

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5709528号

(P5709528)

(45) 発行日 平成27年4月30日 (2015. 4. 30)

(24) 登録日 平成27年3月13日 (2015. 3. 13)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 15/00 (2006. 01)	C O 7 F 15/00 C S P E
C O 9 K 11/06 (2006. 01)	C O 9 K 11/06 6 6 O
H O 1 L 51/50 (2006. 01)	H O 5 B 33/14 B

請求項の数 14 (全 174 頁)

(21) 出願番号	特願2010-546285 (P2010-546285)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年2月2日 (2009. 2. 2)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-511821 (P2011-511821A)		B A S F S E
(43) 公表日	平成23年4月14日 (2011. 4. 14)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051109		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開番号	W02009/100991	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成21年8月20日 (2009. 8. 20)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日	平成24年1月30日 (2012. 1. 30)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	08151313.7		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成20年2月12日 (2008. 2. 12)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジベンゾ [f, h] キノキサリンを用いたエレクトロルミネッセンス金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造 (V a) または (V b) :

【化 1】



10

20

[式中、

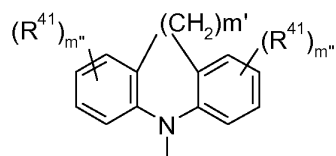
R^1 および R^2 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できる C_5-C_{12} シクロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリールまたはCNであり、

R^3 および R^8 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／または-O-で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；
 R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、Eで置換されるかおよび／または-O-で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または-O-で中断される C_1-C_{18} アルキルであるか；または

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに複素芳香環系

【化2】



を形成し；

m' が0、1または2であり；

m'' がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、且つ、0、1、2または3であり；

R^{41} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、且つ、Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 C_1-C_{25} アルキル基、 C_4-C_{18} シクロアルキル基、互いに隣接していない1個以上の炭素原子が $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-C(=O)-O-$ で置き換ええるかおよび／または1個以上の水素原子がFで置き換ええる C_1-C_{25} アルコキシ基、 C_6-C_{24} アリール基または1個以上の炭素原子がO、SまたはNで置き換ええるかおよび／または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換できる C_6-C_{24} アリールオキシ基であるかまたは2個以上の基 R^{41} が環系を形成し；

R^{45} がH、 C_1-C_{25} アルキル基、互いに隣接していない1個以上の炭素原子が $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-O-$ で置き換ええるか、および／または1個以上の水素原子がFで置き換ええる C_4-C_{18} シクロアルキル基、 C_6-C_{24} アリール基または1個以上の炭素原子がO、SまたはNで置き換ええるかおよび／または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換できる C_6-C_{24} アリールオキシ基であり、

R^{45} がH、 C_1-C_{25} アルキル基または C_4-C_{18} シクロアルキル基であり、

Dが $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；または $-C\equiv C-$ であり、

Eが $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ 、CNまたはFであり；

GがE、 C_1-C_{18} アルキル、 CF_3 、または C_2-C_{18} アルケニルであり、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} が互いに独立してH； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または-O-で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

R^{29} がH； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または-O-で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

R^{30} および R^{31} が互いに独立して C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_{18} アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールであり、且つ

R^{32} が C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_{18} アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールであり、

M^2 がIrであり、且つ

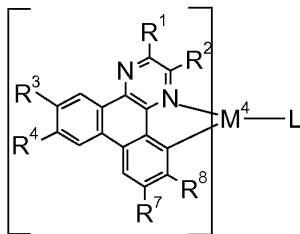
Lが二座配位子である]

を有する化合物、

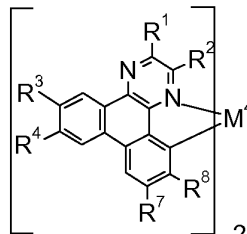
または

以下の構造(VIIa)または(VIIb)：

【化3】



(VIIa), または



(VIIb),

[式中、

M^4 がPdまたはPtであり、

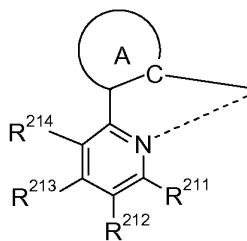
L、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 および R^8 が上に定義する通りである]

を有する化合物であり、

上記の構造(Va)及び(VIIa)において、

(i) 前記二座配位子Lが、式

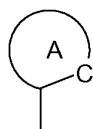
【化4】



[式中、

環A

【化5】



が、場合によりヘテロ原子を含有できる、場合により置換されたアリール基を表し、

R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} が、互いに独立して、水素、 C_1-C_{24} アルキル、 C_2-C_{24} アルケニル、 C_2-C_{24} アルキニル、アリール、ヘテロアリール、 C_1-C_{24} アルコキシ、 C_1-C_{24} アルキルチオ、シアノ、アシル、アルキルオキシカルボニル、ニトロ基またはハロゲン原子であるか、または

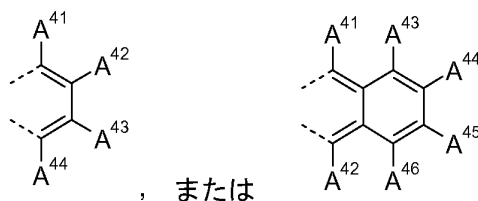
環Aが、場合により置換されたアリールまたはヘテロアリール基を表すか、または

環Aが、環Aに結合したピリジル基とともに環を形成する

(ここで、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} によって表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基およびアルキルオキシカルボニル基が置換されてよい；

R^{213} および R^{214} 、あるいは R^{212} および R^{213} が、式

【化 6】



10

[式中、

A⁴¹、A⁴²、A⁴³、A⁴⁴、A⁴⁵およびA⁴⁶が、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、C₁-C₂₄アルキル、C₁-C₂₄ペルフルオロアルキル、C₁-C₂₄アルコキシ、C₁-C₂₄アルキルチオ、場合によりG'、-NR^{25'}、R^{26'}、-CONR^{25'}、R^{26'}もしくは-COOR^{27'}で置換されてよいC₆-C₁₈アリール、またはC₂-C₁₀ヘテロアリールである、

(ここで、 R^{25} および R^{26} が、互いに独立して、 C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラ
ルキルまたは C_1-C_4 アルキルであり、

R²⁷ が C₁-C₂₄アルキル、C₆-C₁₈アリールまたはC₇-C₁₈アラルキルであり；

G' が、 C_1-C_{18} アルキル、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{305}R^{306}$ または $-CN$ （ここで、 R^{305} および R^{306} が、互いに独立して、 C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは $-O-$ で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、 R^{305} が C_1-C_{18} アルキルまたは C_6-C_{18} アリールであり、且つ R^{306} が C_1-C_{18} アルキルまたは C_6-C_{18} アリールである）である）である。]

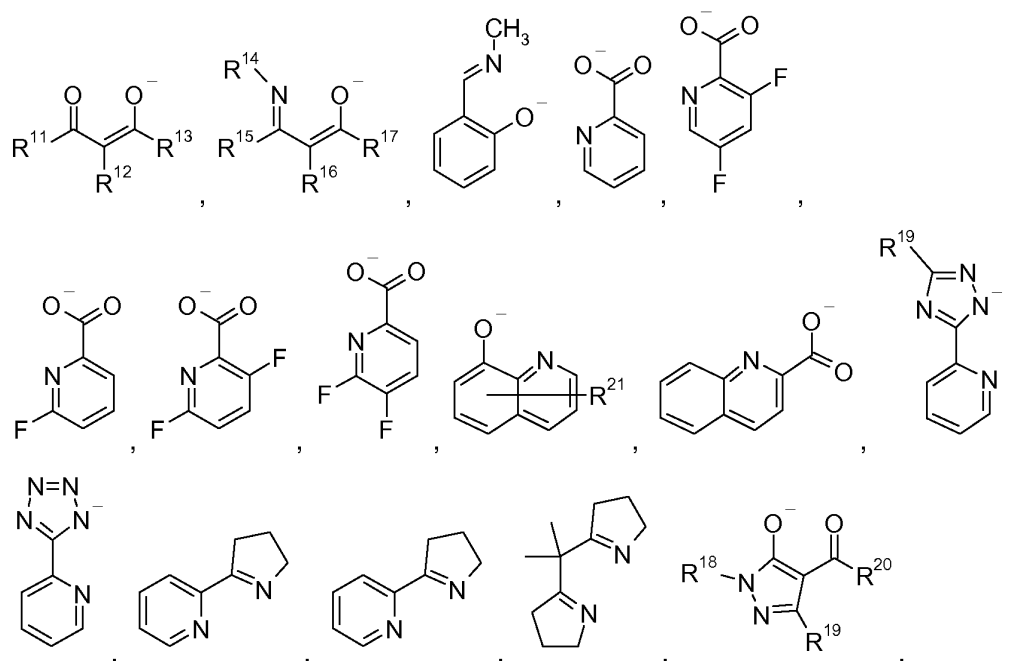
20

の基である)]

の化合物であるか；あるいは、

(i i) 前記二座配位子 L が、

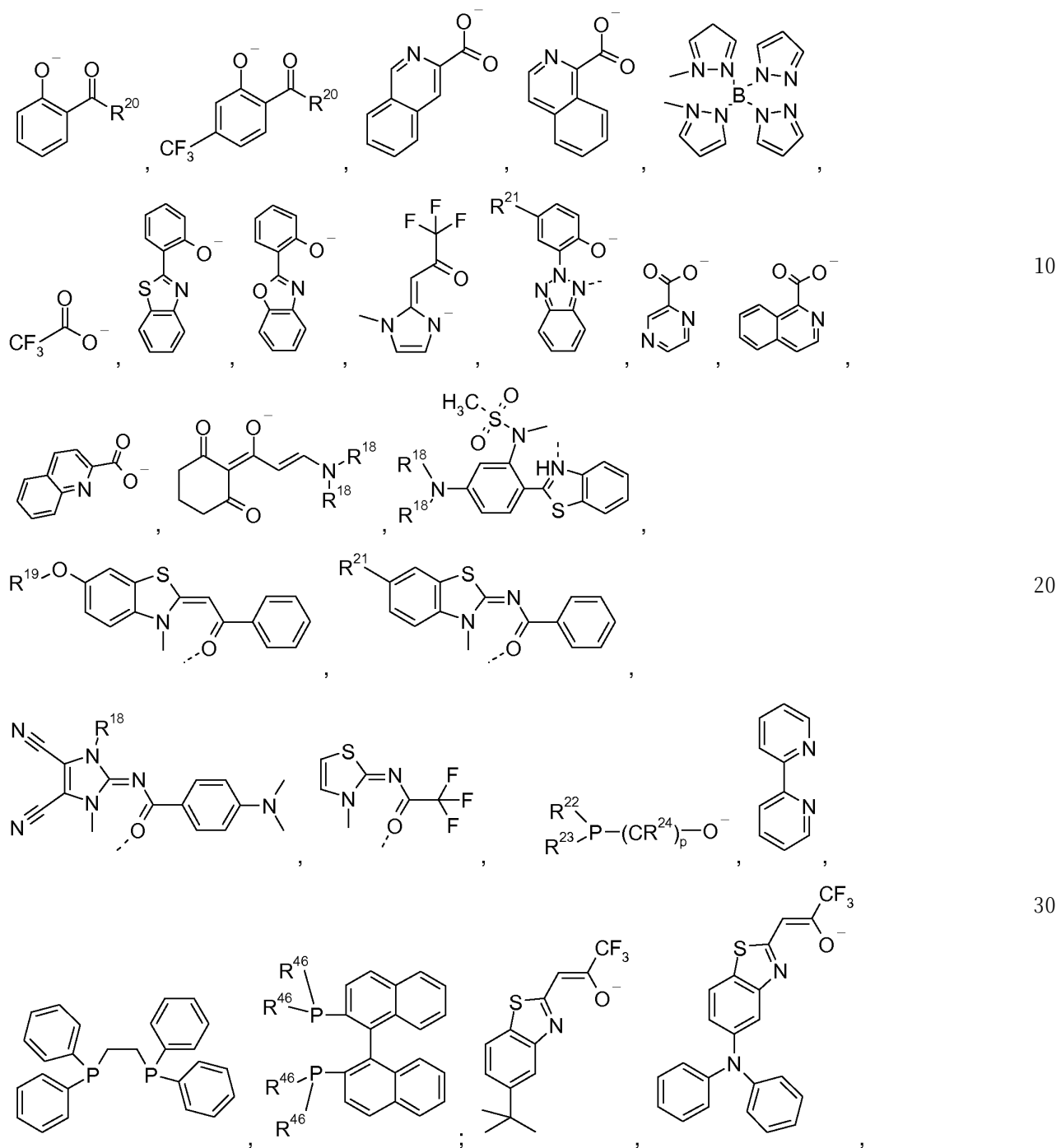
【化 7 - 1】



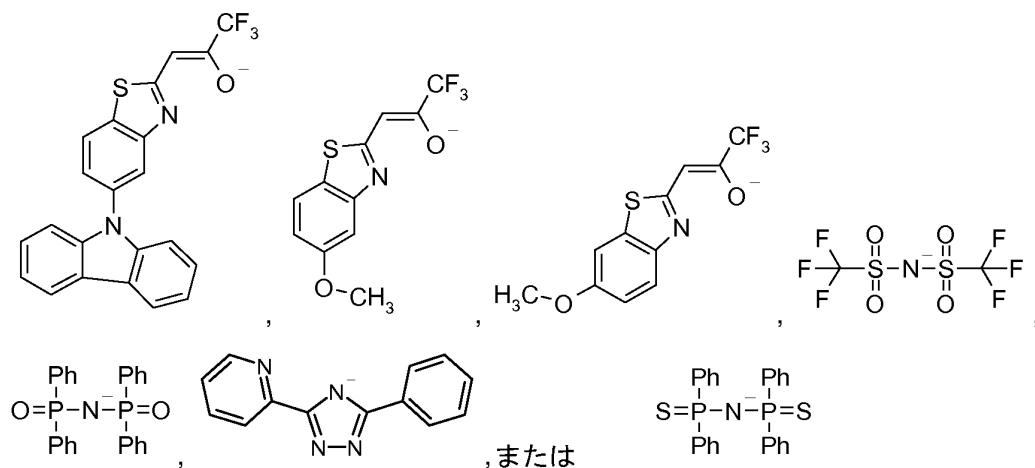
30

40

【化 7 - 2】



【化 7 - 3】



[式中、

R^{11} および R^{15} が、互いに独立して、水素、 C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリール、 C_2-C_{10} ヘテロアリールまたは C_1-C_8 ペルフルオロアルキルであり、

R^{12} および R^{16} が、互いに独立して、水素、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_8 アルキルであり、

R^{13} および R^{17} が、互いに独立して、H、 C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリール、 C_2-C_{10} ヘテロアリール、 C_1-C_8 ペルフルオロアルキルまたは C_1-C_8 アルコキシであり、
且つ

R^{14} が C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{10} アリールまたは C_7-C_{11} アラルキルであり、

R^{18} が C_6-C_{10} アリールであり、

R^{19} が C_1-C_8 アルキル、または C_1-C_8 ペルフルオロアルキルであり、

R^{20} が水素、 C_1-C_8 アルキルまたは C_6-C_{10} アリールであり、

R^{21} が水素、 C_1-C_8 アルキルまたは部分的または完全にフッ素化した C_1-C_8 アルコキシであり、

R^{22} および R^{23} が、互いに独立して、 $C_q(H+F)_{2q+1}$ または $C_6(H+F)_5$ であり、

R^{24} が、それぞれにおいて同じであるか異なっていてよく、且つHまたは $C_q(H+F)_{2q+1}$ から選択され、

R^{46} が、 C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリール、または C_1-C_8 アルキルで置換された C_6-C_{18} アリールであり、

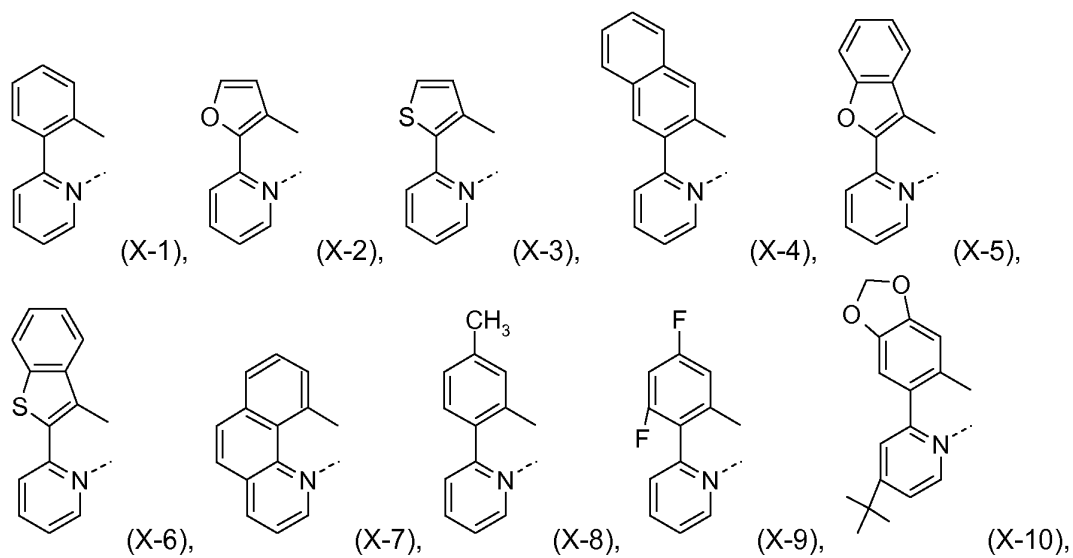
q が1～24の整数であり、

p が2または3である]

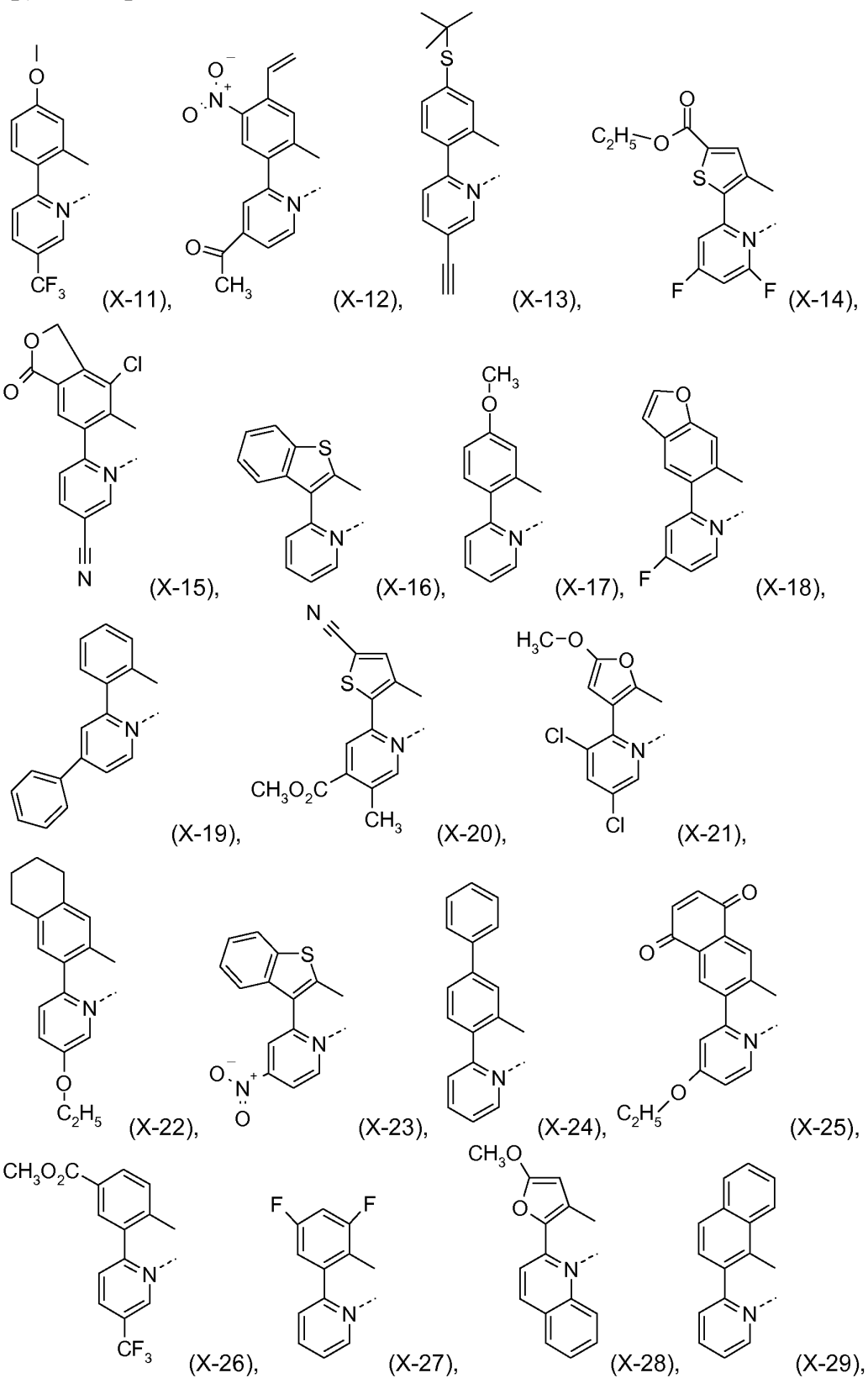
から選択される二座配位子L'であるか；あるいは、

(i i i) 前記二座配位子Lが、

【化 8 - 1】



【化 8 - 2】



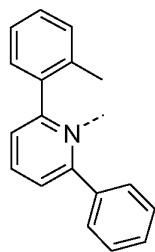
10

20

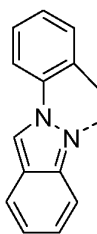
30

40

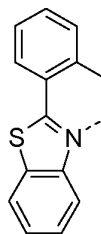
【化 8 - 3】



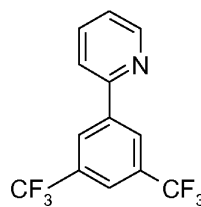
(X-30),



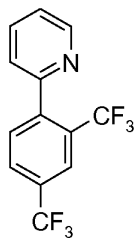
(X-32),



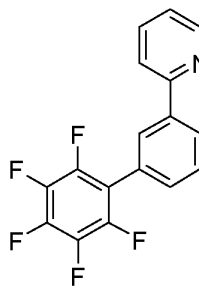
(X-33),



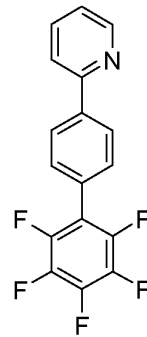
(X-34),



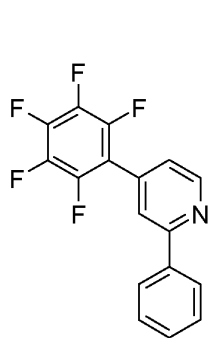
(X-35),



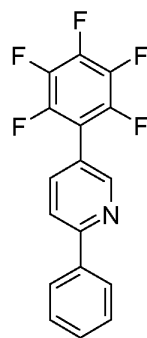
(X-36),



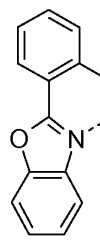
(X-37),



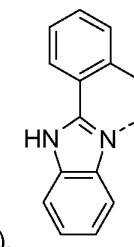
(X-38),



(X-39),

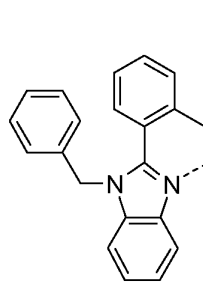


(X-40),

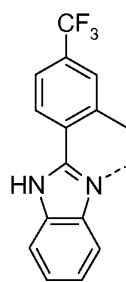


(X-41),

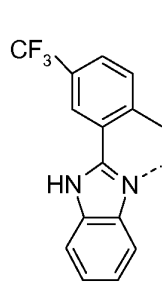
37),



(X-42),



(X-43),



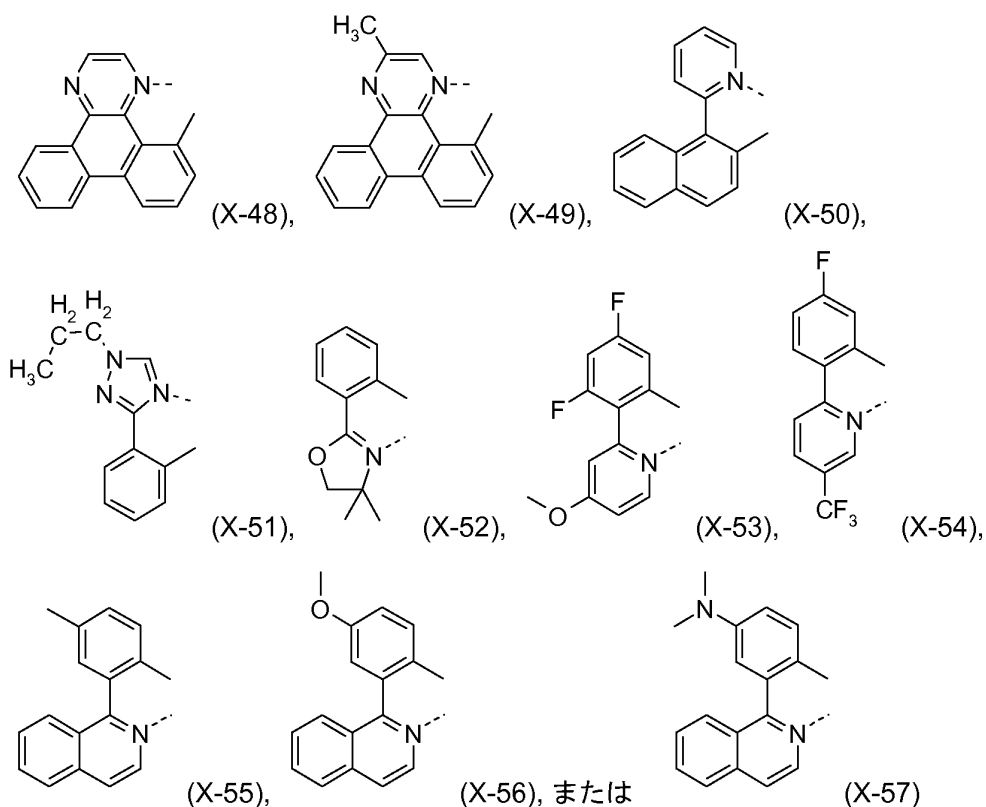
(X-44),

10

20

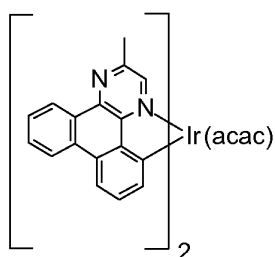
30

【化 8 - 4】



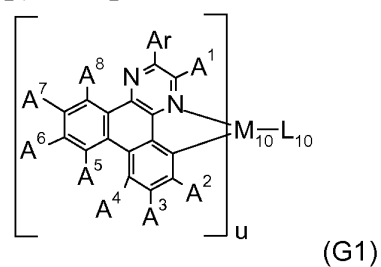
から選択される二座配位子 L'' であり、
但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^4 および R^7 の少なくとも 1 つが H とは異なり、
さらに

【化 9】



を除外し；且つ一般式

【化 10】



[式中、

Ar が 6 ～ 25 個の炭素原子を有する非置換のアリール基を表し、
 A^1 が水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基および 1 ～ 4 個の炭素原子を有する
アルコキシ基のうちのいずれか 1 つを表し；
 $A^2 \sim A^8$ がそれぞれ水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ～ 4 個の炭素原子
を有するアルコキシ基およびハロゲン基のうちのいずれか 1 つを表し；

M_{10} が第9族元素および第10族元素の金属を表し；

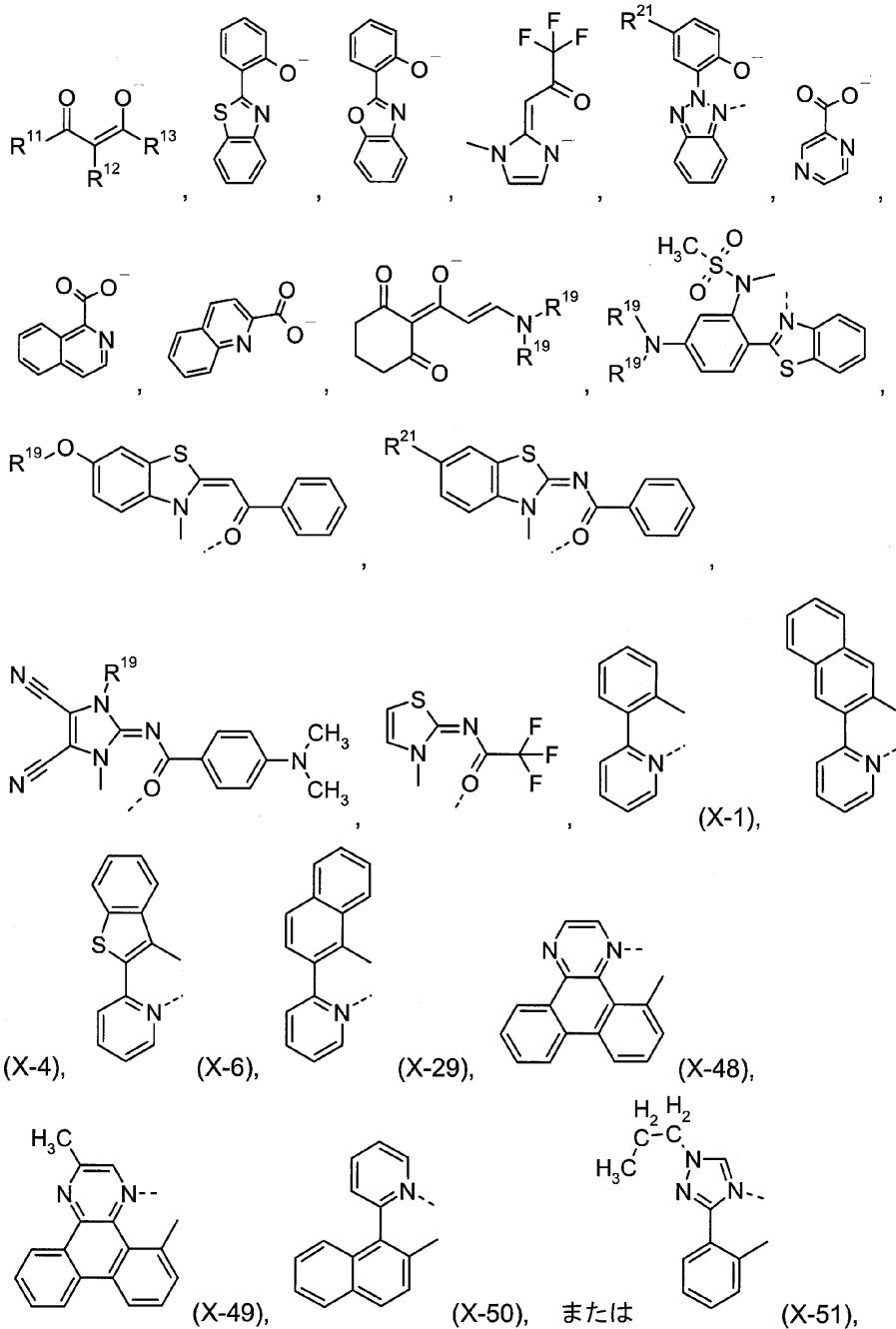
L_{10} がモノアニオン配位子を表し；

金属が第9族元素である場合はuが2であり、金属が第10族元素である場合はuが1である」によって表される構造を有する有機金属錯体を除外することを前提とする；
の化合物。

【請求項2】

Lが、

【化11】

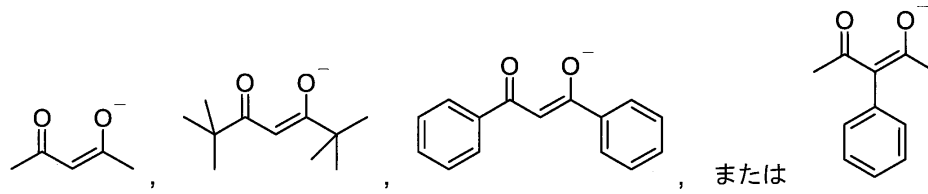


であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{19} および R^{21} が請求項1に定義する通りである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

Lが、

【化 1 2】



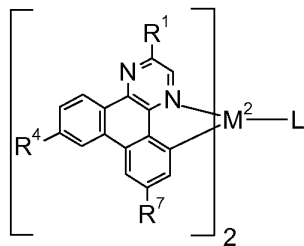
10

である、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

式

【化 1 3】



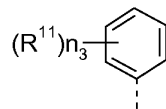
20

[式中、

M_2 がイリジウムであり、

R^1 が H、場合により 1 ～ 3 個の $C_1 - C_4$ アルキル基で置換できるシクロヘキシル、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、

【化 1 4】



30

[式中、

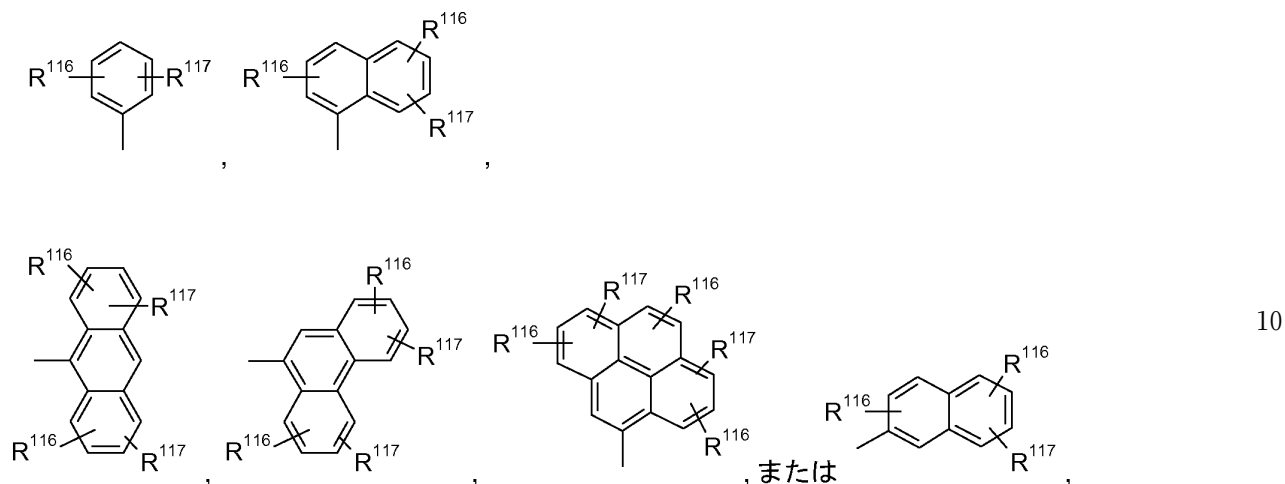
n_3 が 0 または 1、2、3、4、または 5 の整数であり、

R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、且つ $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{25}$ アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、F または CF_3 であり、

R^4 および R^7 が互いに独立して H、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、E で置換されるかおよび／または D で中断される $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、G で置換される $C_6 - C_{24}$ アリール、 $-O-$ で中断されてよい $C_1 - C_{18}$ アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化 1 5】



であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい $C_1 - C_{25}$ アルキル、または $C_1 - C_{25}$ アルコキシであるか；または

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに式

【化 1 6】



[式中、 R^{41} が H または $C_1 - C_{25}$ アルキルである]

の基を形成し、且つ

L が請求項 1 に定義する通りである]] の化合物である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

L が、

【化 1 7】



である、請求項 4 に記載の化合物。

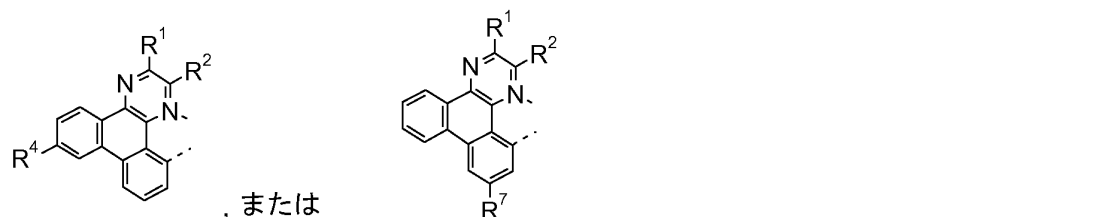
【請求項 6】

式 $L Ir (L^a)_2$ または $Ir (L^a)_3$

[式中、

L^a が式

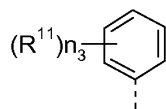
【化 1 8】



[式中、

R^1 が H、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、場合により 1 ~ 3 個の $C_1 - C_4$ アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

【化 19】



[式中、

n_3 が0または1、2、3、4、または5の整数であり、

R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、且つ C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、Fまたは CF_3 である]

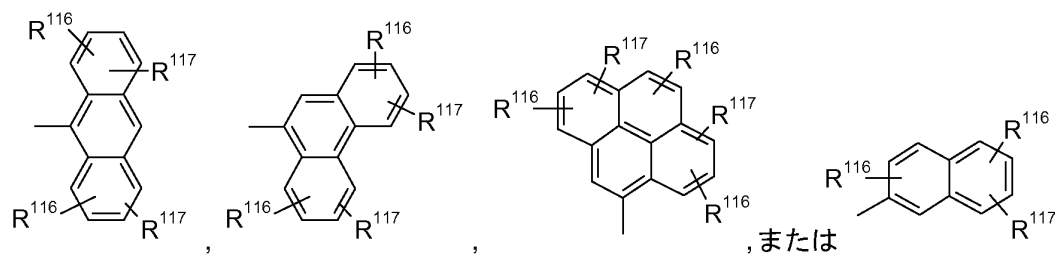
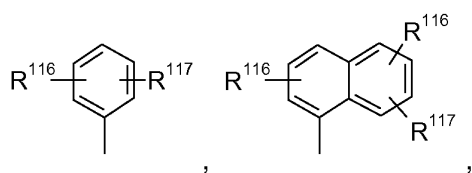
であり、

R^2 がHまたは CH_3 であり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび/またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、 $-NR^{25}R^{26}$ で置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシ、または $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化 20】

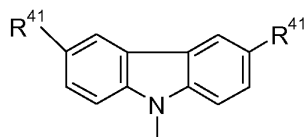


であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい C_1-C_{25} アルキル、または C_1-C_{25} アルコキシであるか；または

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに、式

【化 21】



[式中、 R^{41} はHまたは C_1-C_{25} アルキルである]

の基を形成し、且つ

Lが請求項1に定義する通りである]の基である]の化合物である、請求項1に記載の化合物。

【請求項7】

式

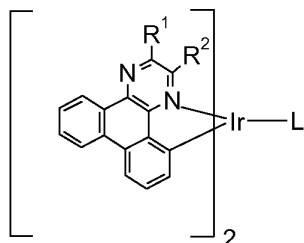
10

20

30

40

【化 2 2】



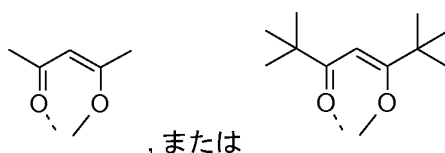
[式中、

R^1 が C_2-C_{10} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシルであり、

R^2 がHまたは CH_3 であり、且つ

Lが

【化 2 3】



である]

の化合物である、請求項1に記載の化合物。

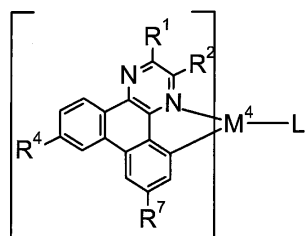
【請求項 8】

R^1 が、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、2-エチルブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1, 3-ジメチルブチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチルまたは2-エチルヘキシルである、請求項7に記載の化合物。

【請求項 9】

式

【化 2 4】

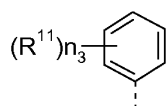


[式中、

M^4 がPtであり、

R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

【化 2 5】



[式中、

n_3 が0または1、2、3、4、または5の整数であり、

R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、且つ C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、Fまたは CF_3 である]

であり、

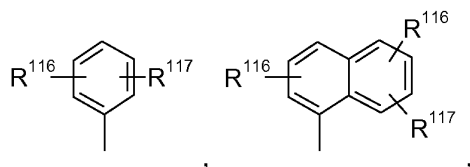
R^2 がHであり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシ、または $-NR^{25}R^{26}$ であり；

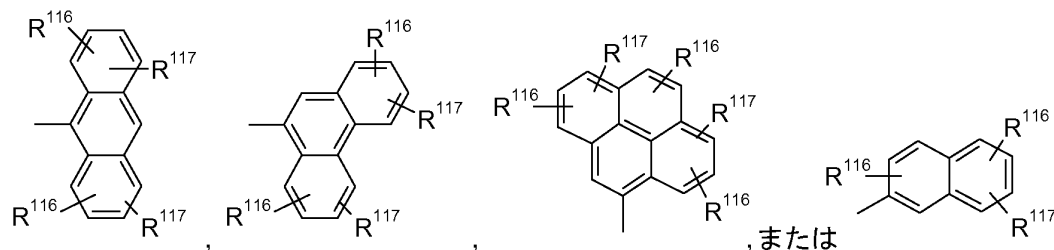
E、DおよびGが請求項1に定義する通りである、

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化26】



10



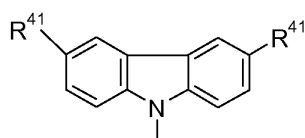
20

であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい C_1-C_{25} アルキル、または C_1-C_{25} アルコキシであるか；または

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに、式

【化27】



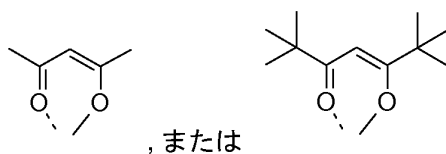
30

[式中、 R^{41} はHまたは C_1-C_{25} アルキルである]

の基を形成し、且つ

Lが

【化28】



, または

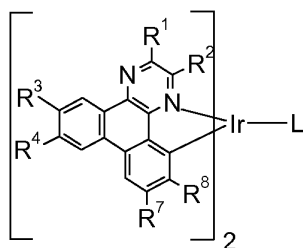
である]

40

の化合物である、請求項1に記載の化合物。

【請求項10】

【化 2 9】



【表 1 - 1】

化合物	L	R ¹	R ²	R ³ および R ⁸	R ⁴ および R ⁷
A-1	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-2	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-3	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-4	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-5	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-6	A ¹⁾	-CH ₃	H		H

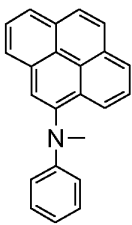
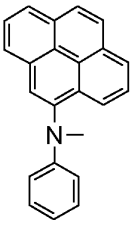
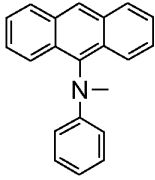
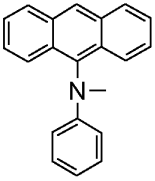
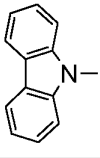
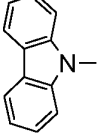
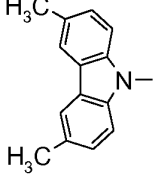
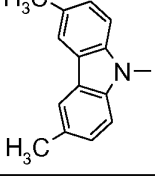
10

20

30

40

【表 1 - 2】

A-7	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-8	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-9	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-10	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-11	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-12	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-13	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-14	A ¹⁾	-CH ₃	H		H

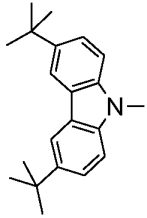
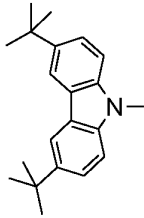
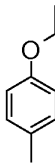
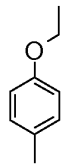
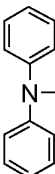
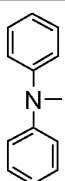
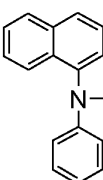
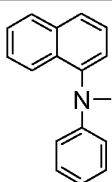
10

20

30

40

【表 1 - 3】

A-15	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-16	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-17	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-18	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-19	A ¹⁾	H	H	H	
A-20	A ¹⁾	H	H		H
A-21	A ¹⁾	H	H	H	
A-22	A ¹⁾	H	H		H

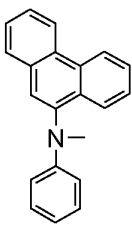
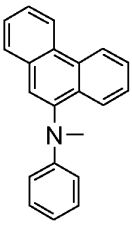
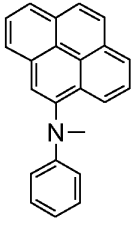
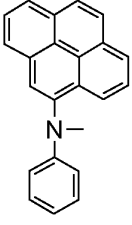
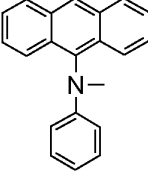
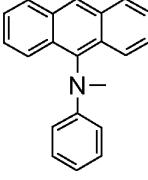
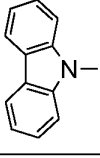
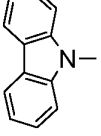
10

20

30

40

【表 1 - 4】

A-23	A ¹⁾	H	H	H	
A-24	A ¹⁾	H	H		H
A-25	A ¹⁾	H	H	H	
A-26	A ¹⁾	H	H		H
A-27	A ¹⁾	H	H	H	
A-28	A ¹⁾	H	H		H
A-29	A ¹⁾	H	H	H	
A-30	A ¹⁾	H	H		H

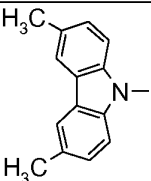
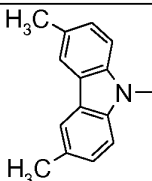
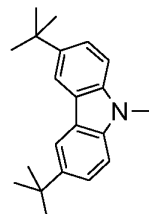
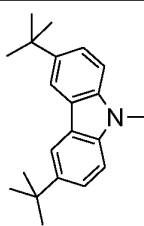
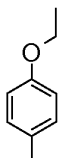
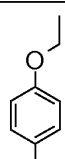
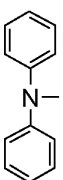
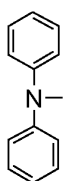
10

20

30

40

【表 1 - 5】

A-31	A ⁽¹⁾	H	H	H	
A-32	A ⁽¹⁾	H	H		H
A-33	A ⁽¹⁾	H	H	H	
A-34	A ⁽¹⁾	H	H		H
A-35	A ⁽¹⁾	H	H	H	
A-36	A ⁽¹⁾	H	H		H
A-37	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-38	A ⁽¹⁾	Ph	H		H

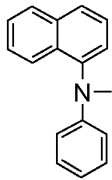
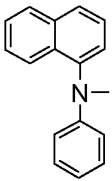
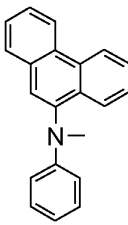
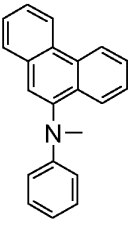
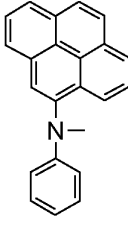
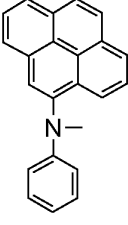
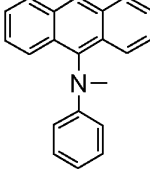
10

