

(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2005-518081
(P2005-518081A)

(43) 公表日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14
C07F 9/50
C07F 15/00
C07F 19/00
C09K 11/06

F 1

H05B 33/14
C07F 9/50
C07F 15/00
C07F 19/00
C09K 11/06

B
E
E
E
6 6 0

テーマコード(参考)

3 K 007
4 H 039
4 H 050

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-568940 (P2003-568940)
(86) (22) 出願日 平成15年2月11日 (2003.2.11)
(85) 翻訳文提出日 平成16年8月12日 (2004.8.12)
(86) 國際出願番号 PCT/US2003/004149
(87) 國際公開番号 WO2003/069961
(87) 國際公開日 平成15年8月21日 (2003.8.21)
(31) 優先権主張番号 60/356,886
(32) 優先日 平成14年2月14日 (2002.2.14)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

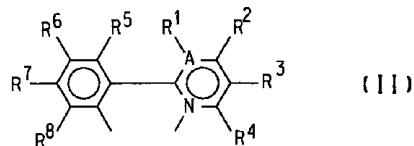
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホスフィノアルコキシドとフェニルピリジンまたはフェニルピリミジンとを有するエレクトロル
ミネセンスイリジウム化合物およびそのような化合物で製造されたデバイス

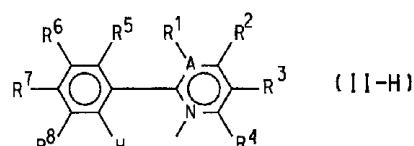
(57) 【要約】

本発明は、一般に、ホスフィノアルコキシドとフェニル
ピリジンまたはフェニルピリミジンとを有するエレクト
ロルミネセンスIr(I II)化合物、およびIr(I
II)化合物で製造されたデバイスに関する。

A



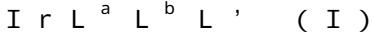
B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性層を含む有機電子デバイスであって、前記活性層の少なくとも 20 重量 % が、下記式 I を有する少なくとも 1 つの化合物を含み、



ここで、

L^a および L^b は、同様であるか異なり、 L^a および L^b の各々は、図 1 に示された式 II を有し、ここで、

R^1 から R^8 は、水素、ジュウテリウム、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、フルオロ、 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 、および OCF_2X から独立して選択され、ここで、 n は、1 から 12 の整数であり、 X は、H、C 1、または Br であり、

A が N である場合、 R^1 がないという条件で、A は、C または N であり、

L' は、図 2 に示された式 III を有する二座ホスフィノアルコキシド配位子であり、ここで、

R^9 は、出現するごとに同じでも異なってもよく、 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$ 、 $\text{C}_6(\text{H}+\text{F})_p\text{Y}_{5-p}$ から選択され、

R^{10} は、出現するごとに同じでも異なってもよく、H、F、および $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ から選択され、

Y は、 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$ であり、

n は、1 から 12 の整数であり、

m は、2 または 3 であり、

p は、0、または 1 から 5 の整数である

ことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 2】

R^9 は C_6F_5 および $\text{C}_6\text{H}_p\text{Y}_{5-p}$ から選択され、ここで、 Y は CF_3 であり、 p は 3 または 4 であることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

少なくとも 1 つの R^{10} は CF_3 であり、 m は 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 4】

前記ホスフィノアルコキシド配位子が、1 - ジフェニルホスフィノ - 2 - プロポキシド、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ビス(3', 5' - ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エトキシド、1, 1 - ビス(トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノエトキシド、および 1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ビス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィノ)エトキシドから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 5】

前記化合物が、表 2 に示されたような化合物 2 - a から 2 - v から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 6】

表 2 に示されたような化合物 2 - a から 2 - v から選択されることを特徴とする化合物。

【請求項 7】

乾燥プロモヒドリンを n - ブチルリチウムと組合せる工程であって、プロモヒドリンに対する n - ブチルリチウムのモル比が約 2 である工程を含むことを特徴とするホスフィノアルカノールを調製する方法。

【請求項 8】

前記エポキシドが 1, 1 - ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシドであることを

10

20

30

40

50

特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記クロロホスフィンがクロロジフェニルホスフィンであることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

- (1) エポキシドを HBr 水溶液と組合せて、プロモヒドリンを形成する工程と、
- (2) 工程(1)由来の前記プロモヒドリンを単離し、水を除去する工程と、
- (3) 工程(2)由来の前記乾燥プロモヒドリンを n - ブチルリチウムと組合せる工程であって、プロモヒドリンに対する n - ブチルリチウムのモル比が約 2 である工程と、
- (4) クロロホスフィンを工程(3)の生成物に加える工程と、
- (5) 酸を工程(4)の生成物に加える工程と

を含むことを特徴とするホスフィノアルカノールを調製する方法。

【請求項 11】

乾燥プロモヒドリンを n - ブチルリチウムと組合せる工程であって、前記プロモヒドリンに対する n - ブチルリチウムのモル比が約 2 である工程を含む方法によって調製されることを特徴とするホスフィノアルカノール化合物。

【請求項 12】

- (1) エポキシドを HBr 水溶液と組合せて、プロモヒドリンを形成する工程と、
- (2) 工程(1)由来の前記プロモヒドリンを単離し、水を除去する工程と、
- (3) 工程(2)由来の前記乾燥プロモヒドリンを n - ブチルリチウムと組合せる工程であって、プロモヒドリンに対する n - ブチルリチウムのモル比が約 2 である工程と、
- (4) クロロホスフィンを工程(3)の生成物に加える工程と、
- (5) 酸を工程(4)の生成物に加える工程と

を含む方法によって調製されることを特徴とするホスフィノアルカノール化合物。

【請求項 13】

図 2 に示された式 I II - H を有し、ここで、

R^9 は、出現するごとに同じでも異なってもよく、 $C_m (H + F)_{2n+1}$ 、 $C_6 (H + F)_p Y_{5-p}$ から選択され、

R^{10} は、出現するごとに同じでも異なってもよく、H、F、および $C_n (H + F)_{2n+1}$ から選択され、

Y は、 $C_m (H + F)_{2m+1}$ であり、

n は、1 から 12 の整数であり、

m は、2 または 3 であり、

p は、0、または 1 から 5 の整数である

ことを特徴とする請求項 13 に記載のホスフィノアルカノール化合物。

【請求項 14】

前記化合物が、1 - ジフェニルホスフィノ - 2 - プロパノール、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エタノール、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ビス(3', 5' - ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エタノール、1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ビス(4' - トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エタノール、および 1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ビス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィノ)エタノールから選択されることを特徴とする請求項 11 に記載のホスフィノアルカノール化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェニルピリジンまたはフェニルピリミジンを有し、さらにホスフィノアルコキシド配位子を有するエレクトロルミネセンスイリジウム(I II)錯体に関する。本発明は、また、活性層がエレクトロルミネセンス Ir(I II)錯体を含む電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなどの、発光する有機電子デバイスが、多くの異なった種類の電子装置中に存在する。そのようなデバイスすべてにおいて、有機活性層が2つの電気接触層間に挟まれている。少なくとも1つの電気接触層が光透過性であり、そのため、光がその電気接触層を通過することができる。有機活性層は、電気接触層間に電気を与えると、光透過性電気接触層を通して発光する。

【0003】

発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネセンス化合物を使用することは周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体、およびクマリン誘導体などの単純有機分子が、エレクトロルミネセンスを示すことが知られている。たとえば、フレンド(Friend)らの米国特許公報(特許文献1)、ヘーガー(Heeger)らの米国特許公報(特許文献2)、およびナカノ(Nakano)らの(特許文献3)に開示されているように、半導性共役ポリマーも、エレクトロルミネセンス成分として使用されている。たとえば、タン(Tang)らの米国特許公報(特許文献4)に開示されているように、8-ヒドロキシキノレートと、三価金属イオン、特にアルミニウムとの錯体が、エレクトロルミネセンス成分として広く使用されている。

【0004】

バロウズ(Burrows)およびトンプソン(Thompson)は、fac-tris(2-フェニルピリジン)イリジウムを有機発光デバイス中の活性成分として使用することができることを報告している(非特許文献1)。性能は、イリジウム化合物がホスト導電性材料中に存在する場合に最大となる。トンプソンは、活性層が、fac-tris[2-(4',5'-ジフルオロフェニル)ピリジン-C^{1,2},N]イリジウム(III)でドープされたポリ(N-ビニルカルバゾール)であるデバイスをさらに報告している(非特許文献2)。ポリマーの活性層がイリジウムの有機金属錯体でドープされた、付加的なエレクトロルミネセンスデバイスが、バロウズおよびトンプソンの(特許文献5)および(特許文献6)に記載されている。これらの錯体の大部分が、緑色または青緑色の領域にピークのある発光スペクトルを有する。

【0005】

- 【特許文献1】米国特許第5,247,190号明細書
- 【特許文献2】米国特許第5,408,109号明細書
- 【特許文献3】欧州特許出願公開第443 861号明細書
- 【特許文献4】米国特許第5,552,678号明細書
- 【特許文献5】国際公開第00/70655号パンフレット
- 【特許文献6】国際公開第01/41512号パンフレット
- 【特許文献7】国際公開第00/66575号(PCT/US00/11746号)パンフレット
- 【特許文献8】米国特許第5,175,335号明細書
- 【非特許文献1】アブライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Lett.) 1999, 75, 4
- 【非特許文献2】ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints) 2000, 41(1), 770
- 【非特許文献3】オー・ローゼ(O. Lohse)、ピー・テブナン(P. Thévénin)、イー・ワルドボーゲル・シンレット(E. Waldvogel Synlett)、1999, 45-48
- 【非特許文献4】インオルガニック・ケミストリー(Inorg. Chem.) 1985年, v. 24, p. 3680
- 【非特許文献5】ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ(J. Chem. Soc.)、パーキン・トランスクレクションズ(Perkin Trans.) 1, 1983年, p. 3019

10

20

40

50

【非特許文献 6】ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J . A m . C h e m . S o c .) 1960 年、 vol . 82 、 p . 2288

【非特許文献 7】ケミカル・アブストラクト (C h e m . A b s t r .) 2000 、 35 0691

【非特許文献 8】「可溶性導電ポリマーから製造されたフレキシブル発光ダイオード」 (F l e x i b l e l i g h t - e m i t t i n g d i o d e s m a d e f r o m s o l u b l e c o n d u c t i n g p o l y m e r) 、ネイチャー (N a t u r e) vol . 357 、 pp 477 - 479 (1992 年 6 月 11 日)

【非特許文献 9】ワイ・ワン (Y . W a n g) 著、カーカ - オスマ - 化学技術事典 (K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y) 、第 4 版、 V o l . 18 、 p . 837 - 860 、 1996 年 10

【非特許文献 10】インオルガニック・ケミストリー (I n o r g . C h e m .) (1985) 、 24 (22) 、 pp . 3680 - 7

【非特許文献 11】シー・ピー・ケーシー (C a s e y , C . P .) ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J . A m . C h e m . S o c .) (1997) 、 119 、 11817

【非特許文献 12】カサルヌオーボ (C a s a l n u o v o) ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J . A m . C h e m . S o c .) 、 1994 、 116 、 9869

【非特許文献 13】ラジアンバブ (R a j a n B a b u) ら、ジャーナル・オブ・オルガニック・ケミストリー (J . O r g . C h e m .) 、 1999 、 64 、 3429 20

【非特許文献 14】エス・スプラウス (S p r o u s e , S .) ; ケイ・エー・キング (K i n g , K . A .) ; ピー・ジェイ・スペラン (S p e l l a n e , P . J .) ; アール・ジェイ・ワット (W a t t s , R . J .) 、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J . A m . C h e m . S o c .) 、 1984 、 106 、 6647 - 53

【非特許文献 15】エフ・オー・ガーセス (G a r c e s , F . O .) ; ケイ・エー・キング (K i n g , K . A .) ; アール・ジェイ・ワット (W a t t s , R . J .) 、インオルガニック・ケミストリー (I n o r g . C h e m .) 、 1988 、 27 、 3464 - 71 . 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

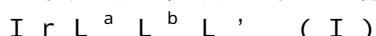
【0006】

しかしながら、効率が向上した、および / またはスペクトルの青色領域で発光最大を有するエレクトロルミネセンス化合物が引き続き必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、次の式 I を有するイリジウム化合物であって、



ここで、

L^{a} および L^{b} は、同様であるか異なり、 L^{a} および L^{b} の各々は、図 1 に示された式 II を有し、ここで、

R^1 から R^8 は、水素、ジュウテリウム、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、フルオロ、 $\text{C}_n (\text{H} + \text{F})_{2n+1}$ 、 $\text{O}\text{C}_n (\text{H} + \text{F})_{2n+1}$ 、および OCF_2X から独立して選択され、ここで、 n は、1 から 12 の整数であり、 X は、H 、 C 1 、または Br であり、

A が N である場合、 R^1 がないという条件で、A は、C または N であり、

L' は、図 2 に示された式 III を有する二座ホスフィノアルコキシド配位子であり、ここで、

R^9 は、出現するごとに同じでも異なってもよく、 $\text{C}_m (\text{H} + \text{F})_{2n+1}$ 、 C_6 50

$(H + F)_p Y_5 - p$ から選択され、
 R^{10} は、出現するごとに同じでも異なってもよく、H、F、および $C_n (H + F)$
 $)_{2n+1}$ から選択され、
Y は、 $C_m (H + F)_{2m+1}$ であり、
n は、1 から 12 の整数であり、
m は、2 または 3 であり、
p は、0、または 1 から 5 の整数である

