

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)

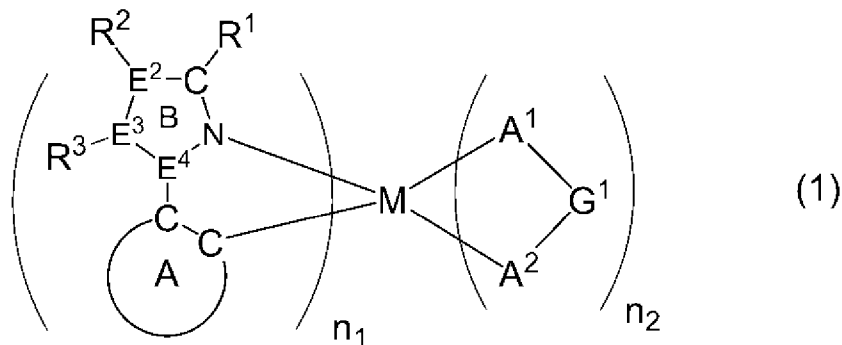


(10) 国際公開番号
WO 2016/006523 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069108
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-140241 2014 年 7 月 8 日(08.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安倍 太一(ABE, Taichi); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 浅田 浩平(ASADA, Kohei); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 大内 一栄(OHUCHI, Kazuei); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL COMPLEX AND LIGHT EMITTING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 金属錯体およびそれを用いた発光素子



(57) Abstract: Provided is a metal complex having excellent light emission stability. The metal complex is represented by formula (1). [In formula (1), M represents an iridium atom or the like. n_1 represents an integer from 1-3. n_2 represents an integer from 0-2. E^2 - E^4 each represent a nitrogen atom or a carbon atom. However, two selected from among E^2 - E^4 are nitrogen atoms, and the remaining one is a carbon atom. R^1 represents an aryl group or the like. R^2 and R^3 each represent a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or the like. Ring B represents a triazole ring. Ring A represents an aromatic hydrocarbon ring or the like. A^1 - G^1 - A^2 represents an anionic bidentate ligand.]

(57) 要約: 発光の安定性に優れる金属錯体を提供する。式(1)で表される金属錯体。[式中、Mはイリジウム原子等を表す。 n_1 は1~3の整数を表す。 n_2 は0~2の整数を表す。 $E^2 \sim E^4$ は窒素原子または炭素原子を表す。但し、 $E^2 \sim E^4$ から選ばれる2つは窒素原子であり、残りの1つは炭素原子である。 R^1 はアリール基等を表す。 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。環Bはトリアゾール環を表す。環Aは芳香族炭化水素環等を表す。 $A^1-G^1-A^2$ は、アニオン性の2座配位子を表す。]

明 細 書

発明の名称： 金属錯体およびそれを用いた発光素子

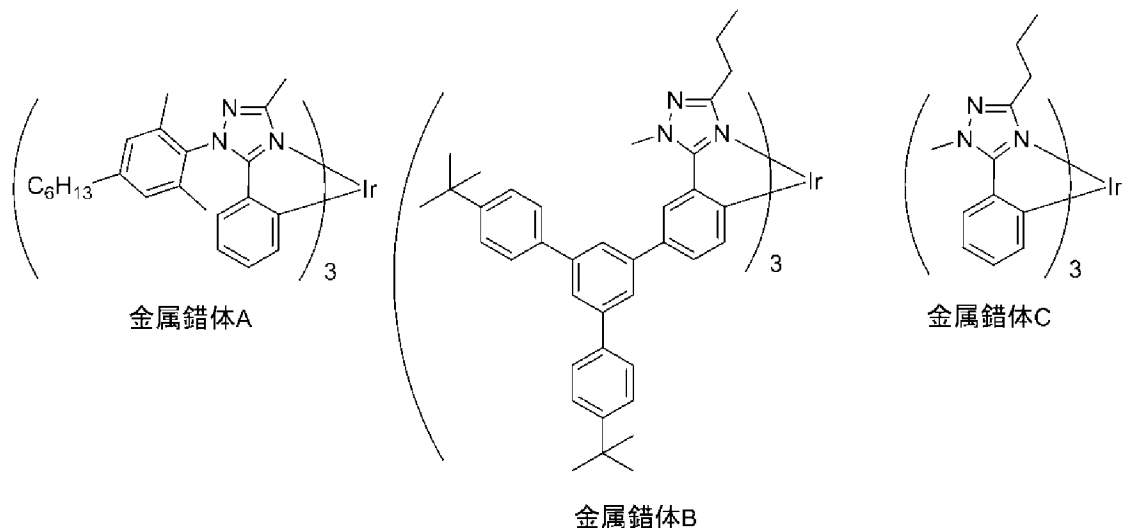
技術分野

[0001] 本発明は、金属錯体、該金属錯体を含有する組成物および該金属錯体を用いて得られる発光素子に関する。

背景技術

[0002] 発光素子の発光層に用いる発光材料として、三重項励起状態からの発光を示す燐光発光性化合物等が検討されている。例えば、特許文献1には、下記式で表される金属錯体Aが記載されている。特許文献2には、下記式で表される金属錯体Bおよび金属錯体Cが記載されている。これらの金属錯体は、配位子がフェニルトリアゾール構造を有する金属錯体である。

[0003] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2014／0151659号

特許文献2：特開2013－147551号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記の金属錯体は発光の安定性が十分でなかった。

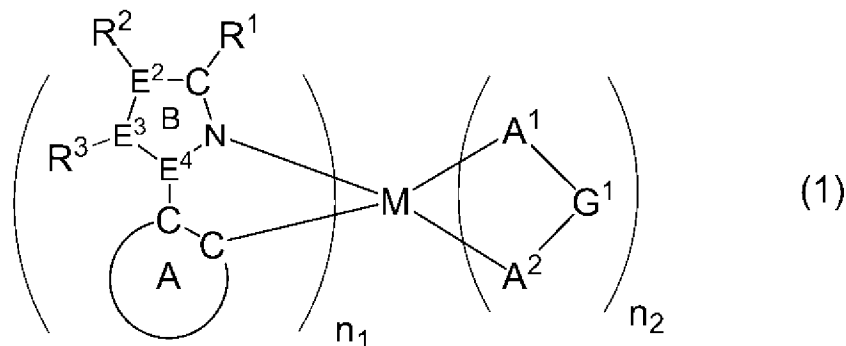
[0006] そこで、本発明は、発光の安定性に優れる金属錯体を提供することを目的とする。本発明はまた、該金属錯体を含有する組成物および該金属錯体を用いて得られる発光素子を提供することを目的とする。

[0007] ここで、「発光の安定性に優れる金属錯体」とは、一定の励起条件にて金属錯体を連続的に励起させた場合に、金属錯体の三重項励起状態からの発光輝度が低下しにくいことを意味する。金属錯体を励起させる方法は、光励起、電流励起のいずれであってもよい。

課題を解決するための手段

[0008] [1] 下記式(1)で表される金属錯体。

[化2]



[式中、

Mは、イリジウム原子または白金原子を表す。

n_1 は、1、2または3を表す。 n_2 は、0、1または2を表す。Mがイリジウム原子の場合、 $n_1 + n_2$ は3であり、Mが白金原子の場合、 $n_1 + n_2$ は2である。

E^2 、 E^3 および E^4 は、それぞれ独立に、窒素原子または炭素原子を表す。 E^2 、 E^3 および E^4 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 E^2 および E^3 が窒素原子の場合、 R^2 および R^3 は、存在しても存在しなくてもよい。但し、 E^2 、 E^3 および E^4 からなる群から選ばれる2つは窒素原子であり、残りの1つは炭素原子である。

R^1 は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有

していてもよい。R¹が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

R²およびR³は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R²およびR³が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

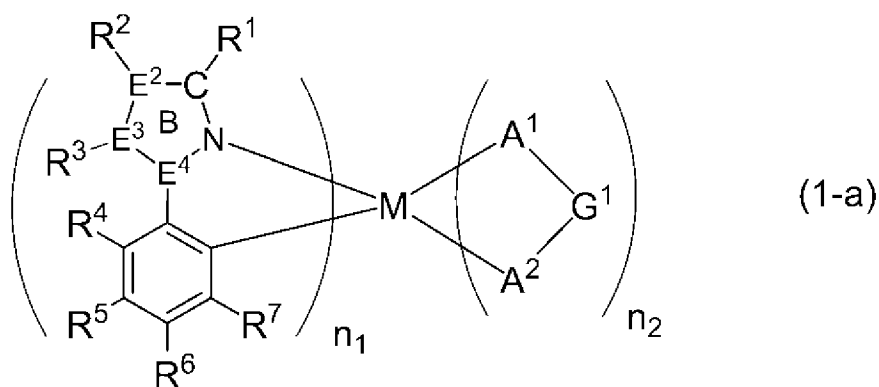
環Bは、トリアゾール環を表す。

環Aは、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、これらの環は置換基を有していてもよい。

A¹—G¹—A²は、アニオン性の2座配位子を表す。A¹およびA²は、それぞれ独立に、炭素原子、酸素原子または窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。G¹は、単結合、または、A¹およびA²とともに2座配位子を構成する原子団を表す。A¹—G¹—A²が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[2] 下記式(1-a)で表される、[1]に記載の金属錯体。

[化3]



[式中、

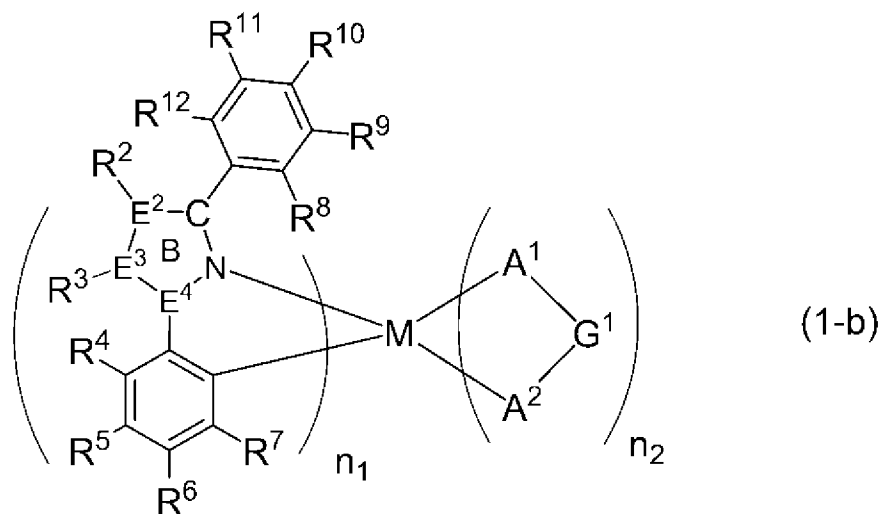
M、n₁、n₂、E²、E³、E⁴、R¹、R²、R³、環BおよびA¹—G¹—A²は、前記と同じ意味を表す。

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シ

クロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^4 と R^5 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^5 と R^6 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^6 と R^7 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[3] 下記式(1-b)で表される、[2]に記載の金属錯体。

[化4]



[式中、

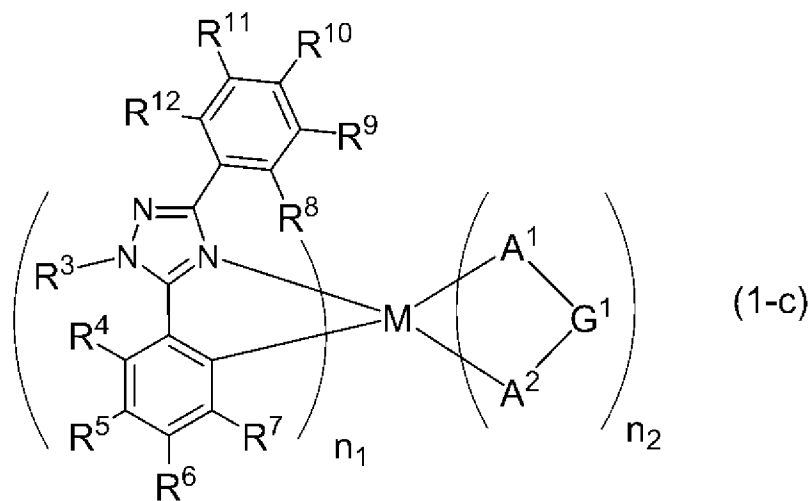
M 、 n_1 、 n_2 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、環Bおよび $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^8 と R^9 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^9

と R^{10} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{10} と R^{11} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{11} と R^{12} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[4] 下記式(1-c)で表される、[3]に記載の金属錯体。

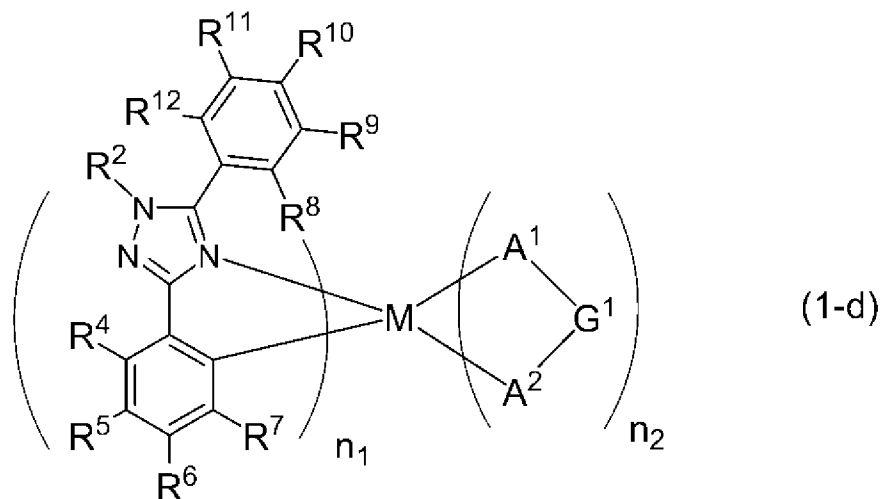
[化5]



[式中、M、 n_1 、 n_2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および A^1 — G^1 — A^2 は前記と同じ意味を表す。]

[5] 下記式(1-d)で表される、[3]に記載の金属錯体。

[化6]

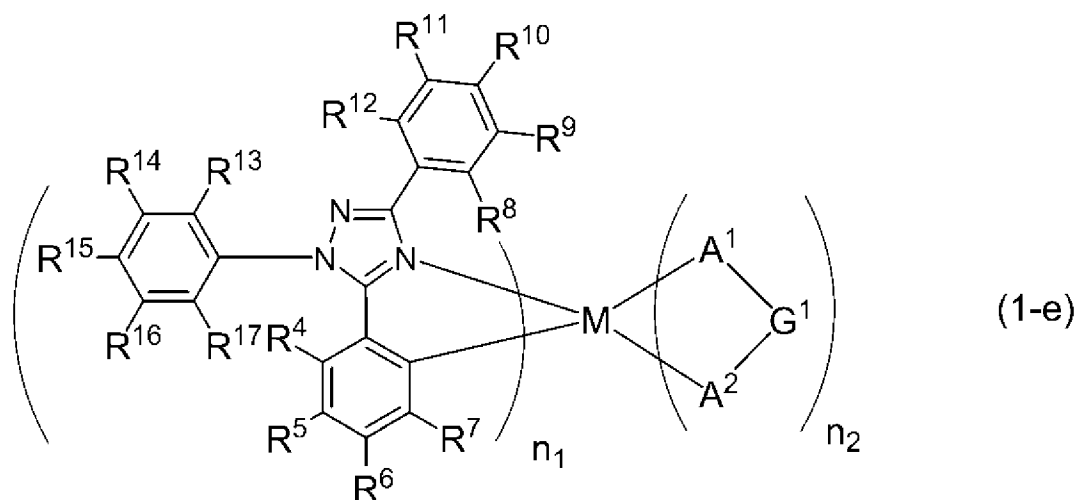


[式中、M、 n_1 、 n_2 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11}

、 R^{12} および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。]

[6] 下記式(1-e)で表される、[4]に記載の金属錯体。

[化7]



[式中、

M 、 n_1 、 n_2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{13} と R^{14} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{14} と R^{15} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{15} と R^{16} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{16} と R^{17} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

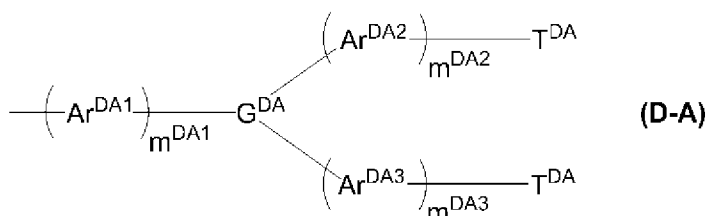
[7] 前記 R^9 および R^{11} が、アルキル基またはアリール基である、[3]～[6]のいずれかに記載の金属錯体。

[8] 前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} および R^{15} からなる群から選ばれる少なくとも1つが、デンドロンである、[1]～[6]のいずれか一項

に記載の金属錯体。

[9] 前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} および R^{15} からなる群から選ばれる少なくとも1つが、下記式 (D-A) または (D-B) で表される基である、[8] に記載の金属錯体。

[化8]



[式中、

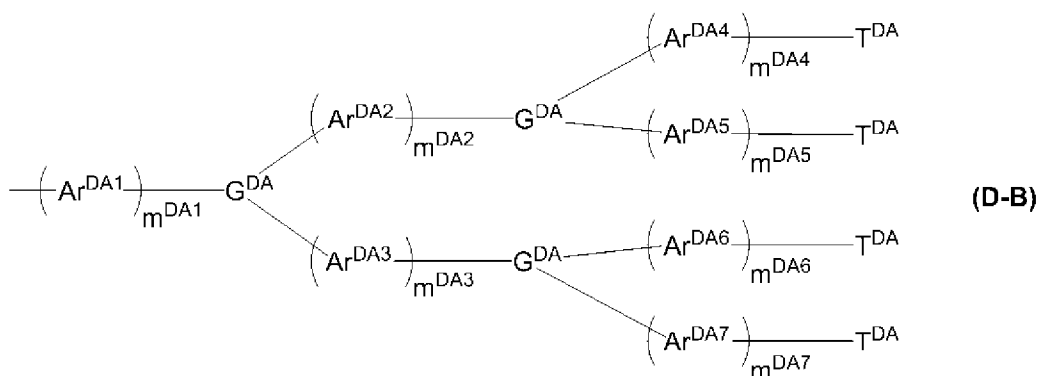
m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

G^{DA} は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[化9]



[式中、

m^{DA1} 、 m^{DA2} 、 m^{DA3} 、 m^{DA4} 、 m^{DA5} 、 m^{DA6} および m^{DA7} は、それぞれ独立に、0以

上の整数を表す。

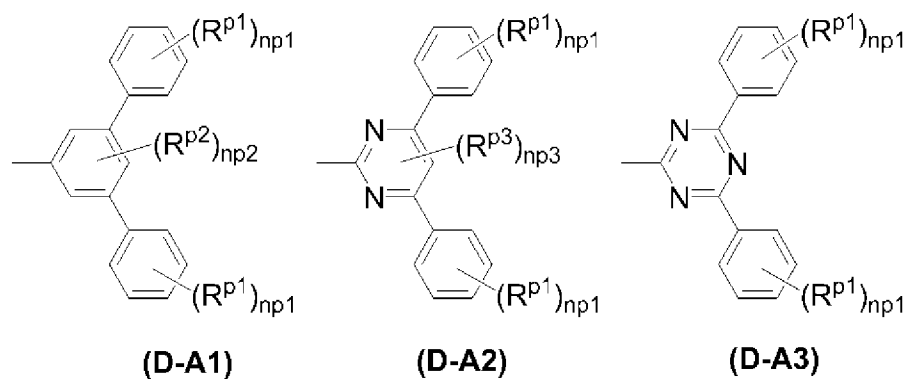
G^{DA} は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する G^{DA} は、同一でも異なってもよい。

Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、 Ar^{DA3} 、 Ar^{DA4} 、 Ar^{DA5} 、 Ar^{DA6} および Ar^{DA7} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、 Ar^{DA3} 、 Ar^{DA4} 、 Ar^{DA5} 、 Ar^{DA6} および Ar^{DA7} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[10] 前記式(D-A)で表される基が、下記式(D-A1)、(D-A2)または(D-A3)で表される基である、[9]に記載の金属錯体。

[化10]



[式中、

R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはハロゲン原子を表す。 R^{p1} および R^{p2} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、複数存在する R^{p1} から選ばれる少なくとも1つは炭素数4以上のアルキル基である。

$np1$ は、1～5の整数を表し、 $np2$ は0～3の整数を表し、 $np3$ は0または1を表す。複数存在する $np1$ は、同一でも異なってもよい。

]

[11] 前記式(D-A)で表される基が、前記式(D-A1)で表される

基である、[10]に記載の金属錯体。

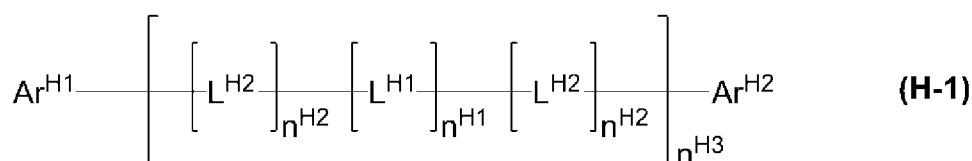
[12] 前記Mがイリジウム原子である、[1]～[11]のいずれかに記載の金属錯体。

[13] 前記 n_1 が3である、[12]に記載の金属錯体。

[14] [1]～[13]のいずれかに記載の金属錯体と、

下記式(H-1)で表される化合物とを含有する組成物。

[化11]



[式中、

$\text{Ar}^{\text{H}1}$ および $\text{Ar}^{\text{H}2}$ は、それぞれ独立に、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$n^{\text{H}1}$ および $n^{\text{H}2}$ は、それぞれ独立に、0または1を表す。 $n^{\text{H}1}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。複数存在する $n^{\text{H}2}$ は、同一でも異なってもよい。

$n^{\text{H}3}$ は、0以上の整数を表す。

$\text{L}^{\text{H}1}$ は、アリーレン基、2価の複素環基、または、 $-\text{C}(\text{R}^{\text{H}11})_2-$ で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{L}^{\text{H}1}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

$n^{\text{H}11}$ は、1以上10以下の整数を表す。 $\text{R}^{\text{H}11}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する $\text{R}^{\text{H}11}$ は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

$\text{L}^{\text{H}2}$ は、 $-\text{N}(-\text{L}^{\text{H}21}-\text{R}^{\text{H}21})-$ で表される基を表す。 $\text{L}^{\text{H}2}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

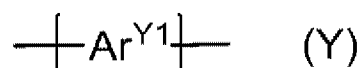
$\text{L}^{\text{H}21}$ は、単結合、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基

は置換基を有していてもよい。R^{H21}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[15] [1] ~ [13] のいずれかに記載の金属錯体と、

下記式 (Y) で表される構成単位を含む高分子化合物とを含有する組成物。

[化12]



[式 (Y) 中、Ar^{Y1}は、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[16] [1] ~ [13] のいずれかに記載の金属錯体と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料とを含有する組成物。

[17] [1] ~ [13] のいずれかに記載の金属錯体を用いて得られる発光素子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、発光の安定性に優れる金属錯体を提供することができる。また、本発明によれば、該金属錯体を含有する組成物および該金属錯体を用いて得られる発光素子を提供することができる。本発明の金属錯体は、発光の安定性に優れるため、該金属錯体を用いて得られる発光素子は輝度寿命に優れるものとなる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0011] <共通する用語の説明>

本明細書で共通して用いられる用語は、特記しない限り、以下の意味であ

る。

[0012] Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、i-Prはイソプロピル基、t-Buはtert-ブチル基を表す。

[0013] 水素原子は、重水素原子であっても、軽水素原子であってもよい。

[0014] 金属錯体を表す式中、中心金属との結合を表す実線は、共有結合または配位結合を意味する。

[0015] 「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である重合体を意味する。

[0016] 高分子化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよい。

[0017] 高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、高分子化合物を発光素子の作製に用いた場合に発光特性または輝度寿命が低下する可能性があるので、好ましくは安定な基である。この末端基としては、好ましくは主鎖と共役結合している基であり、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または1価の複素環基と結合している基が挙げられる。

[0018] 「低分子化合物」とは、分子量分布を有さず、分子量が 1×10^4 以下の化合物を意味する。

[0019] 「構成単位」とは、高分子化合物中に1個以上存在する単位を意味する。

[0020] 「アルキル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。分岐のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、2-エチルブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-プロピルヘプチル基、デシル基、3,7-

ジメチルオクチル基、2-エチルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、ドデシル基、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられ、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-メチルフェニル)プロピル基、3-(3,5-ジ-ヘキシルフェニル)プロピル基、6-エチルオキシヘキシル基が挙げられる。

「シクロアルキル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

[0021] 「アリール基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6～60であり、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～10である。

アリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、2-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0022] 「アルコキシ基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1～40であり、好ましくは4～10である。分岐のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～40であり、好ましくは4～10である。

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、メトキシ基、エト

キシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

「シクロアルコキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～40であり、好ましくは4～10である。

シクロアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0023] 「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6～60であり、好ましくは7～48である。

アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、1-アントラセニルオキシ基、9-アントラセニルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0024] 「p 価の複素環基」（p は、1 以上の整数を表す。）とは、複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。p 価の複素環基の中でも、芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団である「p 価の芳香族複素環基」が好ましい。

「芳香族複素環式化合物」は、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ジベンゾホスホール等の複素環自体が芳香族性を示

す化合物、および、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、ジベンゾシロール、ベンゾピラン等の複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環されている化合物を意味する。

[0025] 1 価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、2～60であり、好ましくは4～20である。

1 価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピペリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基等で置換された基が挙げられる。

[0026] 「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す。

[0027] 「アミノ基」は、置換基を有していてもよく、置換アミノ基が好ましい。アミノ基が有する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1 価の複素環基が好ましい。

置換アミノ基としては、例えば、ジアルキルアミノ基、ジシクロアルキルアミノ基およびジアリールアミノ基が挙げられる。

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)アミノ基が挙げられる。

[0028] 「アルケニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2～30であり、好ましくは3～20である。分岐のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

「シクロアルケニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

アルケニル基およびシクロアルケニル基は、置換基を有していてもよく、

例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

[0029] 「アルキニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常2～20であり、好ましくは3～20である。分岐のアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

「シクロアルキニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

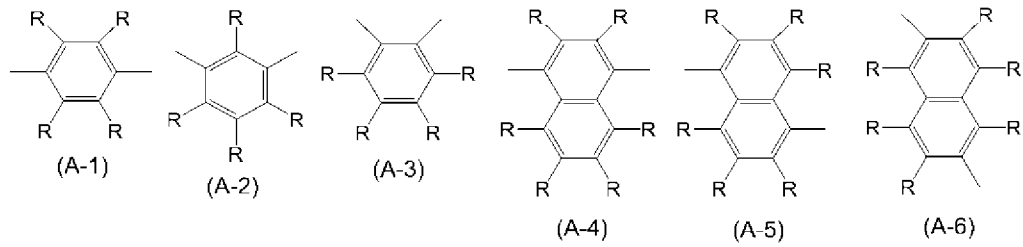
アルキニル基およびシクロアルキニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

[0030] 「アリーレン基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。アリーレン基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、6～60であり、好ましくは6～30であり、より好ましくは6～18である。

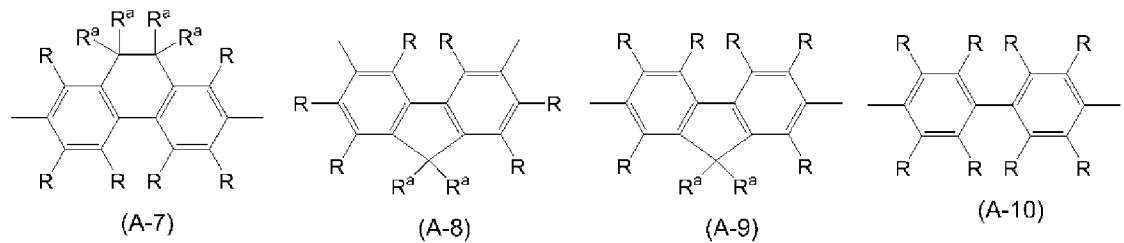
アリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、ナфтаセンジイル基、フルオレンジイル基、ピレンジイル基、ペリレンジイル基、クリセンジイル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられ、好ましくは、式(A-1)～式(A-20)で表される基である。アリーレン基は、これらの基が複数結合した基を含む。

[0031]

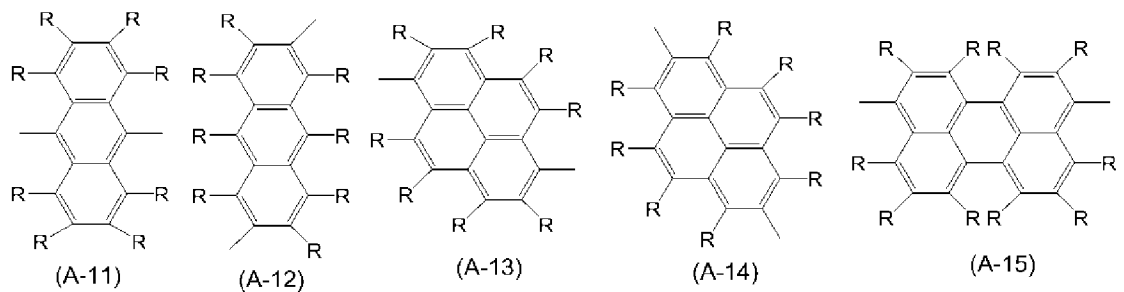
[化13]



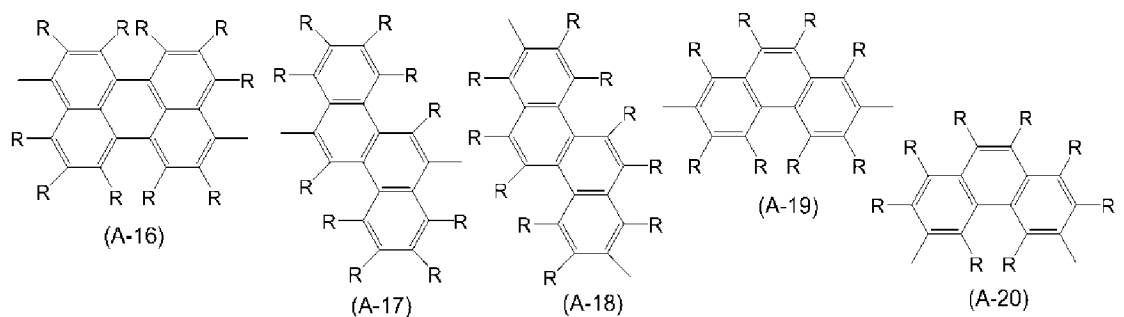
[0032] [化14]



[0033] [化15]



[0034] [化16]



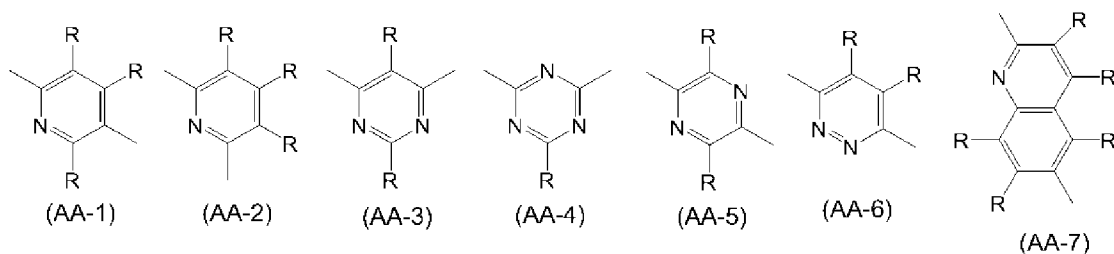
[式中、RおよびR^aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表す。複数存在するRおよびR^aは、各々、同一でも異なってもよく、R^a同士は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよい。]

[0035] 2価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常

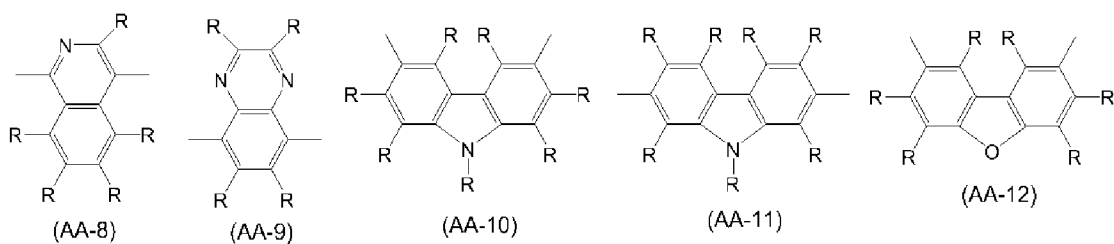
、2～60であり、好ましくは、3～20であり、より好ましくは、4～15である。

2価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、ピリジン、ジアザベンゼン、トリアジン、アザナフタレン、ジアザナフタレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾシロール、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ジヒドロアクリジン、フラン、チオフェン、アゾール、ジアゾール、トリアゾールから、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち2個の水素原子を除いた2価の基が挙げられ、好ましくは、式(AA-1)～式(AA-34)で表される基である。2価の複素環基は、これらの基が複数結合した基を含む。

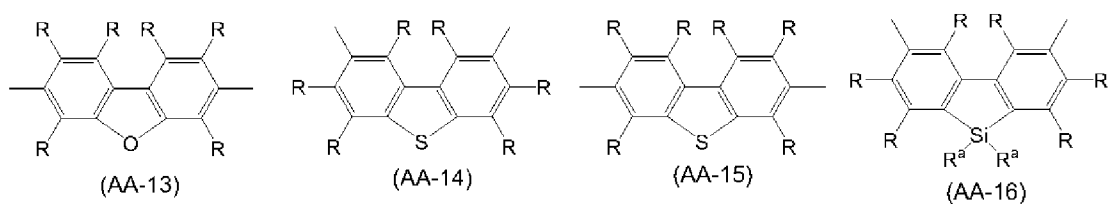
[0036] [化17]



[0037] [化18]

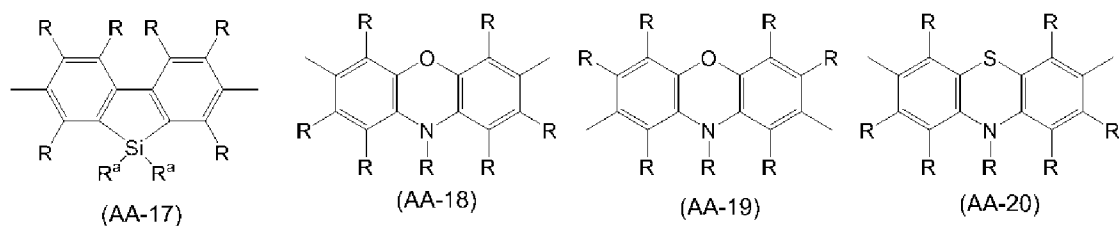


[0038] [化19]

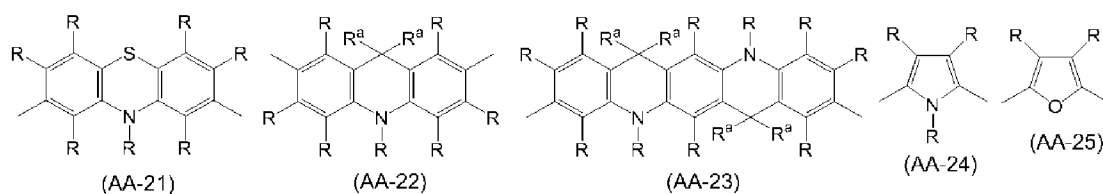


[0039]

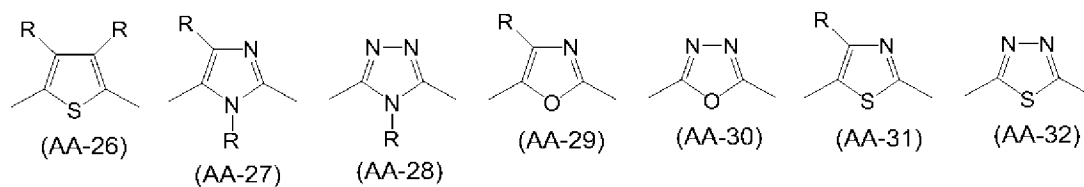
[化20]