20

30

40

【表 1 - 6】

A-39	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-40	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-41	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-42	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-43	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-44	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-45	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	

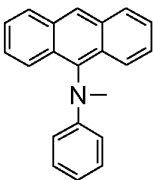
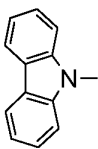
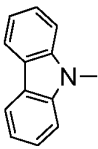
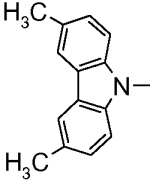
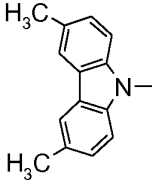
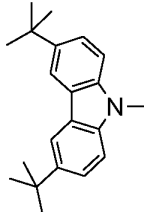
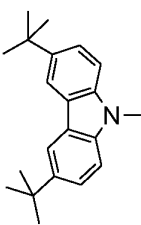
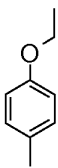
10

20

30

40

【表 1 - 7】

A-46	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-47	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-48	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-49	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-50	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-51	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	
A-52	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-53	A ⁽¹⁾	Ph	H	H	

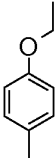
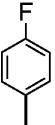
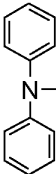
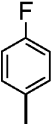
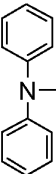
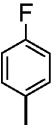
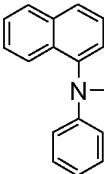
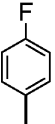
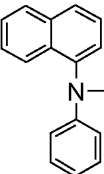
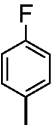
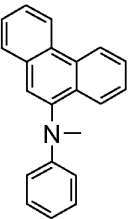
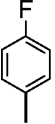
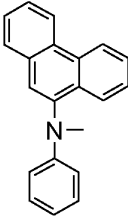
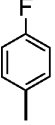
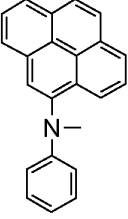
10

20

30

40

【表 1 - 8】

A-54	A ⁽¹⁾	Ph	H		H
A-55	A ⁽¹⁾		H	H	
A-56	A ⁽¹⁾		H		H
A-57	A ⁽¹⁾		H	H	
A-58	A ⁽¹⁾		H		H
A-59	A ⁽¹⁾		H	H	
A-60	A ⁽¹⁾		H		H
A-61	A ⁽¹⁾		H	H	

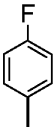
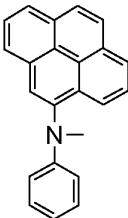
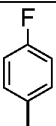
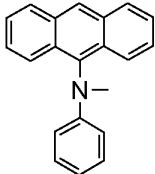
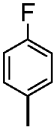
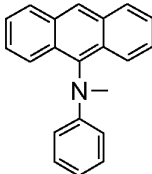
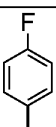
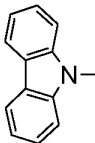
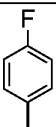
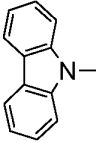
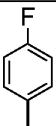
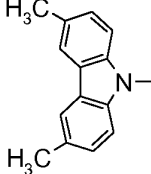
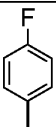
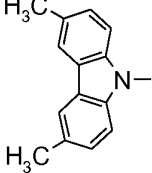
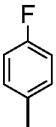
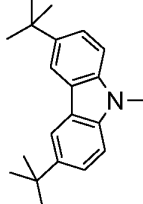
10

20

30

40

【表 1 - 9】

A-62	A ⁽¹⁾		H		H
A-63	A ⁽¹⁾		H	H	
A-64	A ⁽¹⁾		H		H
A-65	A ⁽¹⁾		H	H	
A-66	A ⁽¹⁾		H		H
A-67	A ⁽¹⁾		H	H	
A-68	A ⁽¹⁾		H		H
A-69	A ⁽¹⁾		H	H	

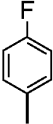
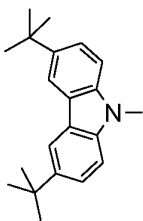
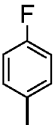
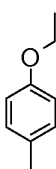
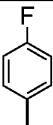
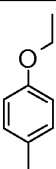
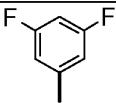
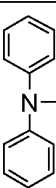
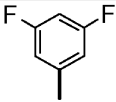
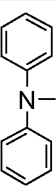
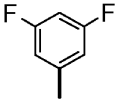
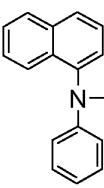
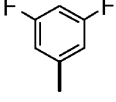
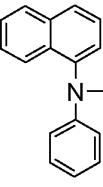
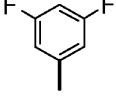
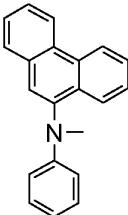
10

20

30

40

【表 1 - 1 0】

A-70	A ¹⁾		H		H
A-71	A ¹⁾		H	H	
A-72	A ¹⁾		H		H
A-73	A ¹⁾		H	H	
A-74	A ¹⁾		H		H
A-75	A ¹⁾		H	H	
A-76	A ¹⁾		H		H
A-77	A ¹⁾		H	H	

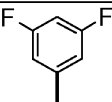
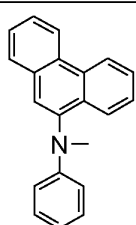
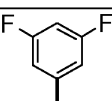
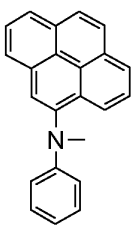
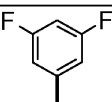
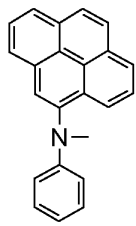
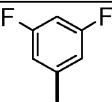
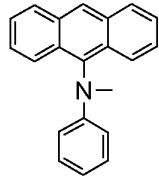
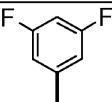
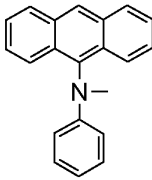
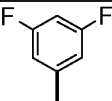
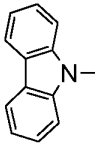
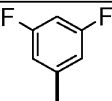
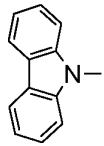
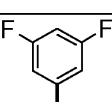
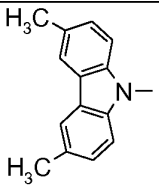
10

20

30

40

【表 1 - 1 1】

A-78	A ⁽¹⁾		H		H
A-79	A ⁽¹⁾		H	H	
A-80	A ⁽¹⁾		H		H
A-81	A ⁽¹⁾		H	H	
A-82	A ⁽¹⁾		H		H
A-83	A ⁽¹⁾		H	H	
A-84	A ⁽¹⁾		H		H
A-85	A ⁽¹⁾		H	H	

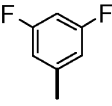
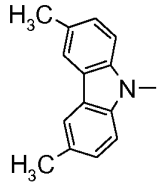
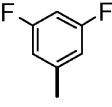
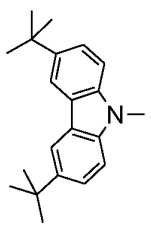
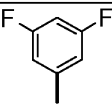
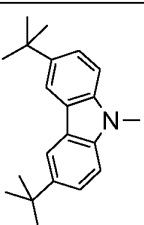
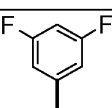
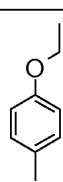
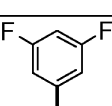
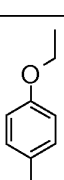
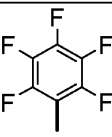
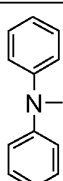
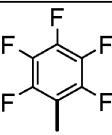
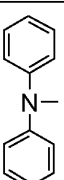
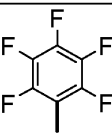
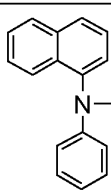
10

20

30

40

【表 1 - 1 2】

A-86	A ¹⁾		H		H
A-87	A ¹⁾		H	H	
A-88	A ¹⁾		H		H
A-89	A ¹⁾		H	H	
A-90	A ¹⁾		H		H
A-91	A ¹⁾		H	H	
A-92	A ¹⁾		H		H
A-93	A ¹⁾		H	H	

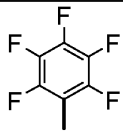
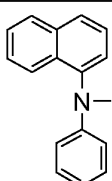
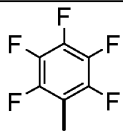
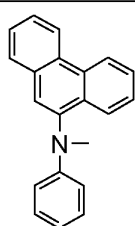
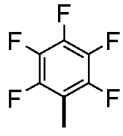
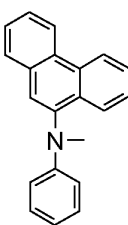
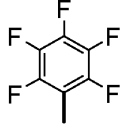
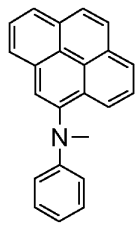
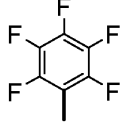
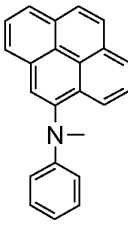
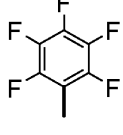
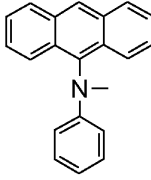
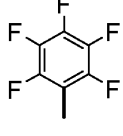
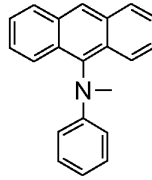
10

20

30

40

【表 1 - 1 3】

A-94	A ⁽¹⁾		H		H
A-95	A ⁽¹⁾		H	H	
A-96	A ⁽¹⁾		H		H
A-97	A ⁽¹⁾		H	H	
A-98	A ⁽¹⁾		H		H
A-99	A ⁽¹⁾		H	H	
A-100	A ⁽¹⁾		H		H

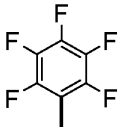
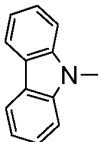
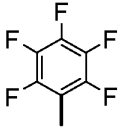
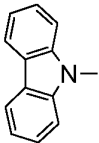
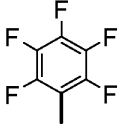
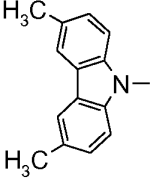
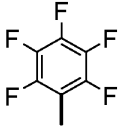
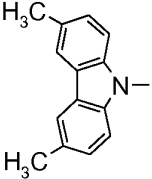
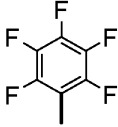
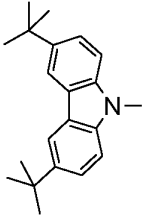
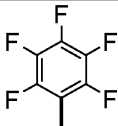
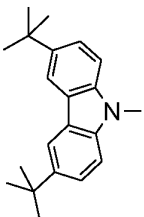
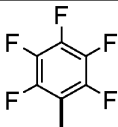
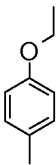
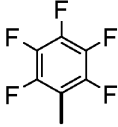
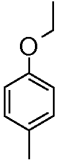
10

20

30

40

【表 1 - 1 4】

A-101	A ¹⁾		H	H	
A-102	A ¹⁾		H		H
A-103	A ¹⁾		H	H	
A-104	A ¹⁾		H		H
A-105	A ¹⁾		H	H	
A-106	A ¹⁾		H		H
A-107	A ¹⁾		H	H	
A-108	A ¹⁾		H		H

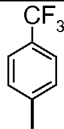
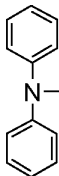
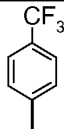
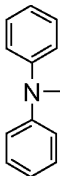
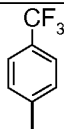
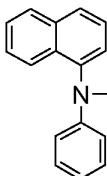
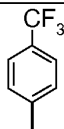
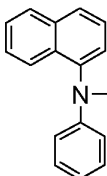
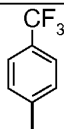
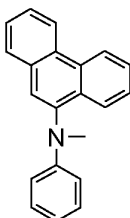
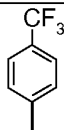
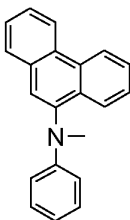
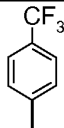
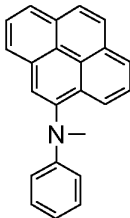
10

20

30

40

【表 1 - 1 5】

A-109	A ¹⁾		H	H	
A-110	A ¹⁾		H		H
A-111	A ¹⁾		H	H	
A-112	A ¹⁾		H		H
A-113	A ¹⁾		H	H	
A-114	A ¹⁾		H		H
A-115	A ¹⁾		H	H	

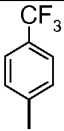
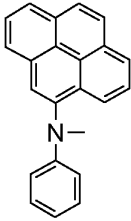
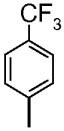
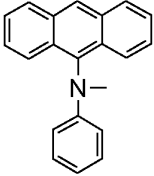
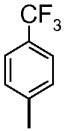
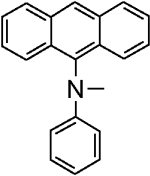
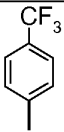
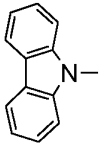
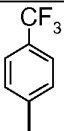
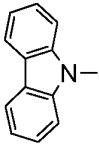
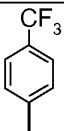
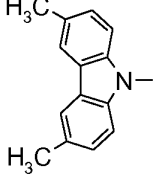
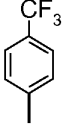
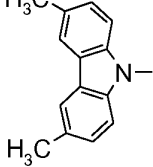
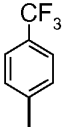
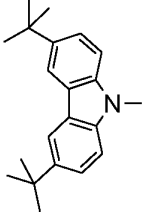
10

20

30

40

【表 1 - 1 6】

A-116	A ¹⁾		H		H
A-117	A ¹⁾		H	H	
A-118	A ¹⁾		H		H
A-119	A ¹⁾		H	H	
A-120	A ¹⁾		H		H
A-121	A ¹⁾		H	H	
A-122	A ¹⁾		H		H
A-123	A ¹⁾		H	H	

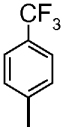
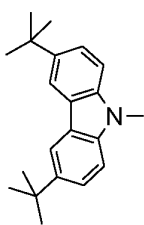
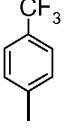
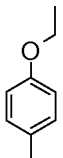
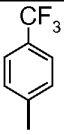
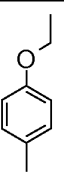
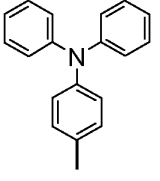
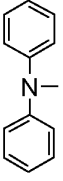
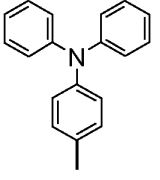
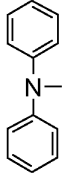
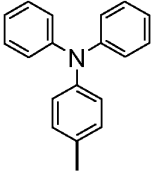
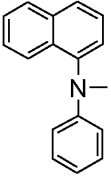
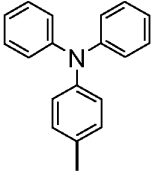
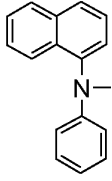
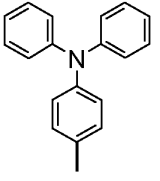
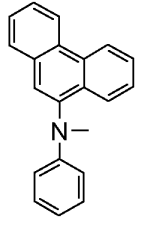
10

20

30

40

【表 1 - 1 7】

A-124	A ¹⁾		H		H
A-125	A ¹⁾		H	H	
A-126	A ¹⁾		H		H
A-127	A ¹⁾		H	H	
A-128	A ¹⁾		H		H
A-129	A ¹⁾		H	H	
A-130	A ¹⁾		H		H
A-131	A ¹⁾		H	H	

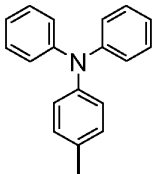
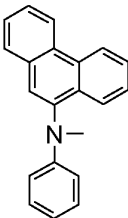
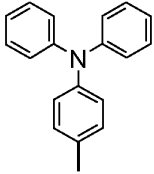
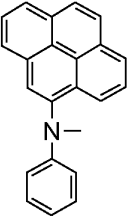
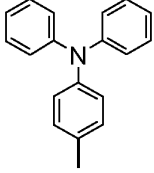
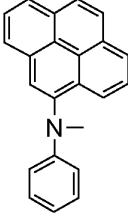
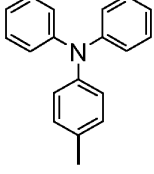
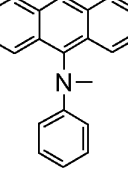
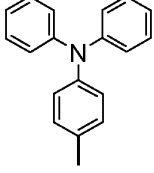
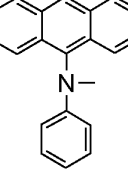
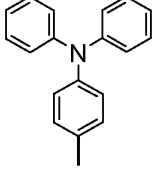
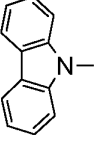
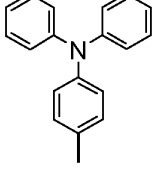
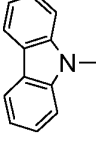
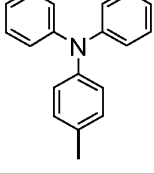
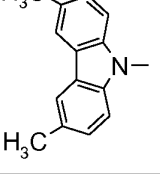
10

20

30

40

【表 1 - 1 8】

A-132	A ⁽¹⁾		H		H
A-133	A ⁽¹⁾		H	H	
A-134	A ⁽¹⁾		H		H
A-135	A ⁽¹⁾		H	H	
A-136	A ⁽¹⁾		H		H
A-137	A ⁽¹⁾		H	H	
A-138	A ⁽¹⁾		H		H
A-139	A ⁽¹⁾		H	H	

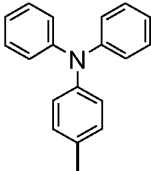
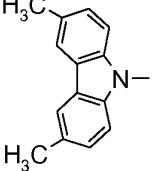
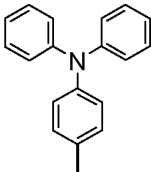
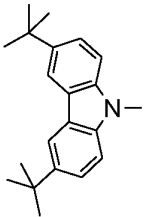
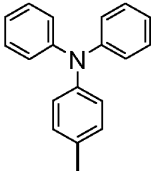
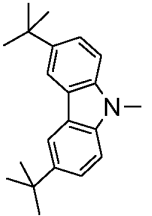
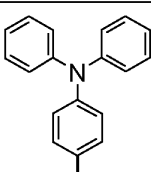
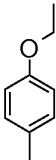
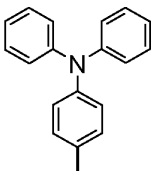
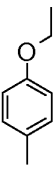
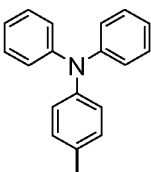
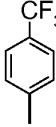
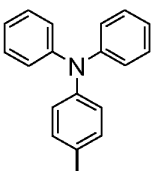
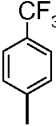
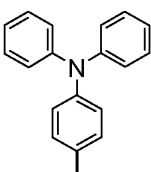
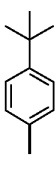
10

20

30

40

【表 1 - 1 9】

A-140	A ¹⁾		H		H
A-141	A ¹⁾		H	H	
A-142	A ¹⁾		H		H
A-143	A ¹⁾		H	H	
A-144	A ¹⁾		H		H
A-145	A ¹⁾		H	H	
A-146	A ¹⁾		H		H
A-147	A ¹⁾		H	H	

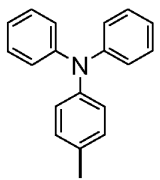
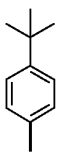
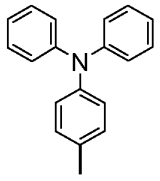
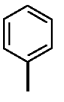
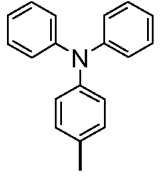
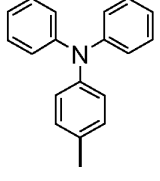
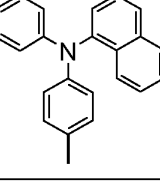
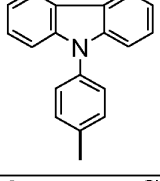
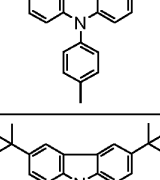
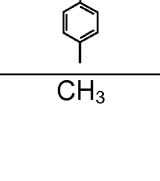
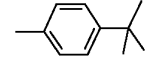
10

20

30

40

【表 1 - 2 0】

A-148	A ¹⁾		H		H
A-149	A ¹⁾		H	H	
A-150	A ¹⁾		H		H
A-151	A ¹⁾		H	H	H
A-152	A ¹⁾		H	H	H
A-153	A ¹⁾		H	H	H
A-154	A ¹⁾		H	H	H
A-155	A ¹⁾		H	H	H
A-156	A ¹⁾	CH ₃	H		
A-157	A ¹⁾		H	H	H

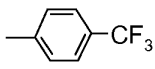
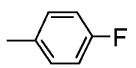
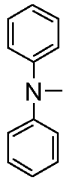
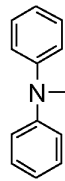
10

20

30

40

【表 1 - 2 1】

A-158	A ¹⁾		H	H	H
A-159	A ¹⁾		H	H	H
A-163	A ¹⁾	2-エチルヘキシル	H	H	H
A-164	A ¹⁾	n-ブチル	H	H	H
A-165	A ¹⁾	tert-ブチル	H	H	H
A-166	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	
A-167	A ¹⁾	2-エチルヘキシル	CH ₃	H	H
A-168	A ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	H	H
A-169	A ¹⁾	tert-ブチル	CH ₃	H	H
A-170	A ¹⁾	2-エチルヘキシル	H	H	プロピル
A-171	A ¹⁾	n-ブチル	H	H	プロピル
A-172	A ¹⁾	tert-ブチル	H	H	プロピル
A-173	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	H	プロピル
A-174	A ¹⁾	2-エチルヘキシル	CH ₃	H	プロピル
A-175	A ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	H	プロピル
A-176	A ¹⁾	tert-ブチル	CH ₃	H	プロピル
B-1	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-2	B ¹⁾	-CH ₃	H		H

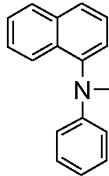
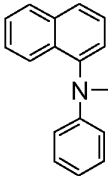
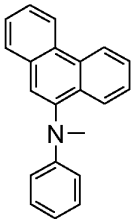
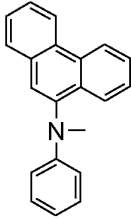
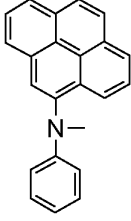
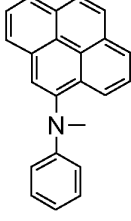
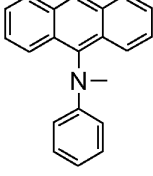
10

20

30

40

【表 1 - 2 2】

B-3	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-4	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-5	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-6	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-7	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-8	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-9	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	

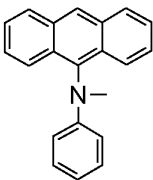
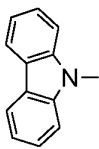
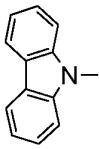
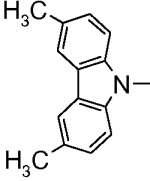
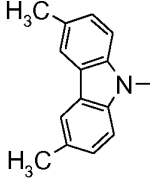
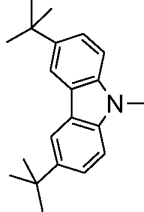
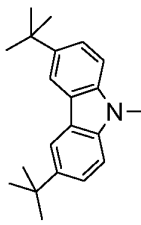
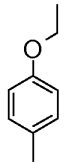
10

20

30

40

【表 1 - 2 3】

B-10	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-11	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-12	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-13	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-14	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-15	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-16	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-17	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	

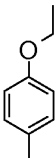
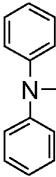
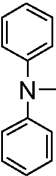
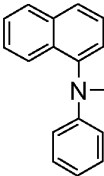
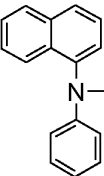
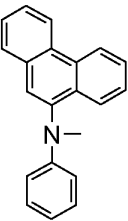
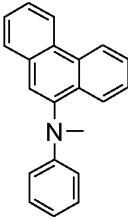
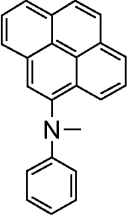
10

20

30

40

【表 1 - 2 4】

B-18	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-19	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-20	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-21	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-22	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-23	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-24	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-25	B ⁽¹⁾	H	H	H	

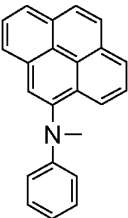
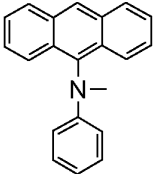
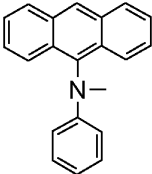
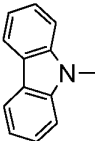
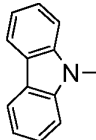
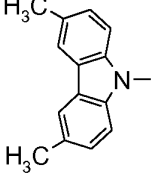
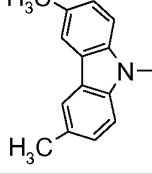
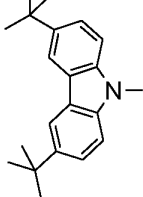
10

20

30

40

【表 1 - 2 5】

B-26	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-27	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-28	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-29	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-30	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-31	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-32	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-33	B ⁽¹⁾	H	H	H	

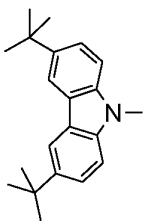
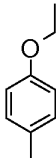
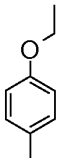
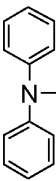
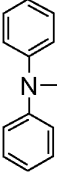
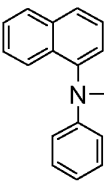
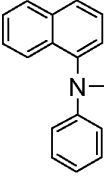
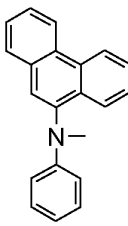
10

20

30

40

【表 1 - 2 6】

B-34	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-35	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-36	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-37	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-38	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-39	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-40	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-41	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	

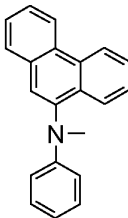
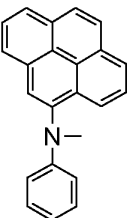
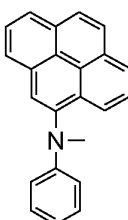
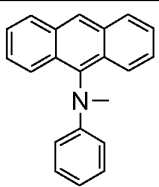
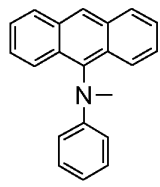
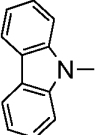
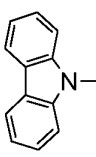
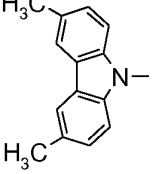
10

20

30

40

【表 1 - 2 7】

B-42	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-43	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-44	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-45	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-46	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-47	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-48	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-49	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	

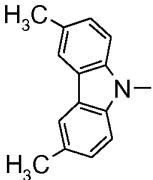
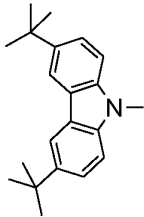
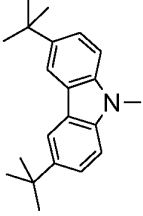
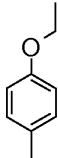
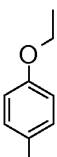
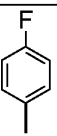
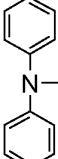
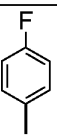
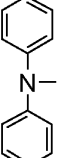
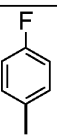
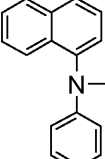
10

20

30

40

【表 1 - 2 8】

B-50	B ¹⁾	Ph	H		H
B-51	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-52	B ¹⁾	Ph	H		H
B-53	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-54	B ¹⁾	Ph	H		H
B-55	B ¹⁾		H	H	
B-56	B ¹⁾		H		H
B-57	B ¹⁾		H	H	

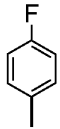
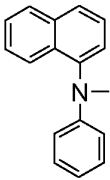
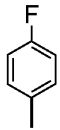
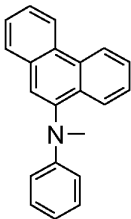
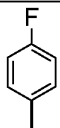
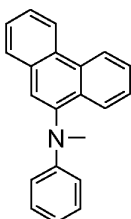
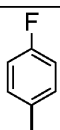
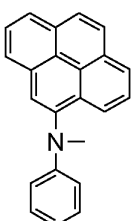
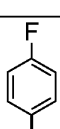
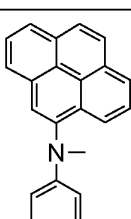
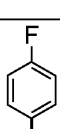
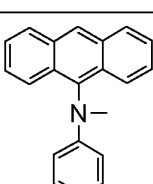
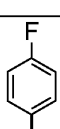
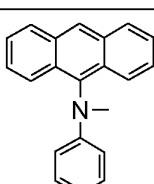
10

20

30

40

【表 1 - 2 9】

B-58	B ⁽¹⁾		H		H
B-59	B ⁽¹⁾		H	H	
B-60	B ⁽¹⁾		H		H
B-61	B ⁽¹⁾		H	H	
B-62	B ⁽¹⁾		H		H
B-63	B ⁽¹⁾		H	H	
B-64	B ⁽¹⁾		H		H

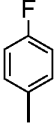
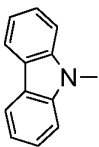
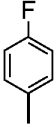
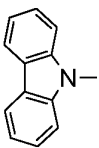
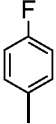
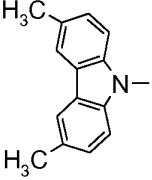
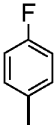
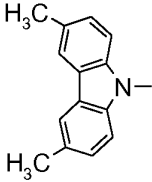
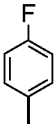
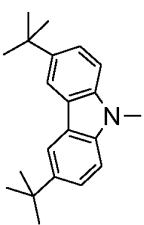
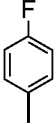
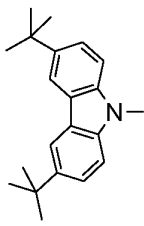
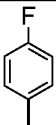
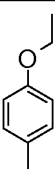
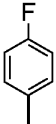
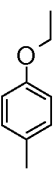
10

20

30

40

【表 1 - 3 0】

B-65	B ¹⁾		H	H	
B-66	B ¹⁾		H		H
B-67	B ¹⁾		H	H	
B-68	B ¹⁾		H		H
B-69	B ¹⁾		H	H	
B-70	B ¹⁾		H		H
B-71	B ¹⁾		H	H	
B-72	B ¹⁾		H		H

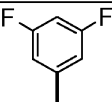
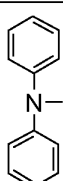
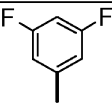
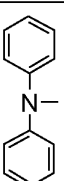
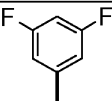
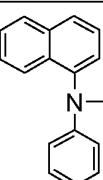
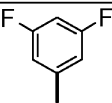
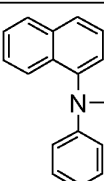
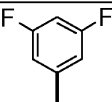
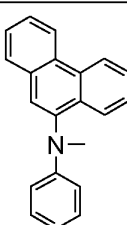
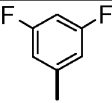
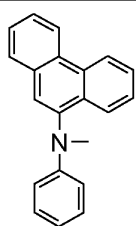
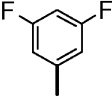
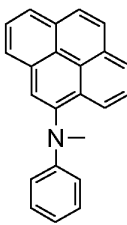
10

20

30

40

【表 1 - 3 1】

B-73	B ⁽¹⁾		H	H	
B-74	B ⁽¹⁾		H		H
B-75	B ⁽¹⁾		H	H	
B-76	B ⁽¹⁾		H		H
B-77	B ⁽¹⁾		H	H	
B-78	B ⁽¹⁾		H		H
B-79	B ⁽¹⁾		H	H	

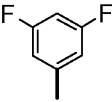
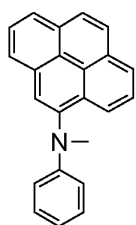
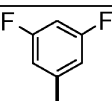
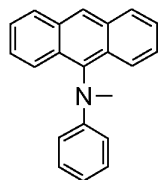
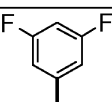
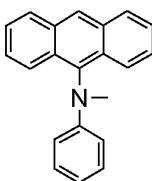
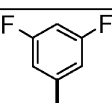
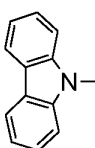
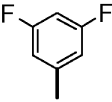
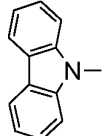
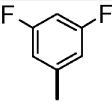
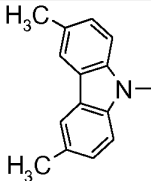
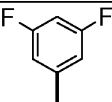
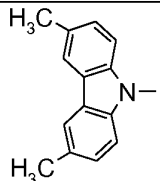
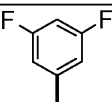
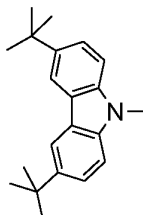
10

20

30

40

【表 1 - 3 2】

B-80	B ⁽¹⁾		H		H
B-81	B ⁽¹⁾		H	H	
B-82	B ⁽¹⁾		H		H
B-83	B ⁽¹⁾		H	H	
B-84	B ⁽¹⁾		H		H
B-85	B ⁽¹⁾		H	H	
B-86	B ⁽¹⁾		H		H
B-87	B ⁽¹⁾		H	H	

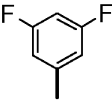
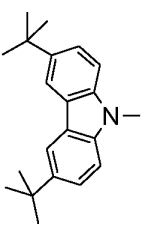
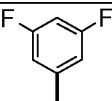
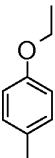
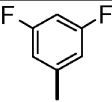
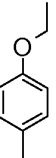
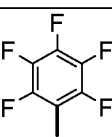
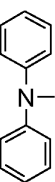
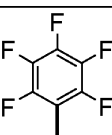
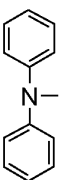
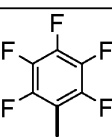
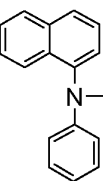
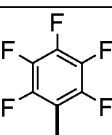
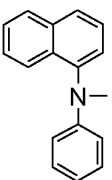
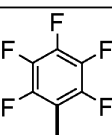
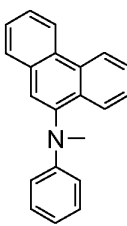
10

20

30

40

【表 1 - 3 3】

B-88	B ⁽¹⁾		H		H
B-89	B ⁽¹⁾		H	H	
B-90	B ⁽¹⁾		H		H
B-91	B ⁽¹⁾		H	H	
B-92	B ⁽¹⁾		H		H
B-93	B ⁽¹⁾		H	H	
B-94	B ⁽¹⁾		H		H
B-95	B ⁽¹⁾		H	H	

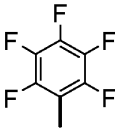
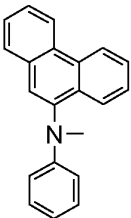
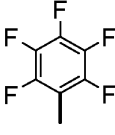
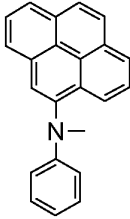
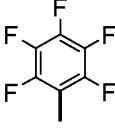
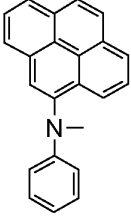
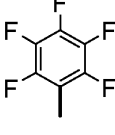
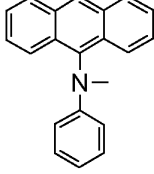
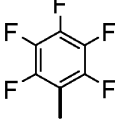
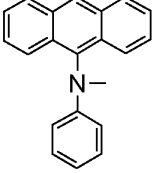
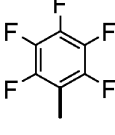
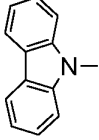
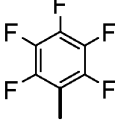
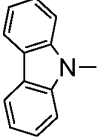
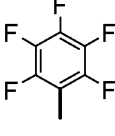
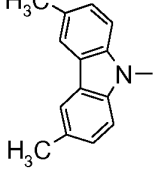
10

20

30

40

【表 1 - 3 4】

B-96	B ⁽¹⁾		H		H
B-97	B ⁽¹⁾		H	H	
B-98	B ⁽¹⁾		H		H
B-99	B ⁽¹⁾		H	H	
B-100	B ⁽¹⁾		H		H
B-101	B ⁽¹⁾		H	H	
B-102	B ⁽¹⁾		H		H
B-103	B ⁽¹⁾		H	H	

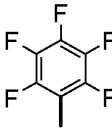
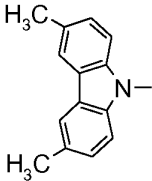
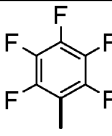
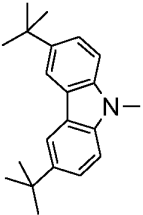
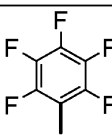
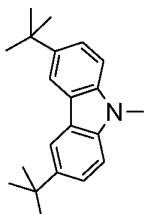
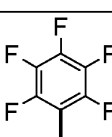
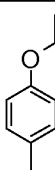
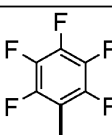
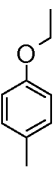
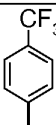
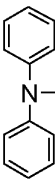
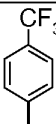
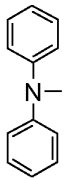
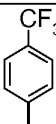
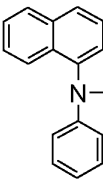
10

20

30

40

【表 1 - 3 5】

B-104	B ¹⁾		H		H
B-105	B ¹⁾		H	H	
B-106	B ¹⁾		H		H
B-107	B ¹⁾		H	H	
B-108	B ¹⁾		H		H
B-109	B ¹⁾		H	H	
B-110	B ¹⁾		H		H
B-111	B ¹⁾		H	H	

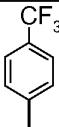
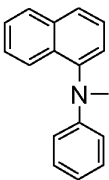
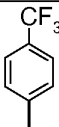
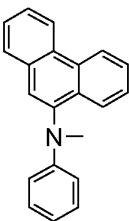
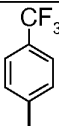
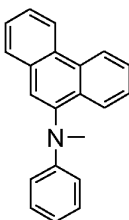
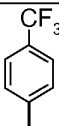
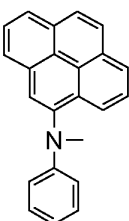
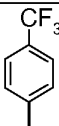
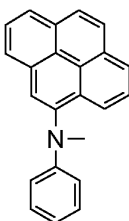
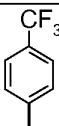
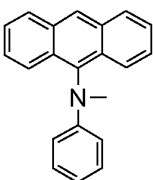
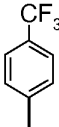
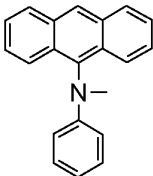
10

20

30

40

【表 1 - 3 6】

B-112	B ⁽¹⁾		H		H
B-113	B ⁽¹⁾		H	H	
B-114	B ⁽¹⁾		H		H
B-115	B ⁽¹⁾		H	H	
B-116	B ⁽¹⁾		H		H
B-117	B ⁽¹⁾		H	H	
B-118	B ⁽¹⁾		H		H

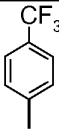
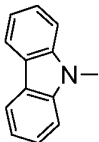
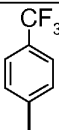
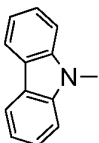
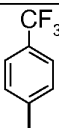
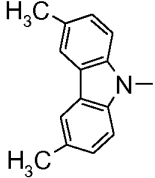
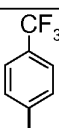
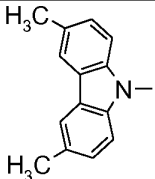
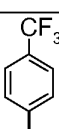
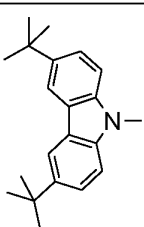
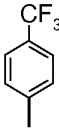
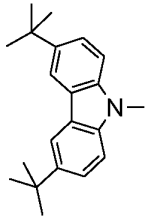
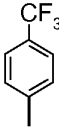
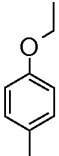
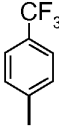
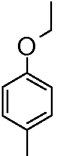
10

20

30

40

【表 1 - 3 7】

B-119	B ¹⁾		H	H	
B-120	B ¹⁾		H		H
B-121	B ¹⁾		H	H	
B-122	B ¹⁾		H		H
B-123	B ¹⁾		H	H	
B-124	B ¹⁾		H		H
B-125	B ¹⁾		H	H	
B-126	B ¹⁾		H		H

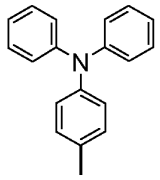
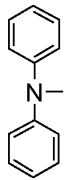
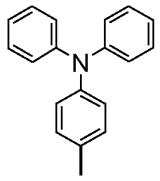
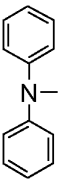
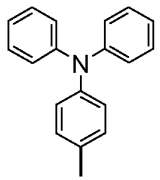
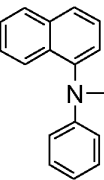
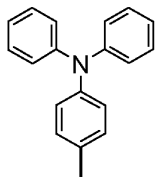
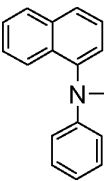
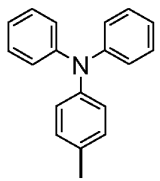
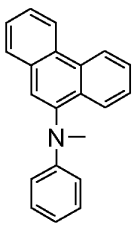
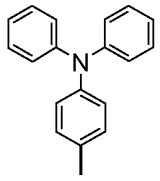
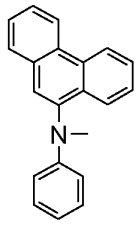
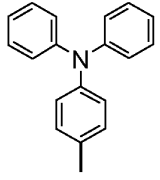
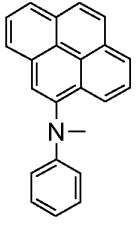
10

20

30

40

【表 1 - 3 8】

B-127	B ⁽¹⁾		H	H	
B-128	B ⁽¹⁾		H		H
B-129	B ⁽¹⁾		H	H	
B-130	B ⁽¹⁾		H		H
B-131	B ⁽¹⁾		H	H	
B-132	B ⁽¹⁾		H		H
B-133	B ⁽¹⁾		H	H	

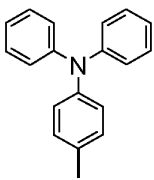
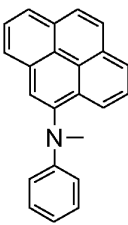
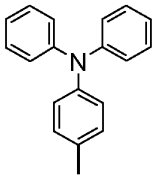
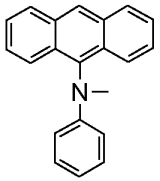
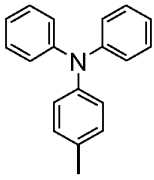
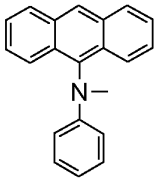
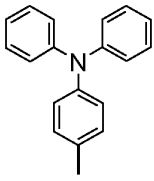
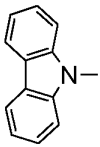
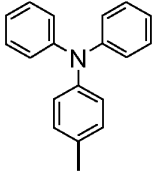
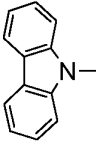
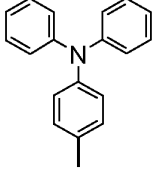
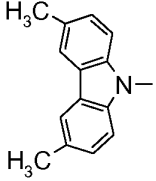
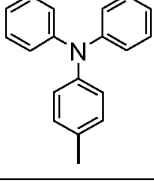
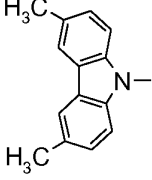
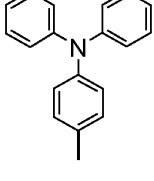
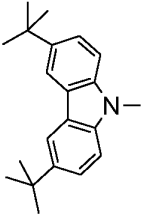
10

20

30

40

【表 1 - 3 9】

B-134	B ⁽¹⁾		H		H
B-135	B ⁽¹⁾		H	H	
B-136	B ⁽¹⁾		H		H
B-137	B ⁽¹⁾		H	H	
B-138	B ⁽¹⁾		H		H
B-139	B ⁽¹⁾		H	H	
B-140	B ⁽¹⁾		H		H
B-141	B ⁽¹⁾		H	H	

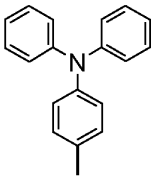
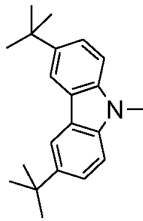
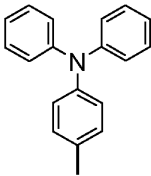
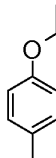
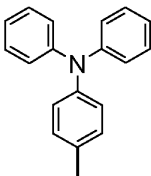
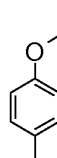
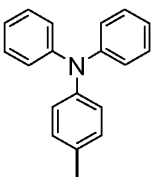
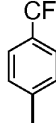
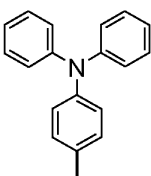
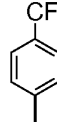
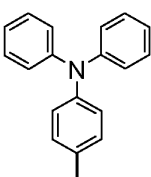
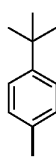
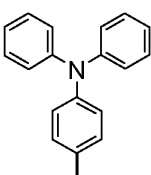
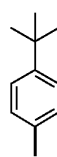
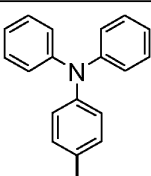
10

20

30

40

【表 1 - 4 0】

B-142	B ⁽¹⁾		H		H
B-143	B ⁽¹⁾		H	H	
B-144	B ⁽¹⁾		H		H
B-145	B ⁽¹⁾		H	H	
B-146	B ⁽¹⁾		H		H
B-147	B ⁽¹⁾		H	H	
B-148	B ⁽¹⁾		H		H
B-149	B ⁽¹⁾		H	H	

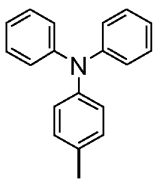
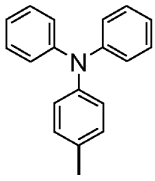
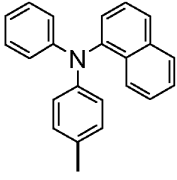
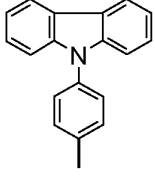
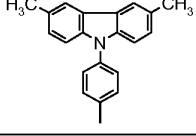
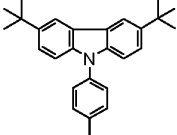
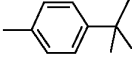
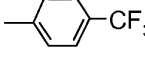
10

20

30

40

【表 1 - 4 1】

B-150	B ¹⁾		H		H
B-151	B ¹⁾		H	H	H
B-152	B ¹⁾		H	H	H
B-153	B ¹⁾		H	H	H
B-154	B ¹⁾		H	H	H
B-155	B ¹⁾		H	H	H
B-156	B ¹⁾	CH ₃	H		
B-157	B ¹⁾		H	H	H
B-158	B ¹⁾		H	H	H
B-159	B ¹⁾		H	H	H