イリジウム化合物に関する。

【0008】

別の実施形態において、本発明は、ホスフィノアルコキシド配位子が作られるホスフィノアルカノール前駆体化合物に関する。ホスフィノアルカノール化合物は、図2に示された式III-Hを有し、ここで、 R^9 、 R^{10} 、Y、n、m、およびpは、式IIIについて上で定義されたとおりである。

【0009】

別の実施形態において、本発明は、ホスフィノアルカノール化合物を製造する方法に関する。

【0010】

別の実施形態において、本発明は、上記Ir(III)化合物、または上記Ir(II)化合物の組合せを含む少なくとも1つの発光層を有する有機電子デバイスに関する。

【0011】

ここで使用されるように、「化合物」という用語は、さらに原子からなる分子から構成される、帯電していない物質を意味することが意図され、原子を物理的手段で分離することができない。「配位子」という用語は、金属イオンの配位圈に付着した分子、イオン、または原子を意味することが意図される。「錯体」という用語は、名詞として使用された場合、少なくとも1つの金属イオンと、少なくとも1つの配位子とを有する化合物を意味することが意図される。「基」という用語は、有機化合物中の置換基または錯体中の配位子などの、化合物の一部を意味することが意図される。「に隣接した」という句は、デバイス中の層を指すように使用された場合、1つの層が別の層のすぐ隣にあることを必ずしも意味しない。一方、「隣接したR基」という句は、化学式中、互いに隣り合っているR基（すなわち、結合によって結合された原子上にあるR基）を指すように使用される。「光活性」という用語は、エレクトロルミネンスおよび/または感光性を示すいかなる材料も指す。「(H + F)」という用語は、完全に水素化された置換基、部分的にフッ素化された置換基、またはペルフルオロ化された置換基を含む、水素およびフッ素の組合せすべてを意味することが意図される。「発光最大」とは、エレクトロルミネンスの最大強度が得られる、ナノメートル単位の波長を意味する。エレクトロルミネンスは、一般に、ダイオード構造で測定され、テストすべき材料を2つの電気接触層間に挟み、電圧を印加する。光強度および波長は、たとえば、それぞれ、フォトダイオードおよびスペクトログラフによって測定することができる。さらに、全体を通してIUPAC番号付け方式が用いられ、周期表の族は、左から右に1から18と番号付けされる(CRC化学物理学便覧(CRC Handbook of Chemistry and Physics)、第81版、2000年)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のIr(III)化合物は、上で定義されたような式Iを有する。この化合物は、ビス-シクロメタル化(cyclometalated)錯体と呼ばれることが多い。本発明のシクロメタル化錯体は、中性および非イオン性であり、そのまま昇華ができる。真空蒸着によって得られたこれらの材料の薄膜は、良好から優れたエレクトロルミネンス特性を示す。

【0013】

本発明のIr(III)化合物中の配位子の2つは、図1に示された式IIを有するフ

10

20

30

40

50

エニルピリジン配位子またはフェニルピリミジン配位子である。式 I I の R¹ から R⁸ 基は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、およびシアノ基、ならびにフルオロ基、フッ素化アルキル基、およびフッ素化アルコキシ基などの、有機化合物の従来の置換基から選択してもよい。これらの基は、部分的にまたは完全にフッ素化（ペルフルオロ化する）ことができる。

【 0 0 1 4 】

前駆体 2 - フェニルピリジンおよび 2 - フェニルピリミジン、図 1 の式 I I - H は、（非特許文献 3）に記載されたような、置換された 2 - クロロピリジンまたは 2 - クロロピリミジンとアリールボロン酸とのスズキ（Suzuki）カップリングを用いて、良好な収率から優れた収率で調製される。この反応は、図 3 に示された式（1）のピリジン誘導体について示され、ここで、X および Y は、置換基を表す。
10

【 0 0 1 5 】

式 I I - H を有する 2 - フェニルピリジンおよび 2 - フェニルピリミジン化合物の例が、下記表 1 に示されている。

【 0 0 1 6 】

【 表 1 】

表 1

化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
1-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
1-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
1-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H

【 0 0 1 7 】

【表2】

1-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
1-h	N	-	H	H	H	H	H	F	H	H
1-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
1-j	N	-	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
1-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
1-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
1-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
1-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
1-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
1-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
1-q	N	-	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
1-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-t	C	Cl	H	H	F	H	H	H	H	H
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
1-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
1-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
1-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
1-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
1-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H
1-ab	C	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H	H
1-ac	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ad	C	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H	H
1-ae	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H	H
1-af	C	H	H	CH ₃	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ag	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H
1-ah	C	H	H	H	H	F	H	F	H	H
1-ai	C	H	t-Bu	H	H	F	H	F	H	H
1-aj	C	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ak	C	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	H
1-al	C	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	H

10

20

30

40

【0018】

ここで、「t-Bu」は、第三級ブチル基を表す。

【0019】

本発明のIr(III)化合物中の第3の配位子は、ホスフィノアルコキシドである。図2に示されたような式III-Hを有する前駆体ホスフィノアルカノール化合物は、たとえば、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ジフェニルホスフィノ)エタノールについて、(非特許文献4)に報告された手順などの、既知の手順を用いて調製することができる。この方法は、ジフェニルホスフィノメチルリチウムとヘキサフルオロアセチ

50

ルアセトンとの反応、その後の加水分解を伴う。

【0020】

代わりに、ホスフィノアルカノール化合物は、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシドと、対応する第二級ホスフィン(R^9_2PH)または塩としてのその脱プロトン化形態([R^9_2P]M)との反応を用いて調製することができ、ここで、Mは、Li、Na、またはKである。脱プロトン化形態は、第二級ホスフィンと、BuLiまたはt-BuOKなどの強塩基との処理によって調製することができる。

【0021】

代わりに、ホスフィノアルカノール化合物は、ハロヒドリンのジリチウム化(dilithiated)誘導体を使用して作ることができ、これは、(非特許文献5)に記載されているように調製することができる。ジリチオ(dilithio)誘導体をクロロホスフィンと反応させて、所望のホスフィノアルカノール配位子を生成する。ハロヒドリンは、HHal(Hal=Cl、Br、I;(非特許文献6)を参照のこと)でのエポキシド(「オキシラン」とも呼ばれる)の開環などの、さまざまな文献の方法によって作られる。これは、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシドに特に有用であり、これは、ブイ・エー・ペトロフ(Petrov, V. A.)らの(特許文献7)、(非特許文献7)に記載されているように調製することができる。本発明のプロセスにおいて、乾燥プロモヒドリンをn-ブチルリチウムと組合せ、ここで、プロモヒドリンに対するn-ブチルリチウムのモル比は、約2である。ホスフィノアルカノールを調製するための好ましいプロセスは、下記工程を含む。

- (1) エポキシドをHBr水溶液と組合せて、プロモヒドリンを形成する工程
- (2) 工程(1)由来のプロモヒドリンを単離し、水を除去する工程
- (3) 工程(2)由来の乾燥プロモヒドリンをn-ブチルリチウムと組合せる工程であって、プロモヒドリンに対するn-ブチルリチウムのモル比が約2である工程
- (4) クロロホスフィンを工程(3)の生成物に加える工程
- (5) 酸を工程(4)の生成物に加える工程

エポキシドは、アルキル基、部分的にフッ素化されたアルキル基、およびペルフルオロアルキル基などの基、好ましくはトリフルオロメチル基と置換することができる。クロロホスフィンは、クロロジアルキルホスフィンまたはクロロジアリールホスフィンであり、好ましくは、クロロジフェニルホスフィンである。酸は、最後の反応工程でプロトンを与えるいかなるブレンステッド酸であってもよく、好ましくはトリフルオロ酢酸であってもよい。この反応方式は、図4に示された式(2)中のビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシドを用いて示されている。ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシドから誘導されたプロモヒドリンのジリチウム化(dilithiation)は、BuLi 2当量で、0.5時間以内に-78°Cで行うことができる。これは、文献の手順(非特許文献5)と異なり、文献の手順は、BuLi 1当量を3時間使用し、その後、ナフチルリチウム1当量を5時間-78°Cで使用する。ナフチルリチウムは、市販されていず、製造するにはより高価である。本発明のプロセスは、一般に、より速く、かつ、容易に入手可能なブチルリチウムを使用する。

【0022】

式II-II-Hの好ましいホスフィノアルカノール中、R⁹は、C₆F₅またはC₆H_pY_{5-p}であり、ここで、YはCF₃であり、pは3または4である。好ましくは、少なくとも1つのR¹⁰はCF₃であり、mは2である。

【0023】

略記が角括弧内に示された適切なホスフィノアルカノール化合物の例としては、下記が挙げられる。

1-ジフェニルホスフィノ-2-プロパノール[dppOH]

1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ジフェニルホスフィノ)エタノール[PO-1H]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(3',5'-ジトリフルオロメチル

10

20

30

40

50

フェニル)ホスフィノ)エタノール[PO-2H]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(4'-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エタノール[PO-3H]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(ペントフルオロフェニル)ホスフィノ)エタノール[PO-4H]

上記化合物からのホスフィノアルコキシド配位子は、それぞれ下記である(略記が角括弧内に示されている)。

1-ジフェニルホスフィノ-2-プロポキシド[dppO]

1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ジフェニルホスフィノ)エトキシド[PO-1]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(3',5'-ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エトキシド[PO-2]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(4'-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ)エトキシド[PO-3]

1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ビス(ペントフルオロフェニル)ホスフィノ)エトキシド[PO-4]

【0024】

本発明のイリジウム錯体は、最初に、フェニルピリジン配位子またはフェニルピリミジン配位子を有する中間体イリジウムダイマーを調製することによって、調製することができる。このダイマーは、図5に示された式IVを有するジクロロ架橋ダイマー、または図5に示された式Vを有するジヒドロキソ架橋ダイマーであってもよく、ここで、

式IVおよびV中、

L^a 、 L^b 、 L^c 、および L^d は、互いに同じまたは異なってもよく、 L^a 、 L^b 、 L^c 、および L^d の各々は、上で定義されたような式IIを有し、

式V中、

$B = H$ 、 C_6H_5 、または C_2H_5 。

【0025】

式IVを有するジクロロ架橋ダイマーは、一般に、2-エトキシエタノールなどの適切な溶媒中で、三塩化イリジウム水和物を2-フェニルピリジンまたは2-フェニルピリミジンと反応させることによって、調製することができる。式Vを有するイリジウム架橋ダイマーは、一般に、三塩化イリジウム水和物を2-フェニルピリジンまたは2-フェニルピリミジンと反応させ、次に、NaOBを加えることによって、調製することができる。これらのジシクロメタル化(dicyclobalated)錯体は、下記実施例で説明されるように、ホスフィノアルカノールと反応させる前に単離し(任意に)精製することができるか、単離せずに使用することができる。クロロジシクロメタル化錯体は、二相のまたは均質な条件下で、NaOHなどの塩基またはホスフィノアルカノールの塩の存在下で、ホスフィノアルカノールと反応させることができる。ホスフィノアルカノールの塩をジクロロ架橋ダイマーとともに使用する場合、また、式Vを有する中間体を使用する場合、合成に付加的な塩基が必要ではない。

【0026】

式Iを有する化合物(L^a は、 L^b と同じである)の例は、下記表2に示され、ここで、 R^1 から R^8 は、式Iに示されたとおりであり、Aは、Cである。

【0027】

10

20

30

40

【表3】

表2

化合物	L'	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
2-a	PO-1	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-b	PO-2	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-c	PO-1	H	H	H	H	F	H	F	H
2-d	PO-2	H	H	H	H	F	H	F	H
2-e	PO-1	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-f	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-g	PO-2	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-h	PO-1	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-i	PO-2	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-j	PO-1	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
2-k	PO-1	H	t-Bu	H	H	F	H	F	H
2-l	PO-1	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-m	PO-3	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-n	PO-3	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-o	PO-1	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
2-p	PO-2	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
2-q	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
2-r	PO-2	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
2-s	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H
2-t	PO-4	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-u	PO-4	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-v	PO-2	H	H	H	H	H	H	H	H

【0028】

ここで、「t-Bu」は、第三級ブチル基を表す。

30

【0029】

(電子デバイス)

本発明は、また、2つの電気接触層間に配置された、少なくとも1つの光活性層を含む電子デバイスであって、電子デバイスの少なくとも1つの層が、本発明のイリジウム錯体を含む、電子デバイスに関する。デバイスは、付加的な正孔輸送層および電子輸送層を有することが多い。典型的な構造が、図1に示されている。デバイス100は、アノード層110と、カソード層150とを有する。アノードに隣接して、正孔輸送材料を含む層120がある。カソードに隣接して、電子輸送材料を含む層140がある。正孔輸送層と電子輸送層との間に、光活性層130がある。層120、130、および140は、個別にかつ集合的に活性層と呼ばれる。