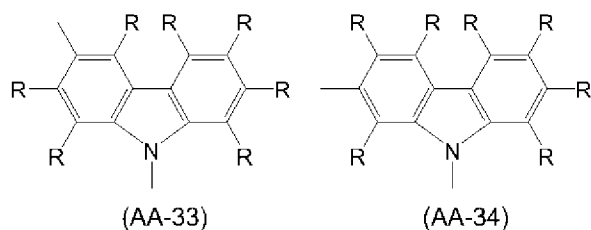
[0040] [化21]



[0041] [化22]



[0042] [化23]

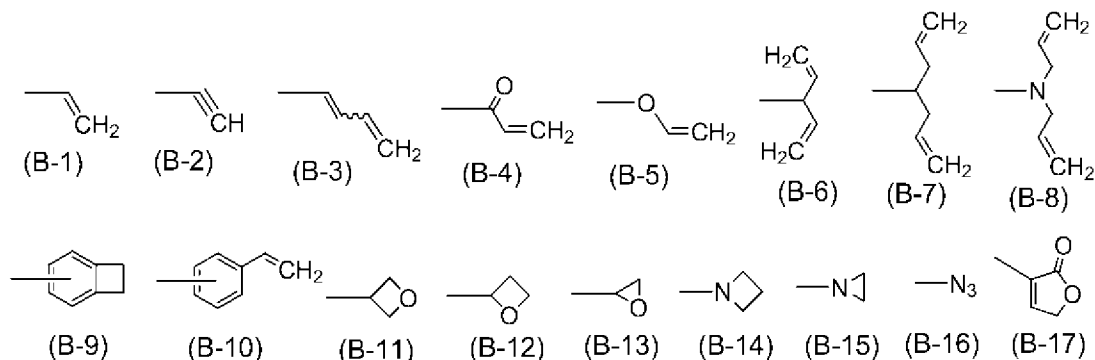


[式中、RおよびR^aは、前記と同じ意味を表す。]

[0043] 「架橋基」とは、加熱処理、紫外線照射処理、ラジカル反応等に従事することにより、新たな結合を生成することが可能な基であり、好ましくは、式(B-1)-(B-17)のいずれかで表される基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。

[0044]

[化24]



[0045] 「置換基」とは、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基またはシクロアルキニル基を表す。置換基は架橋基であってもよい。

[0046] 「デンドロン」とは、原子または環を分岐点とする規則的な樹枝状分岐構造(即ち、デンドリマー構造)を有する基を意味する。デンドロンを有する化合物(以下、「デンドリマー」と言う。)としては、例えば、国際公開第02/067343号、特開2003-231692号公報、国際公開第2003/079736号、国際公開第2006/097717号等の文献に記載の構造が挙げられる。

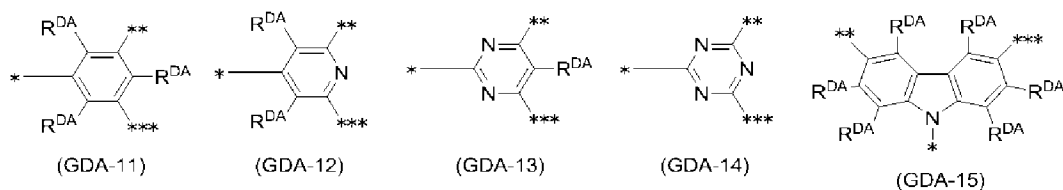
[0047] デンドロンとしては、好ましくは、式(D-A)または(D-B)で表される基である。

[0048] m^{DA1} 、 m^{DA2} 、 m^{DA3} 、 m^{DA4} 、 m^{DA5} 、 m^{DA6} および m^{DA7} は、通常10以下の整数であり、好ましくは5以下の整数であり、より好ましくは0または1である。 m^{DA1} 、 m^{DA2} 、 m^{DA3} 、 m^{DA4} 、 m^{DA5} 、 m^{DA6} および m^{DA7} は、同一の整数であることが好ましい。

[0049] G^{DA} は、好ましくは式(GDA-11)～(GDA-15)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0050]

[化25]



[式中、

*は、式(D-A)における $A r^{DA1}$ 、式(D-B)における $A r^{DA1}$ 、式(D-B)における $A r^{DA2}$ 、または、式(D-B)における $A r^{DA3}$ との結合を表す。

**は、式(D-A)における $A r^{DA2}$ 、式(D-B)における $A r^{DA2}$ 、式(D-B)における $A r^{DA4}$ 、または、式(D-B)における $A r^{DA6}$ との結合を表す。

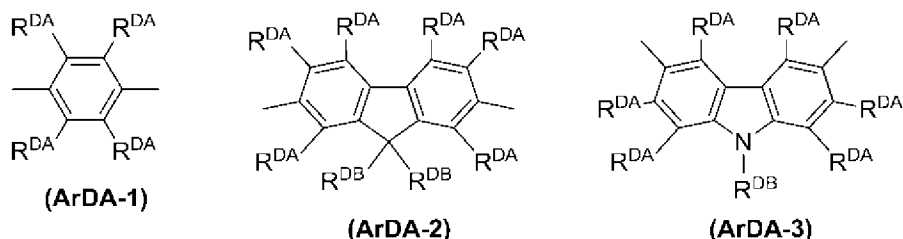
***は、式(D-A)における $A r^{DA3}$ 、式(D-B)における $A r^{DA5}$ 、または、式(D-B)における $A r^{DA7}$ との結合を表す。

R^{DA} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は更に置換基を有していてもよい。 R^{DA} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0051] R^{DA} は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0052] $A r^{DA1}$ 、 $A r^{DA2}$ 、 $A r^{DA3}$ 、 $A r^{DA4}$ 、 $A r^{DA5}$ 、 $A r^{DA6}$ および $A r^{DA7}$ は、好ましくは式(ArDA-1)～(ArDA-3)で表される基である。

[0053] [化26]



[式中、

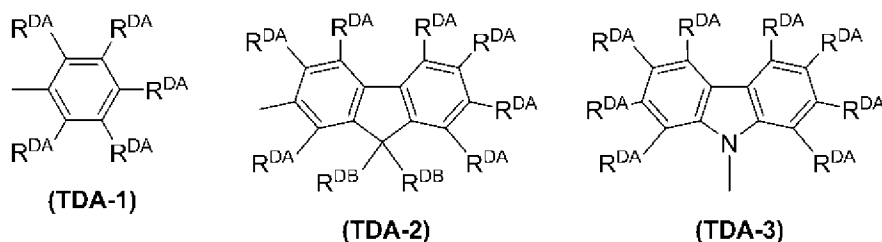
R^{DA} は前記と同じ意味を表す。

R^{DB} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{DB} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0054] R^{DB} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基または1価の複素環基であり、更に好ましくはアリール基である。

[0055] T^{DA} は、好ましくは式(TDA-1)～(TDA-3)で表される基である。

[0056] [化27]



[式中、 R^{DA} および R^{DB} は前記と同じ意味を表す。]

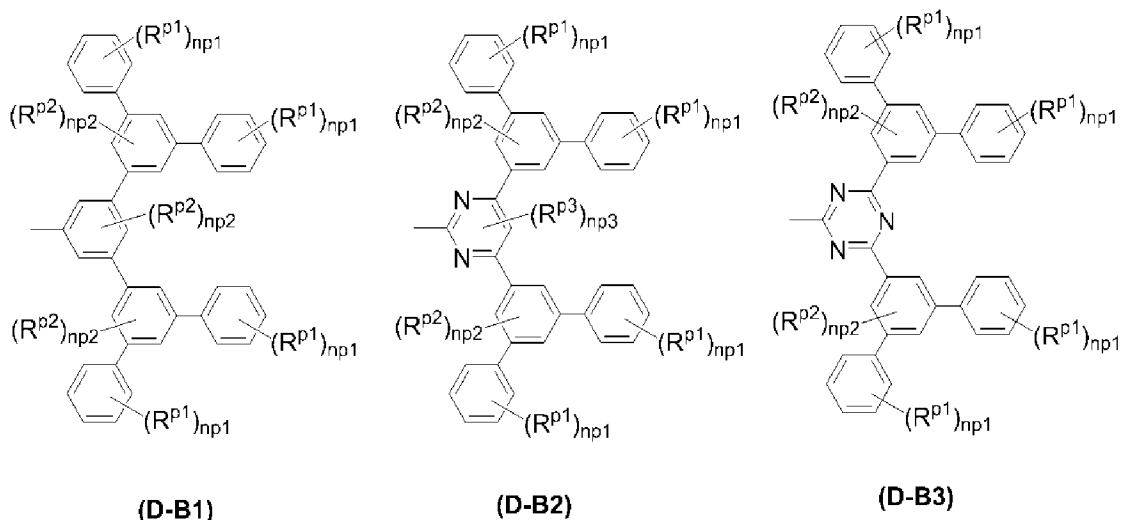
[0057] 式(TDA-1)～(TDA-3)で表される基において、複数ある R^{DA} および R^{DB} の少なくとも1つが、炭素原子数4以上のアルキル基または炭素原子数4以上のシクロアルキル基であることが好ましく、複数ある R^{DA} の少なくとも1つが、炭素原子数4以上のアルキル基または炭素原子数4以上のシクロアルキル基であることが好ましい。

[0058] 式(D-A)で表される基は、好ましくは式(D-A1)～(D-A3)で表される基である。

[0059] 式(D-B)で表される基は、好ましくは式(D-B1)～(D-B3)で表される基である。

[0060]

[化28]



[式中、

R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 R^{p1} および R^{p2} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

$np1$ は0～5の整数を表し、 $np2$ は0～3の整数を表し、 $np3$ は0または1を表す。 $np1$ および $np2$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0061] $np1$ は、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 $np2$ は、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。 $np3$ は好ましくは0である。

[0062] R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0063] <金属錯体>

次に、本発明の金属錯体について説明する。本発明の金属錯体は、式(1)で表される金属錯体である。

[0064] 式(1)で表される金属錯体は、M(イリジウム原子または白金原子)と、添え字 n_1 でその数を規定されている配位子と、添え字 n_2 でその数を規定されている配位子とから構成されている。

[0065] 式(1)中、Mは、イリジウム原子であることが好ましい。

[0066] 式(1)中、 n_1 は、Mがイリジウム原子である場合、2または3であることが好ましく、3であることがより好ましい。

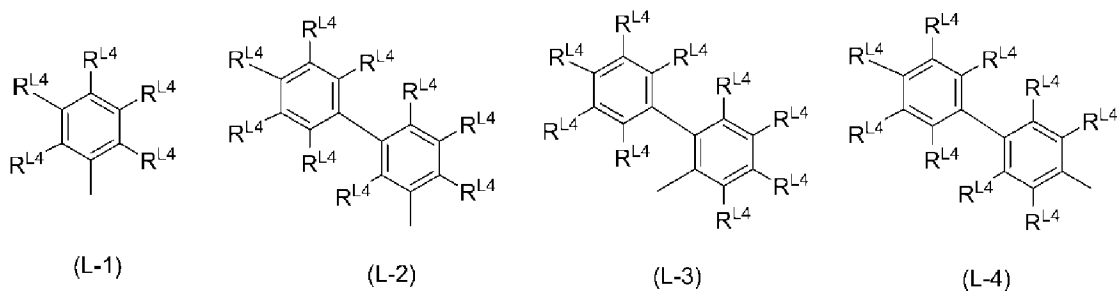
式(1)中、 n_1 は、Mが白金原子である場合、2であることが好ましい。

[0067] 式(1)中、 E^2 、 E^3 および E^4 の組み合わせは、 E^2 および E^3 が窒素原子であり E^4 が炭素原子である組み合わせ、または、 E^2 および E^4 が窒素原子であり E^3 が炭素原子である組み合わせが好ましく、 E^2 および E^3 が窒素原子であり E^4 が炭素原子である組み合わせがより好ましい。

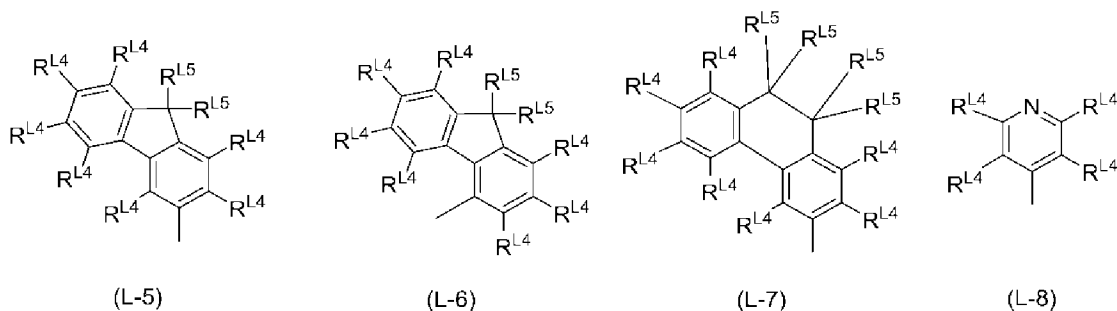
[0068] 式(1)中、 R^1 は、本発明の金属錯体の合成が容易であるため、アリール基であることが好ましい。

[0069] 式(1)中、 R^1 で表されるアリール基または1価の複素環基としては、例えば、式(L-1)～(L-19)で表される基が挙げられ、式(L-1)～(L-16)で表される基であることが好ましく、式(L-1)～(L-10)で表される基であることがより好ましく、式(L-1)～(L-5)で表される基であることが更に好ましく、式(L-1)で表される基であることが特に好ましい。

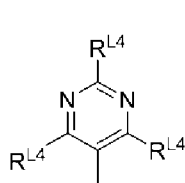
[0070] [化29]



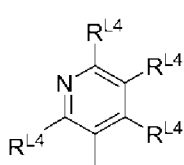
[0071] [化30]



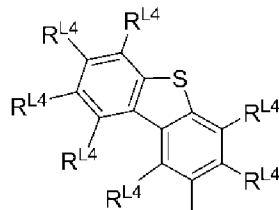
[0072] [化31]



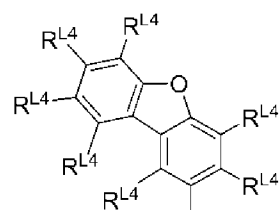
(L-9)



(L-10)

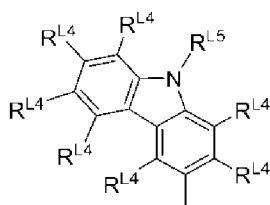


(L-11)

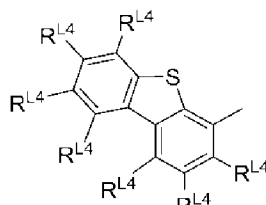


(L-12)

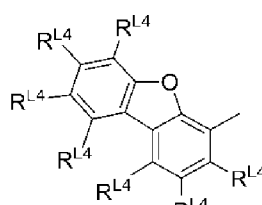
[0073] [化32]



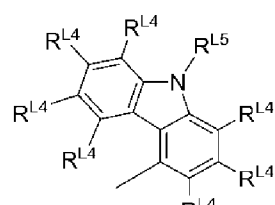
(L-13)



(L-14)

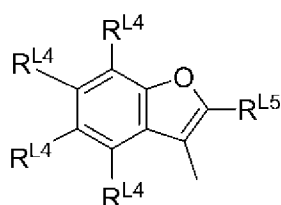


(L-15)

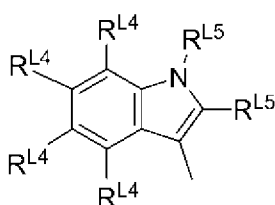


(L-16)

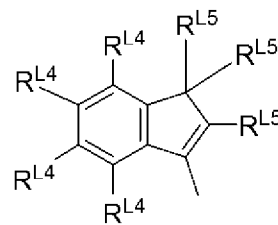
[0074] [化33]



(L-17)



(L-18)



(L-19)

[式中、

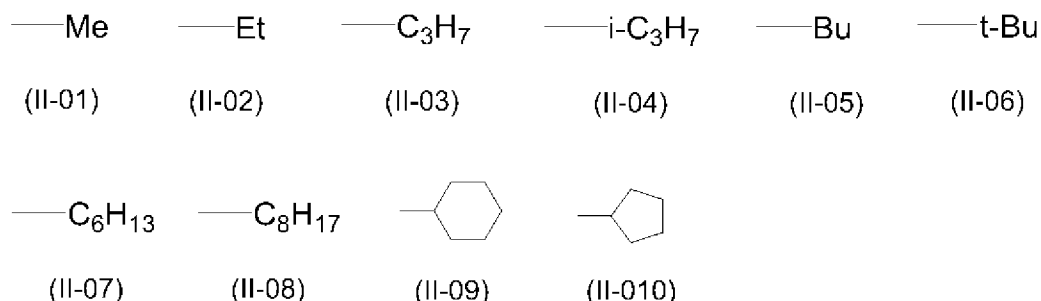
R^{L4}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{L4}は、同一でも異なってもよく、隣接するR^{L4}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

R^{L5}は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{L5}は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[0075] 式(L-1)～(L-19)中、R^{L4}は、水素原子、アルキル基またはシ

クロアルキル基であることが好ましい。R^{L4}で表されるアルキル基またはシクロアルキル基としては、式(II-01)～(II-010)で表される基から選ばれる基であることが好ましい。

[0076] [化34]



[0077] 式(L-1)～(L-19)中、複数存在するR^{L4}のうち少なくとも2つは、

アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であることがより好ましく、アルキル基またはシクロアルキル基であることが更に好ましく、式(II-01)～(II-010)で表される基から選ばれる基であることが特に好ましい。

[0078] 式(L-1)～(L-19)中、R^{L5}は、アルキル基またはシクロアルキル基であることが好ましく、式(II-01)～式(II-010)で表される基から選ばれる基であることがより好ましい。

[0079] 式(1)中、E²が窒素原子であり、且つ、R²が存在する場合、R²は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましい。

[0080] 式(1)中、E³が窒素原子であり、且つ、R³が存在する場合、R³は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましい。

[0081] 式(1)中、環Aは、5員もしくは6員の芳香族炭化水素環、または、5員もしくは6員の芳香族複素環であることが好ましく、5員もしくは6員の芳香族炭化水素環であることがより好ましく、6員の芳香族炭化水素環であ

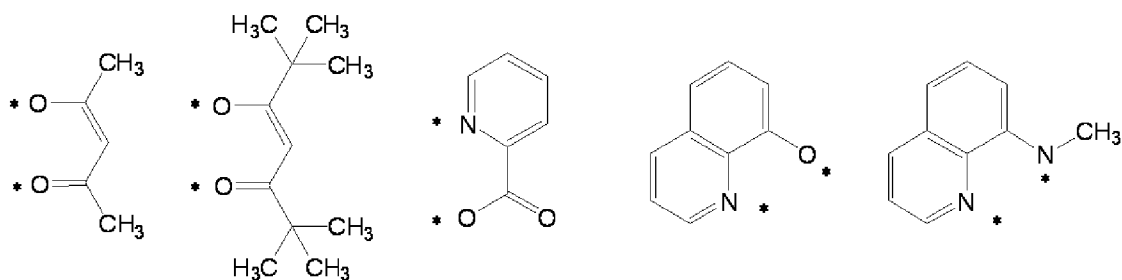
ることが更に好ましい。

[0082] 式(1)中、環Aとしては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、インデン環、フェナントレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ピリジン環、ジアザベンゼン環、トリアジン環、ピロール環、フラン環またはチオフェン環が挙げられ、ベンゼン環、インデン環、フルオレン環、フェナントレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ピリジン環、ジアザベンゼン環またはトリアジン環であることが好ましく、ベンゼン環、フルオレン環、フェナントレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ピリジン環、ジアザベンゼン環またはトリアジン環であることがより好ましく、ベンゼン環、フルオレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ピリジン環またはピリミジン環であることが更に好ましく、ベンゼン環、ピリジン環またはピリミジン環であることが特に好ましく、ベンゼン環であることがとりわけ好ましい。

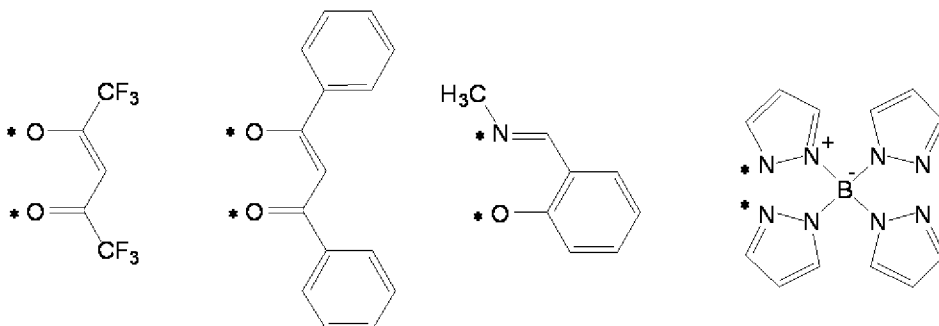
[0083] 式(1)中、環Aで表される芳香族炭化水素環または芳香族複素環は、本発明の金属錯体の発光の安定性がより優れるので、少なくとも1つの置換基を有していることが好ましい。環Aが有していてもよい置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子であることが好ましく、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であることがより好ましく、アリール基であることが更に好ましい。

[0084] 式(1)中、 $A^1-G^1-A^2$ で表されるアニオン性の2座配位子としては、例えば、下記で表される配位子が挙げられる。

[0085] [化35]



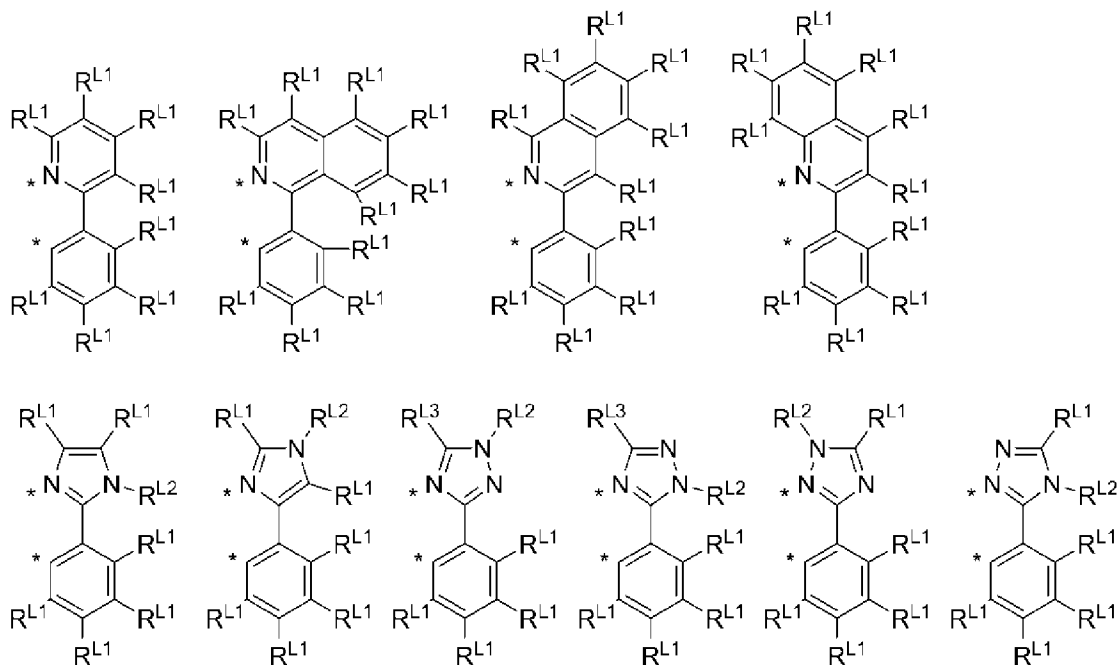
[0086] [化36]



[式中、*は、イリジウム原子または白金原子と結合する部位を表す。]

[0087] 式(1)中、 $A^1-G^1-A^2$ で表されるアニオン性の2座配位子は、下記で表される配位子であってもよい。

[0088] [化37]



[式中、

*は、イリジウム原子または白金原子と結合する部位を表す。

R^{L1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{L1} は、同一でも異なってもよい。

R^{L2} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{L3} は、アルキル基、シクロアルキル基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0089] 式(1)で表される金属錯体は、その立体構造の観点から、複数の光学異性体および構造異性体を有する場合がある。そのため、式(1)で表される金属錯体は、複数の光学異性体および構造異性体の混合物として製造される場合がある。式(1)で表される金属錯体が、複数の光学異性体および構造異性体の混合物として製造される場合、アキラルなシリカゲルを充填したカラム(ODS)を固定相とした高速液体クロマトグラフィー分析において、式(1)で表される金属錯体の単一成分の面積百分率が90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、98%以上であることが更に好ましく、99.5%以上であることが取り分け好ましい。

[0090] 式(1)で表される金属錯体は、発光の安定性がより優れるので、式(1-a)で表される金属錯体であることが好ましい。

[0091] 式(1-a)中、 R^4 および R^7 は、本発明の金属錯体の合成が容易になるため、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0092] 式(1-a)中、 R^5 および R^6 は、本発明の金属錯体の合成が容易になるため、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であることがより好ましく、水素原子またはアリール基であることが更に好ましく、 R^5 および R^6 の少なくとも一方がアリール基であることが特に好ましい。

[0093] 式(1-a)で表される金属錯体は、発光の安定性がより優れるので、式(1-b)で表される金属錯体であることが好ましい。

[0094] 式(1-b)中、 R^8 および R^{12} は、本発明の金属錯体の合成が容易になるため、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の

複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基であることがより好ましく、水素原子またはアルキル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0095] 式(1-b)中、 R^9 および R^{11} は、本発明の金属錯体の溶媒に対する溶解性および成膜性が優れるので、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基であることがより好ましく、アルキル基またはアリール基であることが更に好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。

[0096] 式(1-b)中、 R^8 、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は、本発明の金属錯体の発光の安定性がより優れるので、 R^9 と R^{11} とが同一の原子または基であることがより好ましく、 R^8 と R^{12} とが同一の原子または基であり、かつ R^9 と R^{11} とが同一の原子または基であることがより好ましい。

[0097] 式(1-b)中、 R^{10} は、本発明の金属錯体の溶媒に対する溶解性および成膜性が優れるので、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基であることがより好ましく、水素原子またはアルキル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0098] 式(1-b)で表される金属錯体は、発光の安定性がより優れるので、式(1-c)で表される金属錯体または式(1-d)で表される金属錯体であることが好ましく、式(1-c)で表される金属錯体であることがより好ましい。式(1-c)で表される金属錯体は、発光の安定性が更に優れるので、式(1-e)で表される金属錯体であることが好ましい。

[0099] 式(1-e)中、 R^{13} および R^{17} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましく、アルキル基であることが更に好ましい。

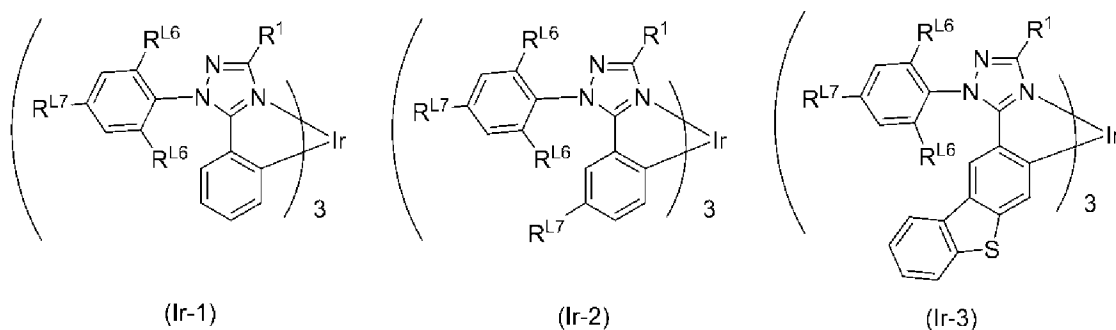
[0100] 式(1-e)中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、水

素原子、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

[0101] 式(1)、式(1-a)、式(1-b)、式(1-c)、式(1-d)、式(1-e)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} および R^{15} からなる群から選ばれる少なくとも1つは、本発明の金属錯体の発光の安定性がより優れるので、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましい。アリール基および1価の複素環基は、デンドロンであることが好ましく、式(D-A)または(D-B)で表される基であることがより好ましく、式(D-A)で表される基であることが更に好ましく、式(D-A1)、(D-A2)または(D-A3)で表される基であることが特に好ましく、式(D-A1)で表される基であることがとりわけ好ましい。

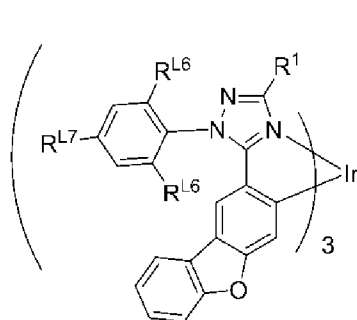
[0102] 式(1)で表される金属錯体としては、例えば、式(Ir-1)～(Ir-18)および式(Pt-1)～(Pt-3)で表される金属錯体が挙げられ、式(Ir-1)～(Ir-12)または式(Pt-1)で表される金属錯体であることが好ましく、式(Ir-1)～(Ir-8)で表される金属錯体であることがより好ましく、式(Ir-1)～(Ir-4)で表される金属錯体であることが更に好ましい。

[0103] [化38]

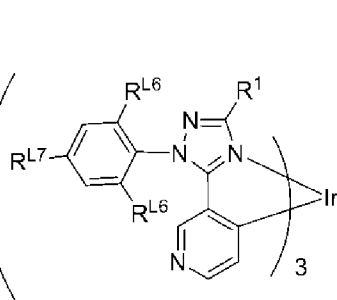


[0104]

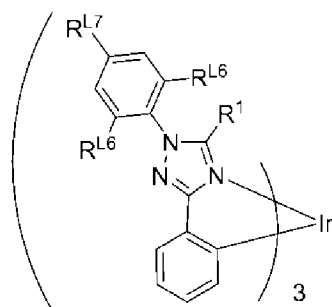
[化39]



(Ir-4)

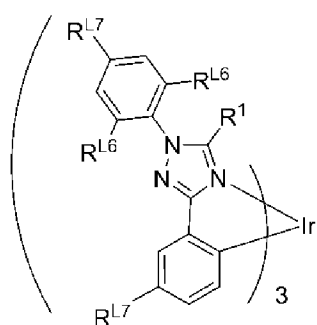


(Ir-5)

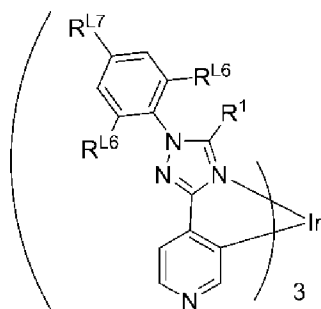


(Ir-6)

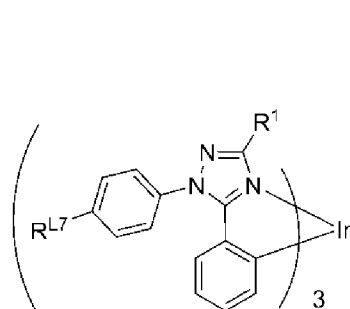
[0105] [化40]



(Ir-7)

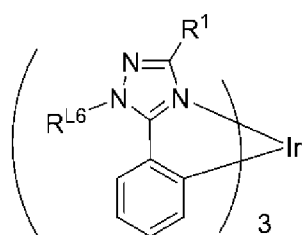


(Ir-8)

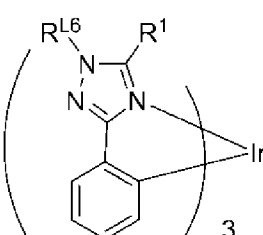


(Ir-9)

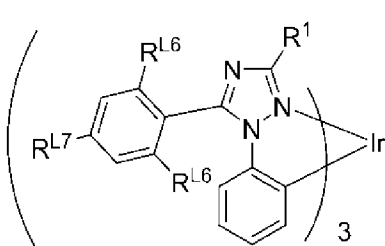
[0106] [化41]



(Ir-10)

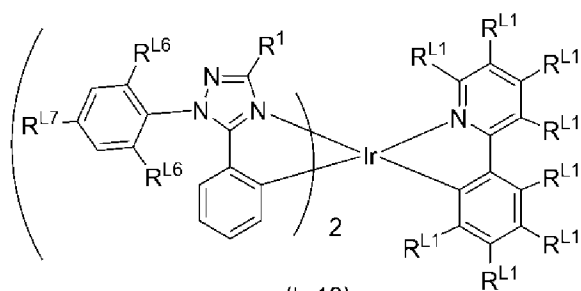


(Ir-11)

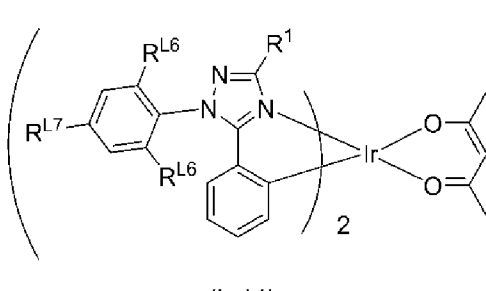


(Ir-12)

[0107] [化42]

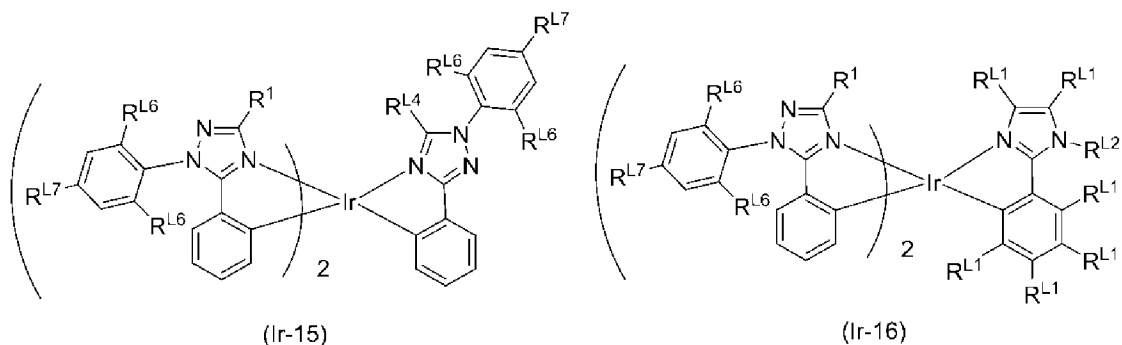


(Ir-13)

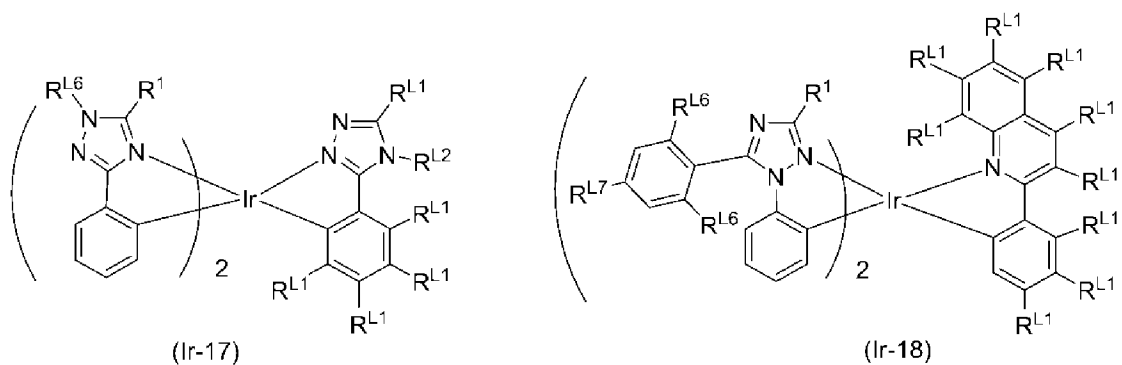


(Ir-14)

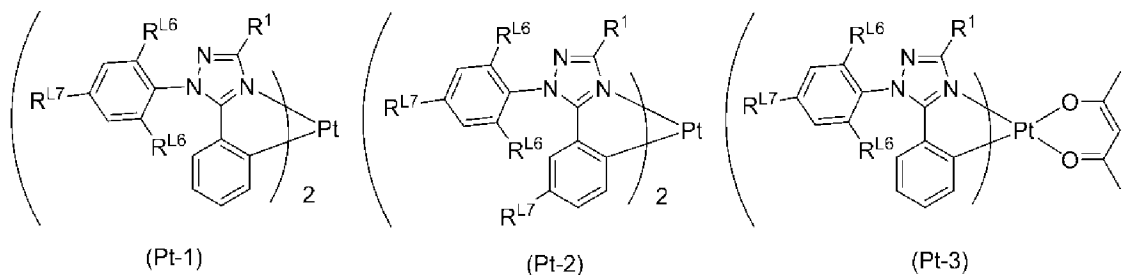
[0108] [化43]



