(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4959338号
(P4959338)
(45)発行日　平成24年6月20日(2012.6.20)　(24)登録日　平成24年3月30日(2012.3.30)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 15/00 (2006.01)　C07F 15/00 E

請求項の数 11　(全 10 頁)

(21)出願番号	特願2006-542652 (P2006-542652)
(86)(22)出願日	平成16年11月29日 (2004.11.29)
(65)公表番号	特表2007-513159 (P2007-513159A)
(43)公表日	平成19年5月24日 (2007.5.24)
(86)国際出願番号	PCT/US2004/039876
(87)国際公開番号	WO2005/056567
(87)国際公開日	平成17年6月23日 (2005.6.23)
審査請求日	平成19年10月16日 (2007.10.16)
(31)優先権主張番号	10/729,263
(32)優先日	平成15年12月5日 (2003.12.5)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　510059907
グローバル　オーエルイーディー　テクノロジー　リミティド　ライアビリティ　カンパニー
アメリカ合衆国，デラウェア　１９８０１，ウィルミントン，オレンジ　ストリート　１２０９
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

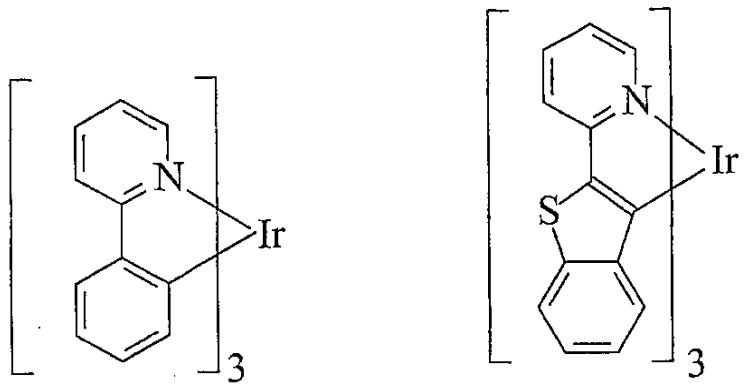
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機金属シクロメタル化遷移金属錯体の合成

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
橋架けハロゲン化物を含有する二量体イリジウム錯体と銀塩及び過剰の有機シクロメタル化配位子とをジオール溶剤中で反応させることを含む有機金属シクロメタル化イリジウム化合物の形成方法。
【請求項２】
前記ジオール溶剤が１４０～２２０℃の範囲内の沸点を有する請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記ジオール溶剤が２～６個の炭素原子を有する請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記ジオールが芳香族ジオールである請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記芳香族ジオールがカテコールである請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記ジオール溶剤が１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール及び１，３－ブタンジオールから成る群から選ばれる請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記ジオール溶剤がエチレングリコールである請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記銀塩がテトラフルオロホウ酸銀、トリフルオロ酢酸銀又はトリフルオロメタンスル