10

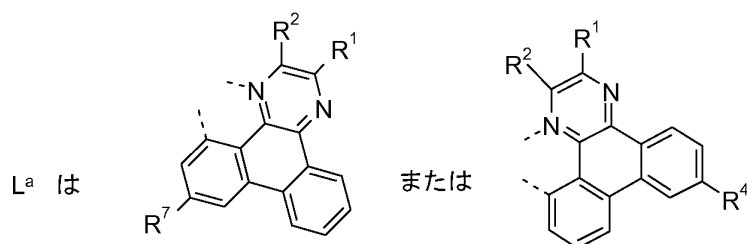
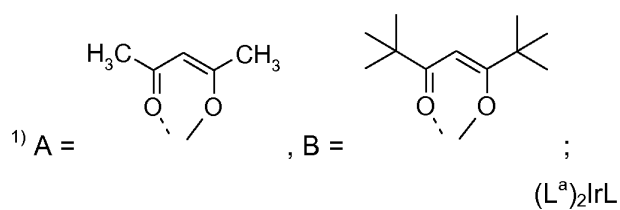
20

30

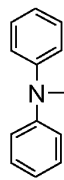
40

【表 1 - 4 2】

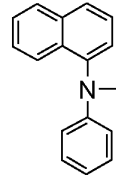
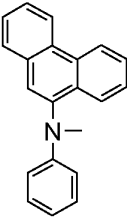
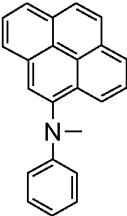
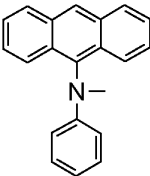
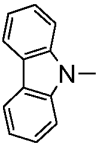
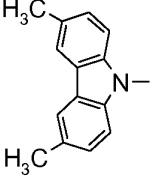
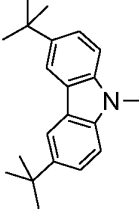
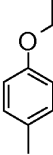
B-163	B ¹⁾	2-エチルヘキシル	H	H	H
B-164	B ¹⁾	n-ブチル	H	H	H
B-165	B ¹⁾	tert-ブチル	H	H	H
B-166	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H
B-167	B ¹⁾	2-エチルヘキシル	CH ₃	H	H
B-168	B ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	H	H
B-169	B ¹⁾	tert-ブチル	CH ₃	H	H
B-170	B ¹⁾	2-エチルヘキシル	H	H	プロピル
B-171	B ¹⁾	n-ブチル	H	H	プロピル
B-172	B ¹⁾	tert-ブチル	H	H	プロピル
B-171	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	プロピル
B-174	B ¹⁾	2-エチルヘキシル	CH ₃	H	プロピル
B-175	B ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	H	プロピル
B-176	B ¹⁾	tert-ブチル	CH ₃	H	プロピル



【表 2 - 1】

化合物	L	R ¹	R ²	R ⁷ = R ^{4 2)}
C-1	A ¹⁾	-CH ₃	H	

【表 2 - 2】

C-2	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-3	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-4	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-5	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-6	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-7	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-8	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-9	A ¹⁾	-CH ₃	H	

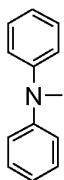
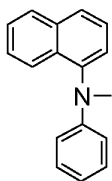
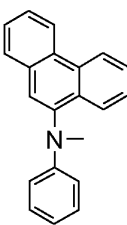
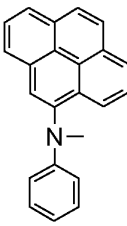
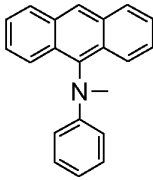
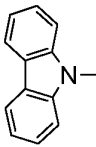
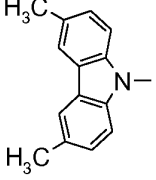
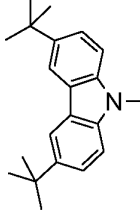
10

20

30

40

【表 2 - 3】

C-10	A ¹⁾	H	H	
C-12	A ¹⁾	H	H	
C-13	A ¹⁾	H	H	
C-14	A ¹⁾	H	H	
C-15	A ¹⁾	H	H	
C-16	A ¹⁾	H	H	
C-17	A ¹⁾	H	H	
C-18	A ¹⁾	H	H	

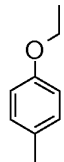
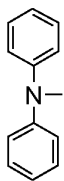
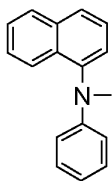
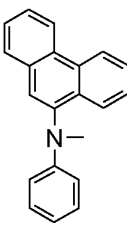
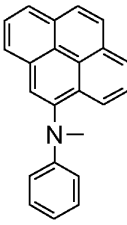
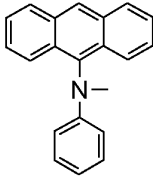
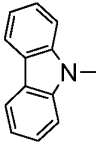
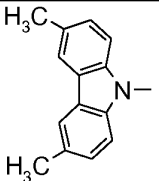
10

20

30

40

【表 2 - 4】

C-19	A ¹⁾	H	H	
C-20	A ¹⁾	Ph	H	
C-21	A ¹⁾	Ph	H	
C-22	A ¹⁾	Ph	H	
C-23	A ¹⁾	Ph	H	
C-24	A ¹⁾	Ph	H	
C-25	A ¹⁾	Ph	H	
C-26	A ¹⁾	Ph	H	

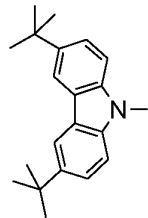
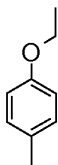
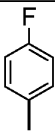
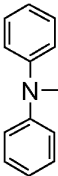
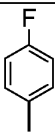
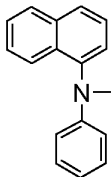
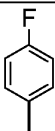
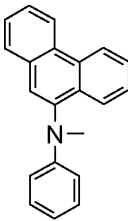
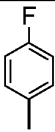
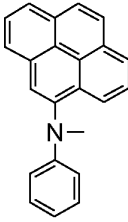
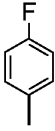
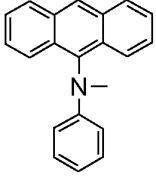
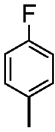
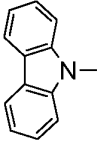
10

20

30

40

【表 2 - 5】

C-27	A ¹⁾	Ph	H	
C-28	A ¹⁾	Ph	H	
C-29	A ¹⁾		H	
C-30	A ¹⁾		H	
C-31	A ¹⁾		H	
C-32	A ¹⁾		H	
C-33	A ¹⁾		H	
C-34	A ¹⁾		H	

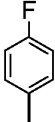
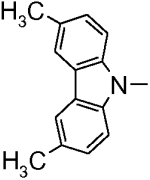
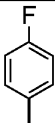
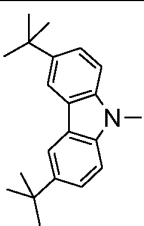
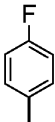
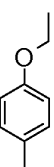
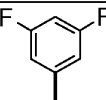
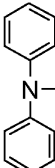
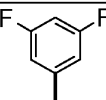
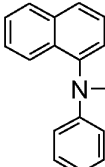
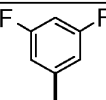
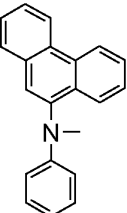
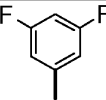
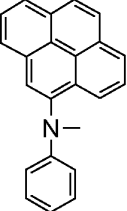
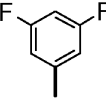
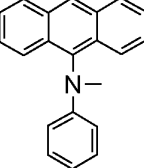
10

20

30

40

【表 2 - 6】

C-35	A ¹⁾		H	
C-36	A ¹⁾		H	
C-37	A ¹⁾		H	
C-38	A ¹⁾		H	
C-39	A ¹⁾		H	
C-40	A ¹⁾		H	
C-41	A ¹⁾		H	
C-42	A ¹⁾		H	

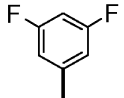
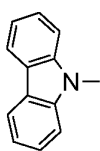
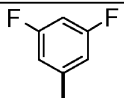
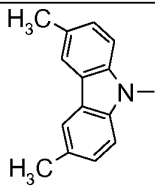
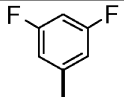
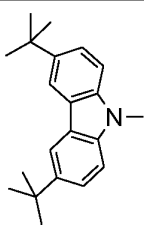
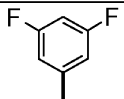
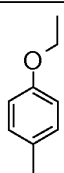
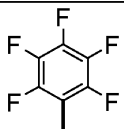
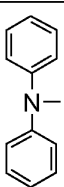
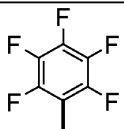
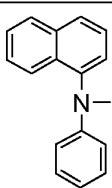
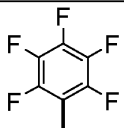
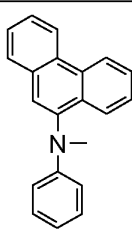
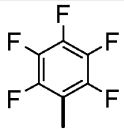
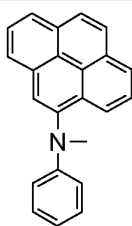
10

20

30

40

【表 2 - 7】

C-43	A ¹⁾		H	
C-44	A ¹⁾		H	
C-45	A ¹⁾		H	
C-46	A ¹⁾		H	
C-47	A ¹⁾		H	
C-48	A ¹⁾		H	
C-49	A ¹⁾		H	
C-50	A ¹⁾		H	

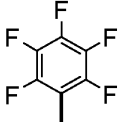
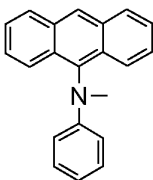
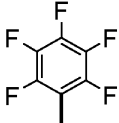
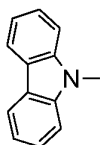
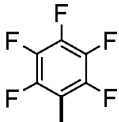
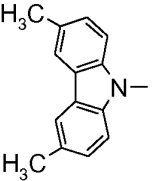
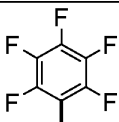
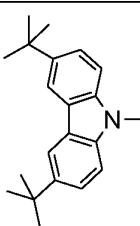
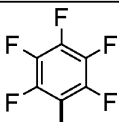
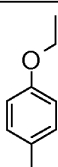
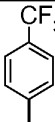
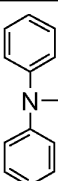
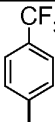
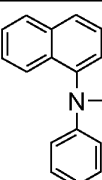
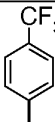
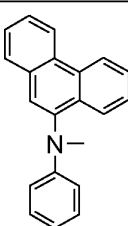
10

20

30

40

【表 2 - 8】

C-51	A ¹⁾		H	
C-52	A ¹⁾		H	
C-53	A ¹⁾		H	
C-54	A ¹⁾		H	
C-55	A ¹⁾		H	
C-56	A ¹⁾		H	
C-57	A ¹⁾		H	
C-58	A ¹⁾		H	

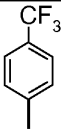
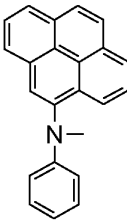
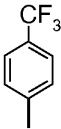
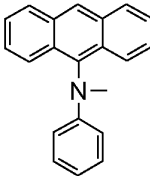
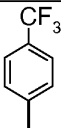
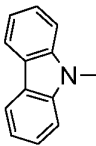
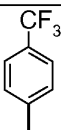
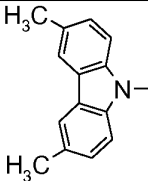
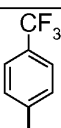
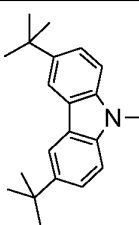
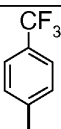
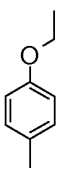
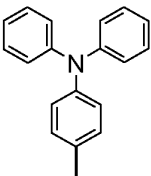
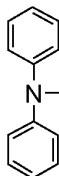
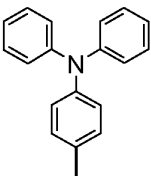
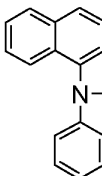
10

20

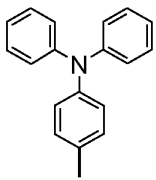
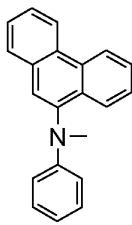
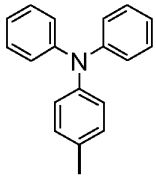
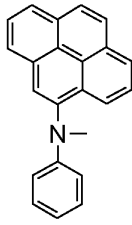
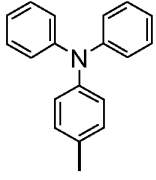
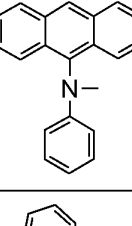
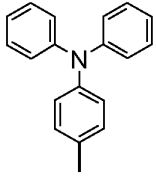
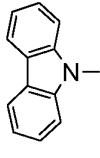
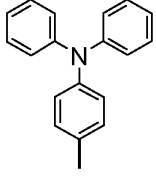
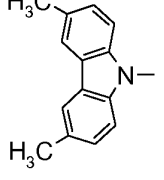
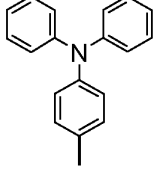
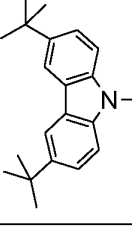
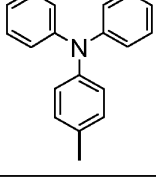
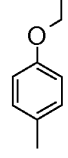
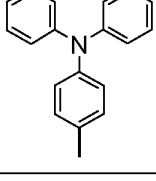
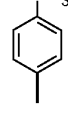
30

40

【表 2 - 9】

C-59	A ¹⁾		H		10
C-60	A ¹⁾		H		
C-61	A ¹⁾		H		
C-62	A ¹⁾		H		20
C-63	A ¹⁾		H		
C-64	A ¹⁾		H		
C-65	A ¹⁾		H		40
C-66	A ¹⁾		H		

【表 2 - 1 0】

C-67	A ¹⁾		H	
C-68	A ¹⁾		H	
C-69	A ¹⁾		H	
C-70	A ¹⁾		H	
C-71	A ¹⁾		H	
C-72	A ¹⁾		H	
C-73	A ¹⁾		H	
C-74	A ¹⁾		H	

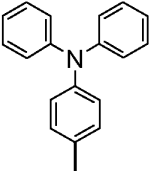
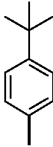
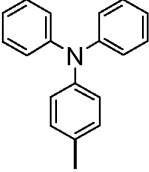
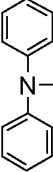
10

20

30

40

【表 2 - 1 1】

C-76	A ¹⁾		H	
C-78	A ¹⁾		H	
C-79	A ¹⁾		H	
C-80	A ¹⁾	H	H	
C-81	A ¹⁾	CH ₃	H	
C-82	A ¹⁾	2- エチルヘキシル	H	H
C-83	A ¹⁾	n-ブチル	H	H
C-84	A ¹⁾	tert- ブチル	H	H
C-85	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H
C-86	A ¹⁾	2- エチルヘキシル	CH ₃	H
C-87	A ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	H
C-88	A ¹⁾	tert- ブチル	CH ₃	H
C-89	A ¹⁾	2- エチルヘキシル	H	プロピル
C-90	A ¹⁾	n-ブチル	H	プロピル
C-91	A ¹⁾	tert- ブチル	H	プロピル
C-92	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	プロピル
C-93	A ¹⁾	2- エチルヘキシル	CH ₃	プロピル
C-94	A ¹⁾	n-ブチル	CH ₃	プロピル
C-95	A ¹⁾	tert- ブチル	CH ₃	プロピル
D-1	B ¹⁾	-CH ₃	H	

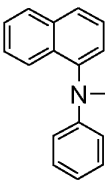
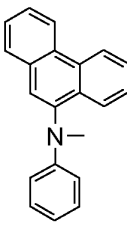
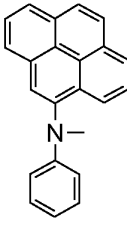
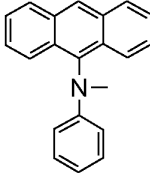
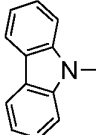
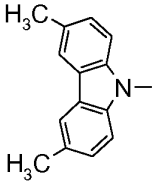
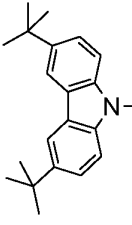
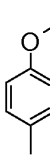
10

20

30

40

【表 2 - 1 2】

D-2	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-3	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-4	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-5	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-6	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-7	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-8	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	
D-9	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	

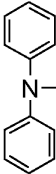
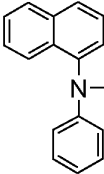
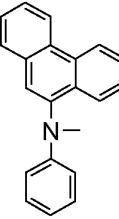
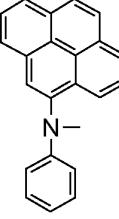
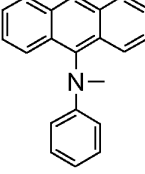
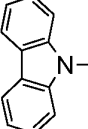
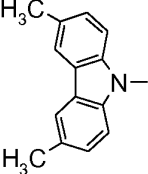
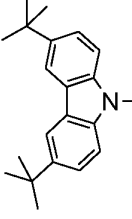
10

20

30

40

【表 2 - 1 3】

D-10	B ¹⁾	H	H	
D-12	B ¹⁾	H	H	
D-13	B ¹⁾	H	H	
D-14	B ¹⁾	H	H	
D-15	B ¹⁾	H	H	
D-16	B ¹⁾	H	H	
D-17	B ¹⁾	H	H	
D-18	B ¹⁾	H	H	

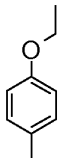
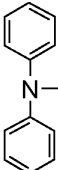
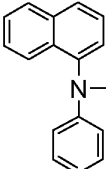
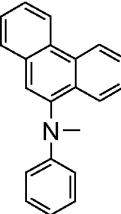
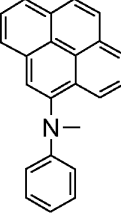
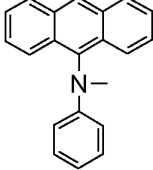
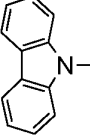
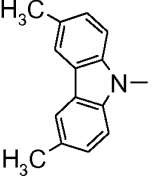
10

20

30

40

【表 2 - 1 4】

D-19	B ⁽¹⁾	H	H	
D-20	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-21	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-22	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-23	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-24	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-25	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-26	B ⁽¹⁾	Ph	H	

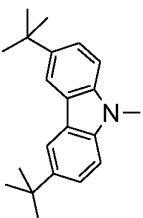
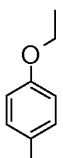
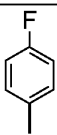
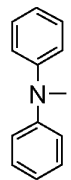
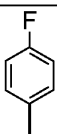
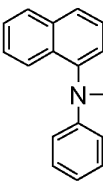
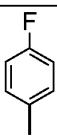
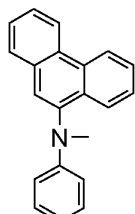
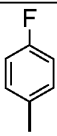
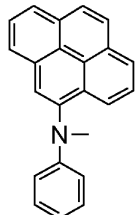
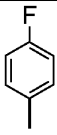
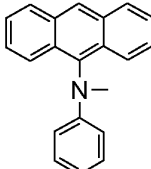
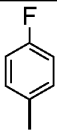
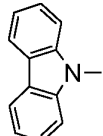
10

20

30

40

【表 2 - 1 5】

D-27	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-28	B ⁽¹⁾	Ph	H	
D-29	B ⁽¹⁾		H	
D-30	B ⁽¹⁾		H	
D-31	B ⁽¹⁾		H	
D-32	B ⁽¹⁾		H	
D-33	B ⁽¹⁾		H	
D-34	B ⁽¹⁾		H	

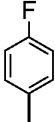
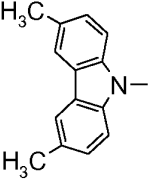
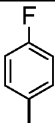
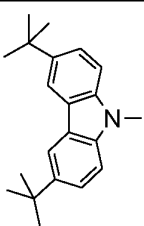
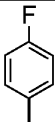
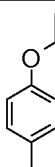
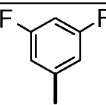
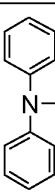
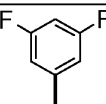
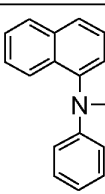
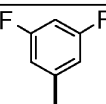
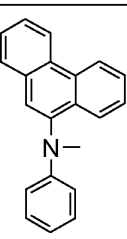
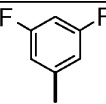
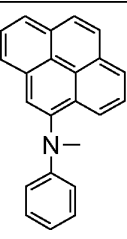
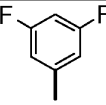
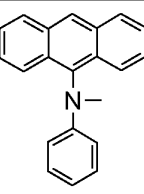
10

20

30

40

【表 2 - 1 6】

D-35	B ¹⁾		H	
D-36	B ¹⁾		H	
D-37	B ¹⁾		H	
D-38	B ¹⁾		H	
D-39	B ¹⁾		H	
D-40	B ¹⁾		H	
D-41	B ¹⁾		H	
D-42	B ¹⁾		H	

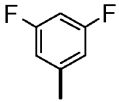
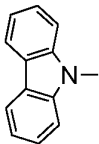
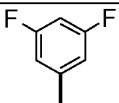
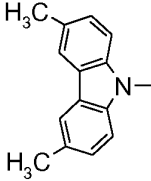
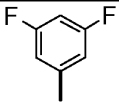
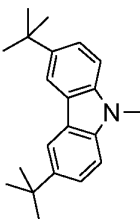
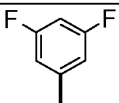
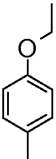
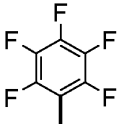
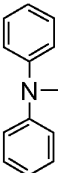
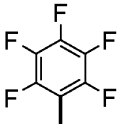
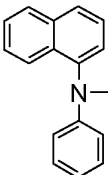
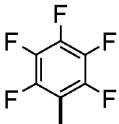
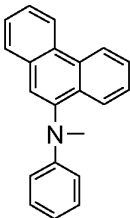
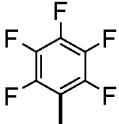
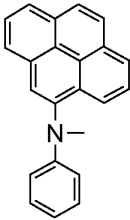
10

20

30

40

【表 2 - 1 7】

D-43	B ⁽¹⁾		H	
D-44	B ⁽¹⁾		H	
D-45	B ⁽¹⁾		H	
D-46	B ⁽¹⁾		H	
D-47	B ⁽¹⁾		H	
D-48	B ⁽¹⁾		H	
D-49	B ⁽¹⁾		H	
D-50	B ⁽¹⁾		H	

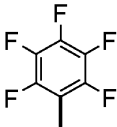
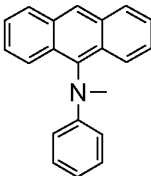
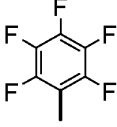
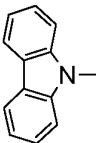
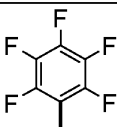
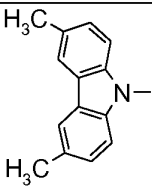
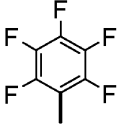
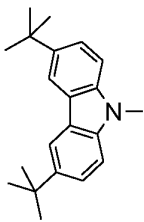
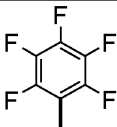
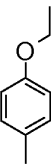
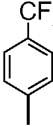
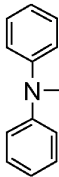
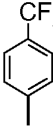
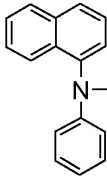
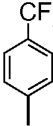
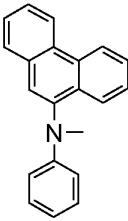
10

20

30

40

【表 2 - 1 8】

D-51	B ¹⁾		H	
D-52	B ¹⁾		H	
D-53	B ¹⁾		H	
D-54	B ¹⁾		H	
D-55	B ¹⁾		H	
D-56	B ¹⁾		H	
D-57	B ¹⁾		H	
D-58	B ¹⁾		H	

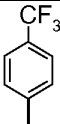
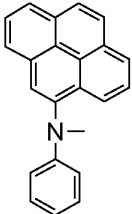
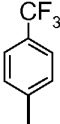
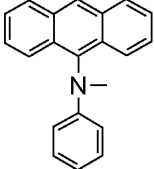
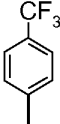
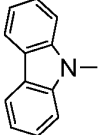
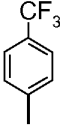
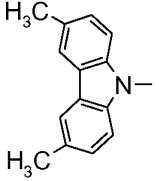
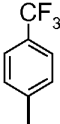
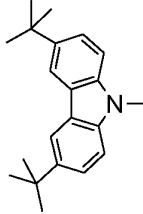
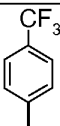
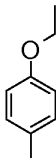
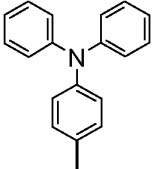
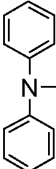
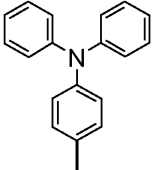
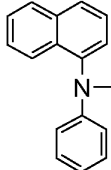
10

20

30

40

【表 2 - 1 9】

D-59	B ¹⁾		H	
D-60	B ¹⁾		H	
D-61	B ¹⁾		H	
D-62	B ¹⁾		H	
D-63	B ¹⁾		H	
D-64	B ¹⁾		H	
D-65	B ¹⁾		H	
D-66	B ¹⁾		H	

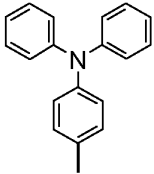
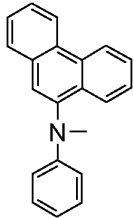
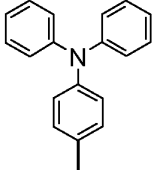
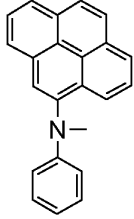
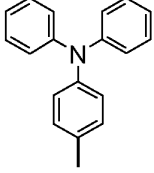
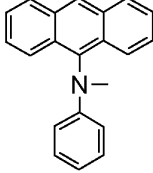
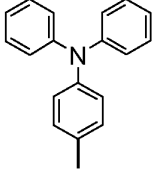
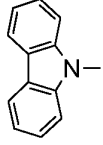
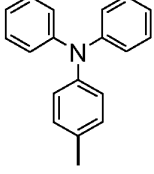
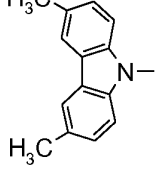
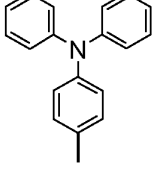
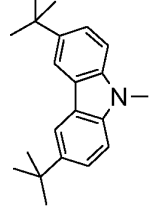
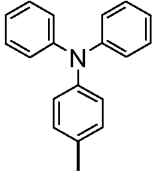
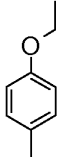
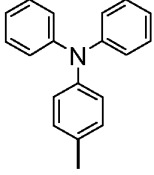
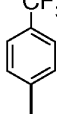
10

20

30

40

【表 2 - 2 0】

D-67	B ¹⁾		H	
D-68	B ¹⁾		H	
D-69	B ¹⁾		H	
D-70	B ¹⁾		H	
D-71	B ¹⁾		H	
D-72	B ¹⁾		H	
D-73	B ¹⁾		H	
D-74	B ¹⁾		H	

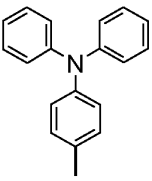
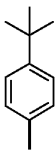
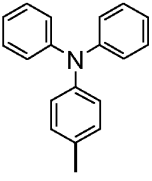
10

20

30

40

【表 2 - 2 1】

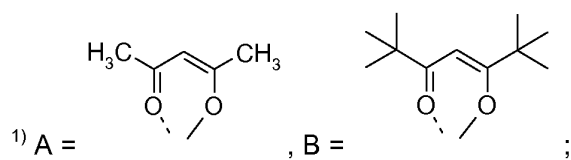
D-76	B ¹⁾		H	
D-78	B ¹⁾		H	
D-79	B ¹⁾		H	
D-80	B ¹⁾	H	H	
D-81	B ¹⁾	CH ₃	H	
D-82	B ¹⁾	2- エチルヘキシル	H	H
D-83	B ¹⁾	n- ブチル	H	H
D-84	B ¹⁾	tert- ブチル	H	H
D-85	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H
D-86	B ¹⁾	2- エチルヘキシル	CH ₃	H
D-87	B ¹⁾	n- ブチル	CH ₃	H
D-88	B ¹⁾	tert- ブチル	CH ₃	H
D-89	B ¹⁾	2- エチルヘキシル	H	プロピル
D-90	B ¹⁾	n- ブチル	H	プロピル
D-91	B ¹⁾	tert- ブチル	H	プロピル
D-92	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	プロピル
D-93	B ¹⁾	2- エチルヘキシル	CH ₃	プロピル
D-94	B ¹⁾	n- ブチル	CH ₃	プロピル
D-95	B ¹⁾	tert- ブチル	CH ₃	プロピル

10

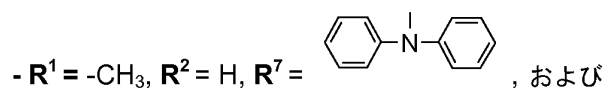
20

30

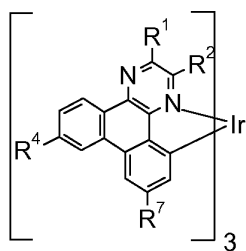
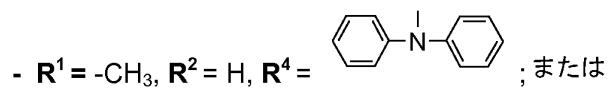
【表 2 - 2 2】



$^2) \text{C-1}$ (など) の化合物の製造に用いる配位子 L^a は、2つの異性体の形態で存在する：

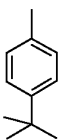
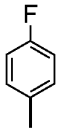
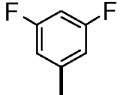
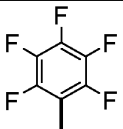
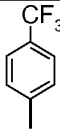
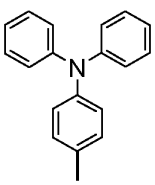
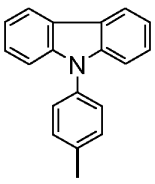


10



20

【表 3 - 1】

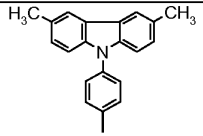
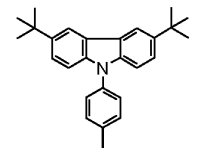
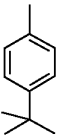
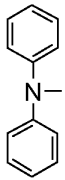
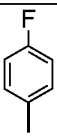
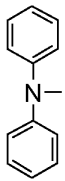
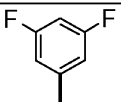
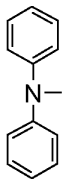
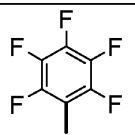
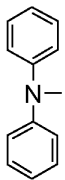
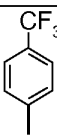
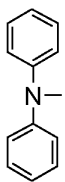
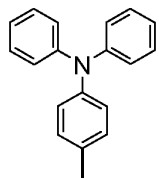
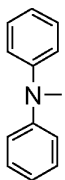
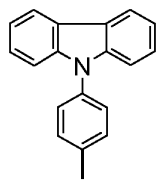
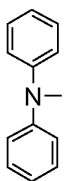
化合物	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁷
E-1		H	H	H
E-2		H	H	H
E-3		H	H	H
E-4		H	H	H
E-5		H	H	H
E-6		H	H	H
E-7		H	H	H

10

20

30

【表 3 - 2】

E-8		H	H	H
E-9		H	H	H
E-10		H		H
E-11		H		H
E-12		H		H
E-13		H		H
E-14		H		H
E-15		H		H
E-16		H		H

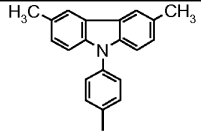
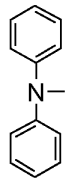
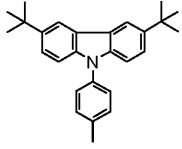
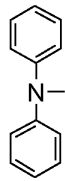
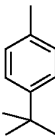
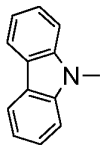
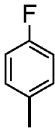
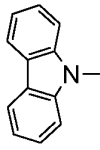
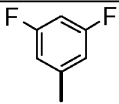
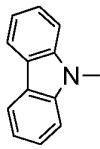
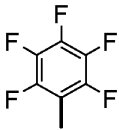
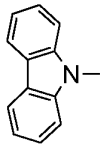
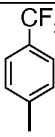
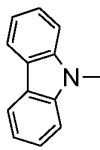
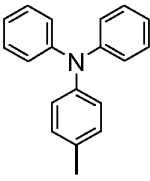
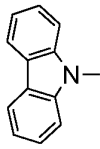
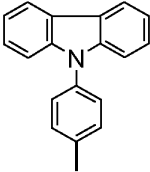
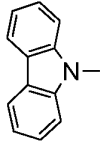
10

20

30

40

【表 3 - 3】

E-17		H		H
E-18		H		H
E-19		H		H
E-20		H		H
E-21		H		H
E-22		H		H
E-23		H		H
E-24		H		H
E-25		H		H

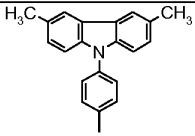
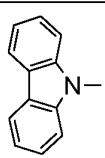
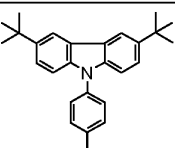
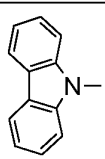
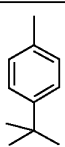
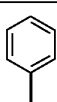
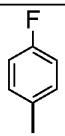
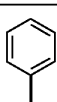
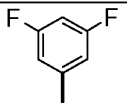
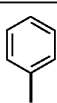
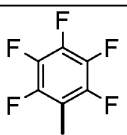
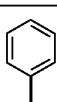
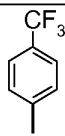
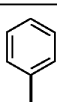
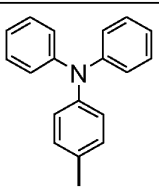
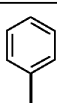
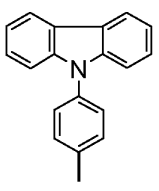
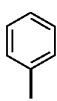
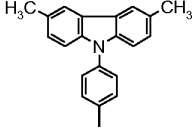
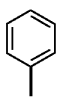
10

20

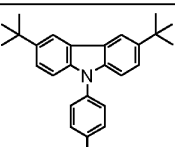
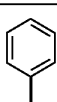
30

40

【表 3 - 4】

E-26		H		H
E-27		H		H
E-28		H		H
E-29		H		H
E-30		H		H
E-31		H		H
E-32		H		H
E-33		H		H
E-34		H		H
E-35		H		H

【表 3 - 5】

E-36		H		H
-------------	---	---	---	---

10

20

30

40

50

である、請求項 6 に記載の化合物。

【請求項 1 1】

発光層が請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の化合物を含む、発光層を含む有機電子デバイス。

【請求項 1 2】

さらにポリビニルカルバゾール、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-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)ビフェニル]-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(DCZB)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TTB)、N, N'-ジ-α-ナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニルジアミン(α-NPD)、ポルフィリン化合物およびそれらの組み合わせから選
 10
 20
 択される正孔輸送層、または、電子輸送材料を含む、請求項 1 1 に記載のデバイス。

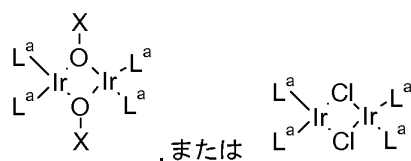
【請求項 1 3】

電子機器における、酸素感応指示薬としての、またはバイオアッセイにおける燐光指示薬としての、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

【請求項 1 4】

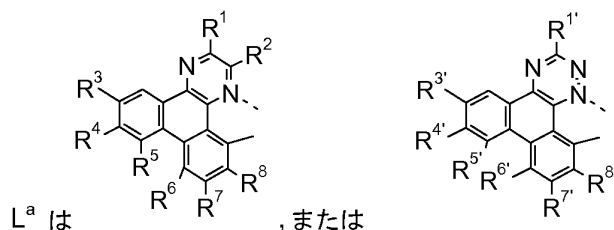
式

【化 3 0】



[式中、XがH、メチルまたはエチルであり、且つ

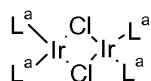
【化 3 1】



[式中、

R¹、R²、R^{1'}、R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'}、R⁵、R⁶、R^{5'}、R^{6'}、R⁷、R⁸、R^{7'}およびR^{8'}が請求項 1 に定義する通りであり、R¹、R²、R³、R⁸、R⁴、R⁷、R⁵およびR⁶の少なくとも1つがHとは異なることを前提とし、且つ、さらに式

【化 3 2】



10

20

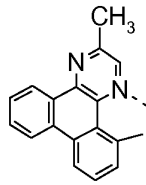
30

40

50

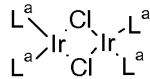
[式中、 L^a が

【化 3 3】



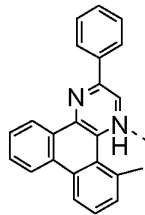
である] の化合物、式

【化 3 4】



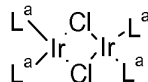
[式中、 L^a が

【化 3 5】



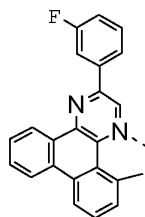
である] の化合物、および式

【化 3 6】



[式中、 L^a が

【化 3 7】



である] の化合物を除外することを前提とする] である] の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾ [f, h] キノキサリンを用いたエレクトロルミネッセンス金属錯体、その製造方法、当該金属錯体を包含する電子機器および特に有機発光ダイオード (OLED) などの電子機器における酸素感応指示器、バイオアッセイにおける燐光指示薬、および触媒としてのその使用に関する。

【0002】

ディスプレイ類を構成する発光ダイオードなどを発光する有機電子デバイスが、さまざまな種類の電子機器に使用されている。こうした機器ではすべて、有機活性層が2つの電気接触層に挟まれている。光が電気接触層を通過できるように、電気接触層のうちの少なくとも一方は透光性である。電気接触層に電気を流すと透光性の電気接触層を通して有機活性層から光が放射される。

10

20

30

40

50

【0003】

発光ダイオードの活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物を用い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な有機分子がエレクトロルミネッセンスを呈することが知られている。また、例えば、US-B-5, 247, 190、US-B-5, 408, 109およびEP-A-443861に開示されているように、半導体性の共役ポリマーもエレクトロルミネッセンス成分として用いられている。例えばUS-A-5, 552, 678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の金属イオン、特にアルミニウムとの錯体もエレクトロルミネッセンス成分として幅広く用いられている。

【0004】

10

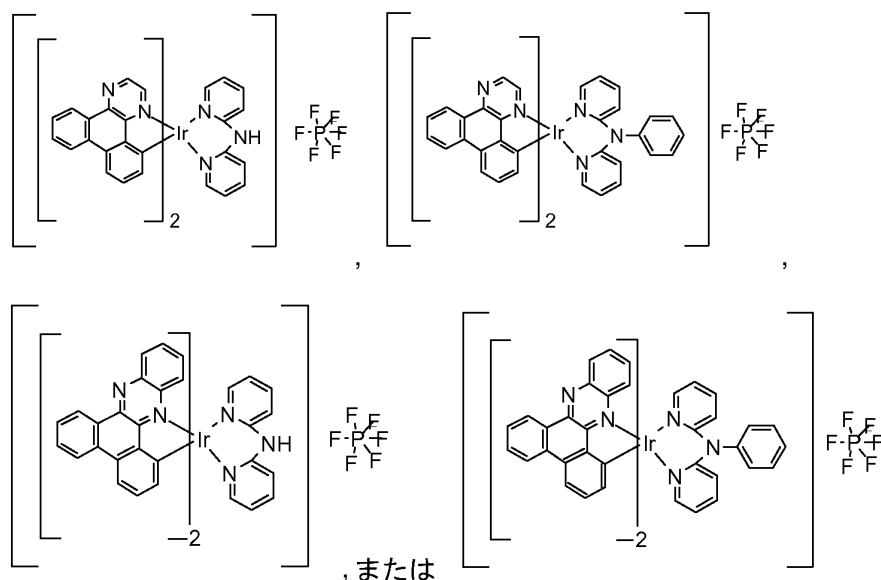
BurrowsとThompsonは、fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを有機発光素子の活性成分として使用できると報告した(Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4)。この場合、導電性のホスト材料中にイリジウム化合物を含有させると性能が最大限になる。Thompsonはさらに、fac-トリス[2-(4', 5'-ジフルオロフェニル)ピリジン-C², N]イリジウム(III)でドーピングしたポリ(N-ビニルカルbazol)を活性層に用いたデバイスについて報告した(Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。

【0005】

JP2005298483は、例えば発光成分として使用でき、有機エレクトロルミネッセンス成分の材料、エレクトロケミルミネッセンス(EL)成分の材料、発光センサー、光増感物質、ディスプレイなどとして好適な

20

【化1】



30

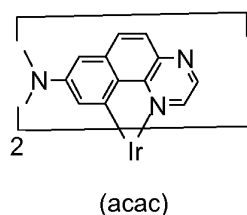
などのイリジウム錯体、その製造方法および発光材料を記述している。

【0006】

40

KR20060079625は、例えば

【化2】



などの燐光赤色発光イリジウム錯体およびこれを包含する有機エレクトロルミネッセンス

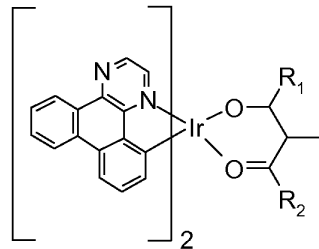
50

デバイスに関する。

【0007】

Z. Liu et al., Adv. Funct. Mat. 2006, 16, 1441
は、高効率の非ドープ有機発光ダイオードのための錯体

【化3】

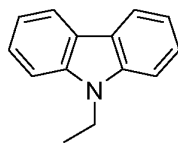


10

[式中、

R¹はt-ブチルであり R²は

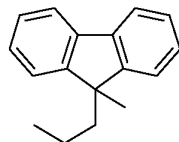
【化4】



20

であるか、R¹はt-ブチルであり R²は

【化5】



である]

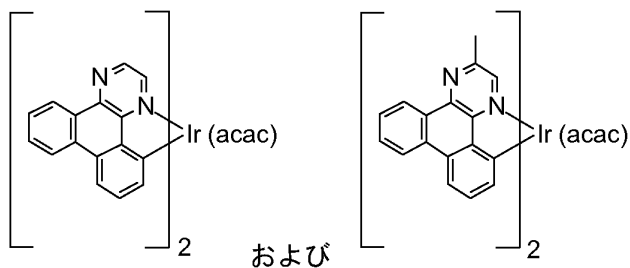
の使用について記述している。

30

【0008】

J.-P. Duaneら (Adv. Mat. 2003, 15, 224) は、OLEDに
おける橙赤色発光体としての錯体

【化6】



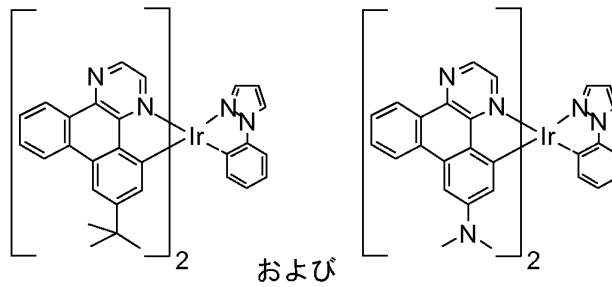
40

の使用について記述している。

【0009】

KR20060036670は、燐光イリジウム錯体およびこれを包含する有機エレクトロルミネッセンスデバイスに関する。以下の燐光イリジウム錯体

【化 7】



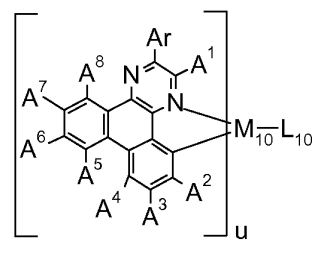
が明確に開示されている。

10

【0010】

本発明よりも早期に優先権を得ているが、本発明の優先日の後に公開された E P 1 9 3 9 2 0 8 A 1 は、一般式

【化 8】



20

〔式中、

A r は 6 ～ 2 5 個の炭素原子を有するアリール基、

A¹ は水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基および 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基のうちのいずれか 1 つ、

A² ～ A⁸ はそれぞれ、水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基およびハロゲン基のうちのいずれか 1 つ、

M₁₀ は、第 9 族元素および第 1 0 族元素の金属、

L₁₀ は、モノアニオン配位子、

u は、金属が第 9 族元素である場合は 2、

u は、金属が第 1 0 族元素である場合は 1 である〕

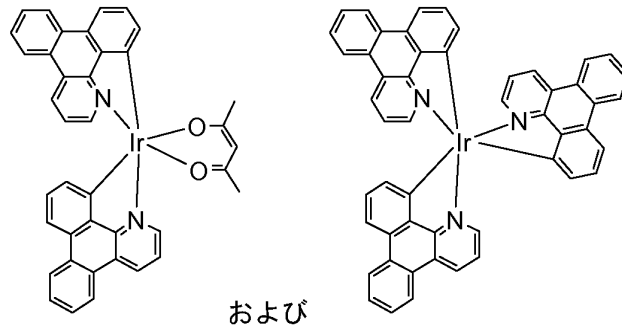
で示される構造を有する有機金属錯体に関する。

【0011】

W O 2 0 0 5 0 4 9 7 6 2 は、少なくとも基質、アノード、発光層およびカソードを包含し、発光層がイリジウム錯体 I r L 3 を含有し、少なくとも 2 個の配位子 L がジベンゾキノリンである発光素子に関する。W O 2 0 0 5 0 4 9 7 6 2 は、特に、波長がそれぞれ $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$ および $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$ の光を発光する錯体 I r (ジベンゾ [f , h] キノリン)₂ (ペンタン-2, 4-ジオネート) および I r (ジベンゾ [f , h] キノリン)₃ に関する：

40

【化 9】



10

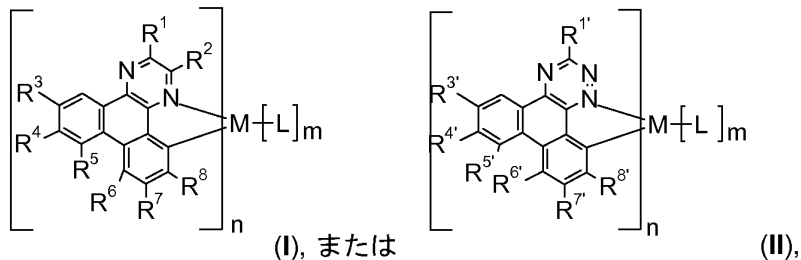
【0012】

しかし、例えば高効率の放射、優れた蒸発性、熱安定性、加工安定性、高電荷キャリア移動度、低ターンオン電圧および発光色の高温安定性を有する性能が改善された特に橙または赤色発光体といったエレクトロルミネッセンス化合物が依然として必要とされている。

【0013】

したがって、本発明は、一般式

【化 10】



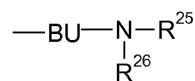
20

[式中、

R^1 、 R^2 および $R^{1'}$ は互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} ペルフルオロアルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できる C_5-C_{12} シクロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CN、

30

【化 11】



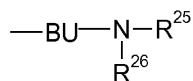
、 —CO—R^{28} であるか、

40

R^1 および R^2 がともに環を形成し、

R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ および $R^{8'}$ が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} ペルフルオロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは —CO—R^{28} 、

【化 1 2】

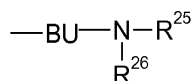


、 $\text{—NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 —SR^{29} または $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ であり、