[0109] [化44]



[0110] [化45]



[式中、

R^1 、 R^{L1} および R^{L2} は、前記と同様の意味を表す。

R^{L6} は、アルキル基またはシクロアルキル基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{L6} は、同一でも異なってもよい。

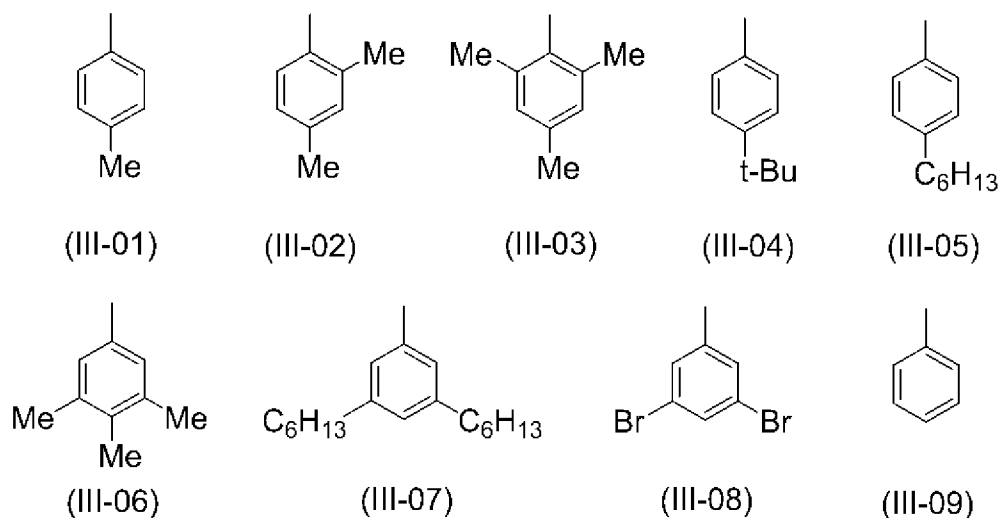
R^{L7} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{L7} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0111] 式 (Ir-1) ~ (Ir-18) および式 (Pt-1) ~ (Pt-3) 中

、 R^{L6} は、アルキル基またはシクロアルキル基であることが好ましく、式(III-01)～式(III-010)で表される基から選ばれる基であることがより好ましく、式(III-01)～式(III-04)、式(III-09)または式(III-010)で表される基であることが更に好ましい。

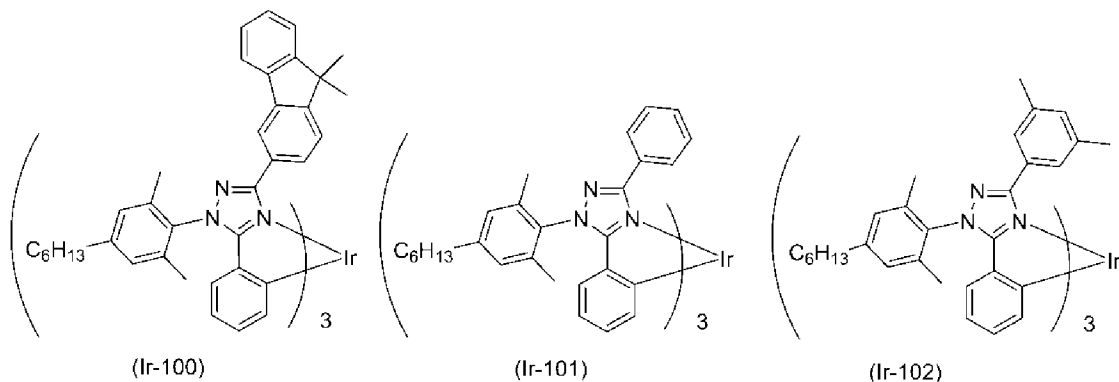
[0112] 式(Ir-1)～(Ir-18)および式(Pt-1)～(Pt-3)中、 R^{L7} は、アルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、式(III-01)～式(III-010)で表される基から選ばれる基、式(III-01)～式(III-09)で表される基から選ばれる基、または、式(D-A)で表される基であることがより好ましい。

[0113] [化46]

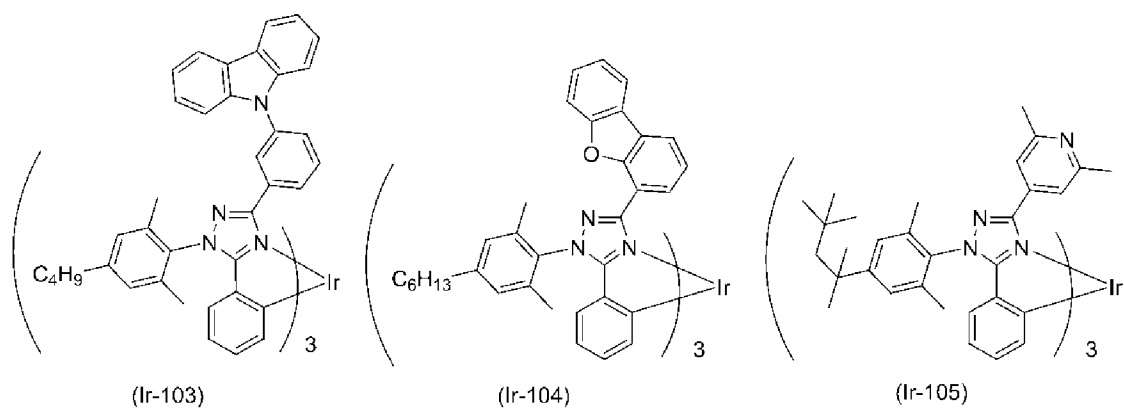


[0114] 式(1)で表される金属錯体としては、例えば、式(Ir-100)～式(Ir-124)および式(Pt-100)～(Pt-103)で表される金属錯体が挙げられる。

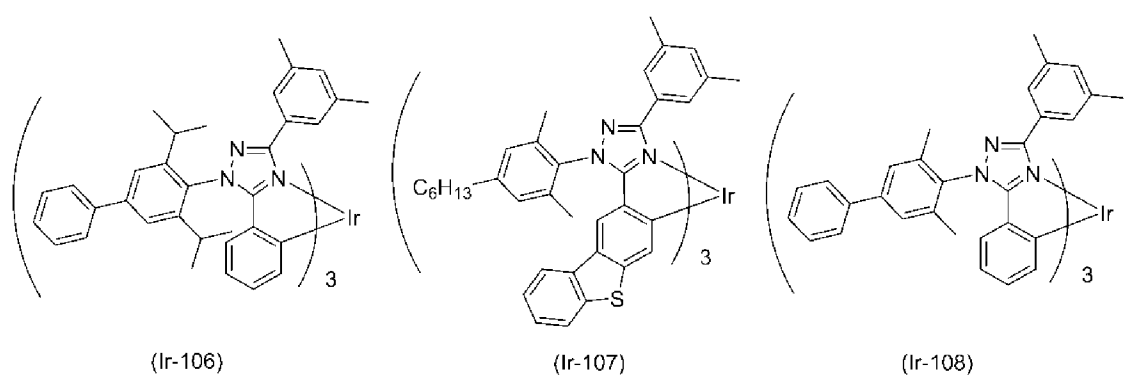
[0115] [化47]



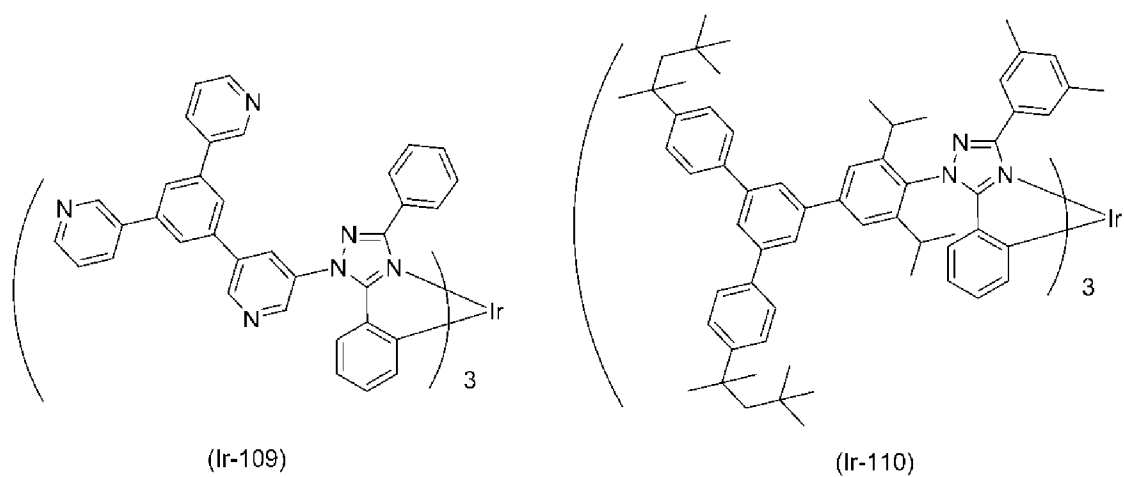
[0116] [化48]



[0117] [化49]

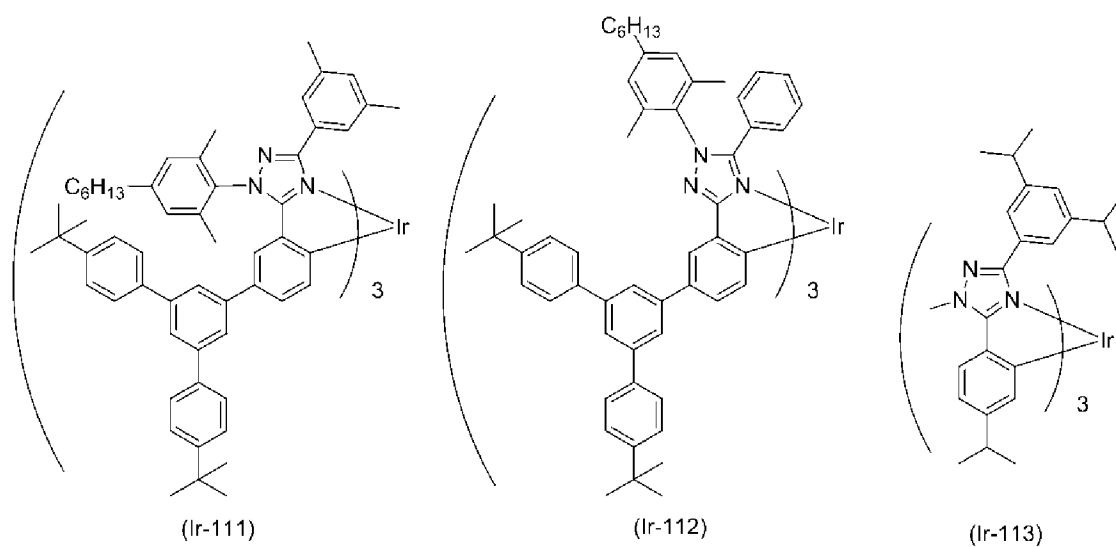


[0118] [化50]

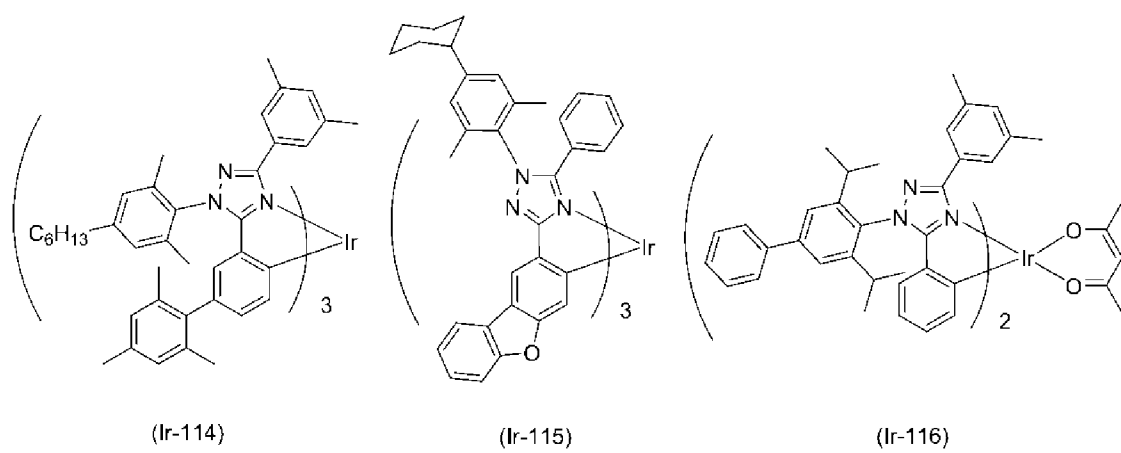


[0119]

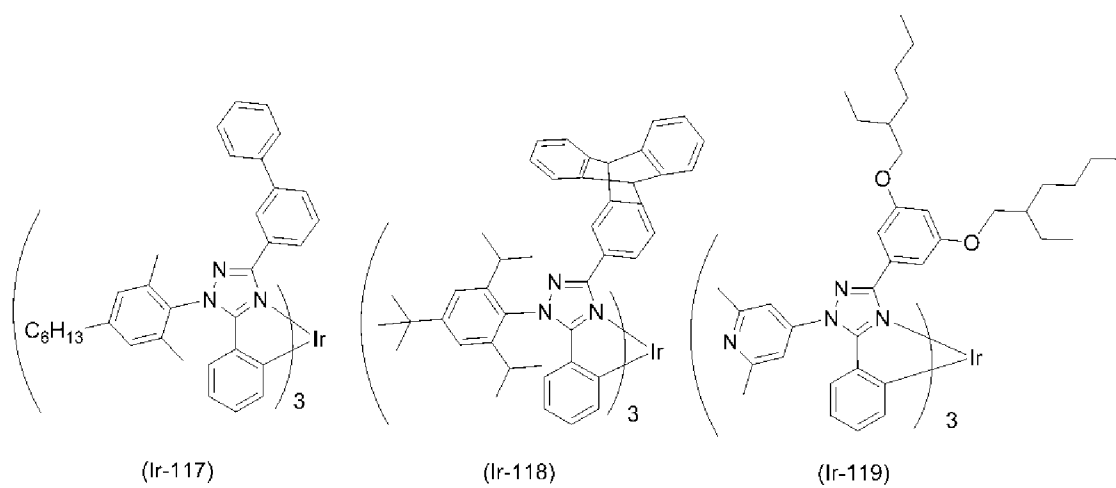
[化51]



[0120] [化52]

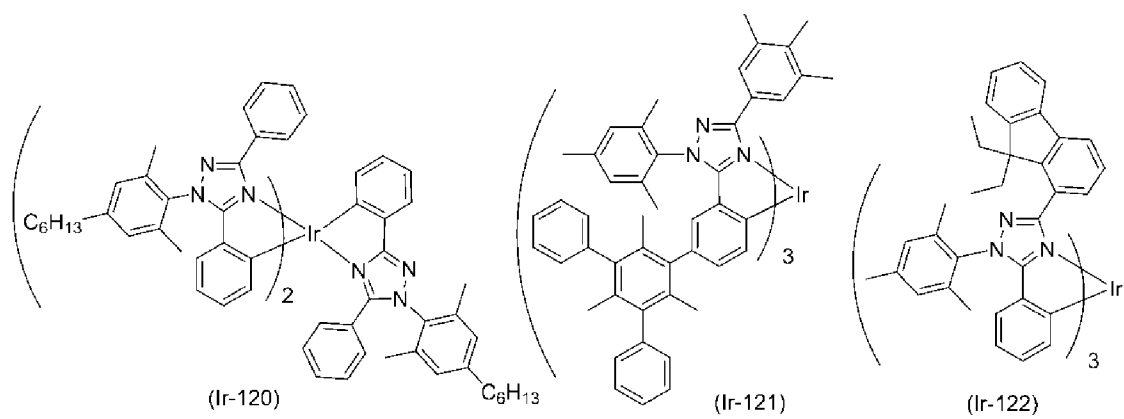


[0121] [化53]

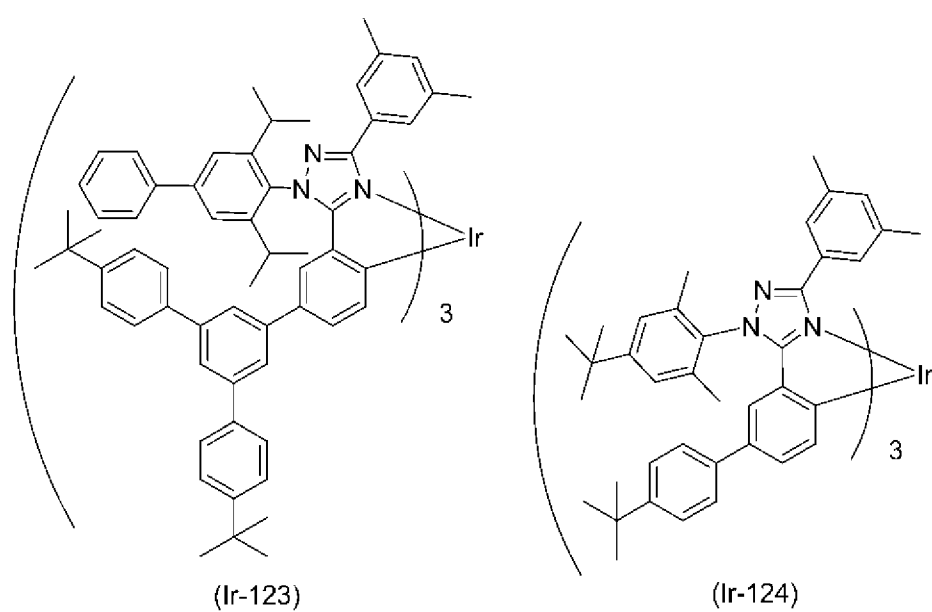


[0122]

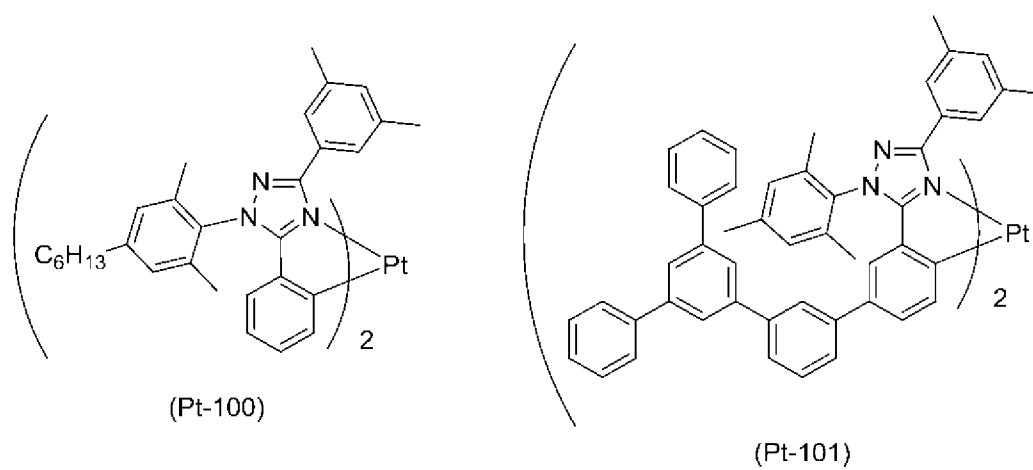
[化54]



[0123] [化55]

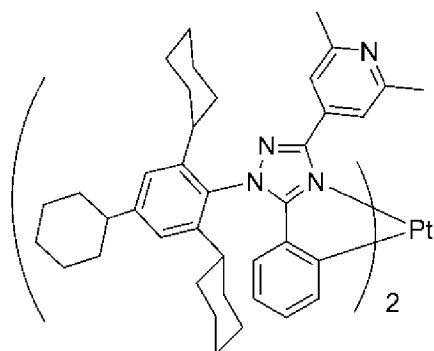


[0124] [化56]

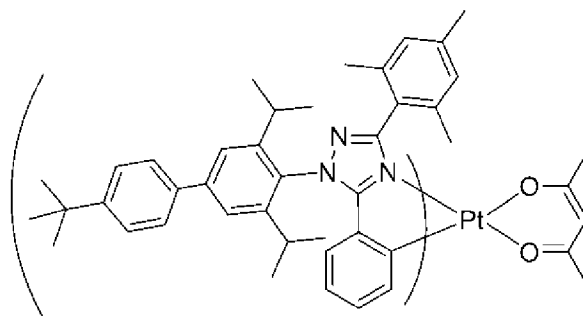


[0125]

[化57]



(Pt-102)



(Pt-103)

[0126] 式(1)で表される金属錯体には、複数の幾何異性体が考えられ、いずれの幾何異性体であってもよいが、本発明の金属錯体を用いて得られる発光素子の輝度寿命が優れるので、facial体が、本発明の金属錯体全体に対して、80モル%以上含まれることが好ましく、90モル%以上含まれることがより好ましく、99モル%以上含まれることが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。

[0127] 本発明の発光素子には、本発明の金属錯体を1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

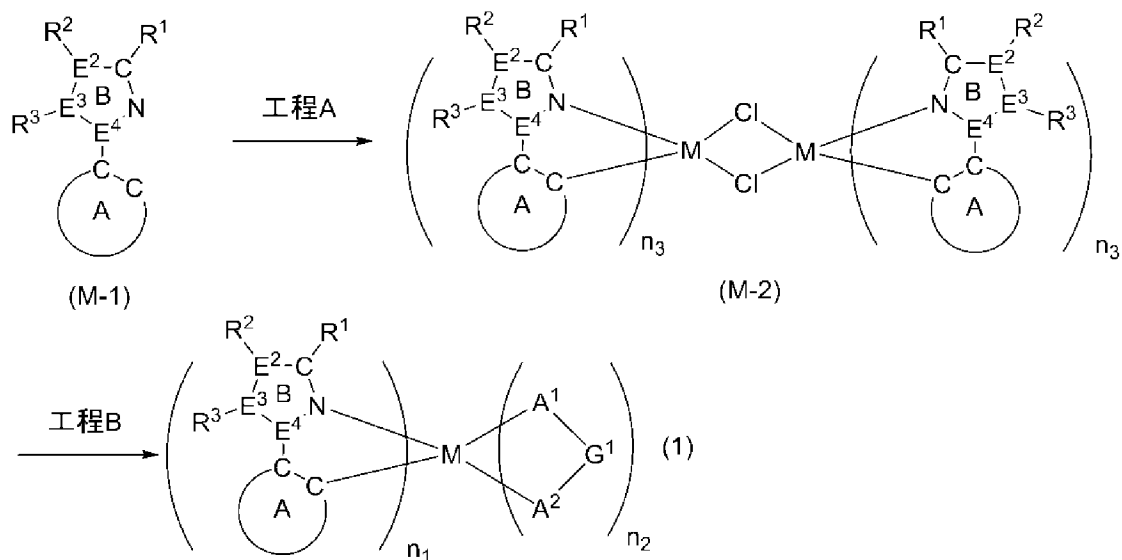
[0128] <金属錯体の製造方法>

本発明の金属錯体は、例えば、配位子となる化合物と金属化合物とを反応させる方法により製造することができる。必要に応じて、金属錯体の配位子の官能基変換反応を行ってもよい。

[0129] 式(1)で表される金属錯体は、例えば、式(M-1)で表される化合物と、イリジウム化合物もしくはその水和物、または、白金化合物もしくはその水和物とを反応させる工程A、および、式(M-2)で表される金属錯体と、式(M-1)で表される化合物またはA¹-G¹-A²で表される配位子の前駆体とを反応させる工程B、を含む方法により製造することができる。

[0130]

[化58]



[式中、

M、n₁、n₂、E²、E³、E⁴、R¹、R²、R³、環A、環BおよびA¹—G¹—A²は、前記と同じ意味を表す。

n₃は、1または2を表す。Mがイリジウム原子の場合、n₃は2であり、Mが白金原子の場合、n₃は1である。]

[0131] 工程Aにおいて、イリジウム化合物としては、例えば、塩化イリジウム、クロロ（シクロオクタジエン）イリジウム（I）ダイマーが挙げられる。イリジウム化合物の水和物としては、例えば、塩化イリジウム・三水和物が挙げられる。

工程Aにおいて、白金化合物としては、例えば、塩化白金酸カリウムが挙げられる。

[0132] 工程Aおよび工程Bは、通常、溶媒中で行う。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル、ジグリム等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ヘキサン、デカリン、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒

；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；アセトン、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

[0133] 工程Aおよび工程Bにおいて、反応時間は、通常、30分間～200時間であり、反応温度は、通常、反応系に存在する溶媒の融点から沸点の間である。

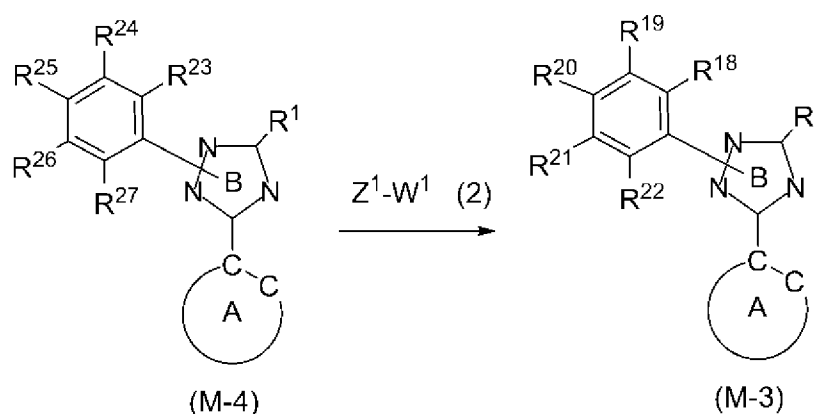
[0134] 工程Aにおいて、式(M-1)で表される化合物は、イリジウム化合物もしくはその水和物1モル、または、白金化合物もしくはその水和物1モルに対して、通常、2～20モルである。

[0135] 工程Bにおいて、式(M-1)で表される化合物またはA¹-G¹-A²で表される配位子の前駆体の量は、式(M-2)で表される金属錯体1モルに対して、通常、1～100モルである。

[0136] 工程Bにおいて、反応は、トリフルオロメタンスルホン酸銀等の銀化合物の存在下で行うことが好ましい。銀化合物を用いる場合、その量は、式(M-2)で表される金属錯体1モルに対して、通常、2～20モルである。

[0137] 式(M-1)で表される化合物の実施形態の1つである式(M-3)で表される化合物は、例えば、式(M-4)で表される化合物と、式(2)で表される化合物とを、Suzuki反応、Kumada反応、Stille反応等のカップリング反応させる工程により合成することができる。

[0138] [化59]



[式中、

R¹、環Bおよび環Aは、前記と同じ意味を表す。

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。ただし、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} の少なくとも1つは、 Z^1 で表される基である。

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基、ハロゲン原子、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。ただし、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} の少なくとも1つは、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

Z^1 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

W^1 は、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、 $-MgX^{W1}$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

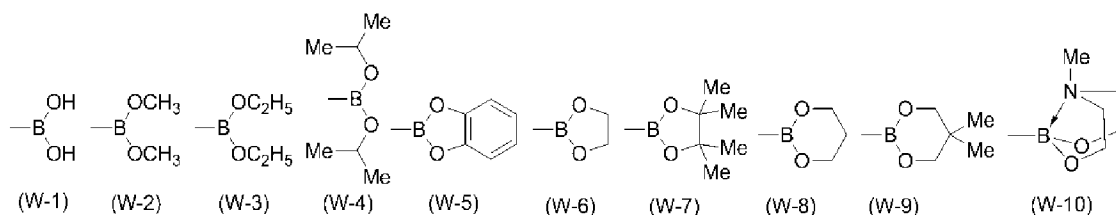
X^{W1} は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

R^{W1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{W1} は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していてもよい。]

[0139] $-B(OR^{W1})_2$ で表される基としては、例えば、下記式(W-1)-(W-10)で表される基が挙げられる。

[0140]

[化60]



[0141] W^1 で表されるアルキルスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

W^1 で表されるアリールスルホニルオキシ基としては、p-トルエンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0142] W^1 は、式(2)で表される化合物と式(M-4)で表される化合物とのカップリング反応が容易に進行するので、好ましくは、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、臭素原子またはヨウ素原子であり、より好ましくは、臭素原子または式(W-7)で表される基である。

[0143] R^{24} 、 R^{25} および R^{26} で表されるアルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基およびアリールスルホニルオキシ基の例は、それぞれ、 W^1 で表されるアルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基およびアリールスルホニルオキシ基の例と同じである。

[0144] R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は、好ましくは、臭素原子、ヨウ素原子または式(W-7)で表される基である。

[0145] Z^1 は、好ましくは、アルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、前記の式(11-01)～式(11-010)で表される基から選ばれる基、前記の式(111-01)～式(111-08)で表される基から選ばれる基、または、前記式(D-A)で表される基である。

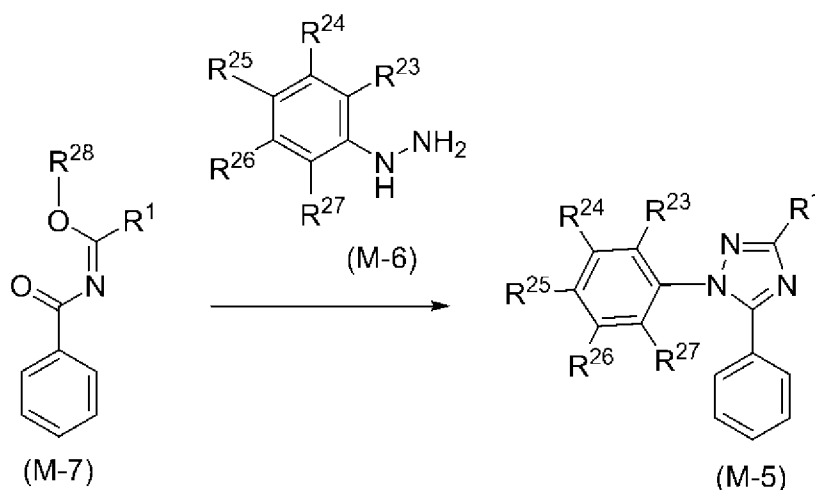
[0146] この反応は、通常、溶媒中で行う。溶媒、反応時間および反応温度は、工程Aおよび工程Bについて説明したものと同一である。

[0147] この反応において、式(2)で表される化合物の量は、式(M-4)で表される化合物1モルに対して、通常、0.05～20モルである。

[0148] 式(2)で表される化合物は、例えば、国際公開第2002/067343号、特開2003-231692号公報、国際公開第2003/079736号、国際公開第2006/097717号等の文献に記載の方法に従って合成することができる。

[0149] 式(M-4)で表される化合物の実施形態の1つである式(M-5)で表される化合物は、例えば、式(M-7)で表されるベンゾイルイミド酸エステル化合物と、式(M-6)で表されるアリールヒドラジン化合物とを縮合させる方法で合成することができる。

[0150] [化61]



[式中、

R^1 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は、前記と同じ意味を表す。

R^{28} は、アルキル基を表し、このアルキル基は置換基を有していてもよい。
。]

[0151] この反応は、通常、溶媒中で行う。溶媒、反応時間および反応温度は、工程Aおよび工程Bについて説明したものと同一である。必要に応じて、塩基を併用してもよい。

[0152] この反応において、式(M-6)で表される化合物の量は、式(M-7)で表される化合物1モルに対して、通常、0.05~20モルである。

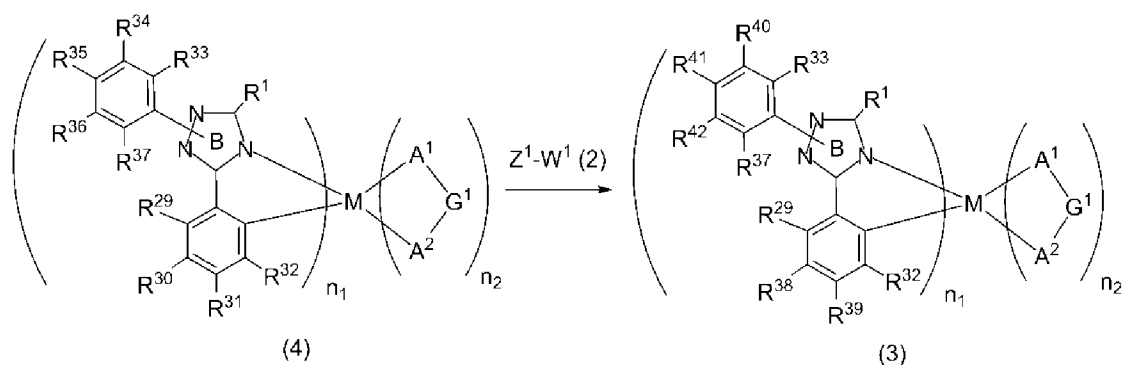
[0153] 式(M-6)で表される化合物は、例えば、特開2013-147551号公報、「Journal of the American Chemc

al Society, Vol. 131, p16681 (2009)」等の文献に記載の方法に従って合成することができる。式(M-6)で表される化合物は、塩酸塩等の塩であってもよい。

[0154] 式(M-7)で表される化合物は、例えば、「Tetrahedron Letters, No. 3, p325 (1968)」、「Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12, p2013 (2004)」、「European Journal of Organic Chemistry, p3197 (2011)」等の文献に記載の方法に従って合成することができる。

[0155] 式(1)で表される金属錯体の実施形態の1つである式(3)で表される金属錯体は、例えば、式(2)で表される化合物と、式(4)で表される金属錯体(式(1)で表される金属錯体の実施形態の1つである。)とをカップリング反応させることにより製造することができる。このカップリング反応は、式(M-3)で表される化合物について説明したものと同一である。

[0156] [化62]



[式中、

M、 n_1 、 n_2 、 R^1 、環B、 Z^1 、 W^1 および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

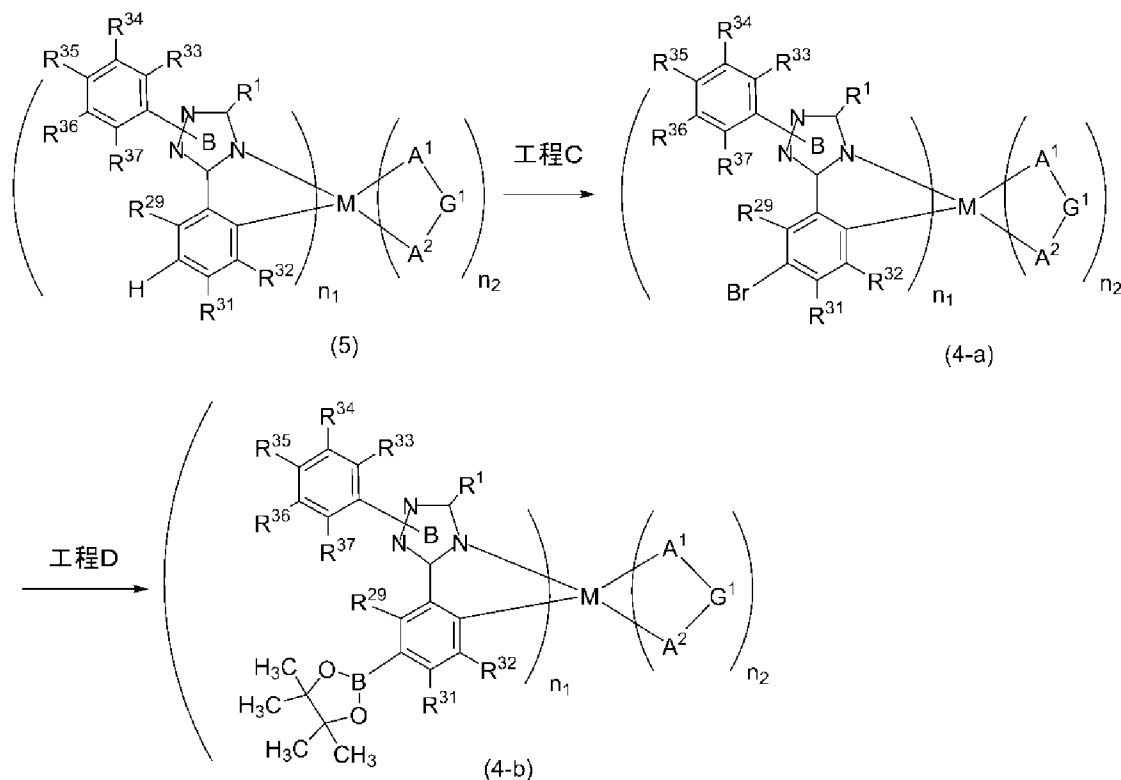
R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基、ハロゲン原子、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロ

アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R^{W1}は前記と同じ意味を表す。ただし、R³⁰、R³¹、R³⁴、R³⁵およびR³⁶の少なくとも1つは、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹およびR⁴²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。ただし、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹およびR⁴²の少なくとも1つは、Z¹で表される基である。]

[0157] 式(4)で表される金属錯体の実施形態の1つである式(4-a)または式(4-b)で表される金属錯体は、例えば、式(5)で表される金属錯体から合成することができる。

[0158] [化63]



[式中、M、 n_1 、 n_2 、 R^1 、環B、 R^{29} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。]

[0159] より詳細には、式(4a)で表される金属錯体は、例えば、式(5)で表される金属錯体と、N-ブロモスクシンイミドとを、有機溶媒中で反応させる工程Cにより合成することができる。

[0160] 工程Cにおいて、N-ブロモスクシンイミドの量は、式(5)で表される化合物1モルに対して、通常、1～50モルである。

[0161] より詳細には、式(4b)で表される金属錯体は、例えば、式(4a)で表される金属錯体と、ビス(ピナコラート)ジボロンとを、有機溶媒中で反応させる工程Dにより合成することができる。

[0162] 工程Dにおいて、ビス(ピナコラート)ジボロンの量は、式(4a)で表される化合物1モルに対して、通常、1～50モルである。

[0163] 工程Cおよび工程Dは、通常、溶媒中で行う。溶媒、反応時間および反応温度は、工程Aおよび工程Bについて説明したものと同一である。

[0164] 本発明の金属錯体の製造方法で用いる上記のカップリング反応において、反応を促進するために、パラジウム触媒等の触媒を用いてもよい。パラジウム触媒としては、酢酸パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)等が挙げられる。

[0165] パラジウム触媒は、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等のリン化合物と併用してもよい。

[0166] カップリング反応においてパラジウム触媒を用いる場合、その量は、例えば、式(M-4)、式(4)、式(4-a)または式(4-b)で表される化合物1モルに対して、通常、有効量であり、好ましくは、パラジウム元素換算で0.00001～10モルである。

[0167] カップリング反応において、必要に応じて、塩基を併用する。

[0168] <金属錯体の製造方法>で説明した各反応において用いられる化合物、触媒および溶媒は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0169] <組成物>

本発明の組成物は、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料（本発明の金属錯体とは異なる。）、酸化防止剤および溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料と、本発明の金属錯体とを含有する。

[0170] 本発明の組成物において、本発明の金属錯体は、1種単独で含有されていても、2種以上含有されていてもよい。

[0171] [ホスト材料]

本発明の金属錯体は、正孔注入性、正孔輸送性、電子注入性および電子輸送性からなる群から選ばれる少なくとも1つの機能を有するホスト材料との組成物とすることにより、本発明の金属錯体を用いて得られる発光素子の発光効率が優れたものとなる。本発明の組成物において、ホスト材料は、1種単独で含有されていても、2種以上含有されていてもよい。

[0172] 本発明の金属錯体とホスト材料とを含有する組成物において、本発明の金属錯体の含有量は、本発明の金属錯体とホスト材料との合計を100重量部とした場合、通常、0.05～80重量部であり、好ましくは0.1～50重量部であり、より好ましくは0.5～40重量部である。

[0173] ホスト材料の有する最低励起三重項状態(T_1)は、本発明の組成物を用いて得られる発光素子の発光効率が優れるので、本発明の金属錯体の有する T_1 と同等のエネルギー準位、または、より高いエネルギー準位であることが好ましい。

[0174] ホスト材料としては、本発明の組成物を用いて得られる発光素子を溶液塗布プロセスで作製できるので、本発明の金属錯体を溶解することが可能な溶媒に対して溶解性を示すものであることが好ましい。

[0175] ホスト材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。

[0176] ホスト材料として好ましい低分子化合物（以下、「低分子ホスト」と言う

。) に関して説明する。

[0177] [低分子ホスト]

低分子ホストは、好ましくは、式 (H-1) で表される化合物である。

[0178] $A r^{H1}$ および $A r^{H2}$ は、フェニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ピロリル基、インドリル基、アザインドリル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ジアザカルバゾリル基、フェノキサジニル基またはフェノチアジニル基であることが好ましく、フェニル基、スピロビフルオレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、カルバゾリル基またはアザカルバゾリル基であることがより好ましく、フェニル基、ピリジル基、カルバゾリル基またはアザカルバゾリル基であることが更に好ましく、上記式 (TDA-1) または (TDA-3) で表される基であることが特に好ましく、上記式 (TDA-3) で表される基であることがとりわけ好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0179] $A r^{H1}$ および $A r^{H2}$ が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーール基または1価の複素環基が好ましく、アルキル基、シクロアルコキシ基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基がより好ましく、アルキル基またはシクロアルコキシ基が更に好ましく、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

[0180] n^{H1} は、好ましくは1である。 n^{H2} は、好ましくは0である。

[0181] n^{H3} は、通常、0以上10以下の整数であり、好ましくは0以上5以下の整数であり、更に好ましくは1以上3以下の整数であり、特に好ましくは1である。

[0182] n^{H11} は、好ましくは1以上5以下の整数であり、より好ましくは1以上3以下の整数であり、更に好ましくは1である。

- [0183] R^{H11} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であることがより好ましく、水素原子またはアルキル基であることが更に好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。
- [0184] L^{H1} は、アリーレン基または2価の複素環基であることが好ましい。
- [0185] L^{H1} は、式(A-1)～(A-3)、式(A-8)～(A-10)、式(AA-1)～(AA-6)、式(AA-10)～(AA-21)または式(AA-24)～(AA-34)で表される基であることが好ましく、式(A-1)、式(A-2)、式(A-8)、式(A-9)、式(AA-1)～(AA-4)、式(AA-10)～(AA-15)または式(AA-29)～(AA-34)で表される基であることがより好ましく、式(A-1)、式(A-2)、式(A-8)、式(A-9)、式(AA-2)、式(AA-4)、式(AA-10)～(AA-15)で表される基であることが更に好ましく、式(A-1)、式(A-2)、式(A-8)、式(AA-2)、式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-12)または式(AA-14)で表される基であることが特に好ましく、式(A-1)、式(A-2)、式(AA-2)、式(AA-4)または式(AA-14)で表される基であることがとりわけ好ましい。
- [0186] L^{H1} が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または1価の複素環基がより好ましく、アルキル基、アリール基または1価の複素環基が更に好ましく、これらの基は更に置換基を有していてもよい。
- [0187] L^{H21} は、単結合またはアリーレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましく、このアリーレン基は置換基を有していてもよい。
- [0188] L^{H21} で表されるアリーレン基または2価の複素環基の定義および例は、 L^{H1} で表されるアリーレン基または2価の複素環基の定義および例と同様である。

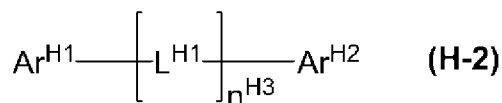
[0189] R^{H21} は、アリール基または1価の複素環基であることが好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0190] R^{H21} で表されるアリール基および1価の複素環基の定義および例は、 Ar^{H1} および Ar^{H2} で表されるアリール基および1価の複素環基の定義および例と同様である。

[0191] R^{H21} が有していてもよい置換基の定義および例は、 Ar^{H1} および Ar^{H2} が有していてもよい置換基の定義および例と同様である。

[0192] 式(H-1)で表される化合物は、式(H-2)で表される化合物であることが好ましい。

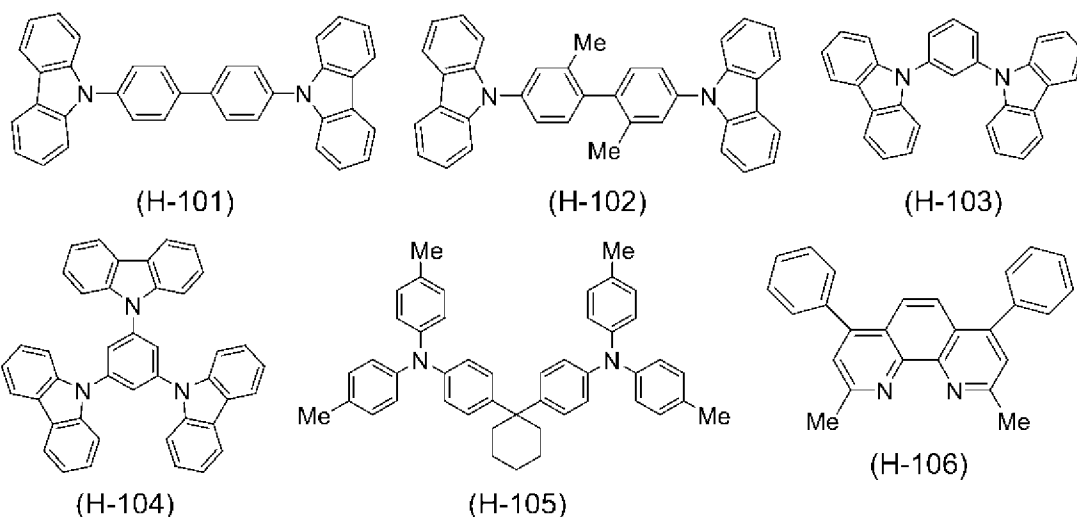
[0193] [化64]



[式中、 Ar^{H1} 、 Ar^{H2} 、 n^{H3} および L^{H1} は、前記と同じ意味を表す。]

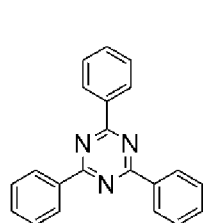
[0194] 式(H-1)で表される化合物としては、下記式(H-101)～(H-118)で表される化合物が例示される。

[0195] [化65]

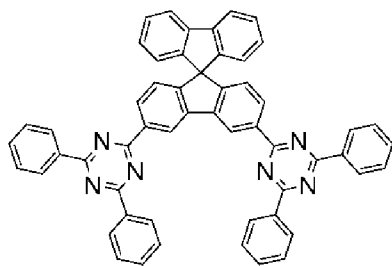


[0196]

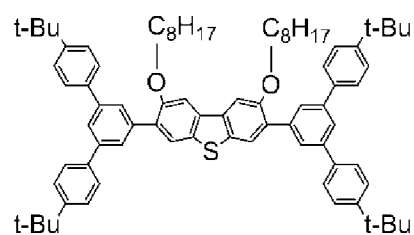
[化66]



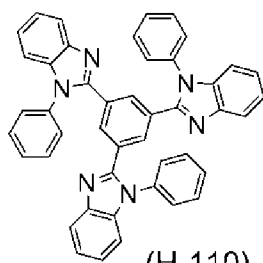
(H-107)



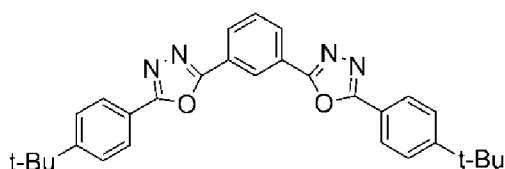
(H-108)



(H-109)

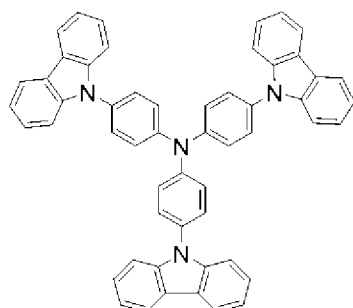


(H-110)

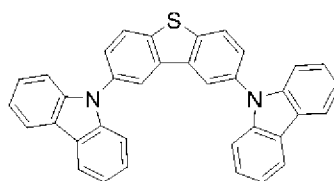


(H-111)

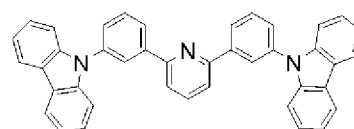
[0197] [化67]



(H-112)



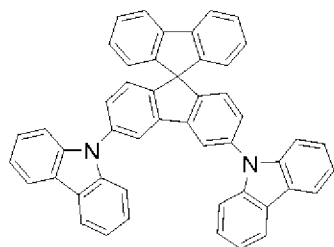
(H-113)



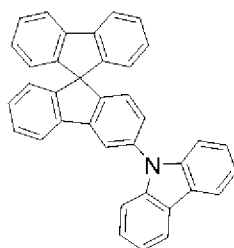
(H-114)

[0198] [化68]

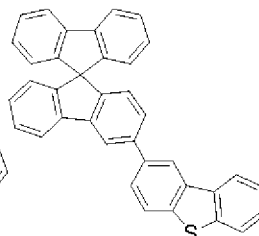
(H-112)



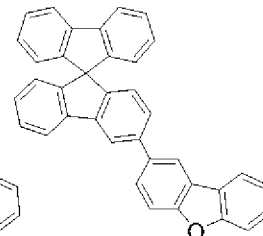
(H-115)



(H-116)



(H-117)



(H-118)

[0199] ホスト材料に用いられる高分子化合物としては、例えば、後述の正孔輸送材料である高分子化合物、後述の電子輸送材料である高分子化合物が挙げられる。

[0200] [高分子ホスト]

ホスト材料として好ましい高分子化合物（以下、「高分子ホスト」と言う。）に関して説明する。

[0201] 高分子ホストは、好ましくは、式(Y)で表される構成単位を含む高分子化合物である。

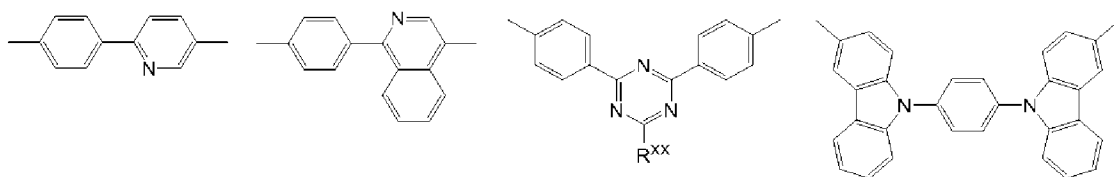
[0202] $A r^{Y1}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは、式(A-1)、式(A-2)、式(A-6)-(A-10)、式(A-19)または式(A-20)で表される基であり、更に好ましくは、式(A-1)、式(A-2)、式(A-7)、式(A-9)または式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0203] $A r^{Y1}$ で表される2価の複素環基は、より好ましくは、式(AA-1)-(AA-4)、式(AA-10)-(AA-15)、式(AA-18)-(AA-21)、式(AA-33)または式(AA-34)で表される基であり、更に好ましくは、式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-12)、式(AA-14)または式(AA-33)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0204] $A r^{Y1}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、前述の $A r^{Y1}$ で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同様である。

[0205] 「少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基」としては、例えば、下記式で表される基が挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

[0206] [化69]



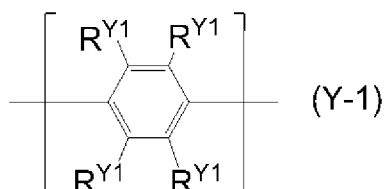
[式中、 R^{XX} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0207] R^{xx} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0208] $A r^{yi}$ で表される基が有してもよい置換基は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

[0209] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-1)-(Y-10)で表される構成単位が挙げられ、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の輝度寿命の観点からは、好ましくは式(Y-1)-(Y-3)で表される構成単位であり、電子輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-4)-(Y-7)で表される構成単位であり、正孔輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-8)-(Y-10)で表される構成単位である。

[0210] [化70]

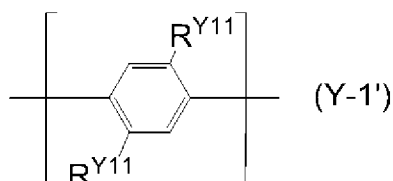


[式中、 R^{yi} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{yi} は、同一でも異なってもよく、隣接する R^{yi} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0211] R^{yi} は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0212] 式(Y-1)で表される構成単位は、好ましくは、式(Y-1')で表される構成単位である。

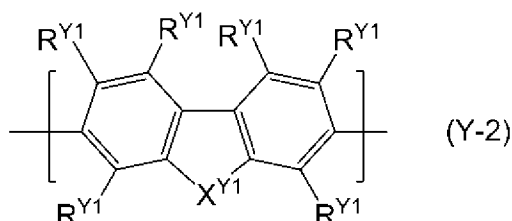
[0213] [化71]



[式中、 R^{Y11} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y11} は、同一でも異なってもよい。]

[0214] R^{Y11} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、アルキル基またはシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0215] [化72]



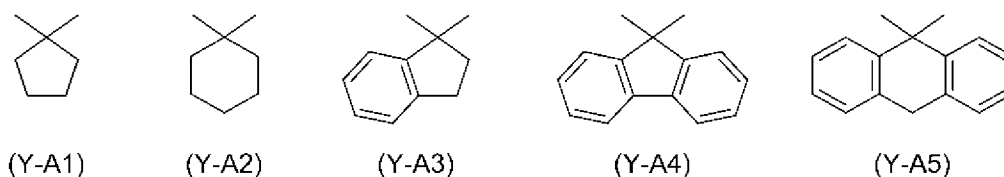
[式中、 R^{Y1} は前記と同じ意味を表す。 X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ 、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ または $C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0216] R^{Y2} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0217] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは両方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、両方がアリール基、両方が1価の複素環基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基若しくは1価の複素環基であり、より好ましくは一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。2個存在する R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基としては、好ましくは式(Y-A1)-(Y-A5)で表さ

れる基であり、より好ましくは式(Y-A4)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

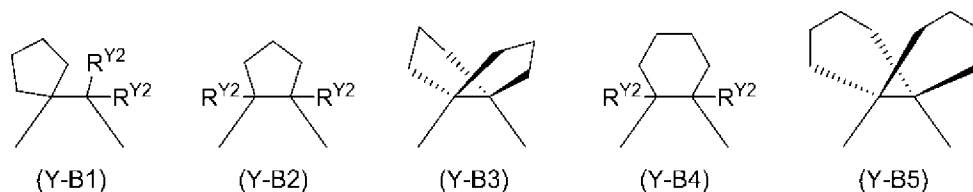
[0218] [化73]



[0219] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは両方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0220] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の4個の R^{Y2} は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基またはシクロアルキル基である。複数ある R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基は、好ましくは式(Y-B1)-(Y-B5)で表される基であり、より好ましくは式(Y-B3)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

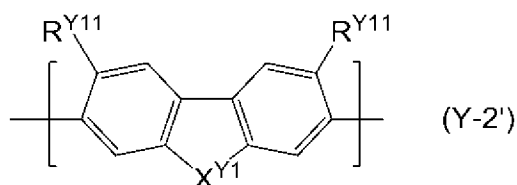
[0221] [化74]



[式中、 R^{Y2} は前記と同じ意味を表す。]

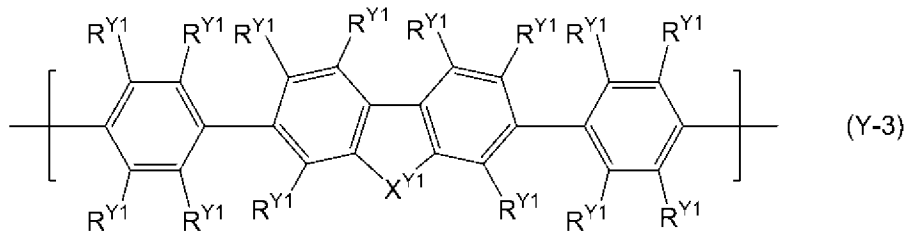
[0222] 式(Y-2)で表される構成単位は、式(Y-2')で表される構成単位であることが好ましい。

[0223] [化75]



[式中、 R^{Y11} および X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

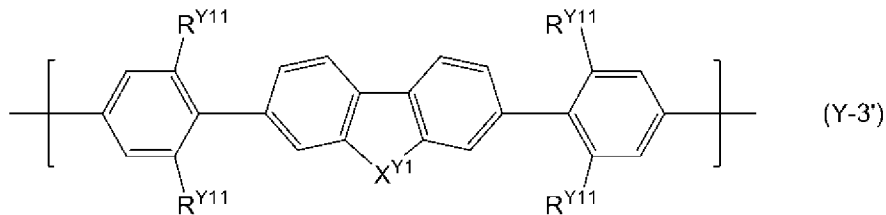
[0224] [化76]



[式中、 R^{Y1} および X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

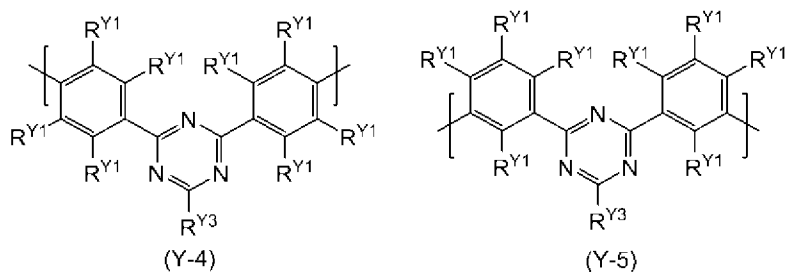
[0225] 式(Y-3)で表される構成単位は、式(Y-3')で表される構成単位であることが好ましい。

[0226] [化77]

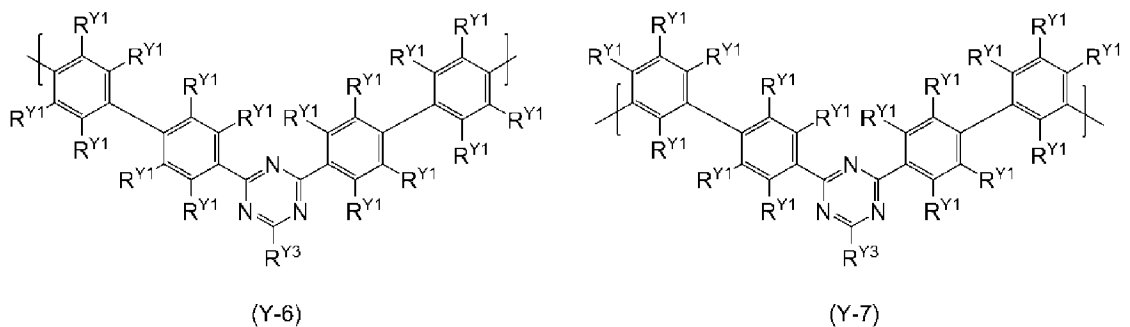


[式中、 R^{Y11} および X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

[0227] [化78]



[0228] [化79]



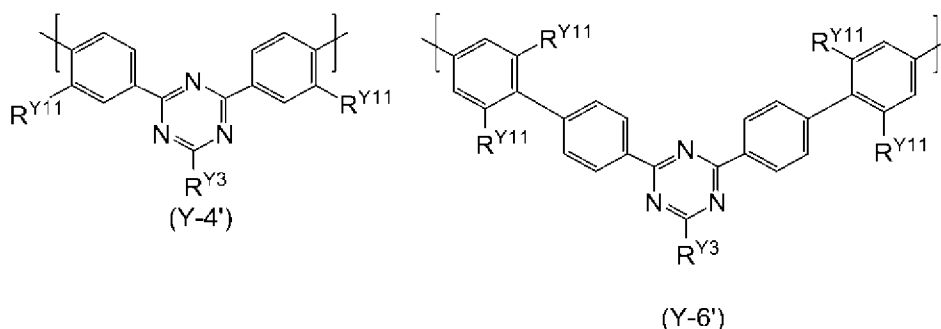
[式中、 R^{Y1} は前記と同じ意味を表す。 R^{Y3} は、水素原子、アルキル基、シク

ロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0229] R^{Y3} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

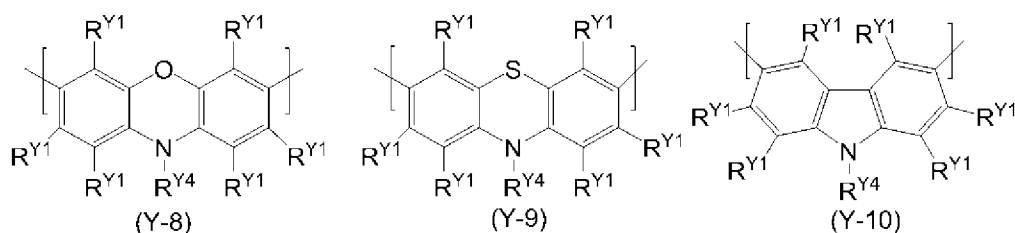
[0230] 式(Y-4)で表される構成単位は、式(Y-4')で表される構成単位であることが好ましく、式(Y-6)で表される構成単位は、式(Y-6')で表される構成単位であることが好ましい。

[0231] [化80]



[式中、 R^{Y11} および R^{Y3} は前記と同じ意味を表す。]

[0232] [化81]



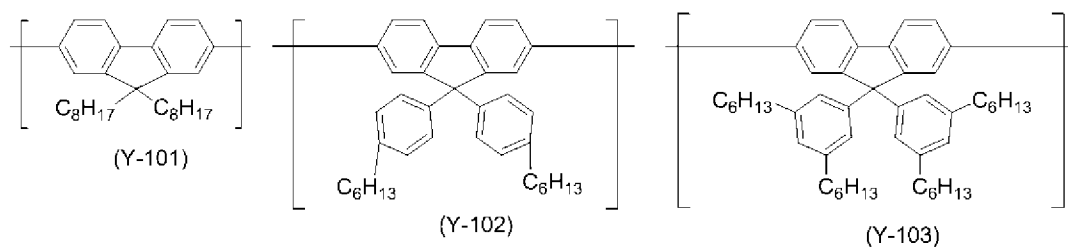
[式中、 R^{Y1} は前記を同じ意味を表す。 R^{Y4} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0233] R^{Y4} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

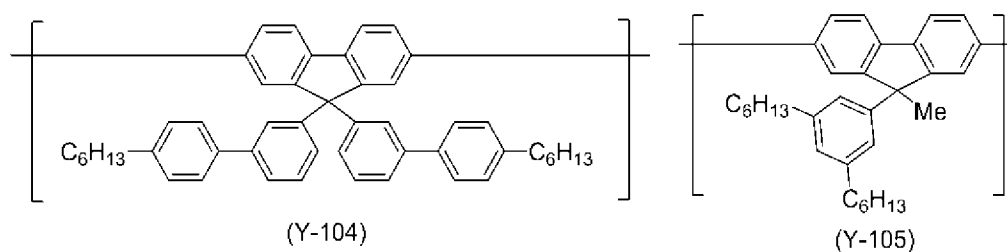
[0234] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-101)-(Y-121)で表され

るアリーレン基からなる構成単位、式(Y-201)-(Y-206)で表される2価の複素環基からなる構成単位、式(Y-301)-(Y-304)で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基からなる構成単位が挙げられる。

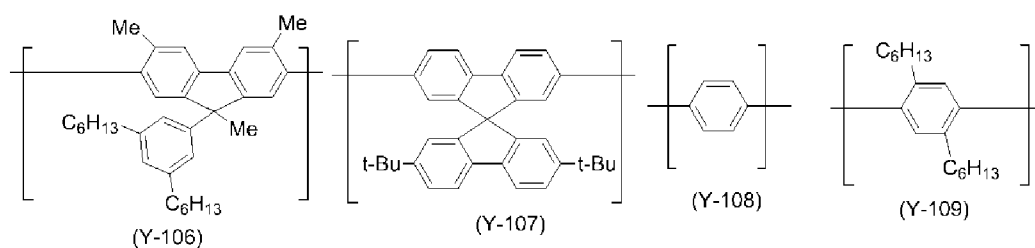
[0235] [化82]



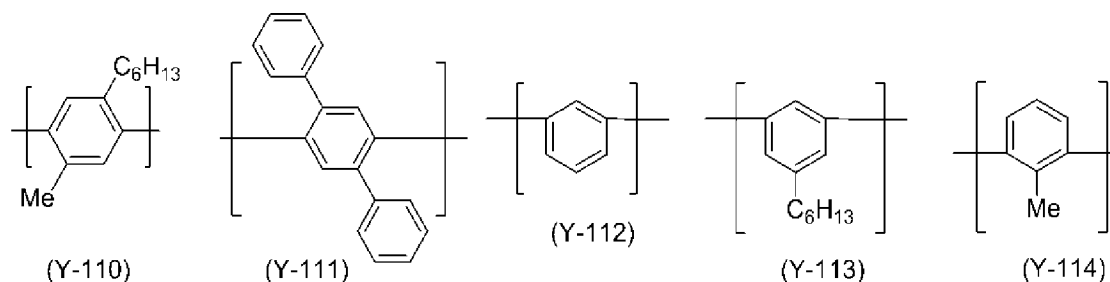
[0236] [化83]



[0237] [化84]

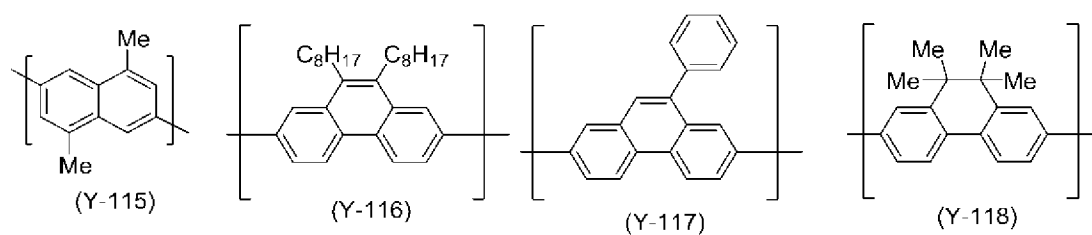


[0238] [化85]

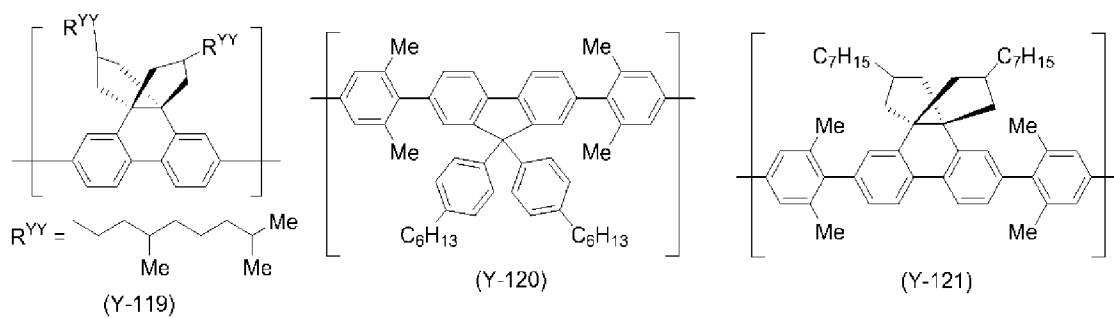


[0239]

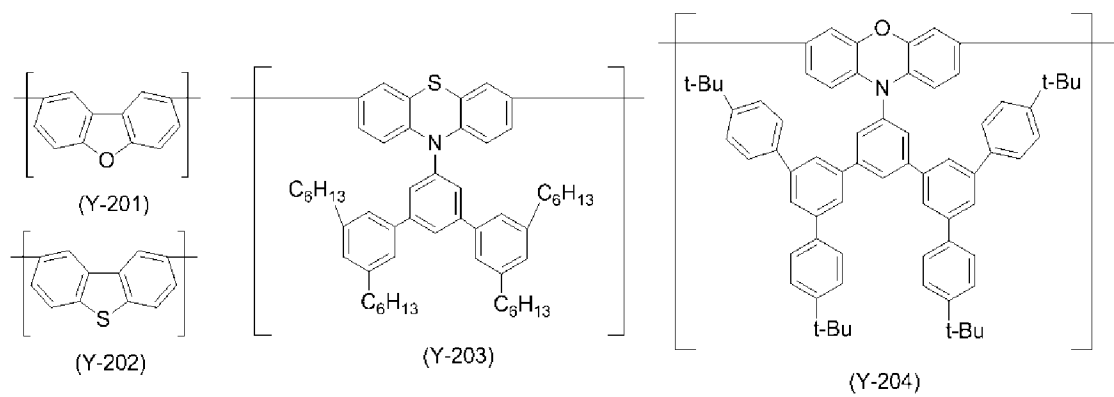
[化86]



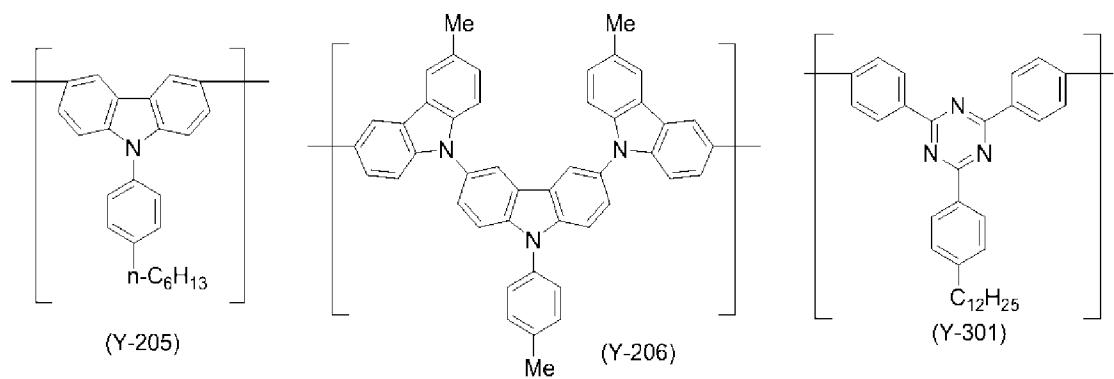
[0240] [化87]



[0241] [化88]

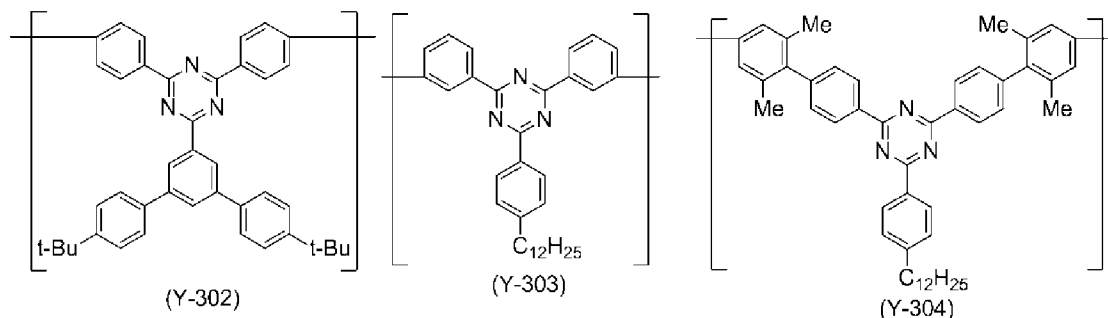


[0242] [化89]



[0243]

[化90]



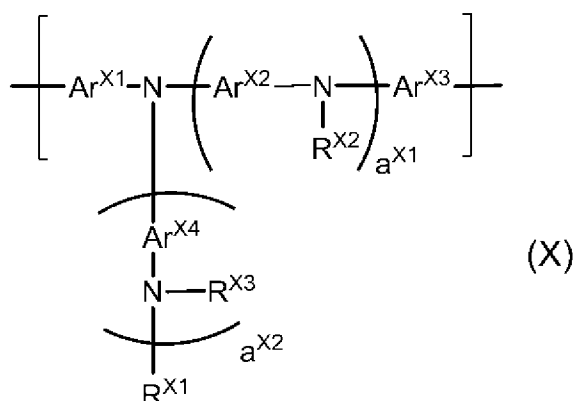
[0244] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} がアリーレン基である構成単位は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~80モル%であり、より好ましくは30~60モル%である。

[0245] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} が2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基である構成単位は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の電荷輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~30モル%であり、より好ましくは3~20モル%である。

[0246] 式(Y)で表される構成単位は、高分子ホスト中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0247] 高分子ホストは、正孔輸送性が優れるので、更に、下記式(X)で表される構成単位を含むことが好ましい。

[0248] [化91]



[式中、 a^{x1} および a^{x2} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。 $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{x1} 、 R^{x2} および R^{x3} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0249] a^{x1} は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下であり、より好ましくは1である。

[0250] a^{x2} は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下であり、より好ましくは0である。

[0251] R^{x1} 、 R^{x2} および R^{x3} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0252] $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)または式(A-9)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0253] $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ で表される2価の複素環基は、より好ましくは式(AA-1)、式(AA-2)または式(AA-7)-(AA-26)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0254] $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