ホン酸銀から選ばれる請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記橋架けハロゲン化物を含有する二量体イリジウム錯体がヘキサクロロイリジウム酸（III）三カリウム、ヘキサブロモイリジウム酸（III）三カリウム、塩化イリジウム（III）水和物、臭化イリジウム（III）水和物、ヘキサクロロイリジウム酸（IV）二カリウムまたはヘキサブロモイリジウム酸（IV）二カリウムから形成される請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
橋架けハロゲン化物を含有する二量体イリジウム錯体と銀塩及び有機シクロメタル化配位子とをジオール溶剤中で反応させることを含む有機金属シクロメタル化イリジウム化合物の形成方法であって、前記二量体イリジウム錯体が式（１）：
$L_2Ir(\mu-X)_2IrL_2$ （１）
（式中、Ｌは二座シクロメタル化配位子であり、Ｘはハロゲン化物である）
により表わされるものである、有機金属シクロメタル化イリジウム化合物の形成方法。
【請求項１１】
L_2IrX型の錯体（ただし、Ｌは金属－炭素結合及び金属－窒素結合を形成するシクロメタル化配位子であり、Ｘは金属－炭素結合を形成しないモノアニオン性二座配位子である）を過剰の有機シクロメタル化配位子とジオール溶剤中で反応させることを含む有機金属シクロメタル化イリジウム化合物の形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機合成の分野に関し、Ｉｒ（III）のハロゲン含有錯体を、銀塩と、有機金属シクロメタル化錯体を形成可能な複素環式有機配位子化合物と、有機ジオールを含む溶剤中で反応させる工程を含む、Ｉｒ（III）の有機金属シクロメタル化錯体の形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
遷移金属（例えば、ロジウム、イリジウム、白金）の有機金属シクロメタル化錯体は、それらの光物理的特性及び光化学的特性のために有用な材料となってきた。これらの化合物の１つの特に重要な用途は、励起三重項状態からのそれらの強い発光（M. A. Baldo, et al, Appl. Phys. Letters, 75, 4 (1999)）のために、有機発光ダイオードにおける燐光ドーパントとしての用途である。重要な部類の燐光性有機金属シクロメタル化錯体は、少なくとも二座である配位子であり、金属に対する当該配位子の１つの配位部位は、Ｃ又は別のＮ原子（通常、複素環式環の部分として）に二重結合したＮ原子を介するものであり、金属に対する当該配位子もう一方の配位部位はＣ原子を介するものである。本明細書において使用する場合に、「有機金属シクロメタル化錯体」とは、少なくとも１つの配位子により金属原子を結合する環状ユニットを形成している配位部位の少なくとも１つが金属－炭素結合でなくてはならないことを意味する。この金属炭素結合は、錯化する前のフリーな配位子の水素－炭素結合の代わりに形成される。金属－炭素結合を形成する炭素原子は、通常、別の炭素に対しても、例えばフェニル環もしくはチエニル環又はフラニル環におけるような二重結合する。さらに、金属－炭素結合を形成する炭素原子が、配位子の配位したＮ原子を含む５又は６員メタラサイクル（metallacycle）を形成するように位置することも好ましい。イリジウム（III）有機金属シクロメタル化錯体の幾つかの例を以下に示す。
【０００３】

【化１】

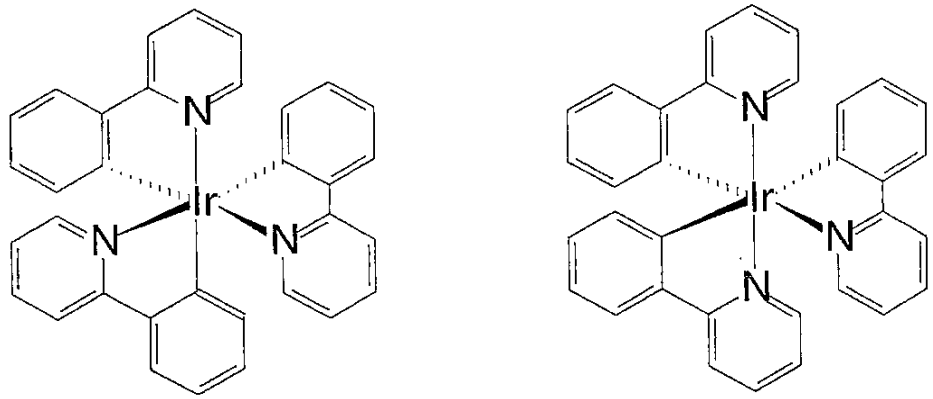


【０００４】

さらに、以下に示すように３つの同等であるが非対称な二座配位子を有するかかる錯体に可能なfacial体とmeridional体（fac体及びmer体）の２種類の異性体が存在する。Facial異性体は、より高い量子収率を有するため、通常、ＯＬＥＤ用途により望ましい。

