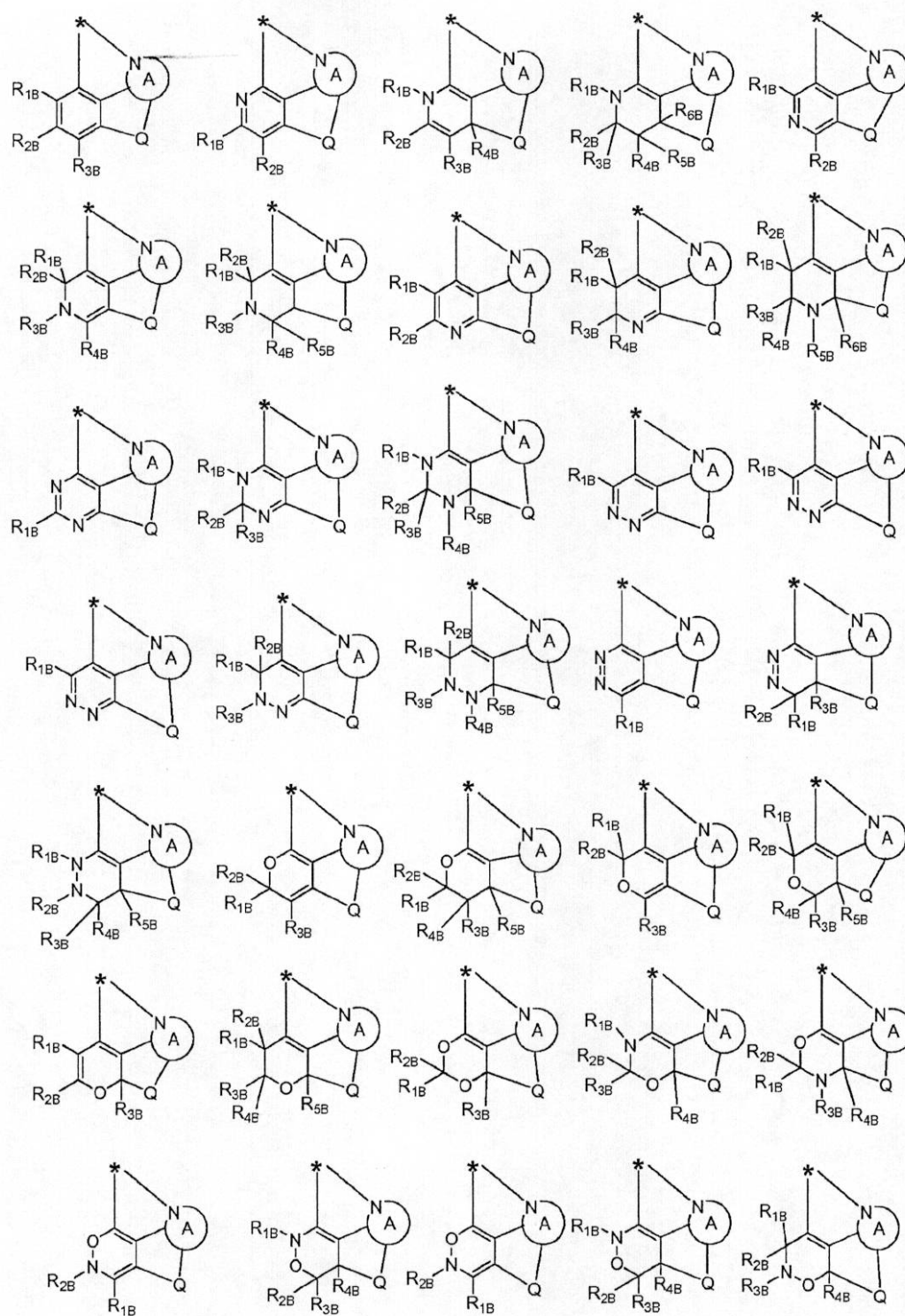
10

20

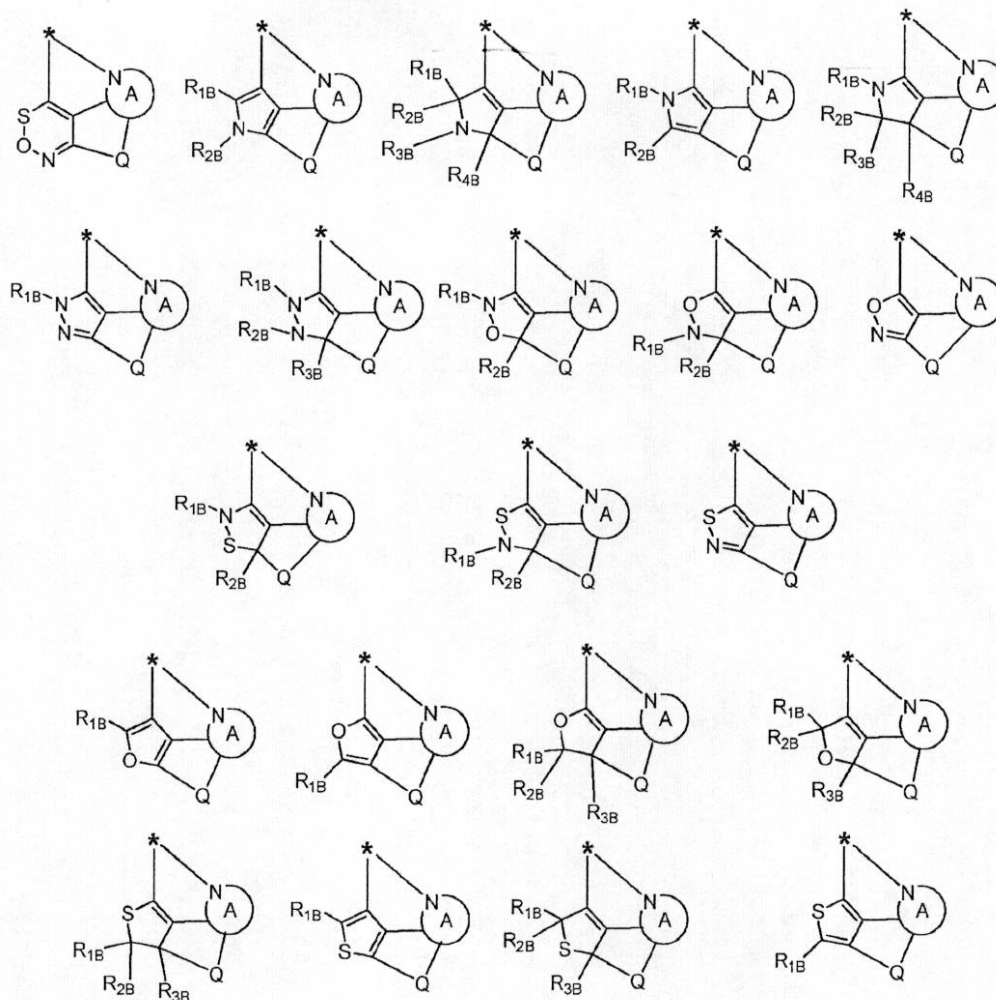
30

40

【化 4】



【化 5】



10

20

30

40

50

【0039】

一実施形態によると、B環内の示された炭素原子以外の4個または5個の原子は、各々炭素、窒素または硫黄である。

【0040】

B環内の原子上の考えられる置換基（例えば上述の環Bの例中に示された置換基 R_{1B} ～ R_{6B} ）は、以下のものからなる群から選択され得る：

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基；および

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリールおよび置換または未置換アルキル-アリール[ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール中の炭素原子の1個以上を、-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C=C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-および-P-からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく、（ここで原子-Si-および-P-は、その原子価に基づいて置換基を含んでいる）、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール上の置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択され；

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、さらに連結基 Q に連結されてよく、あるいはアルキル、アリールまたはアルキル - アリールは、2つの点を介して環 B に付着されて、縮合環または環系を形成してよい】。

【0041】

環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合によって、結合されている。

【0042】

環 A および B は、連結基 Q を介しても結合されている。

【0043】

連結基 Q

Q は、炭素原子 3 ~ 20 個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリール、またはアルキル - アリール連結基であり、ここで

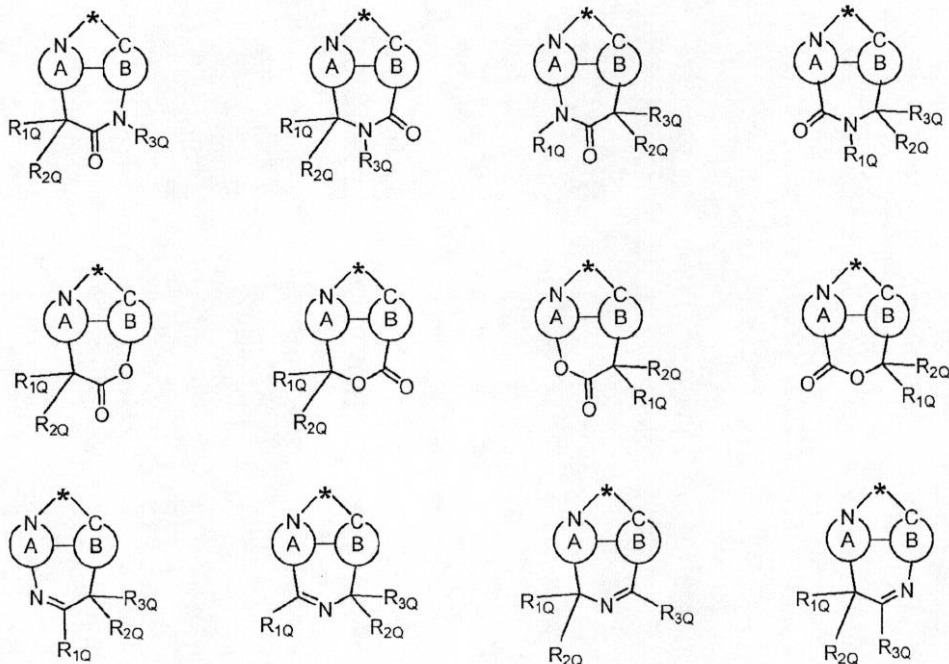
- 連結基中の炭素原子の 1 個以上を - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C = C - 、 - NH - 、 - CONH - 、 - C = N - 、 - Si - および - P - 、で置き換えてよく (ここで原子 - Si - および - P - は、その原子価に基づいて置換基を含む)、

- 連結基の任意の炭素、窒素、ケイ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基 (例えば R_{1Q} ~ R_{6Q} として以下に記すもの) を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよい。環または縮合環系は、任意には、環 A および B の一方または両方に結合または縮合されていてよい。

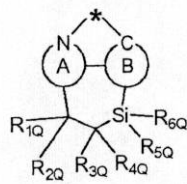
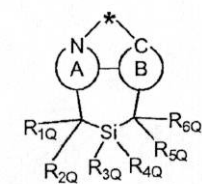
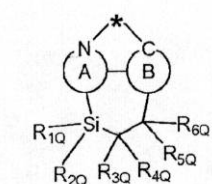
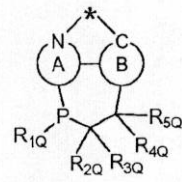
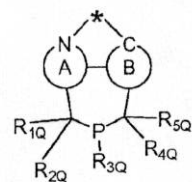
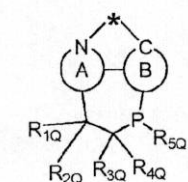
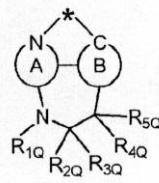
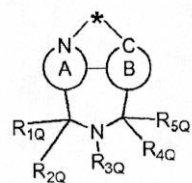
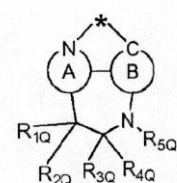
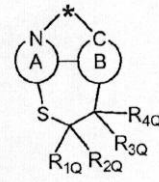
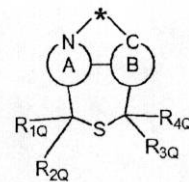
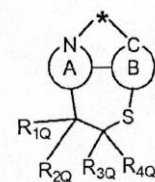
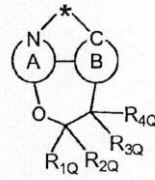
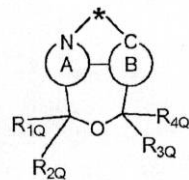
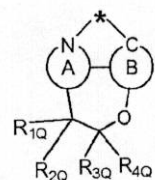
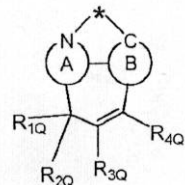
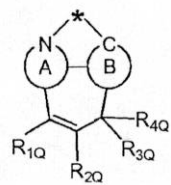
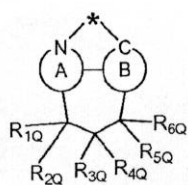
【0044】

適切な連結基 Q の例としては、以下のものが含まれるが、これらに限定されない。

【化 6】



【化 7】

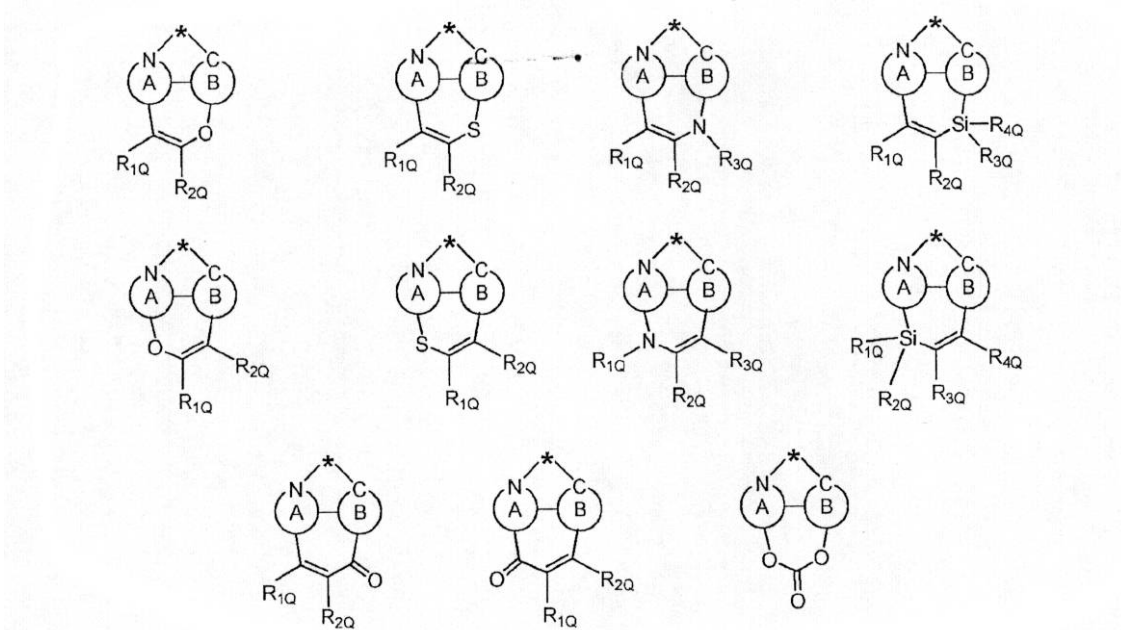


10

20

30

【化 8】



10

【 0 0 4 5 】

連結基は、長さが少なくとも炭素原子 3 個であるという点が指摘される。A および B 環からの原子と組合わされた場合、これにより、最小 7 員の環が形成される。長さ 4 原子の連結基（炭素またはその代替である）が 8 員の環を形成し、連結基長が増大するにつれて同様に続く。

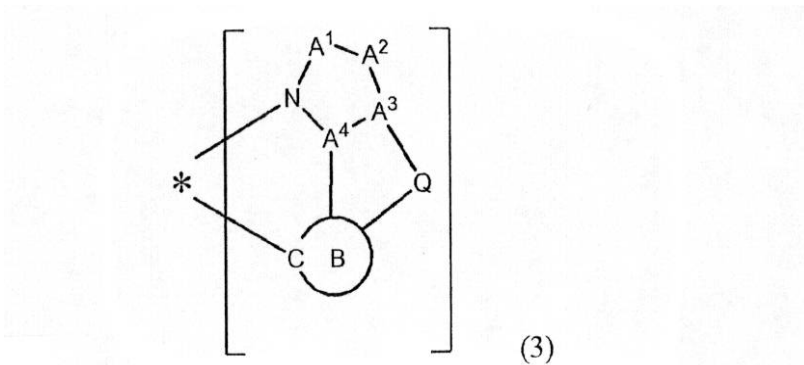
20

【 0 0 4 6 】

配位子 L の具体的実施形態

一実施形態によると、配位子 L は、式 (3) :

【化 9】



30

で示され、式中 Q と環 B は先に定義された通りであり、かつ式中、

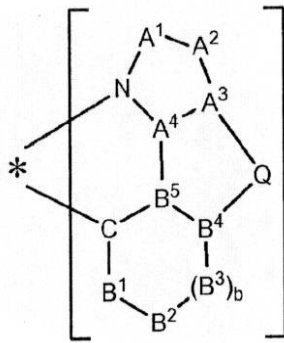
- A^1 と A^2 は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- A^3 と A^4 は、C および N からなる群から選択され、ここで C は置換されていても未置換であってもよい。

40

【 0 0 4 7 】

一実施形態によると、配位子 L は、式 (4) :

【化 1 0】



(4)

10

で示され、式中 Q は先に定義された通りであり、かつ式中、

- A^1 と A^2 は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- A^3 と A^4 は、C および N からなる群から選択され、ここで C は置換されていても未置換であってもよく、
- B^1 と B^2 は各々、C、N、O および S からなる群から独立に選択され、ここで C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- B^3 が存在する場合、それは、C、N、O および S からなる群から選択され、ここで C または N は置換されていても未置換であってもよく、
- b は 0 または 1 であり、
- B^4 は、C および N からなる群から選択され、ここで C は置換されていても未置換であってもよく、
- B^5 は C である。

20

【0 0 4 8】

A^1 、 A^2 、 B^1 、 B^2 および B^3 上の任意の置換基（存在する場合）は、環 A および B のための任意の環置換基について先に記述された通りである。