R^4 、 R^7 、 $\text{R}^{4'}$ および $\text{R}^{7'}$ が互いに独立してH、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Eで置換される
 かおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ ペルフルオロアルキル、
 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、Gで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、 $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリール、G
 で置換される $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ アルキニル、
 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコ
 キシ、 $\text{C}_7\text{—C}_{25}$ アリールアルキル、CNまたは —CO—R^{28} 、

10

【化 1 3】

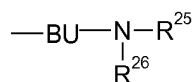


、 $\text{—NNR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 —SSR^{29} または $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ であり、

R^5 、 R^6 、 $\text{R}^{5'}$ および $\text{R}^{6'}$ が互いに独立してH、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Eで置換される
 かおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ ペルフルオロアルキル、
 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、Gで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、 $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリール、G
 で置換される $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ アルキニル、
 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコ
 キシ、 $\text{C}_7\text{—C}_{25}$ アリールアルキル、CNまたは —CO—R^{28} 、

20

【化 1 4】



、 $\text{—NNR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 —SSR^{29} または $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ であり、

NR^{25} および R^{26} が互いに独立して $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Eで置換されるかおよび／また
 はDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、Gで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ ア
 リール、 $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換される $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ ヘテロアリールであるか、
 NR^{25} および R^{26} がともにそれらが結合する窒素原子とともに複素芳香環または場合によ
 り置換されていてよい環系を形成し、

30

BUが架橋ユニットであり、

Dが —CO— ； —COO— ； —S— ； —SO— ； $\text{—SO}_2\text{—}$ ； —O— ； $\text{—NNR}^{25'}$ —；
 $\text{—SiR}^{30}\text{R}^{31}$ —； —POR^{32} —； $\text{—CR}^{23}=\text{CR}^{24}$ —；または $\text{—C}\equiv\text{C—}$ であり、Eが
 —OSR^{29} ； —SSR^{29} ； $\text{—NNR}^{25'}\text{R}^{26'}$ ； —COR^{28} ； —COOR^{27} ； —CONN
 $\text{R}^{25'}\text{R}^{26'}$ ； —CN ；またはハロゲンであり、GがE、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Dで中
 断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシま
 たはEで置換されるかおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシまたは $\text{C}_2\text{—C}$
 $_{18}$ アルケニルであり、

40

R^{23} 、 R^{24} 、 $\text{NR}^{25'}$ および $\text{R}^{26'}$ が互いに独立してH； $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}$
 $_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アル
 キル；または —O— で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルであり、

R^{27} および R^{28} が互いに独立してH； $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは C_1
 —C_{18} アルコキシで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル；または —O— で
 中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルであり、

SR^{29} がH； $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシで置換
 される $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル；または —O— で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ ア
 ルキルであり、

R^{30} および R^{31} が互いに独立して $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリールまたは $\text{C}_1\text{—C}_1$

50

₈アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールであり、

R^{32} が C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_{18} アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールであり、

Mが Pd、Rh または Re、特に Pt または Ir であり、

Lが一座または二座配位子であり、

Lが一座配位子である場合は

Mが Pd または Pt である場合は m が 0 または 2、n が 1 または 2 であり、

Mが Rh、Ir または Re である場合は m が 0、2 または 4 であり、n が 1、2 または 3 であり、

Lが二座配位子である場合は

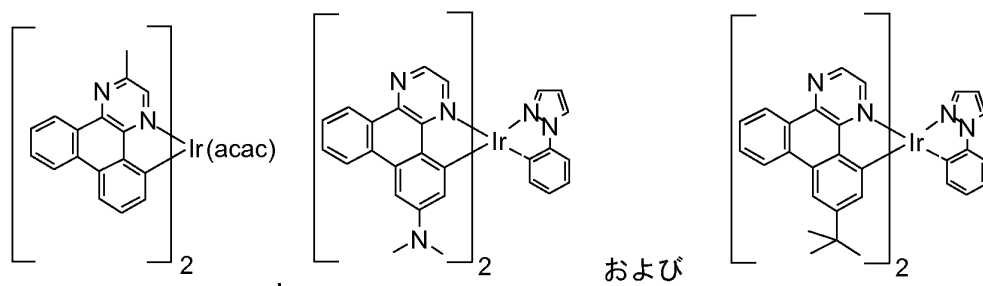
Mが Pd または Pt である場合は m が 0 または 1、n が 1 または 2 であり、

Mが Rh、Ir または Re である場合は m が 0、1 または 2 であり、n が 1、2 または 3 であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^4 、 R^7 、 R^5 および R^6 の少なくとも 1 つが H とは異なり、

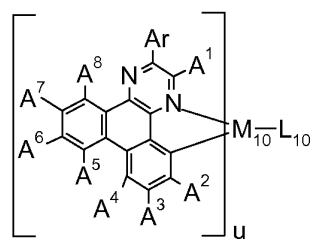
さらには

【化 1 5】



を除外し；さらには一般式

【化 1 6】



(G1)

[式中、

Ar が 6 ～ 25 個の炭素原子を有するアリール基であり、

A^1 が水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基および 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基のうちのいずれか 1 つであり；

$A^2 \sim A^8$ がそれぞれ水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基およびハロゲン基のうちのいずれか 1 つであり；

M_{10} が第 9 族元素および第 10 族元素の金属であり；

L_{10} がモノアニオン配位子であり；

金属が第 9 族元素である場合は u が 2 であり、金属が第 10 族元素である場合は u が 1 である] によって表される構造を有する有機金属錯体を除外することを前提とする]

の化合物（金属錯体）に関する。

【0014】

本発明の化合物は、 λ_{max} が約 520 nm 以上、特に約 560 nm 以上、特に約 600 nm 以上の橙または赤色発光体であるのが好ましい。単一または複数のジベンゾ [f, h] キノキサリン化合物は約 (0.62、0.37) ～ 約 (0.68、0.32) の間の色座標、特に約 (0.63、0.34) ～ 約 (0.68、0.32) の間の色座標、特に約

10

20

30

40

50

(0.65、0.35)または(0.68、0.32)のNTSC座標を有する必要がある。

【0015】

本発明によれば、金属錯体は少なくとも1個のジベンゾ[f, h]キノキサリン配位子を包含する。すなわち、2個または3個以上のジベンゾ[f, h]キノキサリン配位子を包含してよい。

【0016】

「配位子」という用語は、金属イオンの配位圏に結合された、分子、イオン、または原子を意味することを意図する。「錯体」という用語は、名詞として使用される場合、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を意図する。「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を意図する。「面型」という用語は、3つの「a」基が全て隣接している、すなわち8面体の1つの面の角にある8面体形状を有する錯体 Ma_3b_3 （ここで、「a」および「b」は、異なる配位原子を表す）の1つの異性体を意味することを意図する。「メリジオナル型」という用語は、3つの「a」基が、2つが互いにトランス位にあるように3位置を占めて、すなわち3つの「a」基が、同一平面上の3位置を占めて、配位圏をまたぐ経線とみなすことのできる弧を形成し、8面体形状を有する錯体 Ma_3b_3 のひとつの異性体を意味することを意図する。「～に隣接する」という語句は、デバイス中の層を指すのに用いられるとき、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。「光活性」という用語は、エレクトロルミネセンスおよび／または感光性を示す任意の材料を指す。

【0017】

本発明の金属錯体は、少なくとも1つの配位子がジベンゾ[f, h]キノキサリン化合物から誘導されることを特徴とする。好適なジベンゾ[f, h]キノキサリンまたはその中間体は既知であるか、既知の手順に従って生成することができる。好適なジベンゾ[f, h]キノキサリンまたはその中間体の合成は、例えばJ. -P. Duan et al., Adv. Mat. 2003, 15, 224およびWO2006/097419ならびに本明細書に引用する参考文献に記述されている。

【0018】

金属Mは、Ir、RhおよびReならびにPtおよびPdから選択枝、PtおよびIrが最も好ましい。

【0019】

R^3 、 R^8 、 R^4 、 R^7 、 R^5 および R^6 の少なくとも1つがHとは異なり、特に R^3 および R^8 または R^4 および R^7 または R^5 および R^6 がHとは異なるのが好ましい。より好ましくは、 R^3 および R^8 または R^4 および R^7 がHとは異なり、最も好ましくは R^4 および R^7 がHとは異なる。

【0020】

置換基 R^3 および R^8 または R^4 および R^7 または R^5 および R^6 の少なくとも1つがHとは異なるのが好ましい。より好ましくは、置換基 R^3 および R^8 または R^4 および R^7 の少なくとも1つがHとは異なり、最も好ましくは置換基 R^4 および R^7 の少なくとも1つがHとは異なる。

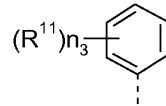
【0021】

本発明のある実施形態において、置換基 R^3 、 R^8 、 R^4 および R^7 の少なくとも1つは、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキルである。

【0022】

本発明のある実施形態において、置換基 R^3 、 R^8 、 R^4 および R^7 の少なくとも1つは、

【化 1 7】



基

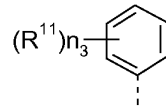
〔式中、

n_3 は0であるか、整数1、2、3、4または5であり、
 R^{11} はそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25}
 アルコキシまたは $NR^{25}R^{26}$ である〕

10

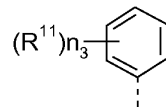
である。好ましくは R^3 および R^8 または R^4 および R^7 が

【化 1 8】



基である。より好ましくは、 R^4 および R^7 が

【化 1 9】



20

基である。

【0 0 2 3】

本発明のある実施形態において、置換基 R^3 、 R^8 、 R^4 および R^7 の少なくとも1つが、
 $-NR^{25}R^{26}$ 基

〔式中、

NR^{25} および R^{26} が互いに独立して、特に場合により置換することのできるフェニル、ナ
 フチル、アントリル、ビフェニル、2-フルオレニル、フェナントリルまたはペリレニ
 ル、例えば

30

$$\text{(R}^{41}\text{)}_{m''}$$

R⁴⁵がH、C₁–C₂₅アルキル基、互いに隣接していない1個以上の炭素原子が–NR⁴⁵、–、–O–、–S–、–C(=O)–O–または–O–C(=O)–O–で置換でき

るか、および／または1個以上の水素原子がFで置換できる C_4-C_{18} シクロアルキル基、 C_6-C_{24} アリール基または1個以上の炭素原子がO、SまたはNで置換できるか、および／または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換できる C_6-C_{24} アリールオキシ基であり、

R^{45} がH、 C_1-C_{25} アルキル基または C_4-C_{18} シクロアルキル基であり、 R^{116} 、 R^{117} および $R^{117'}$ が互いに独立してH、ハロゲン、 $-CN$ 、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アラルキル、 $-C(=O)-R^{127}$ 、 $-C(=O)OR^{127}$ または $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ であるか、

互いに隣接する置換基 R^{116} 、 R^{117} および $R^{117'}$ が環を形成することができ、 R^{119} および R^{120} が互いに独立して C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アラルキルであるか、 R^{119} および R^{120} がともに式 $=CR^{121}R^{122}$

[式中、

R^{121} および R^{122} が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、または C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリールである]の基を形成するか、

R^{119} および R^{120} が五員環または六員環を形成し、これは場合により C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アラルキルまたは $-C(=O)-R^{127}$ で置換され、

R^{126} および R^{127} が互いに独立してH； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または $-O-$ で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

Dが $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、または $-C\equiv C-$ であり、

Eが $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ またはハロゲンであり、

GがEまたは C_1-C_{18} アルキルであり、

R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} が互いに独立してH、 C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または $-O-$ で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

R^{65} および R^{68} は、ともに五員環または六員環を形成し、

R^{67} および R^{68} が互いに独立してH； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または $-O-$ で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

R^{69} がH； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または $-O-$ で中断される C_1-C_{18} アルキルであり、

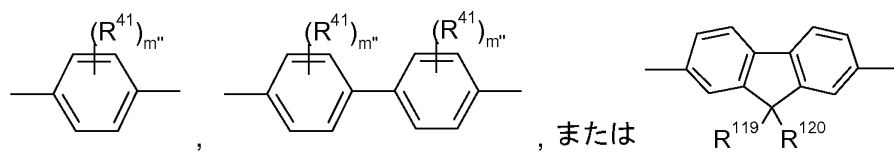
R^{70} および R^{71} が互いに独立して C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_{18} アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールであり、

R^{72} が C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_{18} アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールである]である。

【0024】

BUは、

【化22】



10

[式中、

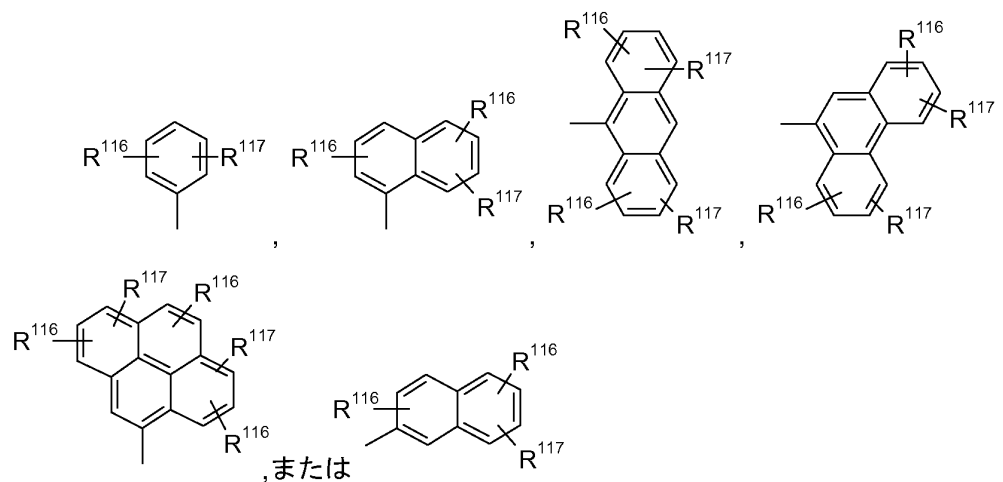
R^{119} 、 R^{120} 、 R^{41} および m' が上に定義する通りである]

などの架橋ユニットである。

【0025】

本発明の好ましい実施形態において、 R^{25} および R^{26} は互いに独立して

【化23】



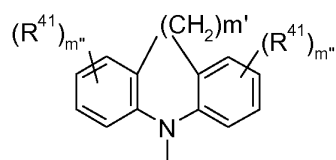
20

であり、 R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により-O-で中断してよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシである。

30

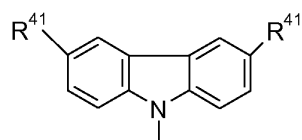
【0026】

【化24】



の例は、

【化25】

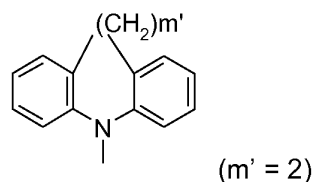


(R^{41} はH, または C_1-C_8 アルキルである)

40

および

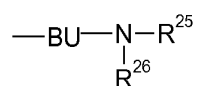
【化 2 6】



である。

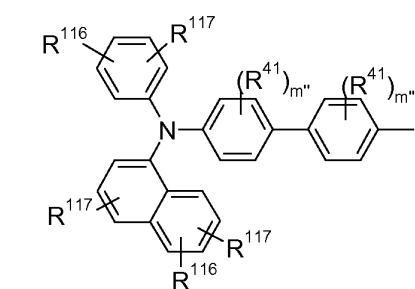
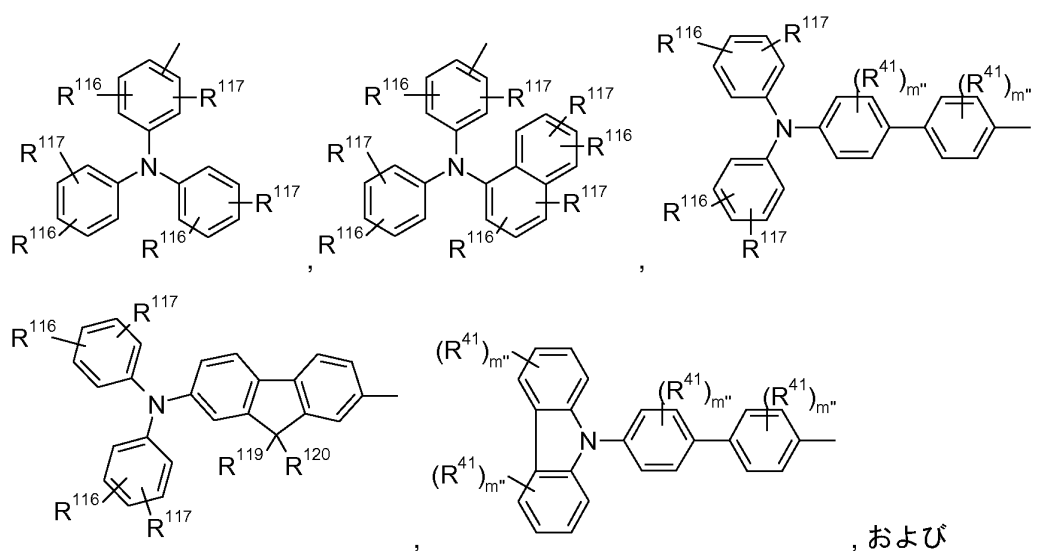
【 0 0 2 7】

【化 2 7】



基の例を以下に示す：

【化 2 8】



〔式中、

R⁴¹、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁹、R¹²⁰およびm'は上に定義される通りである〕。

【 0 0 2 8】

式 I または I I の化合物

〔式中、

R¹、R^{1'} および R² が互いに独立して H、C₁–C₁₈ アルキル、場合により 1～3 個の C₁–C₄ アルキル基で置換できる C₅–C₁₂ シクロアルキル、C₆–C₂₄ アリール、G で置換される C₆–C₂₄ アリール、C₂–C₂₀ ヘテロアリール、G で置換される C₂–C₂₀ ヘテロアリール、

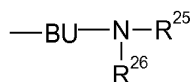
10

20

30

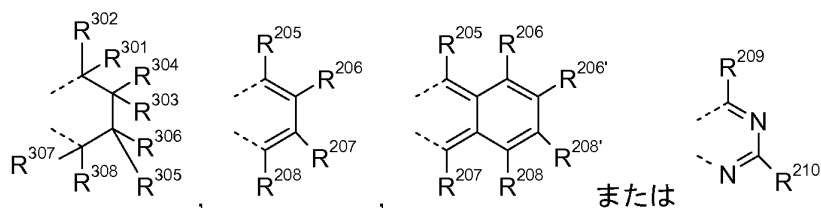
40

【化 29】



または CN であるか、
R¹ および R² がともに

【化 30】



10

基を形成し、

R^{206'}、R^{208'}、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹ および R²¹⁰ が互いに独立して H、C₁–C₁₈ アルキル、C₁–C₁₈ アルコキシまたは C₆–C₂₄ アリール、C₁–C₁₈ アルキルまたは C₁–C₁₈ アルコキシで置換される C₆–C₂₄ アリールであり；

R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁷ および R³⁰⁸ が互いに独立して H または C₁–C₁₈ アルキルであり、

R³、R⁸、R^{3'} および R^{8'} が互いに独立して H、C₁–C₁₈ アルキル、E で置換されるかおよび／または D で中断される C₁–C₁₈ アルキル、C₆–C₂₄ アリール、G で置換される C₆–C₂₄ アリール、C₂–C₂₀ ヘテロアリール、G で置換される C₂–C₂₀ ヘテロアリール、C₂–C₁₈ アルケニル、C₁–C₁₈ アルコキシ、E で置換されるかおよび／または –O– で中断される C₁–C₁₈ アルコキシ、C₇–C₂₅ アリールアルキル、CN または –NR²⁵R²⁶ であり；

20

R⁴、R⁷、R^{4'} および R^{7'} が互いに独立して H、C₁–C₁₈ アルキル、E で置換されるかおよび／または D で中断される C₁–C₁₈ アルキル、C₆–C₂₄ アリール、G で置換される C₆–C₂₄ アリール、C₂–C₂₀ ヘテロアリール、G で置換される C₂–C₂₀ ヘテロアリール、C₂–C₁₈ アルケニル、E で置換されるかおよび／または –O– で中断される C₁–C₁₈ アルコキシ、C₇–C₂₅ アリールアルキル、CN、–NR²⁵R²⁶ であり；

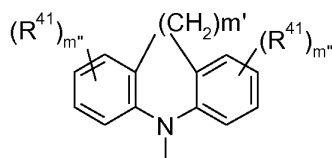
30

R⁵、R⁶、R^{5'} および R^{6'} が H であり、

R²⁵ および R²⁶ が互いに独立して C₆–C₁₈ アリール；C₁–C₁₈ アルキルまたは C₁–C₁₈ アルコキシで置換される C₆–C₁₈ アリール；C₁–C₁₈ アルキル；または –O– で中断される C₁–C₁₈ アルキルであるか；

R²⁵ および R²⁶ がそれらが結合する窒素原子とともに複素芳香環系

【化 31】



40

を形成し；

m'、m' および R⁴¹ が以下に定義する通りであり；

E が –OR²⁹；–SR²⁹；–NR²⁵、R²⁶、CN または F であり；

G が E、CF₃、C₁–C₁₈ アルキルまたは C₂–C₁₈ アルケニルであり、

M が Pd、Rh または Re、特に Pt または Ir であり、

L が二座配位子であり、

M が Pd または Pt である場合は m が 0 または 1、n が 1 または 2 であり、

M が Rh、Ir または Re である場合は m が 0、1 または 2 であり、n が 1、2 または 3 であり、

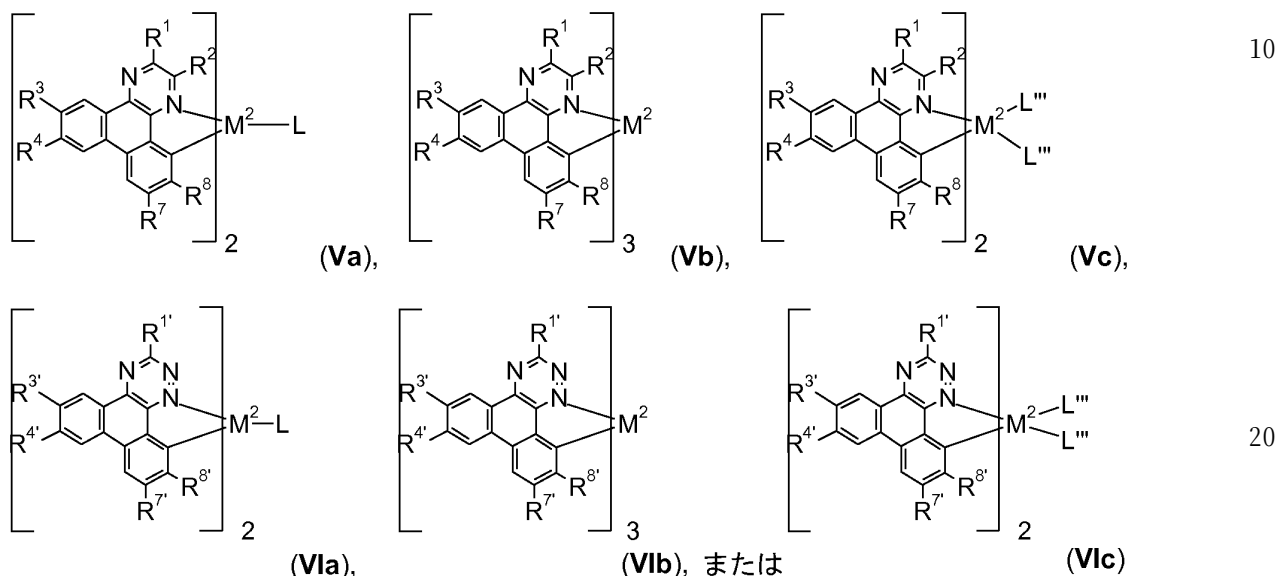
50

R^{29} ; R^{29} ; $R^{25'}$ および $R^{26'}$ が請求項 1 に定義した通りであり、
 R^3 、 R^8 、 R^4 および R^7 の少なくとも 1 つが H とは異なることを前提とする]
 が好ましい。より好ましくは、 R^3 および R^8 または R^4 および R^7 が H とは異なり、最も好ましくは R^4 および R^7 が H とは異なる。

【0029】

好ましい実施形態において、本発明は以下の構造 (Va)、(Vb)、(Vc)、(VIa)、(VIb) または (VIc) :

【化 3 2】



[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ および R^2 が互いに独立して H、 C_1-C_{18} アルキル、場合により 1~3 個の C_1-C_4 アルキル基で置換できる C_5-C_{12} シクロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、G で置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、G で置換される C_2-C_{20} ヘテロアリールまたは CN であり、

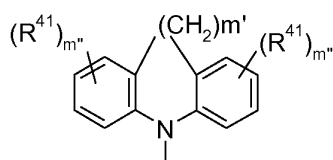
R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ および $R^{8'}$ が互いに独立して H、 C_1-C_{18} アルキル、E で置換されるかおよび/または D で中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、G で置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、G で置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、E で置換されるかおよび/または -O- で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CN または $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^4 、 R^7 、 $R^{4'}$ および $R^{7'}$ が互いに独立して H、 C_1-C_{18} アルキル、E で置換されるかおよび/または D で中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、G で置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、G で置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、E で置換されるかおよび/または -O- で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CN または $-NR^{25}R^{26}$ であり；

NR^{25} および R^{26} が互いに独立して C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または -O- で中断される C_1-C_{18} アルキルであるか；

NR^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに複素芳香環系

【化 3 3】



を形成し；

m' が 0、1 または 2 であり；

m'' がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、0、1、2 または 3、特に 0、1 または 2、特に 0 または 1 であり；

R^{41} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 $C1$ 、 F 、 CN 、 $N(R^{45})_2$ 、 C_1-C_{25} アルキル基、 C_4-C_{18} シクロアルキル基、互いに隣接していない 1 個以上の炭素原子が $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-C(=O)-O-$ で置換できるか、および／または 1 個以上の水素原子が F で置換できる C_1-C_{25} アルコキシ基、 C_6-C_{24} アリール基または 1 個以上の炭素原子が O 、 S または N で置換できるか、および／または 1 個以上の非芳香族基 R^{41} で置換できる C_6-C_{24} アリールオキシ基または 2 個以上の基 R^{41} が環系を形成し；

10

R^{45} が H 、 C_1-C_{25} アルキル基、互いに隣接していない 1 個以上の炭素原子が $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-O-$ で置換できるか、および／または 1 個以上の水素原子が F で置換できる C_4-C_{18} シクロアルキル基、 C_6-C_{24} アリール基または 1 個以上の炭素原子が O 、 S または N で置換できるか、および／または 1 個以上の非芳香族基 R^{41} で置換できる C_6-C_{24} アリールオキシ基であり、

$R^{45'}$ が H 、 C_1-C_{25} アルキル基または C_4-C_{18} シクロアルキル基であり、

E が $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 、 CN または F であり；

G が E 、 CF_3 、 C_1-C_{18} アルキルまたは C_2-C_{18} アルケニルであり、

20

R^{29} ； R^{29} ； $R^{25'}$ および $R^{26'}$ が請求項 1 に定義した通りであり、

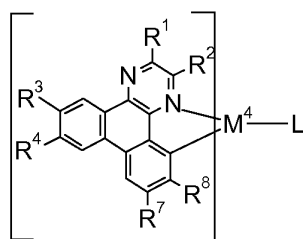
M^2 が Rh または Re 、特に Ir であり、

L が二座配位子であり、

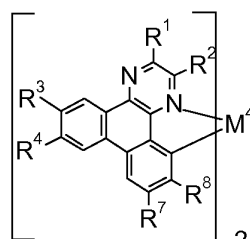
L'' が一座配位子または

以下の構造 (VIIa)、(VIIb)、(VIIIa) または (VIIIb)：

【化 34】

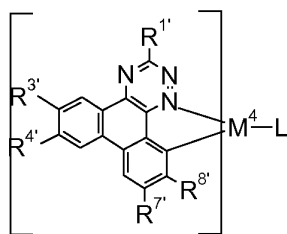


(VIIa),

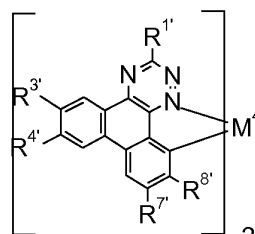


(VIIb),

30



(VIIIa), または



(VIIIb),

40

[式中、

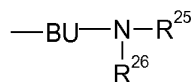
M^4 が Pd または Pt であり、

L 、 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 R^7 、 R^8 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ が上に定義する通りである] を有する請求項 1 の化合物であり、

R^2 が H であり、

R^1 および $R^{1'}$ が H 、 C_1-C_{18} アルキル、場合により 1～3 個の C_1-C_4 アルキル基で置換できる C_5-C_{12} シクロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、 G で置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、 G で置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、

【化 3 5】



またはCNであり、

R^3 、 R^8 、 $\text{R}^{3'}$ および $\text{R}^{8'}$ が互いに独立してH、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル；または—O—で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシまたは—O—で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ；または— $\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ であり；

10

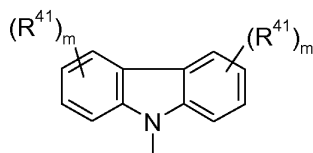
R^4 、 R^7 、 R^4 および R^7 が互いに独立してH、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール、 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキル；または—O—で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシまたは—O—で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシ；または— $\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール； $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシで置換される $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ アリール；—O—で中断される $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルキルまたは $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ アルコキシであるか；

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに複素芳香環系

【化 3 6】

20



[式中、

G、 R^{41} および m が上に定義する通りである]

を形成し；

M^4 が Pd、特に Pt であり、

M^2 が Ir であり

30

L が二座配位子である]

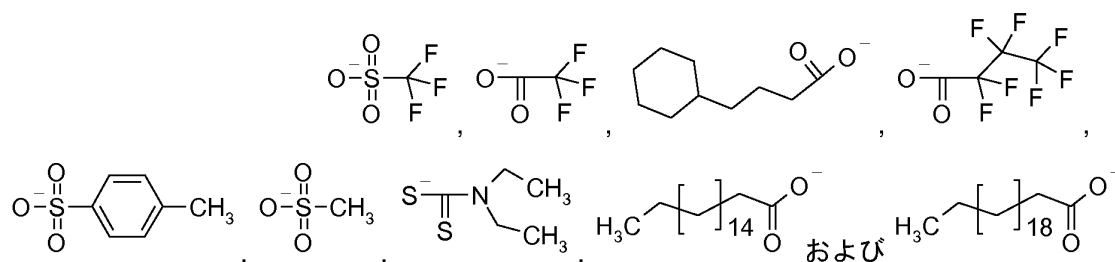
を有する化合物に関する。

【0030】

単座配位子はモノアニオン性であるのが好ましい。かかる配位子は配位原子としてOまたはSを有し、配位基としては、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメート、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、またはスルホンアミドアニオンなどを有する。場合によっては、 β -エノラートなどの配位子が、単座配位子として働き得る。また、単座配位子は、ハライド、ニトレート、スルフェート、またはヘキサハロアンチモネートなどの配位アニオンであり得る。好適な一座配位子の例を以下に示す：

40

【化 3 7】



。一座配位子は市販されている。

50

【0031】

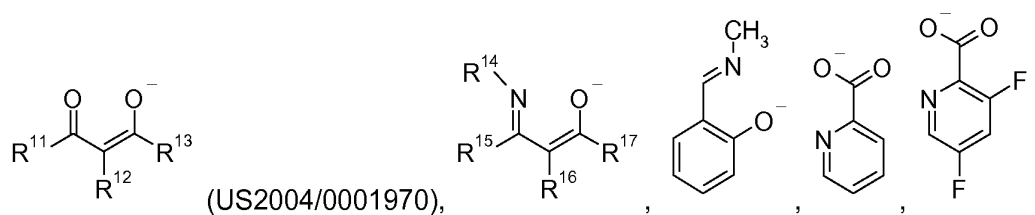
本発明の好ましい実施形態において、配位子は（モノアニオン性の）二座配位子である。一般に、これらの配位子は配位原子としてN、O、PまたはSを有し、イリジウムに配位すると五員環または六員環を形成する。好適な配位基としては、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどが挙げられる。これらの配位子の好適な親化合物の例としては、β-ジカルボニル（β-エノラート配位子）およびそれらのNおよびS類似体、アミノカルボン酸（アミノカルボキシレート配位子）、ピリジンカルボン酸（イミノカルボキシレート配位子）、サリチル酸誘導体（サリチレート配位子）、ヒドロキシキノリン（ヒドロキシキノリネート配位子）およびそれらのS類似体、およびジアリールホスフィノアルコール（ジアリールホスフィノアルコキシド配位子）などが挙げられる。

10

【0032】

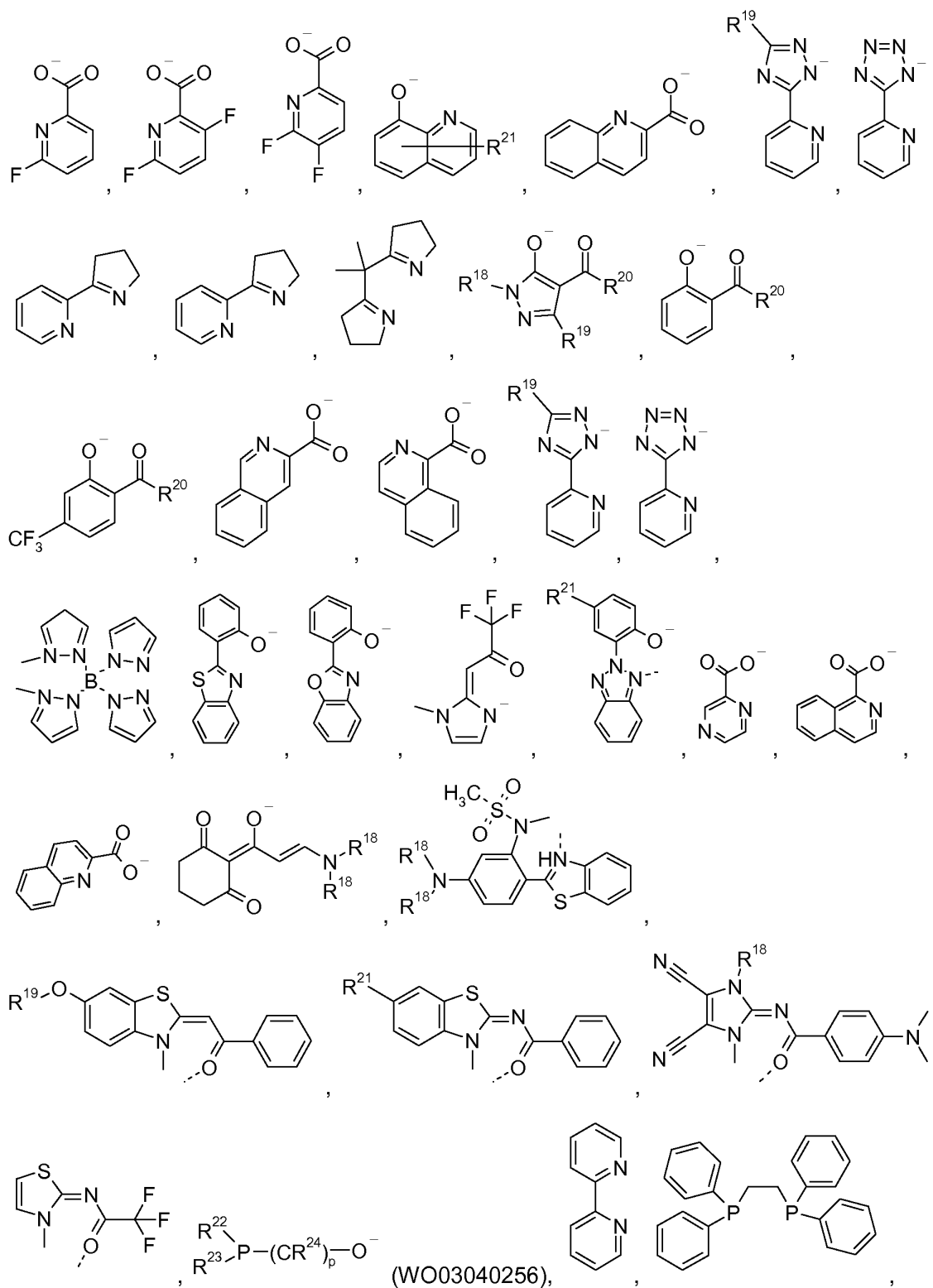
かかる二座配位子Lの例は、

【化38-1】



20

【化 3 8 - 2】



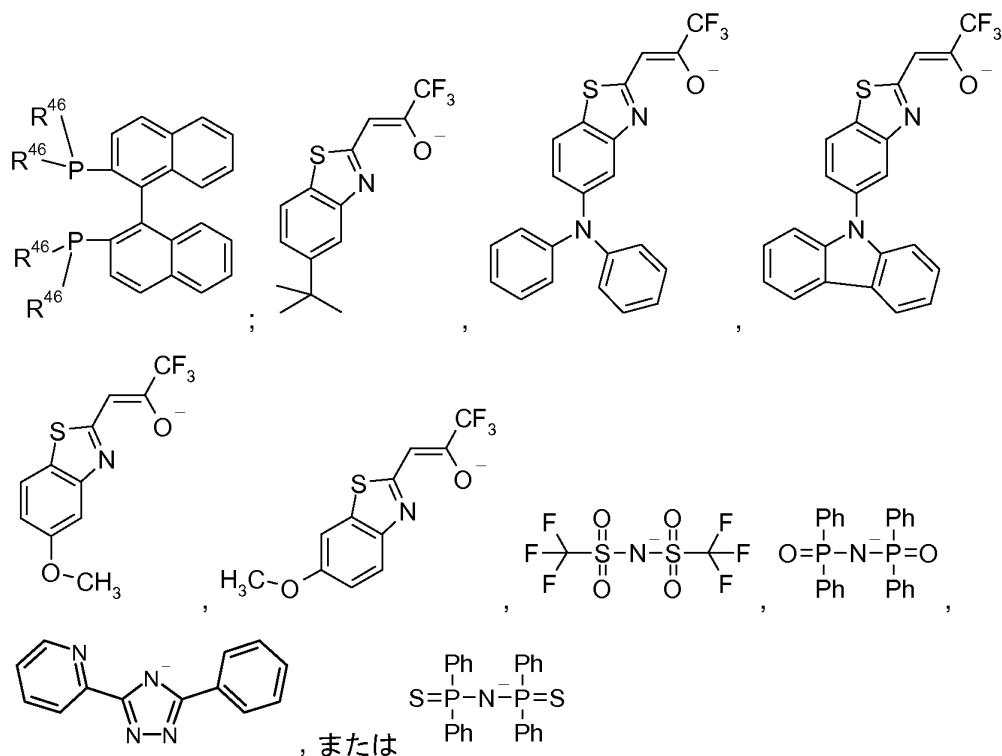
10

20

30

40

【化 3 8 - 3】



[式中、

R^{11} および R^{15} が互いに独立して水素、 C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリール、 C_2-C_{10} ヘテロアリールまたは C_1-C_8 ペルフルオロアルキルであり、

R^{12} および R^{16} が互いに独立して水素、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_8 アルキルであり、

R^{13} および R^{17} が互いに独立して水素、 C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリール、 C_2-C_{10} ヘテロアリール、 C_1-C_8 ペルフルオロアルキルまたは C_1-C_8 アルコキシであり、

R^{14} が C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{10} アリールまたは C_7-C_{11} アラルキルであり、

R^{18} が C_6-C_{10} アリールであり、

R^{19} が C_1-C_8 アルキル、 C_1-C_8 ペルフルオロアルキルであり、

R^{20} が C_1-C_8 アルキルまたは C_6-C_{10} アリールであり、

R^{21} が水素、 C_1-C_8 アルキルまたは部分的または完全にフッ素化した C_1-C_8 アルコキシであり、

R^{22} および R^{23} が互いに独立して $C_q (H + F)_{2q+1}$ または $C_6 (H + F)_5$ であり、

R^{24} がそれぞれにおいて同じであるか異なっていてよく、かつ H または $C_q (H + F)_{2q+1}$ から選択され、

q が 1 ~ 24 の整数であり、 p が 2 または 3 であり、

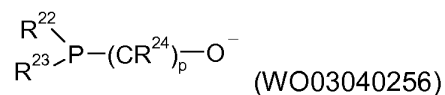
R^{46} が C_1-C_8 アルキル、 C_6-C_{18} アリールまたは C_1-C_8 アルキルで置換される C_6-C_{18} アリールである]

である。

【0033】

好適なホスフィノアルコキシド配位子

【化 3 9】



の例は以下：3-（ジフェニルホスフィノ）オキシプロパン [dppO]、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 [tfmdpeO] である。

10

20

30

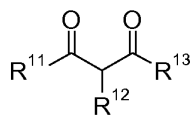
40

50

【0034】

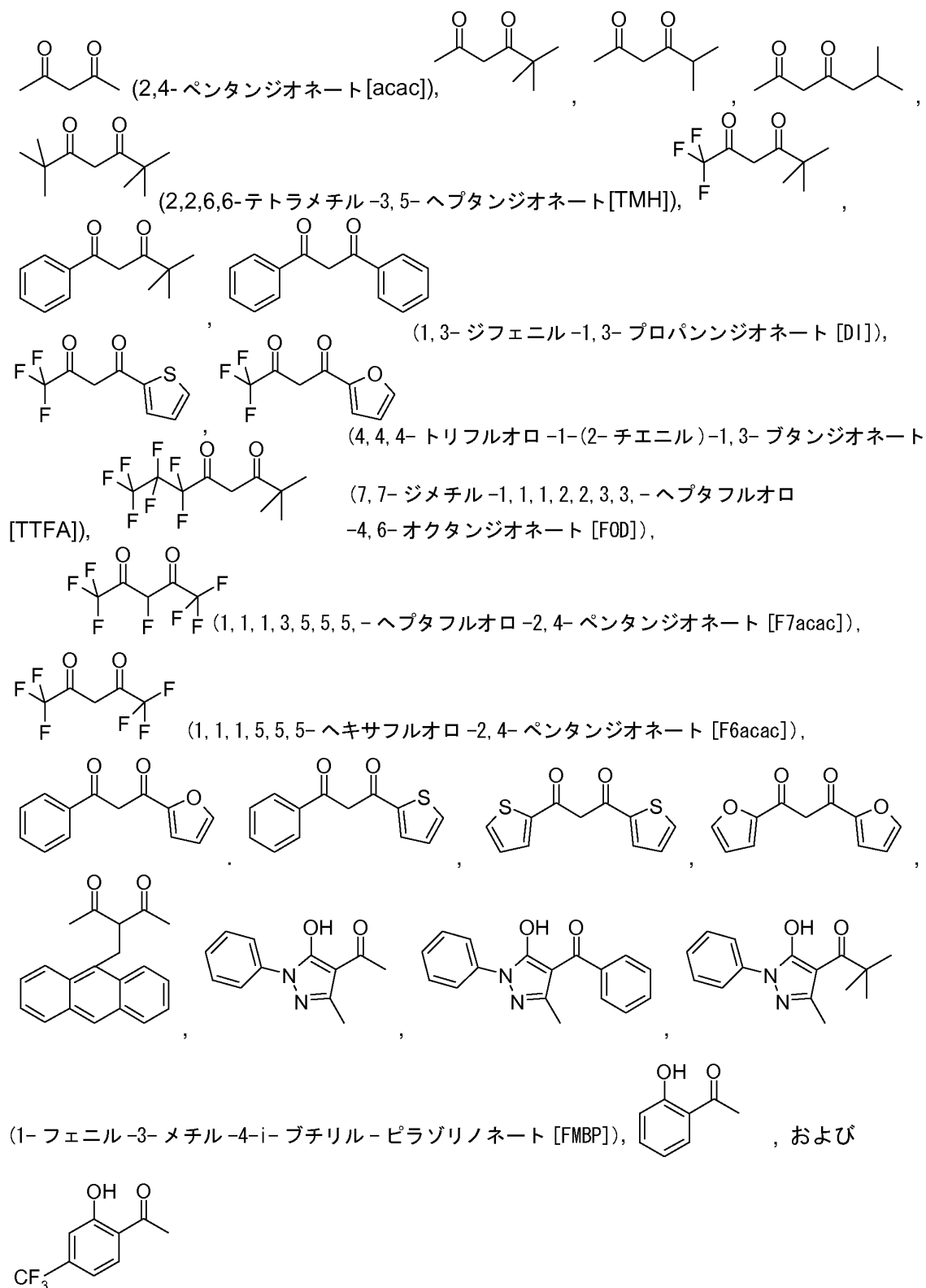
そこから配位子 L を誘導するのに特に好適な化合物 H L

【化 4 0】



の例としては、

【化 4 1】



が挙げられる。

【0035】

ヒドロキシキノリン親化合物HLは、部分的または完全にフッ素化したアルキルまたはアルコキシ基などの基で置換することができる。一般に、これらの化合物は市販されている。好適なヒドロキシキノリネート配位子Lの例としては、8-ヒドロキシキノリネート [8hq]

2-メチル-8-ヒドロキシキノリネート [Me-8hq]

10

20

30

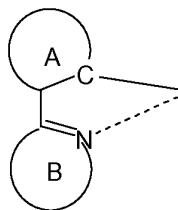
40

50

10-ヒドロキシベンゾキノリネート [10-hbq]
が挙げられる。

【0036】

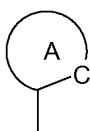
本発明のさらなる実施形態において、二座配位子 L は、式
【化42】



10

[式中、
環 A

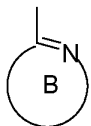
【化43】



が場合によりヘテロ原子を含むことのできる場合により置換されたアリール基であるか、
環 B

20

【化44】



が場合によりヘテロ原子をさらに含むことのできる場合により置換された窒素含有アリール基であるか、
環 A が環 A に結合した環 B とともに環を形成する]
の配位子である。

30

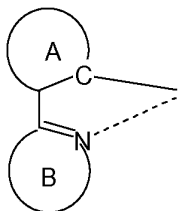
【0037】

好ましい環 A としては、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、フリル基、置換フリル基、ベンゾフリル基、置換ベンゾフリル基、チエニル基、置換チエニル基、ベンゾチエニル基、置換ベンゾチエニル基などが挙げられる。置換フェニル基、置換ナフチル基、置換フリル基、置換ベンゾフリル基、置換チエニル基、置換ベンゾチエニル基の置換基としては、 C_1-C_{24} アルキル基、 C_2-C_{24} アルケニル基、 C_2-C_{24} アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、 C_1-C_{24} アルコキシ基、 C_1-C_{24} アルキルチオ基、シアノ基、 C_2-C_{24} アシル基、 C_1-C_{24} アルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基などが挙げられる。

【0038】

前記実施形態において、二座配位子
【化45】

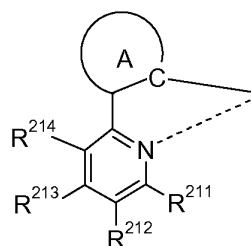
40



は、好ましくは式

50

【化 4 6】



〔式中、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} が互いに独立してH、 C_1-C_{24} アルキル、 C_2-C_{24} アルケニル、 C_2-C_{24} アルキニル、アリール、ヘテロアリール、 C_1-C_{24} アルコキシ、 C_1-C_{24} アルキルチオ、シアノ、アシル、アルキルオキシカルボニル、ニトロ基またはハロゲン原子であり；