[0255] $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ で表されるアリーレン基としては、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)-(A-11)または式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0256] $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲は、 $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲と同じである。

[0257] $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、 $A r^{x1}$ および $A r^{x3}$ で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同様である。

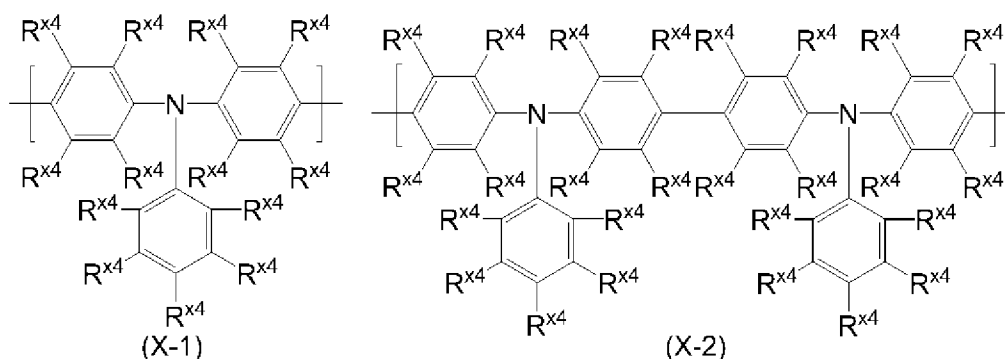
[0258] $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基としては、式(Y)の $A r^{y1}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基と同様のものが挙げられる。

[0259] $A r^{x2}$ および $A r^{x4}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

[0260] $A r^{x1} \sim A r^{x4}$ および $R^{x1} \sim R^{x3}$ で表される基が有してもよい置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

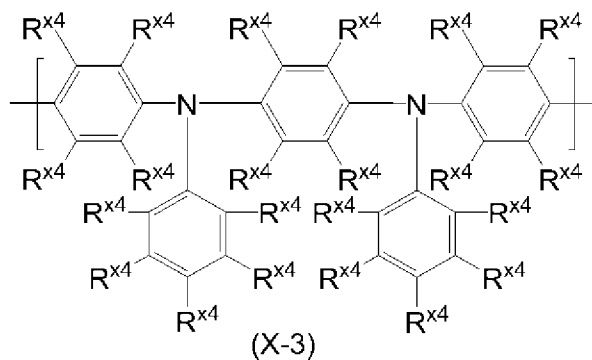
[0261] 式(X)で表される構成単位は、好ましくは式(X-1)-(X-7)で表される構成単位であり、より好ましくは式(X-1)-(X-6)で表される構成単位であり、更に好ましくは式(X-3)-(X-6)で表される構成単位である。

[0262] [化92]

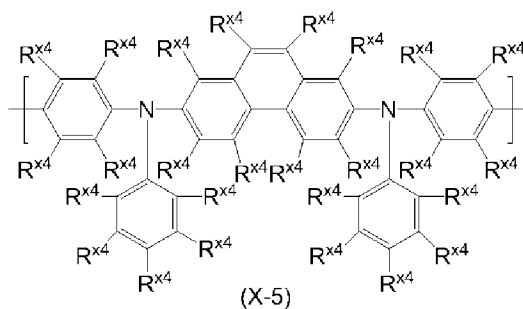
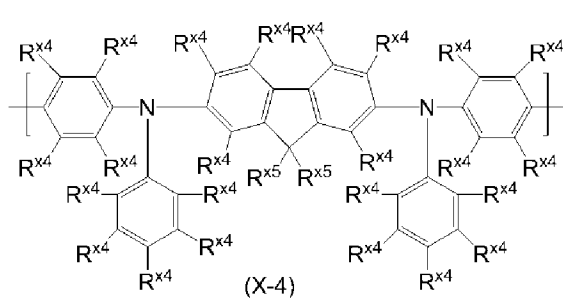


[0263]

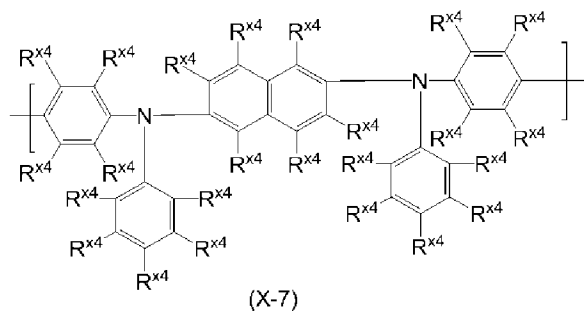
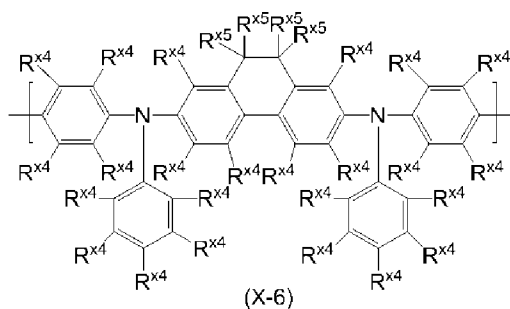
[化93]



[0264] [化94]



[0265] [化95]



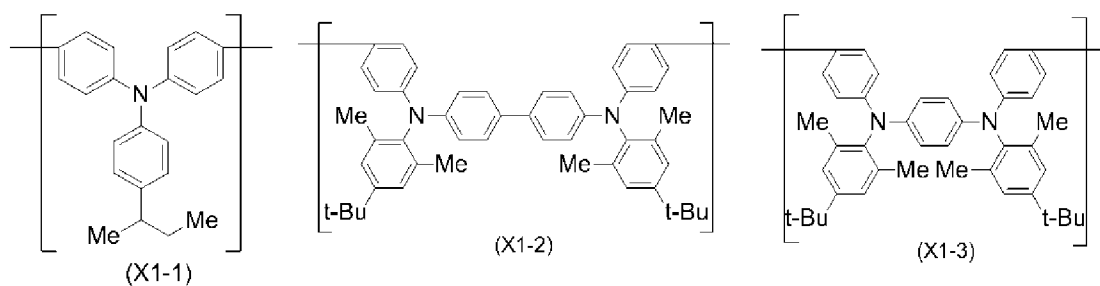
[式中、 R^{x4} および R^{x5} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基またはシアノ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{x4} は、同一でも異なってもよい。複数存在する R^{x5} は、同一でも異なってもよく、隣接する R^{x5} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0266] 式(X)で表される構成単位は、正孔輸送性が優れるので、高分子ホストに

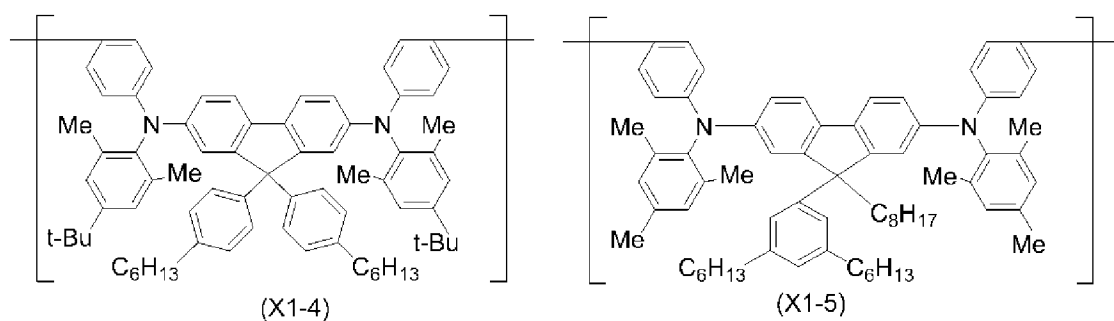
含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.1～50モル%であり、より好ましくは1～40モル%であり、更に好ましくは5～30モル%である。

[0267] 式(X)で表される構成単位としては、例えば、式(X1-1)-(X1-11)で表される構成単位が挙げられ、好ましくは式(X1-3)-(X1-10)で表される構成単位である。

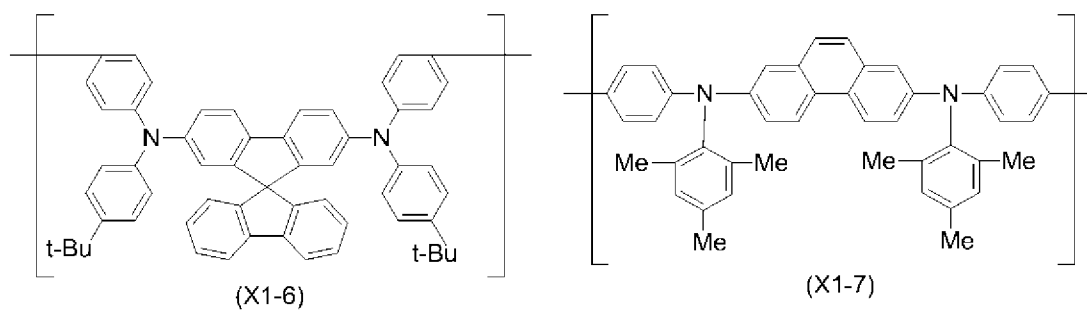
[0268] [化96]



[0269] [化97]

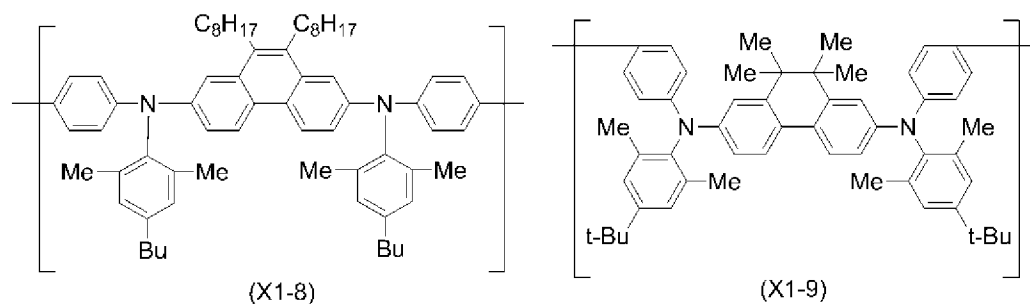


[0270] [化98]

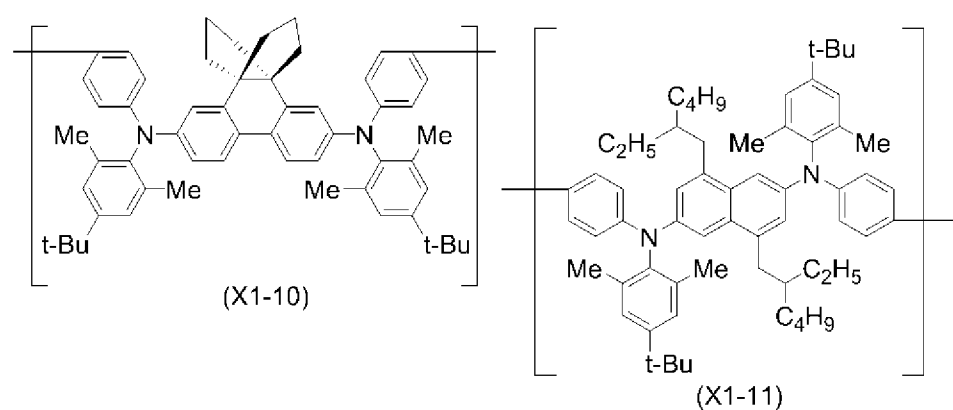


[0271]

[化99]



[0272] [化100]



[0273] 高分子ホストにおいて、式(X)で表される構成単位は、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。

[0274] 高分子ホストとしては、例えば、表1の高分子化合物(P-1)～(P-6)が挙げられる。ここで、「その他」の構成単位とは、式(Y)で表される構成単位、式(X)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。

[0275] [表1]

高分子化合物	構成単位とそのモル比率				
	式(Y)			式(X)	その他
	式(Y-1) -式(Y-3)	式(Y-4) -式(Y-7)	式(Y-8) -式(Y-10)	式(X-1) -式(X-7)	
	p	q	r	s	
(P-1)	0.1-99.9	0.1-99.9	0	0	0-30
(P-2)	0.1-99.9	0	0.1-99.9	0	0-30
(P-3)	0.1-99.8	0.1-99.8	0	0.1-99.8	0-30
(P-4)	0.1-99.8	0.1-99.8	0.1-99.8	0	0-30
(P-5)	0.1-99.8	0	0.1-99.8	0.1-99.8	0-30
(P-6)	0.1-99.7	0.1-99.7	0.1-99.7	0.1-99.7	0-30

[表中、 p 、 q 、 r 、 s および t は、各構成単位のマール比率を示す。 $p + q + r + s + t = 100$ であり、かつ、 $100 \geq p + q + r + s \geq 70$ である。その他の構成単位とは、式(Y)で表される構成単位、式(X)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。]

[0276] 高分子ホストは、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよいが、複数種の原料モノマーを共重合してなる共重合体であることが好ましい。

[0277] <高分子ホストの製造方法>

高分子ホストは、ケミカルレビュー(Chem. Rev.), 第109巻, 897-1091頁(2009年)等に記載の公知の重合方法を用いて製造することができ、Suzuki反応、Yamamoto反応、Buchwald反応、Stille反応、Negishi反応およびKumada反応等の遷移金属触媒を用いるカップリング反応により重合させる方法が例示される。

[0278] 前記重合方法において、単量体を仕込む方法としては、単量体全量を反応系に一括して仕込む方法、単量体の一部を仕込んで反応させた後、残りの単量体を一括、連続または分割して仕込む方法、単量体を連続または分割して仕込む方法等が挙げられる。

[0279] 遷移金属触媒としては、パラジウム触媒、ニッケル触媒等が挙げられる。

[0280] 重合反応の後処理は、公知の方法、例えば、分液により水溶性不純物を除去する方法、メタノール等の低級アルコールに重合反応後の反応液を加えて、析出させた沈殿を濾過した後、乾燥させる方法等を単独または組み合わせて行う。高分子ホストの純度が低い場合、例えば、再結晶、再沈殿、ソックスレー抽出器による連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製することができる。

[0281] 本発明の金属錯体および溶媒を含有する組成物(以下、「インク」と言う。)は、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の印刷法を用いた発光素子の作製に好適である。

[0282] インクの粘度は、印刷法の種類によって調整すればよいが、インクジェットプリント法等の溶液が吐出装置を経由する印刷法に適用する場合には、吐出時の目づまりと飛行曲がりが起こりづらいので、好ましくは25℃において1～20mPa・sである。

[0283] インクに含まれる溶媒は、好ましくは、インク中の固形分を溶解または均一に分散できる溶媒である。溶媒としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；THF、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、*n*-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、ビスシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール系溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0284] インクにおいて、溶媒の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1000～100000重量部であり、好ましくは2000～20000重量部である。

[0285] [正孔輸送材料]

正孔輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類され、好ましくは高分子化合物であり、より好ましくは架橋基を有する高分子化合物である。

[0286] 高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体；側鎖または主鎖に芳香族アミン構造を有するポリアリーレンおよびその誘導体が挙げられる。高分子化合物は、電子受容性部位が結合された化合物

でもよい。電子受容性部位としては、例えば、フラーレン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロフルオレノン等が挙げられ、好ましくはフラーレンである。

[0287] 本発明の組成物において、正孔輸送材料の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0288] 正孔輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0289] [電子輸送材料]

電子輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。電子輸送材料は、架橋基を有していてもよい。

[0290] 低分子化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体、オキサジアゾール、アントラキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、テトラシアノアントラキノジメタン、フルオレノン、ジフェニルジシアノエチレンおよびジフェノキノン、並びに、これらの誘導体が挙げられる。

[0291] 高分子化合物としては、例えば、ポリフェニレン、ポリフルオレン、および、これらの誘導体が挙げられる。高分子化合物は、金属でドーピングされていてもよい。

[0292] 本発明の組成物において、電子輸送材料の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0293] 電子輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0294] [正孔注入材料および電子注入材料]

正孔注入材料および電子注入材料は、各々、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。正孔注入材料および電子注入材料は、架橋基を有していてもよい。

[0295] 低分子化合物としては、例えば、銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン；カーボン；モリブデン、タングステン等の金属酸化物；フッ化リチウム

、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化カリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

[0296] 高分子化合物としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリキノリンおよびポリキノキサリン、並びに、これらの誘導体；芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体等の導電性高分子が挙げられる。

[0297] 本発明の組成物において、正孔注入材料および電子注入材料の配合量は、各々、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0298] 正孔注入材料および電子注入材料は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0299] [イオンドープ]

正孔注入材料または電子注入材料が導電性高分子を含む場合、導電性高分子の電気伝導度は、好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm} \sim 1 \times 10^3 \text{S/cm}$ である。導電性高分子の電気伝導度をかかえる範囲とするために、導電性高分子に適量のイオンをドープすることができる。

[0300] ドープするイオンの種類は、正孔注入材料であればアニオン、電子注入材料であればカチオンである。アニオンとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンが挙げられる。カチオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが挙げられる。

[0301] ドープするイオンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0302] [発光材料]

発光材料（本発明の金属錯体とは異なる。）は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。発光材料は、架橋基を有していてもよい。

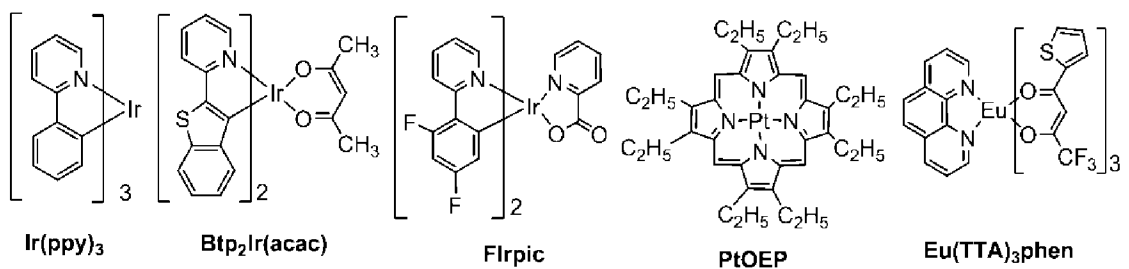
[0303] 低分子化合物としては、例えば、ナフタレンおよびその誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、並びに、イリジウム、白金またはユーロピウムを中心金属とする三重項発光錯体が挙げられる。

[0304] 高分子化合物としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、式(X)で表される基、カルバゾールジイル基、フェノキサジンジイル基、フェノチアジンジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基等を含む高分子化合物が挙げられる。

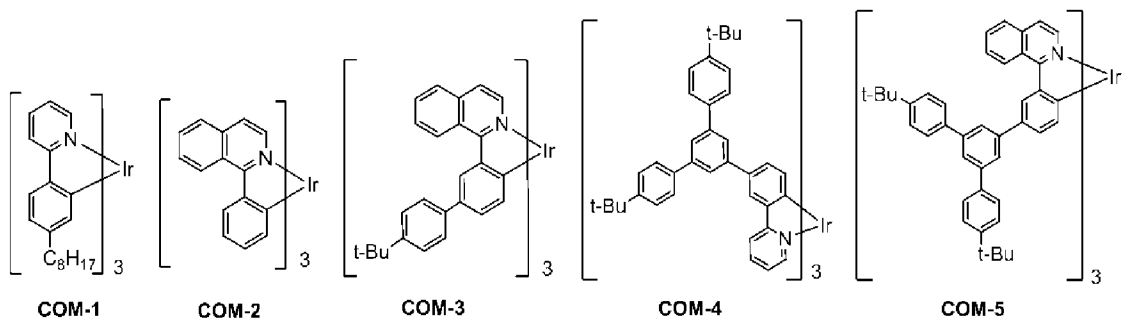
[0305] 発光材料は、好ましくは、三重項発光錯体および高分子化合物を含む。

[0306] 三重項発光錯体としては、例えば、以下に示す金属錯体が挙げられる。

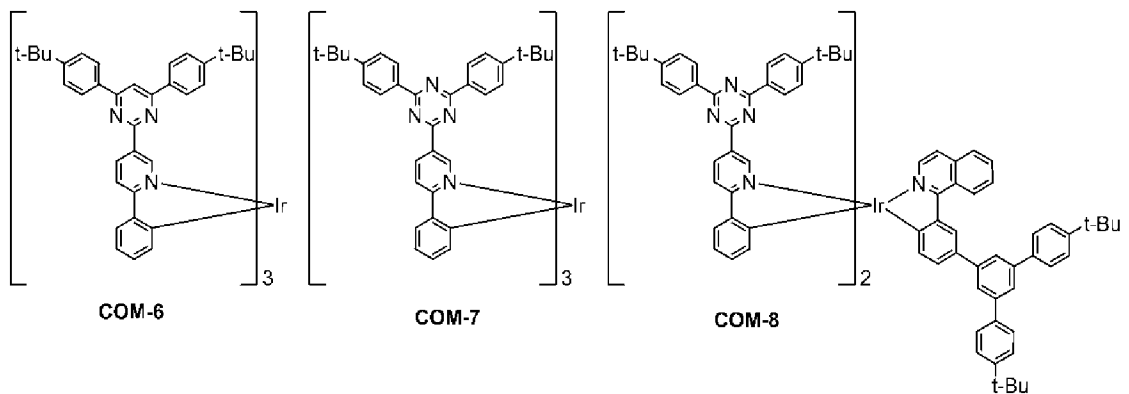
[0307] [化101]



[0308] [化102]

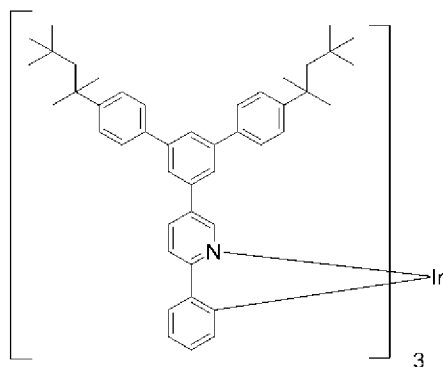


[0309] [化103]



[0310]

[化104]



COM-9

[0311] 本発明の組成物において、発光材料の含有量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、0.1～400重量部である。

[0312] [酸化防止剤]

酸化防止剤は、本発明の金属錯体と同じ溶媒に可溶であり、発光および電荷輸送を阻害しない化合物であればよく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

[0313] 本発明の組成物において、酸化防止剤の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、0.001～10重量部である。

[0314] 酸化防止剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0315] <膜>

膜は、本発明の金属錯体を含有する。

[0316] 膜には、本発明の金属錯体を架橋により溶媒に対して不溶化させた、不溶化膜も含まれる。不溶化膜は、本発明の金属錯体を加熱、光照射等の外部刺激により架橋させて得られる膜である。不溶化膜は、溶媒に実質的に不溶であるので、発光素子の積層化に好適に使用することができる。

[0317] 膜を架橋させるための加熱の温度は、通常、25～300℃であり、外部量子効率が優れるので、好ましくは50～250℃であり、より好ましくは150～200℃である。

[0318] 膜を架橋させるための光照射に用いられる光の種類は、例えば、紫外光、近紫外光、可視光である。

[0319] 膜は、発光素子における発光層として好適である。

[0320] 膜は、インクを用いて、例えば、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、キャピラリーコート法、ノズルコート法により作製することができる。

[0321] 膜の厚さは、通常、1 nm～10 μmである。

[0322] <発光素子>

本発明の発光素子は、本発明の金属錯体を用いて得られる発光素子である。該発光素子は、本発明の金属錯体が架橋基を有する場合、例えば、本発明の金属錯体を含む発光素子、本発明の金属錯体が分子内、分子間、または、それらの両方で架橋した発光素子であり、本発明の金属錯体が架橋基を有しない場合、例えば、本発明の金属錯体を含む発光素子である。

本発明の発光素子の構成としては、例えば、陽極および陰極からなる電極と、該電極間に設けられた本発明の金属錯体を用いて得られる層とを有する。

[0323] [層構成]

本発明の金属錯体を用いて得られる層は、通常、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層の1種以上の層であり、好ましくは、発光層である。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を含む。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を、上述した溶媒に溶解させ、インクを調製して用い、上述した膜の作製と同じ方法を用いて形成することができる。

[0324] 発光素子は、陽極と陰極の間に発光層を有する。本発明の発光素子は、正孔注入性および正孔輸送性の観点からは、陽極と発光層との間に、正孔注入層および正孔輸送層の少なくとも1層を有することが好ましく、電子注入性および電子輸送性の観点からは、陰極と発光層の間に、電子注入層および電

子輸送層の少なくとも1層を有することが好ましい。

[0325] 正孔輸送層、電子輸送層、発光層、正孔注入層および電子注入層の材料としては、本発明の金属錯体の他、各々、上述した正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、正孔注入材料および電子注入材料等が挙げられる。

[0326] 正孔輸送層の材料、電子輸送層の材料および発光層の材料は、発光素子の作製において、各々、正孔輸送層、電子輸送層および発光層に隣接する層の形成時に使用される溶媒に溶解する場合、該溶媒に該材料が溶解することを回避するために、該材料が架橋基を有することが好ましい。架橋基を有する材料を用いて各層を形成した後、該架橋基を架橋させることにより、該層を不溶化させることができる。

[0327] 本発明の発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層等の各層の形成方法としては、低分子化合物を用いる場合、例えば、粉末からの真空蒸着法、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられ、高分子化合物を用いる場合、例えば、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられる。

[0328] 積層する層の順番、数および厚さは、外部量子効率および輝度寿命を勘案して調整する。

[0329] [基板/電極]

発光素子における基板は、電極を形成することができ、かつ、有機層を形成する際に化学的に変化しない基板であればよく、例えば、ガラス、プラスチック、シリコン等の材料からなる基板である。不透明な基板の場合には、基板から最も遠くにある電極が透明または半透明であることが好ましい。

[0330] 陽極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属が挙げられ、好ましくは、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等の導電性化合物；銀とパラジウムと銅との複合体(APC)；NESA、金、白金、銀、銅である。

[0331] 陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム

、バリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム等の金属；それらのうち2種以上の合金；それらのうち1種以上と、銀、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金；並びに、グラファイトおよびグラファイト層間化合物が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金が挙げられる。

陽極および陰極は、各々、2層以上の積層構造としてもよい。

[0332] [用途]

発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。パターン状の発光を得るためには、面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部にしたい層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極もしくは陰極、または、両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字、文字等を表示できるセグメントタイプの表示装置が得られる。ドットマトリックス表示装置とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子化合物を塗り分ける方法、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス表示装置は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT等と組み合わせてアクティブ駆動も可能である。これらの表示装置は、コンピュータ、テレビ、携帯端末等のディスプレイに用いることができる。面状の発光素子は、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、または、面状の照明用光源として好適に用いることができる。フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源および表示装置としても使用できる。

実施例

[0333] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0334] 実施例において、高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)およびポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー(SEC)(島津製作所製、商品名:LC-10Avp)により求めた。なお、SECの測定条件は、次のとおりである。

[0335] [測定条件]

測定する高分子化合物を約0.05重量%の濃度でTHFに溶解させ、SECに10 μ L注入した。SECの移動相としてTHFを用い、2.0mL/分の流量で流した。カラムとして、PLgel MIXED-B(ポリマーラボラトリーズ製)を用いた。検出器にはUV-VIS検出器(島津製作所製、商品名:SPD-10Avp)を用いた。

[0336] 液体クロマトグラフ質量分析(LC-MS)は、下記の方法で行った。

測定試料を約2mg/mLの濃度になるようにクロロホルムまたはTHFに溶解させ、LC-MS(アジレントテクノロジー製、商品名:1100LCMSD)に約1 μ L注入した。LC-MSの移動相には、アセトニトリルおよびTHFの比率を変化させながら用い、0.2mL/分の流量で流した。カラムは、L-column 2 ODS(3 μ m)(化学物質評価研究機構製、内径:2.1mm、長さ:100mm、粒径3 μ m)を用いた。

[0337] NMRの測定は、下記の方法で行った。

5~10mgの測定試料を約0.5mLの重クロロホルム(CDCl_3-d_1)、重ジクロロメタン($\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$)、重テトラヒドロフラン($\text{THF}-d_8$)または重アセトン($(\text{CD}_3)_2\text{CO}-d_6$)に溶解させ、NMR装置(Agilent製、商品名:INOVA300またはMERCURY 300)を用いて測定した。

[0338] 化合物の純度の指標として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)面積百分率の値を用いた。この値は、特に記載がない限り、HPLC(島津製作所製、商品名:LC-20A)での254nmにおける値とする。この際、測定する化合物は、0.01~0.2重量%の濃度になるようにTHFまたはクロロホルムに溶解させ、HPLC

に、濃度に応じて1～10 μ L注入した。HPLCの移動相には、アセトニトリルおよびTHFを用い、1 mL/分の流速で、アセトニトリル/THF=100/0～0/100（容積比）のグラジエント分析で流した。カラムは、Kaseisorb LC ODS 2000（東京化成工業製）または同等の性能を有するODSカラムを用いた。検出器には、フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製、商品名：SPD-M20A）を用いた。

[0339] TLC-MSの測定は、下記の方法で行った。

測定試料を、トルエン、テトラヒドロフランまたはクロロホルムに溶解させ、DART用TLCプレート（テクノアプリケーションズ社製 YSK5-100）上に塗布し、TLC-MS（日本電子（JEOL Ltd.）社製、商品名 JMS-T100TD（The AccuTOF TLC））を用いて測定した。測定時のヘリウムガス温度は、200～400℃の範囲で調整した。

[0340] <発光安定性の評価>

[0341] [発光安定性の評価装置]

発光安定性の評価装置は、後述する測定試料のガラス基板側から励起光を照射し、測定試料に含まれる有機層を発光させた。励起光源には、浜松フोटニクス社製のLightningcure LC-L1V3（波長365 nm）を用いた。測定試料からの発光の測定には、発光輝度測定装置である株式会社トプコン製のBM-9を用いた。発光輝度測定装置の測光入射口には、短波長不透過フィルターを設置して、波長400 nm以下の光が測光されないようにした。

[0342] [励起光源の励起光強度の調整]

発光安定性の評価では、後述する各測定試料からの発光のフォトン数が同数となるように、励起光源の励起光強度を調整した。

[0343] 各測定試料からの発光のフォトン数が同数となる条件を算出するために、式（11）、式（12）、式（13-1）、式（13-2）、式（14）、式（15）、式（16）および式（17）を用いた。

[0344] 第一に、測定試料からの発光の光子数を、式（１１）から算出した。
 ここで、発光スペクトル強度を表す $Int_{PL}(\lambda)$ は、後述する測定試料に含まれる有機層を石英基板上に形成した試料を用いて、日本分光社製の F P-6500 を用いて測定した。

$$[0345] \quad N_{PL} = \sum_{\lambda} \frac{Int_{PL}(\lambda) \times \lambda}{1240 \times 1.6 \times 10^{-19}}$$

式（１１）

（ここで、

N_{PL} は、発光の光子数 [個] を表す。

λ は、波長 [nm] を表す。

$Int_{PL}(\lambda)$ は、発光スペクトル強度 [W] を表す。）

[0346] 第二に、式（１１）から算出された発光の光子数を表す N_{PL} を、式（１２）に書き換えた。

$$[0347] \quad N_{PL} = K_{int} \times n_{nrm-PL}$$

式（１２）

（ここで、

N_{PL} は、前記と同じ意味を表す。

K_{int} は、比例係数を表す。

n_{nrm-PL} は、規格化光子数を表す。）

[0348] 式（１２）において規格化光子数を表す n_{nrm-PL} は、式（１３－１）から算出した。

$$[0349] \quad n_{nrm-PL} = \sum_{\lambda} \frac{Int_{nrm-PL}(\lambda) \times \lambda}{1240 \times 1.6 \times 10^{-19}}$$

式（１３－１）

（ここで、

λ および n_{nrm-PL} は、前記と同じ意味を表す。

$Int_{nrm-PL}(\lambda)$ は、規格化発光スペクトルを表す。）

[0350] 式(13-1)において規格化発光スペクトルを表す $Int_{nrm-PL}(\lambda)$ は、式(13-2)から算出した。

$$[0351] \quad Int_{nrm-PL}(\lambda) = Int_{PL}(\lambda) / \max(Int_{PL}(\lambda))$$

式(13-2)

(ここで、 λ 、 $Int_{nrm-PL}(\lambda)$ および $Int_{PL}(\lambda)$ は、前記と同じ意味を表す。)

[0352] 第三に、規格化発光スペクトルを表す $Int_{nrm-PL}(\lambda)$ を用いて、規格化輝度を式(14)から算出した。

$$[0353] \quad l_{nrm} = \sum_{\lambda} (Int_{nrm-PL}(\lambda) \cdot Lf(\lambda))$$

式(14)

(ここで、

λ および $Int_{nrm-PL}(\lambda)$ は、前記と同じ意味を表す。)

l_{nrm} は、規格化輝度を表す。

$Lf(\lambda)$ は、視感度スペクトルを表す。)

[0354] 第四に、規格化輝度を表す l_{nrm} を用いて、発光輝度を式(15)から算出した。

$$[0355] \quad L_{PL} = \sum_{\lambda} (Int_{PL}(\lambda) \times Lf(\lambda)) = K_{int} \times \sum_{\lambda} (Int_{nrm-PL}(\lambda) \times Lf(\lambda)) = K_{int} \times l_{nrm}$$

式(15)

(ここで、

L_{PL} は、発光輝度 [cd/m^2] を表す。

λ 、 $Int_{PL}(\lambda)$ 、 $Lf(\lambda)$ 、 K_{int} 、 $Int_{nrm-PL}(\lambda)$ および l_{nrm} は、前記と同じ意味を表す。)

[0356] 第五に、式(12)と式(15)とを用いて、発光の光子数が同数の条件を、式(16)から算出した。この式(16)を用いることで、各測定試料からの発光の光子数が同数となる条件を満たす、各測定試料の発光輝度を算出することができる。

[0357] $N_{PL} = \kappa_{int} \times n_{nrm-PL} = \text{constant}$

発光のフォトン数が一定の条件

(ここで、 N_{PL} 、 κ_{int} および n_{nrm-PL} は、前記と同じ意味を表す。)

$$L_{eqv}[cd/m^2] = \text{constant} \times \frac{l_{nrm}}{n_{nrm-PL}} = \kappa_{int} \times l_{nrm}$$

式 (16)

(ここで、

L_{eqv} は、発光輝度 [cd/m^2] を表す。

l_{nrm} 、 n_{nrm-PL} および κ_{int} は、前記と同じ意味を表す。)

[0358] 例えば、試料Aを輝度 L^A で発光させる場合、発光のフォトン数が試料Aと同数になるような試料Bの発光輝度は、試料Aおよび試料Bの規格化フォトン数と規格化輝度とを用いた式 (17) から算出することができる。

[0359]
$$L^B[cd/m^2] = L^A \times \frac{n_{nrm-PL}^A}{l_{nrm}^A} \times \frac{l_{nrm}^B}{n_{nrm-PL}^B}$$

式 (17)

(ここで、

L^A は、試料Aの発光輝度 [cd/m^2] を表す。

L^B は、試料Bの発光輝度 [cd/m^2] を表す。

n_{nrm-PL}^A は、試料Aの規格化フォトン数を表す。

n_{nrm-PL}^B は、試料Bの規格化フォトン数を表す。

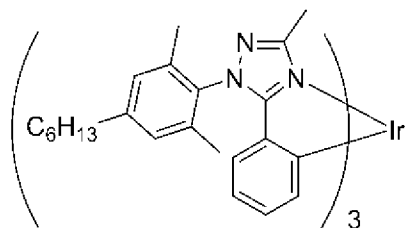
l_{nrm}^A は、試料Aの規格化輝度を表す。

l_{nrm}^B は、試料Bの規格化輝度を表す。)

[0360] <比較例1> 金属錯体MM1の合成

[0361]

[化105]

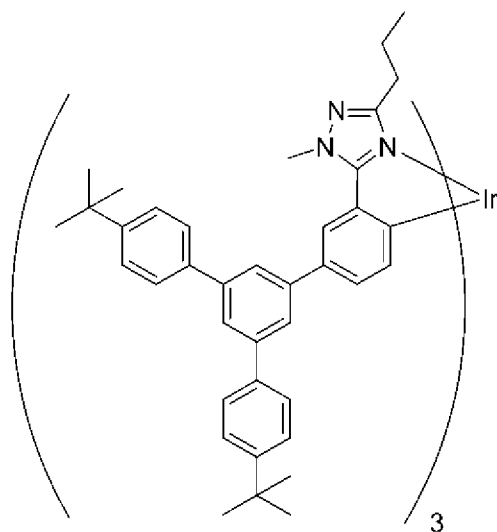


MM1

[0362] 金属錯体MM 1 は、米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 5 1 6 5 9 号明細書に記載の方法に従って合成した。