【0 0 4 9】

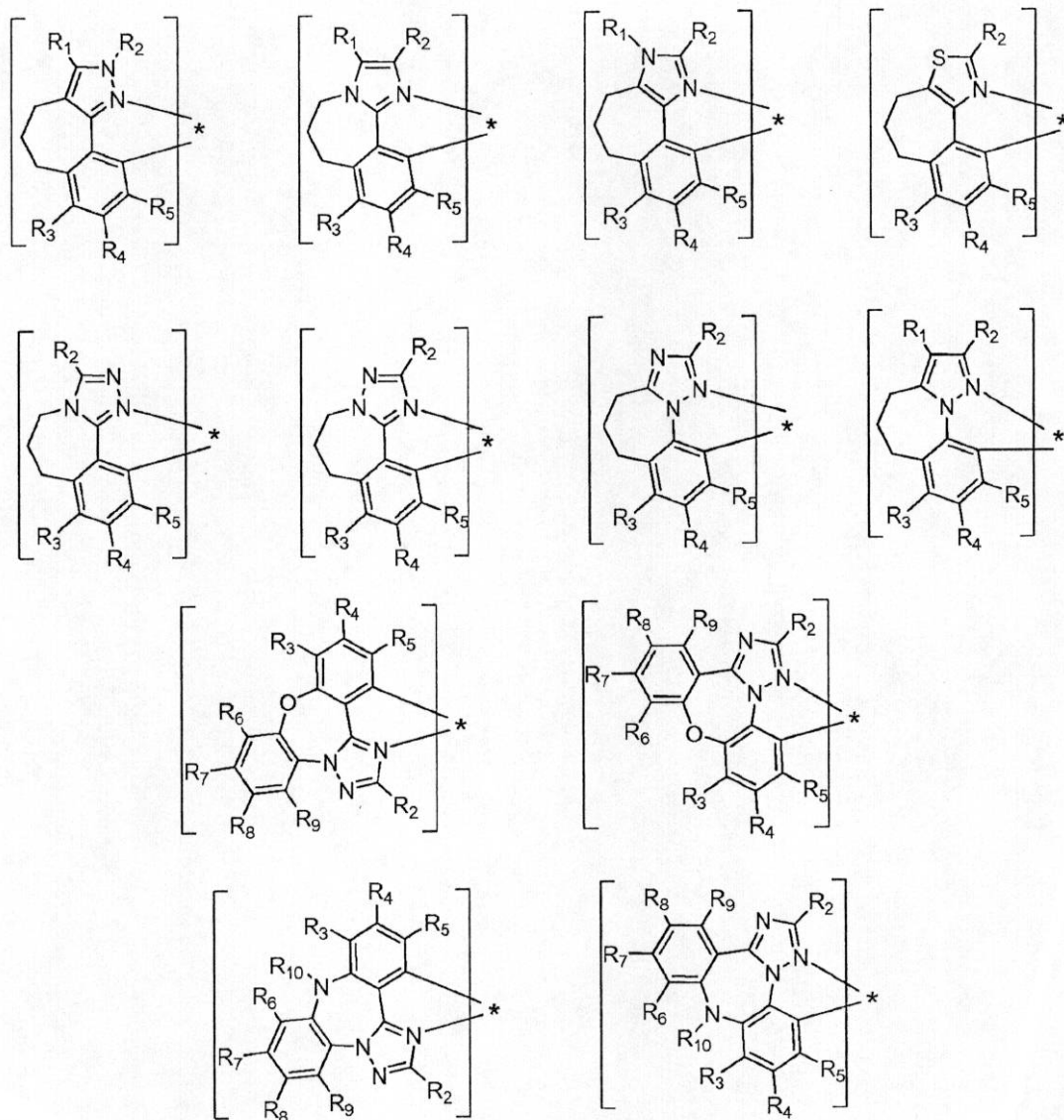
一部の実施形態によると、 A^1 と A^2 は C または N であり、ここで C または N は未置換であるかまたは置換されている。一部の実施形態によると、 B^1 、 B^2 および B^3 （存在する場合）は、C、N または S から選択され、ここで C または N は未置換であるかまたは置換されている。

30

【0 0 5 0】

適切な配位子の例としては以下のものが含まれるが、これらに限定されない：

【化 1 1】



10

20

30

ここで、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と；

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリールおよび置換または未置換アルキル - アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール中の炭素原子の 1 個以上を、- O -、- S -、- CO -、- CO₂ -、- CH=CH -、- C=C -、- NH -、- CONH -、- C=N -、- Si - および - P - からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく (ここで原子 - Si - および - P - はその原子価に基づいて置換基を含んでいる)、

- アルキル、アリールまたはアルキル - アリール上の置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択されている] と；
からなる群から独立に選択され得る。

40

50

【 0 0 5 1 】

さらなる配位子 L' 、

一般に、式 (1) の配位子 L の数が金属原子のための全ての配位部位を満たすのに充分でない場合、金属原子と錯化され得るさらなる配位子として、当該技術分野において公知の任意の配位子を使用してよい。これらは、単座または多座、例えば二座、三座、四座などであってよい。二座配位子が好ましい。

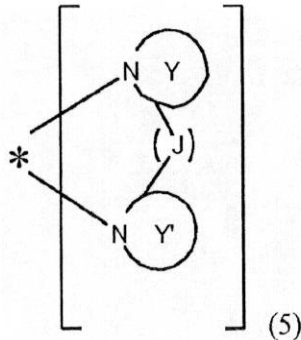
【 0 0 5 2 】

一部の実施形態によると、さらなる配位子 L' は二座配位子である。一部の例としては、以下に記すように、

式 (5) の配位子：

10

【 化 1 2 】



20

[式中、

- 環 Y は、式 (5) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合し得る少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、

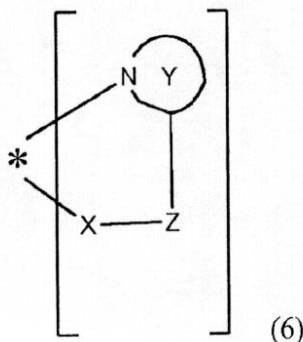
- 環 Y' は、式 (5) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合し得る少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、

- 環 Y および Y' は、直接共有結合によって、あるいは式 (5) に示したリンカー J を介して連結されており、ここで J は、存在する場合、環 Y と Y' の両方に共有結合されその原子価に応じて置換されていても未置換であってもよい B、C、O、N、P、S または Si 原子である] ；

30

式 (6) の配位子：

【 化 1 3 】



40

[式中、

- 環 Y は、先に定義された通りであり ；

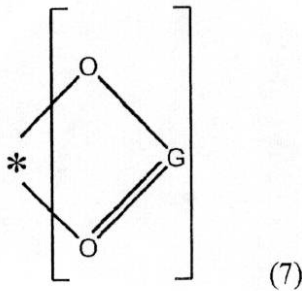
- Z は、共有結合を介して環 Y に連結され、 X を介して金属原子に連結された配位子要素であり、

- X は、アステリスク (*) 位で金属 M に結合し得る N、O、S または P 原子であり、ここで N または P 原子は未置換であるかまたは置換されている] ；または、

50

式 (7) の配位子 :

【化 1 4】



10

[式中、

- G は、2 個の O 原子に共有結合によって連結されている 1 個または 2 個の置換または未置換炭素原子を含む配位子要素であり、
 - O 原子は各々、アステリスク (*) 位で金属 M に結合し得る] ;
- がある。

【 0 0 5 3】

Y および Y '

式 (5) および (6) の各々について、Y および Y ' は各々、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換される 5、6 または 7 員の複素環から独立に選択される。Y と Y ' は、式 (5) および式 (6) に示した少なくとも 1 個の窒素原子を含む。

20

【 0 0 5 4】

Y および Y ' 環内の他の 4、5 または 6 個の原子は、(H または置換基を含む) 炭素、(置換されていても未置換であってもよい) 窒素、酸素、硫黄および (置換されていても未置換であってもよい) ケイ素原子から選択される。

【 0 0 5 5】

一部の例として、(少なくとも 1 個の窒素原子を含む) Y および Y ' 環は、以下のものからなる群から選択されてよい :

- N および C を含む環、例えばピラゾール類、ピラゾリン類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、テトラゾール類、ピロリジン類、ピロリン類、ピロール類、イミダゾリジン類、ピラゾリジン類、ペペリジン類、ピリジン類、ジヒドロピリジン類、ピピラジン類、ジヒドロピラジン類、ピラジン類、ピリダジン類、ジヒドロピリダジン類、ジヒドロピリミジン類、ピリミジン類、ジヒドロトリアジン類、トリアジン類、アゼピン類、ジヒドロアゼピン類、テトラヒドロアゼピン類、アゼパン類、ジアゼピン類、ジヒドロジアゼピン類、テトラヒドロジアゼパン類、ジアゼパン類など ;
- N、C および O を含む環、例えばオキサゾール類オキサゾリン類、オキサジアゾール類、ジオキサゾール類、オキサトリアゾール類、モルホリン類、オキサジン類、ジヒドロオキサジン類、オキサジアジン類、ジヒドロオキサジアジン類など ;
- N、C および S を含む環、例えばチアゾール類、チアゾリン類、チアジアゾール類、チオモルホリン類、チアジン類、ジヒドロチアジン類など ;
- N、C、O および S を含む環、例えばオキサチアゾール類など ;

30

40

およびそれらの縮合誘導体、

ならびに上述の環のシラー含有変異形 (s i l a - c o n t a i n i n g v a r i a n t) 。

【 0 0 5 6】

Y および Y ' 環内の原子上の考えられる置換基は、

- ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基と ;

50

- 置換または未置換アルキル、置換または未置換アリールおよび置換または未置換アルキル-アリール [ここで、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール中の炭素原子の1個以上を、-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C-C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-および-P-からなる群から選択される原子または基で置き換えてよく(ここで原子-Si-および-P-は、その原子価に基づいて、置換基を含んでいる)、

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリール上の置換基は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択され;

- アルキル、アリールまたはアルキル-アリールは、さらに配位子の別の環に連結されてよく、あるいはアルキル、アリールまたはアルキル-アリールは、2つの点を介して対象の環に付着されて、縮合環または環系を形成してよい]と;

からなる群から独立に選択される。

【0057】

配位子要素J

- Jは、それが存在する場合、B、C、O、N、P、Si、Sから選択され、これはその原子価に応じて置換されていても未置換であってもよい。このような置換基は、以下のものから独立に選択されてよい;

- 炭素原子1~20個の長さの、直鎖、分岐または環状アルキル、アリール、またはアルキル-アリール基 [ここで、直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル-アリール基内の炭素原子の1個以上を-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C-C-、-NH-、-CONH-、-C=N-で置き換えてよく、またここで、直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル-アリール基の任意の炭素または窒素原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される1つ以上の置換基を含んでいてよく、あるいは2つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよい]; または、

- それ自体未置換であっても置換されていてもよい、5、6および7員の炭素環または複素環。

【0058】

5、6および7員の炭素環または複素環の例としては、次のものが含まれる。

- Cを含む環、例えばベンゼン類など;

- NおよびCを含む環、例えばピロリジン類、ピロリン類、ピロール類、イミダゾリン類、イミダゾリン類、イミダゾール類、ピラゾリジン類、ピラゾリン類、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ペリリジン類、ピリジン類、ジヒドロピリジン類、ピピラジン類、ジヒドロピラジン類、ピラジン類、ピリダジン類、ジヒドロピリダジン類、ジヒドロピリミジン類、ピリミジン類、ジヒドロトリアジン類、トリアジン類、アゼピン類、ジヒドロアゼピン類、テトラヒドロアゼピン類、アゼパン類、ジアゼピン類、ジヒドロジアゼピン類、テトラヒドロジアゼパン類、ジアゼパン類など;

- N、CおよびOを含む環、例えばオキサゾリン類、オキサゾール類、オキサジアゾール類、ジオキサゾール類、オキサトリアゾール類、モルホリン類、オキサジン類、ジヒドロオキサジン類、オキサジアジン類、ジヒドロオキサジアジン類など;

- N、CおよびSを含む環、例えばチアゾリン類、チアゾール類、チアジアゾール類など;

10

20

30

40

50

- N、C、OおよびSを含む環、例えばオキサチアゾール類、チオモルホリン類、チアジン類、ジヒドロチアジン類など；および
- 上述の環のシラー含有変異形。

【0059】

配位子要素 Z

Zは、共有結合を介して環Yに連結されかつXを介して金属原子に結合された配位子要素である。

【0060】

配位子要素Zに関して、「配位子要素」という用語は、配位子を金属原子に付着させる原子Xと環Yとの間に位置設定され得る任意の基または部分を意味する。一例として、配位子要素は以下のものから選択してよい：

- 長さが炭素原子1～20個である直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル-アリール基[ここで：配位子要素内の炭素原子の1個以上を-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-および-P-で置き換えてよく(ここで原子-Si-および-P-は、その原子価に基づいて置換基を含む)、またここで、配位子要素の任意の炭素、窒素、ケイ素またはホウ素原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリルからなる群から選択される1つ以上の置換基、および重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基を含んでいてよく、あるいは2つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよい]；または
- 未置換であっても置換されていてよい、5、6および7員の炭素環または複素環。

【0061】

5、6および7員の炭素環または複素環の例としては、次のものが含まれる：

- Cを含む環、例えばベンゼン類など；
- NおよびCを含む環、例えばピロリジン類、ピロリン類、ピロール類、イミダゾリジン類、イミダゾリン類、イミダゾール類、ピラゾリジン類、ピラゾリン類、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ペペリジン類、ピリジン類、ジヒドロピリジン類、ピピラジン類、ジヒドロピラジン類、ピラジン類、ピリダジン類、ジヒドロピリダジン類、ジヒドロピリミジン類、ピリミジン類、ジヒドロトリアジン類、トリアジン類、アゼピン類、ジヒドロアゼピン類、テトラヒドロアゼピン類、アゼパン類、ジアゼピン類、ジヒドロジアゼピン類、テトラヒドロジアゼパン類、ジアゼパン類など；
- N、CおよびOを含む環、例えばオキサゾリン類、オキサゾール類、オキサジアゾール類、ジオキサゾール類、オキサトリアゾール類、モルホリン類、オキサジン類、ジヒドロオキサジン類、オキサジアジン類、ジヒドロオキサジアジン類など；
- N、CおよびSを含む環、例えばチアゾリン類、チアゾール類、チアジアゾール類など；
- N、C、OおよびSを含む環、例えばオキサチアゾール類、チオモルホリン類、チアジン類、ジヒドロチアジン類など；および
- 上述の環のシラー含有変異形。

【0062】

配位子要素 X

Xは、N、O、SまたはP原子から選択される。Xは、アスタリスク(*)位で、金属Mと一価の結合を形成する。

【0063】

原子XがNまたはPである場合、NとPは、アルキル、アリールまたはアルキル-アリール(ここで、アルキル、アリールまたはアルキル-アリール中の炭素原子の1個以上は、N、O、S、PまたはSiで置換えられてよく、前記置換用原子はHあるいは原子の原

10

20

30

40

50

子価のため必要とされる別の置換基を含む)、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルケニル、アルキニルまたはシリルからなる群から選択される1つ以上の置換基を含んでよい。

【0064】

配位子要素 G

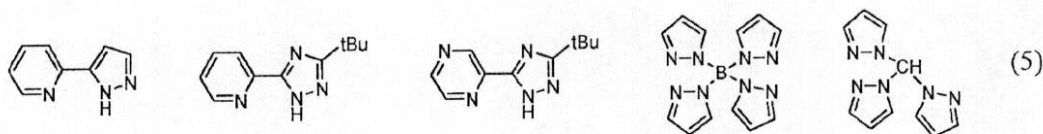
Gは、1個または2個の置換または未置換炭素原子を含む配位子要素であり、さらに縮合環系の一部を形成する場合がある。適切な置換基には、アルキル、アリール、アルケニル、ヘテロアリール、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、アルキニル、シリルおよび、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基が含まれる。任意には、2つの置換基は一緒になって、1つの環または縮合環系を形成してよい。Gは単結合または二重結合を介して2個のO原子に共有結合によって連結される。

10

【0065】

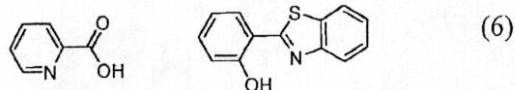
式(5)、(6)および(7)の配位子L'の例としては、以下のものが含まれる：

【化15】

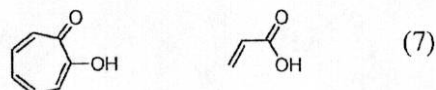


(5)

20



(6)



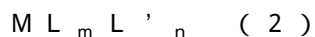
(7)

30

【0066】

錯体：

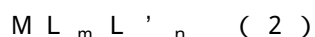
前述した通り、燐光材料は



という式(2)を有し、式中MとLは先に定義した通りであり、L'はLとは異なる構造をもつ二座配位子であり、mは1、2および3から選択される整数であり、nは0、1および2から選択される整数である。一実施形態によると、 $m+n=3$ である。

【0067】

上述したさまざまな実施形態を組み合わせると、本発明の一実施形態の燐光材料は、

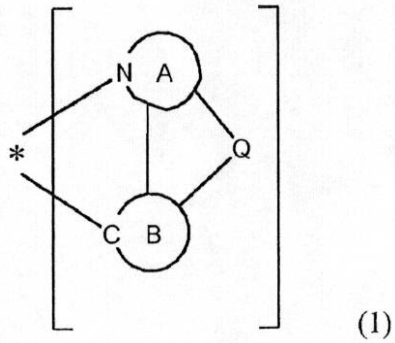


という式(2)を有し、

- Mが、Ir、Pt、Rh、Pd、RuおよびOsから選択され、
- Lが、式(1)：

40

【化 1 6】



10

の配位子であり、式中、

- 環 A は、式 (1) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5 員の複素環であり、

- 環 B は、式 (1) に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている炭素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基により置換されている 5 または 6 員の炭素環または複素環であり、