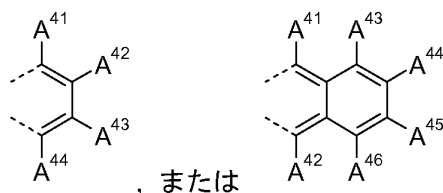
環Aが場合により置換されたアリールまたはヘテロアリール基であるか；

環Aが環Aに結合したピリジル基とともに環を形成し；

R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} が示すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基およびアルキルオキシカルボニル基が置換されてよいか；

R^{213} および R^{214} または R^{212} および R^{213} が式

【化 4 7】



〔式中、

A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} および A^{46} が上に定義した通りである〕

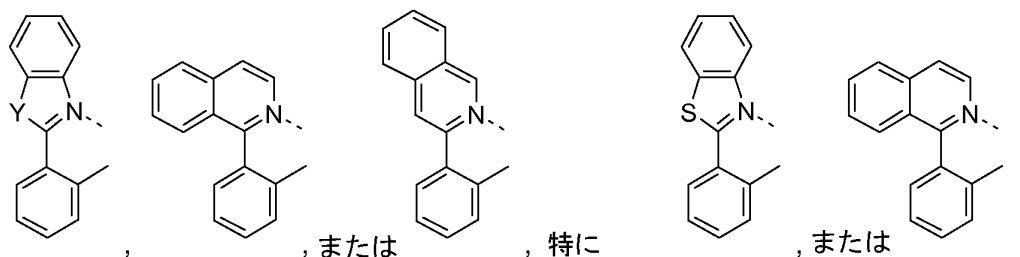
の基である〕

の基である。

【0039】

かかる二座配位子Lの好ましい種類は、式

【化 4 8】



〔式中、

YがS、O、 NR^{200} であり、

ここで、

R^{200} が C_1-C_4 アルキル、 C_2-C_4 アルケニル、場合により置換された C_6-C_{10} アリール、特にフェニル、 $-(CH_2)_r-Ar$ であり、

ここで、

Ar が場合により置換された C_6-C_{10} アリールである〕、

特に

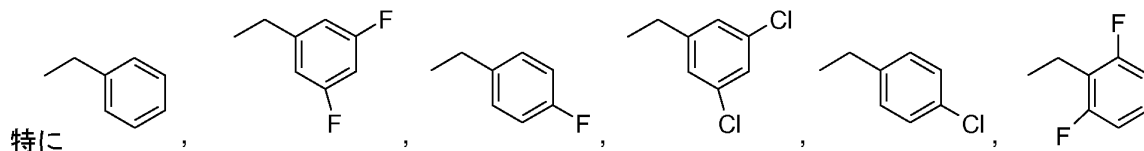
10

20

30

40

【化 4 9】



、基 - (CH₂)_r , X²⁰

[式中、

r' が 1 ~ 5 の整数であり、

X²⁰ がハロゲン、特に F または Cl である]、

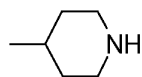
ヒドロキシ、シアノ、-O-C₁-C₄アルキル、ジ(C₁-C₄アルキル)アミノ、アミノ
 またはシアノ；基 - (CH₂)_rOC(O)(CH₂)_{r'} , CH₃

[式中、

r が 1 または 2 であり、

r' が 0 または 1 である]、

【化 5 0】



、-NH-Ph、-C(O)CH₃、-CH₂-O-(CH₂)₂-Si(CH₃)₃ または

【化 5 1】

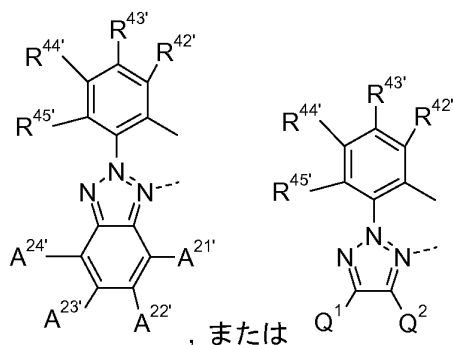


の化合物である。

【0040】

配位子 L のまた別の好ましい種類は WO 06 / 000544 に記載されており、以下：

【化 5 2】



[式中、

Q¹ および Q² が互いに独立して水素、C₁-C₂₄アルキルまたは C₆-C₁₈アリールであり

、

A²¹' が水素であり、

A²²' が水素または C₆-C₁₀アリールであり、

A²³' が水素または C₆-C₁₀アリールであり、

A²⁴' が水素であるか、

A²³' および A²⁴' または A²³' および A²⁴' がともに

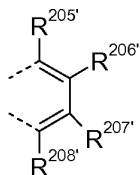
10

20

30

40

【化 5 3】



[式中、
R^{205'}、R^{206'}、R^{207'} および R^{208'} が互いに独立に H または C₁－C₈ アルキルである]

を形成し、

R^{42'} が H、F、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₈ アルコキシまたは C₁－C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R^{43'} が H、F、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₈ アルコキシ、C₁－C₄ ペルフルオロアルキルまたは C₆－C₁₀ アリールであり、

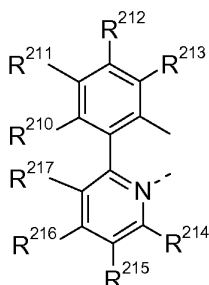
R^{44'} が H、F、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₈ アルコキシまたは C₁－C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R^{45'} が H、F、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₈ アルコキシまたは C₁－C₄ ペルフルオロアルキルである] を本発明に従って有益に用いることができる。

【0041】

二座配位子 L のまた別の好ましい種類は、式

【化 5 4】



[式中、

R²¹⁴ が水素、ハロゲン、特に F または Cl ; C₁－C₄ アルキル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、C₁－C₄ アルコキシまたは場合により置換された C₆－C₁₀ アリール、特にフェニルであり、

R²¹⁵ が水素、ハロゲン、特に F または Cl ; C₁－C₄ アルキル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、場合により置換された C₆－C₁₀ アリール、特にフェニルまたは場合により置換された C₆－C₁₀ ペルフルオロアリール、特に C₆F₅ であり、

R²¹⁶ が水素、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、場合により置換された C₆－C₁₀ アリール、特にフェニルまたは場合により置換された C₆－C₁₀ ペルフルオロアリール、特に C₆F₅ であり、

R²¹⁷ が水素、ハロゲン、特に F または Cl ; ニトロ、シアノ、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、C₁－C₄ アルコキシまたは場合により置換された C₆－C₁₀ アリール、特にフェニルであり、

R²¹⁰ が水素であり、

R²¹¹ が水素、ハロゲン、特に F または Cl ; ニトロ、シアノ、C₁－C₄ アルキル、C₁－C₄ アルコキシ、C₂－C₄ アルケニル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、－O－C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、トリ (C₁－C₄ アルキル) シラニル、特にトリ (メチル) シラニル、場合により置換された C₆－C₁₀ アリール、特にフェニルまたは場合により置換された C₆－C₁₀ ペルフルオロアリール、特に C₆F₅ であり、

R²¹² が水素、ハロゲン、特に F または Cl ; ニトロ、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、C₁－C₄ アルキル、C₂－C₄ アルケニル、C₁－C₄ ペルフルオロアルキル、C₁－C₄ ア

10

20

30

40

50

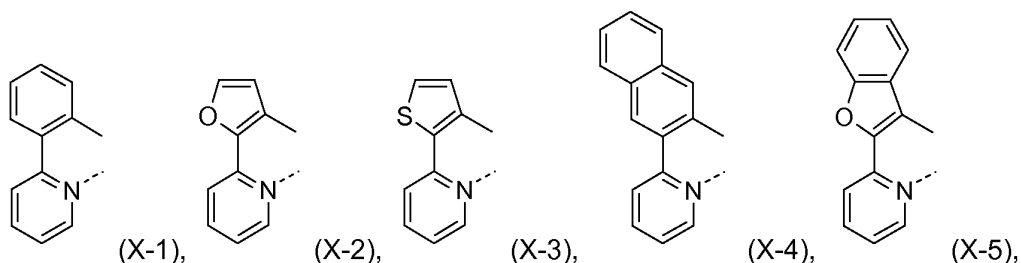
ルコキシ、 $-O-C_1-C_4$ ペルフルオロアルキル、 $-S-C_1-C_4$ アルキル、トリ (C_1-C_4 アルキル) シロキサニル、場合により置換された $-O-C_6-C_{10}$ アリール、特にフェノキシ、シクロヘキシル、場合により置換された C_6-C_{10} アリール、特にフェニルまたは場合により置換された C_6-C_{10} ペルフルオロアリール、特に C_6F_5 であり、 R^{213} が水素、ニトロ、シアノ、 C_1-C_4 アルキル、 C_2-C_4 アルケニル、 C_1-C_4 ペルフルオロアルキル、 $-O-C_1-C_4$ ペルフルオロアルキル、トリ (C_1-C_4 アルキル) シラニルまたは場合により置換された C_6-C_{10} アリール、特にフェニルである]の化合物である。

【0042】

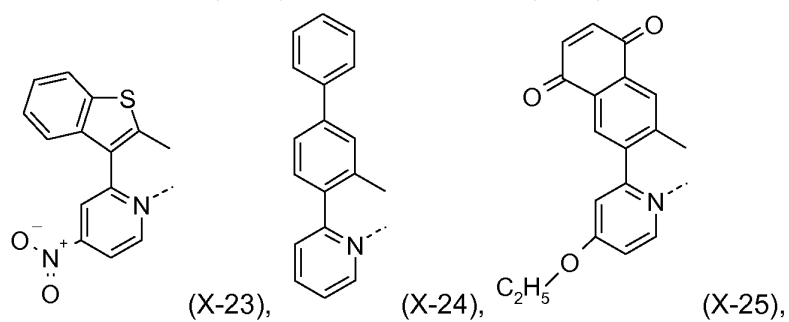
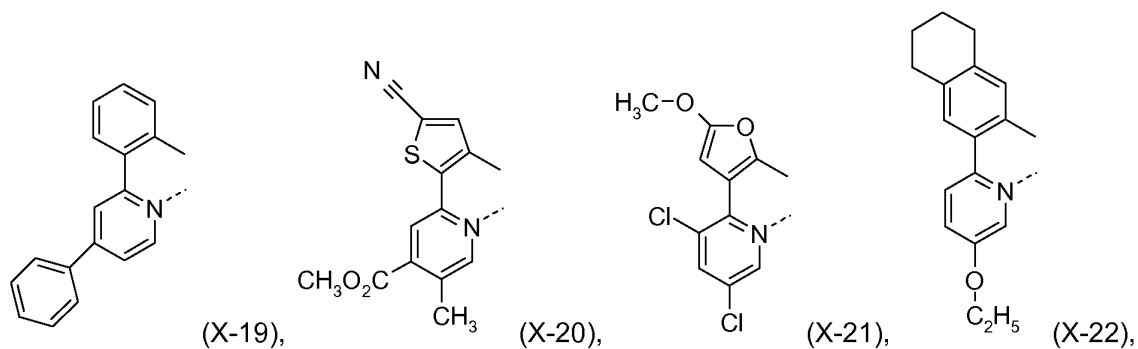
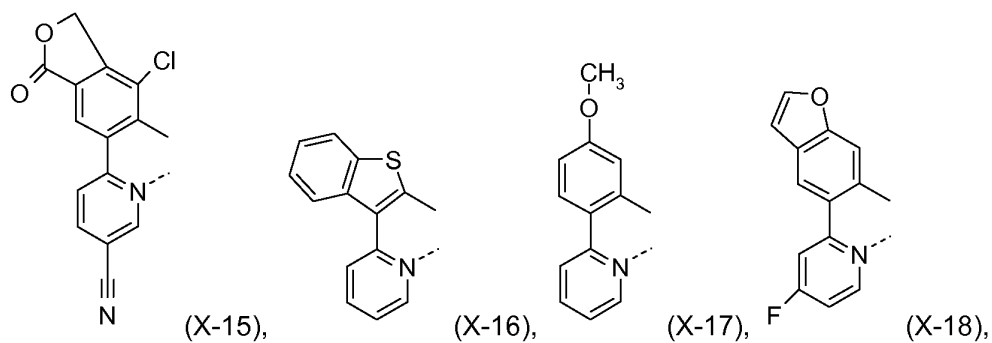
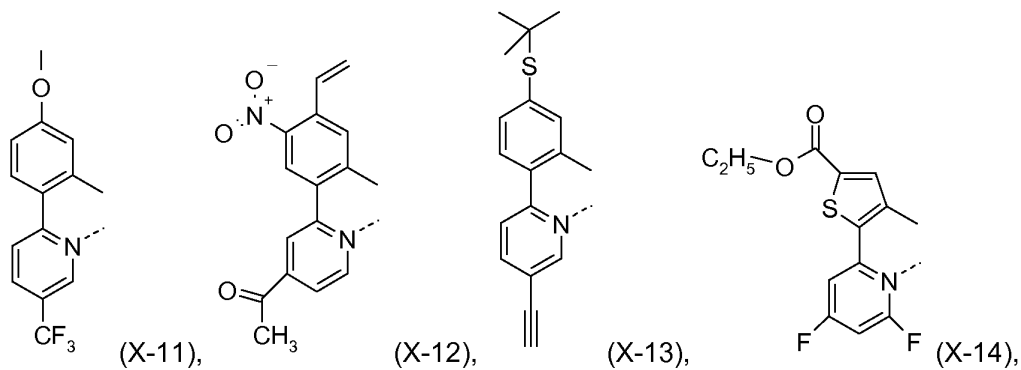
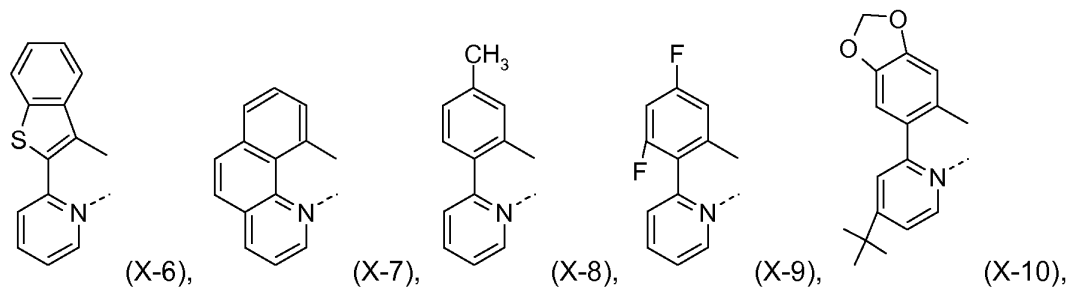
二座配位子 L の特定の例は、以下の化合物 (X-1) ~ (X-57) :

10

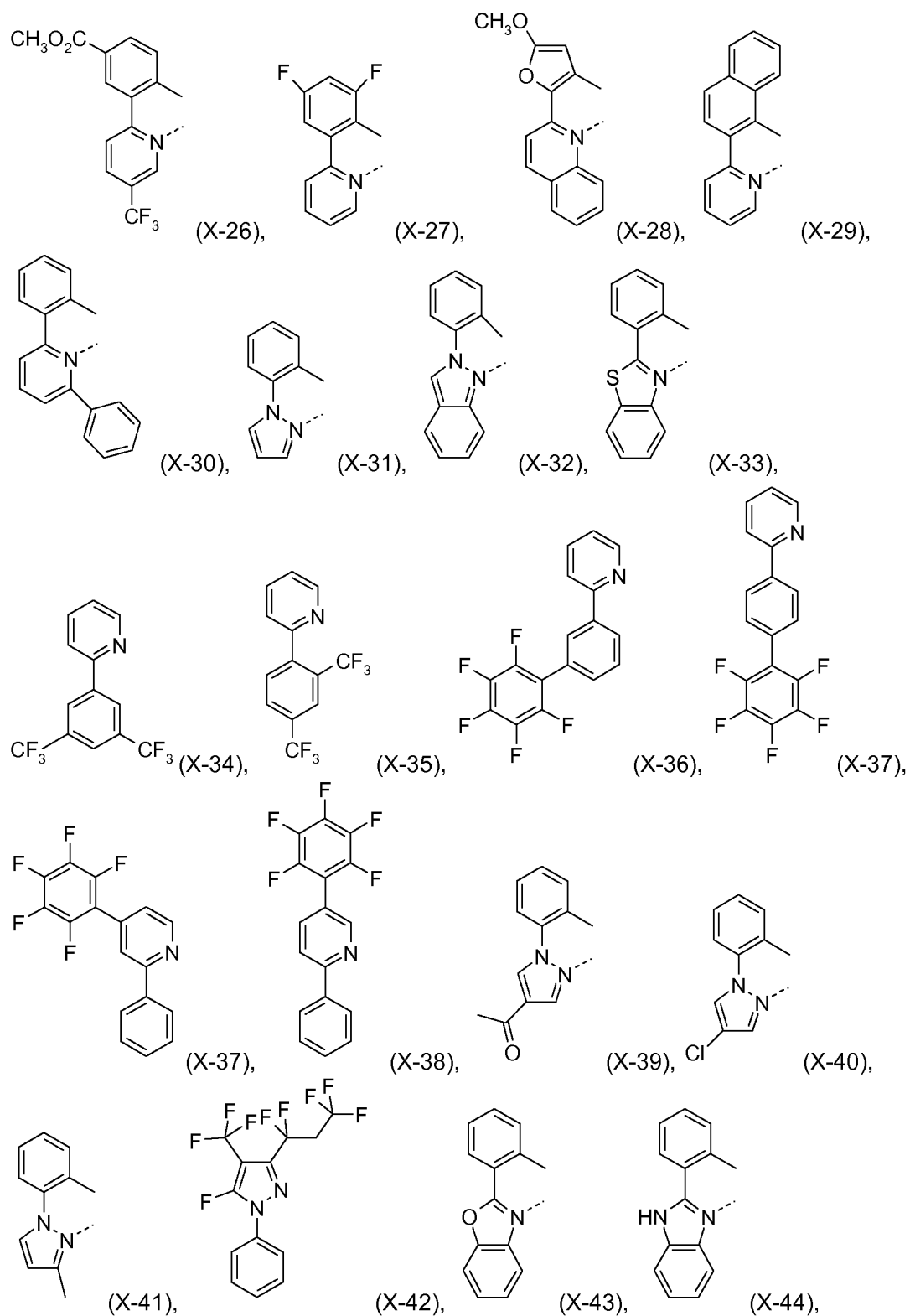
【化55-1】



【化 5 5 - 2】



【化 5 5 - 3】



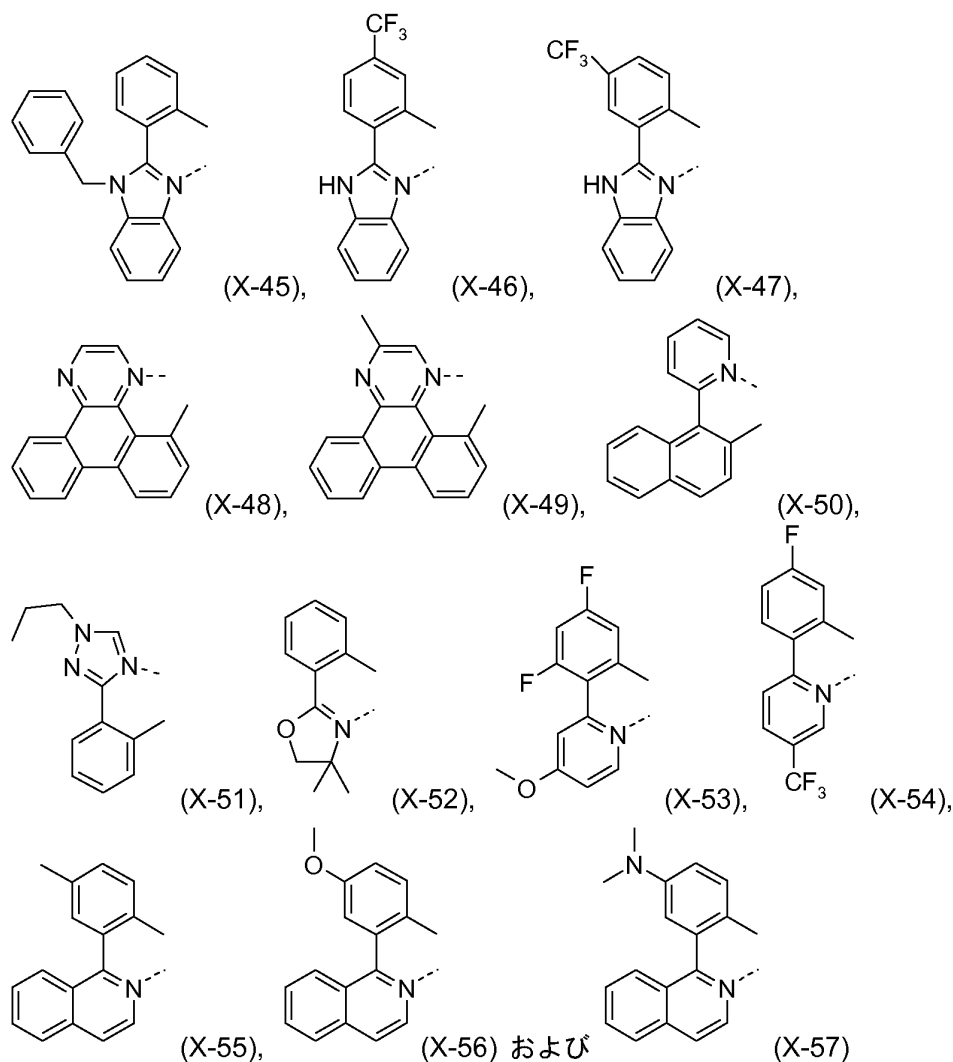
10

20

30

40

【化 5 5 - 4】



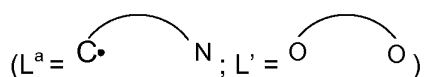
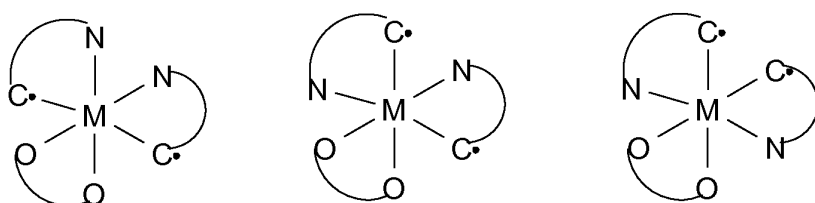
である。

【0043】

金属錯体 $(L^a)_2IrL'$ の場合、三つの異性体が存在しうる。

【0044】

【化 5 6】



【0045】

場合によっては、異性体の混合物が得られる。混合物は個々の異性体を単離することなく使用できることが多い。異性体は、A. B. Tamayo et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7377-7387に記載のように、従来の手法により分離することができる。

【0046】

現在のところ最も好ましい配位子 L は以下：

10

20

30

40

$$\text{R}^{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}^{12})=\text{C}(\text{O}^-)-\text{R}^{13}$$
 , 特に

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 ,

 (X-1),

 (X-2),

 (X-6),

 (X-29),

 (X-48),

 (X-49),

 (X-50), および

 (X-51)

【 0 0 4 7 】

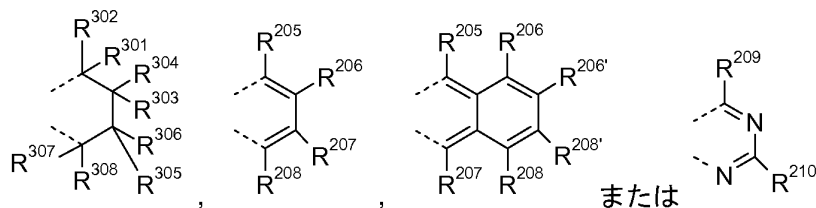
[式中、

R¹およびR²が互いに独立してH、C₁–C₁₈アルキル、場合により1～3個のC₁–C₄アルキル基で置換できるC₅–C₁₂シクロアルキル、C₆–C₂₄アリール、Gで置換される

C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリールまたはCNであるか、

R^1 および R^2 がともに基

【化58】



10

[式中、

$R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} および R^{210} が互いに独立してH、 $1-C_{18}$ アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシまたは C_6-C_{24} アリール、 C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{24} アリールであり；

R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} および R^{308} が互いに独立してHまたは C_1-C_{18} アルキルである]を形成し、

R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ および $R^{8'}$ が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／または-O-で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは $-NR^{25}$ R^{26} であり；

20

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、Eで置換されるかおよび／または-O-で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは $-NR^{25}$ R^{26} であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または-O-で中断される C_1-C_{18} アルキルであり；

Eが $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}$ R^{26} 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、Fであり；

GがE、 C_1-C_{18} アルキルまたは C_2-C_{18} アルケニルであり、

30

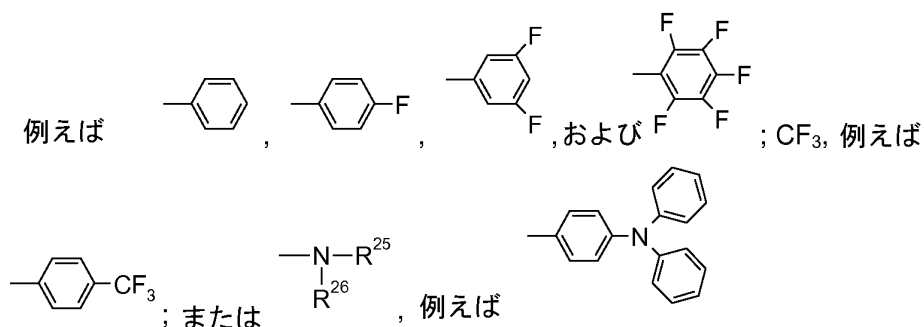
Lが二座配位子である]

の化合物に関する。

【0048】

特に好ましい実施形態において、 R^1 はH、 C_1-C_{10} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、Fで1～5回置換されていてよいフェニル、

【化59】



40

；且つ、 R^2 はHまたは CH_3 である。

【0049】

前記実施形態において、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリー

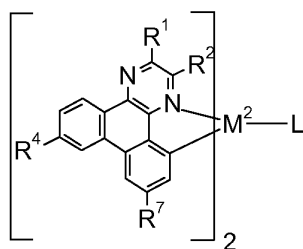
50

ル、－Ｏ－で中断してよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ である化合物がさらに好ましい。

【００５０】

前記実施形態において、式

【化６０】



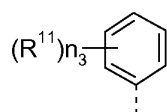
10

〔式中、

M^2 がIrであり、

R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

【化６１】



20

〔式中、

n_3 が0または1、2、3、4、または5の整数、特に0、1、2または5であり、

R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、Fまたは CF_3 である]

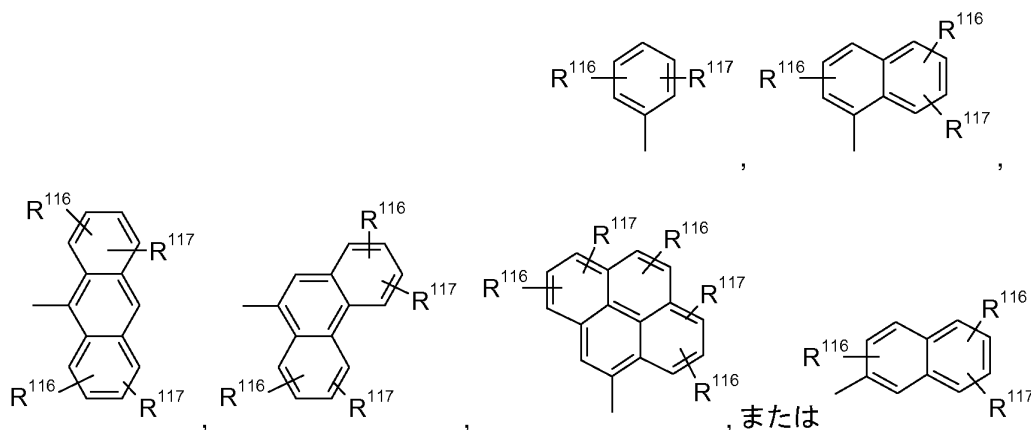
であり、

R^2 がHまたは CH_3 であり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、－Ｏ－で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化６２】



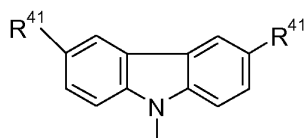
40

であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により－Ｏ－で中断してよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシであるか；

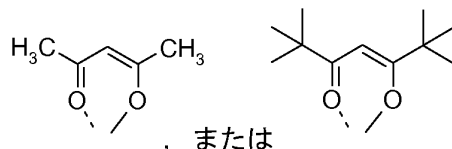
R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに、式

【化 6 3】



(式中、 R^{41} がHまたは C_1-C_{25} アルキルである)の基を形成し、
Lが

【化 6 4】



10

である]

の化合物が最も好ましい。

【0051】

また別の好ましい実施形態において、本発明は式VII aまたはVII b

[式中、

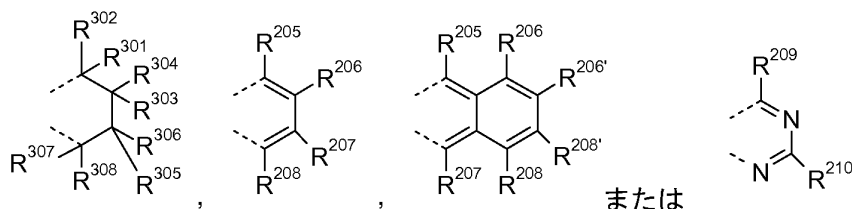
M^4 がPd、特にPtであり、

R^1 および R^2 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できる C_5-C_{12} シクロアルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリールまたはCNであるか、

20

R^1 および R^2 がともに基

【化 6 5】



30

[式中、

$R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 $R^{205'}$ 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} および R^{210} が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシまたは C_6-C_{24} アリール、 C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{24} アリールであり；

R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} および R^{308} が互いに独立してHまたは C_1-C_{18} アルキルである]を形成し、

R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ および $R^{8'}$ が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_1-C_{18} アルコキシ、Eで置換されるかおよび／または—O—で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CNまたは—NR²⁵R²⁶であり；

40

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 C_2-C_{20} ヘテロアリール、Gで置換される C_2-C_{20} ヘテロアリール、 C_2-C_{18} アルケニル、Eで置換されるかおよび／または—O—で中断される C_1-C_{18} アルコキシ、 C_7-C_{25} アリールアルキル、CN、—NR²⁵R²⁶であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキルまたは C_1-C_{18} アルコキシで置換される C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル；または—O—で中断される C_1-C_{18} アルキルであり；

50

Eが $-\text{OR}^{29}$ ； $-\text{SR}^{29}$ ； $-\text{NR}^{25}$ 、 R^{26} であり、
GがE、 C_1-C_{18} アルキルまたは C_2-C_{18} アルケニルであり、
Lが二座配位子である]
の化合物に関する。

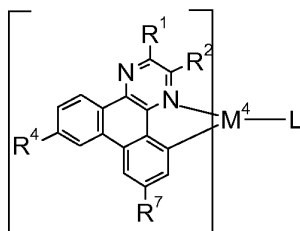
【0052】

前記実施形態において、
 R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 $-\text{O}-$ で中断してよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ である化合物がさらに好ましい。

【0053】

前記実施形態において、式

【化66】

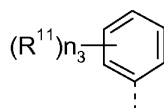


[式中、

M^4 がPtであり、

R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

【化67】



[式中、

n_3 が0または1、2、3、4、または5の整数、特に0、1、2または5であり、

R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、Fまたは CF_3 である]

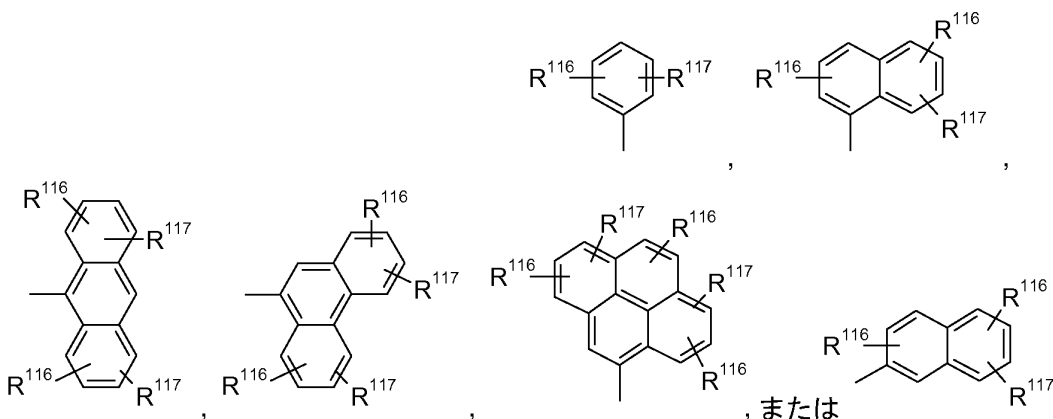
であり、

R^2 がHであり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび/またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 $-\text{O}-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化68】



であり、

10

20

30

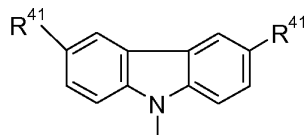
40

50

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシであるか；

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに式

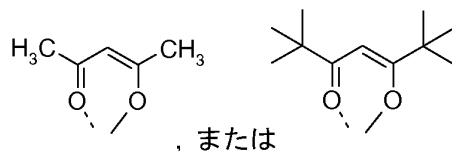
【化 6 9】



(式中、 R^{41} が H または C_1-C_{25} アルキルである) の基を形成し、

L が

【化 7 0】



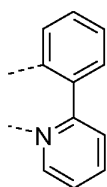
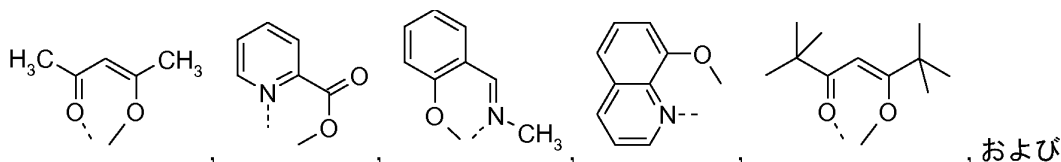
である]

の化合物がさらに好ましい。

【0054】

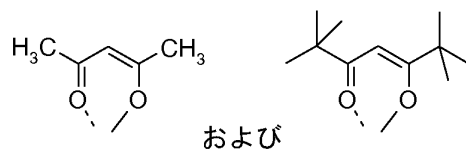
好ましい二座配位子 L は上に記載されており、以下の配位子 L :

【化 7 1】



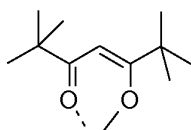
を有益に用いることができる。さらに好ましいのは

【化 7 2】



である。さらに好ましいのは

【化 7 3】



である。

【0055】

本発明の金属錯体は非イオン性 (非荷電) であるのが好ましい。

【0056】

R^1 および R^2 がともに環を形成する場合、それらは好ましくは基

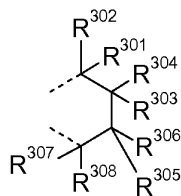
10

20

30

40

【化 7 4】



[式中、

R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} および R^{308} が互いに独立して H または C_1-C_8 アルキル、特に H である]

10

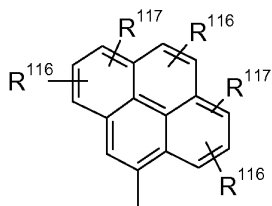
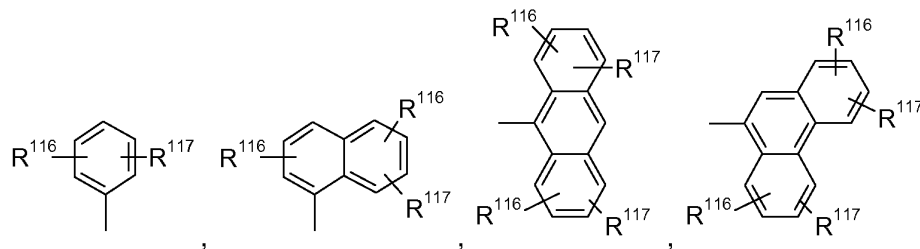
【0057】

置換基 R^1 、 R^4 および R^7 のうち少なくとも 1 つ（特に R^1 、 R^4 または R^7 ；または R^4 または R^7 ）が電荷輸送特性を有する官能基、特に正孔輸送特性を有する官能基である化合物が好ましい。正孔輸送特性を有する置換基の例は、 $-NR^{25}R^{26}$ またはフェニルなどの C_6-C_{24} アリール、 $-NR^{25}R^{26}$ で置換される 1-または 2-ナフチルであり、こ

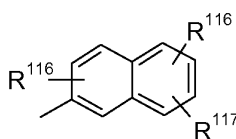
こで、 R^{25} および R^{26} が上に定義される通りであり、好ましくは互いに独立して

【化 7 5】

20



， または



30

[式中、

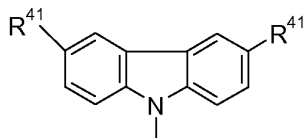
R^{116} および R^{117} が互いに独立して場合により $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシである]

であるか、

R^{25} および R^{26} がそれらに結合する窒素原子とともに、式

【化 7 6】

40

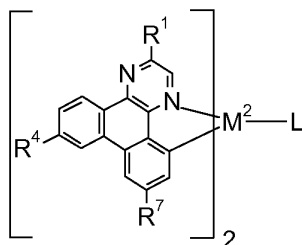


（式中、 R^{41} が H または C_1-C_{25} アルキルである）の基を形成する。

【0058】

特に好ましい実施形態において、本発明は式

【化 7 7】

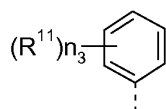


〔式中、

 M^2 がイリジウムであり、

R^1 がH、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、 C_1-C_{18} アルキル、

【化 7 8】



〔式中、

 n_3 が0または1、2、3、4、または5の整数、特に0、1、2または5であり、

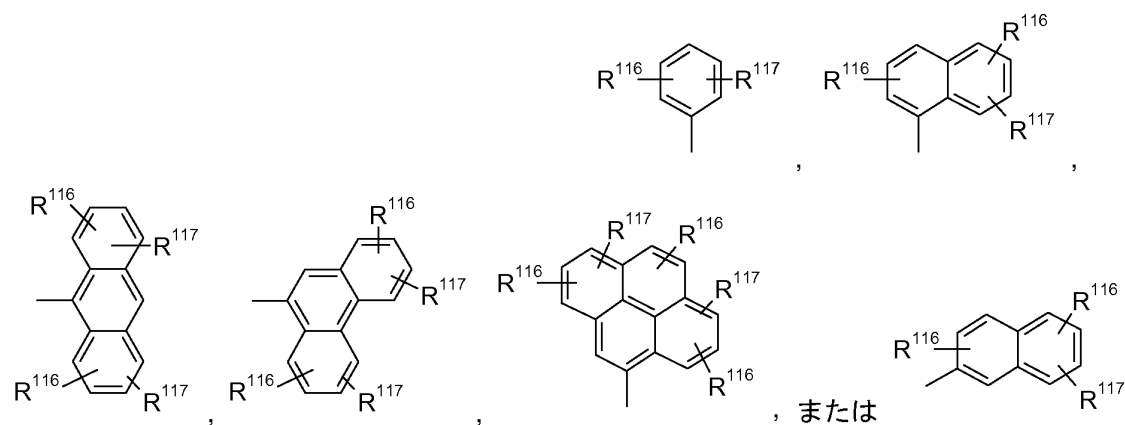
R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、Fまたは CF_3 である]

であり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_1-C_{18} アルキル、Eで置換されるかおよび／またはDで中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；

 R^{25} および R^{26} が互いに独立して

【化 7 9】

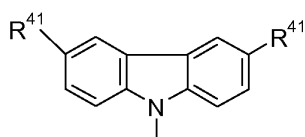


であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシであるか；

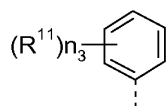
 R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに式

【化 8 0】



〔式中、 R^{41} がHまたは C_1-C_{25} アルキルである〕の基を形成し、
Lが上に定義する通りである]

の化合物に関する。前記実施形態において、
 R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキルまたは
 【化 8 1】

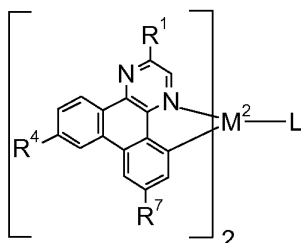


であり、

R^4 および R^7 が互いに独立してH、 C_6-C_{24} アリール、Gで置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ である化合物がより好ましい。前記実施形態においては、式

10

【化 8 2】

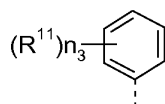


[式中、

R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキルまたは

20

【化 8 3】



であり、

R^4 および R^7 が互いに独立してフェニル、 $-NR^{25}R^{26}$ で置換される1-または2-ナフチル；または $-NR^{25}R^{26}$ である]

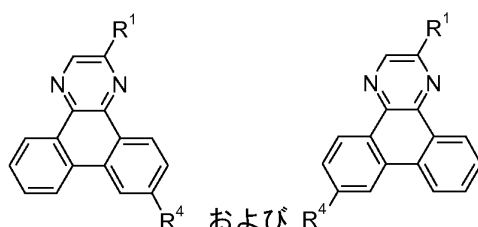
の化合物がさらに好ましい。

【0059】

一置換ジベンゾキノキサリン配位子の2つの異性体

30

【化 8 4】



[式中

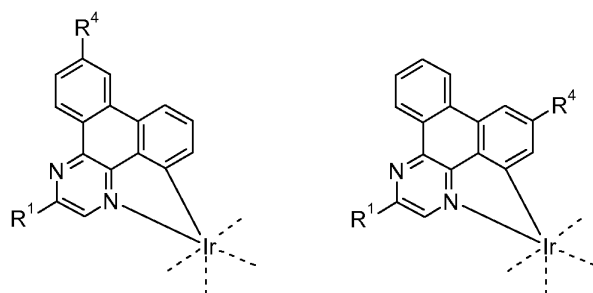
R^1 が例えばH、 CH_3 、2-エチルヘキシル、場合により1~3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシルまたはフェニルであり、

40

R^4 が例えば置換フェニルである]

の混合物を用いる場合、前記異性体はイリジウムに対して二種類に配位される、すなわち

【化 8 5】



および

およびイリジウム錯体の異性体が得られる。

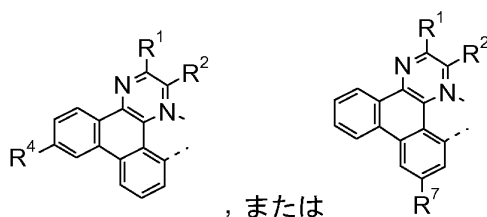
【0060】

特に好ましい実施形態において、本発明は、式 $L Ir (L^a)_2$ または $Ir (L^a)_3$

[式中、

L^a が式

【化 8 6】

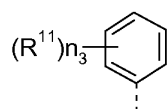


, または

[式中、

R^1 が H、 C_1-C_{18} アルキル、場合により 1 ~ 3 個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

【化 8 7】



[式中、

n_3 が 0 または 1、2、3、4、または 5 の整数、特に 0、1、2 または 5 であり、
 R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25} アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、F または CF_3 である]

であり、

R^2 が H または CH_3 であり、

R^4 および R^7 が互いに独立して H、 C_1-C_{18} アルキル、E で置換されるかおよび／または D で中断される C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{24} アリール、 $-NR^{25}R^{26}$ で置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ であり；

R^{25} および R^{26} が互いに独立して

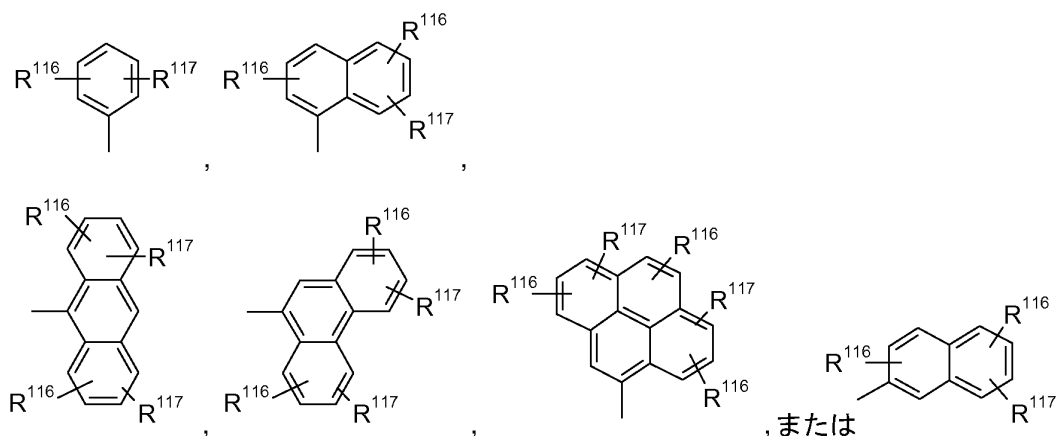
10

20

30

40

【化 8 8】

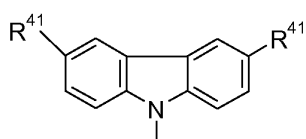


であり、

R^{116} および R^{117} は互いに独立して、場合により $-O-$ で中断してよい C_1-C_{25} アルキルまたは C_1-C_{25} アルコキシであるか；

R^{25} および R^{26} がそれらが結合する窒素原子とともに式

【化 8 9】



(式中、 R^{41} が H または C_1-C_{25} アルキルである) の基を形成し、

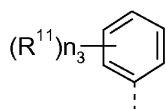
L が上に定義する通りである]

の基である]

の化合物に関する。前記実施形態において、

R^1 が H、 C_1-C_{18} アルキル、

【化 9 0】



であり、

R^2 が H または CH_3 であり、

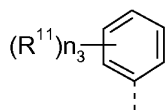
R^4 および R^7 が互いに独立して H、 C_6-C_{24} アリール、G で置換される C_6-C_{24} アリール、 $-O-$ で中断されてよい C_1-C_{18} アルコキシまたは $-NR^{25}R^{26}$ である配位子 L^a がさらに好ましい。前記実施形態においては、

R^1 が C_1-C_{18} アルキルであり、

R^2 が H または CH_3 であり、

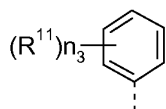
R^4 および R^7 が互いに独立して

【化 9 1】



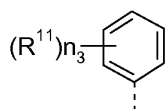
であるか； R^1 が

【化 9 2】



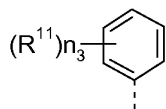
であり、 R^4 および R^7 が互いに独立して

【化 9 3】



であるか； R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキル、

【化 9 4】

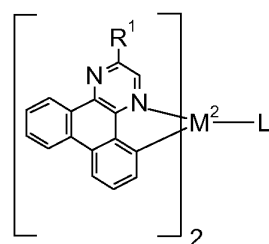


であり、 R^4 および R^7 が互いに独立して $NR^{25}R^{26}$ で置換されるフェニル；または $-NR^{25}R^{26}$ である配位子 L^a がさらに好ましい。前記実施形態において、 R^2 がHである配位子 L^a がさらに好ましい。