[0363] <比較例 2> 金属錯体MM 2 の合成

[0364] [化106]



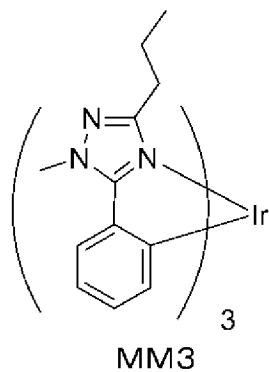
MM2

[0365] 金属錯体MM 2 は、特開 2 0 1 3 - 1 4 7 5 5 1 号公報に記載の方法に従って合成した。

[0366] <比較例 3> 金属錯体MM 3 の合成

[0367]

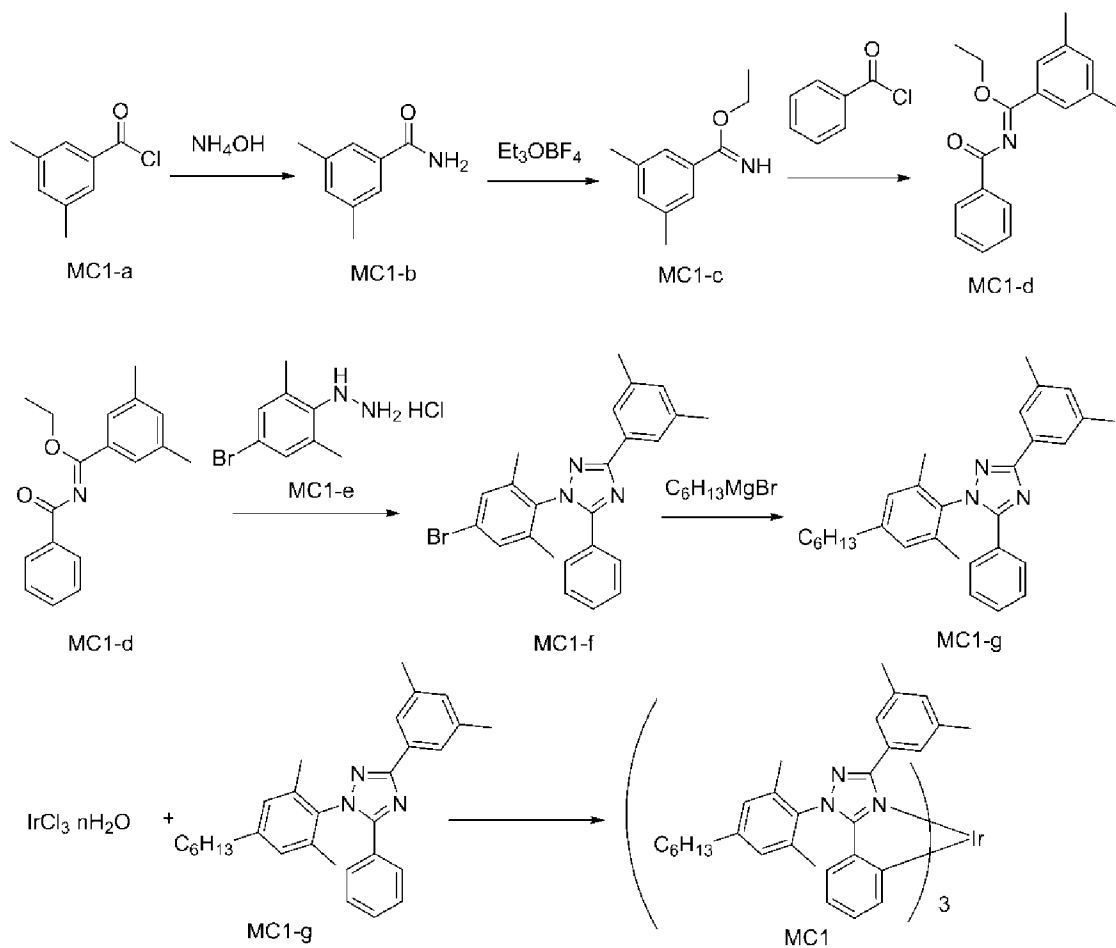
[化107]



[0368] 金属錯体MM3は、特開2013-147551号公報に記載の方法に従って合成した。

[0369] <実施例1> 金属錯体MC1の合成

[0370] [化108]



[0371] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-a (33.7 g) およびジクロロメタン (400 mL) を加え、反応容器を氷浴に設置し

て冷却した。その後、そこへ、25重量%アンモニア水溶液(40.8g)を加え、反応容器を氷浴で冷却しながら1時間攪拌した。その後、そこへ、イオン交換水(200mL)およびジクロロメタン(150mL)を加え、有機層を抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ヘプタン(400mL)を加えて、ジクロロメタンを減圧濃縮することにより、白色固体を含む溶液を得た。得られた白色固体を含む溶液をろ過した後、得られた白色固体を減圧乾燥することにより、化合物MC1-b(27.8g、収率93%)を白色固体として得た。化合物MC1-bのHPLC面積百分率値は99.3%であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC1-bの必要量を得た。

[0372] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 150$ [M+H]⁺

[0373] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-b(34.3g)およびジクロロメタン(1.38L)を加えた。その後、そこへ、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボレータのジクロロメタン溶液(1mol/L、276mL)を加え、室温で34時間攪拌した。その後、そこへ、炭酸水素ナトリウム水溶液(1mol/L、352mL)を加え、室温で30分攪拌した。得られた反応溶液の有機層を抽出した後、得られた有機層を飽和食塩水(300mL)で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層にヘプタン(200mL)を加えた後、ジクロロメタンを減圧濃縮することにより、白色固体を含む溶液を得た。得られた白色固体を含む溶液をろ過した後、得られたろ液を濃縮することにより、化合物MC1-c(33.6g、収率82%)を黄色油状物として得た。化合物MC1-cのHPLC面積百分率値は98.0%であった。

[0374] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 178$ [M+H]⁺

[0375] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-c(33.5g)、塩化ベンゾイル(26.6g)およびクロロホルム(570mL)を

加え、次いで、トリエチルアミン（26.4 mL）を加え、室温で66時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣に、イオン交換水（210 mL）およびクロロホルム（210 mL）を加え、有機層を抽出した。得られた有機層を飽和食塩水（150 mL）で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮することにより、化合物MC1-d（54.2 g、収率88%）を橙色油状物として得た。化合物MC1-dのHPLC面積百分率値は86.0%であった。

[0376] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 282$ [M+H]⁺

[0377] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-d₁) : δ (ppm) = 8.01–7.98 (m, 2H), 7.56–7.51 (m, 1H), 7.46–7.41 (m, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.03 (s, 1H), 4.48–4.41 (m, 2H), 2.23 (s, 6H), 1.48 (t, 3H).

[0378] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-e（55.8 g）およびトルエン（925 mL）を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、水酸化ナトリウム水溶液（1 mol/L、222 mL）を加え、反応容器を氷浴で冷却しながら30分間攪拌した。得られた反応溶液の有機層を抽出し、有機層であるトルエン溶液を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-d（52.0 g）およびクロロホルム（925 mL）を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、上記で得られたトルエン溶液を加えた。その後、反応容器を氷浴で冷却しながら7時間攪拌し、次いで、室温で100時間攪拌した。得られた反応溶液にイオン交換水（500 mL）を加え、有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルムおよびヘキサンの混合溶媒）で精製した後、クロロホルムおよびヘプタンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、化合物MC1-f（17

、6 g、収率22%)を白色固体として得た。化合物MC1-fのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC1-fの必要量を得た。

[0379] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 432$ [M+H]⁺

[0380] ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂-d₂) : δ (ppm) = 7.84 (s, 2H), 7.56–7.54 (m, 2H), 7.43–7.32 (m, 5H), 7.09 (s, 1H), 2.40 (s, 6H), 1.99 (s, 6H).

[0381] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-f (17.3 g)、シクロペンチルメチルエーテル (240 mL) および [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリド (98 mg) を加え、50℃に昇温した。その後、そこへ、ヘキシルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液 (2 mol/L, 40 mL) を加えた後、50℃で2時間攪拌した。その後、そこへ、塩酸水溶液 (1 mol/L, 80 mL) を加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水 (100 mL) で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより油状物を得た。得られた油状物に、トルエンおよび活性炭を加え、50℃で30分間攪拌した。その後、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で精製した後、メタノールを用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥させることにより、化合物MC1-g (12.1 g、収率69%) を白色固体として得た。化合物MC1-gのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0382] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 438$ [M+H]⁺

[0383] ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.92

(s, 2H), 7.65–7.62 (m, 2H), 7.48–7.35 (m, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.09 (s, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.46 (s, 6H), 2.03 (s, 6H), 1.77–1.67 (m, 2H), 1.46–1.36 (m, 6H), 1.00–0.95 (m, 3H).

[0384] <1–6>金属錯体MC1の合成

[0385] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (2.50 g)、化合物MC1-g (6.43 g)、イオン交換水 (28 mL) および2-エトキシエタノール (112 mL) を加え、加熱還流下で25時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄した。得られた洗浄液の有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエンおよびメタノールの混合溶媒) で精製することにより固体 (4.82 g) を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (4.81 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (1.43 g)、化合物MC1-g (4.81 g) およびトリデカン (1.1 mL) を加え、150℃で15時間加熱攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒) で精製した後、酢酸エチルおよびエタノールの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC1 (2.32 g、収率35%) を黄色固体として得た。金属錯体MC1のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

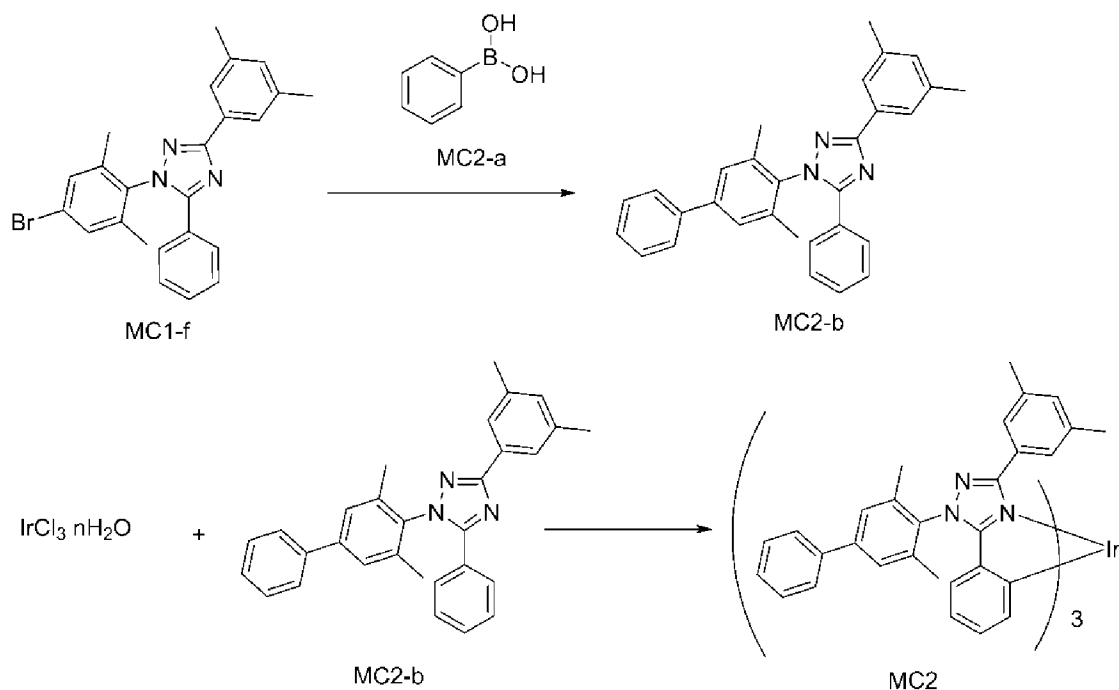
[0386] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1502.8$ [M + H]⁺

[0387] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.96

(s, 6H), 7.07 (s, 6H), 6.91 (s, 3H), 6.60 (t, 3H), 6.51 (t, 3H), 6.41 (d, 3H), 6.29 (d, 3H), 2.70 (t, 6H), 2.09 (s, 18H), 1.85 (s, 9H), 1.76–1.67 (m, 6H), 1.60 (s, 9H), 1.44–1.35 (m, 18H), 1.00–0.95 (m, 9H).

[0388] <実施例2> 金属錯体MC2の合成

[0389] [化109]



[0390] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-f (2.00 g)、化合物MC2-a (0.62 g)、ビス[トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン]パラジウム(II)ジクロリド (41.0 mg)、トルエン (20.0 g) および20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (8.17 g) を加え、加熱還流下で4時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサンおよびクロロホルムの混合溶媒)で精製した後、ヘプタンを用いて再結晶した。その後、50℃で減

圧乾燥させることにより、化合物MC 2 - b (1.29 g、収率66%)を白色固体として得た。化合物MC 2 - bのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC 2 - bの必要量を得た。

[0391] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) δ (ppm) = 7.93 (s, 2H), 7.75–7.68 (m, 4H), 7.58–7.52 (m, 4H), 7.50–7.38 (m, 4H), 7.16 (s, 1H), 2.47 (s, 6H), 2.14 (s, 6H).

[0392] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (0.27 g)、化合物MC 2 - b (0.68 g)、イオン交換水 (5.35 g)、2-エトキシエタノール (16.0 g) および1,4-ジオキサン (8.00 g) を加え、加熱還流下で28時間攪拌した。その後、そこへ、酢酸エチルを加え、イオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体 (0.81 g) を得た。

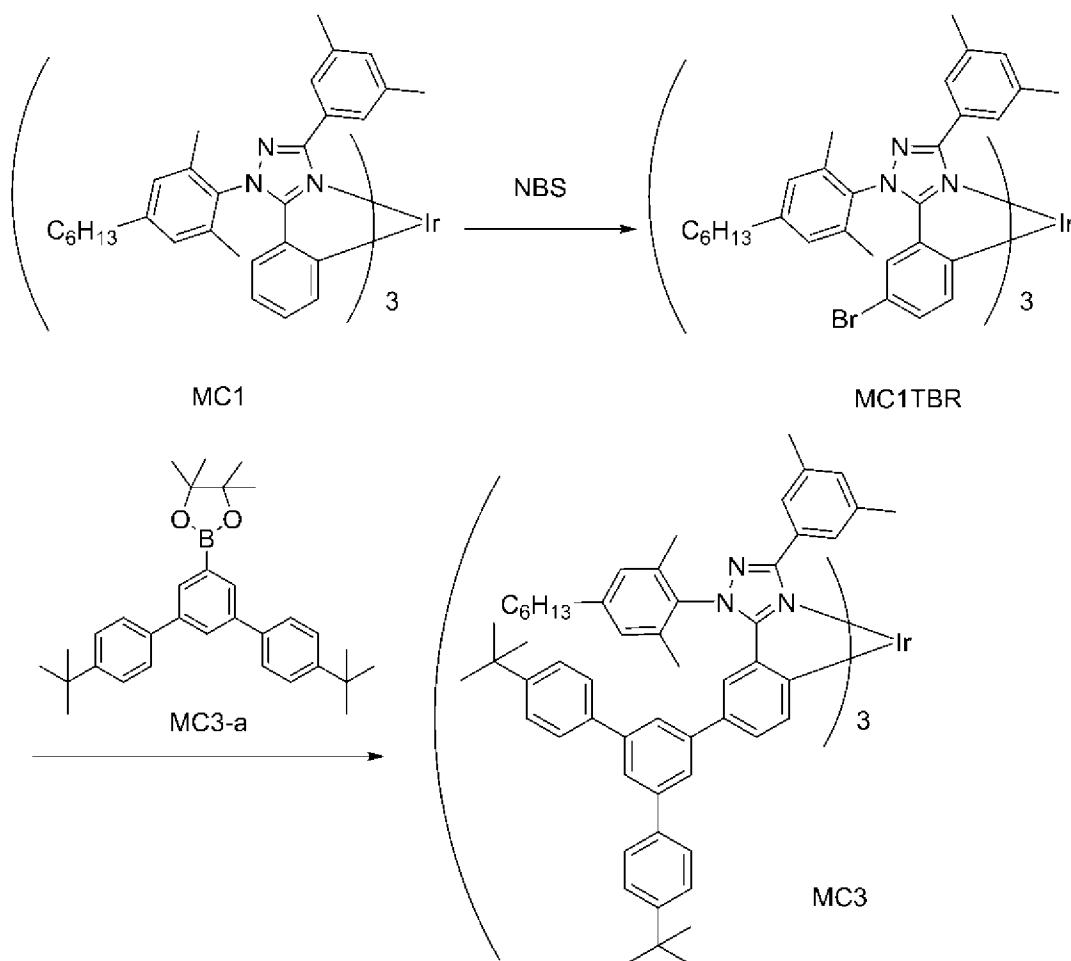
別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (0.81 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (0.29 g)、化合物MC 2 - b (0.645)、ジグライム (0.81 g) および2,6-ルチジン (0.20 g) を加え、150℃で22時間加熱攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒) で精製した後、トルエンおよびヘプタンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC 2 (0.17 g、収率16%) を黄色固体として得た。金属錯体MC 2のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0393] LC-MS (APCI, positive) : m/z = 1478.6 [M + H]⁺

[0394] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz , $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) δ (ppm) = 8.02 (s, 6H), 7.75 (d, 6H), 6.66–6.44 (m, 15H), 6.97 (s, 3H), 6.68–6.44 (m, 12H), 2.14 (s, 18H), 1.98 (s, 9H), 1.74 (s, 9H).

[0395] <実施例3> 金属錯体MC3の合成

[0396] [化110]



[0397] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC1 (0.50 g)、ジクロロメタン (25 mL) およびN-ブロモスクシンイミド (203 mg) を加え、室温で27.5時間攪拌した。その後、そこへ、10重量%の亜硫酸ナトリウム水溶液 (4.20 g) を加え、次いで、イオン交換水 (8.40 mL) を加え、室温で30分間攪拌した。得られた反応溶液から有機層を抽出し、得られた有機層を、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過した。得られたろ液にメタノールを加えることで沈殿を析出させた。得られた沈殿を

ろ過した後、50℃で真空乾燥することにより、金属錯体MC1TBR（0.55g、収率95%）を黄色固体として得た。金属錯体MC1TBRのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0398] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1736.5$ [M + H]⁺

[0399] ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.94 (s, 6H), 7.71 (d, 6H), 6.94 (s, 3H), 6.73–6.70 (m, 3H), 6.29 (d, 3H), 6.25 (d, 3H), 2.72 (t, 6H), 2.10 (s, 18H), 1.84 (s, 9H), 1.77–1.67 (m, 6H), 1.57 (s, 9H), 1.45–1.34 (m, 18H), 0.99–0.94 (m, 9H).

[0400] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC1TBR（0.50g）、化合物MC3-a（0.44g）、トルエン（30mL）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）（7.9mg）および2-ジシクロヘキシルホスフィノー2', 6'-ジメトキシビフェニル（8.5mg）を加え、80℃に昇温した。その後、そこへ、20重量%のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（4.2mL）を加え、加熱還流下で6時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒）で精製することにより、金属錯体MC3（0.54g、収率74%）を黄色固体として得た。金属錯体MC3のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

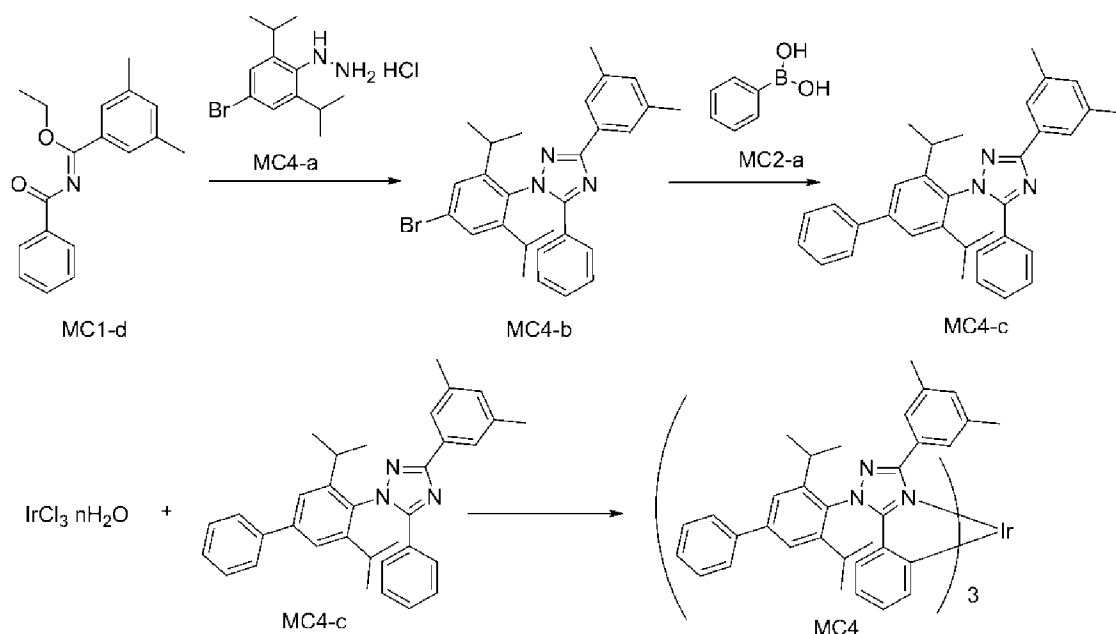
[0401] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 2523.5$ [M + H]⁺

[0402] ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 8.05 (s (br), 6H), 7.70–7.50 (m, 27H), 7.38 (s

(b r), 6 H), 7. 13–7. 01 (m, 9 H), 6. 95 (s, 3 H), 6. 82 (s (b r), 3 H), 6. 65 (s (b r), 3 H), 2. 25 (t, 6 H), 2. 11 (s, 18 H), 2. 02 (s, 9 H) 1. 71–1. 64 (m, 9 H), 1. 48–1. 20 (m, 78 H), 0. 96–0. 86 (m, 9 H).

[0403] <実施例4> 金属錯体MC4の合成

[0404] [化111]



[0405] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC4-a (13.1 g) およびtert-ブチルメチルエーテル (110 mL) を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、水酸化ナトリウム水溶液 (1 mol/L、125 mL) を加え、反応容器を氷浴で冷却しながら30分間攪拌した。得られた反応溶液の有機層を抽出し、有機層であるtert-ブチルメチルエーテル溶液を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC1-d (11.0 g) およびクロロホルム (220 mL) を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、上記で得られたtert-ブチルメチルエーテル溶液を加えた。その後、反応容器を氷浴で冷却しながら7時間攪拌し、次いで、室温で110時間攪拌した。得られた反応溶液にイオン

交換水（330 mL）を加え、有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルムおよびヘキサンの混合溶媒）で精製した後、クロロホルムおよびヘプタンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、化合物MC4-b（10.2 g、収率55%）を白色固体として得た。化合物MC4-bのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0406] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 488.2$ [M+H]⁺

[0407] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.92 (s, 2H), 7.66–7.62 (m, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.52–7.36 (m, 3H), 7.16 (s, 1H), 2.57–2.46 (m, 8H), 1.20 (d, 6H), 0.97 (d, 6H).

[0408] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC4-b（10.2 g）、化合物MC2-a（2.8 g）、ビス[トリ（2-メトキシフェニル）ホスフィン]パラジウム(II)ジクロリド（92.1 mg）、トルエン（102 mL）および20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（36.9 g）を加え、加熱還流下で4時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、シリカゲル（10 g）を加えてろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をヘプタンおよびクロロホルムの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥させることにより、化合物MC4-c（8.55 g、収率84%）を白色固体として得た。化合物MC4-cのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0409] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 486.3$ [M+H]⁺

[0410] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.96 (s, 2H), 7.75 (t, 4H), 7.60–7.55 (m, 4H), 7.5

1.741 (m, 4H), 7.17 (s, 1H), 2.63–2.58 (m, 2H), 2.47 (d, 6H), 1.27 (d, 6H), 1.05 (d, 6H).

[0411] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウム n 水和物 (1.96 g)、化合物MC4-c (5.61 g)、イオン交換水 (20 mL) およびジグライム (80 mL) を加え、150℃で18時間加熱攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー (トルエンおよびメタノールの混合溶媒) で精製した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、固体 (5.16 g) を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (4.5 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (1.93 g)、化合物MC4-c (2.78 g)、ジグライム (4.5 mL)、デカン (4.5 mL) および2,6-ルチジン (1.1 mL) を加え、160℃で31時間加熱攪拌した。その後、そこへ、ジクロロメタンを加え、セライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル (18.6 g) を加えてろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサンおよびジクロロメタンの混合溶媒) で精製した後、トルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC4 (1.9 g、収率24%) を黄色固体として得た。金属錯体MC4のHPLC面積百分率値は98.9%であった。

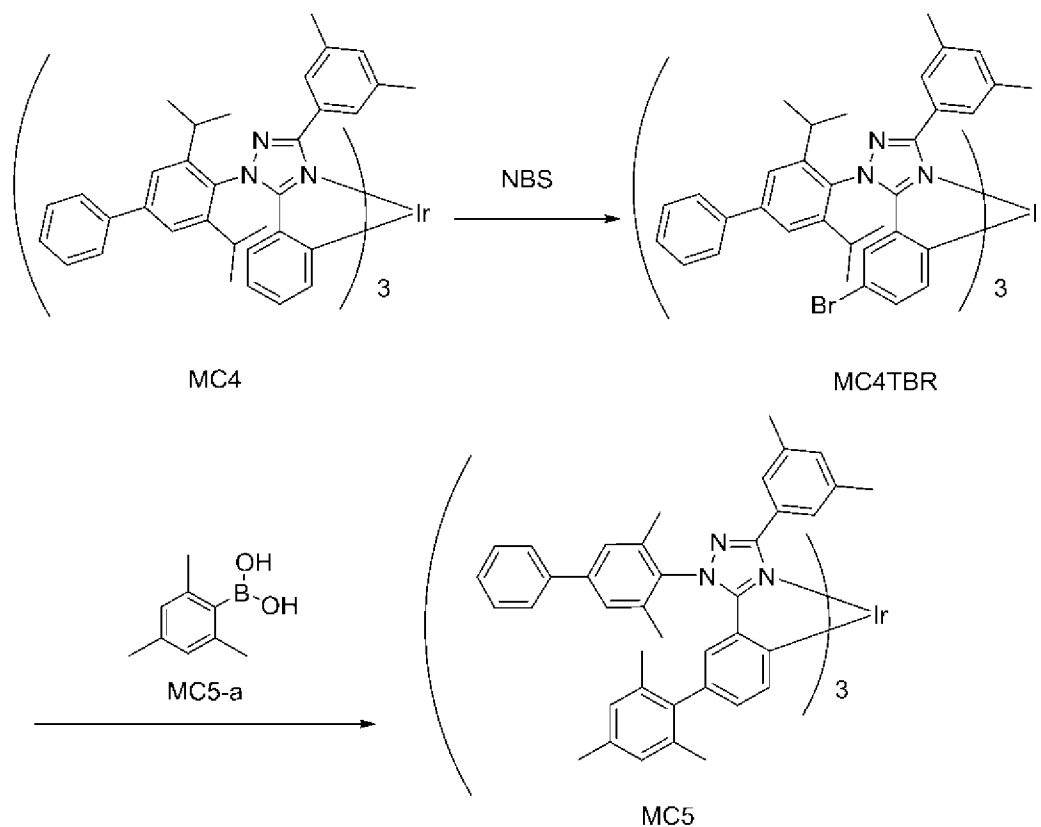
[0412] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1646.8$ [M + H]⁺

[0413] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 9.12–7.10 (m, 27H), 7.00 (s, 3H), 6.72 (t, 3H), 6.

6.2–6.33 (m, 9H), 2.74–1.67 (m, 24H), 1.25 (d, 9H), 1.15–1.00 (m, 18H), 0.84 (d, 9H).

[0414] <実施例5> 金属錯体MC5の合成

[0415] [化112]



[0416] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC4（0.70 g）、ジクロロメタン（35 mL）およびN-ブロモスクシンイミド（825 mg）を加え、室温で40時間攪拌した。その後、そこへ、10重量%の亜硫酸ナトリウム水溶液（7.7 g）を加え、次いで、イオン交換水（15 mL）を加え、室温で30分間攪拌した。得られた反応溶液から有機層を抽出し、得られた有機層を、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過した。得られたろ液にエタノールを加えることで沈殿を析出させた。得られた沈殿をろ過した後、50℃で真空乾燥することにより、金属錯体MC4TBR（0.73 g、収率91%）を黄色固体として得た。金属錯体MC4TBRのHPLC面積百分率値は96%であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC4

TBRの必要量を得た。

[0417] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1880.5$ [M + H]⁺

[0418] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 8.25–7.83 (m, 6H), 7.76 (d, 6H), 7.76–7.46 (m, 15H), 7.04 (s, 3H), 6.83 (d, 3H), 6.50 (s, 3H), 6.31 (d, 3H), 2.33–1.85 (m, 24H), 1.25 (d, 9H), 1.12–1.07 (m, 18H), 0.84 (d, 9H).

[0419] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC4TBR (0.60 g)、化合物MC5-a (0.52 g)、トルエン (18 mL) およびビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) (6.8 mg) を加え、90℃に昇温した。その後、そこへ、20重量%のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (9.1 mL) を加え、加熱還流下で19時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサンおよびジクロロメタンの混合溶媒) で精製した後、トルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC5 (0.30 g、収率47%) を黄色固体として得た。金属錯体MC5のHPLC面積百分率値は97.5%であった。

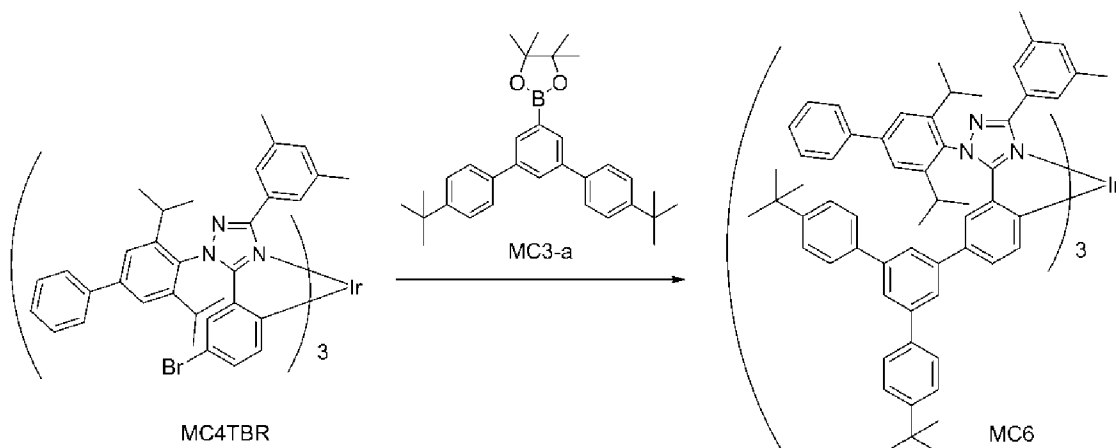
[0420] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 2001.1$ [M + H]⁺

[0421] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.70–7.40 (m, 27H), 7.04 (s, 3H), 6.78 (s, 9H), 6.56–6.52 (m, 3H), 6.21 (s, 3H), 2.43–1.88

(m, 42H), 1.75 (s, 9H), 1.23 (d, 9H), 1.07 – 1.01 (m, 18H), 0.85 (d, 9H).

[0422] <実施例6> 金属錯体MC6の合成

[0423] [化113]



[0424] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC4TBR (0.31g)、化合物MC3-a (0.31g)、トルエン (9.3mL) およびビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) (3.5mg) を加え、90℃に昇温した。その後、そこへ、20重量%のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (2.7mL) を加え、加熱還流下で5時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサンおよびジクロロメタンの混合溶媒) で精製した後、ジクロロメタンおよびヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC6 (0.26g、収率60%) を黄色固体として得た。金属錯体MC6のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

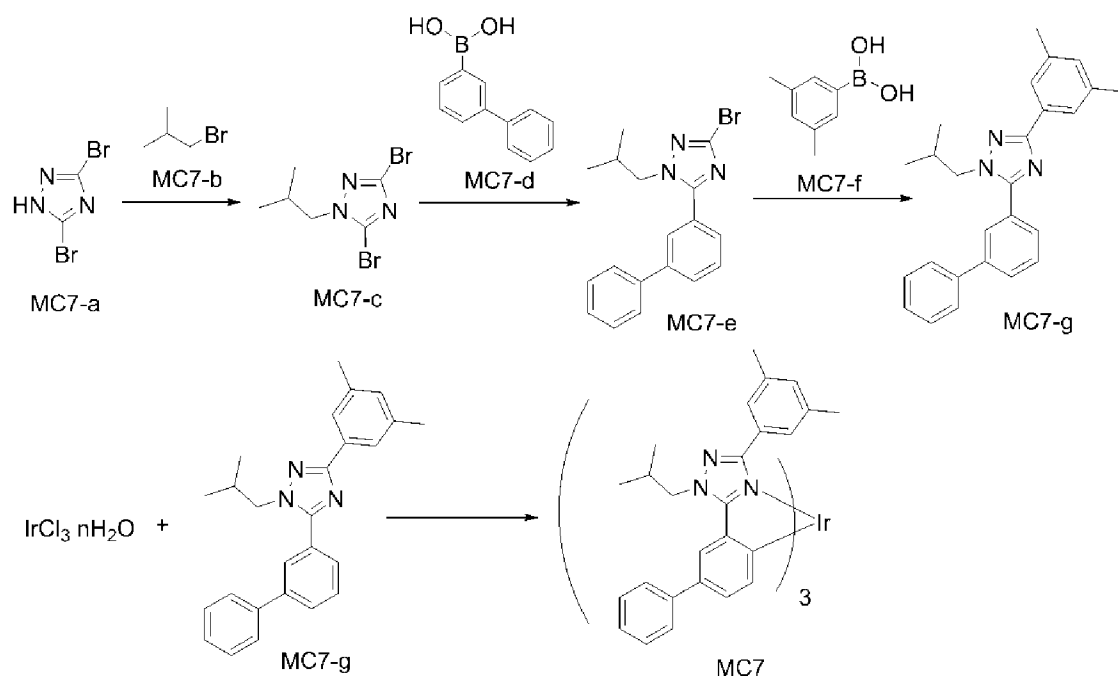
[0425] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 2667.5$ [M + H]⁺

[0426] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300MHz) : δ (ppm) = 8.40 – 7

. 32 (m, 60H), 7.15 (d, 3H), 7.05–7.03 (m, 6H), 6.76 (s, 3H), 2.54–2.50 (m, 3H), 2.18–2.13 (m, 18H), 1.38 (s, 54H), 1.31–1.13 (m, 30H), 0.90 (d, 9H).

[0427] <実施例7> 金属錯体MC7の合成

[0428] [化114]



[0429] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC7-a (100g)、炭酸カリウム (110g) およびN, N'-ジメチルホルムアミド (500mL) を加え、90℃に昇温した。その後、そこへ、化合物MC7-b (109g) を含むN, N'-ジメチルホルムアミド (100mL) 溶液を加え、100℃で1時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、イオン交換水およびクロロホルムを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘプタンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で精製した後、45℃で減圧乾燥することにより、化合物MC7-c (117g、収率94%) を無色油状物として得た。化合物MC7

－cのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC7－cの必要量を得た。

[0430] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 281.9$ [M + H]⁺

[0431] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 3.94 (d, 2H), 2.32–2.23 (m, 1H), 0.95 (d, 6H).

[0432] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC7－c (127 g)、化合物MC7－d (88.9 g)、エタノール (380 mL)、トルエン (1140 mL) およびテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (15.6 g) を加え、55℃に昇温した。その後、そこへ、炭酸ナトリウム水溶液 (2 mol/L, 450 mL) を加え、70℃で29時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、得られ溶液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で複数回精製した後、45℃で減圧乾燥することにより、化合物MC7－e (63.2 g、収率39%) を無色油状物として得た。化合物MC7－eのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0433] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 356.1$ [M + H]⁺

[0434] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.83–7.82 (m, 1H), 7.76–7.74 (m, 1H), 7.63–7.53 (m, 4H), 7.56–7.46 (m, 2H), 7.42–7.39 (m, 1H), 4.03 (d, 2H), 2.38–2.28 (m, 1H), 0.88 (d, 6H).