40

【0030】

デバイス100の用途によって、光活性層130は、印加電圧によって活性化される発光層(発光ダイオードまたは発光電気化学セルにおけるような)、放射エネルギーに応答し、印加バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を発生する材料の層(光検出器におけるような)であってもよい。光検出器の例としては、光伝導セル、フォトトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタ、および光電管、および光電池が挙げられ、これらの用語は、ジョン・マーカス(Markus, John)、電子工学・核工学辞典(Electronics and Nucleonics Dictionary)、470および476(マグロウヒル・インコーポレイテッド(McGraw-Hill, Inc.)1966年)に記載されている。

50

10

20

【0031】

本発明のイリジウム化合物は、層130の光活性材料または層140の電子輸送材料として特に有用である。好ましくは、本発明のイリジウム錯体は、ダイオードの発光材料として使用される。これらの用途において、本発明の化合物は、効果的であるために固体マトリックス希釈剤中にある必要がないことがわかっている。層の総重量に基いて、20重量%を超えるイリジウム化合物、100%までのイリジウム化合物である層を、発光層として使用することができる。付加的な材料が、イリジウム化合物を備えた発光層中に存在することができる。たとえば、発光の色を変えるために蛍光染料が存在してもよい。希釈剤も加えてよい。希釈剤は、ポリ(N - ビニルカルバゾール)およびポリシランなどのポリマー材料であってもよい。それは、また、4 , 4' - N , N' - ジカルバゾールビフェニルまたは第三級芳香族アミンなどの小さい分子であってもよい。希釈剤を使用する場合、イリジウム化合物は、一般に小量で存在し、通常、層の総重量に基いて20重量%未満、好ましくは10重量%未満で存在する。

【0032】

いくつかの場合、イリジウム錯体は、1を超える異性体形態で存在してもよいし、異なった錯体の混合物が存在してもよい。OLEDの上記説明において、「イリジウム化合物」という用語は、化合物および/または異性体の混合物を網羅することが意図されることが理解されるであろう。

【0033】

高効率LEDを達成するために、正孔輸送材料のHOMO(最大占有分子軌道関数)は、アノードの仕事関数と揃わなければならず、電子輸送材料のLUMO(最小非占有分子軌道関数)は、カソードの仕事関数と揃わなければならない。これらの材料の化学的適合性および昇華温度も、電子輸送材料および正孔輸送材料を選択する際に重要な考慮事項である。

【0034】

OLEDの他の層は、そのような層に有用であることが知られている、いかなる材料からも製造することができる。アノード110は、正電荷担体を注入するのに特に効率的な電極である。それは、たとえば、金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合金属酸化物を含有する材料から製造することができるし、導電ポリマーであってもよい。適切な金属としては、11族金属、4族、5族、および6族の金属、ならびに8~10族遷移金属が挙げられる。アノードが発光性であるべき場合、インジウム-スズ-酸化物などの、12族、13族、および14族金属の混合金属酸化物が、一般に使用される。アノード110は、また、(非特許文献8)に記載されているようなポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。アノードおよびカソードの少なくとも1つが、発生した光を観察することができるよう少なくとも部分的に透明でなければならない。

【0035】

層120用の正孔輸送材料の例が、たとえば、(非特許文献9)に要約されている。正孔輸送分子および正孔輸送ポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子は、N , N'ジフェニル-N , N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1 , 1' - ピフェニル] - 4 , 4' - ジアミン(「TPD」)、1 , 1 - ビス[(ジ - 4 - トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(「TAPC」)、N , N' - ビス(4 - メチルフェニル) - N , N' - ビス(4 - エチルフェニル) - [1 , 1' - (3 , 3' - ジメチル)ピフェニル] - 4 , 4' - ジアミン(「ETPD」)、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N , N , N' , N' - 2 , 5 - フェニレンジアミン(「PDA」)、a - フェニル - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチレン(「TPS」)、p - (ジエチルアミノ) - ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(「DEH」)、トリフェニルアミン(「TPA」)、ビス[4 - (N , N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル](4 - メチルフェニル)メタン(「MPMP」)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ)スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(「PPR」または「DEASP」)、1 , 2 - トランス - ビス(9H - カルバゾール - 9 - イル)シクロブタン(「DC

Z B」)、N, N, N', N' - テトラキス(4-メチルフェニル)- (1, 1' - ピフェニル)- 4, 4' - ジアミン(「TTB」)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物である。一般に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、およびポリアニリンである。上記のような正孔輸送分子を、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中にドープすることによって、正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

【0036】

層140用の電子輸送材料の例としては、トリス(8-ヒドロキシキノラート)アルミニウム(「Alq₃」)などの金属キレート化オキシノイド化合物、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(「DDPA」)または4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(「DPA」)などのフェナントロリンベースの化合物、ならびに2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(「PBD」)および3-(4-ビフェニリル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(「TAZ」)などのアゾール化合物が挙げられる。層140は、電子輸送を促進し、また、層界面における励起子の急冷を防止するためにバッファ層または閉込め層として役立つように、機能することができる。好ましくは、この層は、電子移動度を促進し、励起子の急冷を低減する。

【0037】

カソード150は、電子または負電荷担体を注入するのに特に効率的な電極である。カソードは、アノードより仕事関数が低い、いかなる金属または非金属であってもよい。カソード用の材料は、希土類元素およびランタニド、ならびにアクチニドを含めて、1族のアルカリ金属(たとえば、Li, Cs)、2族(アルカリ土類)金属、12族金属から選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム、およびマグネシウム、ならびに組合せなどの材料を使用することができる。動作電圧を低下させるために、有機層とカソード層との間に、Li含有有機金属化合物も配置することができる。

【0038】

有機電子デバイス中に他の層を有することが知られている。たとえば、導電性ポリマー層120と活性層130との間に、正電荷輸送および/またはこれらの層のバンドギャップマッチングを促進するか、保護層として機能するための層(図示せず)があってもよい。同様に、活性層130とカソード層150との間に、負電荷輸送および/またはこれらの層間のバンドギャップマッチングを促進するか、保護層として機能するための付加的な層(図示せず)があってもよい。当該技術分野において知られている層を使用することができる。さらに、上記層のいずれも、2以上の層からなってもよい。代わりに、無機アノード層110、導電性ポリマー層120、活性層130、およびカソード層150の一部または全部を、電荷担体輸送効率を高めるために表面処理してもよい。各構成要素層の材料の選択は、好ましくは、高デバイス効率のデバイスを提供するという目標のバランスをとることによって決定される。

【0039】

各機能層が、1を超える層から構成されてもよいことが理解される。

【0040】

デバイスは、適切な基材上に、個別の層を、順次、蒸着させることによって、準備することができる。ガラスおよびポリマーフィルムなどの基材を使用することができる。熱蒸着、化学蒸着などの従来の蒸着技術を用いることができる。代わりに、任意の従来のコーティング技術を用いて、適切な溶媒での溶液または分散液から有機層をコーティングすることができる。一般に、異なった層は、次の範囲の厚さを有する。アノード110、500~5000、好ましくは1000~2000；正孔輸送層120、50~1000、好ましくは200~800；発光層130、10~1000、好ましくは100~800；電子輸送層140、50~1000、好ましくは200~800；カソード150、200~10000、好ましくは300~5000。デバイス内の電子

10

20

30

40

50

- 正孔再結合ゾーンの位置、およびしたがって、デバイスの発光スペクトルは、各層の相対厚さによって影響されることがある。したがって、電子 - 正孔再結合ゾーンが発光層中にあるように、電子輸送層の厚さを選択しなければならない。所望の層厚さ比は、使用される材料の厳密な性質による。

【0041】

本発明のイリジウム化合物で製造されたデバイスの効率を、デバイス内の他の層を最適化することによって、さらに向上させることができることが理解される。たとえば、Ca、Ba、またはLiFなどの、より効率的なカソードを使用することができる。動作電圧を低下させるか、量子効率を高める、成形された基材および新規の正孔輸送材料も、適用可能である。さまざまな層のエネルギーレベルを調整し、エレクトロルミネセンスを促進するために、付加的な層も加えることができる。10

【0042】

本発明のイリジウム錯体は、熒光およびフォトルミネセンスであり、OLED以外の用途に有用であろう。たとえば、イリジウムの有機金属錯体は、酸素感受性指示薬、バイオアッセイ中の熒光指示薬、および触媒として用いられている。

【実施例】

【0043】

次の実施例は、本発明のいくつかの特徴および利点を示す。それらは、本発明を例示するが、限定しないことが意図される。パーセンテージはすべて、特に明記しない限り、重量による。20

【0044】

(実施例1)

この実施例は、イリジウム化合物を形成するのに使用される2-フェニルピリジンおよび2-フェニルピリミジンの調製を示す。

【0045】

使用された一般手順は、(非特許文献3)に記載されていた。典型的な実験において、脱気水200mL、炭酸カリウム20g、1,2-ジメトキシエタン150mL、Pd(
PPh₃)₄0.5g、置換2-クロロピリジン(キノリンまたはピリミジン)0.05mL、および置換フェニルボロン酸0.05mLの混合物を、16~30時間還流した(80~90)。結果として生じる反応混合物を、水300mLで希釈し、CH₂C_l₂(2×100mL)で抽出した。組合された有機層をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を真空によって除去した。液体生成物を分別真空蒸留によって精製した。固体材料をヘキサンから再結晶させた。単離した材料の典型的な純度は、>98%であった。30

【0046】

2-(2',4'-ジメトキシフェニル)ピリジンを、[(dpbp)PdCl₂]触媒の存在下で、2-クロロピリジンと、2,4-ジメトキシフェニルマグネシウムプロミドとのクマダ(Kumada)カップリングによって調製し、ここで、dpbpは、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン)を表す。

【0047】

新たな材料の出発材料、収率、融点、および沸点は、表3に示されている。NMRデータおよび分析データは、表4に示されている。40

【0048】

【表4】

表3
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの調製

化合物	%単位の収率	°C単位の沸点／mmHg(融点)	
1-s	70	---	
1-a	72	---	
1-b	48	---	
1-u	75	(76-78)	10
1-c	41	(95-96)	
1-d	38	(39-40)	
1-e	55	74.5/0.1	
1-g	86	71-73/0.07	
1-t	65	77-78/0.046	
1-k	50	(38-40)	
1-m	80	72-73/0.01	
1-f	22	52-33/0.12	
1-v	63	95-96/13	
1-w	72		
1-x	35	61-62/0.095	20
1-y	62	(68-70)	
1-z	42	66-67/0.06 (58-60)	
1-aa	60		
1-ab	61.5	70-72/0.03	
1-ac	39	66-68/0.01	
1-ad	76	75-76/0.01 (54-56)	
1-ae	76	69-70/0.06 (44-46)	
1-af	84	(83-85)	
1-ag	72	64-65/0.026	
1-ah	36	62/0.01	
1-ai	49	99-101/0.26	30
1-aj	58	108-109/0.1	
1-ak	46	76-77/01 (52-54)	

【0049】

【表5】

表4
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	見出された(計算された) 分析値%またはMS(M ⁺)
1-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C, 64.50 (64.57) H, 3.49 (3.59) N, 6.07 (6.28)
1-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07 (1H) 9.00(1H)	-60.82 (3F,s), -116.96 (1F, m)	C, 59.56 (59.75) H, 3.19 (2.90) N, 5.52 (5.81)
1-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35 (1H) 8.99(1H)	-62.75 (3F,s), -63.10 (3F, s)	C, 53.68 (53.60) H, 2.61 (2.40) N, 4.53 (4.81)
1-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50 (1H)	-62.89 (s)	C, 69.17 (70.33) H, 3.79 (3.66) N, 4.88 (5.12)
1-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14 (s)	C, 53.83 (53.73) H, 2.89 (2.61) N, 9.99 (10.44)
1-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H),	-62.78 (3F, s), -112.61 (1F,m)	C, 59.73 (59.75) H, 2.86 (2.90) N, 5.70 (5.81)

【0050】

【表6】

表4
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	見出された(計算された) 分析値%またはMS(M ⁺)
1-e	3.80(3H), 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63 (s)	C, 61.66 (61.90) H, 3.95 (4.04) N, 5.53 (5.38)
1-g	2.70(3H), 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03 (m)	C, 76.56 (77.00) H, 5.12 (5.30) N, 5.43 (7.50)
1-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73 (3F, s) -113.67 (1F, m)	C, 50.51 (52.17) H, 1.97 (2.17) N, 5.09 (5.07)
1-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75 (3F, s) -111.49 (m)	C, 60.39 (59.75), H, 3.38 (2.90), N, 5.53 (5.51)
1-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63 (3F, s) -111.24 (m)	C, 52.13 (52.17) H, 2.16 (2.17) N, 4.85 (5.07)
1-f	7.55(3H), 7.77(2H), 8.06(1H), 8.87(1H)	-62.57(s)	257(M ⁺ , C ₁₂ H ₇ F ₃ CIN ⁺), 222(M-Cl)
1-v	3.8(3H), 6.95(1H), 7.30(1H), 7.50(1H), 7.58(1H), 7.75(1H), 7.90(1H), 8.87(1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N, 5.53 (5.48)