- 環 A および B は、式 (1) に示した直接共有結合により結合されており、

- 環 A および B は、連結基 Q を介して連結されており、ここで

- Q は、長さが炭素原子 3 ~ 20 個である直鎖、分岐または環状アルキル、アリールまたはアルキル - アリール連結基であり、ここで連結基中の炭素原子の 1 個以上を - O - 、

- S - 、 - CO - 、 - CO₂ - 、 - CH = CH - 、 - C - C - 、 - NH - 、 - CONH -

- C = N - 、 - Si - および - P - で置き換えてよく、ここで原子 - Si - および - P

- は、その原子価に基づいて置換基を含み、またここで、連結基の任意の炭素、窒素、ケ

イ素またはリン原子は、ハロゲン、シアノ、アミド、イミン、イミド、アミジン、アミン

、ニトロ、ヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボキシ、カルボネート、カルバメー

ト、ホスフィン、ホスフェート、ホスホネート、スルフィド、スルホン、スルホキシド、

アルケニル、アリール、アルキル、ヘテロアリール、アルキニル、シリル、および重合さ

れ得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基

を含んでいてよく、あるいは 2 つの置換基は一緒になって環または縮合環系を形成してよく、

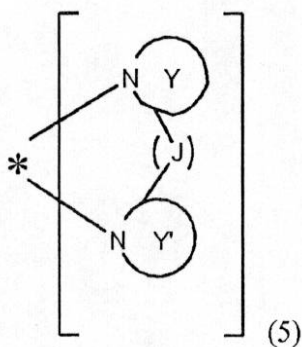
ここで環または縮合環は、任意には、環 A および B の一方または両方に付着または縮

合されていてよく、

- m は、1、2 および 3 から選択される整数であり、

- L' は、式 (5) の配位子：

【化 1 7】



40

[式中、

- 環 Y は、式中に示したアステリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、

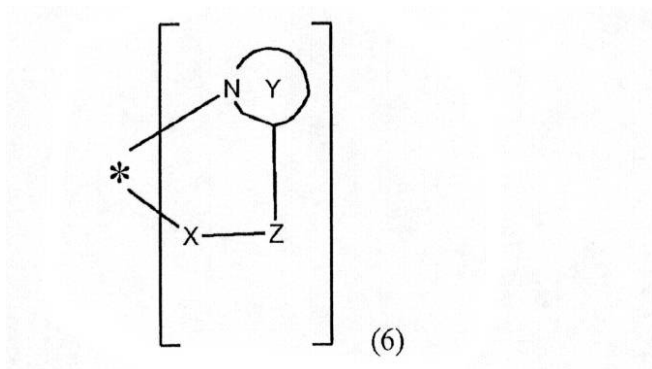
50

- 環 Y' は、式 (5) に示したアスタリスク (*) 位で金属原子に結合されている少なくとも 1 個の窒素原子を含む、未置換であるかまたは 1 つ以上の置換基で置換された 5、6 または 7 員の複素環であり、

- 環 Y および Y' は、直接共有結合によって、あるいは式 (5) に示したリンカー J を介して連結されており、ここで J は、存在する場合、環 Y と Y' の両方に共有結合されその原子価に応じて置換されていても未置換であってもよい B、C、O、N、P、S i または S 原子である] ;

式 (6) の配位子 :

【化 18】

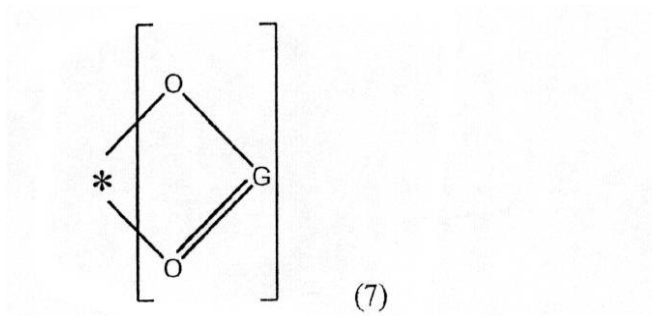


[式中、

- 環 Y は、先に定義された通りであり ;
 - Z は、共有結合を介して環 Y に連結され、X を介して金属原子に連結された配位子要素であり、

- X は、アスタリスク (*) 位で金属 M に結合された N、O、S または P 原子であり、ここで N または P 原子は未置換であるかまたは置換されている] ; または
 式 (7) の配位子 :

【化 19】



[式中、

- G は、2 個の O 原子に共有結合によって連結されている 1 個または 2 個の置換または未置換炭素原子を含む配位子要素であり、

- O 原子は各々、アスタリスク (*) 位で金属に結合されている] ;
 から選択される二座配位子であり、

- n は、0、1 および 2 から選択される整数であり、

- m + n = 2 または 3 である。

【0068】

燐光材料の調製

本発明の燐光材料は、例えば

- Nonoyama, M., Bull. Chem Soc. Jpn., 1974, 47, 767

- Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew M urphy, Feras Abdel - Razzag, Raymond Kwong, I

30

40

50

rina Tsyba, Manfred Bortz, Becky Mui, Robert BauおよびMark E. Thompson, Inorg. Chem. 2001, 40, 1704 - 1711

- Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew Murphy, Feras Abdel-Razzaq, Hae-Eun Lee, Chihaya Adachi, Paul E. Burrows, Stephen R. ForrestおよびMark E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304 - 4312

の中に記載されているものなどの合成手順を用いることによって調製可能である。

【0069】

10

燐光材料は、

- 金属Mに配位した所望の数の配位子Lを有する生成物を得るのに適した比率で金属Mの前駆錯体と配位子Lとを反応させるステップと、任意にはそれに続いて、
 - 生成物を、所望の数の配位子L'を生成物中に導入するのに適した比率で、別の配位子L'と反応させるステップと、
- によって簡単に調製可能である。

【0070】

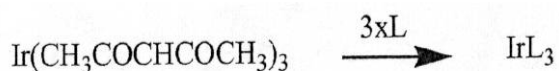
この技術の一例について、代表的金属としてIrを用いて以下で記述する。ただし、他の金属を含む対応する燐光材料に対応する技術によって調製することができることが認識される。

20

【0071】

一つの例においては、(金属としての)Irの前駆錯体、すなわち置換可能な配位子(この場合3CH₃COCHCOCH₃配位子)を有する前駆錯体を3モル当量の配位子Lと反応させて、Ir(L)₃を生成させる。

【化20】

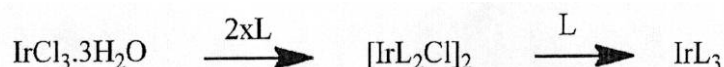


【0072】

別の例では、置換可能な配位子を有するIrの前駆錯体(この場合、錯体は、IrCl₃・3H₂Oであり、配位子は-ClおよびH₂Oである)を2モル当量の配位子Lと反応させて[IrL₂Cl]₂を生成し、この生成物をもう1モル当量の配位子Lと反応させてIrL₃を生成させる。

30

【化21】

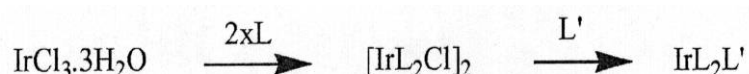


【0073】

別の例では、置換可能な配位子を有するIrの前駆錯体(この場合、錯体は、IrCl₃・3H₂Oであり、配位子は-ClおよびH₂Oである)を2モル当量の配位子Lと反応させて[Ir(L)₂Cl]₂を生成し、この生成物を1モル当量の配位子L'と反応させてIrL₂L'を生成させる。

40

【化22】

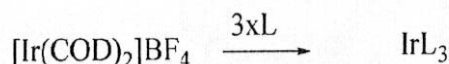


【0074】

別の例では、置換可能な配位子(例えば²ハプト数のアルケン配位子、この場合1,5-シクロオクタジエン)を有する+1酸化状態のIrの前駆錯体を、3モル当量の配位子Lと反応させて、直接IrL₃を生成させる。

50

【化 2 3】



【0075】

化学用語の定義

「複素環」、「複素環の」または「複素環基」という用語は、化学技術分野において十分に理解されており、1～5個の環および3～50個（好ましくは5～20個）の環原子を有し、そのうち少なくとも1つの原子がヘテロ原子である任意の環状基を意味するように使用される。一部の実施形態において、複素環基は具体的には、5員、6員または7員の複素環基（単環複素環基）であるが、これらの基のための任意の置換基は、主複素環に縮合される第2の環を形成してよい。ヘテロ原子は、O、N、S、SiおよびPの1つ以上から選択されてよい。複素環基の1つのサブクラスが、複素芳香族（またはヘテロアリール）基であり、これは、O、NおよびSの1つ以上から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む芳香族基である。このような複素芳香族基も同様に、アリール基の定義の中に入る。燐光材料中のいくつかの部分構成し得る複素環基の一部の具体例が、以上で概略的に説明されている。「複素環基」、「複素芳香族基」または「ヘテロアリール基」の他の例としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノリン、ピラゾリン、イミダゾリジン、ピペリジンなどの部分が含まれる。

10

20

【0076】

「環式」という用語は、炭素環式（炭素環原子のみを含む）または複素環式（炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含む）であってよく、飽和または不飽和であってよい、3～50個の環原子を有する環状基および連鎖または縮合環系を意味するように、その最も広い意味合いで使用される。環の数は、適切には1～5個、好ましくは1個または2個である。5員、6員および7員の環状基の場合、これらは、5、6または7個の環原子を含む単環である。一部の実施形態において、環状基は、炭素環すなわち環原子として炭素原子を含む環である。環原子の数が特定されていない他の場合においては、環状基は、任意の適切な数の環原子の単環または各々が任意の適切な数の環原子を含む最高5個の連鎖または縮合環を含んでいてよい。

30

【0077】

「アルキル」という用語は、1～20個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基または環状アルキル基を意味する。これらはアルカン類から誘導される。直鎖アルキル基の例としてはメチル、プロピルまたはデシルが含まれ、分岐アルキル基の例としてはイソブチル、tert-ブチルまたは3-メチル-ヘキシルが含まれる。環状アルキル基の例としてはシクロヘキシルおよび縮合アルキル環状環系が含まれる。

【0078】

「アリール」または「アリール基」という用語は、化学技術分野では十分に理解されており、任意の芳香族置換基を意味するように使用される。芳香族置換基は、好ましくは、1個の芳香族環から最高4個の縮合芳香族環および5～50個の環原子を含む。芳香族基は、 $4n+2$ 個の非局在化電子（ここで、 n は0または正の整数である（ヒュッケル $4n+2$ 則））を含む環状共役された分子実体である。この法則に適合するあらゆる芳香族基が、アリールの定義の中に入る。アリール基は炭素環式（すなわち炭素と水素のみを含む）であってよく、あるいは複素芳香族（すなわち炭素、水素および少なくとも1つのヘテロ原子を含む）であってもよい。アリール基は、単環式例えばフェニル、または多環式アリール基例えばナフチルまたはアントリルであってよい。アリール基の例としては、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基などが含まれる。「アリール」という用語は同様に、任意の置換度をもつ、芳香族環を記述するためにも使用される。

40

50

【0079】

「アルキル - アリール」という用語は、アリール基に連結されたアルキル基を含む基を意味する。

【0080】

「連結基」という用語は、2つの環AとBなどの2つの基を結合する鎖を意味する。

【0081】

「ハロゲン」またはハロという用語は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を意味する。

【0082】

アミドという用語は、 $-C(O)NRR'$ 基を含む置換基を意味し、ここでRとR'は、先に定義されているH、アルキル、アリールまたはアルキル - アリール基から選択される。「イミド」という用語は、 $-C(O)NRC(O)R'$ 基を含む置換基を意味し、ここでRおよびR'は、H、アルキル、アリールまたはアルキル - アリール基から選択される。「イミン」という用語は、 $-C(=NR)R'$ 基を含む置換基を意味し、ここでRとR'は、H、アルキル、アリールまたはアルキル - アリール基から選択される。「アミジン」という用語は、 $-C(=NR)NR'R''$ 基を含む置換基を意味し、ここでR、R'およびR''は、H、アルキル、アリールまたはアルキル - アリール基から選択される。

10

【0083】

「アミン」という用語は、アミノ基 $-NH_2$ と同様に第2級および第3級アルキルアミノ、アリールアミノおよびアルキルアリールアミノ基をも意味している。「アリールアミノ基」の例としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、イソプロピルジフェニルアミノ基、*t*-ブチルジフェニルアミノ基、ジイソプロピルジフェニルアミノ基、ジ-*t*-ブチルジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基などが含まれる。「アルキルアミノ基」の例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基などが含まれる。

20

【0084】

「ニトロ」とは、 $-NO_2$ を意味する。「シアノ」とは、 $-C\equiv N$ を意味する。「ヒドロキシ」とは、 $-OH$ を意味する。

【0085】

「エーテル」とは、エーテル基 $R-O-R'$ を含む基を意味し、ここでRとR'は、先に定義したH、アルキル、アリールまたはアルキル - アリール基から選択される。

30

【0086】

「カルボニル」とは、カルボニル基 $-C=O$ を含む置換基を意味する。このような基の例としては、ケトン類 ($-COR$)、アルデヒド類 ($-CHO$)、カルボン酸類 ($-CO_2H$)、エノン類 ($-C=O-CR=CR'R''$)、エステル類 ($-CO_2R$)、ハロゲン化アシル類 ($-CO$ ハロゲン)、酸無水物類 ($-C(=O)-O-C(=O)-R'$) およびカルボネート類 $R-O-C(=O)-O-R'$ が含まれ、ここでR、R'およびR''の各々がアルキルまたはアリール基である。「カルボキシル」は、カルボキシレート基 (RCO_2) を含む置換基を意味し、ここでRは例えばアルキルまたはアリールである。「カルバメート」とは、カルバメート基 $-O-C(=O)-NRR'$ を含む置換基を意味し、ここでRとR'は典型的にはアルキルまたはアリールであり、あるいは一緒になって1つの環を形成してよい。

40

【0087】

「ホスフィン」とは、 $-PR_2$ を意味し、ここでRはH、アルキル、アリールまたはアルキル - アリールから選択される。「ホスフェート」は、任意の適切な末端基、例えばH、アリールおよび/またはアルキルを伴う、 PO_4 基を含む置換基を意味する。例としては $-OP(=O)-(OR)_2$ が含まれ、ここで各々のRは独立してH、アルキル、アリールなどである。「ホスホネート」とは、式 $O=P(OR)_2R'$ のホスホネートから1つの原子を除去して誘導された部分を意味する。

【0088】

50

「スルフィド」とは、例としてRがH、アルキルまたはアリールである - S R を意味する。「スルホン」とは、単位 - S (= O)₂ - を含む基、例えばRがアルキルまたはアリールである - S (= O)₂ - R など意味する。「スルホキシド」とは、単位 - S (= O) - を含む基、例えばRがアルキルまたはアリールである - S (= O) - R を意味する。

【 0 0 8 9 】

「アルケニル」とは、少なくとも1つの - C = C - 基を含む、長さが2 ~ 20個の炭素原子である炭化水素鎖を意味する。例としては、ビニル、アリル（その置換変異体を含む）ならびにプロペニル、ブテニル、ヘブテニル、ヘキセニルなどの全ての異性体が含まれる。「アルキニル」は、少なくとも1つの - C ≡ C - 基を含む、長さが2 ~ 20個の炭素原子である炭化水素鎖を意味する。例としては、プロペルニ、ブテニル、ヘブテニル、ヘキシニルなどがある。

10

【 0 0 9 0 】

「シリル」とは、式 - Si R₃ の部分（式中、Rは任意の置換基、例えばH、アルキル、アリールなどである）、およびシリルエーテル - Si R'₂ O R''（ここで、R'とR''は、アルキル、アリールまたはアルキル - アリールなどの任意の適切な置換基である）を意味する。さらなる例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t - ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などがある。

【 0 0 9 1 】

一部の実施形態によると、配位子は、重合され得る官能基またはポリマー鎖を含む置換基を含んでいてよい。官能基またはポリマー鎖は、- R₁ i n k e r - と呼ばれ得る任意の適切な二価の連結基を介して付着されてよい。二価の連結基の例としては - O - 、 - N H - 、 - Nアルキル - 、 - Nアリール - 、 - アルキル - （例えば - (C H₂)_x - ）、 - C O₂ - 、 - C O - 、 - アリール - 、 - ヘテロアリール - およびその組合せが含まれる。組合せには、例えば - O - アリール - 、 - N H - アリール - 、 - Nアルキル - アリール - 、 - (C H₂)_x - アリール - が含まれる。

20

【 0 0 9 2 】

重合され得る官能基としては、- R₁ i n k e r - ' C R₁ = C H R₂ が含まれ、ここで R₁ i n k e r は以上で定義した通りであり、R₁ は水素、アルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、R₂ は水素、水素原子、ニトロ基、アセチル基、アクリレート基、アミド基、シアノ基、カルボキシレート基、スルホネート基、アリール、アルキルまたは複素環基である。これらの置換基の各々は、先に特定されたA環のための考えられる置換基の一定範囲から選択される1つ以上のさらなる置換基によってさらに置換されてよい。モノマーセグメントの付着点は、' C とマークされた炭素原子を介したものである。その後モノマーを重合して、燐光材料のポリマーバージョンを形成してよい。重合され得る官能基の他の例としては、アミノ酸類、ラクタム類、ヒドロキシ酸類、ラクトン類、ハロゲン化アリール類、ボロン酸類、アルキン類、エポキシド類およびホスホジエステル類がある。

30

【 0 0 9 3 】

一対の置換基が一緒になって1つの環または縮合環系を形成する場合、この環は、サイズが5 ~ 20個の原子である単環であってよく、ここで環は、炭素環または複素環（すなわち原子は炭素およびテヘロ原子から選択される）、またはサイズが5 ~ 50個の原子であり、2 ~ 4個の環を含む縮合環系である。縮合環系は同様に、対象化合物の他の環（例えば式（1）の配位子Lの場合AまたはB環など）に縮合されてよい。適切な環および縮合環の例としては、環状物に関して前述したものが含まれる。