[0435] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC7－e (25.0 g)、化合物MC7－f (11.6 g)、エタノール (75 mL)、トルエン (225 mL) およびテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム

(0) (2.43 g) を加え、80℃に昇温した。その後、そこへ、炭酸ナトリウム水溶液 (2 mol/L, 70 mL) を加え、80℃で16時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、得られた溶液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘプタンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で精製した後、45℃で減圧乾燥することにより、化合物MC7-g (26.5 g、収率99%) を無色油状物として得た。化合物MC7-gのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0436] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 382.2$ [M + H]⁺

[0437] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.88–7.87 (m, 1H), 7.82–7.80 (m, 2H), 7.75–7.72 (m, 1H), 7.67–7.56 (m, 4H), 7.49–7.45 (m, 2H), 7.41–7.37 (m, 1H), 7.05–7.04 (m, 1H), 4.06 (d, 2H), 2.42–2.38 (m, 7H), 0.88 (d, 6H).

[0438] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (1.43 g)、化合物MC7-g (3.20 g)、イオン交換水 (11 mL) およびジグライム (35 mL) を加え、140℃で18時間加熱攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をtert-ブチルメチルエーテルおよびヘプタンの混合溶媒を用いて再結晶することで、固体 (2.5 g) を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (1.0 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (0.58 g)、化合物MC7-g (1.16 g) および2,6-ルチジン (0.9 mL) を加え、160℃で12時間加熱攪拌した。その後、そこへ、ジクロロメタンを加

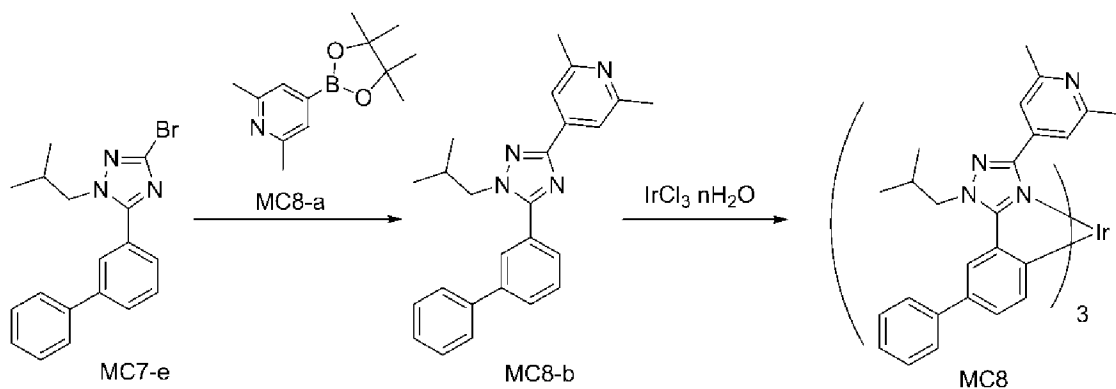
え、セライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液をアセトニトリルに加えたところ、沈殿が生じた。得られた沈殿をろ過することで固体を得た。得られた固体をジクロロメタンに溶解させシリカゲルを加えてろ過した。得られたろ液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィー（トルエン）で精製した後、トルエンおよびメタノールの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC7（270mg、収率20%）を黄色固体として得た。金属錯体MC7のHPLC面積百分率値は88%であった。

[0439] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1334.6$ [$M + H$]⁺

[0440] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300MHz) : δ (ppm) = 7.75 (d, 3H), 7.67–7.64 (m, 6H), 7.49 (t, 6H), 7.39–7.34 (m, 3H), 7.12–7.08 (m, 3H), 6.96 (s, 3H), 6.86–6.83 (m, 3H), 6.50 (s, 6H), 4.53–4.46 (m, 3H), 4.14–4.00 (m, 3H), 2.45–2.32 (m, 3H), 2.23–2.18 (m, 18H), 1.08 (d, 9H), 0.91 (d, 9H).

<実施例8> 金属錯体MC8の合成

[0441] [化115]



[0442] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC7-e（25.0g）、化合物MC8-a（18.0g）、エタノール（75mL）、トルエン（225mL）およびテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム

(0) (2.43 g) を加え、80℃に昇温した。その後、そこへ、炭酸ナトリウム水溶液 (2 mol/L, 70 mL) を加え、80℃で48時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、得られ溶液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で複数回精製した後、45℃で減圧乾燥することにより、化合物MC8-b (24.2 g、収率90%) を黄色油状物として得た。化合物MC8-bのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0443] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 383.2$ [M + H]⁺

[0444] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.87 (s, 1H), 7.78–7.72 (m, 3H), 7.66–7.59 (m, 4H), 7.50–7.46 (m, 2H), 7.42–7.38 (m, 1H), 4.09 (d, 2H), 2.60 (m, 6H), 2.42–2.33 (m, 1H), 0.89 (d, 6H).

[0445] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (1.43 g)、化合物MC8-b (3.21 g)、イオン交換水 (11 mL) およびジグライム (35 mL) を加え、加熱還流下で18時間加熱攪拌した。その後、そこへ、ジクロロメタンを加え、飽和食塩水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、得られたろ液を減圧濃縮することにより油状物を得た。得られた油状物にヘキサンを加えることで沈殿を析出させた。得られた沈殿をろ過し、シクロペンチルメチルエーテルで洗浄した後、50℃で減圧乾燥することにより固体 (3.0 g) を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (1.5 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (0.58 g)、化

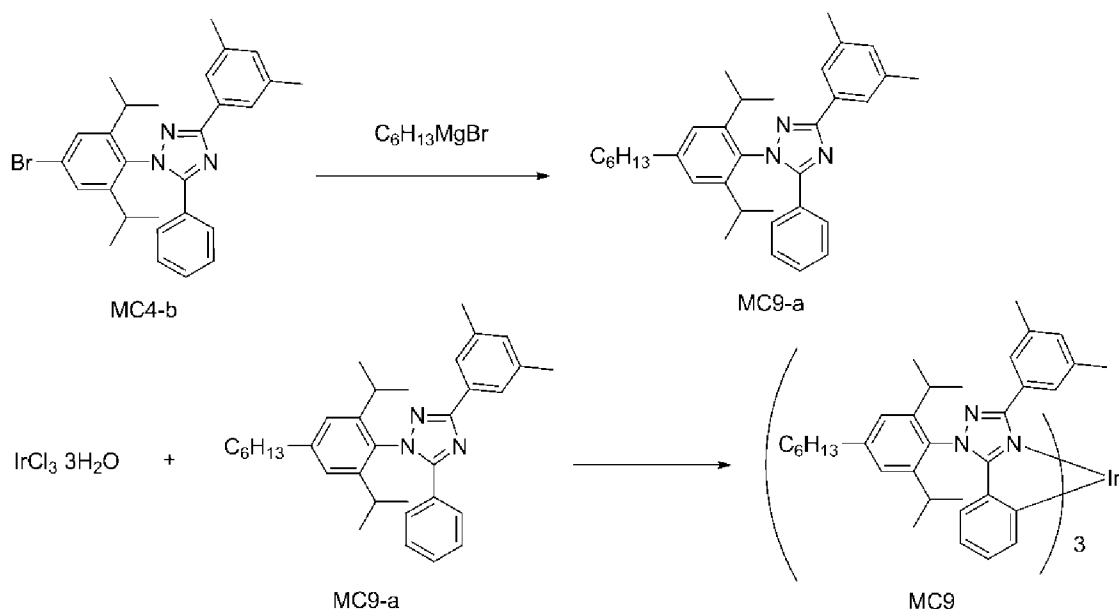
物MC8-b (0.87 g) および2, 6-ルチジン (0.9 mL) を加え、160℃で12時間加熱攪拌した。その後、そこへ、1 vol %のメタノールを含むジクロロメタンを加え、次いで、シリカゲルを加え、セライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をカラムクロマトグラフィー (トルエンおよびメタノールの混合溶媒) で精製した後、トルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC8 (130 mg、収率13%) を黄色固体として得た。金属錯体MC8のHPLC面積百分率値は98.6%であった。

[0446] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1337.6$ [$M + H$]⁺

[0447] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.77 (d, 3H), 7.66–7.63 (m, 6H), 7.50 (t, 6H), 7.40–7.35 (m, 3H), 7.14–7.10 (m, 3H), 6.80 (d, 3H), 6.72–6.48 (m, 6H), 4.57–4.50 (m, 3H), 4.21–4.13 (m, 3H), 2.45–2.31 (m, 21H), 1.09 (d, 9H), 0.92 (d, 9H).

[0448] <実施例9> 金属錯体MC9の合成

[0449] [化116]



[0450] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC 4-b (17.0 g)、シクロペンチルメチルエーテル (150 mL) および [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリド (172 mg) を加え、50℃に昇温した。その後、そこへ、ヘキシルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液 (2 mol/L、35 mL) を加えた後、50℃で5時間攪拌した。その後、そこへ、塩酸水溶液 (1 mol/L、35 mL) を加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水 (85 mL) で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより油状物を得た。得られた油状物に、トルエンおよびシリカゲルを加え、室温で30分間攪拌した。その後、セライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をアセトニトリルを用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥させることにより、化合物MC 9-a (13.7 g、収率80%) を白色固体として得た。化合物MC 9-aのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0451] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 494$ [M+H]⁺

[0452] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.92 (s, 2H), 7.67-7.63 (m, 2H), 7.46-7.33 (m, 3H), 7.18 (s, 2H), 7.14 (s, 1H), 2.76 (t, 2H), 2.57-2.46 (m, 8H), 1.77-1.70 (m, 2H), 1.48-1.42 (m, 6H), 1.21-1.19 (m, 6H), 0.98-0.96 (m, 9H).

[0453] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (2.96 g)、化合物MC 9-a (8.65 g)、イオン交換水 (30 mL) およびジグライム (74 mL) を加え、加熱還流下で18時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄した。得られた洗浄液の有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮することにより固体

を得た。得られた固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエンおよびエタノールの混合溶媒）で精製することにより固体（7.51 g）を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体（7.40 g）、トリフルオロメタンスルホン酸銀（3.19 g）、化合物MC9-a（4.59 g）、2,6-ルチジン（1.66 g）およびデカン（15 mL）を加え、150℃で20時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエンを加え、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタンおよびシクロヘキサンの混合溶媒）で精製した後、トルエンおよびメタノールの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、金属錯体MC9（1.47 g、収率14%）を黄色固体として得た。金属錯体MC9のHPLC面積百分率値は99.4%であった。

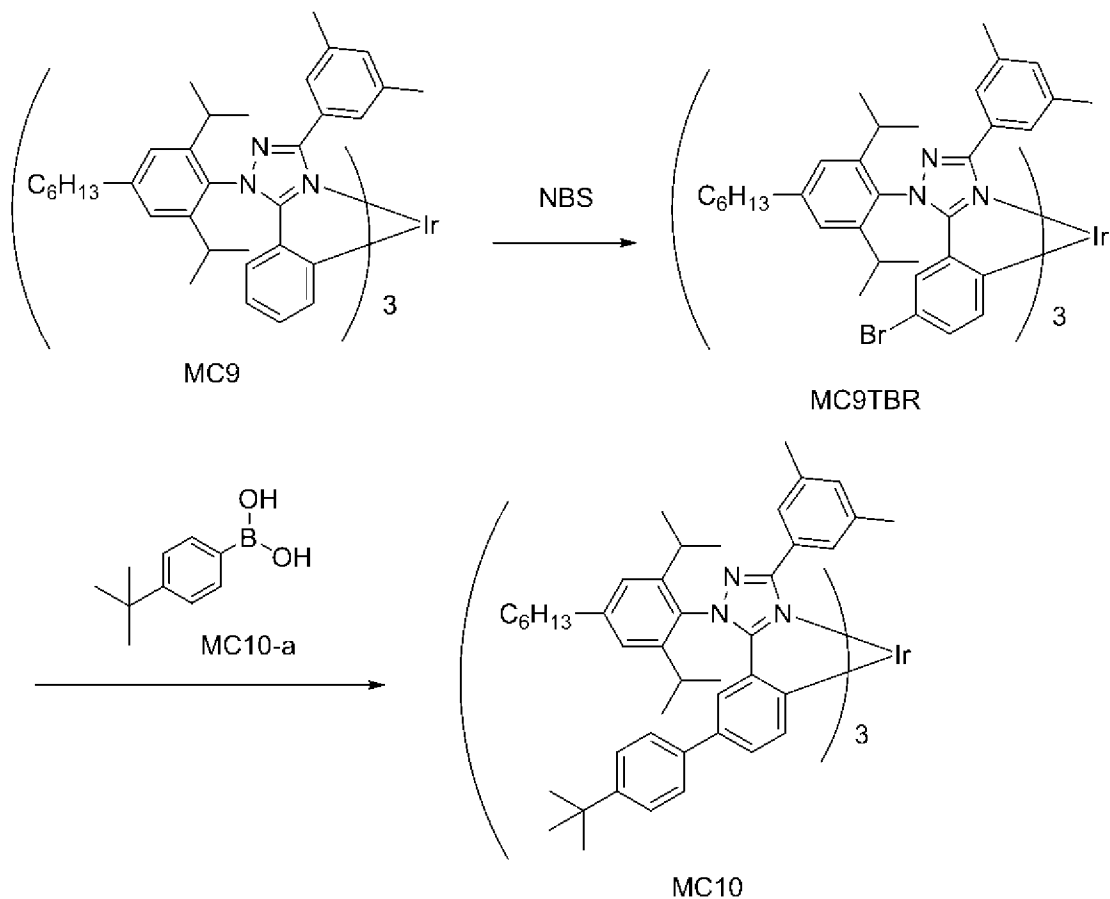
[0454] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1671.0$ [M + H]⁺

[0455] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 8.03 (br, 6H), 7.17 (s, 6H), 6.96 (s, 3H), 6.66 (t, 3H), 6.51–6.41 (m, 6H), 6.32 (d, 3H), 2.76 (t, 6H), 2.23–1.92 (m, 21H), 1.76–1.69 (m, 6H), 1.58 (s, 3H), 1.53–1.42 (m, 18H), 1.16 (d, 9H), 1.01–0.96 (m, 27H), 0.73 (d, 9H).

[0456] <実施例10> 金属錯体MC10の合成

[0457]

[化117]



[0458] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC9（1.36g）、ジクロロメタン（68mL）およびN-ブロモスクシンイミド（1.23g）を加え、室温で32時間攪拌した。その後、そこへ、10重量%の亜硫酸ナトリウム水溶液（8.71g）を加え、次いで、イオン交換水（70mL）を加え、室温で30分間攪拌した。得られた反応溶液から有機層を抽出し、得られた有機層を、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過した。得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体をトルエンに溶解させた後、メタノールを加えることで沈殿を析出させた。得られた沈殿をろ過した後、50℃で真空乾燥することにより、金属錯体MC9TBR（1.47g、収率95%）を黄色固体として得た。金属錯体MC9TBRのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0459] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1903.7$ [M

+ H] +

[0460] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz , $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) δ (ppm) = 8.00 (br, 6H), 7.20 (s, 6H), 6.99 (s, 3H), 6.67 (d, 3H), 6.36 (d, 3H), 6.25 (d, 3H), 2.78 (t, 6H), 2.06–1.69 (m, 30H), 1.46–1.41 (m, 18H), 1.16 (d, 9H), 1.03–0.94 (m, 27H), 0.74 (d, 9H).

[0461] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、金属錯体MC9TBR (1.30g)、化合物MC10-a (0.44g)、トルエン (65mL) および (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) (16mg) を加え、 80°C に昇温した。その後、そこへ、20重量%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (23mL) を加え、加熱還流下で36時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタンおよびシクロヘキサンの混合溶媒) で精製した後、酢酸エチルおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、 50°C で減圧乾燥することにより、金属錯体MC10 (0.93g、収率72%) を黄色固体として得た。金属錯体MC10のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

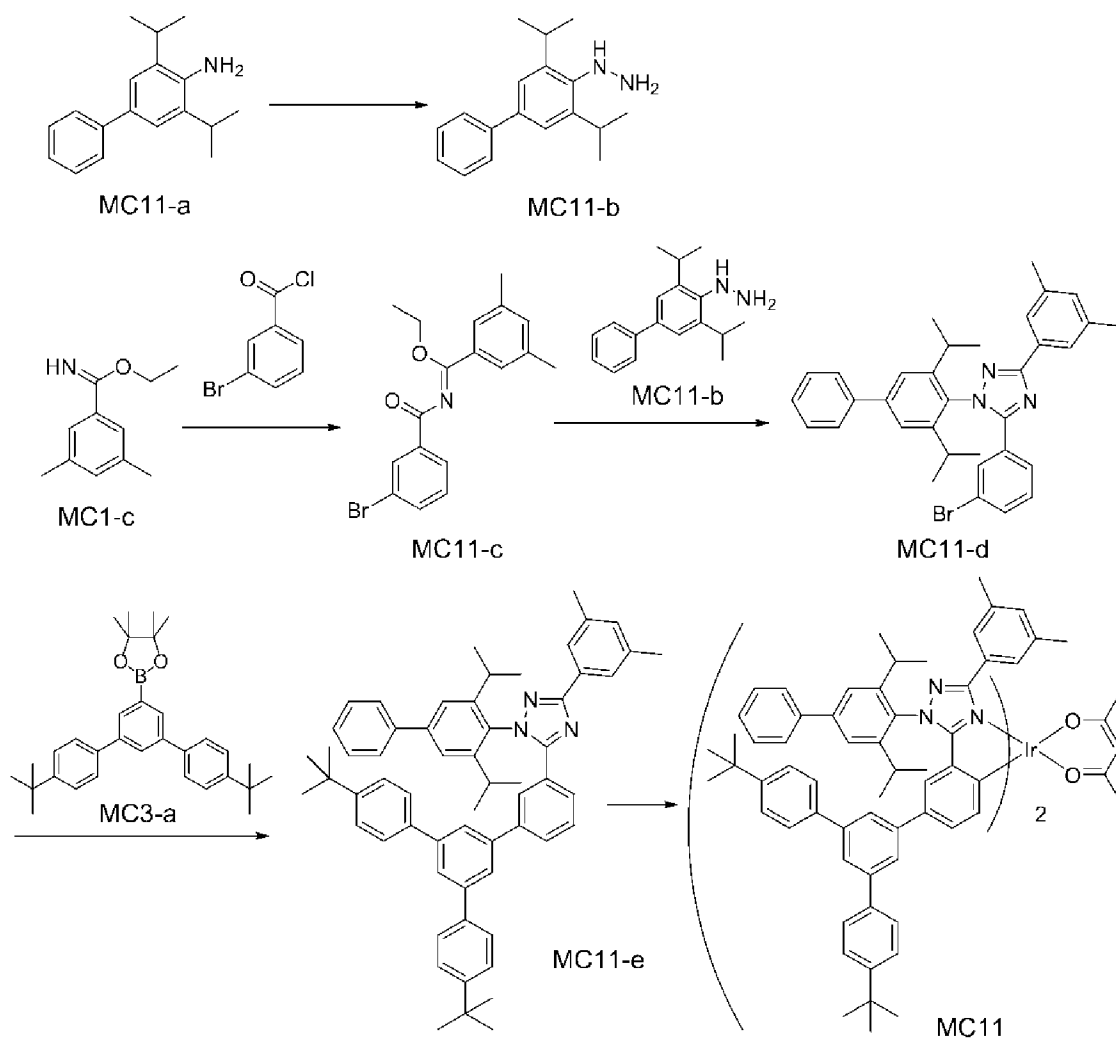
[0462] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 2067.3$ [M + H] +

[0463] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz , $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) δ (ppm) = 8.04 (br, 6H), 7.30–7.26 (m, 12H), 7.06–6.98 (m, 12H), 6.70 (s, 3H), 6.54 (d, 3H), 2.82 (t, 6H), 2.32–1.78 (m, 27H), 1.59–1.42 (m, 21H), 1.34 (s, 27H), 1.20 (d, 9H), 1.10 (

d, 9 H), 1.04–0.98 (m, 18 H), 0.73 (d, 9 H).

[0464] <実施例 11> 金属錯体MC11の合成

[0465] [化118]



[0466] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC11-a (140 g) および濃塩酸 (1.26 L) を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、亜硝酸ナトリウム (50 g) を加え、反応容器を氷浴で冷却しながら30分間攪拌した。その後、そこへ、塩化スズ (II) (400 g) を加えた後、室温で18時間攪拌した。その後、得られた反応液を減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサンおよびジエチルエーテルの混合溶媒により洗浄することにより、固体を得た。得られた固体にtert-ブチルメチルエーテルおよび10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、有機層を抽出し

た。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた後、減圧濃縮することにより、化合物MC 11-b (125 g、収率83%)を白色固体として得た。

[0467] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC 1-c (80 g)、3-ブロモ塩化ベンゾイル (100 g) およびクロロホルムを加え、次いで、トリエチルアミン (94 mL) を加え、室温で16時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣に、ヘプタンを加え、白色固体を含む溶液を得た。得られた白色固体を含む溶液をろ過した後、得られたろ液を濃縮することにより、化合物MC 11-c (90 g、収率55%)を得た。

[0468] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC 11-c (90 g)、化合物MC 11-b (56 g)、トリエチルアミン (100 mL) および四塩化炭素を加え、50℃で3日間攪拌した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチルおよびヘキサンの混合溶媒) で精製することにより、化合物MC 11-d (45 g、収率32%)を白色固体として得た。化合物MC 11-dのHPLC面積百分率値は94.8%であった。この作業を繰り返し行うことで、化合物MC 11-dの必要量を得た。

[0469] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC 11-d (60 g)、化合物MC 3-a (55 g)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (980 mg)、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 (440 mg)、トルエンおよび40重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (156 g) を加え、加熱還流下で18時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮することで固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で精製した後、トルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥させることにより、化合物MC 11-e (85 g、収率9

7%)を白色固体として得た。化合物MC11-eのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0470] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 826.5$ [M+H]⁺

[0471] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ (ppm) = 8.00 (t, 1H), 7.96 (s, 2H), 7.87–7.82 (m, 3H), 7.68–7.46 (m, 18H), 7.17 (s, 1H), 2.71–2.62 (m, 2H), 2.47 (s, 6H), 1.42 (s, 18H), 1.29 (d, 6H), 1.07 (s, 6H).

[0472] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (6.38 g)、化合物MC11-e (31.1 g)、イオン交換水 (51 mL) およびジグライム (151 mL) を加え、加熱還流下で36時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄した。得られた洗浄液の有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエンおよびエタノールの混合溶媒) で精製することにより固体 (28.5 g) を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体 (0.60 g)、アセチルアセトン (0.96 g)、炭酸ナトリウム (0.34 g) および2-エトキシエタノール (18 mL) を加え、120℃で2時間攪拌することで沈殿を析出させた。得られた沈殿をろ過し、2-エトキシエタノール (30 mL)、イオン交換水 (30 mL) およびメタノール (30 mL) の順で洗浄することにより固体を得た。得られた固体をジクロロメタン (5 mL) に溶解させた後、シリカゲル (3 g) を敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより固体を得た。得られた固体を、酢酸エチルを用いて再結晶した後、さらにトルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥させることにより、金属錯体MC11 (0.40 g、収率65%) を黄色固体として得

た。金属錯体MC 1 1のHPLC面積百分率値は97.9%であった。

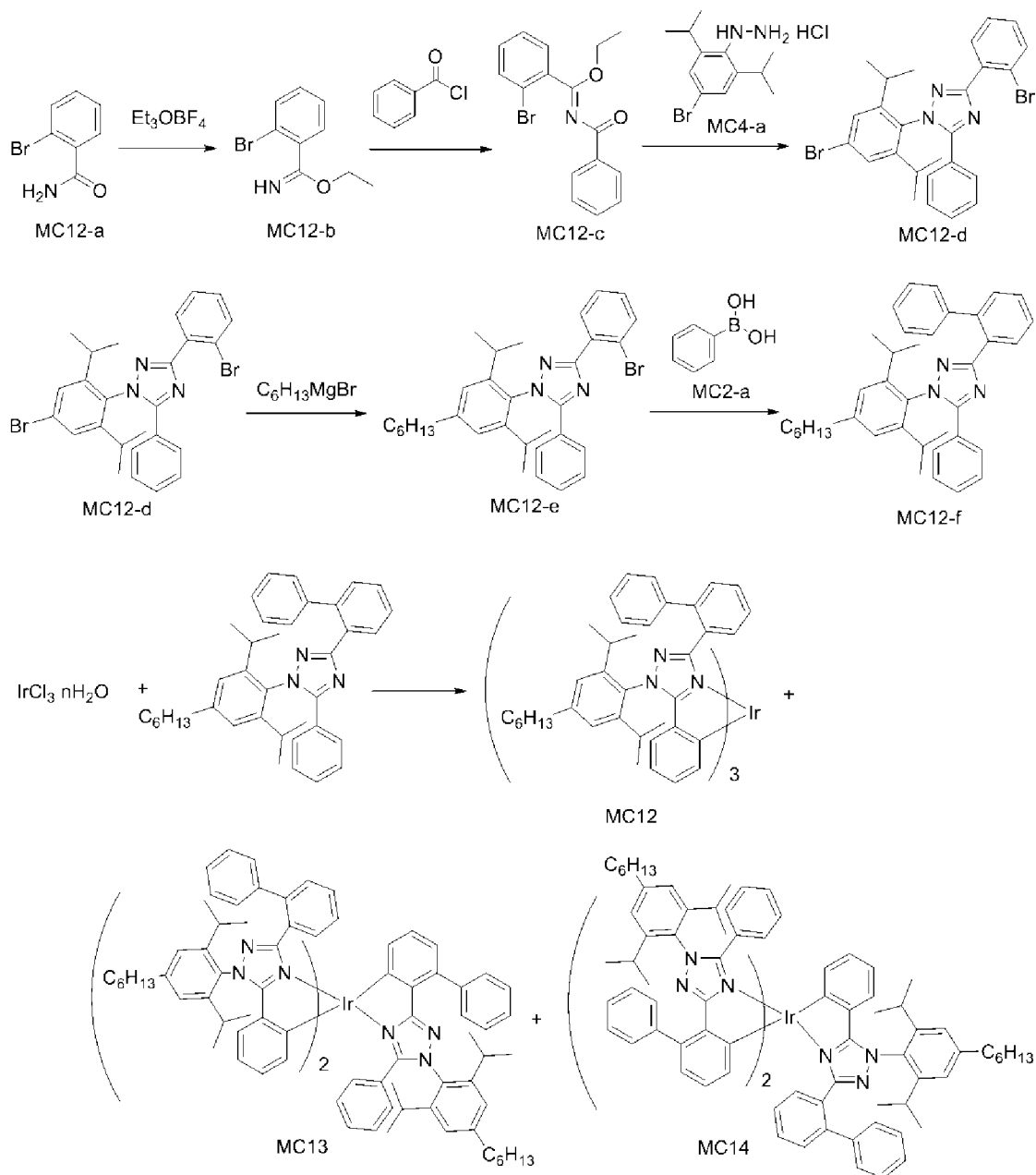
[0473] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 1980.0$ [M+K]⁺

[0474] ¹H-NMR (300MHz、CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.78 (d, 4H), 7.69-7.65 (m, 10H), 7.53-7.50 (m, 18H), 7.36-7.30 (m, 12H), 7.07-7.04 (m, 4H), 4.71 (s, 1H), 3.15-3.06 (m, 2H), 2.86-2.77 (m, 2H), 2.25 (s, 12H), 1.46-1.26 (m, 66H).

[0475] <実施例12> 金属錯体MC 1 2、MC 1 3およびMC 1 4の合成

[0476]

[化119]



[0477] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC12-a (90.0 g) およびジクロロメタン (900 mL) を加えた。その後、そこへ、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボレーートのジクロロメタン溶液 (1 mol/L、525 mL) を加え、室温で38時間攪拌した。その後、そこへ、炭酸水素ナトリウム水溶液 (1 mol/L、525 mL) を加え、室温で30分攪拌した。得られた反応溶液の有機層を抽出した後、得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層にヘプタン (20

0 mL)を加えた後、ジクロロメタンを減圧濃縮することにより、白色固体を含む溶液を得た。得られた白色固体を含む溶液をろ過した後、得られたろ液を濃縮することにより、化合物MC12-b (74.2 g、収率65%)を黄色油状物として得た。化合物MC12-bのHPLC面積百分率値は98.6%であった。

[0478] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 228$ [M+H]⁺

[0479] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC12-b (33.5 g)、塩化ベンゾイル (52.4 g) およびクロロホルム (730 mL)を加え、次いで、トリエチルアミン (52.0 mL)を加え、室温で66時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧濃縮し、得られた残渣に、シクロペンチルメチルエーテル (600 mL)を加え、ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム)で精製することにより、化合物MC12-c (88.0 g、収率78%)を黄色油状物として得た。化合物MC12-cのHPLC面積百分率値は91.3%であった。

[0480] TLC/MS (DART, positive) : $m/z = 332$ [M+H]⁺

[0481] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC4-a (56.8 g) およびtert-ブチルメチルエーテル (570 mL)を加え、氷浴を用いて反応容器を0℃～10℃の範囲なるように冷却した。その後、そこへ、水酸化ナトリウム水溶液 (1 mol/L、550 mL)を加え、氷浴を用いて反応容器を0℃～10℃の範囲となるよう冷却しながら30分間攪拌した。得られた反応溶液の有機層を抽出し、有機層であるtert-ブチルメチルエーテルを得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC12-c (60.0 g) およびクロロホルム (1.20 L)を加え、反応容器を氷浴に設置して冷却した。その後、そこへ、上記で得られたtert-ブチ

ルメチルエーテル溶液を加えた。その後、反応容器を氷浴で冷却しながら6時間攪拌し、次いで、室温で100時間攪拌し、次いで、加熱還流下で200時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応溶液にイオン交換水(500 mL)を加え、有機層を抽出し、得られた有機層を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製した後、ヘプタンを用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、化合物MC12-d(58.5 g、収率66%)を白色固体として得た。化合物MC12-dのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0482] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 538.1$ [M+H]⁺

[0483] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂-d₂) : δ (ppm) = 8.06–8.04 (m, 1H), 7.82–7.79 (m, 1H), 7.68–7.62 (m, 2H), 7.53–7.36 (m, 7H), 2.63–2.49 (m, 2H), 1.22 (d, 6H), 1.00 (d, 6H).

[0484] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC12-d(30.0 g)、シクロペンチルメチルエーテル(1.20 L)および[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド(230 mg)を加え、40℃に昇温した。その後、そこへ、ヘキシルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液(2 mol/L、33.4 mL)を加えた後、40℃で3時間攪拌した。その後、そこへ、塩酸水溶液(1 mol/L、80 mL)を加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水(300 mL)で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル(30 g)を加えてろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒)で精製することにより、化合物MC12-e(28.5 g、収率79%)を無色油状物として得た。化合物MC12-eのHPLC面積百分率値は84%であった。

[0485] LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 544.2$ [M+H]⁺

] +

[0486] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MC12-e (23.0 g)、化合物MC2-a (5.20 g)、トルエン (460 mL) および (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) (251 mg) を加え、80℃に昇温した。その後、そこへ、10重量%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (276 mL) を加え、加熱還流下で32時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエンを加え、有機層を抽出した。得られた有機層をイオン交換水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲルおよびセライトを敷いたろ過器でろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒) で精製した後、アセトニトリルを用いて再結晶した。その後、50℃で減圧乾燥することにより、化合物MC12-f (15.2 g、収率79%) を白色固体として得た。化合物MC12-fのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

[0487] LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 542.4$ [M+H]⁺

[0488] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.96–7.93 (m, 1H), 7.63–7.53 (m, 3H), 7.45–7.27 (m, 10H), 7.14 (s, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.46–2.33 (m, 2H), 1.78–1.68 (m, 2H), 1.48–1.38 (m, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.01–0.94 (m, 9H).

[0489] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、塩化イリジウムn水和物 (3.14 g)、化合物MC12-f (10.0 g)、イオン交換水 (25 mL) およびジグライム (78 mL) を加え、130℃で42時間攪拌した後、室温まで冷却した。その後、そこへ、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄し、有機層を得た。得られた有機層を減圧濃縮することにより固体を得た。

得られた固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエンおよびエタノールの混合溶媒）で精製することにより固体（10.0 g）を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体（10.0 g）、トリフルオロメタンスルホン酸銀（2.94 g）およびアセトニトリル（250 mL）を加え、加熱還流下で2時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、セライトを敷いたろ過器を用いてろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することにより油状物を得た。得られた油状物をアルミナカラムクロマトグラフィー（アセトニトリル）で精製した後、室温でアルゴンガスを用いて乾燥することにより、固体（9.94 g）を得た。

別途用意した反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、上記で得られた固体（9.0 g）、化合物MC12-f（4.54 g）、2,6-ルチジン（3.5 mL）およびペンタデカン（4.5 mL）を加え、190℃で70時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、ジクロロメタン（130 mL）を加え、反応混合物をジクロロメタンに溶解させた。その後、そこへ、2-プロパノール（30 mL）を加え、ジクロロメタンを減圧濃縮すると沈殿が生じた。得られた沈殿をろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を減圧濃縮することで油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエンおよびヘキサンの混合溶媒）で精製した後、さらに逆相カラムクロマトグラフィー（アセトニトリルおよび酢酸エチルの混合溶媒）で複数回精製することにより、金属錯体MC12、金属錯体MC13および金属錯体MC14がそれぞれ分離された状態で得た。

得られた金属錯体MC12をさらに、アセトニトリルを用いて再結晶し、50℃で減圧乾燥することにより黄色固体（70 mg、収率0.6%）として得た。金属錯体MC12のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。得られた金属錯体MC13をさらに、ジクロロメタン、アセトニトリルおよびメタノールの混合溶媒を用いて再結晶し、50℃で減圧乾燥することにより、黄色固体（120 mg、収率1.1%）として得た。金属錯体MC13のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。得られた金属錯体

MC 1 4 をさらに、ジクロロメタンおよびアセトニトリルの混合溶媒を用いて再結晶し、5 0℃で減圧乾燥することにより黄色固体（2 3 0 m g、収率 2 . 1 %）として得た。金属錯体MC 1 4 のH P L C面積百分率値は9 8 . 7 %であった。

[0490] 金属錯体MC 1 2

LC-MS (APCI, positive) : $m/z = 1815.0$ [M + H]⁺

[0491] ¹H-NMR (300MHz、CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 9.19–9.16 (m, 3H), 7.39–7.26 (m, 9H), 6.97–6.88 (m, 15H), 6.72 (t, 3H), 6.61 (t, 3H), 6.52 (d, 3H), 6.44–6.35 (m, 6H), 6.22 (d, 3H), 2.54 (t, 6H), 1.89–1.83 (m, 3H), 1.60–1.50 (m, 6H), 1.43–1.34 (m, 3H), 1.30–1.24 (m, 18H), 0.86–0.72 (m, 27H), 0.55 (d, 9H), 0.47 (d, 18H).

[0492] 金属錯体MC 1 3

LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 1852.9$ [M + K]⁺

[0493] ¹H-NMR (300MHz、CD₂Cl₂-d₂) δ (ppm) = 7.96 (d, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.29–6.36 (m, 41H), 6.22 (d, 1H), 2.62 (t, 2H), 2.53 (t, 2H), 2.48–2.31 (m, 4H), 2.21–2.06 (m, 1H), 1.90–1.74 (m, 1H), 1.67–1.57 (m, 2H), 1.37–1.15 (m, 27H), 1.04 (d, 3H), 0.96–0.91 (m, 6H), 0.87–0.73 (m, 15H), 0.65–0.51 (m, 12H), 0.35 (d, 3H), 0.26 (d, 3H).

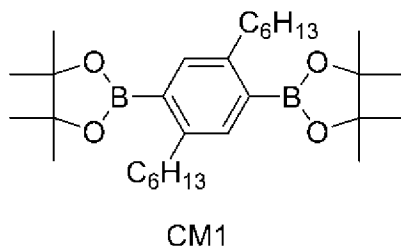
[0494] 金属錯体MC 1 4

LC-MS (ESI, positive) : $m/z = 1852.9$ $[M+K]^+$

[0495] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) δ (ppm) = 7.47–7.33 (m, 4H), 7.28–7.18 (m, 4H), 7.11–6.78 (25H), 6.67–6.51 (m, 9H), 6.31 (d, 1H), 6.21 (d, 2H), 2.63–2.50 (m, 3H), 2.43–2.37 (m, 4H), 2.30–2.19 (m, 1H), 2.18–2.06 (m, 1H), 2.05–1.97 (m, 1H), 1.65–1.53 (m, 2H), 1.42–1.15 (m, 27H), 1.05–1.01 (m, 3H), 0.97–0.93 (m, 3H), 0.87–0.76 (m, 18H), 0.72–0.64 (m, 9H), 0.62–0.56 (m, 6H), 0.43 (d, 3H).