【０００５】

【化２】



Fac *Mer*

【０００６】

有機金属シクロメタル化配位子が全て同じでないことも可能である。さらに、有機金属シクロメタル化錯体は、金属－炭素結合を形成する少なくとも１つのシクロメタル化配位子を有する必要があるが、金属－炭素結合を形成しない別のタイプの配位子を有していてもよい。後者の一般的なタイプは、ＷＯ０２／１５６４５Ａ１に記載されているようなL_2MX型の錯体であろう。ここで、Ｌは金属－炭素結合及び金属－窒素結合を形成するシクロメタル化配位子であり、Ｘは、アセチルアセトナートのような金属－炭素結合を形成しない別のモノアニオン二座配位子である。

【０００７】

第２系列及び第３系列の遷移金属の有機金属シクロメタル化錯体の有用性及び重要性は、それらをより効率的に製造するための合成法を必要としてきた。Chassot et al., Inorg. Chem., 1984, 23, 4249-4253では、白金とのリチウム化配位子が使用された。この白

金化合物は、白金との当該配位子のシクロメタル化錯体を形成する脱離基を含む。Jolliet et al., Inorg. Chem., 1996, 35, 4883-4888でも、白金又はパラジウムとのシクロメタル化錯体を形成するためにリチウム化配位子が使用され、Lamansky及びThompsonによる国際特許出願ＷＯ００／５７６７６では、シクロメタル化白金錯体のために同じ手法が用いられた。これらの手法は、収率が低いことに加えて、比較的不安定であり、リチウム化有機物質を取り扱うのは困難であるという問題がある。

【０００８】

有機金属シクロメタル化錯体は、炭素－水素が活性化され炭素－金属結合に置き換わるシクロメタル化配位子の直接反応により形成することもできる。例えば、fac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，$C^{2'}$）イリジウム（III）又はＩｒ（ｐｐｙ）$_3$は、K. Dedianら（Inorg. Chem., 30, 1685 (1991)）によりグリセロール溶剤中での２－フェニルピリジンとトリス（アセチルアセトナート）イリジウム（Ｉｒ（ａｃａｃ）$_3$）の反応により製造された。Sto(e)sselら（ＷＯ０２／０６０９１０Ａ１）は、この反応をさらに最適化及び改善したが、依然として高価なＩｒ（ａｃａｃ）$_3$出発物質を使用した。Ｉｒ（III）のあまり高価でないハロゲン化物錯体、例えば塩化イリジウム（III）水和物を、２－フェニルピリジンと、２－エトキシ－エタノールと水の３：１混合物を含む溶剤中で反応させることによって、Nonoyamaは、テトラキス（２－フェニル－ピリジナト－Ｎ，$C^{2'}$－）（ジ－μ－クロロ）ジ－イリジウム（III）などの二量体有機金属シクロメタル化錯体を得た（注記：Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$は、この反応混合物から収率１０％で副生成物としてその後抽出された。K.A. King, et al., J. Am. Chem. Soc., 107, 1431 (1985)）。この特定の溶剤及び関係する２－メトキシ－エタノールは、健康に悪影響を及ぼすために実際的用途には望ましくない。M.G. Colombo, et al., Inorg Chem., 33, 545 (1994)では、上記ジイリジウム錯体をニートの２－フェニルピリジン中で銀塩とさらに反応させてＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を収率７５％で得た。Grushinら（ＵＳ２００２／０１９０２５０Ａ１）は、この方法を使用して、フェニルピリジン配位子及びフェニルキノリンシクロメタル化配位子上にフッ素置換基を有するＩｒ（III）のさらなるトリス－シクロメタル化錯体を調製した。この方法は、配位子を溶剤として使用するために大過剰の配位子を必要とし、そのため、有価物質を消費するか、又は過剰の配位子を回収する方法を必要とする。