40

【 0 0 9 4 】

燐光材料の特性

環AおよびBのための環原子の適切な組合せ、ならびにこれらの環に対する置換基、補助配位子L' および連結基Qの長さおよび構造の選択を通して、材料からの燐光発光の色を制御することができる。したがって、本発明の燐光材料は、400 ~ 800 nmの発光

50

色を生成するように同調できる有機エレクトロルミネセント素子を製造する目的で使用可能である。

【0095】

有機エレクトロルミネセント素子

本発明は、

- アノードとカソードを含む一对の電極と、
 - 電極対の間に配置された1層以上の有機化合物層と、
- を含む有機エレクトロルミネセント素子であって、
- 有機化合物層の1つ以上が燐光材料を含む有機エレクトロルミネセント素子を提供する。

10

【0096】

本発明に係る有機エレクトロルミネセント素子は、アノードとカソードの間に整列された有機化合物層で構成されている。

【0097】

有機相は以下のもので構成されていてよい：

- 本出願の燐光材料でドーブされた単層、または
- 本出願の燐光材料でドーブされてよい層を少なくとも1層含む多重層、または
- 本出願の燐光材料で全体が構成されていてよい層を少なくとも1層含む多重層。

【0098】

本出願の有機エレクトロルミネセント素子において、本出願の上述の燐光材料を含む有機化合物層は、電極対（カソードとアノード）の間に他の層（他の層が存在する場合）と別個にまたはそれらと合わせて形成されていてよい。適切な成形技術としては、真空蒸着または溶液法が含まれる。

20

【0099】

有機化合物層の厚みは、好ましくは多くとも10 μm 未満、より好ましくは0.5 μm 未満、さらに一層好ましくは0.001 ~ 0.5 μm であってよい。

【0100】

本発明の具体的実施形態について、本発明の素子について考えられる一定範囲の配置を示す添付図面を参照しながら、ここでさらに詳細に説明する。これらの実施形態は単なる一例として提供されており、本発明の範囲を限定するよう意図されたものではないということが理解される。

30

【0101】

本出願の実施形態の有機エレクトロルミネセント素子は、図1に示されている式(1)により定義される化合物のみで構成された単層構造を有していてもよいし、または、図2、3および4に示されている2つ以上の層の多重構造であってもよい。

【0102】

より具体的には、図1は、本発明の有機エレクトロルミネセント素子の第1の実施形態の概略的断面図である。図1中、有機エレクトロルミネセント素子は、基板1、（基板1上に被着された）アノード2、（アノード2上に被着された）発光層3、および（発光層3上に被着された）カソード4を含む。この実施形態において、発光層3は、単一の有機化合物タイプの層を形成する。この単層は全体が、その独自の特性に基づいたまたはホストまたはドーパントとこの材料の特性の組合せを通した正孔輸送能力、電子輸送能力およびルミネセンス能力（電子と正孔の再結合に付随する）を有する化合物で構成されていてよい。一部の実施形態によると、本出願の燐光材料は、ドーパントとして役立つことができる。他の実施形態によると、本出願の燐光材料は、正孔または電子輸送層として機能できる。

40

【0103】

図1中、発光層3は好ましくは、5 nm ~ 1 μm 、より好ましくは5 ~ 50 nmの厚みを有してよい。

【0104】

50

図 2 は、正孔輸送層 5 と電子輸送層 6 とを含む多層タイプの素子の形をした本発明の有機エレクトロルミネセント素子の別の実施形態を示す。

【0105】

図 2 を参照すると、有機エレクトロルミネセント素子は、基板 1 と（基板 1 上に被着された）アノード 2 を含む。正孔輸送層 5 は、アノード 2 の上に被着されている。電子輸送層 6 は、正孔輸送層 5 上に被着され、電子輸送層 6 上にカソード 4 が被着されている。この実施形態では、正孔輸送層 5 と電子輸送層 6 は、発光層 3 を形成するためのドーパントとして、本出願の燐光材料を含んでいる。

【0106】

図 2 の実施形態において、正孔輸送層 5 と電子輸送層 6 の各々は、5 nm ~ 1 μ m、より好ましくは 5 nm ~ 50 nm の厚みを有してよい。

【0107】

図 3 は、正孔輸送層 5、発光層 3 および電子輸送層 6 を含む多層タイプの素子の形をした本発明の有機エレクトロルミネセント素子の別の実施形態を示している。図 3 において、有機エレクトロルミネセント素子は、基板 1、（基板 1 上に被着された）アノード 2、（アノード 2 上に被着された）正孔輸送層 5、（正孔輸送層 5 上に被着された）発光層 3、（発光層 3 上に被着された）電子輸送層 6 および（電子輸送層 6 上に被着された）カソード 4 を含む。この実施形態において、正孔輸送層 5、発光層 3 および電子輸送層 6 の各々は、正孔輸送化合物、発光化合物および電子輸送層化合物をそれぞれに使用するか、あるいはこれらの種類の化合物の混合物として使用することにより形成されてよい。本出願の燐光材料は、発光層 3 を形成でき、または正孔輸送層 5 の成分（例えばドーパント）であり得、あるいは電子輸送層 6 の成分（例えばドーパント）でもあり得る。

【0108】

図 4 は、正孔注入層 7、正孔輸送層 5、発光層 3 および電子輸送層 6 を含む多層を伴う本発明の有機エレクトロルミネセント素子の別の実施形態を示している。図 4 において、有機エレクトロルミネセント素子は、基板 1、（基板 1 上に被着された）アノード 2、（アノード 2 上に被着された）正孔注入層 7、（正孔注入層 7 上に被着された）正孔輸送層 5、（正孔輸送層 5 上に被着された）発光層 3、（発光層 3 上に被着された）電子輸送層 6 および（電子輸送層 6 上に被着された）カソード 4 を含む。この実施形態において、正孔注入層 7、正孔輸送層 5、発光層 3 および電子輸送層 6 の各々は、正孔注入化合物、正孔輸送化合物、発光化合物および電子輸送化合物をそれぞれに使用するか、あるいはこれらの種類の化合物の混合物として使用することにより形成されてよい。本出願の燐光材料は、発光層 3 を形成でき、または正孔輸送層 5 あるいは電子輸送層 6 内の成分（例えばドーパント）でもあり得る。

【0109】

図 1、2、3 および 4 において、各々の層は、低分子量化合物またはポリマー化合物あるいは低分子量化合物とポリマー化合物の混合物を用いて真空蒸着または湿式法によって形成されてよい。層 3、5 および 6 の各々の厚みは、好ましくは 1 nm ~ 1 μ m の範囲内であってよい。カソードとアノードの厚みは各々、好ましくは 100 ~ 200 nm であってよい。

【0110】

図 1、2、3 および 4 に示されている素子内の有機層構造は、それぞれ基本構造を表わしており、したがって、所望の特性に応じて構造を適切に最適化してもよい。適切な修正の例としては、1 つ以上の追加層の包含がある。

【0111】

例えば、正孔輸送層を改変して、（アノード上に被着された）正孔注入層と（正孔注入層上に被着された）正孔輸送層を含み入れてもよい。

【0112】

図 1、2、3 および 4 のもの以外の素子構造のより具体的な実施形態を以下に示すが、これに限定されるわけではない：

10

20

30

40

50

- (1) アノード / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / カソード、
(2) アノード / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / カソード、
(3) アノード / 電荷阻止層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / カソード、
(4) アノード / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷阻止層 / カソード、
(5) アノード / 無機半導体 / 電荷阻止層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷阻止層 / カソード
、
(6) アノード / 電荷阻止層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷阻止層 / カソード
、
(7) アノード / 電荷阻止層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / カソード、
(8) アノード / 電荷阻止層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 電荷阻止層 / カソード。

10

【 0 1 1 3 】

上述の実施形態において、より好ましい素子構造は (1)、(2)、(3)、(7) および (8) であるが、これは限定的なものではない。一部の実施形態によると、本出願の燐光材料は、発光層としてかまたは正孔輸送層または電子輸送層内のドーパントとして形成されてよい。一部の実施形態によると、有機エレクトロルミネセント素子内の発光材料として、または正孔輸送層内のドーパントとして、または電子輸送層中のドーパントとしての本出願の燐光材料の使用が提供される。

【 0 1 1 4 】

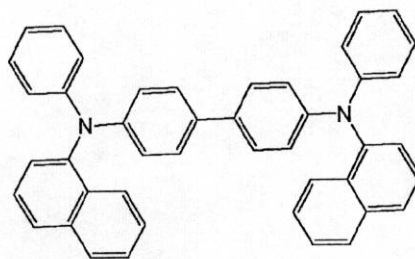
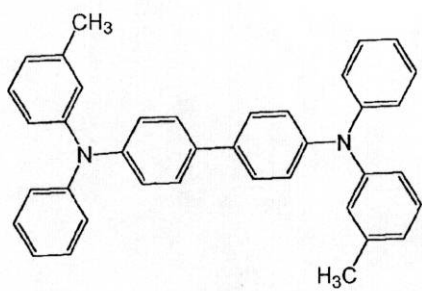
20

一部の実施形態において、本出願の燐光材料は、正孔注入材料、正孔輸送化合物 (または材料)、電子輸送化合物および / または追加の発光化合物の 1 つ以上との組合せの形で使用されてよく、例として以下のものを含んでいてよい：

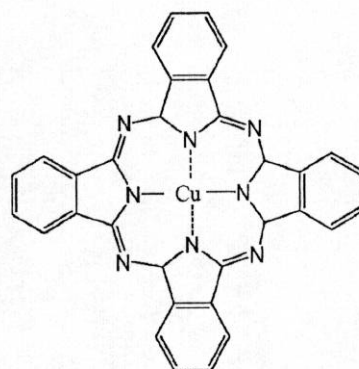
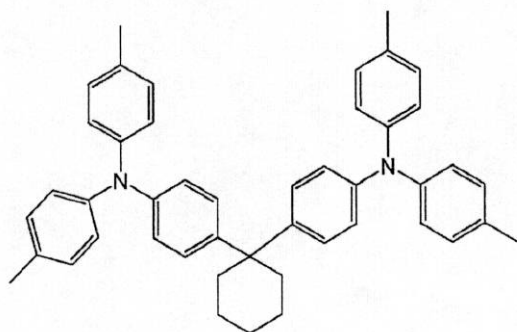
【 0 1 1 5 】

例示的正孔輸送材料 / 化合物には、以下のものが含まれる：

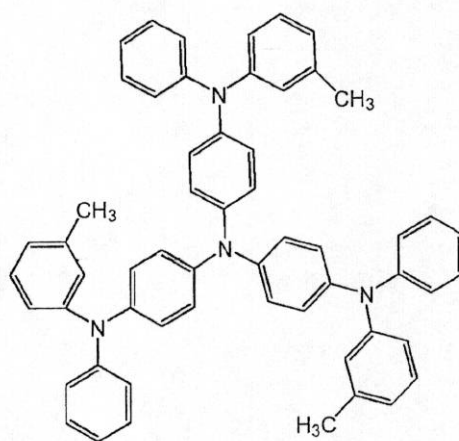
【化 2 4】



10

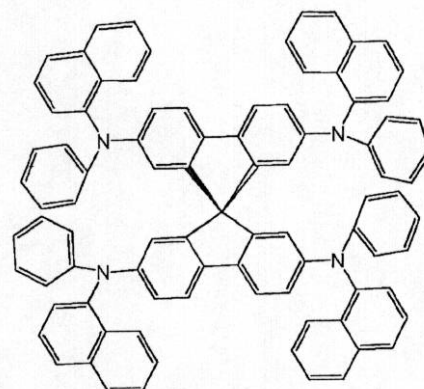
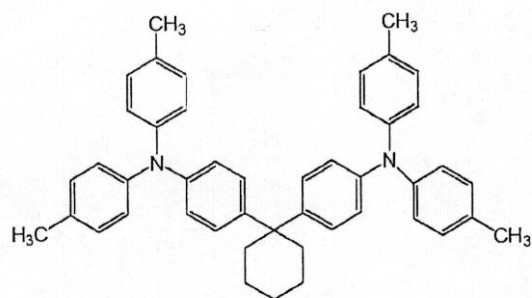


20

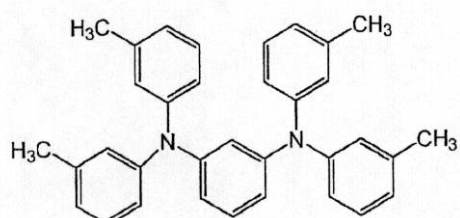
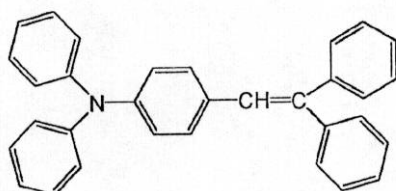


30

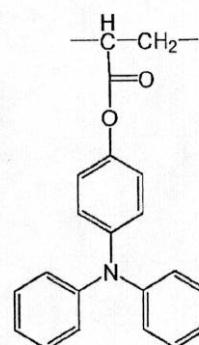
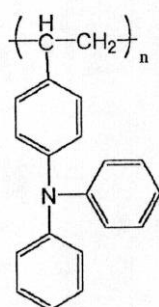
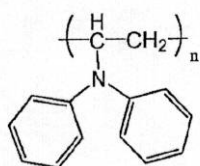
【化 2 5】



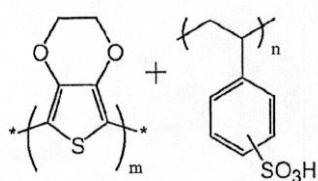
10



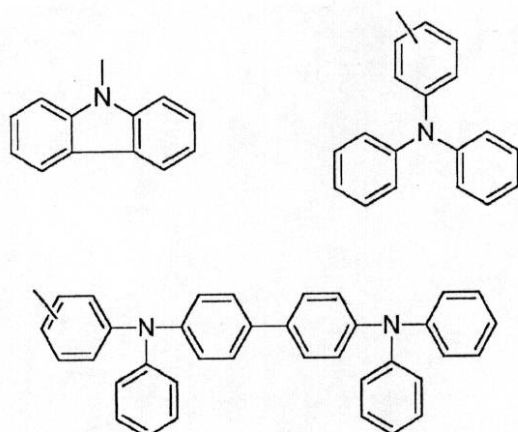
20



30



【化 2 6】

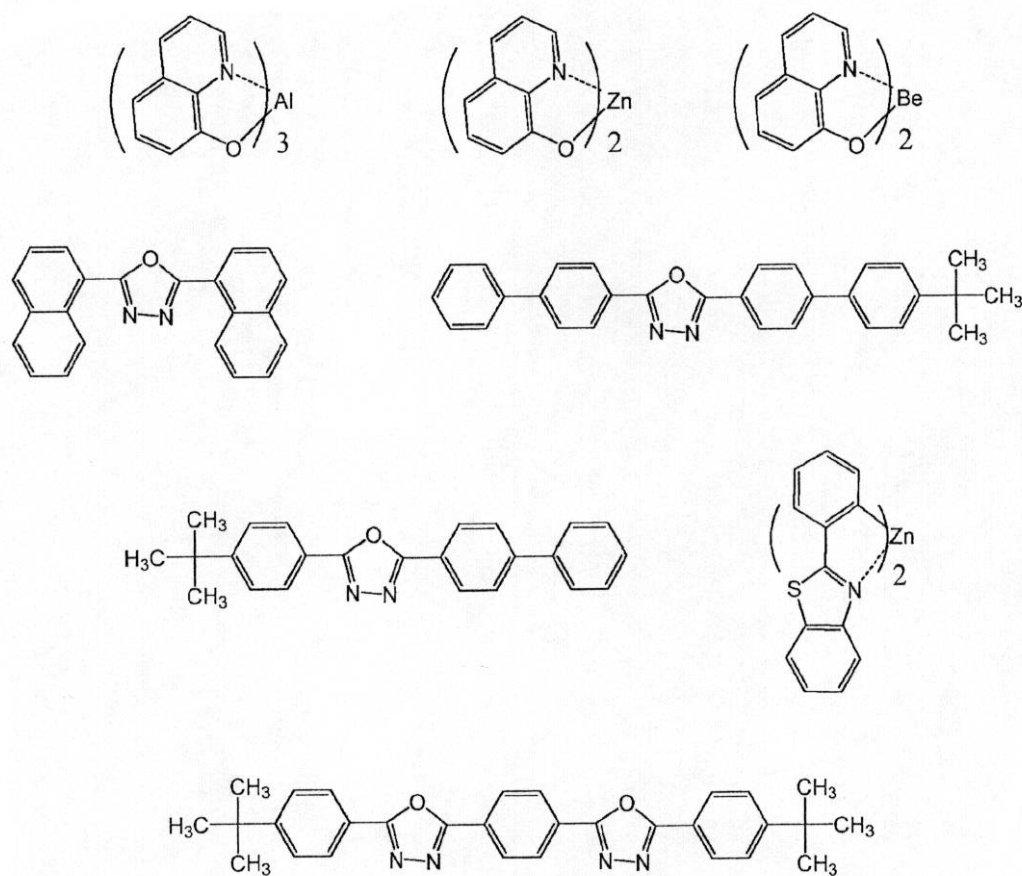


10

【 0 1 1 6】

例示的電子輸送材料／化合物には、以下のものが含まれる：

【化 2 7】

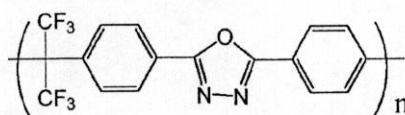
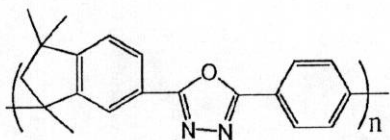
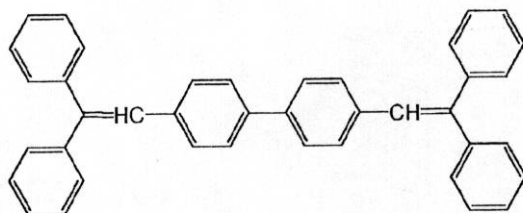