【0061】

特に好ましい実施形態において、本発明は式

【化 9 5】

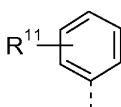


〔式中、

M^2 がイリジウムであり、

R^1 が $-NR^{25}R^{26}$ または

【化 9 6】



であり、

R^{11} が $-NR^{25}R^{26}$ であり、

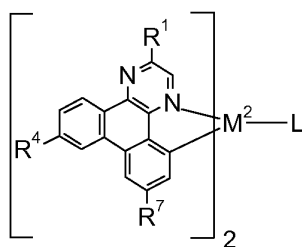
R^{25} 、 R^{26} およびLが上に定義する通りである]

の化合物に関する。

【0062】

特に好ましい実施形態において、本発明は式

【化 9 7】



〔式中、

M^2 がイリジウムであり、

R^1 がH、 C_1-C_{18} アルキル、場合により1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシル、

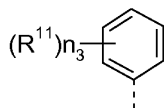
10

20

30

40

【化 9 8】



〔式中、

n_3 が 0 または 1、2、3、4、または 5 の整数、特に 0、1、2 または 5 であり、
 R^{11} がそれぞれにおいて同じであるか異なることができ、 C_1-C_{25} アルキル、 C_1-C_{25}
 アルコキシ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、F または CF_3 である]

であり、

R^4 および R^7 が互いに独立して、 R^{29} が C_1-C_{18} アルキルである $-SR^{29}$ であり、
 R^{25} 、 R^{26} および L が上に定義する通りである]

10

の化合物に関する。

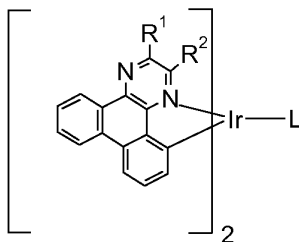
【0063】

式 V b (式中、 R^1 がフェニルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 および R^8 が H である) の化
 合物は本発明に包含されない。

【0064】

特に好ましい実施形態において、本発明は式

【化 9 9】



20

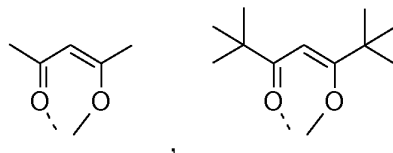
〔式中、

R^1 がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブ
 チル、 $tert$ -ブチル、2-エチルブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、1-メチル
 ペンチル、1,3-ジメチルブチル、 n -ヘキシル、1-メチルヘキシル、 n -ヘプチル
 、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチ
 ルヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシルなどの C_2-C_{10} アルキル、場合により
 1~3 個の C_1-C_4 アルキル基で置換できるシクロヘキシルであり、
 R^2 が H または CH_3 であり、

30

 L が

【化 100】

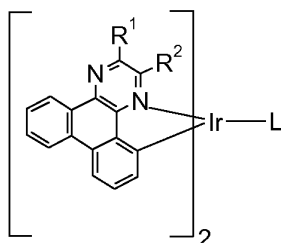


40

である]

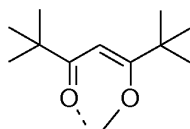
の化合物に関する。前記実施形態において、式

【化 101】



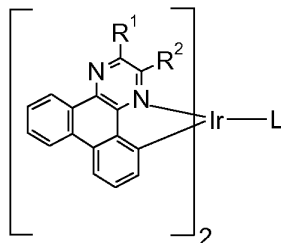
50

(式中、Lが
【化102】



である)の化合物がさらに好ましい。前記実施形態において、式

【化103】



10

(式中、R²がHである)の化合物がさらに好ましい。前記化合物は蒸発性に優れ、優れた熱安定性、蒸発性および高効率性を特徴とする。

【0065】

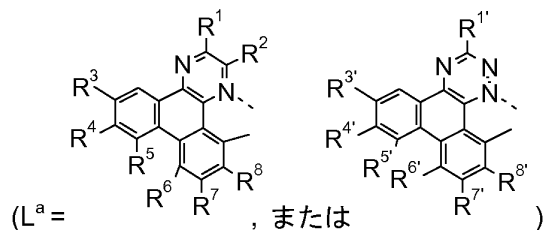
式Vaの特定の化合物の例は、化合物A-1～A-176、化合物B-1～B-176、化合物C-1～C-95、化合物D-1～D-95および化合物E-1～E-36である(請求項6参照)。それらのうち特に強調されるのは、化合物A-1～A-4、A-17～A-22、A-35～A-40、A-53～A-58、A-71～A-76、A-89～A-94、A-107～A-112、A-125～A-130、A-143～A-151、A-163～A-165、A-167～A-172およびA-174～A-176; およびB-1～B-4、B-17～B-22、B-35～B-40、B-53～B-58、B-71～B-76、B-89～B-94、B-107～B-112、B-125～B-130、B-143～B-151、B-156、B-163～B-165、B-167～B-172およびB-174～B-176; およびC-1、C-2、C-9～C-12、C-19～C-21、C-28～C-30、C-37～C-39、C-46～C-48、C-55～C-57、C-64～C-66、C-70～C-79、C-82～C-84、C-86～C-91およびC-93～C-95; およびD-1、D-2、D-9～D-12、D-19～D-21、D-28～D-30、D-37～D-39、D-46～D-48、D-55～D-57、D-64～D-66、D-70～D-84、D-86～D-91およびD-93～D-95; およびE-1～E-6、E-10～E-15およびE-28～E-33である。より好ましい化合物は、A-1、A-19、A-37、A-55、A-73、A-91、A-109、A-127、A-143、A-145、A-147、A-149およびA-151; およびB-1、B-19、B-37、B-55、B-73、B-91、B-109、B-127、B-143、B-145、B-147、B-149、B-151、B-156、B-163～B-165、B-167～B-172およびB-174～B-176; およびC-1、C-10、C-20、C-29、C-37、C-38、C-46、C-47、C-56、C-64、C-65およびC-73～C-79; およびD-1、D-9、D-10、D-19、D-20、D-28、D-29、D-37、D-38、D-46、D-47、D-55、D-56、D-64、D-65およびD-73～D-95; およびE-1、E-5、E-6、E-10、E-14、E-15、E-19、E-23、E-24、E-28、E-32およびE-33である。最も好ましい化合物はA-1、B-1、C-1、D-1、C-79、D-79、C-81、D-81、A-151およびB-151である。

【0066】

本発明の金属錯体は、当該技術分野で既知の通常の手法に従って製造することができる。式Ir(L^a)₃

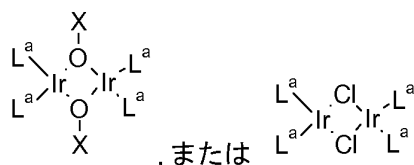
50

【化 1 0 4】



のイリジウム金属錯体を製造するための便利な一段階方法は、3当量のトリフルオロ酢酸銀の存在下および場合により溶媒（ハロゲンを含む溶媒、アルコールを含む溶媒、エーテルを含む溶媒、エステルを含む溶媒、ケトンを含む溶媒、ニトリルを含む溶媒および水など）の存在下で、市販の三塩化イリジウム水和物を過量の L^aH と反応させることを包含する。このトリス-シクロメタレート化イリジウム錯体を、従来の方法で単離し、精製する。場合によっては、異性体の混合物が得られる。混合物は個々の異性体を単離することなく使用できることが多い。式 $Ir(L^a)_2L$ のイリジウム金属錯体は、例えば、式

【化 1 0 5】



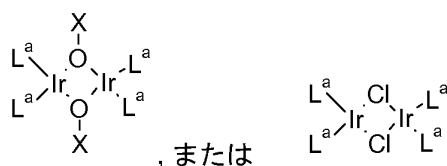
〔式中、

X が H、メチルまたはエチルであり

 L^a が上に定義したとおりである〕

の中間体であるイリジウム二量体をまず製造し、その後 HL を添加することによって製造することができる。イリジウム二量体は一般に、まず三塩化イリジウム水和物と HL^a を反応させ、 NaX を添加し、2-エトキシエタノールなどの好適な溶媒中で三塩化イリジウム水和物と HL^a を反応させることによって製造することができる。式

【化 1 0 6】

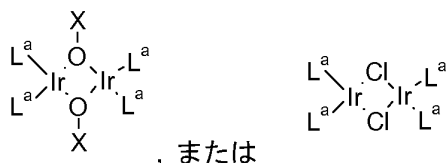


の化合物は新しく、本発明のさらなる態様を形成するものである。

【0 0 6 7】

したがって、本発明は式

【化 1 0 7】



〔式中、

X が H、メチルまたはエチルであり

 L^a が

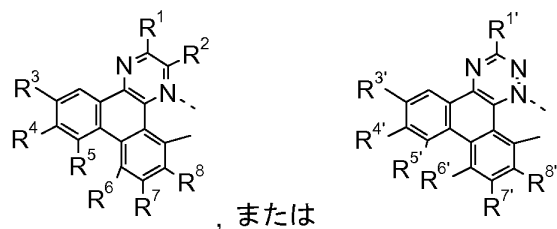
10

20

30

40

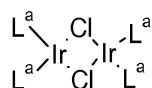
【化 1 0 8】



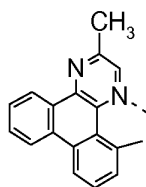
〔式中、

 $R^1, R^2, R^{1'}, R^3, R^4, R^{3'}, R^{4'}, R^5, R^6, R^{5'}, R^{6'}, R^7, R^8, R^{7'}$
10
および $R^{8'}$ が上に定義する通りであり、
 $R^1, R^2, R^3, R^8, R^4, R^7, R^5$ および R^6 の少なくとも 1 つが H とは異なることを前提とし、さらに式

【化 1 0 9】

〔式中、 L^a は

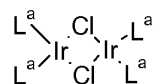
【化 1 1 0】



20

である〕の化合物、式

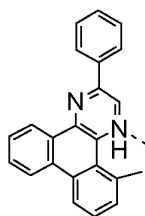
【化 1 1 1】



30

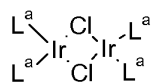
〔式中、 L^a は

【化 1 1 2】



である〕の化合物、および式

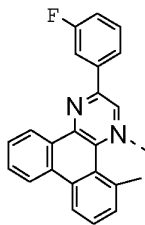
【化 1 1 3】



40

〔式中、 L^a は

【化 1 1 4】



である] の化合物を除外することを前提とする]

である]

の化合物に関する。

【0068】

式 V I I a または V I I b の化合物は、U S 1 6 6 3 6 8 の図 7 および 8 に概説されている通りに合成することができる。

【0069】

ハロゲンは、フルオリン、クロリン、ブロミンおよびヨードである。

【0070】

C_1-C_{24} アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、2-エチルブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1, 3-ジメチルブチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、1, 1, 3-トリメチルヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル、ドデシル、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシルまたはドコシルなどの分枝鎖または非分枝鎖基である。

【0071】

C_1-C_{24} ペルフルオロアルキルは、例えば CF_3 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ および $-C(CF_3)_3$ などの分枝鎖または非分枝鎖基である。

【0072】

C_1-C_{24} アルコキシ基は、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシまたは *tert*-アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシおよびオクタデシルオキシなどの直鎖または分枝鎖アルコキシ基である。

【0073】

C_2-C_{24} アルケニル基は、ビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、*n*-ペンタ-2, 4-ジエニル、3-メチル-*but*-2-エニル、*n*-*oct*-2-エニル、*n*-ドデカ-2-エニル、イソドデセニル、*n*-ドデカ-2-エニルまたは *n*-オクタデカ-4-エニルなどの直鎖または分枝鎖アルケニル基である。

【0074】

C_{2-24} アルキニルは、例えばエチニル、1-プロピン-3-イル、1-ブチン-4-イル、1-ペンチン-5-イル、2-メチル-3-ブチン-2-イル、1, 4-ペンタジイン-3-イル、1, 3-ペンタジイン-5-イル、1-ヘキシン-6-イル、シス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル、トランス-3-メチル-2-ペンテン-5-イン-1-イル、1, 3-ヘキサジイン-5-イル、1-オクチン-8-イル、1-ノニン-9-イル、1-デシン-10-イルまたは 1-テトラコシン-24-イルなどの直

10

20

30

40

50

鎖または分枝鎖で、好ましくは置換されていないか置換されている C_{2-8} アルキニルである。

【0075】

C_4-C_{18} シクロアルキル、特に C_5-C_{12} シクロアルキルは、好ましくはシクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、トリメチルシクロヘキシル、tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロドデシル、1-アダマンチルまたは2-アダマンチルなどの C_5-C_{12} シクロアルキルまたは1~3個の C_1-C_4 アルキル基で置換された前記シクロアルキルである。シクロヘキシル、1-アダマンチルおよびシクロペンチルが最も好ましい。

10

【0076】

S、OまたはNR²⁵で中断される C_4-C_{18} シクロアルキルの例は、ピペリジル、ピペラジニルおよびモルフォリニルである。

【0077】

C_2-C_{24} アルケニルは例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニルまたはオクテニルである。

【0078】

アリールは通常、 C_6-C_{30} アリール、好ましくは場合により置換されることのできる C_6-C_{24} アリール、例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、ビフェニリル、2-フルオレニル、フェナントリル、アントリル、テトラシル、ペンタシル、ヘキサシル、テルフェニリルまたはクアドフェニリル；または1~3個の C_1-C_4 アルキル基で置換されるフェニル、例えばo-、m-またはp-メチルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2-メチル-6-エチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-エチルフェニルまたは2, 6-ジエチルフェニルである。

20

【0079】

C_7-C_{24} アラルキル基は、好ましくは置換されてよい C_7-C_{15} アラルキル基、例えばベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 β -フェネチル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル、 ω -フェニル-ブチル、 ω -フェニル-オクチル、 ω -フェニル-ドデシル；または1~3個の C_1-C_4 アルキル基でフェニル環上で置換されるフェニル- C_1-C_4 アルキル、例えば2-メチルベンジル、3-メチルベンジル、4-メチルベンジル、2, 4-ジメチルベンジル、2, 6-ジメチルベンジルまたは4-tert-ブチルベンジルまたは3-メチル-5-(1', 1', 3', 3'-テトラメチル-ブチル)-ベンジルなどである。

30

【0080】

ヘテロアリールは典型的には C_2-C_{26} ヘテロアリール、すなわち5~7個の環原子を有する環または縮合環系であり、ここで、窒素、酸素または硫黄がヘテロ原子であることができ、典型的には少なくとも6個の共役 π 電子を有する5~30個の原子をもつ不飽和ヘテロ環基、例えば、置換されていないか置換されることのできるチエニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニルまたはフェノキサジニルなどである。

40

【0081】

50

C_6-C_{18} シクロアルコキシは、例えばシクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロヘプチルオキシまたはシクロオクチルオキシまたは1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換される前記シクロアルコキシ、例えばメチルシクロペンチルオキシ、ジメチルシクロペンチルオキシ、メチルシクロヘキシルオキシ、ジメチルシクロヘキシルオキシ、トリメチルシクロヘキシルオキシまたはtert-ブチルシクロヘキシルオキシである。

【0082】

C_6-C_{24} アリールオキシは、典型的にはフェノキシまたは1～3個の C_1-C_4 アルキル基で置換されるフェノキシであり、例えば、o-、m-またはp-メチルフェノキシ、2, 3-ジメチルフェノキシ、2, 4-ジメチルフェノキシ、2, 5-ジメチルフェノキシ、2, 6-ジメチルフェノキシ、3, 4-ジメチルフェノキシ、3, 5-ジメチルフェノキシ、2-メチル-6-エチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、2-エチルフェノキシまたは2, 6-ジエチルフェノキシである。

10

【0083】

C_6-C_{24} アラルコキシは、典型的にはフェニル- C_1-C_9 アルコキシ、例えばベンジルオキシ、 α -メチルベンジルオキシ、 α , α -ジメチルベンジルオキシまたは2-フェニルエトキシである。

【0084】

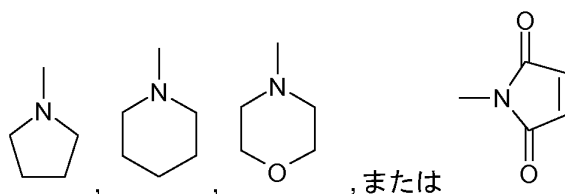
C_1-C_{24} アルキルチオ基は、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、イソブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、デシルチオ、テトラデシルチオ、ヘキサデシルチオまたはオクタデシルチオなどの直鎖または分枝鎖アルキルチオ基である。 C_1-C_{24} アルキルセレンおよび C_1-C_{24} アルキルテルルは、それぞれ C_1-C_{24} アルキルSe-および C_1-C_{24} アルキルTe-である。

20

【0085】

R^9 および R^{10} および NR^{25} および R^{26} でそれぞれ形成される五員環または六員環の例は、3～5個の炭素原子を有するヘテロシクロアルカンまたはヘテロシクロアルケンで、窒素、酸素および硫黄から選択されるヘテロ原子をさらにもう1つ有することができ、例えば

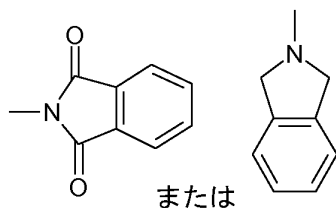
【化115】



30

であって、例えば

【化116】



40

など二環式の一部であることができる。

【0086】

上述の基の可能な置換基は、 C_1-C_8 アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 C_1-C_8 アルコキシ、 C_1-C_8 アルキルチオ、ハロゲン、特にフロリン、ハロー- C_1-C_8 アルキル、特にフルオロ- C_1-C_8 アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基またはシリル基である。

50

【0087】

「ハロアルキル」という用語は、上述のアルキル基をトリフルオロメチルなどのハロゲンで部分的またはすべて置換することによって得られる基を意味する。「シリル基」という用語は、トリメチルシリル基など、式中 $R^{105'}$ 、 $R^{106'}$ および $R^{107'}$ が互いに独立して C_1-C_8 アルキル基、特に C_1-C_4 アルキル基、 C_6-C_{24} アリール基または C_7-C_{12} アラルキル基である式 $-SiR^{105'}R^{106'}R^{107'}$ の基を意味する。

【0088】

例えば R^{41} などの置換基は、基のなかで1回以上発生する場合は、発生ごとに異なることができる。

【0089】

また、本発明は、金属錯体を包含する電子機器およびその製造方法にも関する。本電子機器は、機器の少なくとも1つの層が金属錯体化合物を包含する、2つの電気接触層の間に配置された少なくとも1つの有機活性材料を包含することができる。本電子機器は、アノード層(a)、カソード層(b)および活性層(c)を包含することができる。任意の正孔注入／輸送層(b)がアノード層(a)に隣接し、任意の電子注入／輸送層(d)がカソード層(e)に隣接する。層(b)および(d)は電荷輸送層の例である。

【0090】

活性層(c)は、少なくとも約1質量%以上の前述の金属錯体を包含することができる。

【0091】

いくつかの実施形態において、 Alq_3 などの電荷輸送ホスト材料が必要でないため、活性層(c)は実質的に金属錯体100%であることができる。「実質的に100%」とは、当該層の形成過程で生じる不純物または偶発的な副生成物を除き、金属錯体が当該層の唯一の材料であることを意味する。ただし、いくつかの実施形態において、金属錯体はホスト材料のなかで、活性層(c)内の電荷輸送を手助けするのに典型的に用いられるドーパントであることができる。何らかの金属錯体を含む活性層(c)は、低分子活性材料であることができる。

【0092】

デバイスは、アノード層(a)またはカソード層(e)に隣接して支持体または基質(図示せず)を含むことができる。支持体はアノード層(a)に隣接することが最も多い。支持体は、軟質または硬質であってもよく、有機または無機であってもよい。概して、ガラスまたは軟質有機フィルムが支持体として用いられる。アノード層(a)はカソード層(e)に比して、正孔を注入するのにより効率的な電極である。アノードは金属、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を含むことができる。アノード層(a)内の好適な金属元素としては、第4、5および6族の金属および第8~10族の遷移金属が挙げられる。アノード層(a)が透光性である場合、インジウムスズ酸化物など、第12、13および14族の金属の混合金属酸化物を用いることができる。アノード層(a)の材料のいくつかの非限定的な特定の例としては、インジウムスズ酸化物(「ITO」)、アルミニウムスズ酸化物、金、銀、銅、ニッケルおよびセレンが挙げられる。

【0093】

アノード層(a)は、化学的または物理的蒸着またはスピнкаスト方法によって形成することができる。化学的蒸着は、プラズマ化学蒸着(「PECVD」)または金属有機化学蒸着(「MOCVD」)として実施することができる。

【0094】

物理的蒸着には、イオンビームスパッタリングなどのスパッタリングのあらゆる形態ならびに電子ビーム蒸発および抵抗蒸発を含めることができる。

【0095】

物理的蒸着の特定の形態としては、rfマグネトロンスパッタリングまたは誘導結合プラズマ物理的蒸着(「ICP-PVD」)が挙げられる。これらの蒸着手技は、半導体製

10

20

30

40

50

造分野業界内で周知である。

【0096】

正孔輸送層 (b) はアノードに隣接させることができる。正孔輸送低分子化合物およびポリマーの両方を使用することができる。

【0097】

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) - [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン (TPD) およびビス [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) の他に、一般に用いられる正孔輸送分子は、ポリビニルカルバゾール、1, 1'-ビス [(ジ-4-トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサシラン (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) ビフェニル] - 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)、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 (DCZB)、N, N, N', N'-テトラキス (4-メチルフェニル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン (TTB)、N, N'-ジ- α -ナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニルジアミン (-NPD) および銅フタロシアンなどのポルフィリン化合物である。

10

20

【0098】

一般に用いら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、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) およびポリアニリンである。また、ポリスチレン及びポリカーボネートなどのポリマー中に上に記載したような正孔輸送分子をドーピングすることによって正孔輸送ポリマーを得ることが可能である。

【0099】

正孔注入／輸送層 (b) は、スピンコーティング、キャストリングおよびグラビア印刷などの印刷を含むあらゆる従来の手法を用いて形成することができる。また、インクジェット印刷、熱パターンニングまたは化学的または物理的蒸着を層により応用することもできる。

30

【0100】

通常、アノード層 (a) および正孔注入／輸送層 (b) を同じリトグラフ操作でパターンニングする。パターンは所望通りに変化させることができる。層は、例えば、第1電気接触層材料を塗布する前にパターン化マスクまたはレジストを第1の柔軟な複合バリア構造物上に置くことによってパターンで形成することができる。あるいは、層は、全体層 (ブランケットデポジットとも呼ばれる) として塗布し、そしてその後、例えば、パターン化レジスト層および湿式化学またはドライエッチング技法を用いてパターン化することができる。当該技術分野で周知の他のパターン化方法も用いることができる。電子機器がアレイ内に置かれる場合、アノード層 (a) および正孔注入／輸送層 (b) は、実質的に同じ方向に伸びる長さを有する実質的に平行のストリップへと典型的に形成される。

40

【0101】

活性層 (c) は、本明細書に記載の金属錯体を包含することができる。選択する特殊な材料は、特定の応用例、操作中に用いる電位または他の要因によって変化してよい。活性層 (c) は、電子、正孔および／または励起子を捕捉することができる発光材料でドーピングした電子および／または正孔を輸送することのできるホスト材料を包含して、励起子が発光材料から光電子放出機構を介して拡散するようにすることができる。活性層 (c) は、輸送および発光特性を兼ね備えた単一の材料を包含することができる。発光材料がドープメントであっても、主要な構成要素であっても、活性層は発光材料の発光を調節するドーパ

50

ントなどの他の材料を包含することができる。活性層(c)は、組み合わせられて所望のスペクトルの光線を放出することのできる複数の発光材料を含むことができる。燐光発光材料の例としては、本発明の金属錯体が挙げられる。蛍光発光材料の例としては、DCMおよびDMQAが挙げられる。ホスト材料の例としては、Alq₃、BALq、BALq₂(Appl. Phys. Lett. 89(2006)061111)、CBPおよびmCPが挙げられる。発光材料およびホスト材料の例は、内容全体が参考として本明細書で援用されるUS-B-6303238に開示されている。

【0102】

活性層(c)は、スピンコーティング、キャストイングおよび印刷を含むあらゆる従来の手法により溶液から被覆することができる。活性有機材料は、材料の性質に応じて蒸着法により直接被覆することができる。

10

【0103】

任意の層(d)は、電子注入／輸送を促進する機能、また、層界面における反応の失活を防止する緩衝層または閉じ込め層として働く機能の両方を果たすことができる。より具体的には、層(c)および(e)が他の方法で直接接触する場合、層(d)は電子移動度を高め、反応の失活を低減する。任意の層(d)の材料の例としては、金属キレート化オキシノイド化合物(Alq₃など)；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系化合物；2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(「PBD」)など、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-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；他の同様の化合物；またはこれらの1つ以上のあらゆる組み合わせが挙げられる。あるいは、任意の層(d)は無機であり、BaO、LiF、Li₂Oなどを包含する。好ましい電子輸送材料はトリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム(BALq)、テトラキス(8-ヒドロキシキノラト)ジルコニウム(ZrQ)およびそれらの混合物である。

20

【0104】

電子注入／輸送層(d)は、スピンコーティング、キャストイングおよびグラビア印刷などの印刷を含むあらゆる従来の手法を用いて形成することができる。また、インクジェット印刷、熱パターンニングまたは化学的または物理的蒸着により層に応用することもできる。

30

【0105】

カソード層(e)は電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効率的な電極である。カソード層(e)は第一の電気接触層(この場合はアノード層(a))より低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であり得る。第二の電気接触層の材料は、第1族のアルカリ金属(例えば、Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族(アルカリ土類)金属、第12族金属、希土類元素、ランタニド(例えば、Ce、Sm、Euなど)およびアクチニド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、イットリウムおよびマグネシウム、ならびにそれらの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、Li含有有機金属化合物、LiFおよびLi₂Oを有機層とカソード層との間に付着させることもできる。カソード層(e)の材料の特定の非限定的な例としては、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウムまたはサマリウムが挙げられる。

40

【0106】

カソード層(e)は、通常化学的または物理的蒸着法によって形成する。一般にカソード層は、アノード層(a)および任意の正孔注入層(b)に関して上述したようにパターン化する。デバイスがアレイ内に置かれる場合、カソード層(e)は実質的に平行のストリップへとパターン化することができ、そのカソード層のストリップの長さは実質的に同じ方向に伸び、アノード層のストリップの長さに対して実質的に垂直の方向に伸びる。

50

【0107】

ピクセルと呼ばれる電子要素は交差点（そこで、アレイが平面図または上面図から見られる時にアノード層ストリップがカソード層ストリップと交差する）で形成される。

【0108】

他の実施形態では、追加の層は有機電子デバイス内に存在してもよい。例えば、正孔注入層（b）と活性層（c）との間の層（図示せず）は、正電荷輸送、層のバンドギャップ整合、保護層としての機能などを容易にすることがある。同様に、電子注入層（d）とカソード層（e）との間の追加の層（図示せず）は、負電荷輸送、層間のバンドギャップ整合、保護層としての機能などを容易にすることがある。当該技術分野で既知の層を使用することができる。層のいくつかまたはすべては電荷キャリア輸送効率を上げるために表面処理されてもよい。構成要素の層のそれぞれのための材料の選択は、デバイスに高いデバイス効率を提供するという目標を、製造コスト、製造複雑性、または潜在的に他の因子とバランスさせることによって決定されてもよい。

10

【0109】

電荷輸送層（b）および（d）は一般に活性層（c）と同じタイプである。より具体的には、活性層（c）が低分子化合物を有する場合、電荷輸送層（b）および（d）のいずれかまたは両方が存在する場合、それらは異なる低分子化合物を有することができる。活性層（c）がポリマーを有する場合、電荷輸送層（b）および（d）のいずれかまたは両方が存在する場合、それらは異なるポリマーを有することもできる。ただし、活性層（c）は低分子化合物であってもよく、それに隣接する電荷輸送層のいずれかはポリマーであ

20

【0110】

各機能層は、1層以上から形成されることができる。例えば、カソード層は第1族の金属の層およびアルミニウムの層を包含することができる。第1族の金属は活性層（c）に近接させ、アルミニウムは水などの環境汚染物質から第1族の金属を保護する手助けをすることができる。

【0111】

制限を意図するものではないが、異なる層が以下の範囲の厚さ：無機アノード層（a）、通常約500nm以下、例えば約50～200nm；任意の正孔注入層（b）、通常約100nm以下、例えば約50～200nm；活性層（c）、通常約100nm以下、例えば約10～80nm；任意の電子注入層（d）、通常約100nm以下、例えば約10～80nm；およびカソード層（e）、通常約1000nm以下、例えば約30～500nmを有する。アノード層（a）またはカソード層（e）が少なくともある程度の光線を伝達する必要がある場合、かかる層の厚さは約100nmを超えない。

30

【0112】

デバイスにおける電子-正孔再結合領域の位置、ひいてはデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的厚さに影響され得る。例えば、Alq₃などの発光しうる化合物を電子輸送層（d）に用いる場合、電子-正孔再結合領域はAlq₃層内に位置する。

【0113】

その場合、発光はAlq₃の発光であり、所望の鮮明な発光ではない。従って、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合領域が発光層（すなわち活性層（c））中にあるように選択されなくてはならない。層の厚さの所望の比は、使用する材料の厳密な性質に左右される。

40

【0114】

金属錯体で製造されたデバイスの効率は、デバイス中の他の層を最適にすることによってさらに改良できる。例えばCa、Ba、Mg/Ag、またはLiF/Alなど、より効率的なカソードを用いることができる。動作電圧の低下または量子効率の増大をもたらす造形基材および正孔輸送材料もまた適用可能である。また、さらに層を加えて、さまざまな層のエネルギー準位を調整し、エレクトロルミネセンスを容易にすることができる。

【0115】

50

電子機器の用途に応じて、活性層（c）は、信号によって活性化される発光層（発光ダイオードにおけるような）または印加電圧ありもしくはなしで放射エネルギーに応答し、信号を発する材料の層（検出器またはボルタ電池のような）であり得る。放射エネルギーに応答することのできる電子機器の例は、光導電素子、フォトレジスタ、光スイッチ、フォトトランジスタ、光電管および光ボルタ電池から選択される。本明細書により、当業者はその特殊な応用例のため材料を選択することができる。

【0116】

OLEDにおいて、それぞれ、カソード層（e）およびアノード層（a）から光活性層（c）へ注入される電子および正孔は、活性層（c）中に負および正に帯電したポーラロンを形成する。これらのポーラロンは印可電場の影響下に移動し、逆に帯電した種とポーラロン励起子を形成し、その次に放射再結合を受ける。通常約20ボルト未満、多くの場合約5ボルト以下の、アノードとカソードとの間の十分な電位差がデバイスに印可されてもよい。実際の電位差は、より大きな電子部品でのデバイスの使用に左右されることがある。多くの実施形態において、アノード層（a）は正の電圧にバイアスをかけられ、カソード層（e）は電子機器の動作の間、実質的に地電位またはゼロボルトである。バッテリーまたは他の電源（s）が回路の部品としての電子機器に電氣的に接続されてもよい。

10

【0117】

他の実施形態において、金属錯体化合物は、層（b）または（d）の電荷輸送材料として使用することができる。

【0118】

20

層（b）（c）または（d）中で用いられるとき、化合物は、有効であるために固体基質希釈剤（電荷輸送ホスト材料など）中にある必要は必ずしもない。層の全質量に対して約1質量%の金属錯体化合物、100質量%までの錯体化合物よりも大きい層を、活性層（c）として用いることができる。追加的な材料が、錯体化合物を有する活性層（c）中に存在してもよい。例えば、蛍光染料が発光色を変えるために存在していてもよい。

【0119】

希釈剤を添加してもよい。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、ポリマー材料であってもよい。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分子であってもよい。希釈剤を用いる場合、錯体化合物は一般に少量で存在しており、層の全質量に対して、通常20質量%未満、好ましくは10質量%未満である。

30

【0120】

金属錯体は、電子機器以外の応用例に用いることができる。例えば、錯体は触媒または指標（酸素感応指示器、バイオアッセイにおける燐光指示薬など）として用いることができる。

【0121】

以下の実施例は、本発明の特定の特徴および利点を示す。これらは、本発明を例示するものであり、制限することを意図するものではない。特記しない限り、すべてのパーセンテージは質量%である。

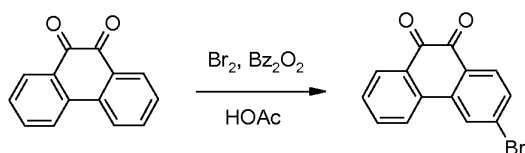
【0122】

40

実施例

実施例1

【化117】



【0123】

a) 9, 10-ジオキソフェナントレン 41.6 g (0.20 mol) を窒素下で酢酸

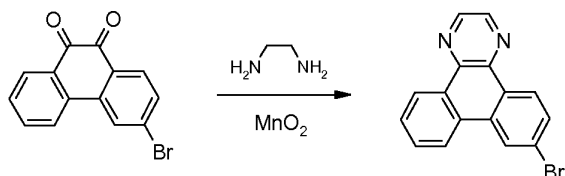
50

500 mLで懸濁し、106℃で過酸化ジベンゾイル2.4 g (0.01 mol)で処理した後、75分かけてブロミン35.2 g (0.22 mol)を滴下する。さらにブロミン35.2 g (0.22 mol)を75分かけて滴下した後、さらにブロミン25.6 g (0.16 mol)を45分かけて滴下する。この反応混合物をさらに106℃で3時間加熱した後、室温で20時間攪拌する。この黄色懸濁液を濾過し、少量の酢酸で洗浄した後、水500 mLおよびエタノール500 mLで洗浄する。残留した黄色固形物(80 g)を熱いN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)で溶解し、この溶液を沈殿が開始するまで室温まで冷却する。室温で1時間攪拌して沈殿を完了させる。沈殿した固形物を濾過により単離し、少量のDMF、追加量のメタノールおよびヘキサンで洗浄する。真空下で50℃にて乾燥した後、黄色粉末として表題の生成物を得る(収率: 34.8 g (61%))。

10

【0124】

【化118】



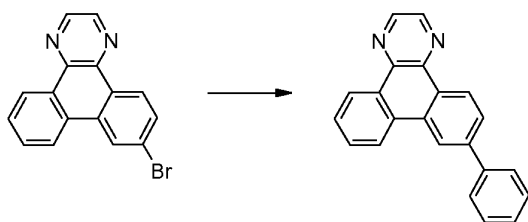
【0125】

b) 1,2-ジアミノエタン1.6 g (26.8 mmol)を窒素下にて、トルエン中の実施例1aの生成物6.4 g (22.3 mmol) 100 mLの懸濁液に添加する。この黄色懸濁液を、水分離器を用いて、還流下で24時間加熱する。結果得られた褐色を帯びた懸濁液を酸化マンガン(IV) 10.0 gで104℃にて処理する。TLC上で中間生成物が見えなくなるまで還流下にて加熱を継続する(10分の反応時間後)。この熱い黒色懸濁液を濾過し、残留固形物をトルエン100 mLで洗い流す。濾過物を濃縮し、さらに真空下で乾燥して、黄色固形物として表題の生成物を得る(収率: 6.3 g (91%))。

20

【0126】

【化119】



30

【0127】

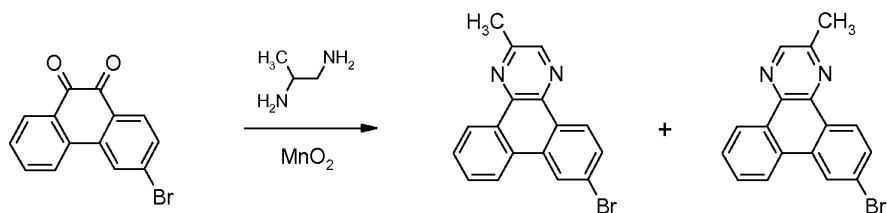
c) 実施例1bの生成物3.1 g (0.01 mol)およびフェニルボロン酸1.34 g (0.011 mol)をアルゴン下にて、ジオキサン100 mLおよびトルエン350 mLで懸濁する。酢酸パラジウム(II) 0.02 g (0.09 mmol)および2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル0.25 g (0.61 mmol)を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水25 mL中のリン酸カリウム水和物11.5 g (0.05 mol)の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で6時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液をHyfloで濾過し、濾過ケーキをトルエンで洗浄する。この濾過物をさらに水で抽出し(3×50 mL)、有機相を濃縮して真空下で乾燥し、淡黄色固形物として表題の生成物を得る(収率: 3.0 g (定量))。融点: 176~178℃。

40

【0128】

実施例2

【化 1 2 0】



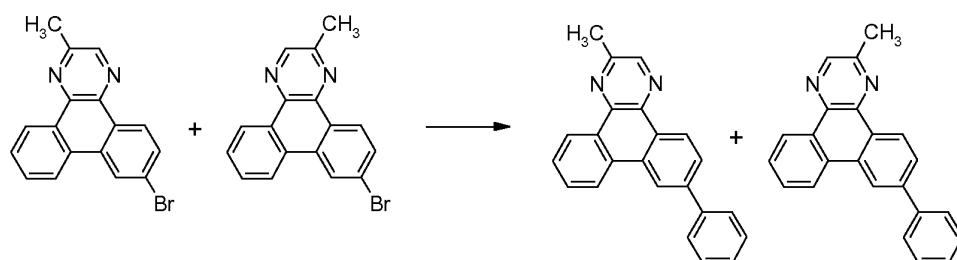
【0 1 2 9】

a) 実施例 1 b の手順に従って表題の生成物である異性体混合物を、1, 2-ジアミノプロパンを用いて製造する。¹H-NMR スペクトルは、2つの生成物が 1 : 1 比で生成

10

【0 1 3 0】

【化 1 2 1】



20

【0 1 3 1】

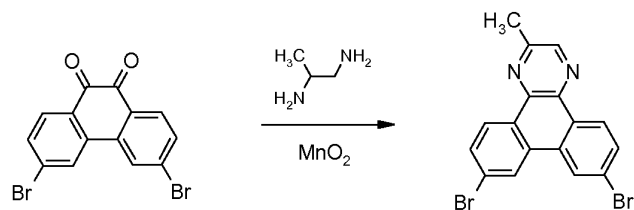
b) 実施例 2 a の生成物である異性体混合物 16. 2 g (0. 05 mol) およびフェニル硼酸 6. 7 g (0. 055 mol) をアルゴン下にて、ジオキサン 100 mL およびトルエン 300 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (II) 0. 11 g (0. 49 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル 1. 23 g (3. 0 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 100 mL 中のリン酸カリウム水和物 57. 6 g (0. 25 mol) の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で 2 時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を Hyflo で濾過し、濾過ケーキをトルエンで洗浄する。この濾過物をさらに水で抽出し (3 × 150 mL)、有機相を濃縮して、結果得られた固形物をアセトン 700 mL から再結晶化する。この固形物を濾過により単離し、真空下で 50 °C にて乾燥し、淡黄色固形物として表題の生成物である異性体混合物を得る (収率: 8. 2 g (51%))。融点: 158 ~ 162 °C。

30

【0 1 3 2】

実施例 3

【化 1 2 2】



40

【0 1 3 3】

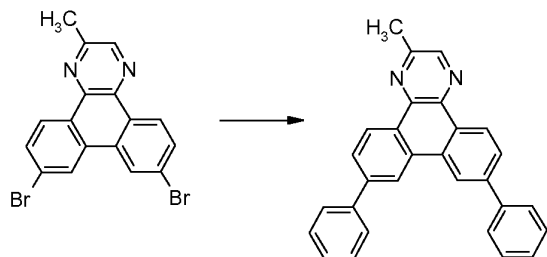
a) 1, 2-ジアミノプロパン 5. 4 g (72 mmol) を、トルエン 600 mL 中の 3, 6-ジブromo-9, 10-ジオキソフェナントレン 22. 0 g (0. 06 mol) の懸濁液に添加する。この褐色懸濁液を、水分離器を用いて、還流下で 24 時間加熱する。結果得られた褐色を帯びた懸濁液を酸化マンガン (IV) 30. 0 g で 93 °C にて処理した後、トルエン 600 mL を添加する。TLC 上で中間生成物が見えなくなるまで還流下にて加熱を継続する (45 分の反応時間後)。この熱い黒色懸濁液を濾過し、残留固形物

50

を熱いトルエン 400 mL で洗い流す。白色固形物の沈殿が開始するまで、この濾過物を冷却する。固形物を分離し、さらに真空下で乾燥して、ライトベージュ色固形物を得る（収率：22.2 g（92%））。

【0134】

【化123】



10

【0135】

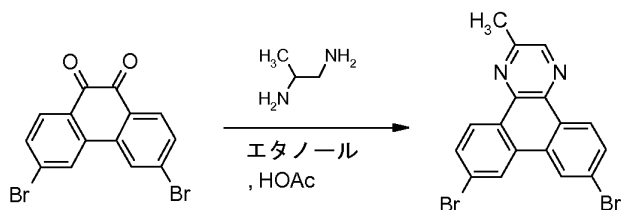
b) 実施例 3 a) の生成物 20.1 g (0.05 mol) およびフェニルボロン酸 13.4 g (0.11 mol) をアルゴン下にて、ジオキサン 100 mL およびトルエン 350 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (II) 0.11 g (0.49 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 1.23 g (3 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスしたリン酸カリウム水和物の水 70 mL を用いた溶液 57.6 g (0.25 mol) を添加する。この黄色懸濁液を還流下で 90 分間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を Hyflo で濾過し、濾過ケーキを熱いトルエンで洗浄した後、エタノールで洗浄する。この濾過物を水で抽出し、濾過し、水で懸濁し、濾過し、エタノールで洗浄する。結果得られた固形物を真空下で 55 °C にて乾燥し、淡桃色固形物を得る（収率：17.8 g（90%））。融点：197 ~ 199 °C。

20

【0136】

実施例 4

【化124】



30

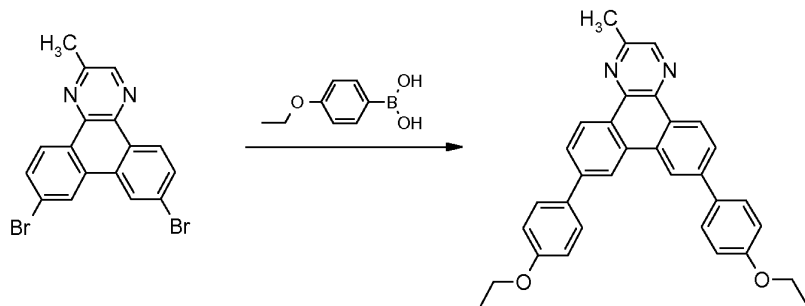
【0137】

a) 1,2-ジアミノプロパン 4.86 g (65.6 mmol) を、エタノール 300 mL 中 (99%) の 3,6-ジブロモ-9,10-ジオキソフェナントレン 20.0 g (54.6 mmol) の懸濁液に添加する。この反応混合物を、還流下で 6 時間加熱する。この反応混合物に酢酸 400 mL を添加し、還流下での加熱を 19 時間継続する。結果得られたベージュ色の懸濁液を室温まで冷却し、濾過し、エタノールで洗浄した後、重炭酸ナトリウムの飽和水溶液、水およびエタノールで洗浄する。濾過および真空下での乾燥後、ベージュ色固形物 20.2 g を得る。この固形物をトルエンを用いてソックスレー抽出し、ライトベージュ色固形物として表題の化合物を得る（収率：13.0 g（59%））。

40

【0138】

【化 1 2 5】



10

【0 1 3 9】

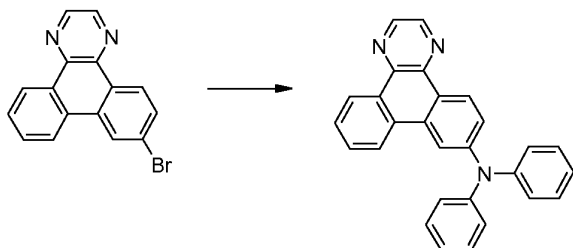
b) 実施例 4 a の生成物 1.00 g (2.49 mmol) および 4-エトキシフェニルボロン酸 1.03 g (6.22 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 61 mg (0.15 mmol) を、トルエン 30 mL および ジオキサン 30 mL に溶解する。この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。酢酸パラジウム (II) 5.6 mg (0.025 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 5 mL 中のリン酸カリウム水和物 2.86 g (12.4 mmol) の溶液を添加する。この反応混合物を還流下で 3 時間加熱する。1% NaCN 水溶液 30 mL を添加し、この反応混合物を室温で 2 時間攪拌する。この溶液をメタノール 150 mL に注ぎ入れ、生成物を濾過により単離する。この生成物を水およびメタノールで洗浄し、淡黄色固形物として表題の化合物を得る (収率: 0.92 g (76%))。融点: 249.0 ~ 251.5 °C。

20

【0 1 4 0】

実施例 5

【化 1 2 6】



30

【0 1 4 1】

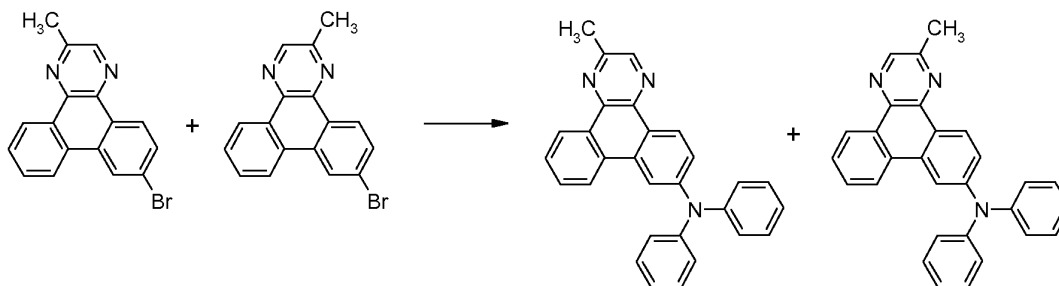
ナトリウム tert-ブチレート 4.2 g (0.044 mol) を、トルエン 300 mL 中の実施例 1 b の生成物 12.4 g (0.04 mol) に添加する。この反応混合物をアルゴンで脱ガスし、酢酸パラジウム (II) 0.45 g (2 mmol) およびトルエン中の tri-tert-butylホスフィン 1.0 M 溶液 4.0 mL (4 mmol) を添加し、アルゴンで脱ガスし、ジフェニルアミン 6.8 g (0.04 mol) を添加する。この反応混合物を、110 °C で 30 分間攪拌し、室温まで冷却し、活性炭 1 g とともに攪拌する。この混合物をシリカゲルで濾過し、このシリカゲルを酢酸エチル 200 mL で洗浄する。収集した有機相を水で抽出し (2 × 200 mL)、真空下で濃縮し、黄褐色の樹脂を得る。この樹脂を熱いジクロロメタン 50 mL に溶解し、室温まで冷却する。濾過された沈殿物を濾過により単離し、アセトン 20 mL で洗浄し、真空下で乾燥し、黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 13.0 g (82%))。融点: 179 ~ 181 °C。