【0051】

【表7】

表4
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	見出された(計算された) 分析値%またはMS(M ⁺)
1-w	8.54 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.08 (3F, s)	10
1-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H,m), 7.68 (2H, m), 7.95(1H, m), 8.65(1H, m);	-109.70 (1F, m), -113.35(1F, m).	20
1-y	6.94(1H), 7.62(2H), 7.82(1H), 8.03(1H), 8.96(1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
1-z	6.85(1H), 6.93(1H), 7.80, 7.90, 8.05(3H), 8.89(1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45(1F, m).	30
1-aa	7.70(3H,m), 7.85(3H, m), 7.80, 7.90, 8.85(1H,m).		
1-ab	2.39(3H), 6.99(2H), 7.02(1H), 7.57(1H), 7.99(1H) 8.56(1H)	-102.96 (1F, m), -113.18 (1F,m)	40

【0052】

【表8】

表4
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	見出された(計算された) 分析値%または MS (M ⁺)
1-ac	2.47(3H), 7.17(1H), 7.63(1H), 7.91(1H), 8.48(2H), 8.60 (1H), 9.00(1H)	-63.23 (s)	
1-ad	2.25(3H), 6.90(2H), 7.55(2H), 8.50(1H), 8.85(1H),	-110.37 (1F, m) -113.50 (1F,m)	10
1-ae	2.35(3H), 7.05(1H), 7.55(2H), 8.01(1H), 8.18(1H), 8.50(1H)	-63.03 (s)	20
1-af	2.43(3H) 7.66(1H), 7.87(1H), 8.47(2H), 8.59 (1H)	-63.18 (s)	30
1-ag	7.20(1H), 7.65(3H), 8.10(1H), 8.17(1H), 8.65(1H), 9.43(1H)	-63.05 (s)	
1-ah	6.90(1H), 7.18(2H), 7.68(2H), 7.95(1H), 8.65(1H),	-109.70 (1F, m) -113.35 (1F, m)	40

【0053】

【表9】

表4
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	見出された(計算された) 分析値%またはMS(M ⁺)
1-aj	1.35(9H) 7.34(1H) 7.72(1H) 7.88(1H) 8.44(2H) 8.61(1H)	-63.19	10
1-ak	2.46(3H) 7.15(1H) 7.60(1H) 7.73(2H) 8.11(2H) 8.59(1H)	-62.86	20

【0054】

化合物1-a1は、文献に以前に報告されている。

【0055】

(実施例2~4)

これらの実施例は、ホスフィノアルカノール前駆体化合物の調製を示す。

【0056】

(実施例2)

この実施例は、前駆体化合物1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-ビス(トリフェニルホスフィノ)-エタノール(PO-1H)の調製を示す。この化合物は、2つの異なった方法で作った。

【0057】

(方法a)

ホスフィノアルカノールを、(非特許文献10)の手順に従って作った。窒素下で、予冷された(10~15)、ジフェニルホスフィン(10g、0.053mol)を乾燥THF(50mL)に溶かした溶液に、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシド(12g、0.066mol)を1滴ずつ加えた。反応混合物を25で2日間攪拌し、その後、NMR分析は、>90%転化を示した。溶媒を真空中で除去し、残留粘性油を真空中で蒸留して、留分(0.05mmHgにおける沸点110~114)8gを生じ、これは、放置すると結晶化した。この材料(>95%純度)のNMRデータおよび融点(59~62)の両方が、アール・ティー・ボア(Boere, R.T.)らの(非特許文献4)に報告されたものと一致した。¹H NMR(CDCl₃, 20), δ: 7.3~7.8(m, 10H, 芳香族(arom.)H); 2.8(br.s.; 1H, OH); 2.2(s, 2H, CH₂)。¹⁹F NMR(CDCl₃, 20), δ: -77.3(d, J_{F-P}=15.5Hz)。³¹P NMR(CDCl₃, 20), δ: -24.4(セプテット(septet), J_{P-F}=15.5Hz)。

【0058】

(方法b)

(i) 1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-ブロモエタノール、BrCH₂C(CF₃)₂OHの調製。1,1-ビス(トリフルオロメチル)オキシラン(100g; 0.55mol; 本願特許出願人への(特許文献7)、2000に記載されたように調製さ

10

20

30

40

40

50

れた)を、30~40で、ドライアイスコンデンサ、温度計、および磁気攪拌棒を備えた丸底ガラスフラスコ内に入ったHBr 47%水溶液100mLに、ゆっくり加えた。反応混合物を還流下で3時間攪拌した。その時点で、温度が90に上昇した。室温への冷却後、底層を分離し、MgSO₄で乾燥させ、蒸留して、104g(72%)のBrCH₂C(CF₃)₂OH、沸点101~103を生じた。¹H NMR(CDCl₃): 3.50(br s, 1H, -OH), 3.70(s, 2H, CH₂)。¹⁹F NMR(CDCl₃): -75.9(s)。この材料を、次の工程の前に、新たにか焼されたモレキュラーシーブ(4)で乾燥させた。

【0059】

(i) 窒素下で、-78に冷却された乾燥エーテル(110mL)中の1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロモエタノール(5.64g; 上述されたように調製された)の攪拌溶液に、ヘキサン中の1.6M n-BuLi(アルドリッヂ(Aldrich); 27mL)を1滴ずつ加えた。-78で1時間後、クロロジフェニルホスフィン(ストレム(Strem); 4.53g)を、強力な攪拌で、結果として生じるジリチウム化誘導体溶液に1滴ずつ加えた。混合物を3時間20分間-78で攪拌した後、室温にゆっくり温めさせ、次に、室温で一晩攪拌した。溶媒を真空中で除去した。ジクロロメタン(10mL)およびトリフルオロ酢酸(1.66mL)を残留物に加え、混合物を、ジクロロメタンを使用してシリカゲルカラム(5×25cm)でクロマトグラフィで分離した。生成物を油として単離し、これは、真空中で乾燥させると結晶化した。白色結晶固体としての生成物の収率は、5.3g(71%)であった。この化合物は、方法aに従って合成された材料と同一であることがわかった。

【0060】

(1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-ビス(トリフェニルホスフィノ)-エトキシド[PO-1])

エトキシド配位子PO-1のナトリウム塩を作るために、水素化ナトリウムをTHF中のアルコールに加えた。真空中で揮発性成分を除去することによって塩を単離した。

【0061】

(実施例3)

この実施例は、ホスフィノアルカノール前駆体化合物Ar₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂の調製を示し、ここで、Ar=3,5-(CF₃)₂C₆H₃[PO-2H]である。

【0062】

(方法a)

窒素下で、THF(30mL)中の(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₂PH(1.50g; 3.27mmol; (非特許文献11)に記載されたように調製された)の攪拌溶液を、-78に冷却し、n-BuLiをヘキサン(2.06mL; 3.30mmol)に溶かした1.6M溶液で処理して、濃紫色反応混合物を生成した。後者に、攪拌しながら、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシド(0.59g; 0.453mL; 3.27mmol)を加え、混合物を室温に温めさせた。室温で一晩攪拌した後、溶液をトリフルオロ酢酸0.3mLで処理し、蒸発させて乾燥状態にした。残留物のフラッシュクロマトグラフィ(シリカゲル、塩化メチレン-ヘキサン体積50:50)、その後の真空昇華により、Ar₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂(1.52g; 73%; 対応するホスフィンオキシドでわずかに汚染された)が生成した。C₂₀H₉F₁₈OPについて計算された分析値、%: C, 37.6; H, 1.4。見出された、%: C, 37.5; H, 1.4。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 8.0(m, 6H, 芳香族H); 3.9(br s.; 1H, OH); 2.9(s, 2H, CH₂)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -63.9(s, 12F, (CF₃)₂C₆H₃); -77.8(d, J_{F-P}=19.4Hz, 6F, (CF₃)₂COH)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -22.1(セプテット, J_{P-F}=19.4Hz)。

。

10

20

30

40

50

【0063】

(方法b)

窒素下で、-78に冷却された乾燥エーテル(20mL)中の1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロモエタノール(0.91g)の搅拌溶液に、ヘキサン中の1.6M n-BuLi(アルドリッヂ; 4.35mL)を1滴ずつ加えた。-78で1時間後、(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₂PCl(1.63g; カサルヌオーボ(Casalnuovo)らの米国特許公報(特許文献8)に記載されたように調製された)を、強力な搅拌で、結果として生じるジリチウム化誘導体溶液に1滴ずつ加えた。-78で2時間搅拌した後、混合物を室温にゆっくり温めさせ、次に、室温で一晩搅拌した。溶媒を真空中で除去した。ジクロロメタン(5mL)およびトリフルオロ酢酸(0.26mL)を残留物に加えた。混合物のフラッシュクロマトグラフィ(シリカゲル、ジクロロメタン)により、固体Ar₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂(1.32g; 62%)が生成し、これは、方法bに従って合成された材料と同一であることがわかった。10

【0064】

(実施例4)

この実施例は、ホスフィノアルカノール前駆体化合物、Ar₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂の調製を示し、ここで、Ar=4-CF₃C₆H₄(PO-3H)である。

【0065】

窒素下で、-78に冷却された乾燥エーテル(46mL)中の1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロモエタノール(2.28g)の搅拌溶液に、ヘキサン中の1.6M n-BuLi(アルドリッヂ; 10.93mL)を1滴ずつ加えた。-78で1時間後、(4-CF₃C₆H₄)₂PCl(3.28g; (非特許文献12)に記載されたように調製された)を、強力な搅拌で、結果として生じるジリチウム化誘導体溶液に1滴ずつ加えた。-78で2時間搅拌した後、混合物を室温にゆっくり温めさせ、次に、室温で一晩搅拌した。溶媒を真空中で除去した。ジクロロメタン(7mL)およびトリフルオロ酢酸(0.64mL)を残留物に加えた。混合物のフラッシュクロマトグラフィ(シリカゲル、ジクロロメタン)、その後の溶媒蒸発および真空乾燥により、わずかに黄色の油としてのAr₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂(3.36g; 81%)が生成した。¹C₁₈H₁₁F₁₂OPについて計算された分析値、%: C, 43.0; H, 2.2。見出された、%: C, 42.8; H, 2.2。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 7.7(m, 8H, 芳香族H); 3.6(br.s.; 1H, OH); 2.9(s, 2H, CH₂)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -63.5(s, 6F, CF₃C₆H₄); -77.6(d, J_{F-P}=18.6Hz, 6F, (CF₃)₂COH)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -27.1(セプテット, J_{P-F}=18.6Hz)。30

【0066】

(実施例5)

この実施例は、ホスフィノアルカノール前駆体化合物、Ar₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂の調製を示し、ここで、Ar=C₆F₅(PO-4H)である。

【0067】

窒素下で、-78に冷却された乾燥エーテル(70mL)中の1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロモエタノール(3.43g)の搅拌溶液に、ヘキサン中の1.6M n-BuLi(アルドリッヂ; 16.43mL)を1滴ずつ加えた。-78で30分後、(C₆F₅)₂PCl(5.0g; (非特許文献13)に記載されたように調製された)を、強力な搅拌で、結果として生じるジリチウム化誘導体溶液に1滴ずつ加えた。-78で5.5時間搅拌した後、混合物を室温にゆっくり温めさせ、次に、室温で一晩搅拌した。溶媒を真空中で除去した。ジクロロメタン(10mL)およびトリフルオロ酢酸(0.96mL)を残留物に加えた。混合物のフラッシュクロマトグラフィ(シリカゲル、ジクロロメタン)、その後の溶媒蒸発および真空乾燥により、白色固体としてのAr₂PC₂H₂C(OH)(CF₃)₂(1.58g; 23%)が生成した。C₁₆H₃F4050

¹ ₆ O Pについて計算された分析値、% : C, 35.2; H, 0.55。見出された、% : C, 35.1; H, 0.05。¹ H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 3.3 (s, 2H, CH₂); 3.6 (br. s.; 1H, OH)。¹ ⁹ F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -77.8 (d, J_{F-P} = 20.5 Hz, 6F, CF₃); -130.6 (m, 4F, o-C₆F₅); -150.0 (t, J_{F-F} = 20 Hz; 2F, p-C₆F₅); -161.0 (m, 4F, m-C₆F₅)。³ ¹ P NMR (CD₂Cl₂, 20), : -57.6 (m)。

【0068】

(実施例6)

この実施例は、ジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体の形成を示す。

10

【0069】

このIr錯体は、2-エトキシエタノール水溶液中でのIrCl₃·nH₂Oと対応する2-アリールピリジンとの反応によって調製した。この方法は、2-フェニルピリジンについての文献の手順((非特許文献14);(非特許文献15))と同様である。IrCl₃·nH₂O、2-アリールピリジン(Irあたり2.2~2.8当量)、2-エトキシエタノール(IrCl₃·nH₂O 1gあたり約30mL)、および水(2-エトキシエタノール30mLあたり約5mL)の混合物を、還流(N₂)下で4~10時間強力に攪拌した。室温への冷却後、濃縮HCl(IrCl₃·nH₂O 1gあたり3mL)を加え、混合物を30分間攪拌した。混合物を水で希釈し、1~2時間攪拌し、濾過した。固体生成物を、水、メタノールで洗浄し、真空中で乾燥させた。収率は、65から99%であった。

【0070】

(実施例7)

この実施例は、式Iを有する本発明のIr錯体の形成を示す。

【0071】

(ホスフィノアルカノール配位子を含有するジシクロメタル化アリールピリジンイリジウム(III)単核錯体)