20

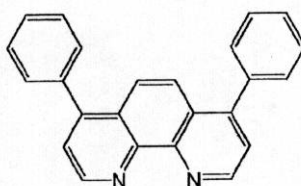
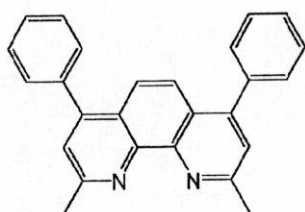
30

40

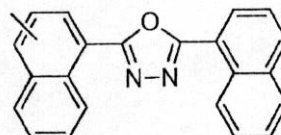
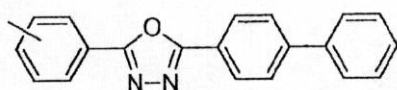
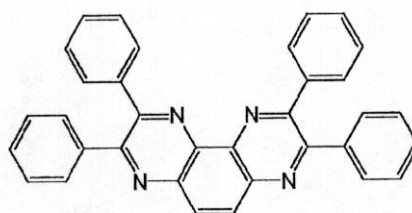
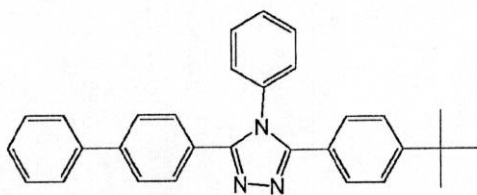
【化 2 8】



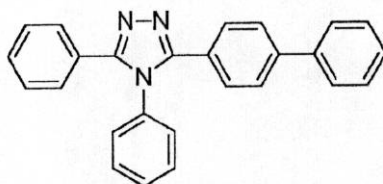
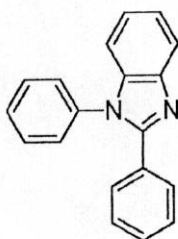
10



20

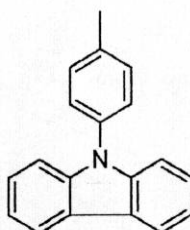
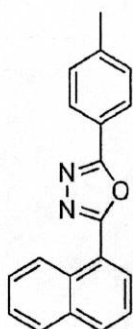
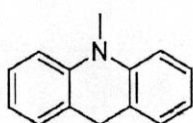


30



40

【化 2 9】



50

【 0 1 1 7 】

アノード（例えば図中の 2）用の材料としては、大きい仕事関数を有するものを使用することが好ましく、その例としては、金属例えば金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウムおよびその合金；金属酸化物類、例えば酸化錫、酸化亜鉛、インジウム亜鉛酸化物（IZO）およびインジウム錫酸化物（ITO）および導電性ポリマー類、例えば PEDOT：PSS、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンおよびその誘導体が含まれ得る。これらの化合物は、単独で、または 2 つ以上の種と組合せた形で使用されてよい。

【 0 1 1 8 】

カソード（例えば図中の 4）用の材料としては、通常 4.0 eV 未満の比較的小さい仕事関数を有するものを使用することが好ましく、その例としては、金属例えばナトリウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、カリウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、クロムおよびその合金または酸化物が含まれてよい。

10

【 0 1 1 9 】

電荷阻止層は、実施形態（3）～（8）で言及する通り漏電電流を回避するため、いずれかの電極に隣接して被着されてよい。電荷阻止材料としては、無機化合物を使用することが好ましく、その例には、酸化アルミニウム、フッ化リチウム、酸化リチウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、酸化バナジウムが含まれる。

20

【 0 1 2 0 】

本発明の有機エレクトロルミネセント素子用の基板（例えば図に示された 1）は、任意の適切な材料、例えば金属またはセラミクスで作られた不透明の基板、またはガラス、石英、プラスチック類などの任意の適切な透明材料で作られた透明な基板を含んでいてよい。

【 0 1 2 1 】

本出願の素子は、積層有機エレクトロルミネセント（EL）素子の形で提供され得る。本出願は、同様に、ディスプレイおよび光源を含む、本発明の有機エレクトロルミネセント素子を含む電子素子にも拡大される。

30

【 実施例 】

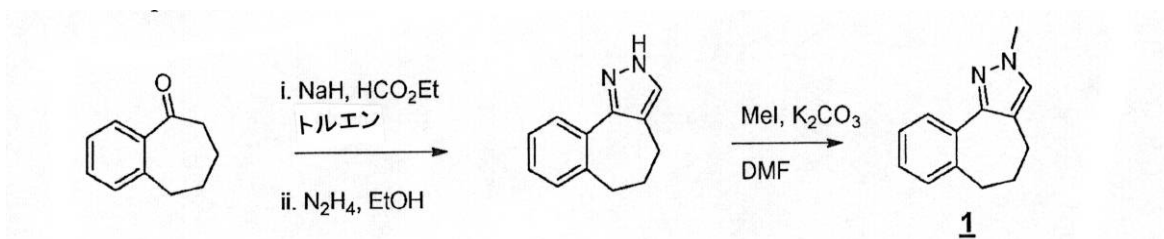
【 0 1 2 2 】

以下では、調製の実施例および素子の実施例を用いて、本発明を詳述するが、本発明は、これらの実施例に限定されるよう意図されたものではない。

【 0 1 2 3 】

実施例 1

【 化 3 0 】



40

トルエン（100 mL）中の NaH（80%、1.9 g、62.8 mmol）の懸濁液に対して、トルエン（50 mL）中の 6,7,8,9-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[7,8]アズレン-5-オン（5 g、31.2 mmol）およびギ酸エチル（5 mL、61.4 mmol）の溶液を 0℃ で滴下により添加した。添加が完了した時点でメタノール（0.01 mL）を加え、反応を室温まで温めた。2 時間後、NH₄Cl 水（20 mL）を添加することで反応を急冷し、EtOAc（100 mL）中に抽出し、MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させた。EtOH（50 mL）中に粗製生成物を溶解させ、ヒドラジン水

50

和物 (2.3 mL、36.8 mmol) を添加した。反応混合物を、95 の油浴温度で加熱した。1.5 時間後、反応を後処理 (work up) した。溶液を室温まで冷却し、溶媒を減圧下で蒸発させた。ヘプタンからの沈殿により、粗製 N - H ピラゾールが得られ、これを、さらなる精製なしで使用した。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 7.78 - 7.74 (1H, m, ArH)、7.47 (1H, s, pzH)、7.26 - 7.20 (3H, m, ArH)、2.86 - 2.80 (4H, m, CH₂CH₂)、2.12 - 2.00 (2H, m, CH₂)。DMF (10 mL) 中に、粗製ピラゾール (4 g、21.7 mmol) および K₂CO₃ (3 g、21.7 mmol) を取込んだ。その後ヨードメタン (1.4 mL、21.7 mmol) を添加し、反応混合物を 1 時間、80 の油浴温度で撹拌した。次に、反応を室温まで冷却させ、水 (100 mL) で希釈し、EtOAc (50 mL) で抽出した。有機相をさらに 2 回水 (2 × 100 mL) で洗浄した。組合せた有機相を、MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させて ¹H NMR により 6 : 1 の比で N - メチル化ピラゾールの混合物を得た。シリカ上でのクロマトグラフィ (溶剤として CH₂Cl₂) により精製することで、2.8 g (収量 65%) の所望の N - メチルピラゾール 1 (NOESY により確認された最初の溶離異性体) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.97 - 7.93 (1H, m, ArH)、7.27 - 7.16 (4H, m, 3 × ArH および pzH)、3.92 (3H, s, NCH₃)、2.83 - 2.70 (4H, m, CH₂CH₂)、2.13 - 2.00 (2H, m, CH₂)。生成物を、GC - MS により確認した、m/z = 198。

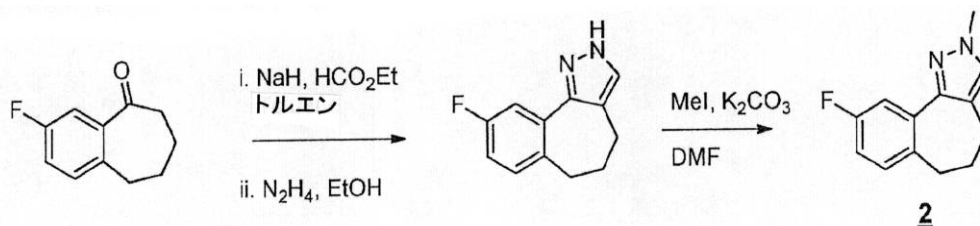
10

20

【0124】

実施例 2

【化 3 1】



0 で、トルエン (100 mL) 中の NaH (0.58 g、19.5 mmol) の懸濁液に対し、トルエン (50 mL) 中の 2 - フルオロ - 6, 7, 8, 9 - テトラヒドロ - 5 H - ベンゾ [7] アヌレン - 5 - オン (2 mL、13 mmol) およびギ酸エチル (1.6 mL、19.5 mmol) の溶液を、滴下により添加した。添加が完了した時点で、メタノール (0.05 mL、1.302 mmol) を加え、反応を室温で撹拌した。ガス発生を観察した。1.5 時間後に ¹H NMR により反応を監視し、これはおよそ 50% の転換を示した。その後さらに 1 当量の NaH (0.58 g) と 1.5 当量の EtOCHO (1.5 mL) を添加し、反応を一晩室温で撹拌した。¹H NMR 分析によって反応を完了とみなした。NH₄Cl 水 (50 mL) を添加することで反応を急冷し、EtOAc (100 mL) 中に抽出した。有機相を水 (100 mL) と食塩水 (100 mL) で洗浄し、無水 MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させた。その後 EtOH (50 mL) 中に粗製反応生成物を取込み、ヒドラジン水和物 (0.98 mL、19.5 mmol) を添加した。反応を 90 の油浴温度で加熱し、その後室温まで冷却し、溶媒を濃縮した。粗製生成物を沈下させ、ヘプタンで洗浄し、黄色固体として単離した (2.2 g、収量 84%)。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 7.50 - 7.44 (2H, m, ArH および pzH)、7.18 - 7.10 (1H, m, ArH)、6.94 - 6.85 (1H, m, ArH)、2.86 - 2.77 (4H, m, CH₂CH₂)、2.10 - 2.97 (2H, m, CH₂)。DMF (25 mL) 中に粗製ピラゾール (5 g、24.7 mmol) を取込み、ヨードメタン (2.3 mL、37.1 mmol) と K₂CO₃ (5.1 g、37.1 mmol) を添加した。反応混合物を 100 の油浴温度で 1 時間加熱した。その後、反応を室温まで冷却し、水 (100 mL) で希釈し、EtOAc (50 mL) で抽

30

40

50

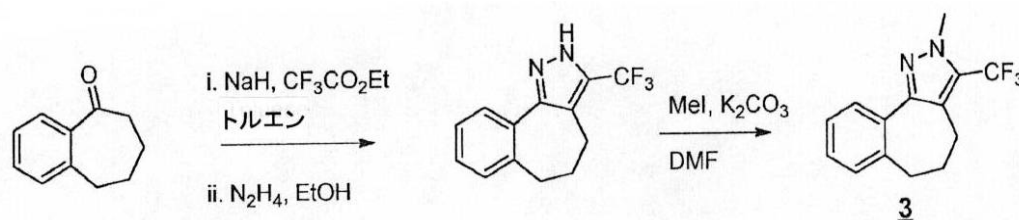
出した。その後、有機相を2回水(2 × 100 mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、溶媒を蒸発させた。(H¹ NMRにより)6:1の位置異性体混合物として、粗製生成物を得た。シリカ上のクロマトグラフィ(溶離剤として、CH₂Cl₂からCH₂Cl₂中の2% MeOHまで)により精製を実施した。所望のN-メチルピラゾール2を、第1の溶離異性体(3.2 g、収量60%)として単離し、NOESYにより確認した。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) 7.70 - 7.67(1H, m, ArH)、7.20(1H, s, pzH)、7.11 - 7.07(1H, m, ArH)、6.88 - 6.83(1H, m, ArH)、3.91(3H, s, NCH₃)、2.79 - 2.73(4H, m, CH₂CH₂)、2.02 - 1.99(2H, m, CH₂)。

【0125】

10

実施例 3

【化32】



水素化ナトリウム(2.00 g、66.8 mmol)をTHF(100 mL)中に懸濁させ、6,7,8,9-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[7]アヌレン-5-オン(5 mL、33.4 mmol)を滴下により添加した。反応を2時間還流にて加熱した。その後、反応混合物を室温まで冷却させ、シリンジを介してトリフルオロ酢酸エチル(5.9 mL、50 mmol)を添加した。攪拌を2時間室温で続行した。0.5 MのKHSO₄(100 mL)で急冷することで反応を後処理し、EtOAc(100 mL)で抽出した。有機相を水(100 mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。溶媒を蒸発させて、粗製N-H-ピラゾールを得、これをさらなる精製無しで使用した。N-H-ピラゾールをEtOH中に取り込み、ヒドラジン水和物(2.5 mL、50.1 mmol)を添加した。反応を1時間80 °Cの油浴温度で攪拌し、その後室温まで冷却し、溶媒を蒸発させた。粗製ピラゾールを単離し、さらなる精製無しで使用した。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) 7.53 - 7.51(1H, m, ArH)、7.33 - 7.21(3H, m, ArH)、2.93(2H, m, CH₂)、2.82(2H, m, CH₂)、2.07 - 2.10(2H, m, H₂)。粗製ピラゾール(3.9 g、15.4 mmol)、K₂CO₃(4.3 g、30.9 mmol)およびヨードメタン(1.1 mL、17 mmol)をDMF(30 mL)中において室温で組合せ、1時間攪拌した。水(100 mL)で希釈しEtOAc中に抽出することにより、反応を後処理した。有機相をさらに2回水(100 mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、溶媒を減圧下で蒸発させた。粗製生成物を(¹H NMRにより)1:1の位置異性体混合物として単離し、これをシリカ上のクロマトグラフィ(溶離剤としてのヘキサン中10%のEtOAc)によって精製した。所望のN-メチルピラゾール3を1.8 g(収量46%)単離した(NOESYにより確認された最初の溶離異性体)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) 7.90 - 7.92(1H, m, ArH)、7.30 - 7.17(3H, m, ArH)、4.03(3H, brs, NCH₃)、2.84 - 2.76(4H, m, CH₂CH₂)、2.12 - 2.06(2H, m, CH₂)。¹⁹F(CDCl₃, 188 MHz) - 58.4 ppm。

20

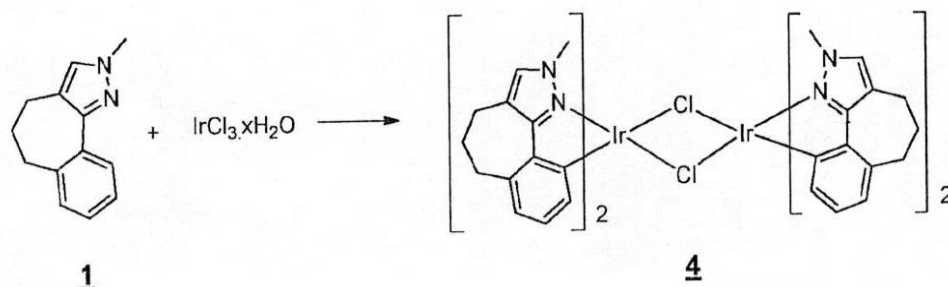
30

40

【0126】

実施例 4

【化 3 3】



250 ml 入りの一口フラスコに、1.8 g (9.1 mmol) のピラゾール配位子 1、1.3 g (3.6 mmol) の IrCl_3 および 2-エトキシエタノールと水の 3 : 1 混合物 48 ml を投入した。混合物を 20 分間 N_2 で脱気し、125 の油浴温度で 2.5 時間窒素雰囲気下で加熱した。この時間の後、NMR 分析により反応は完了した。真空下で溶媒を除去し、22 ml のアセトン中で残渣を還流させて副産物を除去した。生成物を濾過によって収集し、真空下で乾燥させて、1.95 g (69%) の所望のダイマー 4 を得た。 ^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2)、7.35 (4 H, s, pz H)、6.59 - 6.37 (8 H, m, Ar H)、5.70 - 5.59 (4 H, m, Ar H)、3.80 (12 H, s, NCH_3)、3.10 - 2.86 (16 H, m, CH_2)、2.27 - 1.75 (8 H, m, CH_2) ppm。ESI-MS: m/z 計算値 [$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4^{191}\text{Ir}^{35}\text{Cl}_2$] $^-$ 655.1、実際値 655.2; m/z 計算値 [$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4^{191}\text{Ir}$] $^+$ 585.2、実際値 585.2。

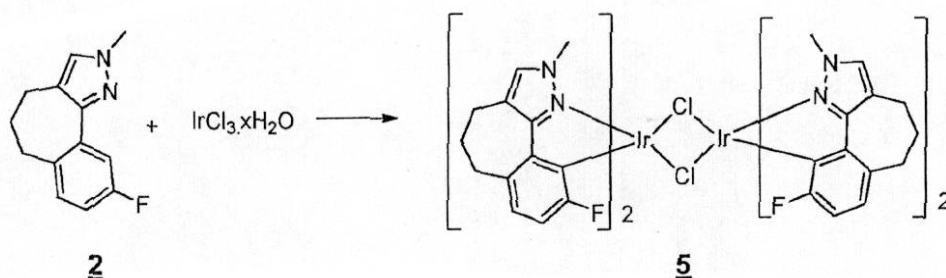
【0127】

あるいは、配位子 1 を、Pt、Rh、Pd、Ru または Os から誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【0128】