【０００９】

Lamaskyら（Inorg. Chem., 2001, 40, 1704-1711）は、トリス－シクロメタル化イリジウム錯体を調製するためのさらに別の方法を実施した。まず、テトラキス（７，８－ベンゾキノリナト－Ｎ，$C^{3'}$）（ジ－μ－クロロ）ジ－イリジウム（III）から混合配位子錯体ビス（７，８－ベンゾキノリナト－Ｎ，$C^{3'}$）イリジウム（III）（アセチルアセトナート）を調製する。次に、ビス（７，８－ベンゾキノリナト－Ｎ，$C^{3'}$）イリジウム（III）（アセチルアセトナート）を還流グリセロール中でさらなる７，８－ベンゾキノリンと反応させて、トリス－シクロメタル化錯体トリス（７，８－ベンゾキノリナト－Ｎ，$C^{3'}$）イリジウム（III）の異性体の混合物を生成させる。Kamataniら（ＵＳ２００３／００６８５２６Ａ１）も、さらなるシクロメタル化イリジウム錯体を得るためにこの反応形式を使用した。しかし、この方法は、往々にして、トリス－シクロメタル化錯体のあまり望ましくないmeridional異性体又はfacial異性体とmeridional異性体の混合物をもたらす。Tamayoら（J. Am Chem. Soc., 125, 7377-7387 (2003)）は、テトラキス（２－フェニル－ピリジナト－Ｎ，$C^{2'}$－）（ジ－μ－クロロ）ジ－イリジウム（ＩＩＩ）などの二量体有機金属シクロメタル化錯体と炭酸ナトリウム及びさらなるシクロメタル化配位子とのグリセロール中での反応が、多くの場合にmeridional異性体の形成をもたらすことに加えて、より高温でのさらなる反応では、ほとんどfacial異性体が形成されることを示した。しかしながら、この手法は、facial異性体の場合には、各配位子の反応に合う正確な条件を見出す必要があるため、不便である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

シクロメタル化錯体に合成法に関する多くの研究にもかかわらず、より高い収率と望ましい異性体の制御をもたらす方法が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明は、ハロゲン化イリジウム錯体と銀塩及び過剰の有機シクロメタル化配位子とをジオール溶剤中で反応させることを含む有機金属シクロメタル化イリジウム化合物の形成方法を提供する。

【００１２】

この方法は、より高い収率と望ましい異性体の制御をもたらす。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明は、上記のように要約される。この方法は、ハロゲン化イリジウム錯体を中性の錯化されていない形態のシクロメタル化配位子と反応させて、橋架けハロゲン化物を含有し、かつ、式（１）：

$$L_2M(\mu-X)_2ML_2 \qquad (1)$$

（式中、Ｌは二座シクロメタル化配位子であり、（μ－Ｘ）は橋架けハロゲン化物を表す）

により表されるジイリジウムシクロメタル化錯体を形成させ、次に、この中間体ジイリジウム錯体を、さらなる配位子及び銀塩と、ジオールを含む溶剤中でさらに反応させる。この方法の両方の工程は、ジイリジウム中間体錯体をまず単離せずに、必要に応じて、同じ反応容器内で順次行ってもよい。同じ反応容器内で両方の工程を行うという選択肢は、出発物質に由来するハロゲン化銀の全てを消費するのに十分な銀塩が添加される限り、簡便さと単純化をもたらす。代わりに、シクロメタル化配位子とハロゲン化イリジウム錯体の反応を含む最初の工程で形成されたジイリジウムシクロメタル化錯体を、第２のステップでジオールを含有する溶剤中で可溶性銀塩とさらに反応させる前に、まず単離してもよい。この態様では、ジイリジウム錯体の形成は、M. Nonoyama, Bull.Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)の手法に従って実施できる。この手法において、２－メトキシ－エタノール及び２－エトキシ－エタノールなどの溶剤が使用される。しかしながら、溶剤２－メトキシ－エタノール又は２－エトキシ－エタノールの使用は健康に対して著しく有害であり、そのため、ジイリジウムシクロメタル化錯体を形成する場合に本発明の溶剤を使用するのが好ましい。さらに、当然のことながら、ジイリジウムシクロメタル化錯体をまず単離し、続いてジオール溶剤中で追加のシクロメタル化配位子及び銀塩と反応させる態様では、この追加のシクロメタル化配位子が出発ジイリジウムシクロメタル化錯体中のすでに錯化したものと同じであっても異なっていてもよい。