一般的の手順は、実施例6からのジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体、ホスフィノアルカノール化合物(Irあたり1.1~1.5当量)、1,2-ジクロロエタン(DCE; 3~12mL)、およびNaOH 10%水溶液(2~10倍過剰)を組合せ、固体がすべて溶解するまで還流(N₂)下で攪拌し、次に、さらに0.5~1.5時間攪拌することであった。生成物を単離し、空气中で精製した。有機層を分離し、短いシリカゲルプラグで濾過し、体積を0.5~2mLに低減した。残留物をヘキサンで処理すると、所望の生成物の結晶化(1~3時間)をもたらし、これを分離し、ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥させた。3つの錯体(2-b、2-g、2-j、および2-u)のX線分析により、窒素原子のトランス配置が示された。³ ¹ P NMR = ³ ¹ P - {¹ H} NMR。

【0072】

(化合物2-a(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-a bで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(150mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(100mg)、DCE(3mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で1時間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカゲルプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を1~2mLに低減し、ヘキサン(10mL;部分でportionwise)で処理した。淡黄色結晶を分離し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.22g(97%)。C₄₀H₂₈F₁₀N₂IrOP·C₂H₄Cl₂について計算された分析値、%: C, 47.4; H, 3.0; N, 2.6。見出された、%: C, 47.5; H, 3.1; N, 2.5。¹ H NMR(CD₂Cl₂, 20), : 2.5 (s, 3H, CH₃); 2.51 (s, 3H, C

40

50

H₃) ; 3.0 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (s, 溶媒C₂H₄C₁₂), 5.5 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.5 (m, 2H, 芳香族H) ; 6.65 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.0 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.4 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.6 (m, 3H, 芳香族H) ; 8.0 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.2 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.3 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : -75.1 (m, 3F, CF₃) ; -78.8 (m, 3F, CF₃) ; -109.2 (m, 1F, 芳香族F) ; -109.9 (m, 1F, 芳香族F) ; -110.4 (m, 1F, 芳香族F) ; -111.0 (m, 1F, 芳香族F)。³¹P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 10.2 (s)。

【0073】

(化合物2-b(表2))

実施例1からのフェニルビリジン化合物1-a bで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(200mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H(270mg)、DCE(6mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で25分間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を1~2mLに低減し、ヘキサン(10mL;部分で)で処理した。淡黄色結晶を分離し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.38g(97%)。C₄₄H₂₄F₂₂N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 42.7; H, 1.9; N, 2.3。見出された、%: C, 42.5; H, 1.9; N, 2.3。¹H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 2.5 (s, 3H, CH₃) ; 2.51 (s, 3H, CH₃) ; 3.1 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 8.3 Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.5 Hz, 1H, CH₂) ; 5.4 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.6 (m, 2H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.9 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.25 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.7 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.1 (m, 5H, 芳香族H) ; 8.25 (m, 1H, 芳香族H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : -63.8 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -64.1 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -75.0 (m, 3F, HOCCCF₃) ; -79.1 (m, 3F, HOCCCF₃) ; -107.6 (m, 1F, 芳香族F) ; -108.1 (m, 1F, 芳香族F) ; -109.7 (m, 2F, 芳香族F)。³¹P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 14.6 (s)。構造は、X線分析によって確認された。

【0074】

(化合物2-c(表2))

実施例1からのフェニルビリジン化合物1-a hで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(200mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(150mg)、DCE(5mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で0.5時間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を1~2mLに低減し、ヘキサン(10mL;部分で)で処理した。淡黄色結晶を分離し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.29g(94%)。C₃₈H₂₄F₁₀N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 48.7; H, 2.6; N, 3.0。見出された、%: C, 49.1; H, 2.7; N, 2.8。¹H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 3.05 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (d, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂) ; 5.4 (m,

1 H , 芳香族 H) ; 6 . 1 (m , 1 H , 芳香族 H) ; 6 . 5 (m , 2 H , 芳香族 H) ; 7 . 0 (m , 8 H , 芳香族 H) ; 7 . 5 (m , 6 H , 芳香族 H) ; 7 . 7 (t , 1 H , 芳香族 H) ; 7 . 7 . 8 (t , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 1 5 (d , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 3 (d d , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 5 (d , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 9 (d , 1 H , 芳香族 H) 。 19 F NMR (CD₂Cl₂, 20) , : - 75 . 0 (m , 3 F , CF₃) ; - 78 . 9 (m , 3 F , CF₃) ; - 108 . 6 (m , 1 F , 芳香族 F) ; - 109 . 2 (m , 1 F , 芳香族 F) ; - 110 . 3 (m , 1 F , 芳香族 F) ; - 110 . 9 (m , 1 F , 芳香族 F) 。 31 P NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 10 . 4 (s) 。

【 0075 】

(化合物 2 - d (表 2))

10

実施例 1 からのフェニルビリジン化合物 1 - a h で作られたジクロロ架橋複核ビス - シクロメタル化 Ir 錯体 (150 mg) 、実施例 3 からのホスフィノアルカノール PO - 2 H (190 mg) 、 DCE (5 mL) 、および 10 % NaOH (1 mL) の混合物を、還流 (N₂) 下で 20 分間強力に攪拌した。黄色有機層 (青色フォトルミネセンス) を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を 1 ~ 2 mL に低減し、ヘキサン (5 mL) で処理した。淡黄色針状結晶を分離し、ヘキサン (3 × 5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率 : 0 . 255 g (85 %) 。 C₄₂H₂₀F₂₂N₂IrOP について計算された分析値、% : C , 41 . 7 ; H , 1 . 7 ; N , 2 . 3 。見出された、% : C , 41 . 7 ; H , 1 . 2 ; N , 2 . 4 。 1 H NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 3 . 1 (dd , J_{H-H} = 16 . 6 Hz , J_{H-P} = 8 . 3 Hz , 1 H , CH₂) ; 3 . 8 (dd , J_{H-H} = 16 . 6 Hz , J_{H-P} = 12 . 4 Hz , 1 H , CH₂) ; 5 . 45 (m , 1 H , 芳香族 H) ; 6 . 15 (m , 1 H , 芳香族 H) ; 6 . 6 (m , 2 H , 芳香族 H) ; 6 . 9 (t , 1 H , 芳香族 H) ; 7 . 0 (t , 1 H , 芳香族 H) ; 7 . 25 (d , 2 H , 芳香族 H) ; 7 . 7 (m , 2 H , 芳香族 H) ; 7 . 9 (t , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 1 (m , 2 H , 芳香族 H) ; 8 . 2 (d , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 25 (d , 1 H , 芳香族 H) ; 8 . 4 (dd , 2 H , 芳香族 H) ; 8 . 9 (d , 1 H , 芳香族 H) 。 19 F NMR (CD₂Cl₂, 20) , : - 63 . 7 (s , 6 F , 芳香族 CF₃) ; - 64 . 0 (s , 6 F , 芳香族 CF₃) ; - 75 . 0 (m , 3 F , HOCCF₃) ; - 79 . 1 (m , 3 F , HOCCF₃) ; - 106 . 9 (m , 1 F , 芳香族 F) ; - 107 . 4 (m , 1 F , 芳香族 F) ; - 109 . 5 (m , 2 F , 芳香族 F) 。 31 P NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 14 . 6 (s) 。

20

30

40

50

【 0076 】

(化合物 2 - e (表 2))

実施例 1 からのフェニルビリジン化合物 1 - a g で作られたジクロロ架橋複核ビス - シクロメタル化 Ir 錯体 (110 mg) 、実施例 2 からのホスフィノアルカノール PO - 1 H (85 mg) 、 DCE (3 mL) 、および 10 % NaOH (1 mL) の混合物を、還流 (N₂) 下で 0 . 5 時間強力に攪拌した。黄色有機層 (青色フォトルミネセンス) を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を約 0 . 5 mL に低減し、ヘキサン (5 mL ; 部分で) で処理した。淡黄色結晶を分離し、ヘキサン (3 × 5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率 : 0 . 17 g (99 %) 。 C₄₀H₂₆F₁₂N₂IrOP · 1 / 2 C₂H₄Cl₂ について計算された分析値、% : C , 46 . 8 ; H , 2 . 7 ; N , 2 . 7 。見出された、% : C , 46 . 4 ; H , 2 . 7 ; N , 2 . 4 。 1 H NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 3 . 05 (dd , J_{H-H} = 16 . 2 Hz , J_{H-P} = 8 . 7 Hz , 1 H , CH₂) ; 3 . 65 (dd , J_{H-H} = 16 . 2 Hz , J_{H-P} = 11 . 7 Hz , 1 H , CH₂) ; 3 . 8 (s , 溶媒 C₂H₄Cl₂) , 6 . 1 (m , 1 H , 芳香族 H) ; 7 . 0 (m , 10 H , 芳香族 H) ; 7 . 4 (m , 3 H , 芳香族 H) ; 7 . 5 (m , 2 H , 芳香族 H) ; 7 . 7 (m , 1 H , 芳香族 H) ; 7 . 9 (m , 5 H , 芳香族 H) ; 8 . 5 (d , 1 H , 芳香族 H) ; 9 . 0 (d , 1 H , 芳香族 H) 。 19 F NMR (CD₂Cl₂, 20) ,

) , : - 62.4 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; - 62.7 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; - 75.1 (m, 3F, CF₃) ; - 79.0 (m, 3F, CF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 10.6 (s)。

【0077】

(化合物2-f(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-acで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(350mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(205mg)、DCE(4mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で30分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物を短いシリカゲルプラグで濾過し、次に、体積を約1mLに低減し、ヘキサン(10mL)で処理した。1時間後、淡緑黄色結晶(青色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.44g(90%)。C₄₄H₂₈F₁₈N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 45.3; H, 2.4; N, 2.4。見出された、%: C, 45.0; H, 2.2; N, 2.3。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 2.35 (s, 3H, CH₃) ; 2.5 (s, 3H, CH₃) ; 2.9 (dd, J_{H-H} = 16.5Hz, J_{H-P} = 10.2Hz, 1H, CH₂) ; 3.3 (dd, J_{H-H} = 16.5Hz, J_{H-P} = 12.1Hz, 1H, CH₂) ; 6.5 (d, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 2H, 芳香族H) ; 6.8 (d, 1H, 芳香族H) ; 7.0 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.2 (m, 4H, 芳香族H) ; 7.4 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.5 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.6 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.75 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.9 (d, 2H, 芳香族H) ; 8.2 (m, 2H, 芳香族H) ; 8.65 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20) , : -58.2 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -59.8 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -62.7 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.0 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -73.5 (m, 3F, HOCCF₃) ; -79.2 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 11.4 (s)。

【0078】

(化合物2-g(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-acで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(200mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H(190mg)、DCE(5mL)、および10%NaOH(0.7mL)の混合物を、還流(N₂)下で15分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、体積を約2~3mLに低減し、ヘキサン(10mL)で処理した。淡黄色結晶(青色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.30g(87%)。C₄₈H₂₄F₃₀N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 40.1; H, 1.7; N, 2.0。見出された、%: C, 40.1; H, 1.2; N, 2.1。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 2.35 (s, 3H, CH₃) ; 2.55 (s, 3H, CH₃) ; 2.95 (dd, J_{H-H} = 16.6Hz, J_{H-P} = 9.5Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.6Hz, J_{H-P} = 12.5Hz, 1H, CH₂) ; 6.6 (d, 1H, 芳香族H) ; 6.8 (d, 1H, 芳香族H) ; 7.2 (d, 2H, 芳香族H) ; 7.3 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.6 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.8 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.9 (m, 3H, 芳香族H) ; 8.1 (s, 2H, 芳香族H) ; 8.2 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.6 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20) , : -58.3 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -60.1 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.1 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.6 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.9 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -64.2 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -73.0 (m, 3F, HOCCF₃) ; -79.7 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20) , : 13.7 (s)。構造は、X線分析によって確認された。

【0079】

(化合物2-h(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-adで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(430mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(310mg)、DCE(10mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N_2)下で1時間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を1~2mLに低減し、ヘキサン(10mL;部分で)で処理した。淡黄色結晶を分離し、沸騰しているトルエンから再結晶させ、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率:0.45g(65%)。C₄₇H₃₆F₁₀N₂IrOP(1:1トルエン溶媒和物)について計算された分析値、%:C, 53.4; H, 3.4; N, 2.7。見出された、%:C, 53.2; H, 3.1; N, 2.7。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 1.9(s, 3H, CH₃); 2.2(s, 3H, CH₃); 2.4(s, 溶媒トルエン); 3.0(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=9.0Hz, 1H, CH₂); 3.6(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=11.7Hz, 1H, CH₂); 5.5(m, 1H, 芳香族H); 6.1(m, 1H, 芳香族H); 6.5(m, 2H, 芳香族H); 6.7(m, 2H, 芳香族H); 7.0(m, 2H, 芳香族H); 7.2(m, 4H, 芳香族H); 7.5(m, 8H, 芳香族H); 8.05(d, 1H, 芳香族H); 8.22(dd, 1H, 芳香族H); 8.3(s, 1H, 芳香族H); 8.85(s, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -75.0(m, 3F, CF₃); -79.0(m, 3F, CF₃); -109.5(m, 1F, 芳香族F); -110.2(m, 1F, 芳香族F); -111.4(m, 1F, 芳香族F); -111.8(m, 1F, 芳香族F)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 11.2(s)。