40

【0 1 4 2】

実施例 6

【化 1 2 7】



【0 1 4 3】

10

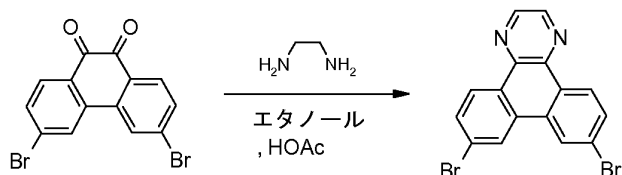
ナトリウム *tert*-ブチレート 3.2 g (0.033 mol) を、トルエン 300 mL 中の実施例 2 a の生成物 9.7 g (0.03 mol) に添加する。この反応混合物をアルゴンで脱ガスし、酢酸パラジウム (II) 0.34 g (1.5 mmol) およびトルエン中のトリ-*tert*-ブチルホスフィンの 1.0 M 溶液 3.0 mL (3 mmol) を添加し、アルゴンで脱ガスし、ジフェニルアミン 5.1 g (0.03 mol) を添加する。この反応混合物を、110 °C で 30 分間攪拌し、室温まで冷却し、活性炭 1 g とともに攪拌する。この混合物をシリカゲルで濾過し、このシリカゲルを酢酸エチル 200 mL で洗浄する。収集した有機相を水で抽出し (2 × 200 mL)、真空下で濃縮する。生成物をアセトンから再結晶化し、固形物を濾過により単離し、冷却アセトンで洗浄し、黄色固形物として表題の生成物の異性体混合物を得る (収率: 9.6 g (78%))。¹H-NMR スペクトルは、2 つの生成物が 1 : 1 比で生成されたことを示している。融点: 165 ~ 168 °C。

20

【0 1 4 4】

実施例 7

【化 1 2 8】



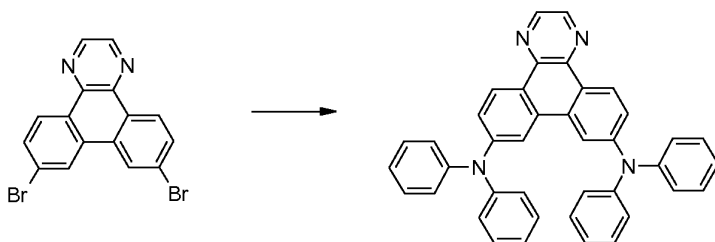
30

【0 1 4 5】

a) 1,2-ジアミノエタン 3.94 g (65.6 mmol) を窒素下にて、無水エタノール 350 mL 中の 3,6-ジブロモ-9,10-ジオキソフェナントレン 20.0 g (54.6 mmol) に添加する。この反応混合物を 8 時間還流する。氷酢酸 400 mL を添加し、さらに大気下で 9 時間還流を継続する。反応混合物を 25 °C まで冷却し、生成物を濾過により単離し、エタノールで洗浄して、真空下で 50 °C にて乾燥する。粗生成物をさらにトルエンでソックスレー抽出し、ライトベージュ色固形物として表題の化合物を得る (収率: 16.0 g (76%))。融点: 278.0 ~ 282.0 °C。

【0 1 4 6】

【化 1 2 9】



40

【0 1 4 7】

b) ナトリウム *tert*-ブチレート 2.27 g (23.6 mmol) を、トルエン 4 mL 中の実施例 7 a の生成物 4.36 g (11.2 mmol) に添加する。この反応混

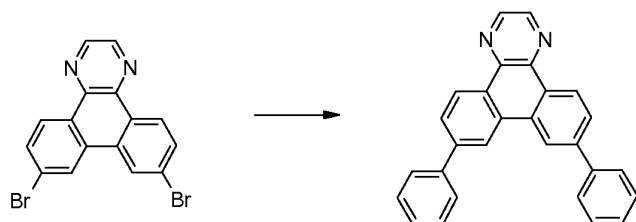
50

化合物をアルゴンで脱ガスし、酢酸パラジウム (I I) 0.13 g (0.56 mmol) およびトリ-tert-ブチルホスフィン 0.23 g (1.12 mmol) を添加し、アルゴンで脱ガスする。トルエン 15 mL 中のジフェニルアミン 3.80 g (22.5 mmol) の脱ガスされた溶液を添加する。この反応混合物を、110℃で1時間アルゴン下で攪拌し、室温まで冷却し、CH₂Cl₂/水で抽出する。有機相を濃縮し、結果得られた粗生成物を CH₂Cl₂ に溶解し、シリカゲルで濾過し、そのシリカゲルを少量の CH₂Cl₂ で洗浄する。濾過物を濃縮し、結果得られた固形物を真空下で乾燥して、表題の化合物を得る (収率: 5.52 g (87%))。融点: 204℃。

【0148】

【化130】

10



【0149】

c) 実施例 7 a の生成物 12.9 g (0.033 mol) およびフェニルボロン酸 8.94 g (0.073 mol) をアルゴン下にて、ジオキサン 75 mL およびトルエン 250 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (I I) 0.075 g (0.33 mmol) および 2-ジシクロヘキシル-ホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.82 g (2 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 70 mL 中のリン酸カリウム水和物 46 g (0.2 mol) の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で4時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を Hyflo で濾過し、濾過ケーキを熱いトルエンで洗浄した後、エタノールで洗浄する。この濾過物を水で懸濁し、濾過し、水で懸濁し、濾過し、エタノールで洗浄する。結果得られた固形物を真空下で 55℃にて乾燥し、淡黄色固形物を得る (収率: 8.6 g (68%))。融点: 254~256℃。

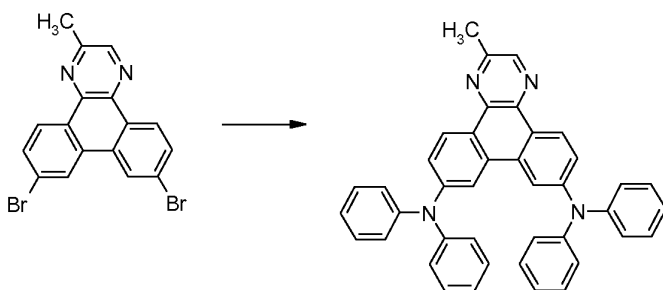
20

【0150】

実施例 8

30

【化131】



【0151】

40

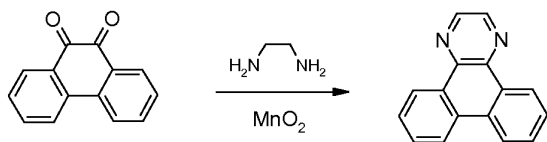
ナトリウム tert-ブチレート 6.2 g (0.065 mol) を、トルエン 240 mL 中の実施例 3 a の生成物 12.1 g (0.03 mol) に添加する。この反応混合物をアルゴンで脱ガスし、酢酸パラジウム (I I) 0.34 g (1.5 mmol) およびトルエン中のトリ-tert-ブチルホスフィンの 1.0 M 溶液 3.0 mL (3 mmol) を添加し、アルゴンで脱ガスする。この反応混合物を 90℃まで加熱し、トルエン 60 mL 中のジフェニルアミン 10.7 g (0.063 mol) で処理し、90℃での加熱を3時間継続する。この反応混合物を室温まで冷却し、シリカゲルで2回濾過し、このシリカゲルをトルエンで洗浄する。収集した有機相を濃縮して、暗褐色の粘性のある油を得て、室温で静置して固化する。この粗固形物をイソプロパノール 150 mL 中で2回煎出して、暗黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 12.3 g (80%))。

50

【0152】

実施例9

【化132】

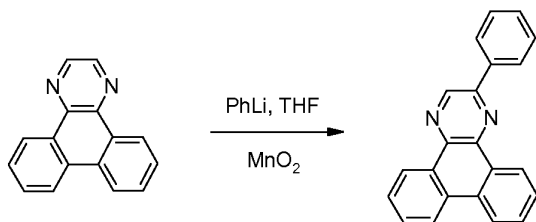


【0153】

a) 1, 2-ジアミノエタン 18.6 g (0.31 mol) を窒素下にて、トルエン 1000 mL 中の 9, 10-ジオキソフェナントレン 55.0 g (0.26 mol) に添加する。この赤色の懸濁液を還流下で 24 時間、水分離器を用いて加熱する（分離した水の量：約 1 mL）。結果得られた褐色を帯びた懸濁液を、酸化マンガン（IV）50.0 g で 84℃ にて処理し、TLC 上で中間生成物が見えなくなるまで還流下にて加熱を継続する。この熱い黒色懸濁液を濾過し、残留固形物をトルエン 200 mL で洗い流す。溶液を濃縮し、結果得られた固形物をさらに真空下で乾燥して、淡黄色を帯びた固形物として表題の化合物を得る（収率：58.0 g（97%））。

【0154】

【化133】

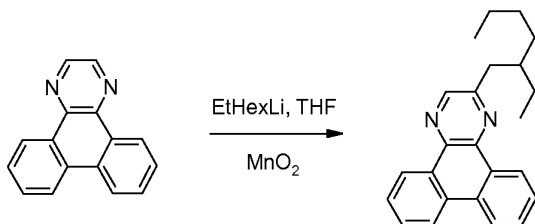


【0155】

b) 実施例 9 a の生成物 46.0 g (0.2 mol) をアルゴン下にて、THF 700 mL で懸濁し、0～5℃ に冷却する。結果得られた淡褐色を帯びた懸濁液を 1 時間かけて、ジブチルエーテル中の 1.9 M フェニルリチウム溶液 126.0 g (0.2 mol) で 0～5℃ にて段階的に処理する。同じ温度で 10 分間攪拌を継続し、さらに 20 分間室温になるまで攪拌する。室温で水 15 mL を添加し、暗黄色の懸濁液を得て、酢酸エチル 200 mL および酸化マンガン（IV）70 g を添加する。黒色懸濁液を室温で一晩攪拌し、濾過し、残留固形物を酢酸エチルで洗浄し、ジクロロメタンで広範に洗浄する（3×2000 mL）。収集したジクロロメタン溶離液を真空下で濃縮し、白色固形物として表題の生成物を得る（収率：46.3 g（76%））。融点：204～206℃。

【0156】

【化134】



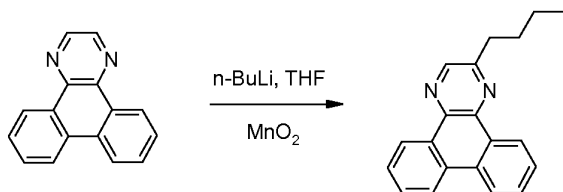
【0157】

c) 実施例 9 a の生成物 10.0 g (43.4 mmol) をアルゴン下にて、THF 1000 mL で懸濁し、-75℃ に冷却する。結果得られた淡褐色の懸濁液を 30 分間かけて、ヘプタン中の 30～35% 2-エチルヘキシルリチウム溶液 25 mL (48 mmol) で段階的に処理する。同じ温度で 15 分間攪拌を継続し、さらに 70 分間室温になるまで攪拌する。酢酸エチル 100 mL および酸化マンガン（IV）10 g を添加し、黒色懸濁

液を65℃で23時間攪拌する。この懸濁液を濾過し、残留固形物を酢酸エチル50mLで洗浄し、濾過物を濃縮する。残留物を溶離液としてトルエンを用いて、シリカゲルでさらに溶離する。収集した分画を真空下で濃縮し、淡桃色固形物を得る。この固形物をさらに熱いメタノール中で攪拌し、室温まで冷却し、濾過し、メタノールで洗浄する。結果得られた固形物を真空下で50℃にて乾燥し、白色固形物として表題の生成物を得る（収率：4.5g（31%））。融点：58～59℃。

【0158】

【化135】



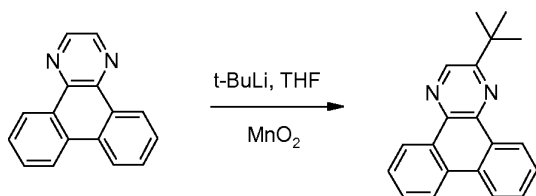
10

【0159】

d) 表題の生成物を、実施例9aの生成物およびヘキサン中の2.5M n-ブチルリチウム溶液を用いて、実施例9cの手順に従って製造し、エタノールからの再結晶化後、収率49%にて白色固形物として表題の生成物を得る。融点：66～67℃。

【0160】

【化136】



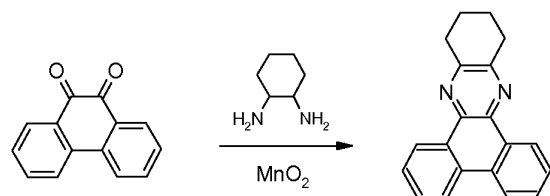
20

【0161】

e) 表題の生成物を、実施例9aの生成物およびペンタン中の1.5M tert-ブチルリチウム溶液を用いて、実施例9cの手順に従って製造し、収率16%にてライトベージュ色固形物として表題の生成物を得る。融点：61～62℃。

【0162】

【化137】



30

【0163】

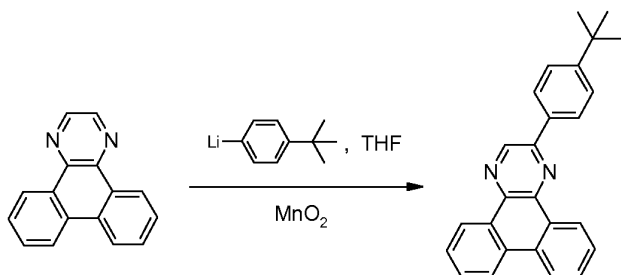
f) 表題の生成物を、1,2-ジアミノシクロヘキサンおよびヘキサン中の2.5M n-ブチルリチウム溶液を用いて、実施例9aの手順に従って製造し、収率49%にて白色固形物として表題の生成物を得る。融点：210℃。

【0164】

実施例10

40

【化 1 3 8】



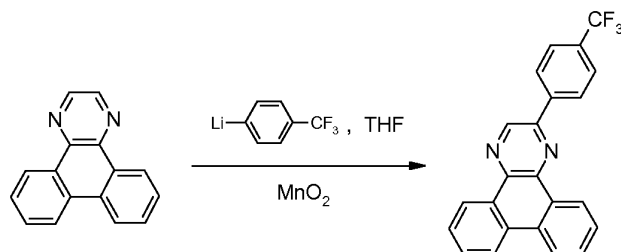
【0 1 6 5】

ジエチルエーテル 60 mL 中の 4-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン 13.3 g (62.5 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 40 mL で 30 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、THF 30 mL を添加し、淡黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 11.5 g (0.05 mol) を THF 250 mL に溶解し、1 時間かけて -35°C にて溶液 A で緩徐に処理する。冷却浴を取り除き、室温に達したらすぐに酢酸エチル 250 mL および酸化マンガン (IV) 40 g を添加する。暗色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌し、濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、真空下で濃縮する。残留物をエタノールに懸濁し、濾過し、さらに真空下で乾燥し、白色固形物として表題の生成物を得る (収率: 10.1 g (56%))。融点: $186 \sim 187^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 6 6】

実施例 11

【化 1 3 9】



【0 1 6 7】

ジエチルエーテル 30 mL 中の 4-ブロモベンゾトリフルオリド 6.3 g (28 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 15 mL で 30 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 4.3 g (18.7 mmol) を THF 50 mL に溶解し、30 分間かけて -15°C にて溶液 A で緩徐に処理する。酢酸エチル 100 mL を添加し、 18°C まで温める。酸化マンガン (IV) 20 g を添加し、暗色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌する。さらに酸化マンガン (IV) 20 g を添加し、TLC で中間生成物が見えなくなるまで攪拌を継続する。暗色の懸濁液を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、濃縮し、固形物が形成されるまで熱いヘキサンで攪拌する。この固形物を分離し、酢酸エチルで懸濁し、酢酸エチルを溶離液として用いてシリカゲルで濾過する。収集した溶離液を濃縮し、真空下で乾燥し、白色固形物として表題の生成物を得る (収率: 4.2 g (74%))。融点: $222 \sim 224^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 6 8】

実施例 12

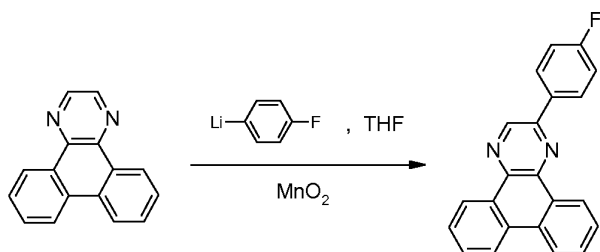
10

20

30

40

【化 1 4 0】



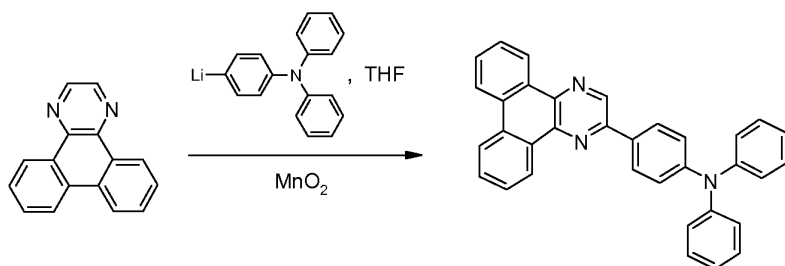
【0 1 6 9】

THF 60 mL 中の 1-ブロモフルオロベンゼン 10.95 g (62.5 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 40 mL で 30 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、THF 30 mL を添加して、淡黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 11.5 g (0.05 mol) を THF 250 mL に溶解し、1 時間かけて -35°C にて溶液 A で緩徐に処理する。冷却浴を取り除き、室温に達したらすぐに酢酸エチル 250 mL および酸化マンガン (IV) 40 g を添加する。暗色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌し、濾過助剤 (Hyflo 2 cm) で濾過する。固形物を酢酸エチルで洗浄し、ジクロロメタン 500 mL およびアセトン 500 mL で洗浄する。酢酸エチル分画を真空下で濃縮し、副生成物を含む表題の生成物を得る (単離固形物 12.3 g)。ジクロロメタンおよびアセトン分画を収集し、真空下で濃縮し、白色固形物として高純度の表題の生成物を得る (収率: 5.0 g (28%))。融点: $206 \sim 208^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 7 0】

実施例 13

【化 1 4 1】



【0 1 7 1】

THF 60 mL 中の 1-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (0.03 mol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 24 mL で 45 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、褐色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 6.9 g (0.03 mol) を THF 150 mL に溶解し、1 時間かけて -50°C にて溶液 A で緩徐に処理する。冷却浴を取り除き、室温に達したらすぐに水 1 mL および酸化マンガン (IV) 15 g を添加する。暗色の懸濁液を室温で 2 時間攪拌し、Hyflo で濾過し、濾過物を真空下で濃縮する。結果得られた固形物をイソプロパノールから再結晶化し、アセトンで洗浄し、アセトンから再結晶化する。固形物を濾過により単離し、真空下で乾燥し、淡黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 2.5 g (18%))。融点: $216 \sim 218^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 7 2】

実施例 14

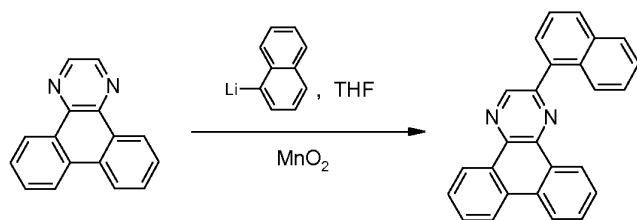
10

20

30

40

【化 1 4 2】



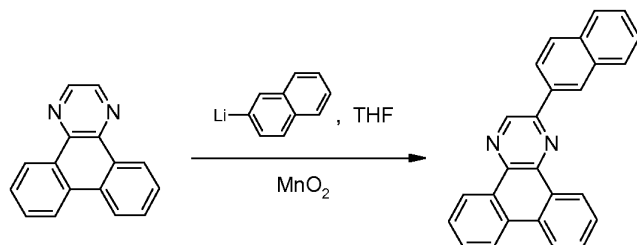
【0 1 7 3】

THF 60 mL 中の 1-ブロモナフタレン 13.0 g (62.5 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 40 mL で 40 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 11.5 g (50 mmol) を THF 250 mL に溶解し、30 分間かけて -30°C にて溶液 A で緩徐に処理し、室温まで温める。酸化マンガン (IV) (20 g) を添加し、暗色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌する。酸化マンガン (IV) 20 g をさらに添加し、TLC で中間生成物が見えなくなるまで攪拌を継続する。暗色の懸濁液を濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、真空下で濃縮する。結果得られた黄色固形物を熱い酢酸エチルで懸濁し、濾過し、酢酸エチルで洗い流し、真空下で乾燥して、ベージュ色固形物を得る (収率: 7.7 g (43%))。融点: $205 \sim 206^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 7 4】

実施例 15

【化 1 4 3】



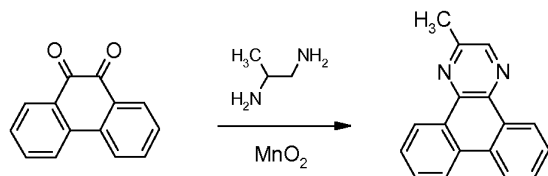
【0 1 7 5】

THF 60 mL 中の 2-ブロモナフタレン 13.0 g (62.5 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 40 mL で 30 分かけて -75°C にて緩徐に処理し、黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 9 a の生成物 11.5 g (50 mmol) を THF 250 mL に溶解し、40 分間かけて -30°C にて溶液 A で緩徐に処理し、室温まで温める。酸化マンガン (IV) (20 g) を添加し、暗色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌する。この暗色の懸濁液を濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、真空下で濃縮する。結果得られた黄色固形物を熱い酢酸エチルで懸濁し、濾過し、酢酸エチルで洗い流し、真空下で乾燥して、淡いベージュ色固形物を得る (収率: 8.3 g (47%))。融点: $216 \sim 217^{\circ}\text{C}$ 。

【0 1 7 6】

実施例 16

【化 1 4 4】



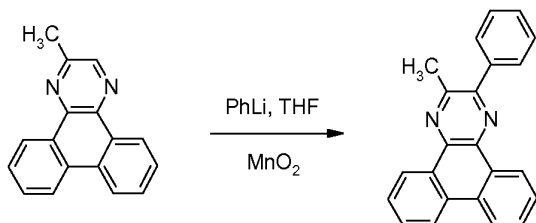
【0 1 7 7】

a) 1, 2-ジアミノプロパン 44.5 g (0.6 mol) を窒素下にて、トルエン 2000 mL 中の 9, 10-ジオキソフェナントレン 104 g (0.5 mol) に添加する

。この赤色の懸濁液を還流下で24時間、水分離器を用いて加熱する。結果得られた褐色を帯びた懸濁液を、酸化マンガン（IV）200gで88℃にて処理し、TLC上で中間生成物が見えなくなるまで還流下にて加熱を継続する。この熱い黒色懸濁液をシリカゲル（5cm層）で濾過し、そのシリカゲル層を熱いトルエン200mLで洗い流す。収集した溶離液を濃縮し、真空下で乾燥して、無色固形物として表題の生成物を得る（収率：103g（92%））。

【0178】

【化145】



10

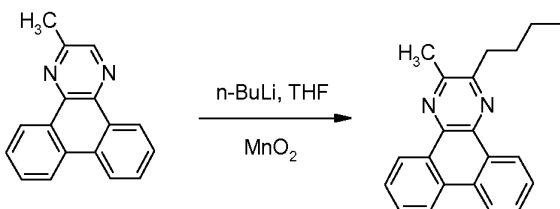
【0179】

b) 実施例16aの生成物12. 2g（0.05mol）およびジブチルエーテル中の1.6Mフェニルリチウム溶液31.2mLを用いて、実施例9bの手順に従って0～5℃にて表題の生成物を製造し、22℃でフェニルリチウム溶液をさらに8mL添加し、酸化マンガン（IV）15gを添加する。結果得られた黒色懸濁液を濾過し、残留固形物をジクロロメタンで洗浄する。収集した溶離液を濃縮し、真空下で乾燥し、黄色固形物として表題の生成物を得る（収率：16.0g（定量））。融点：164～166℃。

20

【0180】

【化146】



【0181】

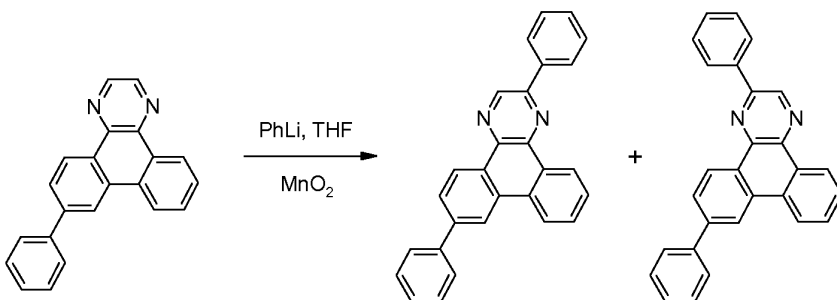
c) 実施例16aの生成物およびヘキサン中の2.5Mn-ブチルリチウム溶液を用いて、実施例9cの手順に従って表題の生成物を製造し、収率57%にて白色固形物として表題の生成物を得る。融点：103℃。

30

【0182】

実施例17

【化147】



40

【0183】

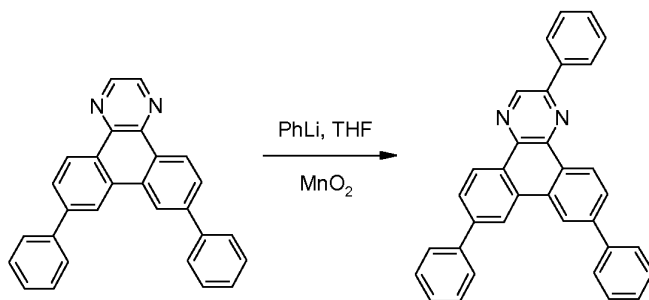
実施例1cの生成物を出発材料として用いて、実施例9bの手順に従って表題の生成物である異性体混合物を製造する。¹H-NMRスペクトルは、2つの異性体生成物が1：1比で生成されたことを示している。融点：215～216℃。

【0184】

実施例18

50

【化 1 4 8】



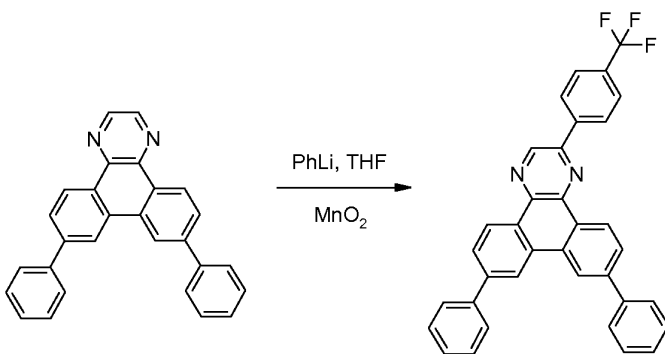
【0 1 8 5】

実施例 7 c の生成物 3.8 g (0.01 mol) を、アルゴン下でジエチルエーテル 50 mL で懸濁し、0℃まで冷却する。結果得られた淡黄色の懸濁液を、ジブチルエーテル中の 1.9 M フェニルリチウム溶液 5.3 mL (0.01 mol) で 20 分かけて 2℃にて段階的に処理する。室温まで 35 分間、撹拌を継続する。フェニルリチウム溶液 2 mL をさらに添加し、撹拌を 15 分間継続する。結果得られた暗色の懸濁液を、酸化マンガン (IV) 5 g で処理し、室温で 30 分間撹拌する。黒色の懸濁液を濾過し、残留固形物を酢酸エチル 300 mL、次にトルエン 300 mL、ジクロロメタン 200 mL で洗浄し、さらにトルエン 300 mL 中で煎出する。すべてのトルエンおよびジクロロメタン洗浄液を収集し、真空下で濃縮する。残留物をトルエン 200 mL 中で煎出し、結果得られた黄色の懸濁液を濾過し、残留固形物を真空下で乾燥して、黄色固形物として生成物を得る。融点：275～276℃。

【0 1 8 6】

実施例 19

【化 1 4 9】



【0 1 8 7】

ジエチルエーテル 30 mL 中の 4-ブロモベンゾトリフルオリド 5.4 g (24 mmol) をアルゴン下にて、ペンタン中の 1.5 M tert-ブチルリチウム溶液 14.7 mL で 30 分かけて -75℃にて緩徐に処理し、黄色の溶液を得る (= 溶液 A)。実施例 7 c の生成物 7.65 g (0.02 mol) を THF 250 mL に溶解し、30 分間かけて -35℃にて溶液 A で緩徐に処理し、室温まで温める。酸化マンガン (IV) (20 g) を添加し、暗色の懸濁液を室温で 24 時間撹拌する。この暗色の懸濁液を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、濃縮する。固形物を酢酸エチルで懸濁し、濾過し、真空下で乾燥して、淡黄色固形物として表題の生成物を得る (収率：5.0 g (48%))。融点：279～283℃。

【0 1 8 8】

実施例 20

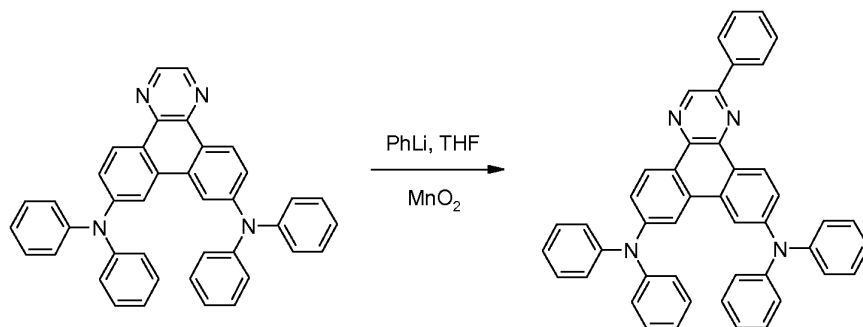
10

20

30

40

【化 1 5 0】



10

【0 1 8 9】

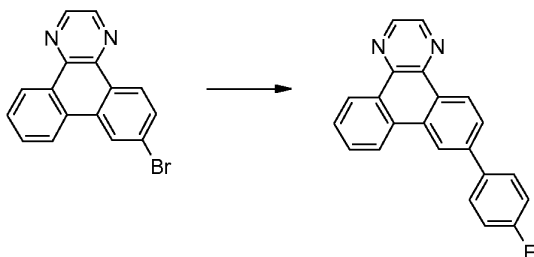
実施例 7 b の生成物 5.6 g (0.01 mol) を、アルゴン下でジエチルエーテル 100 mL で懸濁し、0℃まで冷却する。結果得られた黄色の懸濁液を、ジエチルエーテル中の 1.6 M フェニルリチウム溶液 6.3 mL で 20 分かけて 2℃にて段階的に処理する。2℃で 20 分間、攪拌を継続し、室温まで 15 分間継続する。フェニルリチウム溶液 3 mL をさらに添加し、攪拌を 25 分間継続する。結果得られた赤色の懸濁液を、酢酸エチル 100 mL で希釈し、酸化マンガン (IV) 15 g で処理し、室温で 24 時間攪拌する。黒色の懸濁液を濾過し、残留固形物を酢酸エチルで洗浄し、真空下で濃縮する。暗色の樹脂を酢酸エチル 50 mL から採取し、還流下でこの混合物を加熱することにより沈殿物を得る。この懸濁液を濾過し、固形物を酢酸エチル 50 mL 中で煎出し、濾過し、50℃の真空下で乾燥して、黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 3.9 g (61%))。融点: 256~259℃。

20

【0 1 9 0】

実施例 2 1

【化 1 5 1】



30

【0 1 9 1】

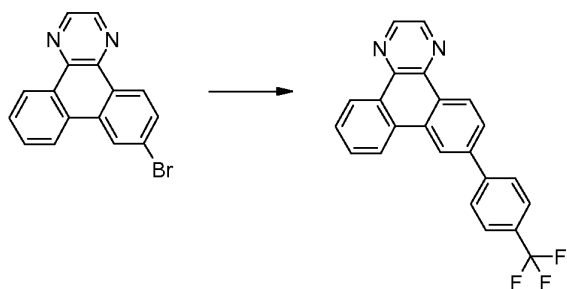
実施例 1 b の生成物 6.2 g (0.02 mol) および 4-フルオロベンゼンボロン酸 3.1 g (0.022 mol) を、アルゴン下でジオキサン 50 mL およびトルエン 150 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (II) 0.04 g (0.18 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.5 g (1.2 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 50 mL 中のリン酸カリウム水和物 23.0 g (0.1 mol) の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で 2 時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を Hyflo で濾過し、濾過ケーキをトルエンで洗浄する。この濾過物をさらに水で抽出し (3×50 mL)、有機相を濃縮する。結果得られた固形物を酢酸エチル 250 mL から再結晶化し、濾過し、少量の冷却酢酸エチルで洗浄し、真空下で乾燥して、淡黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 4.7 g (63%))。融点: 200~201℃。

40

【0 1 9 2】

実施例 2 2

【化 1 5 2】



【0 1 9 3】

10

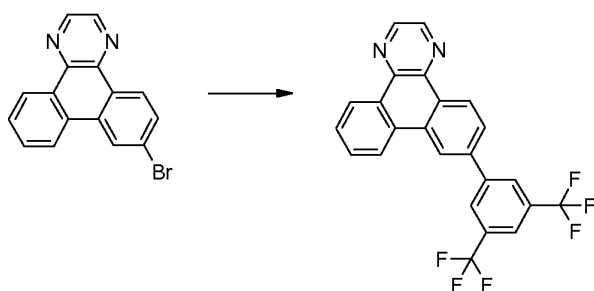
実施例 1 b の生成物 6.2 g (0.02 mol) および 4-(トリフルオロメチル)ベンゼンボロン酸 4.1 g (0.022 mol) を、アルゴン下でジオキサン 50 mL およびトルエン 150 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (II) 0.04 g (0.18 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.5 g (1.2 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 50 mL 中のリン酸カリウム水和物 23.0 g (0.1 mol) の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で 2 時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を H y f l o で濾過し、濾過ケーキをトルエンで洗浄する。この濾過物をさらに水で抽出し (3 × 50 mL)、有機相を濃縮する。結果得られた固形物を酢酸エチル 250 mL から再結晶化し、濾過し、少量の冷却酢酸エチルで洗浄し、真空下で乾燥して、淡黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 4.7 g (63%))。融点: 207 ~ 208 °C。

20

【0 1 9 4】

実施例 2 3

【化 1 5 3】



30

【0 1 9 5】

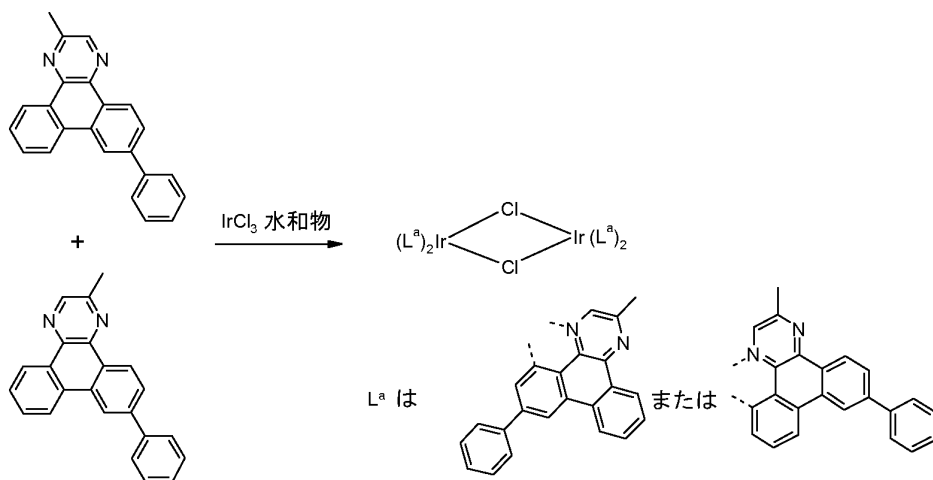
実施例 1 b の生成物 6.2 g (0.02 mol) および 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンボロン酸 5.67 g (0.022 mol) を、アルゴン下でジオキサン 50 mL およびトルエン 150 mL で懸濁する。酢酸パラジウム (II) 0.04 g (0.18 mmol) および 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.5 g (1.2 mmol) を添加し、この反応混合物をアルゴンで脱ガスする。脱ガスした水 50 mL 中のリン酸カリウム水和物 23.0 g (0.1 mol) の溶液を添加する。この黄色懸濁液を還流下で 2 時間加熱する。結果得られた灰色の二相溶液を H y f l o で濾過し、濾過ケーキをトルエンで洗浄する。この濾過物をさらに水で抽出し (3 × 50 mL)、有機相を濃縮する。結果得られた固形物をアセトン 250 mL から再結晶化し、濾過し、少量の冷却アセトンで洗浄し、真空下で乾燥して、淡黄色固形物として表題の生成物を得る (収率: 6.8 g (77%))。融点: 213 ~ 214 °C。

40

【0 1 9 6】

実施例 2 4

【化 1 5 4】



10

【0 1 9 7】

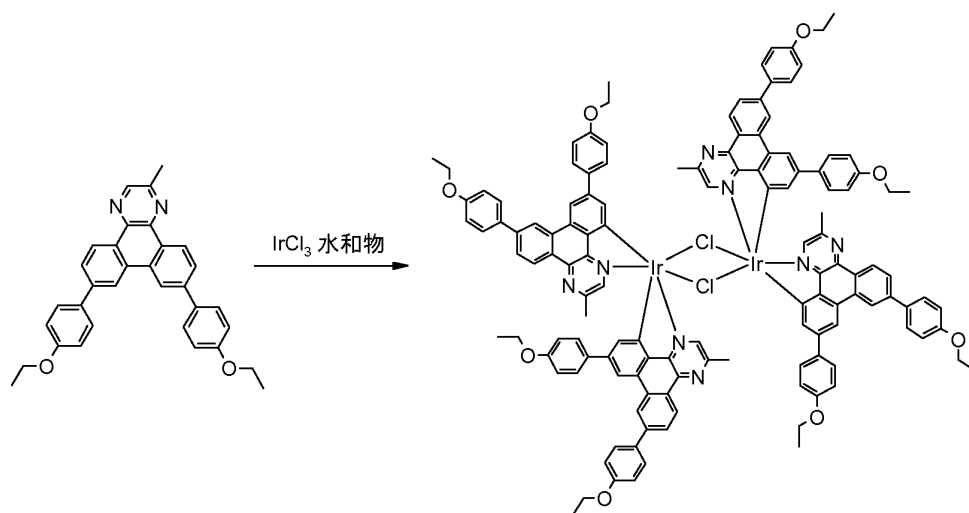
実施例 2 b の生成物である異性体混合物 7. 2 g (22. 5 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 (イリジウム含量 52. 84%) 3. 9 g (10. 7 mmol) を、窒素下で室温で 2-エトキシエタノール 100 mL で懸濁する。この灰黒色の懸濁液を 116℃ まで加熱し、この温度を 19 時間維持する。この橙赤色の懸濁液を濾過し、2-エトキシエタノールで洗浄し、エタノールで洗浄し、さらに真空下で乾燥して、橙色粉末として表題の生成物を得る (収率: 8. 2 g (88%))。

20

【0 1 9 8】

実施例 2 5

【化 1 5 5】



30

【0 1 9 9】

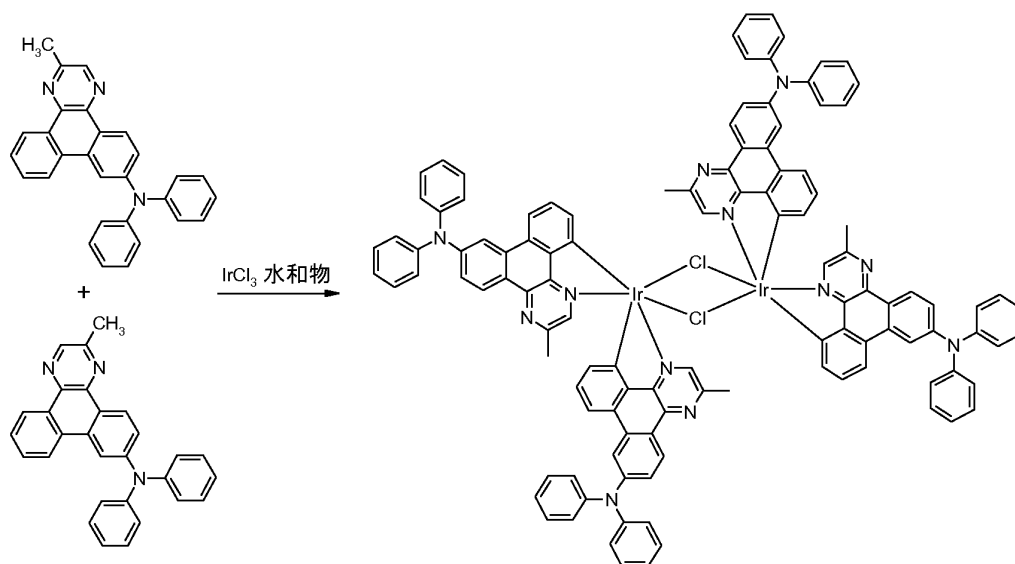
実施例 4 b の生成物 0. 96 g (1. 99 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 0. 32 g (0. 90 mmol) を、アルゴン下で 2-エトキシエタノール 80 mL および水 6 mL で懸濁する。この反応混合物を還流下で 22 時間加熱する。反応混合物を 20℃ まで冷却し、生成物を濾過により単離し、水およびエタノールで数回洗浄する。単離した固形物を真空下でさらに乾燥して、暗赤色粉末として表題の化合物を得る (収率: 0. 69 g (68%))。

40

【0 2 0 0】

実施例 2 6

【化 1 5 6】



10

【0 2 0 1】

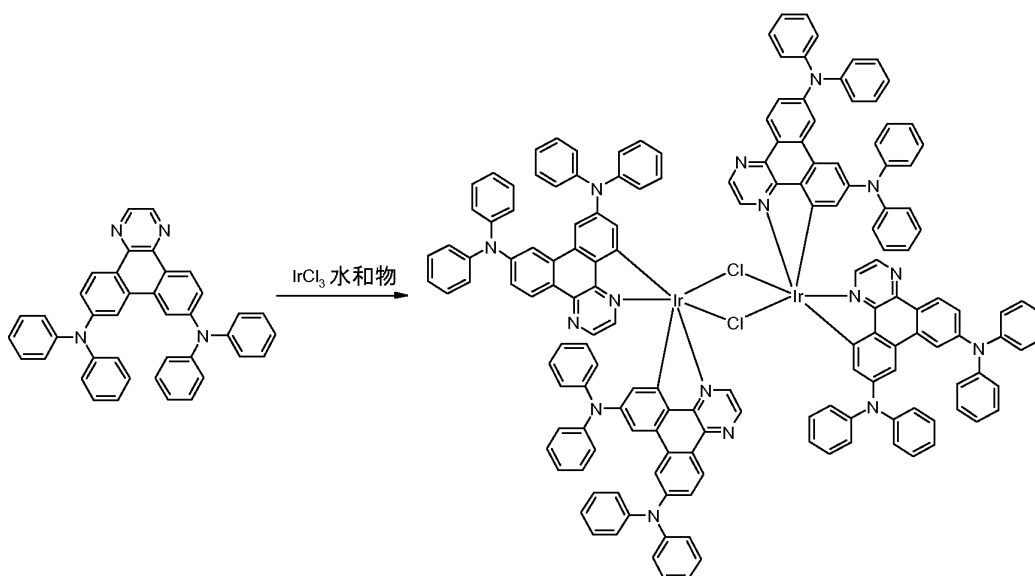
実施例 6 の生成物である異性体混合物 6. 6 g (16 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 (イリジウム含量 52.84%) 2.77 g (7.6 mmol) を、窒素下で室温で 2-エトキシエタノール 70 mL で懸濁する。この灰黒色の懸濁液を 114 °C まで加熱し、この温度を 17 時間維持する。この暗赤色の懸濁液を室温まで冷却し、エタノール 50 mL で希釈し、濾過し、エタノールで洗浄し、さらに真空下で乾燥する。橙赤色粉末として表題の生成物を得る (収率: 7.1 g (89%))。

20

【0 2 0 2】

実施例 27

【化 1 5 7】



30

40

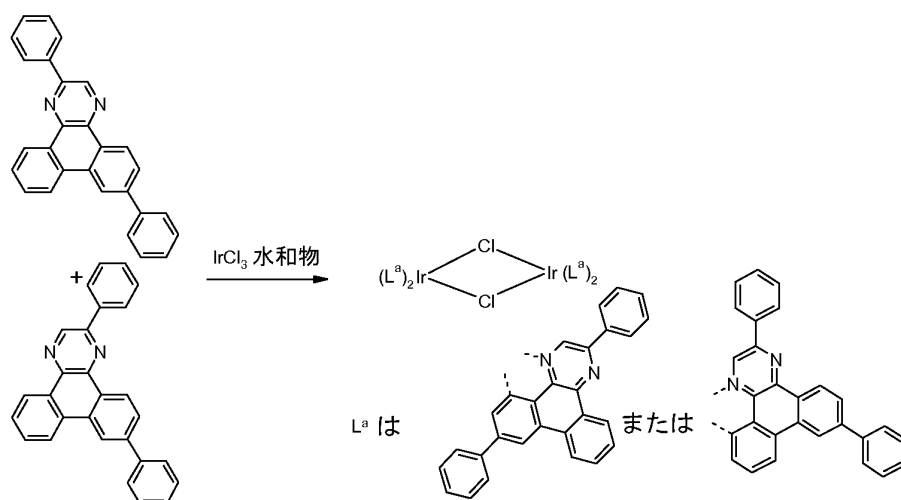
【0 2 0 3】

実施例 7b の生成物 1.0 g (1.77 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 0.31 g (0.84 mmol) を、アルゴン下で 2-エトキシエタノール 20 mL および水 7 mL の混合物で懸濁する。この反応混合物を還流下で 19 時間加熱する。この黒色の反応混合物を濾過し、熱いエタノールで 3 回懸濁/濾過する。結果得られた固形物をさらに真空下で乾燥して、褐色を帯びた黒色粉末を得る (収率: 0.93 g (82%))。

【0 2 0 4】

50

実施例 28
【化 158】



10

【0205】

実施例 17 の生成物である異性体混合物 5.5 g (13 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 (イリジウム含量 52.84%) 2.25 g (6.2 mmol) を、窒素下で室温で 2-エトキシエタノール 70 mL で懸濁する。この黄色の懸濁液を 116 °C まで加熱し、この温度を 18 時間維持する。この赤色の懸濁液を濾過し、まず 2-エトキシエタノールで、次にエタノールで洗浄し、さらに真空下で乾燥して、橙赤色粉末として表題の生成物を得る (収率: 5.4 g (89%))。