実施例 5

【化 3 4】



50 ml 入りの一口フラスコに、1.2 g (5.55 mmol) のフルオロ-ピラゾール配位子 2、783 mg (2.22 mmol) の IrCl_3 および 2-エトキシエタノールと水の 3 : 1 混合物 30 ml を投入した。混合物を 20 分間 N_2 で脱気し、125 の油浴温度で 1 時間窒素雰囲気下で加熱した。この時間の後、NMR 分析により反応は完了した。真空下で溶媒を除去し、20 ml のアセトン中で残渣を還流させて副産物を除去した。生成物を濾過により収集し、真空下で乾燥させて、1.3 g (72%) の所望のダイマー 5 を得た。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3)、7.20 (4 H, s, pz H)、6.50 - 6.39 (4 H, m, Ar H)、6.11 - 5.98 (4 H, m, r H)、3.57 (12 H, s, NCH_3)、3.05 - 2.82 (16 H, m, CH_2)、2.15 - 2.01 (4 H, m, CH_2)、1.95 - 1.72 (4 H, m, CH_2) ppm。 ^{19}F NMR (188 MHz, CDCl_3) -116.10 ppm。ESI-MS: m/z 計算値 [$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{F}_2^{191}\text{Ir}^{35}\text{Cl}_2$] $^-$ 691.1、実際値 691.0; m/z 計算値 [$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{F}_2^{191}\text{Ir}$] $^+$ 621.2、実際値 621.2。

【0129】

10

20

30

40

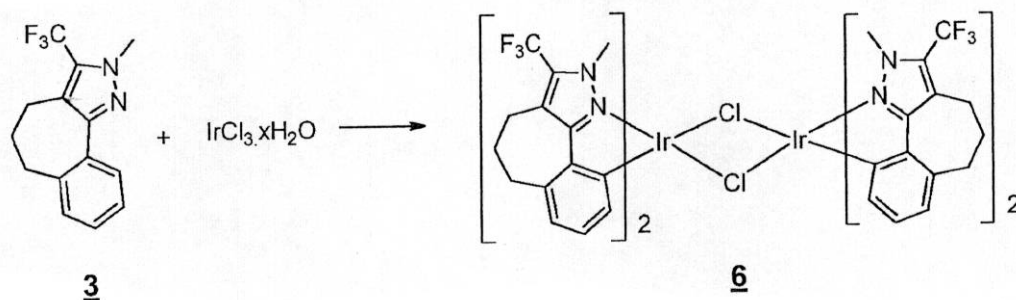
50

あるいは、配位子 2 を、Pt、Rh、Pd、Ru または Os から誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【0130】

実施例 6

【化 35】



10

ピラゾール 3 (1 g、3.76 mmol) と塩化イリジウム (III) (0.571 g、1.71 mmol) をエトキシエタノール (10 ml) / 水 (3 ml) 中で組合せ、脱気した。反応混合物を 130 の油浴温度で N₂ 雰囲気下で 4 時間加熱した。その後反応を室温まで冷却し、濃縮した。反応残渣を CH₂Cl₂ 中に取り込み、水、飽和 NaHCO₃ 水および塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させた。Et₂O で粗製生成物を処理し、黄色沈殿物を濾過した。ダイマー 6 (1 g、収量 77%) を、さらなる精製無しで使用した。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃)、6.53 - 6.43 (8 H, m, ArH)、5.55 - 5.50 (4 H, m, ArH)、4.06 (12 H, brs, NCH₃)、3.17 - 2.94 (16 H, m, CH₂CH₂)、2.26 - 2.13 (4 H, m, CHH)、1.91 - 1.79 (4 H, m, CHH)。¹⁹F (CDCl₃, 188 MHz) - 57.5 ppm。ESI-MS: m/z 計算値 [C₂₈H₂₄N₄F₆¹⁹¹Ir³⁵Cl₂]⁻ 791.1、実際値 791.1; m/z 計算値 [C₂₈H₂₄N₄F₆¹⁹¹Ir]⁺ 723.2、実際値 723.2。

20

【0131】

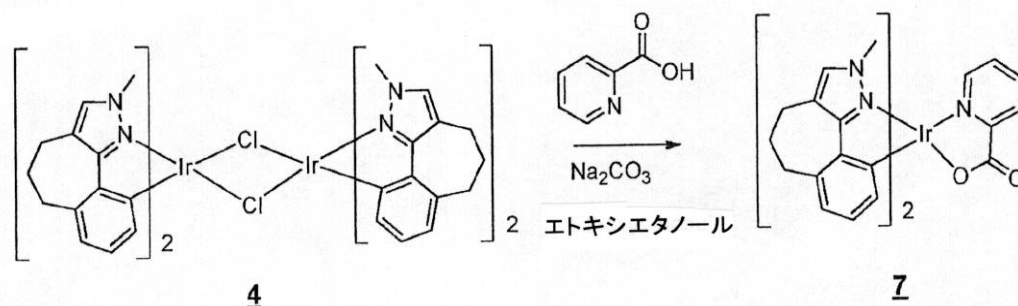
あるいは、配位子 3 を、Pt、Rh、Pd、Ru または Os から誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

30

【0132】

実施例 7

【化 36】



40

ダイマー 4 (100 mg、0.08 mmol)、ピコリン酸 (25 mg、0.20 mmol) および炭酸ナトリウム (90 mg、0.85 mmol) を 4 ml の 2-エトキシエタノール中に取り込んだ。混合物を N₂ で脱気し、60 の油浴温度で窒素雰囲気下で 1 時間加熱した。この時間の後、NMR 分析により示される通り、反応は完了した。溶媒を減圧下で除去し、CH₂Cl₂ を添加し、余剰の Na₂CO₃ を濾過した。残留する溶液をその体積の半分まで削減し、生成物を n-ヘキサン中に沈殿させ濾過により収集して 76 mg (67%) の所望のテヘロレブティック錯体 7 を得た。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃)、8.35 - 8.25 (1 H, m, pyH)

50

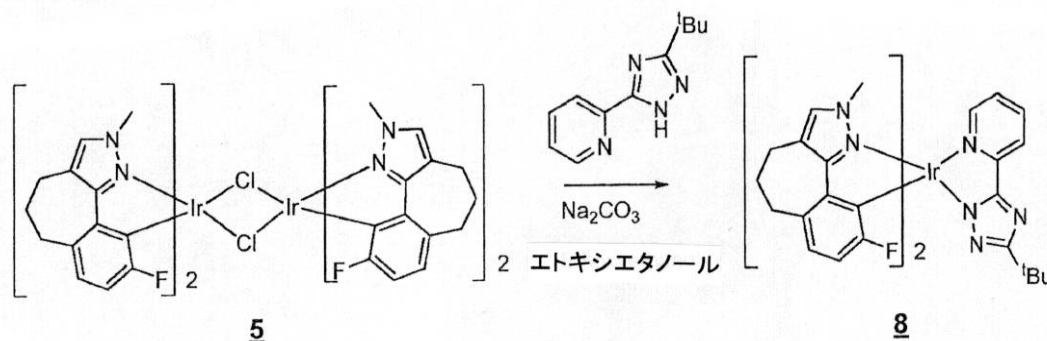
、7.89 - 7.79 (2H, m, pyH)、7.38 - 7.28 (1H, m, pyH)、7.13 (1H, s, pzH)、7.06 (1H, s, pzH) 6.67 - 6.48 (4H, m, ArH)、6.17 - 6.09 (1H, m, ArH)、5.86 - 5.75 (1H, m, ArH)、3.84 (3H, s, NCH₃)、3.02 (3H, s, NCH₃) 3.12 - 2.73 (8H, m, CH₂)、2.23 - 1.84 (4H, m, CH₂) ppm。EI-MS: m/z 計算値 C₃₂H₃₀¹⁹¹IrN₅O₂ 707.2、実際値 707.2。

【0133】

実施例 8

【化37】

10



20

ダイマー5 (1.19 g、0.9 mmol)、2-(3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イル)ピリジン (457 mg、2.26 mmol) および炭酸ナトリウム (958 mg、9 mmol) を159 mlの2-エトキシエタノール中に溶解させた。混合物をN₂で脱気し、90の油浴温度で窒素雰囲気下で90分間加熱した。この時間の後、NMR分析により示される通り反応は完了した。溶媒を減圧下で除去し、CH₂Cl₂を添加し、余剰のNa₂CO₃を濾過した。溶媒を除去し、残渣をシリカ上のクロマトグラフィ (溶離剤として、EtOAc:ヘキサン混合物) により精製して、1.29 gの所望の生成物8 (収量86%) を得た。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 8.21 - 8.10 (1H, m, ArH)、7.84 - 7.66 (2H, m, ArH)、7.06 - 6.96 (1H, m, ArH)、6.93 - 6.87 (2H, m, ArH)、6.75 - 6.58 (2H, m, ArH)、6.40 - 6.22 (2H, m, ArH)、3.12 - 2.99 (4H, m, CH₂)、2.96 (3H, s, NCH₃)、2.94 (3H, s, NCH₃)、2.88 - 2.62 (4H, m, CH₂)、2.17 - 1.96 (4H, m, CH₂)、1.32 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃, 188 MHz) -112.6、-114.9 ppm EI-MS: m/z 計算値 C₃₇H₃₇F₂¹⁹¹IrN₈ 822.3、実際値 822.4。

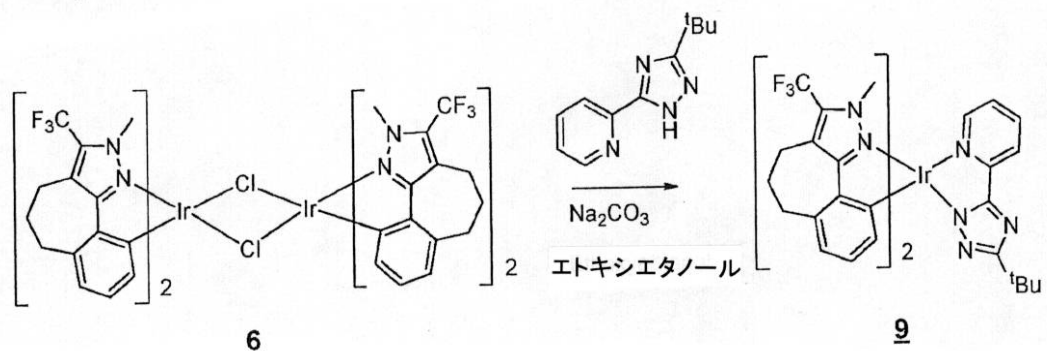
30

【0134】

実施例 9

【化38】

40



ダイマー6 (50 mg、0.033 mmol)、2-(3-tert-ブチル-1H-

50

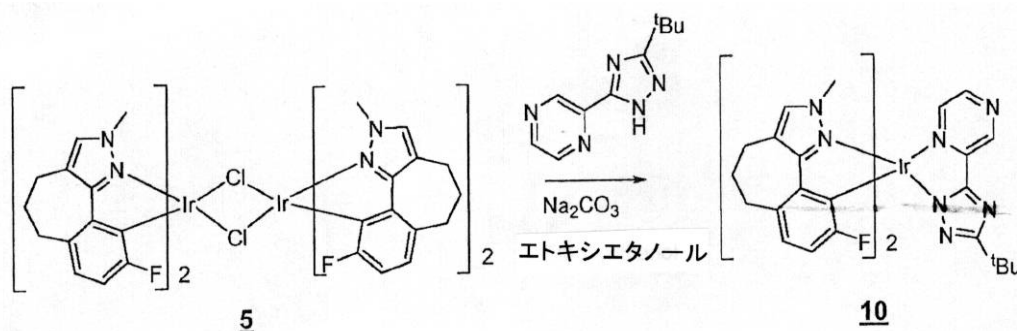
1, 2, 4 - トリアゾル - 5 - イル) ピリジン (17 mg、0.082 mmol) および炭酸ナトリウム (8.74 mg、0.082 mmol) を 2 - エトキシエタノール (10 mL) 中に取込み、80 の油浴温度で窒素雰囲気下で90分間加熱した。反応混合物を室温まで冷却させ、溶媒を蒸発させた。残渣をCH₂Cl₂中で希釈し、セライトパッドを通して濾過した。シリカ上のクロマトグラフィ (溶離剤として4:1のEtOAc/ヘキサン) により、粗製生成物の精製を行なって、50 mgの所望の生成物9 (収量82%) を得た。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 8.21 - 8.16 (1H, m, ArH)、7.74 - 7.73 (1H, m, ArH)、7.63 - 7.61 (1H, m, ArH)、7.06 - 6.99 (1H, m, ArH)、6.73 - 6.67 (4H, m, ArH)、6.13 - 6.09 (1H, m, ArH)、5.97 - 5.89 (1H, m, ArH)、3.24 (3H, s, NCH₃)、3.15 (3H, s, NCH₃)、3.08 - 2.98 (8H, m, CH₂)、2.21 - 1.99 (4H, m, CH₂) 1.32 (9H, s, C(CH₃)₃)。EI-MS: m/z 計算値C₃₉H₃₇F₆¹⁹¹IrN₈ 922.3、実際値922.3。構造は、x線結晶学により確認された。

10

【0135】

実施例 10

【化39】



20

ダイマー5 (150 mg、0.11 mmol)、2 - (3 - tert - ブチル - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾル - 5 - イル) ピリジン (69 mg、0.34 mmol) および炭酸ナトリウム (121 mg、1.14 mmol) を 20 mL の 2 - エトキシエタノール中に溶解させた。混合物をN₂で脱気し、80 の油浴温度で窒素雰囲気下で90分間加熱した。この時間の後、NMR分析により示される通り反応は完了した。溶媒を減圧下で除去し、CH₂Cl₂を添加し、余剰のNa₂CO₃を濾過した。溶媒を除去し、残渣をシリカ上のクロマトグラフィ (溶離剤として、EtOAc) により精製して、144 mgの所望の生成物10 (収量77%) を得た。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 9.38 (1H, d, J = 1.4 Hz, pyzH)、8.25 (1H, d, J = 3.1 Hz, pyzH)、7.74 (1H, dd, J = 3.1, 1.4 Hz, pyzH)、6.93 (1H, s, pzH)、6.91 (1H, s, pzH)、6.77 - 6.57 (2H, m, ArH)、6.45 - 6.21 (2H, m, ArH)、3.11 - 2.98 (4H, m, CH₂) 2.96 (3H, s, NCH₃)、2.92 (3H, s, NCH₃)、2.89 - 2.59 (4H, m, CH₂)、2.18 - 1.91 (4H, m, CH₂)、1.33 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃, 188 MHz) -112.4、-115.3 ppm ESI-MS: m/z 計算値[C₃₆H₃₆F₂¹⁹¹IrN₉ + 1]⁺ 824.2、実際値824.2。295.15 Kでの発光 (340 nmの励起、THF) 572 nm。Q.Y. 0.10 (無水、THF)。

30

40

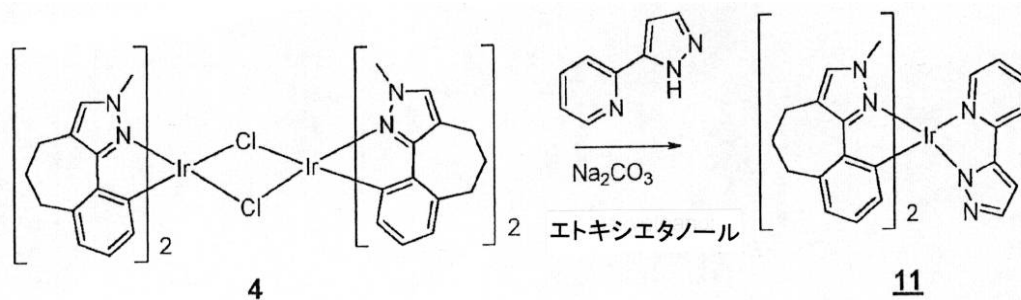
【0136】

この化合物の発光スペクトルは、図5に示されている。

【0137】

実施例 11

【化 4 0】



ダイマー 4 (150 mg、0.12 mmol)、2 - (1H - ピラゾール - 5 - イル) ピリジン (43 mg、0.3 mmol) および炭酸ナトリウム (128 mg、1.2 mmol) を 21 ml の 2 - エトキシエタノール中に溶解させた。混合物を N_2 で脱気し、80 の油浴温度で窒素雰囲気下で 90 分間加熱した。この時間の後、NMR 分析により示される通り反応は完了した。溶媒を減圧下で除去し、 CH_2Cl_2 を添加し、余剰の Na_2CO_3 を濾過した。溶媒を除去し、残渣をシリカ上のクロマトグラフィ (溶離剤として、 $EtOAc : NEt_3$ 、99 : 1) により精製して、130 mg の所望の生成物 11 (収量 74%) を得た。 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) 7.76 - 7.52 (4 H, m, ArH)、7.03 - 6.94 (2 H, m, ArH)、6.90 - 6.81 (1 H, m, ArH)、6.76 - 6.67 (1 H, m, ArH)、6.66 - 6.54 (4 H, m, ArH)、6.14 - 6.03 (1 H, m, ArH)、6.03 - 5.91 (1 H, m, ArH)、3.12 - 2.96 (4 H, m, CH_2) 3.03 (6 H, s, NCH_3)、2.95 - 2.64 (4 H, m, CH_2)、2.26 - 1.84 (4 H, m, CH_2) ppm。EI - MS : m/z 計算値 $C_{34}H_{32}^{191}IrN_7$ 729.2、実際値 729.2。