【0080】

(化合物2-i(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-adで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(200mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H(240mg)、DCE(6mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N_2)下で1時間10分間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を2mLに低減し、ヘキサン(10mL)で処理した。1時間後、淡黄色結晶を分離し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率:0.31g(80%)。C₄₄H₂₄F₂₂N₂IrOPについて計算された分析値、%:C, 42.7; H, 1.9; N, 2.3。見出された、%:C, 42.5; H, 1.4; N, 2.4。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 1.9(s, 3H, CH₃); 2.2(s, 3H, CH₃); 3.1(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.7Hz, 1H, CH₂); 3.75(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=12.5Hz, 1H, CH₂); 5.4(m, 1H, 芳香族H); 6.1(m, 1H, 芳香族H); 6.6(m, 2H, 芳香族H); 7.2(d, 2H, 芳香族H); 7.5(d, 1H, 芳香族H); 7.7(m, 2H, 芳香族H); 8.1(m, 5H, 芳香族H); 8.3(dd, 1H, 芳香族H); 8.7(d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: -63.8(s, 6F, 芳香族CF₃); -63.9(s, 6F, 芳香族CF₃); -75.0(m, 3F, HOCCF₃); -79.1(m, 3F, HOCCF₃); -107.9(m, 1F, 芳香族F); -108.3(m, 1F, 芳香族F); -110.3(m, 1F, 芳香族F); -110.6(m, 1F, 芳香族F)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20), δ: 14.6(s)。

【0081】

(化合物2-j(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-kで作られたジクロロ架橋複核ビス-シク

ロメタル化 I r 錯体 (340 mg)、実施例 2 からのホスフィノアルカノール PO - 1 H (220 mg)、DCE (5 mL)、および 10% NaOH (1 mL) の混合物を、還流 (N_2) 下で 20 分間強力に攪拌した。黄色有機層(緑色フォトルミネンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を約 1 mL に低減し、ヘキサン (10 mL) で処理した。黄色油は、粉碎すると固化した。固体をジクロロメタン - ヘキサンから再結晶させ、ヘキサン (3×5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.45 g (90%)。

構造は、X 線分析によって確認された (H_2O 水素が錯体の O 原子に結合された 1 : 1 水和物)。 1H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 3.0 (dd, J_{H-H} = 16.6 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (s, 溶媒 C₂H₄C₁₂) , 5.5 (m, 1H, 芳香族 H) ; 5.6 (m, 1H, 芳香族 H) ; 6.4 (m, 1H, 芳香族 H) ; 6.7 (m, 4H, 芳香族 H) ; 7.0 (m, 2H, 芳香族 H) ; 7.1 (m, 1H, 芳香族 H) ; 7.4 (m, 3H, 芳香族 H) ; 7.5 (m, 2H, 芳香族 H) ; 7.7 (m, 4H, 芳香族 H) ; 8.0 (m, 2H, 芳香族 H) ; 8.8 (s, 1H, 芳香族 H) ; 9.2 (s, 1H, 芳香族 H)。 ^{19}F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : -63.3 (br m, 3F, 芳香族 CF₃) ; -63.5 (s, 3F, 芳香族 CF₃) ; -75.5 (m, 3F, CF₃) ; -78.9 (m, 3F, CF₃) ; -108.0 (m, 1F, 芳香族 F) ; -108.5 (m, 1F, 芳香族 F)。 ^{31}P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 12.2 (s)。

【0082】

(化合物 2 - k (表 2))

実施例 1 からのフェニルピリジン化合物 1 - a i で作られたジクロロ架橋複核ビス - シクロメタル化 I r 錯体 (300 mg)、実施例 2 からのホスフィノアルカノール PO - 1 H (215 mg)、DCE (5 mL)、および 10% NaOH (2 mL) の混合物を、還流 (N_2) 下で 2 時間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液を蒸発させて乾燥状態にし、ヘキサン (10 mL) で処理した。黄色油(青色フォトルミネンス)は、混合物を加熱すると溶解し、室温で数時間後、黄色固体が形成した。生成物をヘキサン (3×5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.22 g (50%)。C₄₆H₄₀F₁₀N₂I_rOPについて計算された分析値、%: C, 52.6; H, 3.8; N, 2.7。見出された、%: C, 53.5; H, 3.8; N, 2.8。 1H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 2.5 (s, 3H, CH₃) ; 2.51 (s, 3H, CH₃) ; 3.0 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (s, 溶媒 C₂H₄C₁₂) , 5.5 (m, 1H, 芳香族 H) ; 6.1 (m, 1H, 芳香族 H) ; 6.5 (m, 2H, 芳香族 H) ; 6.65 (m, 1H, 芳香族 H) ; 6.7 (m, 3H, 芳香族 H) ; 7.0 (m, 2H, 芳香族 H) ; 7.1 (m, 1H, 芳香族 H) ; 7.4 (m, 3H, 芳香族 H) ; 7.6 (m, 3H, 芳香族 H) ; 8.0 (s, 1H, 芳香族 H) ; 8.2 (s, 1H, 芳香族 H) ; 8.3 (d, 1H, 芳香族 H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族 H)。 ^{19}F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : -75.0 (m, 3F, CF₃) ; -79.0 (m, 3F, CF₃) ; -109.3 (m, 1F, 芳香族 F) ; -110.0 (m, 1F, 芳香族 F) ; -110.7 (m, 1F, 芳香族 F) ; -111.3 (m, 1F, 芳香族 F)。 ^{31}P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 10.2 (s)。

【0083】

(化合物 2 - l (表 2))

実施例 1 からのフェニルピリジン化合物 1 - a j で作られたジクロロ架橋複核ビス - シクロメタル化 I r 錯体 (217 mg)、実施例 2 からのホスフィノアルカノール PO - 1 H (100 mg)、DCE (4 mL)、および 10% NaOH (1 mL) の混合物を、還

10

20

30

40

50

流 (N_2) 下で 10 分間強力に攪拌した。黄色有機層(青緑色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカグラフで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じグラフを通過させた。組合された有機溶液を蒸発させて約 1 mL にし、ヘキサン (5 mL) で処理し、室温で一晩放置した。黄色結晶(青緑色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサン (3×2 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.195 g (66%)。C₅H₄F_{1.8}N₂I_rOPについて計算された分析値、%: C, 48.0; H, 3.2; N, 2.2。見出された、%: C, 47.6; H, 3.0; N, 2.1。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 1.3 (s, 9H, t-Bu); 1.4 (s, 9H, CH₃); 2.9 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 10.2 Hz, 1H, CH₂); 3.3 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂); 6.6 (dd, 1H, 芳香族H); 6.8 (m, 2H, 芳香族H); 7.0 (m, 3H, 芳香族H); 7.2 (m, 3H, 芳香族H); 7.4 (m, 4H, 芳香族H); 7.6 (s, 1H, 芳香族H); 7.8 (s, 1H, 芳香族H); 8.0 (m, 2H, 芳香族H); 8.2 (s, 1H, 芳香族H); 8.3 (m, 1H, 芳香族H); 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -58.4 (s, 3F, 芳香族CF₃); -59.8 (s, 3F, 芳香族CF₃); -62.4 (s, 3F, 芳香族CF₃); -62.6 (s, 3F, 芳香族CF₃); -73.2 (m, 3F, 脂肪族(aliph)CF₃); -79.2 (m, 3F, 脂肪族CF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 9.8 (s)。

【0084】

(化合物 2-m (表 2))

実施例 1 からのフェニルピリジン化合物 1-a-d で作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化 Ir 錯体 (150 mg)、実施例 4 からのホスフィノアルカノール PO-3H (140 mg)、DCE (5 mL)、および 10% NaOH (1 mL) の混合物を、還流 (N_2) 下で 1 時間 30 分間強力に攪拌した。黄色有機層(青色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカグラフで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じグラフを通過させた。組合された有機溶液の体積を 2 mL に低減し、ヘキサン (10 mL) で処理した。淡黄色結晶をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶させ、ヘキサン (3×5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.23 g (88%)。C_{4.2}H_{2.6}F_{1.6}N₂I_rOPについて計算された分析値、%: C, 45.8; H, 2.4; N, 2.5。見出された、%: C, 45.2; H, 2.2; N, 2.4。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 1.9 (s, 3H, CH₃); 2.2 (s, 3H, CH₃); 3.1 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂); 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂); 5.5 (m, 1H, 芳香族H); 6.1 (m, 1H, 芳香族H); 6.5 (m, 2H, 芳香族H); 6.9 (m, 2H, 芳香族H); 7.3 (d, 2H, 芳香族H); 7.7 (m, 6H, 芳香族H); 8.0 (m, 1H, 芳香族H); 8.2 (m, 1H, 芳香族H); 8.8 (s, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -63.9 (s, 3F, 芳香族CF₃); -64.0 (s, 3F, 芳香族CF₃); -75.0 (m, 3F, HOCCF₃); -108.9 (m, 1F, 芳香族F); -109.2 (m, 1F, 芳香族F); -111.0 (m, 1F, 芳香族F); -111.1 (m, 1F, 芳香族F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 13.1 (s)。

【0085】

(化合物 2-n (表 2))

実施例 1 からのフェニルピリジン化合物 1-a-b で作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化 Ir 錯体 (60 mg)、実施例 4 からのホスフィノアルカノール PO-3H (60 mg)、DCE (3 mL)、および 10% NaOH (0.5 mL) の混合物を、還流 (N_2) 下で 30 分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、体積を約 0.5 mL に低減し、ヘキ

10

20

30

40

50

サン (4 mL) で処理した。淡黄色結晶 (青色フォトルミネセンス) を分離し、ヘキサン (3 × 1 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.085 g (82%)。C₄₂H₂₆F₁₆N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 45.8; H, 2.4; N, 2.5。見出された、%: C, 46.4; H, 2.2; N, 2.3。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: 2.35 (s, 3H, CH₃); 2.55 (s, 3H, CH₃); 2.95 (dd, J_{H-H} = 16.6 Hz, J_{H-P} = 9.5 Hz, 1H, CH₂); 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.6 Hz, J_{H-P} = 12.5 Hz, 1H, CH₂); 6.6 (d, 1H, 芳香族H); 6.8 (d, 1H, 芳香族H); 7.2 (d, 2H, 芳香族H); 7.3 (s, 1H, 芳香族H); 7.6 (m, 3H, 芳香族H); 7.8 (s, 1H, 芳香族H); 7.9 (m, 3H, 芳香族H); 8.1 (s, 2H, 芳香族H); 8.2 (s, 1H, 芳香族H); 8.6 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: -63.9 (s, 3F, 芳香族CF₃); -64.0 (s, 3F, 芳香族CF₃); -75.1 (m, 3F, HOCCF₃); -78.8 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: 12.7 (s)。

【0086】

(化合物2-o(表2))

実施例1からのフェニルビリジン化合物1-a1で作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化Ir錯体 (170 mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H (140 mg)、DCE (3 mL)、および10%NaOH (1 mL)の混合物を、還流(N₂)下で20分間強力に攪拌した。黄色有機層(緑色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を約0.5 mLに低減し、ヘキサン (10 mL; 部分で)で処理した。黄色結晶を分離し、ヘキサン (3 × 5 mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.25 g (92%)。C₄₄H₃₆F₆N₂IrO₅P · 1/2 C₂H₄C₁について計算された分析値、%: C, 51.0; H, 3.6; N, 2.6。見出された、%: C, 50.7; H, 3.7; N, 2.7。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: 3.0 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 8.7 Hz, 1H, CH₂); 3.4 (s, 3H, CH₃O); 3.55 (s, 3H, CH₃O); 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 11.3 Hz, 1H, CH₂); 3.95 (s, 3H, CH₃O); 4.0 (s, 3H, CH₃O); 5.05 (m, 1H, 芳香族H); 5.7 (m, 1H, 芳香族H); 6.2 (m, 2H, 芳香族H); 6.6 (m, 1H, 芳香族H); 6.8 (m, 3H, 芳香族H); 6.95 (m, 2H, 芳香族H); 7.05 (m, 1H, 芳香族H); 7.4 (m, 3H, 芳香族H); 7.6 (m, 4H, 芳香族H); 8.4 (d, 1H, 芳香族H); 8.6 (d, 1H, 芳香族H); 8.7 (d, 1H, 芳香族H); 8.9 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: -75.1 (m, 3F, HOCCF₃); -79.0 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: 8.5 (s)。

【0087】

(化合物2-p(表2))

実施例1からのフェニルビリジン化合物1-a1で作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化Ir錯体 (110 mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H (125 mg)、DCE (3 mL)、および10%NaOH (1 mL)の混合物を、還流(N₂)下で20分間強力に攪拌した。黄色有機層(青緑色フォトルミネセンス)を分離し、短いシリカプラグで濾過した。水溶液層をジクロロメタンで抽出し、同じプラグを通過させた。組合された有機溶液の体積を約0.5 mLに低減し、ヘキサン (4 mL)で処理した。黄色結晶を分離し、ヘキサン (3 × 5 mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.18 g (85%)。C₄₆H₃₂F₁₈N₂IrO₅Pについて計算された分析値、%: C, 43.9; H, 2.6; N, 2.2。見出された、%: C, 43.8; H, 2.1; N, 2.4。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), δ: 3.1 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 9.1 Hz, 1H, CH₂); 3.4 (s, 3H, C