[0496] <合成例1> 単量体CM1の合成

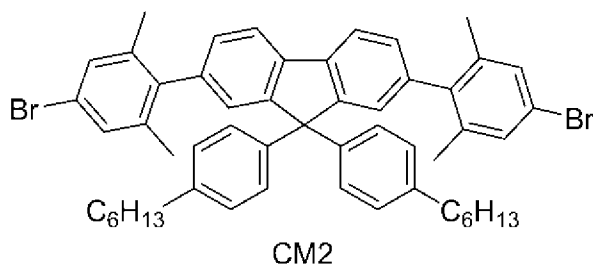
[0497] [化120]



[0498] 単量体CM1は、特開2010-189630号公報に記載の方法に従って合成した。

[0499] <合成例2> 単量体CM2の合成

[0500] [化121]



[0501] 単量体CM2は、国際公開第2015/008851号に記載の方法に従

って合成した。

[0502] <合成例3> 高分子化合物P1の合成

反応容器内の気体を窒素ガス雰囲気とした後、化合物CM1（1.28g）、化合物CM2（2.18g）およびトルエン（55ml）を加え、80℃に加熱した。その後、そこへ、ビス〔トリス（2-メトキシフェニル）ホスフィン〕パラジウムジクロリド（2.34mg）および20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（9.1g）を加え、アルゴンガス還流下で4時間攪拌した。その後、そこへ、2-イソプロピルフェニルボロン酸（0.0630g）、ビス〔トリス（2-メトキシフェニル）ホスフィン〕パラジウムジクロリド（2.17mg）および20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（9.1g）を加え、アルゴンガス還流下で15.5時間攪拌した。その後、そこへ、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（0.72g）をイオン交換水（14ml）に溶解させた溶液を加え、85℃で5時間攪拌した。得られた有機層を冷却した後、3.6重量%塩酸で2回、2.5重量%アンモニア水で2回、イオン交換水で5回、順次洗浄した。得られた有機層をメタノールに滴下したところ沈殿が生じた。得られた沈殿をろ過し、乾燥させることにより、固体を得た。得られた固体をトルエンに溶解させ、予めトルエンを通液したシリカゲルカラムおよびアルミナカラムに通液した。得られた溶液をメタノールに滴下することで沈殿を生じさせ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物P1（2.279g）を得た。高分子化合物P1のポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）は、 $M_n = 7.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.3 \times 10^5$ であった。

[0503] 高分子化合物P1は、仕込み原料から求めた理論値では、それぞれの単量体から誘導される構成単位が、下記表2に示されるモル比で構成されてなる共重合体である。

[0504]

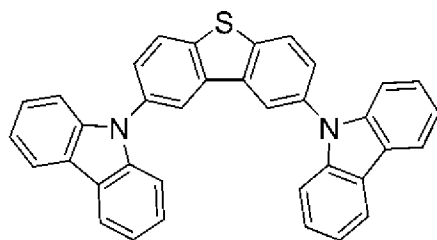
[表2]

P1	単量体	CM1	CM2
	モル比 [mol%]	50	50

[0505] <実施測定例1>発光安定性の測定

[0506] 金属錯体MC1と、式(H-113)で表される化合物(以下、「化合物H-113」ともいう。)(Luminescence Technology社製、LT-N4013)とを、2.0重量%の濃度で溶解させたトルエン溶液(金属錯体MC1:化合物H-113=25重量%:75重量%)を調製した。

[0507] [化122]



(H-113)

[0508] ガラス基板上に、上記で得られたトルエン溶液をスピンコート法により75nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下(酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下)において、130℃、10分間加熱させることにより有機層を形成した。

[0509] 有機層を形成した基板を蒸着機内において、 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、アルミニウムを約80nm蒸着した。蒸着後、窒素ガス雰囲気下(酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下)において、ガラス基板を用いて封止することにより、測定試料FL-1を作製した。

[0510] 測定試料FL-1の発光輝度が 2130 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-1から観測された発光の発光スペクトルピークは462nmであり、色度CIE(x, y)は、(0.150, 0.224)であり、金属錯体MC1に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料 F L - 1 を連続的に発光させ、発光輝度が測定開始時の発光輝度に対して 85 % になるまでの時間（以下、「L T 85」という）を測定した。結果を表 3 に示す。

[0511] <実施測定例 2>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体 M C 1 に代えて、金属錯体 M C 2 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様にして、測定試料 F L - 2 を作製し、発光安定性を測定した。

[0512] 上記式（17）に従って、測定試料 F L - 1 の発光の光子数と同数になる測定試料 F L - 2 の発光輝度を算出すると、 2290 cd/m^2 であった。

[0513] 測定試料 F L - 2 の発光輝度が 2290 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料 F L - 2 から観測された発光の発光スペクトルピークは 466 nm であり、色度 C I E (x, y) は、(0.154, 0.251) であり、金属錯体 M C 2 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料 F L - 2 を連続的に発光させ、L T 85 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0514] <実施測定例 3>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体 M C 1 に代えて、金属錯体 M C 3 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様にして、測定試料 F L - 3 を作製し、発光安定性を測定した。

[0515] 上記式（17）に従って、測定試料 F L - 1 の発光の光子数と同数になる測定試料 F L - 3 の発光輝度を算出すると、 2570 cd/m^2 であった。

[0516] 測定試料 F L - 3 の発光輝度が 2570 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料 F L - 3 から観測された発光の発光スペクトルピークは 473 nm であり、色度 C I E (x, y) は、(0.150, 0.315) であり、金属錯体 M C 3 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料 F L - 3 を連続

的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0517] <実施測定例4>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC4を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-4を作製し、発光安定性を測定した。

[0518] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光の光子数と同数になる測定試料FL-4の発光輝度を算出すると、 2010 cd/m^2 であった。

[0519] 測定試料FL-4の発光輝度が 2010 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-4から観測された発光の発光スペクトルピークは 455 nm であり、色度CIE(x, y)は、(0.149, 0.204)であり、金属錯体MC4に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-4を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0520] <実施測定例5>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC5を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-5を作製し、発光安定性を測定した。

[0521] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光の光子数と同数になる測定試料FL-5の発光輝度を算出すると、 2280 cd/m^2 であった。

[0522] 測定試料FL-5の発光輝度が 2280 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-5から観測された発光の発光スペクトルピークは 464 nm であり、色度CIE(x, y)は、(0.150, 0.253)であり、金属錯体MC5に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-5を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0523] <実施測定例6>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体MC 1 に代えて、金属錯体MC 6 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様にして、測定試料FL-6 を作製し、発光安定性を測定した。

[0524] 上記式 (17) に従って、測定試料FL-1 の発光の光子数と同数になる測定試料FL-6 の発光輝度を算出すると、 2460 cd/m^2 であった。

[0525] 測定試料FL-6 の発光輝度が 2460 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-6 から観測された発光の発光スペクトルピークは 472 nm であり、色度CIE (x, y) は、(0.147, 0.296) であり、金属錯体MC 6 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-6 を連続的に発光させ、LT85 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0526] <実施測定例 7>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体MC 1 に代えて、金属錯体MC 7 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様にして、測定試料FL-7 を作製し、発光安定性を測定した。

[0527] 上記式 (17) に従って、測定試料FL-1 の発光の光子数と同数になる測定試料FL-7 の発光輝度を算出すると、 2560 cd/m^2 であった。

[0528] 測定試料FL-7 の発光輝度が 2560 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-7 から観測された発光の発光スペクトルピークは 474 nm であり、色度CIE (x, y) は、(0.150, 0.315) であり、金属錯体MC 7 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-7 を連続的に発光させ、LT85 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0529] <実施測定例 8>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体MC 1 に代えて、金属錯体MC 8 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様にして、測定試料FL-8 を作製し、発光安定

性を測定した。

[0530] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光の光子数と同数になる測定試料FL-8の発光輝度を算出すると、 2480 cd/m^2 であった。

[0531] 測定試料FL-8の発光輝度が 2480 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-8から観測された発光の発光スペクトルピークは 472 nm であり、色度CIE(x, y)は、(0.150, 0.300)であり、金属錯体MC8に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-8を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0532] <実施測定例9>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC9を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-9を作製し、発光安定性を測定した。

[0533] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光の光子数と同数になる測定試料FL-9の発光輝度を算出すると、 1890 cd/m^2 であった。

[0534] 測定試料FL-9の発光輝度が 1890 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-9から観測された発光の発光スペクトルピークは 454 nm であり、色度CIE(x, y)は、(0.149, 0.190)であり、金属錯体MC9に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-9を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0535] <実施測定例10>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC10を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-10を作製し、発光安定性を測定した。

[0536] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光の光子数と同数に

なる測定試料FL-10の発光輝度を算出すると、 2530 cd/m^2 であった。

[0537] 測定試料FL-10の発光輝度が 2530 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-10から観測された発光の発光スペクトルピークは 473 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.149, 0.309)であり、金属錯体MC10に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-10を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0538] <実施測定例11>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC12を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-11を作製し、発光安定性を測定した。

[0539] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光のフォトン数と同数になる測定試料FL-11の発光輝度を算出すると、 1950 cd/m^2 であった。

[0540] 測定試料FL-11の発光輝度が 1950 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-11から観測された発光の発光スペクトルピークは 455 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.157, 0.199)であり、金属錯体MC12に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-11を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0541] <実施測定例12>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC13を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-12を作製し、発光安定性を測定した。

[0542] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光のフォトン数と同数に

なる測定試料FL-12の発光輝度を算出すると、 1870 cd/m^2 であった。

[0543] 測定試料FL-12の発光輝度が 1870 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-12から観測された発光の発光スペクトルピークは 456 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.148, 0.192)であり、金属錯体MC13に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-12を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0544] <実施測定例13>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC14を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-13を作製し、発光安定性を測定した。

[0545] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光のフォトン数と同数になる測定試料FL-13の発光輝度を算出すると、 1910 cd/m^2 であった。

[0546] 測定試料FL-13の発光輝度が 1910 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-13から観測された発光の発光スペクトルピークは 455 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.148, 0.196)であり、金属錯体MC14に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-13を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0547] <比較測定例1>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MM1を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料CFL-1を作製し、発光安定性を測定した。

[0548] 上記式(17)に従って、測定試料FL-1の発光のフォトン数と同数に

なる測定試料CFL-1の発光輝度を算出すると、 1980 cd/m^2 であった。

- [0549] 測定試料CFL-1の発光輝度が 1980 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料CFL-1から観測された発光の発光スペクトルピークは 461 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.146, 0.203)であり、金属錯体MM1に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料CFL-1を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

- [0550] <比較測定例2>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MM2を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料CFL-2を作製し、発光安定性を測定した。

- [0551] 上記式(17)に従って、測定試料FCL-1の発光のフォトン数と同数になる測定試料CFL-2の発光輝度を算出すると、 2490 cd/m^2 であった。

- [0552] 測定試料CFL-2の発光輝度が 2490 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料CFL-2から観測された発光の発光スペクトルピークは 474 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.149, 0.299)であり、金属錯体MM2に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料CFL-2を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

- [0553] <比較測定例3>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MM3を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料CFL-3を作製し、発光安定性を測定した。

- [0554] 上記式(17)に従って、測定試料FCL-1の発光のフォトン数と同数になる測定試料CFL-3の発光輝度を算出すると、 2070 cd/m^2 であった。

[0555] 測定試料CFL-3の発光輝度が 2070 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料CFL-3から観測された発光の発光スペクトルピークは 455 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.153, 0.214)であり、金属錯体MM3に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料CFL-3を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表3に示す。

[0556] <実施測定例14>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MC11を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料FL-14を作製し、発光安定性を測定した。

[0557] 測定試料FL-14の発光輝度が 430 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-14から観測された発光の発光スペクトルピークは 480 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.164, 0.300)であり、金属錯体MC11に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-14を連続的に発光させ、LT85を測定した。結果を表4に示す。

[0558] <比較測定例4>発光安定性の測定

実施測定例1における金属錯体MC1に代えて、金属錯体MM3を用いた以外は、実施測定例1と同様にして、測定試料CFL-4を作製し、発光安定性を測定した。

[0559] 上記式(17)に従って、測定試料FL-14の発光の光子数と同数になる測定試料CFL-4の発光輝度を算出すると、 430 cd/m^2 であった。

[0560] 測定試料CFL-4の発光輝度が 430 cd/m^2 となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料CFL-4から観測された発光の発光スペクトルピークは 455 nm であり、色度CIE (x, y)は、(0.153, 0.214)であり、金属錯体MM3に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料CFL-4を連

続的に発光させ、L T 8 5 を測定した。結果を表 4 に示す。

[0561] <実施測定例 1 5>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体MC 1 および化合物H-1 1 3 に代えて、金属錯体MC 6 および高分子化合物P 1 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様に、測定試料FL-1 5 を作製し、発光安定性を測定した。

[0562] 測定試料FL-1 5 の発光輝度が2 4 6 0 c d / m²となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料FL-1 5 から観測された発光の発光スペクトルピークは4 7 2 n mであり、色度C I E (x, y)は、(0.1 4 3, 0.2 6 5)であり、金属錯体MC 6 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料FL-1 5 を連続的に発光させ、L T 8 5 を測定した。結果を表 5 に示す。

[0563] <比較測定例 5>発光安定性の測定

実施測定例 1 における金属錯体MC 1 および化合物H-1 1 3 に代えて、金属錯体MM 2 および高分子化合物P 1 を用いた以外は、実施測定例 1 と同様に、測定試料CFL-5 を作製し、発光安定性を測定した。

[0564] 上記式(1 7)に従って、測定試料FL-1 5 の発光の光子数と同数になる測定試料CFL-5 の発光輝度を算出すると、2 4 9 0 c d / m²であった。

[0565] 測定試料CFL-5 の発光輝度が2 4 9 0 c d / m²となるように励起光源の励起光強度を調整した。なお、測定試料CFL-5 から観測された発光の発光スペクトルピークは4 7 4 n mであり、色度C I E (x, y)は、(0.1 4 7, 0.2 7 1)であり、金属錯体MM 2 に由来する発光であった。

その後、調整した励起光強度を一定に保ったまま測定試料CFL-5 を連続的に発光させ、L T 8 5 を測定した。結果を表 5 に示す。

[0566]

[表3]

測定 試料	金属 錯体	重量 [%]	低分子 ホスト	重量 [%]	LT85 [時間]	発光 ピーク波長 [nm]	色度座標 CIE(x,y)	
FL-1	MC1	25	化合物H-113	75	10.5	462	(0.150, 0.224)	実施例
FL-2	MC2	25	化合物H-113	75	8.88	466	(0.154, 0.251)	実施例
FL-3	MC3	25	化合物H-113	75	29.0	473	(0.150, 0.315)	実施例
FL-4	MC4	25	化合物H-113	75	6.27	455	(0.149, 0.204)	実施例
FL-5	MC5	25	化合物H-113	75	8.90	464	(0.150, 0.253)	実施例
FL-6	MC6	25	化合物H-113	75	29.7	472	(0.147, 0.296)	実施例
FL-7	MC7	25	化合物H-113	75	13.8	474	(0.150, 0.315)	実施例
FL-8	MC8	25	化合物H-113	75	5.27	472	(0.150, 0.300)	実施例
FL-9	MC9	25	化合物H-113	75	4.78	454	(0.149, 0.190)	実施例
FL-10	MC10	25	化合物H-113	75	27.2	473	(0.149, 0.309)	実施例
FL-11	MC12	25	化合物H-113	75	2.23	455	(0.157, 0.199)	実施例
FL-12	MC13	25	化合物H-113	75	5.79	456	(0.148, 0.192)	実施例
FL-13	MC14	25	化合物H-113	75	3.38	455	(0.148, 0.196)	実施例
CFL-1	MM1	25	化合物H-113	75	0.97	461	(0.146, 0.203)	比較例
CFL-2	MM2	25	化合物H-113	75	1.46	474	(0.149, 0.299)	比較例
CFL-3	MM3	25	化合物H-113	75	0.05	455	(0.153, 0.214)	比較例

[0567] [表4]

測定 試料	金属 錯体	重量 [%]	低分子 ホスト	重量 [%]	LT85 [時間]	発光 ピーク波長 [nm]	色度座標 CIE(x,y)	
FL-14	MC11	25	化合物H-113	75	23.3	480	(0.164, 0.300)	実施例
CFL-4	MM3	25	化合物H-113	75	1.26	455	(0.153, 0.214)	比較例

[0568] [表5]

測定 試料	金属 錯体	重量 [%]	高分子 ホスト	重量 [%]	LT85 [時間]	発光 ピーク波長 [nm]	色度座標 CIE(x,y)	
FL-15	MC6	25	P1	75	0.44	472	(0.143, 0.265)	実施例
CFL-5	MM2	25	P1	75	0.11	474	(0.147, 0.271)	比較例

[0569] これらの結果から、本発明の金属錯体（金属錯体MC 1、金属錯体MC 2、金属錯体MC 3、金属錯体MC 4、金属錯体MC 5、金属錯体MC 6、金属錯体MC 7、金属錯体MC 8、金属錯体MC 9、金属錯体MC 10、金属錯体MC 11、金属錯体MC 12、金属錯体MC 13および金属錯体MC 14）は、金属錯体MM 1、金属錯体MM 2および金属錯体MM 3と比較して

、発光の安定性に優れることがわかる。

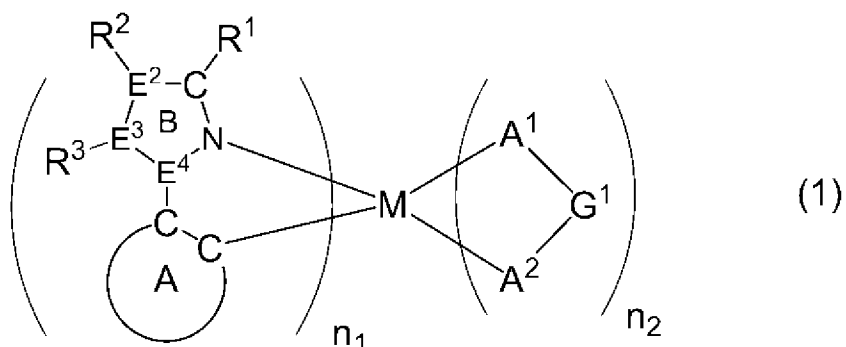
産業上の利用可能性

[0570] 本発明によれば、発光の安定性に優れる金属錯体を提供することができる。また、本発明によれば、該金属錯体を含有する組成物および該金属錯体を用いて得られる発光素子を提供することができる。本発明の金属錯体は、発光の安定性に優れるため、該金属錯体を用いて得られる発光素子は輝度寿命に優れるものとなる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される金属錯体。

[化1]



[式中、

Mは、イリジウム原子または白金原子を表す。

n_1 は、1、2または3を表す。 n_2 は、0、1または2を表す。

Mがイリジウム原子の場合、 $n_1 + n_2$ は3であり、Mが白金原子の場合、 $n_1 + n_2$ は2である。

E^2 、 E^3 および E^4 は、それぞれ独立に、窒素原子または炭素原子を表す。 E^2 、 E^3 および E^4 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 E^2 および E^3 が窒素原子の場合、 R^2 および R^3 は、存在しても存在しなくてもよい。但し、 E^2 、 E^3 および E^4 からなる群から選ばれる2つは窒素原子であり、残りの1つは炭素原子である。

R^1 は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^1 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^2 および R^3 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

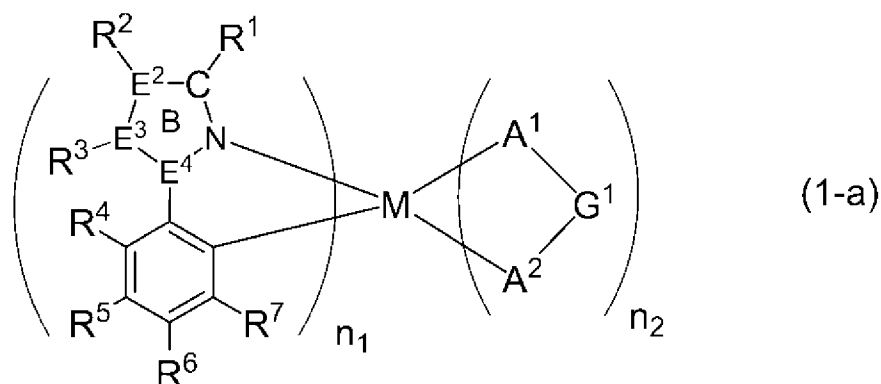
環Bは、トリアゾール環を表す。

環Aは、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、これらの環は置換基を有していてもよい。

$A^1-G^1-A^2$ は、アニオン性の2座配位子を表す。 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素原子、酸素原子または窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。 G^1 は、単結合、または、 A^1 および A^2 とともに2座配位子を構成する原子団を表す。 $A^1-G^1-A^2$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[請求項2] 下記式(1-a)で表される、請求項1に記載の金属錯体。

[化2]



[式中、

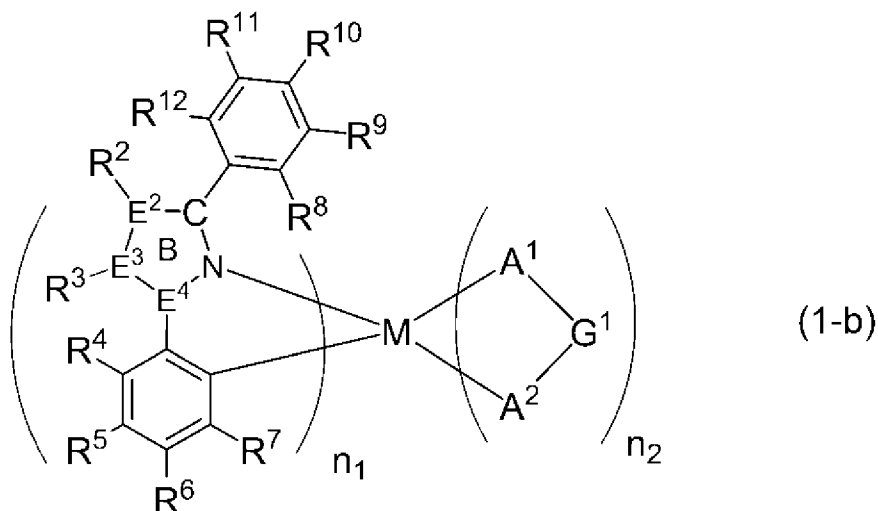
M 、 n_1 、 n_2 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、環Bおよび $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^4 と R^5 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^5 と R^6 が結合して、それぞれが結合す

る炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^6 と R^7 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[請求項3] 下記式(1-b)で表される、請求項2に記載の金属錯体。

[化3]



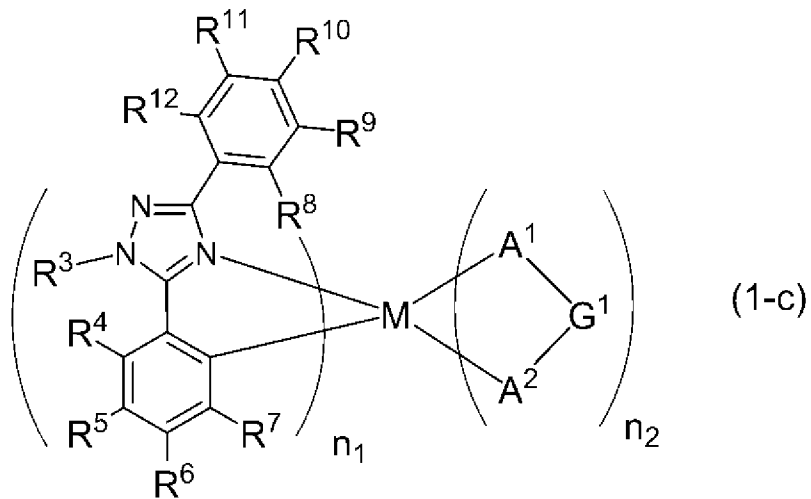
[式中、

M 、 n_1 、 n_2 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、環Bおよび $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^8 と R^9 が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^9 と R^{10} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{10} と R^{11} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{11} と R^{12} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[請求項4] 下記式(1-c)で表される、請求項3に記載の金属錯体。

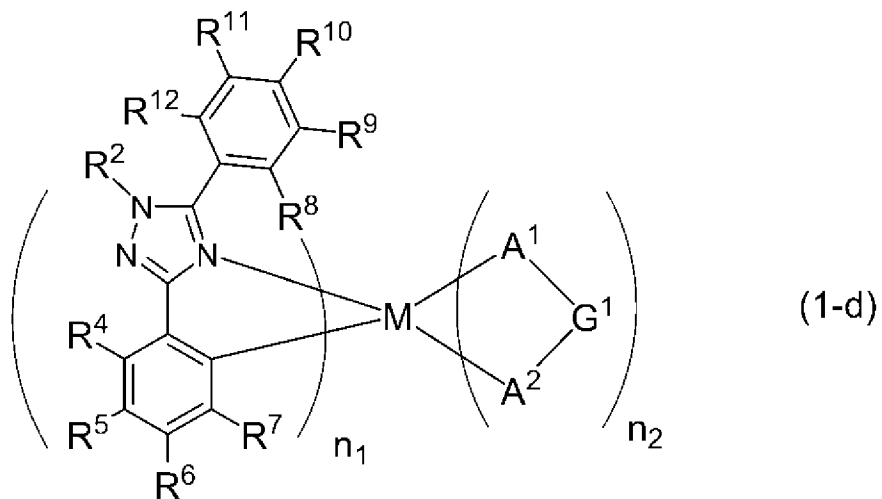
[化4]



[式中、M、 n_1 、 n_2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および $A^1-G^1-A^2$ は前記と同じ意味を表す。]

[請求項5] 下記式(1-d)で表される、請求項3に記載の金属錯体。

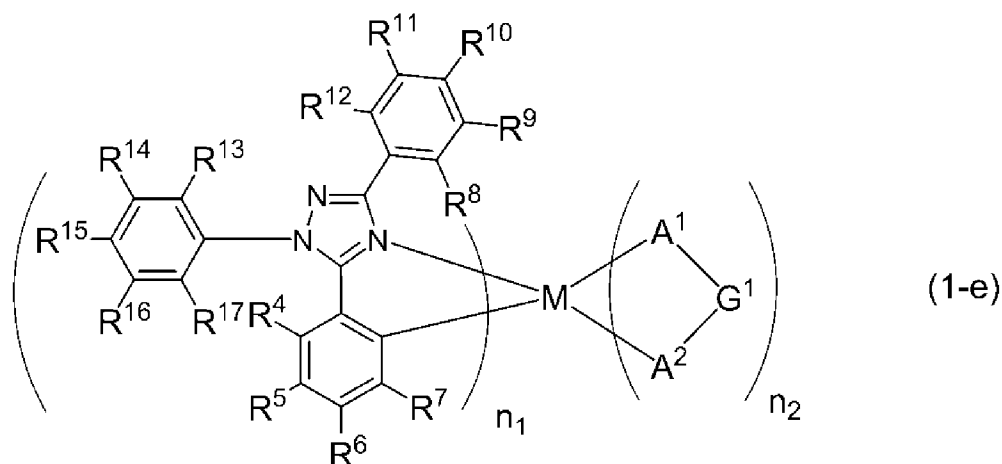
[化5]



[式中、M、 n_1 、 n_2 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。]

[請求項6] 下記式(1-e)で表される、請求項4に記載の金属錯体。

[化6]



[式中、

M、 n_1 、 n_2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および $A^1-G^1-A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

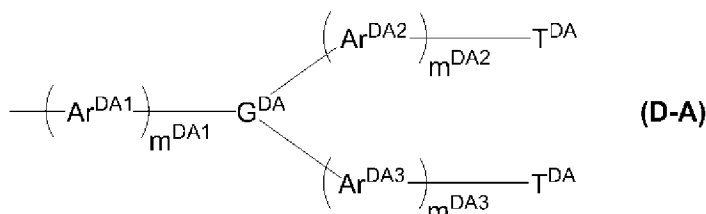
R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{13} と R^{14} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{14} と R^{15} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{15} と R^{16} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{16} と R^{17} が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

[請求項7] 前記 R^9 および R^{11} が、アルキル基またはアリール基である、請求項3～6のいずれか一項に記載の金属錯体。

[請求項8] 前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} および R^{15} からなる群から選ばれる少なくとも1つが、デンドロンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の金属錯体。

[請求項9] 前記R¹、R²、R³、R⁵、R⁶、R¹⁰およびR¹⁵からなる群から選ばれる少なくとも1つが、下記式(D-A)または(D-B)で表される基である、請求項8に記載の金属錯体。

[化7]



「式中、

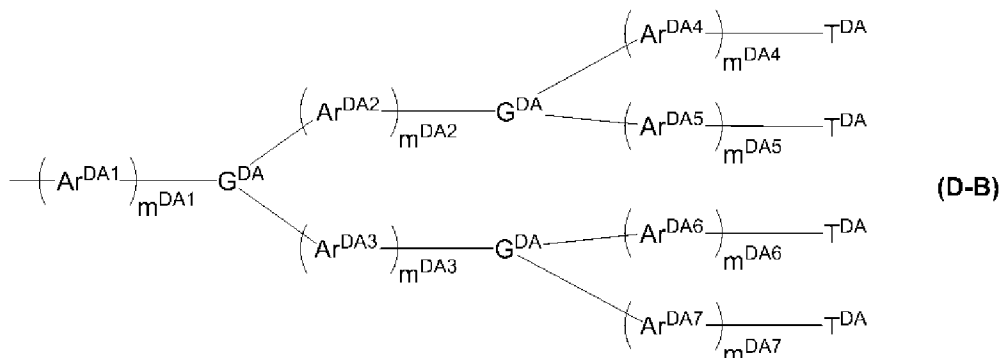
m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

G^{DA}は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$A r^{DA1}$ 、 $A r^{DA2}$ および $A r^{DA3}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $A r^{DA1}$ 、 $A r^{DA2}$ および $A r^{DA3}$ が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[化8]



「式中、

 $m^{DA1}, m^{DA2}, m^{DA3}, m^{DA4}, m^{DA5}, m^{DA6}$ および m^{DA7} は、それぞれ独立に

、0以上の整数を表す。

G^{DA} は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する G^{DA} は、同一でも異なってもよい。

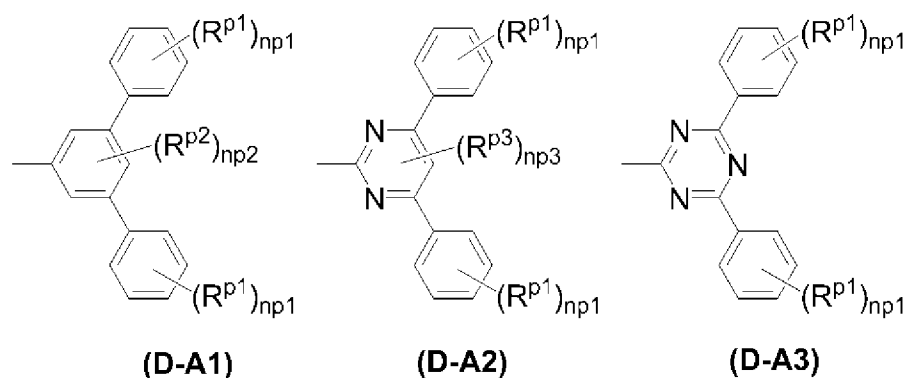
Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、 Ar^{DA3} 、 Ar^{DA4} 、 Ar^{DA5} 、 Ar^{DA6} および Ar^{DA7} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、 Ar^{DA3} 、 Ar^{DA4} 、 Ar^{DA5} 、 Ar^{DA6} および Ar^{DA7} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[請求項10]

前記式(D-A)で表される基が、下記式(D-A1)、(D-A2)または(D-A3)で表される基である、請求項9に記載の金属錯体。

[化9]



[式中、

R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはハロゲン原子を表す。 R^{p1} および R^{p2} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、複数存在する R^{p1} から選ばれる少なくとも1つは炭素数4以上のアルキル基である。

n_{p1} は、1～5の整数を表し、 n_{p2} は0～3の整数を表し、 n_{p3} は0または1を表す。複数存在する n_{p1} は、同一でも異なってもよい。]

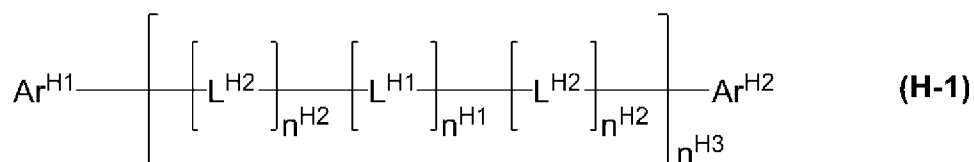
[請求項11] 前記式(D-A)で表される基が、前記式(D-A1)で表される基である、請求項10に記載の金属錯体。

[請求項12] 前記Mがイリジウム原子である、請求項1～11のいずれか一項に記載の金属錯体。

[請求項13] 前記 n_1 が3である、請求項12に記載の金属錯体。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載の金属錯体と、
下記式(H-1)で表される化合物とを含有する組成物。

[化10]



[式中、

$\text{Ar}^{\text{H}1}$ および $\text{Ar}^{\text{H}2}$ は、それぞれ独立に、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$n^{\text{H}1}$ および $n^{\text{H}2}$ は、それぞれ独立に、0または1を表す。 $n^{\text{H}1}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。複数存在する $n^{\text{H}2}$ は、同一でも異なってもよい。

$n^{\text{H}3}$ は、0以上の整数を表す。

$\text{L}^{\text{H}1}$ は、アリーレン基、2価の複素環基、または、 $-\left[\text{C}(\text{R}^{\text{H}11})_2\right]_{n^{\text{H}11}}-$ で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{L}^{\text{H}1}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

$n^{\text{H}11}$ は、1以上10以下の整数を表す。 $\text{R}^{\text{H}11}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有し

ていてもよい。複数存在する R^{H11} は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

L^{H2} は、 $-N(-L^{H21}-R^{H21})-$ で表される基を表す。 L^{H2} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

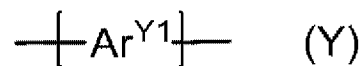
L^{H21} は、単結合、アリーレン基または 2 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{H21} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基または 1 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[請求項15]

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の金属錯体と、

下記式 (Y) で表される構成単位を含む高分子化合物とを含有する組成物。

[化11]



[式 (Y) 中、 Ar^{Y1} は、アリーレン基、2 価の複素環基、または、少なくとも 1 種のアリーレン基と少なくとも 1 種の 2 価の複素環基とが直接結合した 2 価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[請求項16]

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の金属錯体と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の材料とを含有する組成物。

[請求項17]

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の金属錯体を用いて得られる発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F15/00, C09K11/00, H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2015/046452 A1 (Konica Minolta, Inc.), 02 April 2015 (02.04.2015), claims 1 to 12; paragraph [0122] (Family: none)	1-17
P, X	WO 2014/156922 A1 (Konica Minolta, Inc.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims 1 to 14; page 36, compound 25; page 39, compound 57 (Family: none)	1-17
P, X	JP 2014-196258 A (Konica Minolta, Inc.), 16 October 2014 (16.10.2014), claims 1 to 14; pages 31, 34, compounds 25, 57 (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 September 2015 (10.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/0167001 A1 (LG DISPLAY CO., LTD.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims 1 to 9; compound B-80 & KR 10-2014-0078405 A & CN 103865521 A	1-17
A	JP 2009-102533 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims 1 to 10 (Family: none)	1-17
A	JP 2008-210941 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims 1 to 22 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F15/00, C09K11/00, H01L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2015/046452 A1（コニカミノルタ株式会社）2015.04.02, 請求項 1-12、[0122]（ファミリーなし）	1-17
P, X	WO 2014/156922 A1（コニカミノルタ株式会社）2014.10.02, 請求項 1-14、第36頁の化合物25、第39頁の化合物57（ファミ リーなし）	1-17
P, X	JP 2014-196258 A（コニカミノルタ株式会社）2014.10.16, 請求項 1-14、第31、34頁の化合物25、57（ファミリーなし）	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 憲彦

4 H

8 3 1 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2014/0167001 A1 (LG DISPLAY CO., LTD.) 2014.06.19, クレーム 1-9、化合物B-80 & KR 10-2014-0078405 A & CN 103865521 A	1-17
A	JP 2009-102533 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.05.14, 請求項1-10 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-210941 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.09.11, 請求項1-22 (ファミリーなし)	1-17