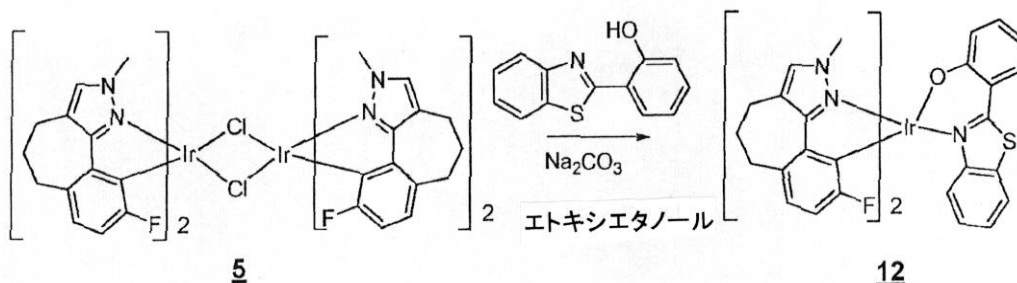
10

20

【0138】

実施例 12

【化 4 1】



30

40

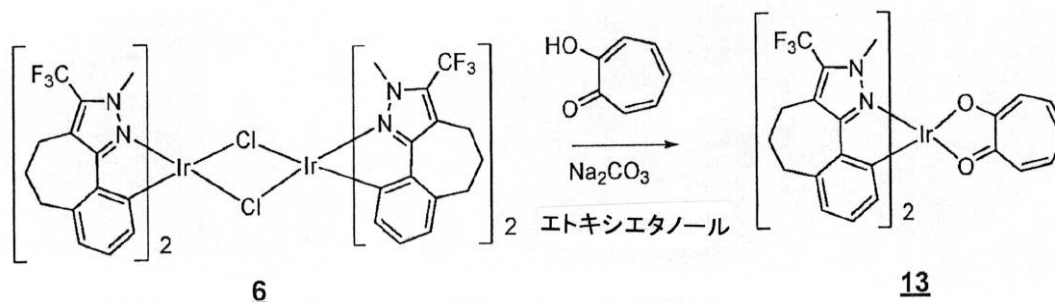
ダイマー 5 (150 mg、0.11 mmol)、2 - (ベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) フェノール (78 mg、0.34 mmol) および炭酸ナトリウム (121 mg、1.1 mmol) を 20 ml の 2 - エトキシエタノール中に溶解させた。混合物を N_2 で脱気し、90 の油浴温度で窒素雰囲気下で 90 分間加熱した。この時間の後、NMR 分析により示される通り、反応は完了した。溶媒を減圧下で除去し、 CH_2Cl_2 を添加し、余剰の Na_2CO_3 を濾過した。溶媒を除去し、残渣を、溶離剤として $EtOAc$: ヘキサン混合物を用いたシリカ上のクロマトグラフィにより精製して、155 mg の所望の生成物 12 (収量 80%) を得た。 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) 7.73 - 7.59 (1 H, m, ArH)、7.57 - 7.37 (1 H, m, ArH)、7.22 - 6.99 (3 H, m, ArH)、6.98 - 6.80 (3 H, m, ArH)、6.64 - 6.36 (4 H, m, ArH)、6.31 - 5.99 (2 H, m, ArH) 3.81 (3 H, s, NCH_3)、3.35 (3 H, s, NCH_3) 3.22 - 2.59 (8 H, m, CH_2)、2.22 - 1.76 (4 H, m, CH_2) ppm。 ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 188 MHz) -112.1、-115.4 ppm EI - MS : m/z 計算値 $C_{39}H_{32}F_2^{191}IrN_5OS$ 847.2、実際値 847.2。

50

【 0 1 3 9 】

実施例 1 3

【 化 4 2 】



10

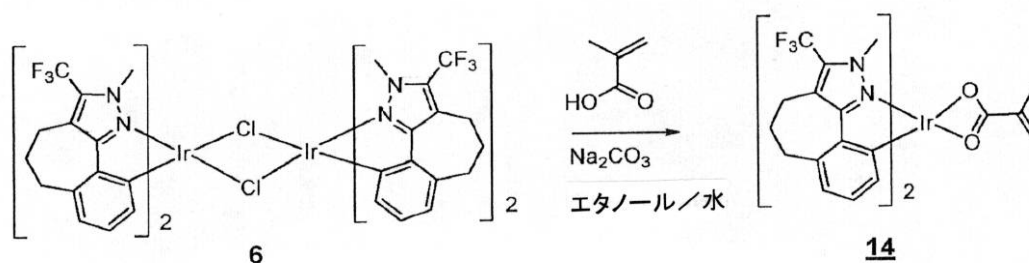
ダイマー 6 (5 0 m g 、 0 . 0 3 m m o l) 、 トロポロン (1 0 m g 、 0 . 0 8 m m o l) および炭酸ナトリウム (8 . 7 4 m g 、 0 . 0 8 m m o l) を 2 - エトキシエタノール (1 0 m L) 中に取込み、 8 0 の油浴温度で窒素雰囲気下で 9 0 分間加熱した。反応混合物を室温まで冷却させ、溶媒を蒸発させた。残渣を CH_2Cl_2 中で希釈し、セライトパッドを通して濾過した。粗製生成物をメタノール / 水 (1 0 m L 、 9 : 1) で処理し、褐色沈殿物を濾過して精製済み生成物 1 3 (5 0 m g 、 7 2 %) を得た。 ^1H NMR (2 0 0 M H z , CDCl_3) 7 . 3 4 - 7 . 2 4 (3 H , m , CH) 、 7 . 1 2 - 7 . 0 6 (2 H , m , CH) 、 6 . 5 8 - 6 . 5 6 (4 H , m , Ar H) 、 5 . 9 4 - 5 . 8 6 (2 H , m , Ar H) 、 3 . 9 6 (6 H , b r s , NCH_3) 、 3 . 1 0 - 2 . 8 5 (8 H , m , CH_2) 、 2 . 2 7 - 2 . 1 6 (2 H , m , CHH) 2 . 0 5 - 1 . 9 0 (2 H , m , CHH) 。 EI - MS : m / z 計算値 $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{F}_6^{191}\text{IrN}_4\text{O}_2$ 8 4 2 . 2 、 実際値 8 4 2 . 3 。

20

【 0 1 4 0 】

実施例 1 4

【 化 4 3 】



30

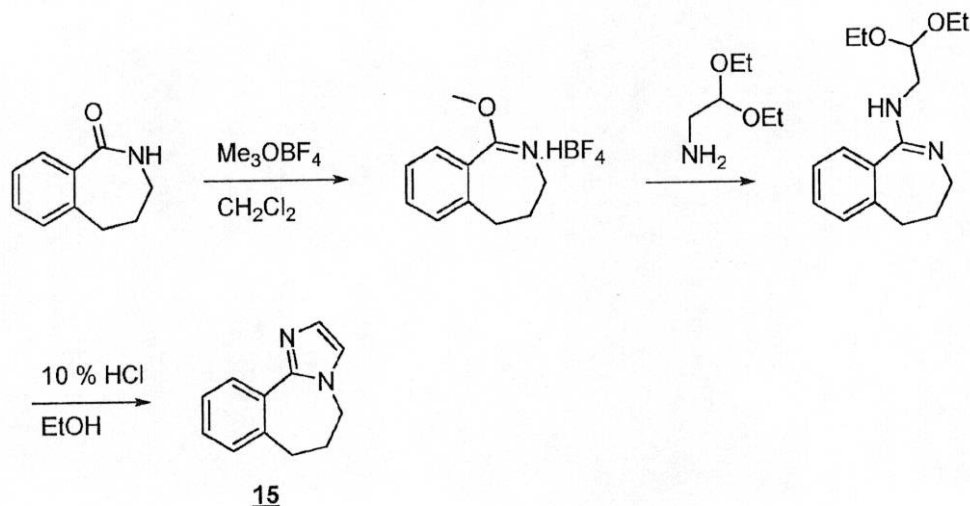
ダイマー 6 (1 0 0 m g 、 0 . 0 6 m m o l) 、 メタクリル酸 (1 4 μL 、 0 . 1 6 m m o l) および炭酸ナトリウム (1 7 m g 、 0 . 1 6 m m o l) を エタノール / 水 (4 : 1 、 5 m L) 中に取込み、 9 0 の油浴温度で窒素雰囲気下で 9 0 分間加熱した。反応混合物を室温まで冷却させ、溶媒を蒸発させた。残渣を CH_2Cl_2 (2 0 m L) 中で希釈し、水 (2 0 m L) 、 飽和 NaHCO_3 (2 0 m L) で洗浄し、無水 MgSO_4 上で乾燥させた。溶媒を蒸発させて、所望の生成物 1 4 (0 . 1 g 、 7 5 %) を黄色固体として得た。 ^1H NMR (2 0 0 M H z , CDCl_3) 6 . 5 5 - 6 . 5 0 (4 H , m , Ar H) 、 6 . 0 4 (1 H , b r s , CHH) 、 5 . 7 9 - 5 . 7 7 (2 H , m , Ar H) 、 5 . 4 3 (1 H , b r s , CHH) 、 4 . 1 7 (6 H , b r s , NCH_3) 、 3 . 1 3 - 2 . 9 1 (8 H , m , CH_2) 、 2 . 2 3 - 2 . 1 5 (2 H , m , CHH) 2 . 0 3 - 1 . 9 3 (2 H , m , CHH) 、 1 . 9 0 (3 H , b r s , CH_3) 。 EI - MS : m / z 計算値 $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{F}_6^{191}\text{IrN}_4\text{O}_2$ 8 0 8 . 2 、 実際値 8 0 8 . 2 。

40

【 0 1 4 1 】

実施例 1 5

【化 4 4】



10

20

30

40

2, 3, 4, 5 - テトラヒドロ - 1 H - ベンゾ [c] アゼピン - 1 - オン (1 g、6 . 2 m m o l) を、窒素雰囲気下で CH_2Cl_2 (10 m L) 中のトリメチルオキソニウムテトラフルオロボレート (0 . 92 g、6 . 2 m m o l) と組合わせた。2 時間後、反応を後処理した。溶媒を蒸発させ、粗製材料をジエチルエーテルで処理し、沈殿物を濾過した。1 . 5 g (91 %) の 1 - メトキシ - 4 , 5 - ジヒドロ - 3 H - ベンゾ [c] アゼピンテトラフルオロボレートを無色の固体として単離した。 ^1H NMR (200 MHz , CDCl_3) 7 . 73 - 7 . 64 (2 H , m , Ar H)、7 . 53 - 7 . 39 (2 H , m , Ar H) 4 . 48 (3 H , s , OCH_3)、3 . 60 (2 H , t , $J = 6 . 7 \text{ Hz}$, CH_2) 2 . 91 (2 H , t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, CH_2)、2 . 54 - 2 . 30 (2 H , m , CH_2)。さらなる精製無く、1 - メトキシ - 4 , 5 - ジヒドロ - 3 H - ベンゾ [c] アゼピンテトラフルオロボレート (0 . 15 g) をアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール (1 m L) 中に取込み、反応を 100 の油浴温度で 1 時間加熱した。反応を室温まで冷却し、溶媒を高真空下で蒸発させた。粗製残渣を 10 % の HCl (水) / EtOH (1 : 1、10 m L) 中に取込み、2 時間還流にて加熱した。反応を室温まで冷却させ、溶媒を濃縮させた。飽和 NaHCO_3 (50 m L) を添加することで pH を調整し、粗製生成物を CH_2Cl_2 (2 x 50 m L) で抽出し、 MgSO_4 上で乾燥させ、溶媒を減圧下で蒸発させた。シリカ上のクロマトグラフィ (1 : 1 の EtOAc / ヘキサン) で精製することで、純粋な 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - ベンゾ [c] イミダゾ [1 , 2 - a] アゼピン 15 が 70 m g (66 %) 得られた。 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3)、7 . 78 - 7 . 75 (1 H , m , Ar H)、7 . 35 - 7 . 28 (2 H , m , Ar H)、7 . 22 - 7 . 24 (1 H , m , Ar H)、7 . 11 (1 H , d , $J = 1 . 2 \text{ Hz}$, Ar H)、6 . 99 (1 H , d , $J = 1 . 2 \text{ Hz}$, Ar H)、3 . 90 (2 H , t , $J = 6 . 7 \text{ Hz}$, CH_2)、2 . 71 (2 H , t , $J = 7 . 0 \text{ Hz}$, CH_2)、2 . 31 (2 H , m , CH_2)。

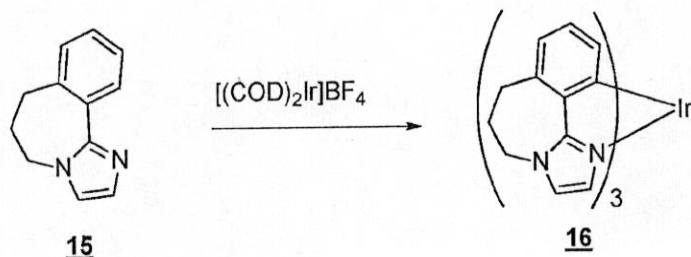
【 0 1 4 2 】

実施例 4 - 14 に概略説明されている要領で配位子 15 を IrCl_3 と反応させてトリスヘテロレプティック錯体を形成してよい。あるいは、配位子 15 を Pt、Rh、Pd、Ru または Os から誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【 0 1 4 3 】

実施例 16

【化 4 5】

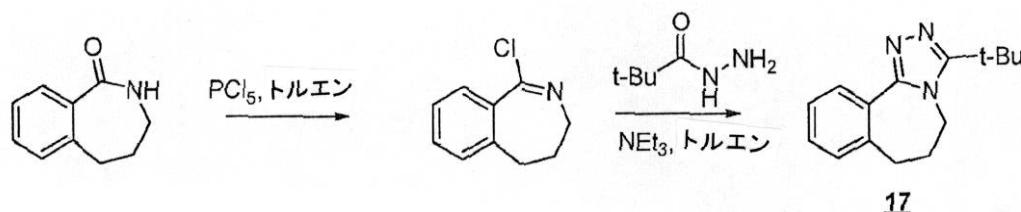


1, 2 - プロパンジオール (1 mL) 中で [ビス (1, 5 - シクロペンタジエン) イリジウム (I)] テトラフルオロボレート (47 mg、0.09 mmol) と 6, 7 - ジヒドロ - 5H - ベンゾ [c] イミダゾ [1, 2 - a] アゼピン 15 (70 mg、0.38 mmol) とを組合わせ、凍結 - 圧送 - 解凍法で脱気した。反応混合物を 180 の油浴温度で 18 時間加熱した。反応を室温まで冷却させ、脱気水を添加した。黄色沈殿物を濾過により収集した。余剰の遊離配位子をメタノールでの洗浄により除去し、単一の fac 異性体 (対称な異性体を示す NMR スペクトル内の単一の信号セットによって判定される) として トリス (6, 7 - ジヒドロ - 5H - ベンゾ [c] イミダゾ [1, 2 - a] アゼピン - N, C²) イリジウム (III) 16 が残された。¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) 6.83 (3H, d, J = 1.4 Hz, ArH)、6.76 - 6.74 (3H, m, ArH)、6.60 - 6.52 (6H, m, ArH)、6.38 (3H, d, J = 1.4 Hz, ArH)、4.29 - 4.19 (6H, m, CH₂)、3.17 - 3.04 (6H, m, CH₂)、2.28 - 2.16 (6H, m, CH₃)。EI - MS: m/z 計算値 C₃₆H₃₃¹⁹¹IrN₆ 741.9、実際値 742.2。

【0144】

実施例 17

【化 4 6】



トルエン (10 mL) 中に 2, 3, 4, 5 - テトラヒドロ - 1H - ベンゾ [c] アゼピン - 1 - オン (0.92 g、5.7 mmol) を溶解させ、PCl₅ (1.188 g、5.7 mmol) を添加した。反応混合物を 120 の油浴温度で 1 時間加熱した。その後、反応を室温まで冷却し、真空下で乾燥状態になるまで濃縮した。残渣をトルエン (10 mL) 中に再度溶解させ、再度蒸発させて、全ての POCl₃ 副産物を確実に除去した。粗製残渣を次にトルエン (20 mL) 中に取込み、トリエチルアミン (0.95 mL、6.85 mmol) とピバロヒドラジド (0.729 g、6.28 mmol) を添加し、反応混合物を還流にて 3 時間加熱した。Tlc 分析は、所望の生成物の存在を示した。反応を室温まで冷却し、EtOAc (30 mL) で希釈した。次に、有機相を NaOH 水 (2 N、20 mL) で洗浄した。10% の HCl 水 (2 × 20 mL) で洗浄することによって、有機相から生成物を抽出した。水相の pH を、2 N の NaOH で pH 11 に調整し、生成物を CHCl₃ (100 mL) 中に抽出した。有機相を MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を減圧下で蒸発させた。薄茶色の固体が得られ、これをシリカ上のクロマトグラフィ (ヘキサン中の 60% から 80% まで増加する EtOAc) によって精製して、オフホワイトの固体として 17 を得た (0.97 g、収量 70%)。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) 7.84 - 7.76 (1H, m, ArH)、7.42 - 7.37 (2H, m, ArH)、7.29 - 7.25 (1H, m, ArH)、4.00 (2H, t, J₁ = 6.6 Hz, CH₂)、2.69 (2H, t, J₂ = 7.1 Hz, CH₂)、2.28 (2H

, t t, $J_1 = 6.6 \text{ Hz}$, $J_2 = 7.1 \text{ Hz}$, CH_2), 1.52 (9H, s, tBu)。

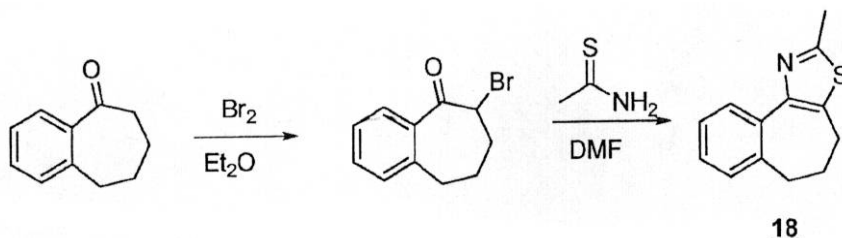
【0145】

実施例4～16に概略説明されている要領で配位子17をIrと反応させてトリスヘテロレプティックまたはホモレプティック錯体を形成してよい。あるいは、配位子17をPt、Rh、Pd、RuまたはOsから誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【0146】

実施例18

【化47】



ジエチルエーテル(20ml)中の6,7,8,9-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[7]アヌレン-5-オン(1.6g、10.0mmol)の溶液に対して0で30分かけて滴下にて臭素(1.59g、0.5ml)を添加した。溶液を一晩攪拌して、ゆっくりと室温にした。その後、反応をジエチルエーテル(150ml)で希釈し、分液漏斗に移した。チオサルフェート水(2×100mL)と水(2×100mL)で有機相を洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去して2.47gの粗製薄黄色液を得、これをシリカ上のクロマトグラフィ(100%のペトロリウム・スピリット(40～60)から8:2のペトロリウムスピリット:DCMまでの勾配溶離)により精製して、薄黄色の液体として6-ブromo-6,7,8,9-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[7]アヌレン-5-オンを得た(2.69g、48%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃)