10

20

30

40

50

H₃O) ; 3.55 (s, 3H, CH₃O) ; 3.7 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂) ; 3.95 (s, 3H, CH₃O) ; 4.0 (s, 3H, CH₃O) ; 5.15 (m, 1H, 芳香族H) ; 5.75 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.2 (m, 2H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.8 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.25 (d, 2H, 芳香族H) ; 7.5 (t, 1H, 芳香族H) ; 7.65 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.7 (t, 1H, 芳香族H) ; 8.0 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.1 (d, 2H, 芳香族H) ; 8.25 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.45 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.75 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.85 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -63.7 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -64.0 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -75.1 (m, 3F, HOCCF₃) ; -78.9 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 14.6 (s)。

【0088】

(化合物2-q(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-a-eで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(520mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(340mg)、DCE(5mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で30分間強力に攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、次にジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物を短いシリカゲルプラグで濾過し、次に、体積を約3mLに低減し、ヘキサン(20mL)で処理した。1時間後、黄色結晶(青緑色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.755g(92%)。C_{45.5}H₃₄F₁₂N₂IrOP(トルエンの1/2分子で結晶化された)について計算された分析値、%: C, 50.8; H, 3.2; N, 2.6。見出された、%: C, 50.8; H, 3.1; N, 2.6。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 2.55 (s, 3H, CH₃) ; 2.6 (s, 3H, CH₃) ; 3.0 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 8.7 Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 11.7 Hz, 1H, CH₂) ; 6.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 4H, 芳香族H) ; 6.9 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.0 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.1 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.2 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.5 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.6 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.7 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.8 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.9 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.95 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.3 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.75 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -62.2 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -62.8 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -75.2 (m, 3F, HOCCF₃) ; -78.9 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 10.3 (s)。

【0089】

(化合物2-r(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-a-eで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(200mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H(230mg)、DCE(5mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で10分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、体積を約1~2mLに低減し、ヘキサン(7mL)で処理した。3時間後、淡黄色結晶(青色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサン(3×3mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.34g(90%)。C₄₆H₂₆F₂₄N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 42.4; H, 2.0; N, 2.2。見出された、%: C, 42.2; H, 1.4; N, 2.3。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 2.3 (s, 3H, CH₃) ; 2.6 (s, 3H, CH₃) ; 3.1 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 8.3 Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (dd, J_{H-H} = 16.2 Hz, J_{H-P} = 12.1 Hz, 1H, CH₂)。

₂) ; 6.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.0 (d, 1H, 芳香族H) ; 7.1 (d, 1H, 芳香族H) ; 7.2 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.7 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.9 (m, 3H, 芳香族H) ; 8.1 (m, 4H, 芳香族H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -62.9 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.0 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.6 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.9 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -75.1 (m, 3F, HOCCF₃) ; -79.1 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 14.6 (s)。

【0090】

(化合物2-s(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-akで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(220mg)、実施例2からのホスフィノアルカノールPO-1H(140mg)、DCE(4mL)、および10%NaOH(0.5mL)の混合物を、還流(N₂)下で25分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、体積を約1mLに低減し、ヘキサン(8mL)で処理した。室温で1時間、次に、+5で30分後、淡黄色結晶(緑色フォトルミネセンス)を分離し、ヘキサン(3×1mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.30g(94%)。C₄₂H₃₀F₁₂N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 49.0; H, 2.9; N, 2.7。見出された、%: C, 49.0; H, 2.8; N, 2.5。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 2.55 (s, 3H, CH₃) ; 2.6 (s, 3H, CH₃) ; 3.0 (dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.7Hz, 1H, CH₂) ; 3.6 (dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=12.1Hz, 1H, CH₂) ; 6.2 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 3H, 芳香族H) ; 7.0 (m, 4H, 芳香族H) ; 7.1 (m, 1H, 芳香族H) ; 7.4 (m, 7H, 芳香族H) ; 7.7 (m, 4H, 芳香族H) ; 8.3 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.8 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -63.3 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; -75.1 (m, 3F, HOCCF₃) ; -79.0 (m, 3F, HOCCF₃)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20), : 9.0 (s)。

【0091】

(化合物2-t(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-acで作られたジクロロ架橋複核ビス-シクロメタル化Ir錯体(160mg)、実施例5からのホスフィノアルカノールPO-4H(120mg)、DCE(4mL)、および10%NaOH(0.2mL)の混合物を、還流(N₂)下で10分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、体積を約1mLに低減し、ヘキサン(8mL)で処理した。黄色沈殿物をジクロロメタン(温かい)-ヘキサンから再結晶させ、ヘキサン(3×1mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.222g(86%)。C₄₄H₁₈F₂₈N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 39.3; H, 1.3; N, 2.1。見出された、%: C, 39.4; H, 1.2; N, 2.0。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20), : 2.5 (s, 3H, CH₃) ; 2.6 (s, 3H, CH₃) ; 2.7 (dd, J_{H-H}=17.0Hz, J_{H-P}=8.7Hz, 1H, CH₂) ; 4.3 (dd, J_{H-H}=17.0Hz, J_{H-P}=約17.0Hz, 1H, CH₂) ; 6.8 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.6 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.65 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.7 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.9 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.0 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.2 (m, 2H, 芳香族H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20), : -57.9 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -59.5 (br s, 3F, 芳香族CF₃) ; -62.8 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -63.0 (s, 3F, 芳香族CF₃) ; -74.6 (m, 3F, HOCCF₃) ; -78.7 (m, 3F, HOCCF₃) ; -124.2 (br s,

10

20

30

40

50

2 F , C₆F₅) ; 約 - 128 (非常に br s , 2 F , C₆F₅) ; - 144.5 (m , 1 F , C₆F₅) ; - 147.7 (m , 1 F , C₆F₅) ; - 157.7 (br s , 2 F , C₆F₅) ; - 159.8 (br s , 2 F , C₆F₅)。³¹P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : - 13.4 (br s)。

【0092】

(化合物2-u(表2))

実施例1からのフェニルピリジン化合物1-abで作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化Ir錯体(100mg)、実施例5からのホスフィノアルカノールPO-4H(98mg)、DCE(4mL)、および10%NaOH(0.2mL)の混合物を、還流(N₂)下で15分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、蒸発させて乾燥状態にした。黄色残留物をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶させ、ヘキサン(3×1mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。生成物(1:1ジクロロメタン溶媒和物)の収率: 0.135g(70%)。C₄₁H₂₀F₂₀N₂IrOPCl₂について計算された分析値、%: C, 40.0; H, 1.6; N, 2.3。見出された、%: C, 40.1; H, 1.5; N, 2.2。¹H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 2.5 (s, 3H, CH₃) ; 2.6 (s, 3H, CH₃) ; 2.7 (dd, J_{H-H} = 17.0Hz, J_{H-P} = 8.7Hz, 1H, CH₂) ; 4.3 (dd, J_{H-H} = 17.0Hz, J_{H-P} = 約17.0Hz, 1H, CH₂) ; 6.8 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.6 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.65 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.7 (s, 1H, 芳香族H) ; 7.9 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.0 (s, 1H, 芳香族H) ; 8.2 (m, 2H, 芳香族H) ; 8.7 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : - 76.9 (m, 3F, CF₃) ; - 78.4 (m, 3F, CF₃) ; - 108.0 (m, 1F, 芳香族F) ; - 109.7 (m, 1F, 芳香族F) ; - 109.8 (m, 1F, 芳香族F) ; - 111.8 (m, 1F, 芳香族F) ; - 124.6 (br s, 2F, C₆F₅) ; 約-129(非常にbr s, 2F, C₆F₅) ; - 145.5 (m, 1F, C₆F₅) ; - 148.8 (m, 1F, C₆F₅) ; - 158.3 (m, 2F, C₆F₅) ; - 160.5 (br s, 2F, C₆F₅)。³¹P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : - 5.3 (br s)。構造/組成は、X線分析によって確認された。

【0093】

(化合物2-v(表2))

(非特許文献14)、(非特許文献15)に記載されたように調製された、2-フェニルピリジンで作られたジクロロ架橋複核ビス・シクロメタル化Ir錯体(120mg)、実施例3からのホスフィノアルカノールPO-2H(170mg)、DCE(4mL)、および10%NaOH(1mL)の混合物を、還流(N₂)下で20分間強力に攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、組合された有機抽出物をシリカゲルカラムで濾過し、次に、蒸発させて1~2mLにし、ヘキサン(8mL、部分で)で処理した。4時間後、黄色沈殿物を分離し、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶させ、ヘキサン(3×1mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。収率: 0.22g(86%)。C₄₂H₂₄F₁₈N₂IrOPについて計算された分析値、%: C, 44.3; H, 2.1; N, 2.5。見出された、%: C, 43.9; H, 1.6; N, 2.6。¹H NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 3.1 (dd, J_{H-H} = 16.2Hz, J_{H-P} = 8.3Hz, 1H, CH₂) ; 3.8 (dd, J_{H-H} = 16.2Hz, J_{H-P} = 約12.1Hz, 1H, CH₂) ; 6.0 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.7 (m, 1H, 芳香族H) ; 6.9 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.0 (m, 4H, 芳香族H) ; 7.2 (m, 2H, 芳香族H) ; 7.7 (m, 6H, 芳香族H) ; 7.9 (m, 2H, 芳香族H) ; 8.1 (m, 2H, 芳香族H) ; 8.3 (d, 1H, 芳香族H) ; 8.9 (d, 1H, 芳香族H)。¹⁹F NMR (CD₂C₁₂, 20) , : - 63.5 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; - 63.8 (s, 6F, 芳香族CF₃) ; - 75.2 (m, 3F, CF₃COH) ; - 79.1 (m, 3F, CF₃COH)。³¹P NMR (CD₂C₁₂, 20) , : 14

10

20

30

40

50

. 0 (s)。

【 0 0 9 4 】

(実施例 8)

この実施例は、 IrCl₃ (水和物) から直接、 2 工程 1 ポット方法での、式 I を有する本発明の Ir 錫体の形成を示す。

【 0 0 9 5 】

(化合物 2 - f (表 2))

IrCl₃ (水和物 ; 約 54% Ir) 、アリールピリジン 1 - ac (12.00 g ; 86% 純度、 2 - クロロ - 4 - メチルピリジン出発材料 14% を含有した) 、 2 - エトキシエタノール (100 mL) 、および水 (20 mL) の混合物を、還流下で 2 時間攪拌した。固体のない黄褐色溶液を約 100 に冷却し、攪拌しながら、 NaOH (3.0 g) を水 (20 mL) に溶かした溶液で処理し (混合物は暗くなつた) 、次に、すぐに実施例 2 からのホスフィノアルカノール PO - 1 H で (6.0 g) で処理した。混合物は黄色になり、黄色沈殿物が形成した。水 (100 mL) を加え、混合物を 5 分間 110 (油浴) で攪拌した。混合物を室温に冷却させ、次に、約 10 で一晩保持した。固体を濾過によって分離し、水で洗浄し、フィルタで乾燥させ、温かいジクロロメタン約 400 mL に溶解した。溶液をシリカゲルカラムで濾過し、次に、ジクロロメタンで洗浄した。組合された有機溶液の体積を約 20 ~ 30 mL に低減し、ヘキサン (150 mL) で処理した。 2 時間後、淡黄色結晶沈殿物を分離し、ヘキサン (4 × 20 mL) で洗浄し、真空中で乾燥させた。 2 - f の収率 : 12.3 g (Ir に対して計算された) 。生成物は、 TLC および分光法によって純粋であることがわかった (¹H, ¹⁹F, および ³¹P NMR; 実施例 7 を参照のこと) 。

【 0 0 9 6 】

(実施例 9)

この実施例は、本発明のイリジウム錯体を使用する OLED の形成を示す。

【 0 0 9 7 】

正孔輸送層 (HT 層) と、エレクトロルミネセンス層 (EL 層) と、少なくとも 1 つの電子輸送層 (ET 層) とを含む、薄膜 OLED デバイスを、熱蒸着技術によって製造した。油拡散ポンプを有するエドワード・オート (Edward Auto) 306 エバポレータを使用した。薄膜堆積すべてのためのベース真空は、 10⁻⁶ トルの範囲内であった。堆積チャンバは、真空を壊す必要なく、 5 つの異なつた膜を堆積させることができた。

【 0 0 9 8 】

約 1000 ~ 2000 の ITO 層を有するインジウムスズ酸化物 (ITO) コーティングガラス基材を使用した。この基材を、まず、不要な ITO 領域を 1N HCl 溶液でエッティング除去することによってパターニングして、第 1 の電極パターンを形成した。ポリイミドテープをマスクとして使用した。次に、パターニングされた ITO 基材を、洗剤水溶液中で超音波洗浄した。次に、この基材を蒸留水ですすぎ、その後、イソプロパノールですすぎ、次に、トルエン蒸気中で ~ 3 時間脱脂した。