20

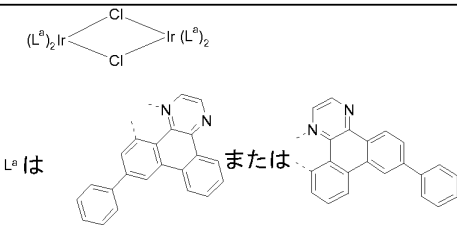
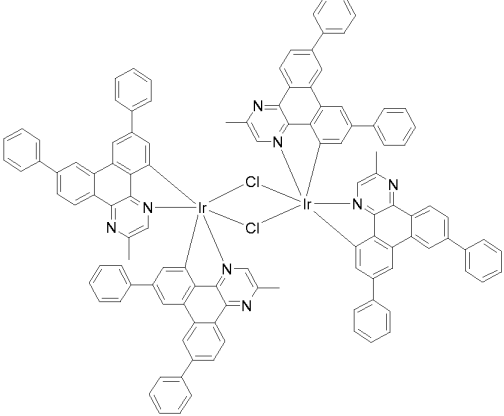
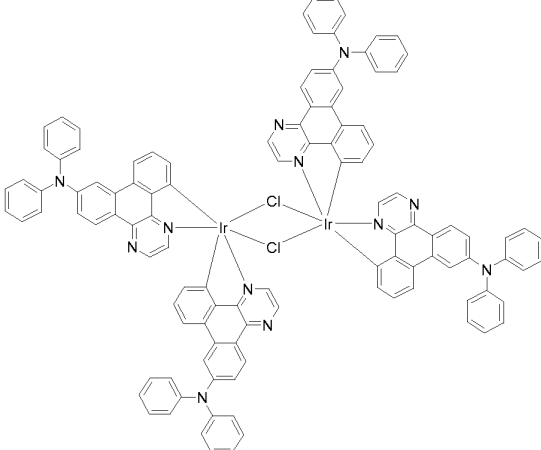
【0206】

実施例 24 ~ 45 (但し、実施例 38 ~ 40 は参考例 38 ~ 40)

以下のジイリジウム錯体を実施例 24 ~ 28 で報告した手順に従って製造し、実施例 29 ~ 45 の生成物を得る。生成物構造のそれぞれの m/z 値を、HPLC-MS 測定法により検出した。

【0207】

【表 1 - 1】

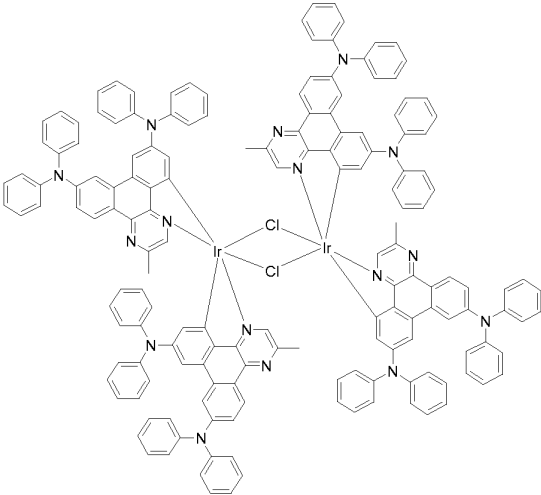
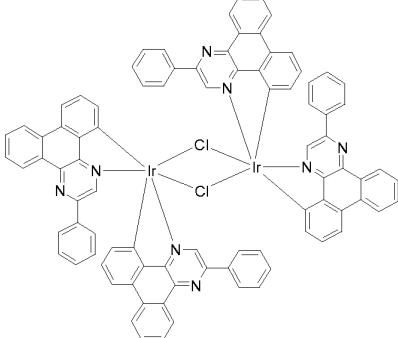
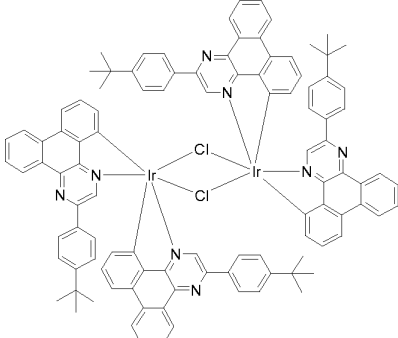
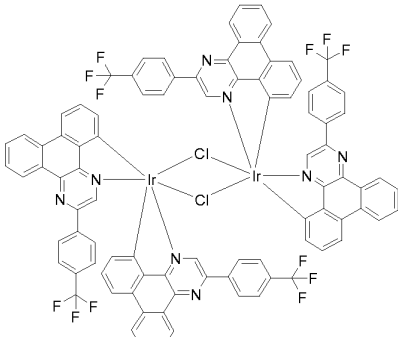
実施例	配位子	ジイリジウム錯体
29	1c	
30	3b	
31	5	

10

20

30

【表 1 - 2】

32	8	
33	9b	
34	10	
35	11	

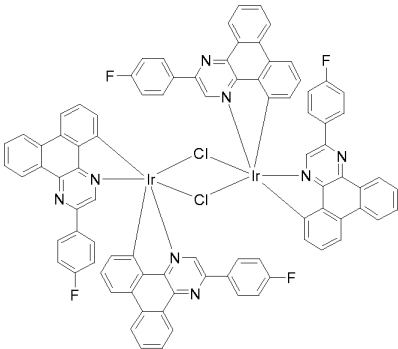
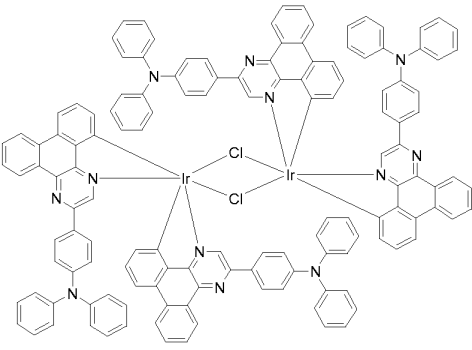
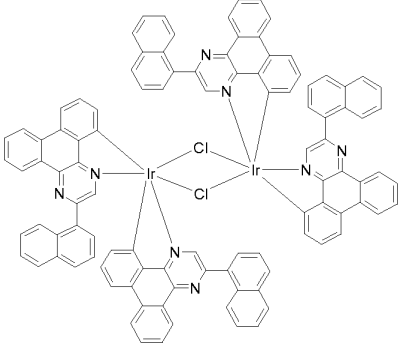
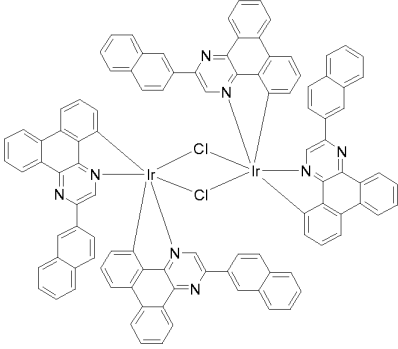
10

20

30

40

【表 1 - 3】

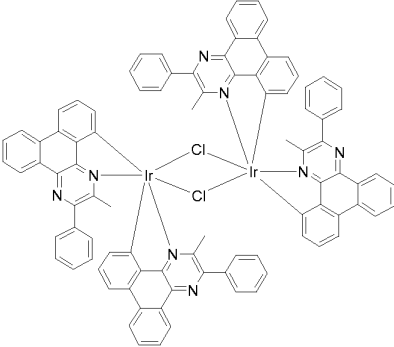
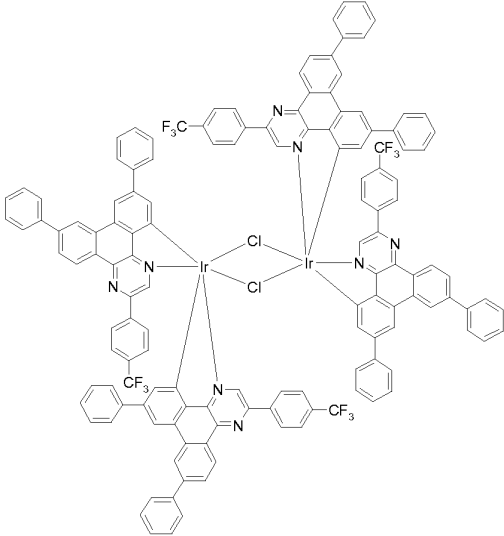
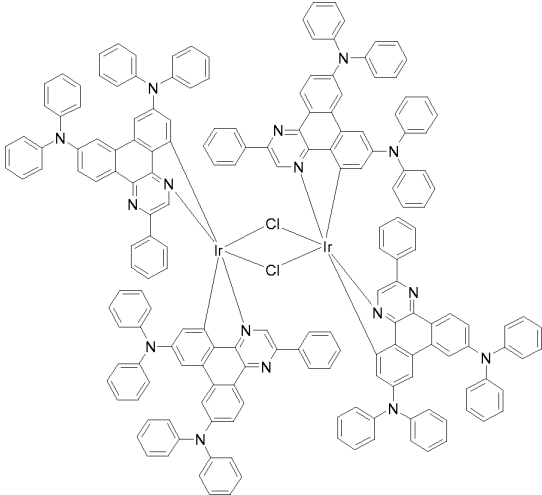
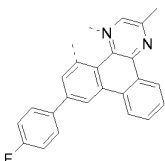
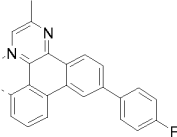
36	12	
37	13	
38	14	
39	15	

10

20

30

【表 1 - 4】

40	16b	
41	19	
42	20	
43	21	$(L^a)_2Ir \begin{array}{c} \diagup Cl \\ \diagdown \end{array} Ir(L^a)_2$ L^a は  または 

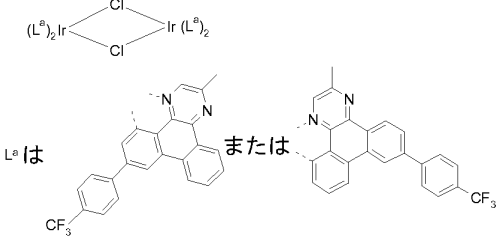
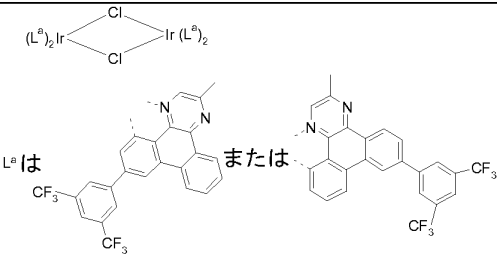
10

20

30

40

【表 1 - 5】

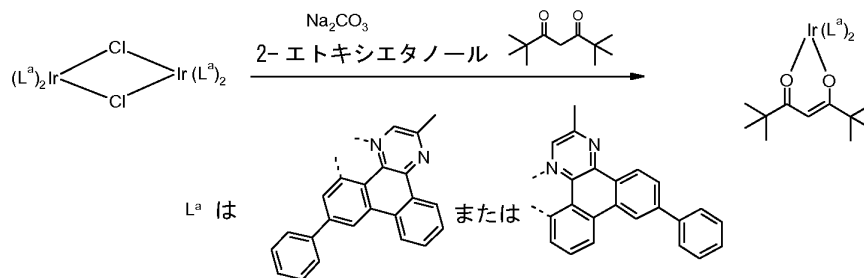
44	22	
45	23	

10

【0208】

実施例 46

【化159】



20

【0209】

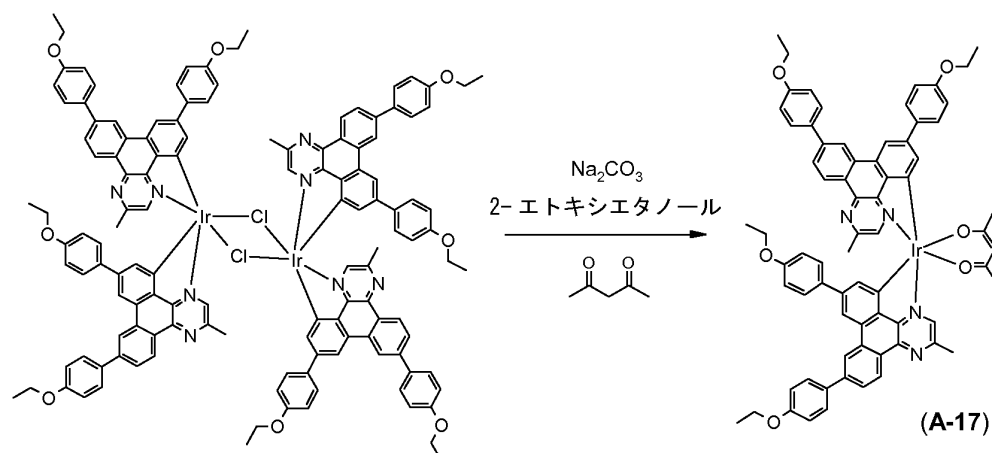
実施例 24 の生成物 4.3 g (2.5 mmol) および炭酸ナトリウム 2.65 g (25 mmol) を、窒素下でエトキシエタノール 100 mL で懸濁する。この暗色の懸濁液を 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン 2.3 g (12.5 mmol) で処理し、TLC で出発材料が見えなくなるまで 115℃ で攪拌する。結果得られた暗色の懸濁液を濾過し、残留固形物をエタノールで洗浄して、水で懸濁する。この懸濁液を濾過し、水および少量のエタノールで洗浄する。この固形物を真空下で乾燥して、赤色粉末として表題の生成物を得る (収率: 4.2 g (83%))。

30

【0210】

実施例 47

【化160】



40

50

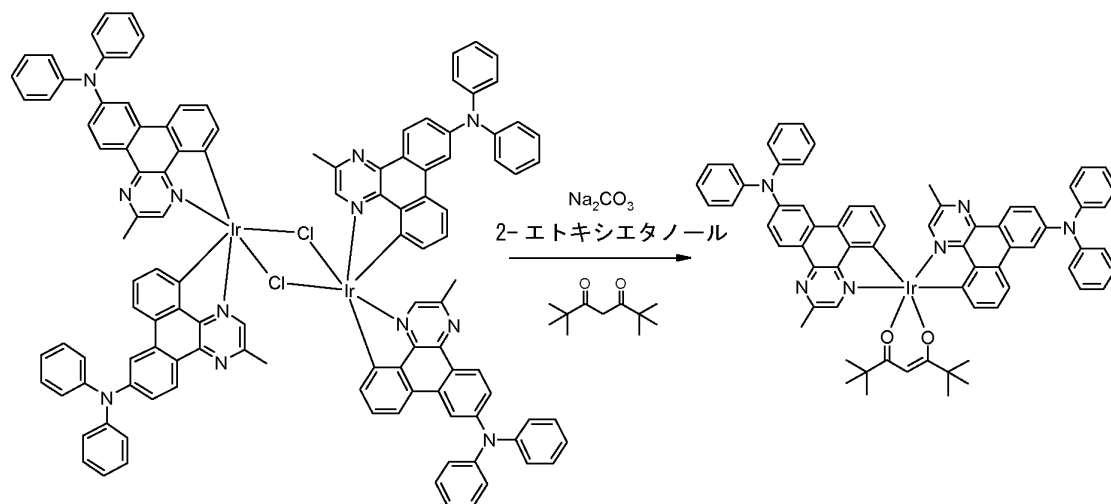
【0211】

実施例25の生成物0.60g (0.25mmol) および炭酸ナトリウム0.18g (1.66mmol) を、アルゴン下でエトキシエタノール20mLで懸濁する。この暗色の懸濁液をアセチルアセトン65mg (0.65mmol) で処理し、120℃で16時間攪拌する。結果得られた暗赤色の懸濁液を20℃まで冷却し、生成物を濾過により単離する。エタノールおよび水による洗浄を繰り返した後、暗赤色粉末を得る (収率: 0.55g (87%))。

【0212】

実施例48

【化161】



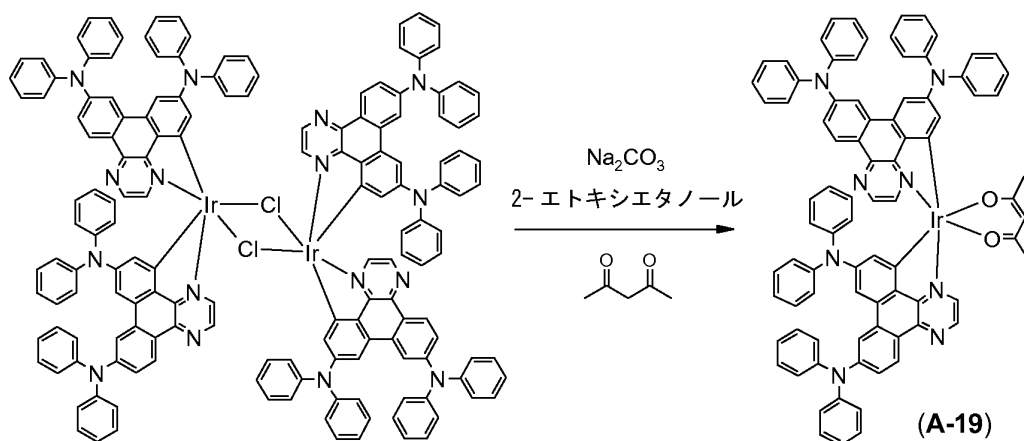
【0213】

実施例26の生成物3.15g (1.5mmol) および炭酸ナトリウム1.6g (15mmol) を、窒素下でエトキシエタノール70mLで懸濁する。この赤色の懸濁液を2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン1.4g (7.5mmol) で処理し、108℃で75分間攪拌する。結果得られた暗赤色の懸濁液を濾過し、濾過物を水で処理する。結果得られた懸濁液を濾過し、水およびエタノールで洗浄する。残留固形物をエタノールで懸濁し、濾過し、エタノールで洗浄し、真空下で50℃にて乾燥する。赤色粉末として表題の生成物を得る (収率: 3.2g (89%))。

【0214】

実施例49

【化162】



【0215】

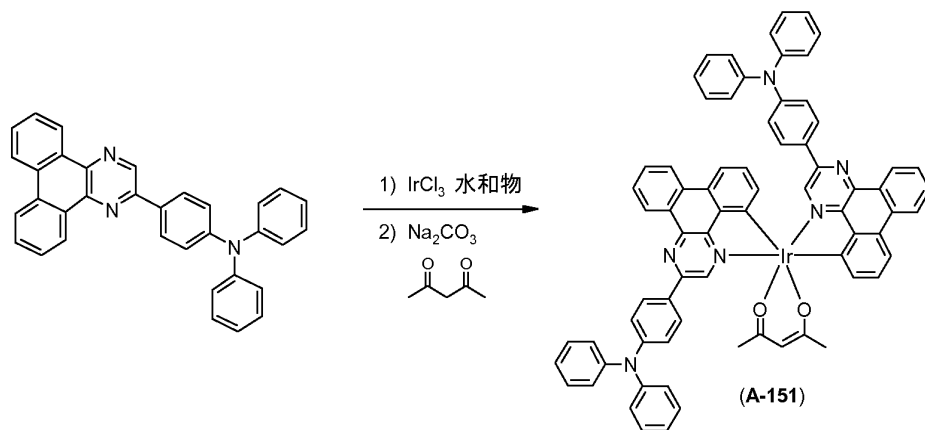
実施例27の生成物0.9g (0.37mmol) および炭酸ナトリウム0.26g (2.44mmol) を、アルゴン下で2-エトキシエタノール10mLで懸濁する。この

黒色の懸濁液をアセチルアセトン 0.2 g (1.9 mmol) で処理し、100℃で21時間攪拌する。結果得られた橙色の懸濁液を室温まで冷却し、水 50 mL で希釈し、濾過した後、エタノール 50 mL で洗浄する。水およびエタノールによる洗浄を繰り返し、結果得られた固形物を真空下で乾燥して、褐色を帯びた固形物として表題の化合物を得る（収率：0.5 g (50%)）。

【0216】

実施例 50

【化163】



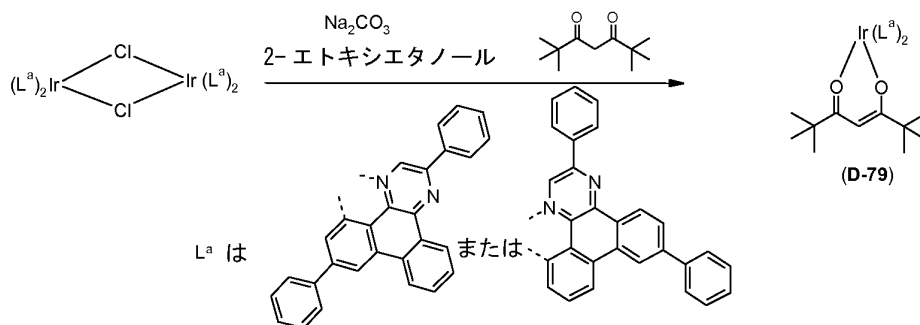
【0217】

実施例 13 の生成物 2.3 g (4.9 mmol) および塩化イリジウム (III) 水和物 (イリジウム含量 52.84%) 0.85 g (2.31 mmol) を、窒素下で室温で DMF 30 mL で懸濁する。この黄色の懸濁液を 160～165℃の油浴温度まで加熱し、この温度を4時間維持する。この暗色の溶液を室温で炭酸ナトリウム 1.2 g (11.6 mmol) およびアセチルアセトン 0.85 g (9.3 mmol) で処理し、140℃の油浴温度にて1時間加熱を継続する。結果得られた暗色の懸濁液をエタノール 200 mL で希釈し、濾過し、残留物をエタノール 100 mL で洗浄する。固形物を水 200 mL で懸濁し、濾過し、水 200 mL で洗浄した後、エタノール 100 mL およびヘキサン 100 mL で洗浄する。残留固形物を真空下で乾燥し、さらに溶離液としてジクロロメタンを用いてシリカゲルにてフラッシュクロマトグラフィーで精製する。赤色固形物として表題の生成物を得る（収率：0.8 g (29%)）。

【0218】

実施例 51

【化164】



【0219】

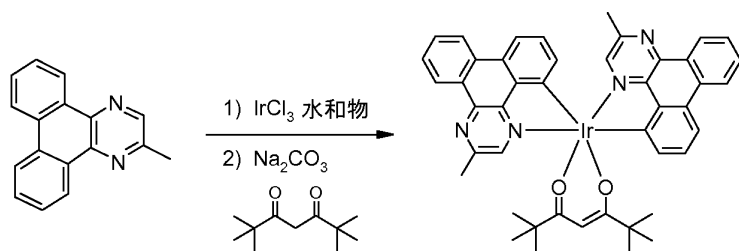
実施例 28 の生成物 5.0 g (2.5 mmol) および炭酸ナトリウム 3.0 g (27.7 mmol) を、窒素下でエトキシエタノール 100 mL で懸濁する。この赤色の懸濁液を室温で 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン 2.33 g (12.6 mmol) で処理し、105℃で30分間攪拌する。結果得られた暗赤色の懸濁液をエタノール 100 mL で希釈し、濾過し、エタノールで洗浄する。残留固形物を水で懸濁し

、濾過し、水で洗浄する。残留物をさらにエタノールで洗浄し、真空下で 50℃にて乾燥する。赤色粉末として表題の生成物を得る（収率：4.0g（70%））。

【0220】

実施例 52

【化165】



10

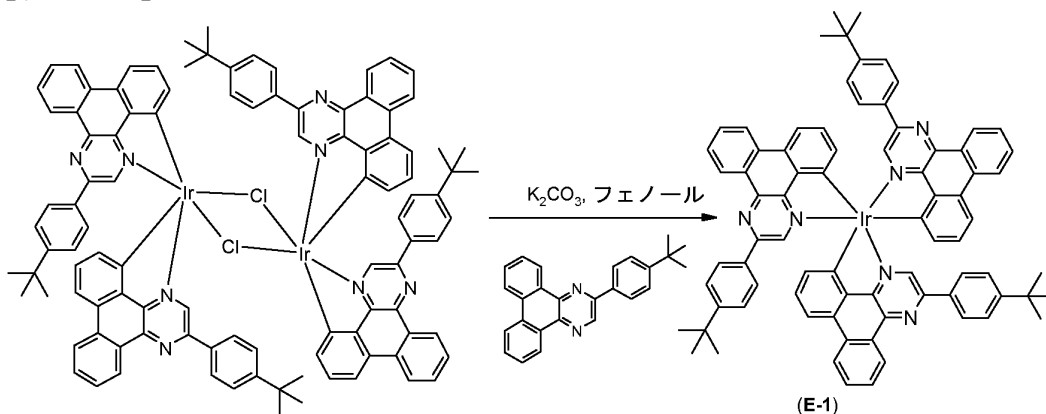
【0221】

実施例 16a の生成物およびアセチルアセトンの代わりに 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを用いて、実施例 50 の手順に従って表題の生成物を製造し、収率 27%にて赤色固形物として生成物を得る。

【0222】

実施例 53

【化166】



20

30

【0223】

実施例 34 の生成物 2.0g（1.1mmol）および炭酸カリウム 1.52g（11mmol）を、窒素下でフェノール 15gで懸濁する。この橙赤色の懸濁液を実施例 10 の生成物 0.84g（2.3mmol）で処理し、200℃の浴温で30分間攪拌する。この赤色の懸濁液を室温まで冷却し、メタノール 100mLで処理し、濾過し、さらにメタノール 200mLで洗浄する。残留固形物を水で懸濁し、濾過し、水およびメタノールで洗浄する。固形物を採取して酢酸エチル 200mL中に入れ、15分間攪拌し、濾過し、酢酸エチルで洗浄する。この最終工程を繰り返した後、固形物を真空下で乾燥する。赤色粉末として表題の生成物を得る（収率：2.4g（85%））。

【0224】

実施例 46～78（但し、実施例 71～74は参考例 71～74）

実施例 24～45 の生成物を出発材料として、実施例 46～51に従ってイリジウム錯体を製造する。実施例 75～78 のイリジウム錯体は、上述のものと同一手順に従って製造し、実施例 9 および 16 の対応する生成物を出発材料とし、まず実施例 24 の手順に従ってジイリジウム錯体を製造した後、実施例 46 の手順に従って最終イリジウム錯体を製造する。生成物構造のそれぞれの m/z 値を、HPLC-MS 測定法により検出した。フォトルミネッセンス（PL）スペクトルはすべて、Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50Bを用いて測定した。材料をトルエンに溶解し、密封キュベット中で溶液を窒素でパージした。PL の測定前に同じキュベットおよび溶液を用いて測定した吸光度の特徴に応じて、さまざまな波長にて溶液の励起を実

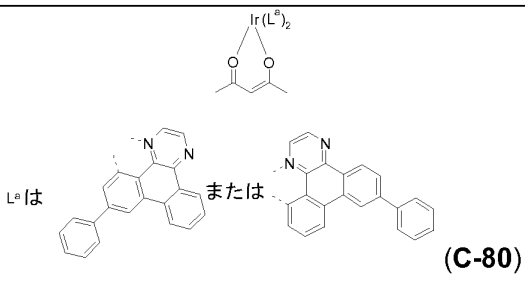
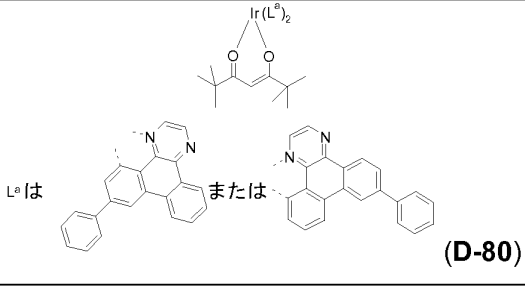
40

50

施した。分光計は２種類のランプを備え、２５０～８００ nmの波長での測定が可能である。PLスペクトルから色座標CIE x, yを測定し、分光計に付属のソフトウェアで算出を行った。PL量子効率 η_{PL} はJ. -P. Duane et al., Adv. Mat. 2003, 15, 224に記載のIr(MDQ)₂(acac)に対して、Ir(MDQ)₂(acac)のPL値を１００％として求める。

【０２２５】

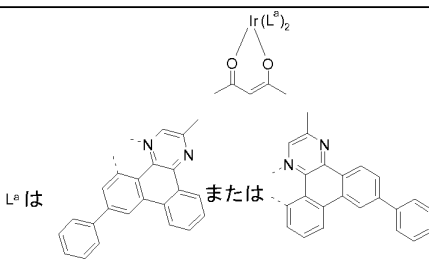
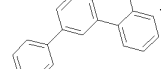
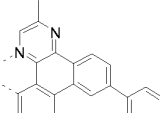
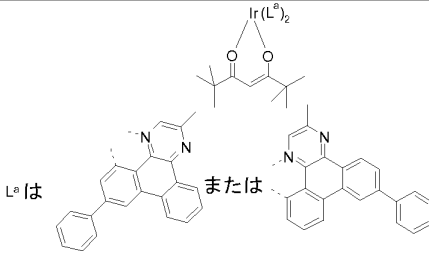
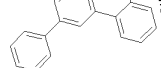
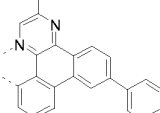
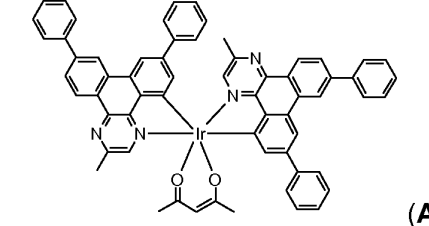
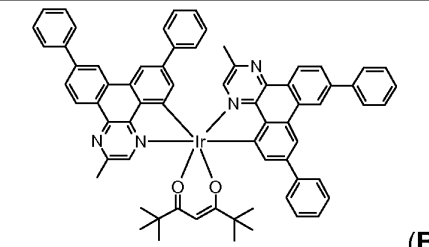
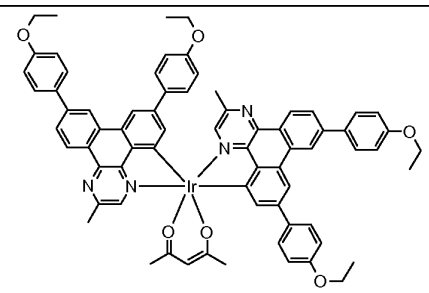
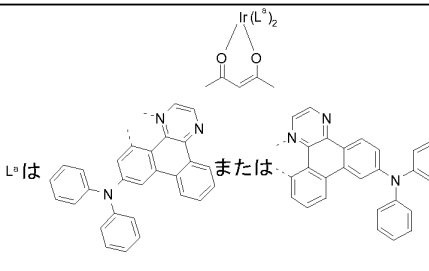
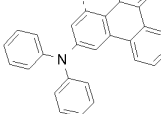
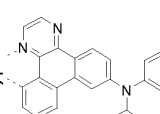
【表２－１】

実施例	イリジウム錯体	相対PL 量子効率	CIE x,y (λ_{max})
54	 (C-80)	106%	0.61, 0.39 (604 nm)
55	 (D-80)	n.d.	n.d.

10

20

【表 2 - 2】

46	 L^6 は  または  (C-81)	137%	0.60, 0.40 (599 nm)
56	 L^6 は  または  (D-81)	107%	0.61, 0.38 (606 nm)
57	 (A-156)	124%	0.60, 0.40 (599 nm)
58	 (B-156)	n.d.	0.61, 0.38 (607 nm)
47	 (A-17)	91%	0.60, 0.40 (604 nm)
59	 L^5 は  または  (C-10)	n.d.	n.d.

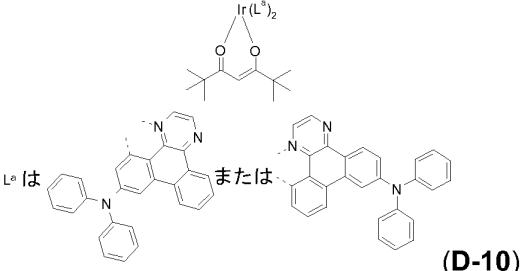
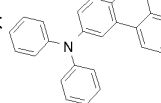
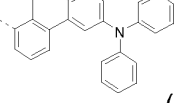
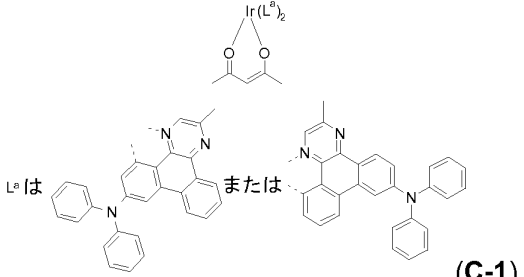
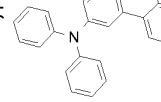
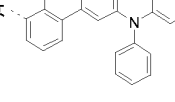
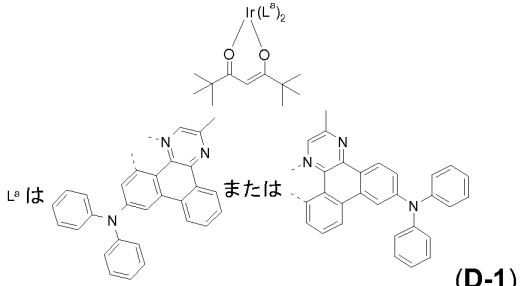
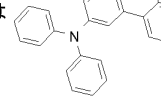
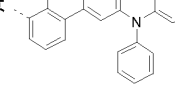
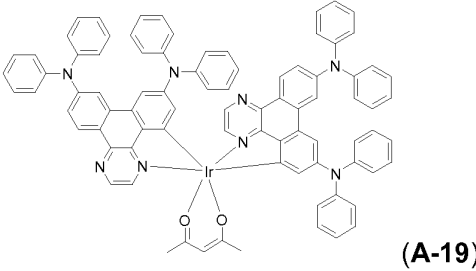
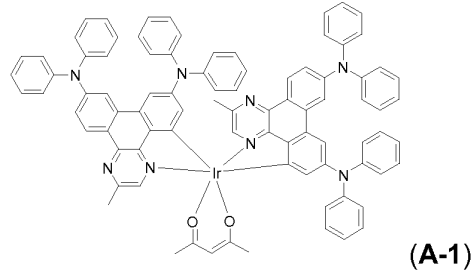
10

20

30

40

【表 2 - 3】

60	 L^a は  または  (D-10)	n.d.	n.d.
61	 L^a は  または  (C-1)	80%	0.62, 0.38 (610 nm)
48	 L^a は  または  (D-1)	90%	(611 nm)
49	 (A-19)	n.d.	0.64, 0.36 (614 nm)
62	 (A-1)	67%	0.64, 0.36 (614 nm)

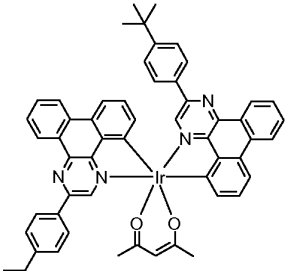
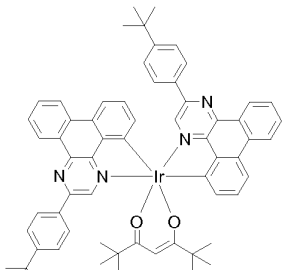
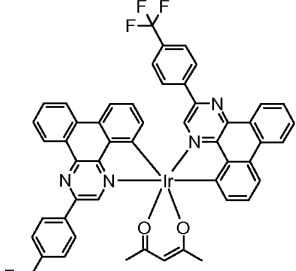
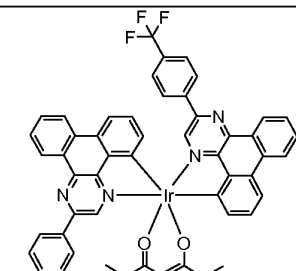
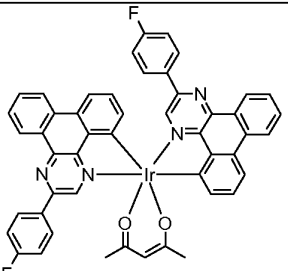
10

20

30

40

【表 2 - 4】

65	 (A-157)	98%	0.64, 0.35 (614 nm)
66	 (B-157)	102%	0.63, 0.37 (608 nm)
67	 (A-158)	n.d.	0.65, 0.34 (621 nm)
68	 (B-158)	65%	0.67, 0.33 (626 nm)
69	 (A-159)	n.d.	n.d.

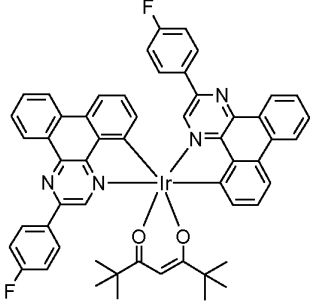
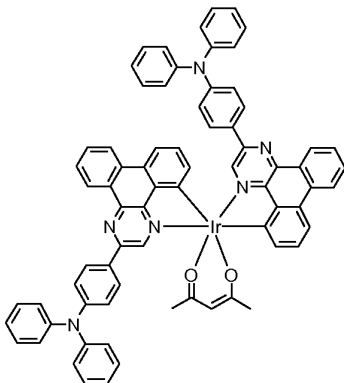
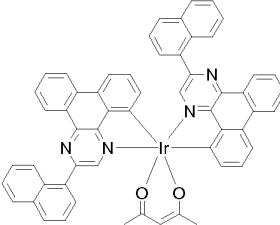
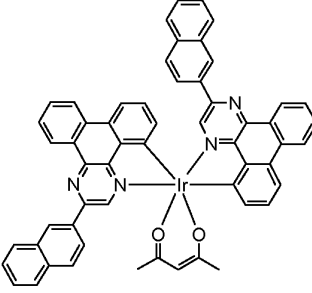
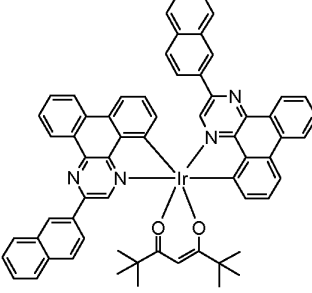
10

20

30

40

【表 2 - 5】

70	 (B-159)	74%	0.65, 0.35 (618 nm)
50	 (A-151)	76%	0.64, 0.35 (612 nm)
71	 (A-160)	92%	0.62, 0.37 (606 nm)
72	 (A-161)	96%	0.63, 0.36 (611 nm)
73	 (B-161)	n.d.	n.d.

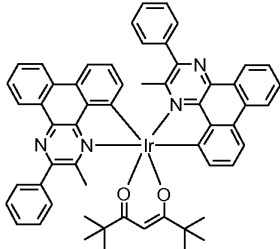
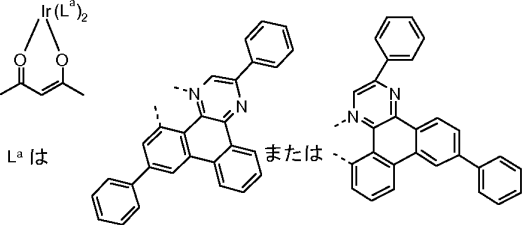
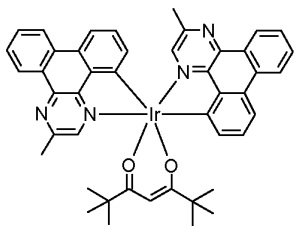
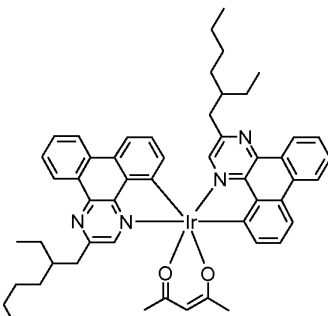
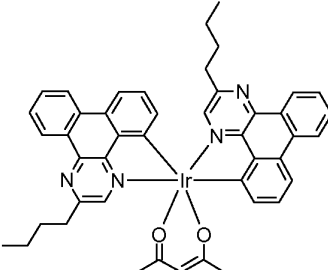
10

20

30

40

【表 2 - 6】

74	 (B-162)	142%	0.61, 0.39 (602 nm)
51	 (D-79)	83%	0.64, 0.35 (616 nm)
52	 (A-163)	104%	0.61, 0.39 (607 nm)
75	 (A-163)	141%	0.58, 0.41 (600 nm)
76	 (A-164)	120%	0.59, 0.41 (601 nm)

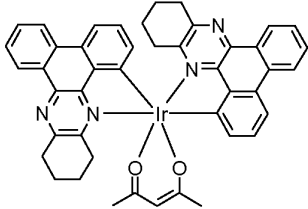
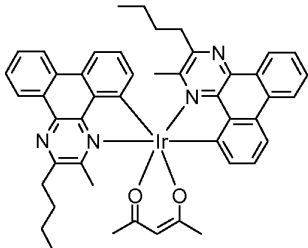
10

20

30

40

【表 2 - 7】

77	 (A-166)	n.d.	n.d.
78	 (A-175)	n.d.	n.d.

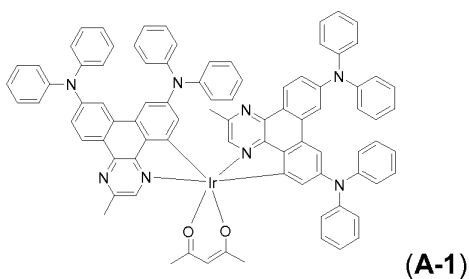
n. d. = 非検出

【0 2 2 6】

応用例

a) 本発明の実施例 6 2 の生成物：

【化 1 6 7】



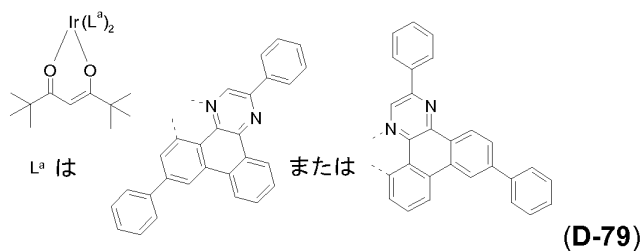
【0 2 2 7】

実施例 6 2 の化合物 (A-1) 7.7 mg をトルエン 50 mL に溶解し (分光学的品質)、0.19 mL のアリコート をさらにトルエン 5 mL で希釈する。この溶液を石英のキュベットに充填し、膜を含有するストッパーでキャップして、ニードルシリンジを用いて窒素で 10 分間パージする。励起波長 460 nm を用いてフォトルミネッセンススペクトル (Perkin Elmer LS50B) を測定する。発光スペクトルにおいては、単一の帯域のみが観察される。最大の発光は波長 614 nm で観察され、赤色の発光を呈する。結果得られた CIE 座標は (0.64、0.36) である。

【0 2 2 8】

b) 本発明の実施例 5 1 の生成物：

【化 1 6 8】



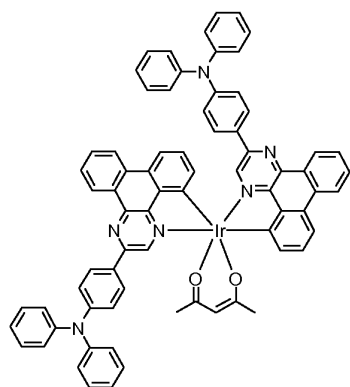
【0 2 2 9】

実施例 5 1 の化合物の PL スペクトルを同じ手順で測定し、単一の帯域発光が得られ、最大発光は 616 nm、CIE 座標は (0.64、0.35) である。

【0230】

c) 本発明の実施例50の生成物：

【化169】



(A-151)

10

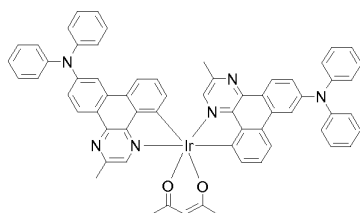
【0231】

実施例50の化合物のPLスペクトルを同じ手順で測定し、単一の帯域発光が得られ、最大発光は612 nm、CIE座標は(0.64、0.35)である。

【0232】

d) 本発明の実施例61の生成物：

【化170】



(C-1)

20

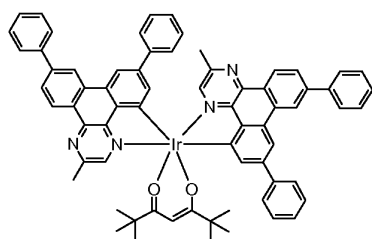
【0233】

実施例61の化合物のPLスペクトルを同じ手順で測定し、単一の帯域発光が得られ、最大発光は610 nm、CIE座標は(0.62、0.38)である。

【0234】

e) 本発明の実施例58の生成物：

【化171】



(B-156)

40

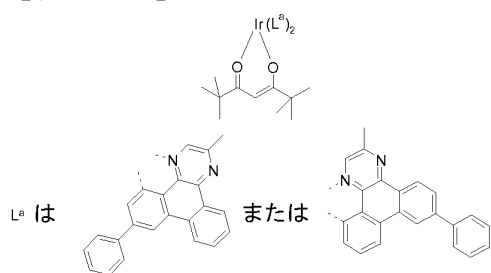
【0235】

実施例58の化合物のPLスペクトルを同じ手順で測定し、単一の帯域発光が得られ、最大発光は607 nm、CIE座標は(0.61、0.38)である。

【0236】

f) 本発明の実施例56の生成物：

【化 1 7 2】



(D-81)

【0 2 3 7】

10

実施例 5 6 の化合物の P L スペクトルを同じ手順で測定し、単一の帯域発光が得られ、最大発光は 6 0 6 n m、C I E 座標は (0 . 6 1、0 . 3 8) である。

【0 2 3 8】

比較応用例

同じ方法で、A m e r i c a n D y e S o u r c e I n c (A D S 0 7 6 R E) から購入できる I r (M D Q)₂ (a c a c) として、J . - P . D u a n e t a l . , A d v . M a t . 2 0 0 3 , 1 5 , 2 2 4 に記載の化合物を製造して測定する。フォトルミネッセンススペクトルは 6 0 1 n m で強度の発光を呈し、橙赤色の発光を呈する。発光スペクトルにおいては、単一の帯域のみが観察される。結果得られた C I E 座標は (0 . 5 9、0 . 4 1) である。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ベアト シュミートハルター
スイス国 ブーベンドルフ ダーリエンシュトラッセ 25
- (72)発明者 トーマス シェーフアー
スイス国 リースタール ヴァイトヴェーク 15 デー
- (72)発明者 ペーター ムーラー
スイス国 オーバーヴィール ホーエシュトラッセ 166
- (72)発明者 クリスティーナ バードン
ドイツ連邦共和国 ヴァルツフト カルヴァリエンベルクシュトラッセ 5
- (72)発明者 シュテファン アレンバッハ
スイス国 シセルン リュティシュトラッセ 5
- (72)発明者 アンドレア リッチ
スイス国 バーゼル クリストフ メリアンブラッツ 2

審査官 上村 直子

- (56)参考文献 特開2005-298483 (JP, A)
韓国公開特許第10-2006-0036670 (KR, A)
韓国公開特許第10-2006-0079625 (KR, A)
特開2008-179607 (JP, A)
特開2006-188491 (JP, A)
特表2005-514739 (JP, A)
特表2007-515058 (JP, A)
STEEL, P.J. and CAYGILL, G.B., Cyclometalated compounds. V. Double cyclopalladation of diphenyl pyrazines and related ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 1990年, 395(3), 359-73
CHEREZOVA, E.A. et al., Preparation and properties of cyclopalladated complexes of dibenzo[a,c]phenazine and dibenzo[f,h]quinoxaline with ethylenediamine, Russian Journal of General Chemistry, 2003年, 73(7), 1160-1161
LIU Z, RED PHOSPHORESCENT Iridium COMPLEX CONTAINING CARBAZOLE-FUNCTIONALIZED 以下備考, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2006年 7月21日, V16 N11, P1441-1448, BETA-DIKETONATE FOR HIGHLY EFFICIENT NONDOPED ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES
DUAN J-P, NEW Iridium COMPLEXES AS HIGHLY EFFICIENT ORANGE-RED EMITTERS IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES, ADVANCED MATERIALS, 2003年 2月 5日, V15 N3, P224-228
CHANG C-Y, HIGH EFFICIENCY RED ELECTROPHOSPHORESCENT POLYMER LIGHT-EMITTING DIODE, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 2006年, V418 N1-3, P50-53

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)