7.58(1H, d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, ArH)、7.40(1H, t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, ArH)、7.28(1H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, ArH)、7.18(1H, d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, ArH)、4.86-4.84(1H, m, CHH)、3.05-2.98(1H, m, CHH)、2.92-2.85(1H, m, CHH)、2.41-2.35(1H, m, CHH)、2.31-2.25(1H, m, CHH)、2.05-1.97(2H, m, CHH)。DMF(10ml)中の6-ブromo-6,7,8,9-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[7]アヌレン-5-オン(239mg、1.0mmol)とチオアセトアミド(100mg、1.3mmol)を80の油浴温度で33時間加熱した。この時間の後、溶液を室温まで冷却し、溶媒を真空内で除去した。粗製残渣をCH₂Cl₂(150ml)で希釈し、飽和NaHCO₃水(50mL)および水(2×50mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、溶媒を蒸発させて、オレンジ色の粗製油を得た。シリカ上のクロマトグラフィ(100%のCH₂Cl₂から9:1のCH₂Cl₂:EtOAcまでの勾配溶離)による精製から、透明無色の油として18を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 7.97-7.95(1H, d, ArH)、7.29-7.26(1H, m, ArH)、7.21-7.16(2H, m, ArH)、2.94-2.86(2H, m, CH₂) 2.77-2.74(2H, m, CH₂)、2.68(3H, s, CH₃)、2.20-2.14(2H, m, CH₂)。

【0147】

実施例4～16に概略説明されている要領で配位子18をIrと反応させてトリスヘテロレプティックまたはホモレプティック錯体を形成してよい。あるいは、配位子18をPt、Rh、Pd、RuまたはOsから誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【0148】

実施例19

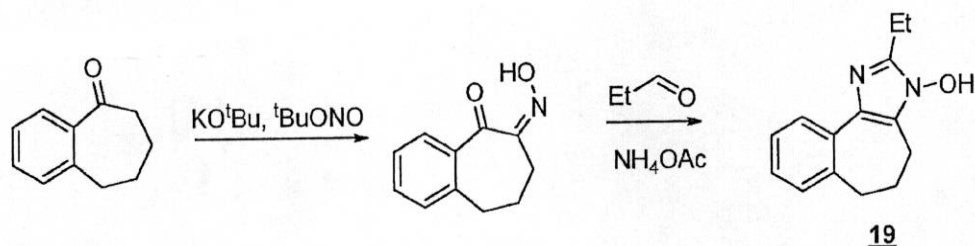
10

20

30

40

【化 4 8】



カリウム *tert*-ブトキシド (2.5 g、22.2 mmol) をエタノール (25 mL) 中に取込み、混合物を常温で 30 分間撹拌した。次に 6, 7, 8, 9 - テトラヒドロ - 5 H - ベンゾ [7] アヌレン - 5 - オン (1.0 g、6.25 mmol) を添加し、混合物を室温でさらに 30 分間撹拌した。亜硝酸 *tert*-ブチル (1.35 g、13.1 mmol) を滴下により添加し、結果として得た溶液を室温で一晩撹拌した。反応を水 (25 mL) で希釈し、赤味を帯びた溶液を濃 HCl で酸性化した (pH 1 ~ 3)。酸性混合物を次にジエチルエーテルで抽出し、分離し、MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させて、粗製固体を得た。シリカ上のクロマトグラフィ (勾配溶離、100% のペトロリウム・スピリット (40 ~ 60) から 100% の DCM、さらに 9 : 1 の DCM : EtOAc 混合物まで) による精製から、6 - (ヒドロキシイミノ) - 6, 7, 8, 9 - テトラヒドロ - 5 H - ベンゾ [7] アヌレン - 5 - オンを、薄黄褐色の固体として得た (0.56 g、48%)。TLC 分析によりケトオキシムが消費されたことが示されるまで、(ヒドロキシイミノ) - 6, 7, 8, 9 - テトラヒドロ - 5 H - ベンゾ [7] アヌレン - 5 - オン (567 mg、3.0 mmol)、酢酸アンモニウム (900 mg、11.6 mmol)、およびプロピオンアルデヒド (0.22 mL、3.0 mmol) を、室温で酢酸 (30 mL) 中で撹拌した。次に、減圧下の蒸発によって酢酸を除去した。粗製残渣を 300 mL の DCM 中で希釈した。その後、飽和 NaHCO₃ (150 mL)、水 (2 × 150 mL) で有機相を洗浄し、無水 MgSO₄ 上で乾燥させた。減圧下で溶媒を除去することで、暗褐色を帯びた油として 480 mg の粗製材料を得た。シリカ上のクロマトグラフィ (100% DCM から 95% DCM、5% MeOH までの勾配溶離) による精製から、N - ヒドロキシイミダゾール 19 (260 mg、40%) を薄褐色の油として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.96 (1H, br s, OH)、7.67 - 7.66 (1H, m, ArH)、7.04 - 6.96 (3H, m, ArH)、2.77 - 2.74 (2H, m, CH₂)、2.69 - 2.67 (2H, m, CH₂)、2.68 - 2.58 (2H, q, J = 7.6 Hz, CH₂)、1.89 - 1.84 (2H, m, CH₂)、1.04 - 1.00 (3H, t, J = 7.6 Hz, CH₃)。

【0149】

実施例 4 ~ 16 に概略説明されている要領で配位子 19 を Ir と反応させてトリスヘテロレプティックまたはホモレプティック錯体を形成してよい。あるいは、配位子 19 を Pt、Rh、Pd、Ru または Os から誘導された他の金属試薬と反応させてもよい。

【0150】

実施例 20

以下の要領で有機エレクトロルミネセント素子を製造した：

ITO パターン化ガラス基板をアセトンおよびイソプロパノール中で連続的に 15 分間音波処理し、乾燥させた。その後 PEDOT : PSS を、1 分間 4000 rpm のスピニング速度で ITO の上面にスピニングし、ホットプレート上において 15 分間 150 °C で焼成した。PEDOT : PSS 層の厚みは 40 nm であると判定された。この後、基板をグローブボックス内に移し、3000 rpm のスピニング速度で 1 分間、PEDOT : PSS 層の上面に発光層をスピニングし、30 分間 80 °C で焼成した。クロロベンゼン中に溶解した PVK、PBD、TPD および化合物 10 から成る溶液を用いて、発光層を形成した。4 つの成分の重量比は、65 : 25 : 9 : 6 であった。発光層の厚みは、90 nm であると判定された。その後、1 × 10⁻⁵ Pa の真空下で、TPBi (正孔阻

止層、20 nm)、LiF(電子注入層、1 nm)およびA1(カソード、120 nm)の層を続いて被着させた。

【0151】

アノードとカソードの間に電圧が印加された時点で、素子は最大波長565 nmの光を発出した。CIE色座標は(0.49; 0.49)であった。最大電流効率は、1800 cd/m²の輝度および15 Vの電圧で20 cd/Aであった。最大輝度は、21 Vで20000 cd/m²であった。

【0152】

この例は、本明細書中で開示されている燐光材料が本明細書で開示されている有機エレクトロルミネセント素子内に含まれる場合、素子は光を発出するということを明らかに実証している(図5も参照のこと)。

10

【0153】

本明細書における任意の先行技術刊行物に対する言及は、その刊行物が、オーストラリアまたは他のいずれかの国において周知の一般知識の一部を成すことの承認となるものではないということを理解すべきである。

【0154】

以下のクレーム中ならびに以上の本発明の説明において、明示的な言語または含意に起因して文脈上他の意味に解すべき場合を除き、「含む(comprise)」またはその変異形例えば「comprises」または「comprising」は、包含的意味合いで、すなわち記載された特徴の存在を特定するものの本発明のさまざまな実施形態におけるさらなる特徴の存在または付加を排除しないように使用される。

20

【図1】

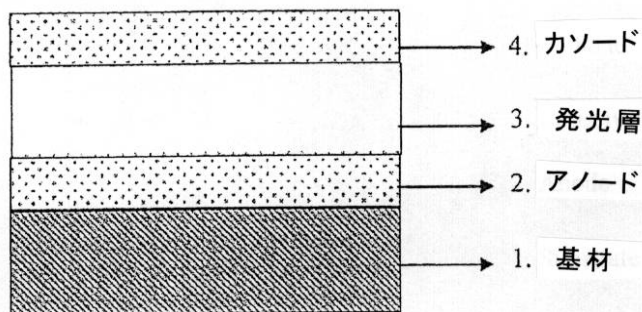


図1

【図 2】

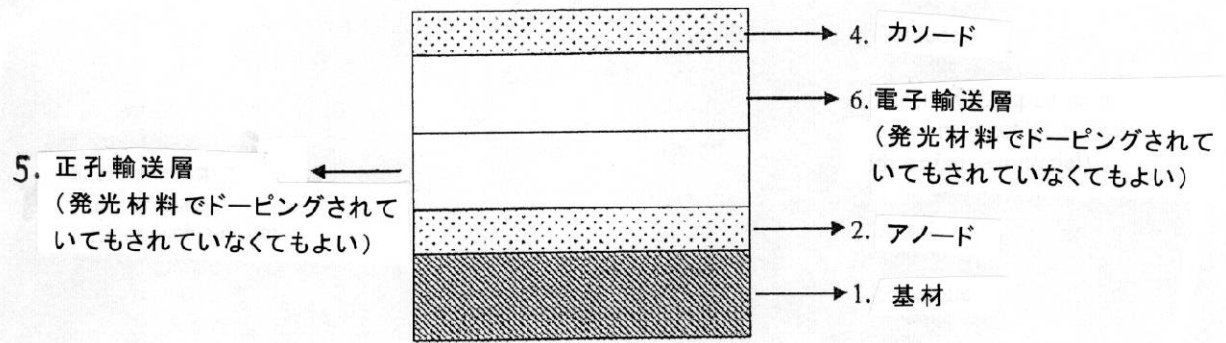


図 2

【図 3】

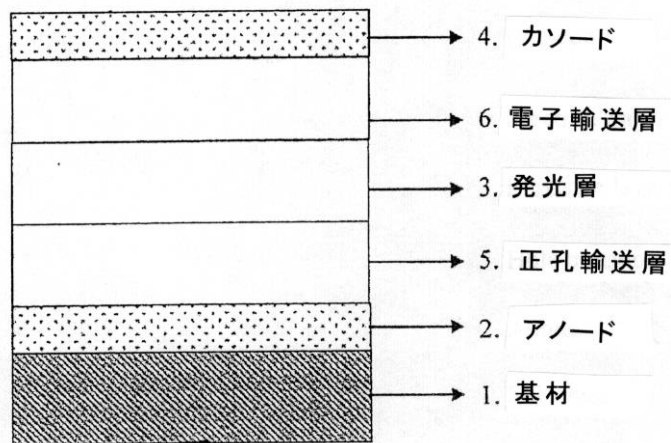


図 3

【図 4】

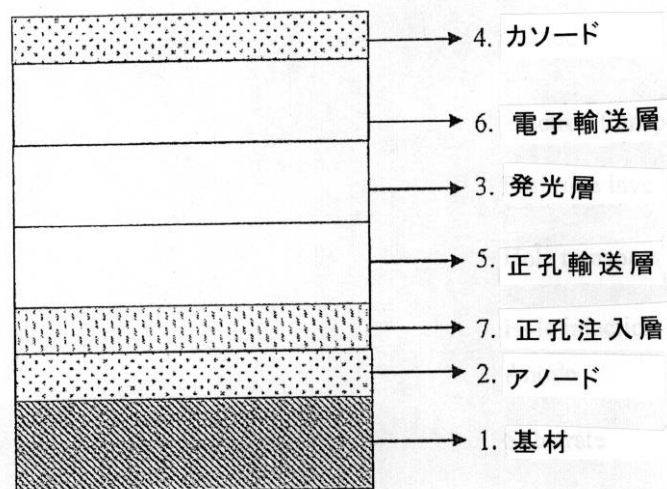


図 4

【 図 5 】

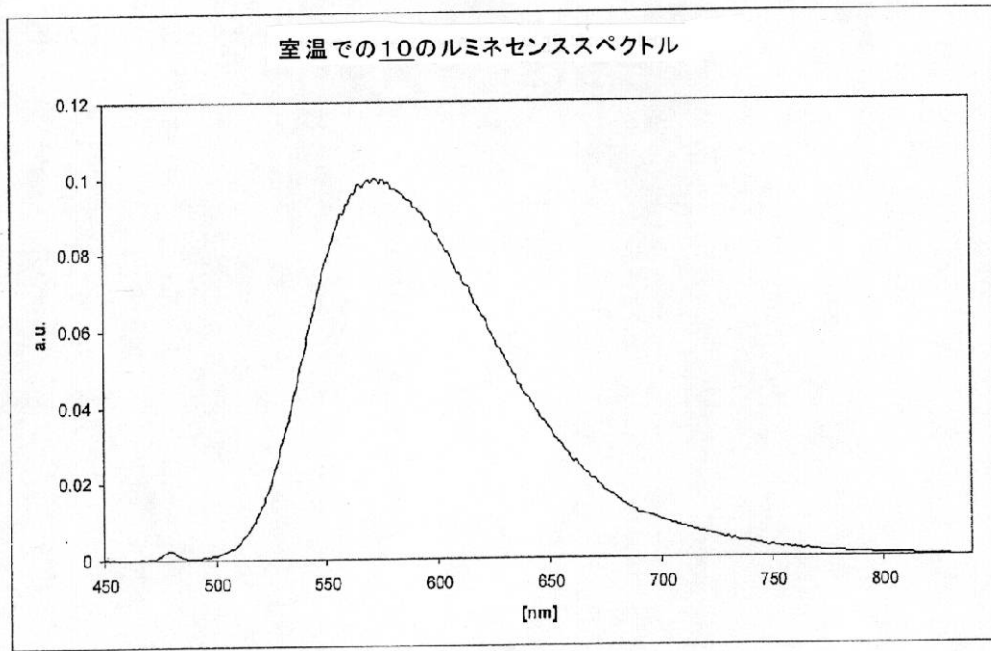


図 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2011/000486
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
H01L 51/54 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
ELECTRONIC DATABASE SEARCHED: SEE BELOW		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
Sub-structure searches on STN Registry of CAPLUS based on formula (1) of claim 1, 8 and 9; generalised formula of claims 6 and 13		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 824 894 B2 (TAKIGUCHI et al) 30 November 2004 See abstract, Fig. 1, claim 1, columns 1, 3-4, 8-14 and example 1 inter alia.	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 July 2011		Date of mailing of the international search report 5 - JUL 2011
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer GAVIN THOMPSON AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : (02) 6283 2240

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2011/000486

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member			
US	6824894	CN	1503785	EP	1400514
		US	2003235712	US	2005085654
		WO	2003 / 000661	JP	2003007469
				US	7078115
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.					
END OF ANNEX					

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 249/16	(2006.01)	C 0 7 D 249/16	
C 0 7 D 277/60	(2006.01)	C 0 7 D 277/60	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ミッシェル・グローク
オーストラリア・ヴィクトリア・ 3 1 7 8 ・ロウヴィル・プライヤー・コート・ 4

(72)発明者 上野 和則
オーストラリア・ヴィクトリア・ 3 1 2 5 ・バーウッド・テニーソン・ストリート・ユニット・ 1
/ 1 0

(72)発明者 マーク・ボウン
オーストラリア・ヴィクトリア・ 3 1 6 8 ・ノッティング・ヒル・アクーナ・アヴェニュー・ 6

(72)発明者 スヴェン・アンドレッセン
オーストラリア・ヴィクトリア・ 3 1 6 9 ・クレイトン・サウス・ヘレナ・ストリート・ 2 / 9

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC07 DD53 DD59 DD64 DD67 DD69
4H050 AA02 AA03 AB92 BA92 BB14 BB15 BB31 BB61 WB11 WB13
WB14 WB21

专利名称(译)	基于铱和相关的VIII族磷光金属多环化合物的电致发光器件		
公开(公告)号	JP2013526042A	公开(公告)日	2013-06-20
申请号	JP2013506414	申请日	2011-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	联邦科学和工业研究组织		
申请(专利权)人(译)	联邦科学与工业研究组织		
[标]发明人	ミッシェルグローク 上野和則 マークボウン スヴェンアンドレッセン		
发明人	ミッシェル・グローク 上野 和則 マーク・ボウン スヴェン・アンドレッセン		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C09K11/06 C07D231/54 C07D235/02 C07D249/16 C07D277/60		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/10 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B C07F15/00.E C09K11/06.660 C07D231/54 C07D235/02.C C07D249/16 C07D277/60		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD69 4H050/AA02 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/BA92 4H050/BB14 4H050/BB15 4H050/BB31 4H050/BB61 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB21		
代理人(译)	村山彦 渡边 隆		
优先权	2010901797 2010-04-28 AU		
其他公开文献	JP5778251B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本文公开了包含选自Ir, Pt, Rh, Pd, Ru和Os的金属原子M和至少一个配体L的络合物的磷光材料, 其中配体L由式(1)表示。还公开了包括这种磷光材料的有机电致发光器件。

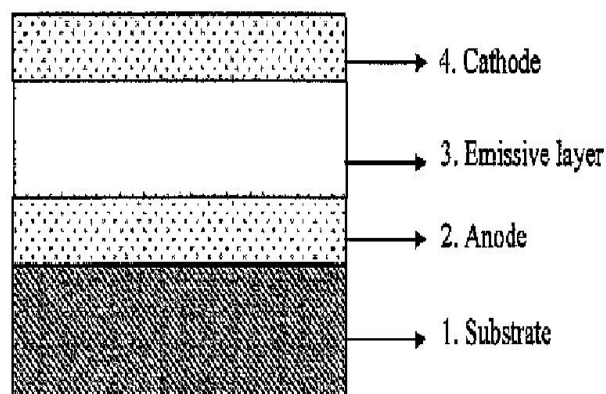


Figure 1