【 0 0 9 9 】

次に、洗浄され、パターニングされた ITO 基材を、真空チャンバ内に入れ、このチャンバを 10⁻⁶ トルにポンピングダウンした。次に、約 5 ~ 10 分間酸素プラズマを使用して、この基材をさらに洗浄した。洗浄後、熱蒸着によって、多数の薄膜層を、基材上に、順次、堆積させた。最後に、パターニングされた Al 金属電極を、マスクを介して堆積させた。膜厚を、水晶モニタ (サイコン (Sycon) STC - 200) を使用して、堆積中に測定した。実施例で報告された全膜厚は、公称であり、堆積した材料の密度を 1 であると想定して計算された。次に、完成した OLED デバイスを真空チャンバから取り出し、カプセル化せずに、すぐに特徴づけた。

【 0 1 0 0 】

デバイス層および厚さの概要は、表 5 に示されている。すべての場合において、アノードは、上記のような ITO であり、カソードは、厚さが 700 ~ 760 の範囲内の Al 50

であつた。

【 0 1 0 1 】

【表10】

表5

MPMP=ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)-メタン
DPA=4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

サンプル	HT層 (厚さ、Å)	EL 層 (厚さ、Å)	ET 層 (厚さ、Å)
9-1	MPMP (538)	化合物 2-a (404)	DPA (408)
9-2	MPMP (511)	化合物 2-a (411)	DPA (410)
9-3	MPMP (575)	化合物 2-c (412)	DPA (402)
9-4	MPMP (511)	化合物 2-d (411)	DPA (411)
9-5	MPMP (535)	化合物 2-e (423)	DPA (412)
9-6	MPMP (526)	化合物 2-f (436)	DPA (404)
9-7	MPMP (505)	化合物 2-g (433)	DPA (408)
9-8	MPMP (544)	化合物 2-h (424)	DPA (412)
9-9	MPMP (548)	化合物 2-i (438)	DPA (725)
9-10	MPMP (510)	化合物 2-k (404)	DPA (414)
9-11	MPMP (504)	化合物 2-o (422)	DPA (387)
9-12	MPMP (512)	化合物 2-p (408)	DPA (402)
9-13	MPMP (546)	化合物 2-q (428)	DPA (411)
9-14	MPMP (516)	化合物 2-r (462)	DPA (408)
9-15	MPMP (508)	化合物 2-s (461)	DPA (412)
9-16	MPMP (514)	化合物 2-v (406)	DPA (407)

10

20

30

40

【0102】

50

O L E D サンプルは、(1)電流 - 電圧(I - V)曲線、(2)エレクトロルミネセンス放射輝度対電圧、および(3)エレクトロルミネンススペクトル対電圧を測定することによって特徴づけた。使用された装置、200は、図7に示されている。O L E D サンプル、220のI - V曲線は、ケースレー・ソース・メジャメント・ユニット・モデル(Keithley Source-Measurement Unit Model)237、280で測定した。エレクトロルミネンス放射輝度(単位Cd/m²)対電圧は、ミノルタ(Minolta)LS-110ルミネンスマータ、210で測定し、電圧は、ケースレーSMUを使用して走査した。エレクトロルミネンススペクトルは、1対のレンズ、230を使用して、電子シャッタ、240を介して光を集め、スペクトログラフ、250を通して分散させ、次に、ダイオードアレイ検出器、260で測定することによって、得られた。3つの測定はすべて、同じ時間に行われ、コンピュータ、270によって制御された。特定の電圧におけるデバイスの効率は、L E Dのエレクトロルミネンス放射輝度を、デバイスを動作させるのに必要な電流密度で割って定めた。単位はCd/Aである。結果は、下記表6に示されている。

【0103】

【表 11】

表 6 イリジウム化合物のエレクトロルミネセンス特性			
サンプル	ピーク放射輝度、 Cd/m ²	ピーク効率、 Cd/A	近似ピーク波長、 nm
9-1	23 V で 450	4.5	460 および 500
9-2	20 V で 15	0.6	460 および 490
9-3	20 V で 450	2.8	465 および 495
9-4	20 V で 35	0.4	460 および 480
9-5	22 V で 900	5.0	470 および 510
9-6	21 V で 450	12.0	470 および 505
9-7	23 V で 25	1.0	470 および 500
9-8	22 V で 400	5.5	470 および 500
9-9	22 V で 190	1.2	465 および 495
9-10	22 V で 880	6.0	463 および 490
9-11	21 V で 700	4.0	480 および 510
9-12	20 V で 120	0.8	478 および 505
9-13	22 V で 1500	12.0	470 および 500
9-14	25 V で 250	1.8	468 および 497
9-15	22 V で 2400	17.0	500
9-16	22 V で 250	1.5	483 および 506

【図面の簡単な説明】

【0104】

10

20

30

40

50

【図1】本発明の金属錯体に有用なフェニルピリジンおよびフェニルピリミジン配位子の式II、ならびに配位子前駆体化合物の式II-Hを示す。

【図2】本発明の金属錯体に有用なホスフィノアルカンオキシド(phosphino alkanoxide)配位子の式III、および配位子前駆体化合物の式III-Hを示す。

【図3】配位子前駆体化合物、II-Hを形成する式1を示す。

【図4】配位子前駆体化合物、III-Hを形成する式2を示す。

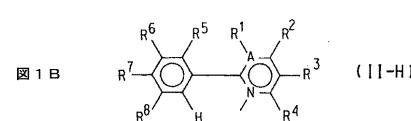
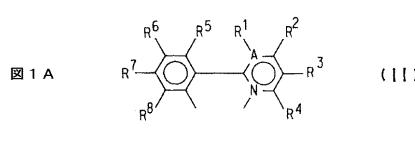
【図5】架橋Irダイマーの式IVおよびVを示す。

【図6】発光デバイス(LED)の概略図である。

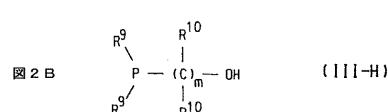
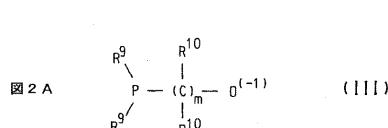
【図7】LED試験装置の概略図である。

10

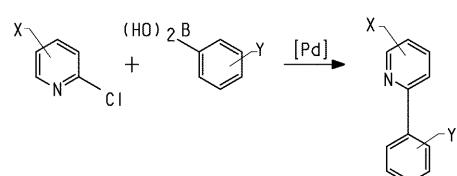
【図1】



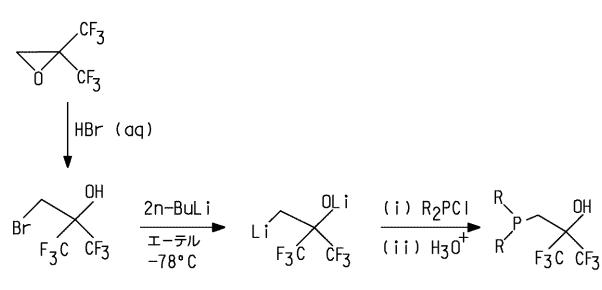
【図2】



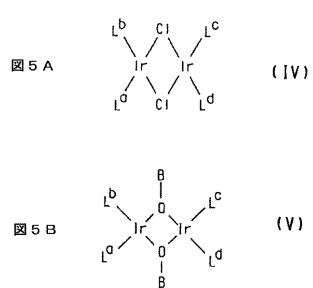
【図3】



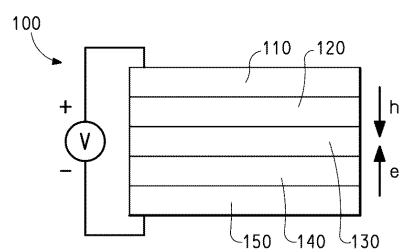
【図4】



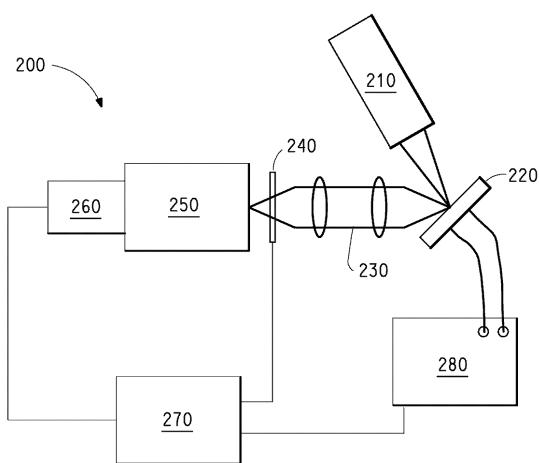
【図5】



【図6】



【図7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/04149
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/20 C07F15/00 C07F9/50 H01L51/30		
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) IPC 7 H05B C09K H01L C07F		
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 practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ;DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMIR) 10 January 2002 (2002-01-10) * page 2, First Formula, page 4, Second Formula, page 6-8, Table 1, compounds IV, V, VI, IX, X *	1-6
A	WO 01 41512 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 7 June 2001 (2001-06-07) cited in the application * the entire document *	1-6
A	US 2001/019782 A1 (KIMURA KEIZO ET AL) 6 September 2001 (2001-09-06) * the entire document *	1-6
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* 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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 June 2003	24/06/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nemes, C	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International	Application No
PCT/US 03/04149	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GRUSHIN V V ET AL: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2001, pages 1494-1495, XP002196401 ISSN: 1359-7345 * the entire document * ---	1-6
X	MARSI, K.L.; CO-SARNO, M.E.: "Synthesis, Structure Analysis, and Stereochemistry of Some Reactions of cis- and trans-2,2,5-Trimethyl-3-phenyl-1,3-oxaphospholane" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 42, no. 5, 1977, pages 778-781, XP002243253 * page 779, compound 11 * ---	13,14
X	BOERÉ, R.T. ET AL.: "Complexes of Hybrid Ligands. Synthesis of Fluoro-Alcohol Diarylphosphino Ligand and Its Complexes with Pt ²⁺ , Pd ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , and Rh ³⁺ : Crystal and Molecular Structure of a Trans Square-Planar Ni ²⁺ Complex with Two Bidentate Ligands Showing Cis-Trans Isomerism in Solution" INORGANIC CHEMISTRY, vol. 24, no. 22, 1985, pages 3680-3687, XP002243254 cited in the application * page 3684, reaction scheme *	13,14
P,X	GRUSHIN V V ET AL: "Facile preparation and synthetic applications of LiCH ₂ C(CF ₃) ₂ O _{Li} " JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 117, no. 2, 28 October 2002 (2002-10-28), pages 121-129, XP004389686 ISSN: 0022-1139 * page 122. Scheme 1 * -----	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US 03/04149
--

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 7-12 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 7-12

Present claims 7-12 lack clarity within the meaning of Article 6 PCT to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible. The claims are unclear concerning the dependencies: claims 8 and 9 have no antecedent basis in claim 7. It could be that claim 10 should be the first independent process claim with dependent claims 7, 8, 9. Claim 11 is an independent product claim on the basis of claim 7. Concerning the above said, in consequence, the status of dependency of claim 11 is also not clear. Claim 12 is an independent product claim on the basis of claim 10. The status of dependency is here again not clear.

Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear, namely claims 1-6 and 13-14.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International	Application No
PCT/US 03/04149	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0202714	A	10-01-2002	AU 7155001 A EP 1295514 A2 WO 0202714 A2 US 2002190250 A1 US 2002121638 A1		14-01-2002 26-03-2003 10-01-2002 19-12-2002 05-09-2002
WO 0141512	A	07-06-2001	AU 1807201 A CN 1413426 T EP 1252803 A1 WO 0141512 A1 US 2003017361 A1 US 2002034656 A1		12-06-2001 23-04-2003 30-10-2002 07-06-2001 23-01-2003 21-03-2002
US 2001019782	A1	06-09-2001	JP 2001345183 A JP 2001247859 A		14-12-2001 14-09-2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 05 B 33/22	H 05 B 33/22	B
// C 07 B 61/00	C 07 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウラディミール グルシン

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホケッシン ラニーミード ロード 533

(72)発明者 ヴィアチェスラフ アレキサンドロビッチ ペトロフ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホケッシン カッパ コート 2

F ターム(参考) 3K007 AB01 DB03

4H039 CA41 CA42 CD20 CD90

4H050 AA01 AA02 AA03 AB92 WB16 WB21

专利名称(译)	具有膦基烷氧基和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱化合物和用这些化合物制成的装置		
公开(公告)号	JP2005518081A	公开(公告)日	2005-06-16
申请号	JP2003568940	申请日	2003-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	ウラディミール グルシン ヴィアチェスラフ アレキサンドロビッチ ベトロフ		
发明人	ウラディミール グルシン ヴィアチェスラフ アレキサンドロビッチ ベトロフ		
IPC分类号	H01L51/50 C07B61/00 C07F9/50 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 C07F9/5004 C07F9/5068 C07F15/004 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5012 Y10S428/917		
F1分类号	H05B33/14.B C07F9/50 C07F15/00.E C07F19/00 C09K11/06.660 H05B33/22.B C07B61/00.300		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/DB03 4H039/CA41 4H039/CA42 4H039/CD20 4H039/CD90 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB16 4H050/WB21		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	60/356886 2002-02-14 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光Ir(III)化合物，以及用Ir(III)化合物制备的器件。