【００１４】

本発明のさらに別の目的は、L_2IrX型の錯体と過剰の有機シクロメタル化配位子Ｌ’と反応させることを含む有機金属シクロメタル化イリジウム化合物を形成する方法を提供することである。ここで、Ｌは金属－炭素結合及び金属－窒素結合を形成するシクロメタル化配位子であり、Ｘは金属－炭素結合を形成しないモノアニオン性二座配位子であ、Ｌ’はＬと同じであっても異なっていてもよい有機シクロメタル化配位子である。L_2IrX型の錯体は、ＷＯ０２／１５６４５Ａ１に記載されているように形成することができる。

【００１５】

本発明において有用なＩｒ（III）のハロゲン化物錯体は、例えば塩化イリジウム（III）水和物、臭化イリジウム（III）水和物、ヘキサクロロイリジウム酸（III）三カリウム、又はヘキサクロロイリジウム酸（III）三カリウムのようなハロゲン化物錯体又はそれらの塩であってもよい。Ｉｒ（IV）のハロゲン化物錯体も、反応混合物中で容易に還元されうるため、本発明において使用できる。例としては、ヘキサクロロイリジウム酸（IV）二カリウム塩及びヘキサブロモイリジウム酸（IV）二カリウムが挙げられる。

【００１６】

本発明において有用な溶剤はジオール類を含む。これらの溶剤は、有機金属シクロメタル化反応に好適な媒体を提供するが、例えばグリセロールよりも低い粘性を有するものであり、そのため、輸送や濾過などの操作を行いやすい。本発明のジオール溶剤は、シクロメタル化反応によく使用される２－メトキシ－エタノール及び２－エトキシ－エタノール溶剤に付随する健康に対する害を回避する。本発明において有用な溶剤は、高い生成物収率と高い異性体純度ももたらす。反応混合物は、溶剤の還流温度に都合よく加熱するか、又は、恒温槽中に保持できる。この反応についての好ましい温度は１４０～２２０℃である。本発明において有用な溶剤の例としては、

エチレングリコール、

１，２－プロパンジオール、

１，３－プロパンジオール、

１，３－ブタンジオール、

カテコール、

が挙げられるが、これらに限定されない。

【００１７】

本発明において有用な銀塩としては、テトラフルオロボレート、トリフルオロアセテート、又はトリフルオロメタンスルホネートなどのアニオンを有する塩が上げられる。金属イオンがハロゲン化物イオンを有する不溶性化合物を形成する場合には、本発明の方法において他の金属イオン塩も使用できる。例には、タリウムの塩がある。しかしながら、タリウムの毒性作用のために、製造方法にはタリウム塩は好適でない。反応容器にまず反応に必要な銀塩の全てを入れてもよく、あるいは、銀の還元をもたらしうる高い濃度の銀を避けるために反応の過程でさらなる反応溶剤中の溶液として銀塩を徐々に加えてもよい。さらに、中間体ジイリジウム錯体を単離せずに２つの反応工程を同一反応容器内で順次行う本発明の一実施態様において、銀塩を全て反応容器の最初の構成に加えても、あるいは、中間体ジイリジウムシクロメタル化錯体を形成させる最初の反応工程が完了した後に反応容器に加えてもよい。

【００１８】

本発明の方法を、酸素による望ましくない分解反応の危険性がなくなるように酸素が排除される不活性ガスの雰囲気下で実施することが好ましい。このような目的で一般的に使用されている不活性ガスは窒素又はアルゴンであるが、ヘリウムなどの他の不活性ガスも使用できる。不活性雰囲気を作り出す１つの簡単な手法は、反応を開始する前に反応容器及び溶剤に不活性ガスをパージすることである。小さなスケールでは、真空により空気を除去しながら出発原料と溶剤を入れた初期反応容器を凍結し、次に、不活性ガス雰囲気の導入を行う凍結融解脱気法も便利である。

【００１９】

本発明の態様は、広範なシクロメタル化配位子に応用できるあまり高価でない出発原料及び溶剤を使用するより簡便な方法を提供することができる。

【００２０】

本発明及びその利点は、以下の例によって、より理解できるであろう。

【実施例】

【００２１】

例１．fac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，$C^{2'}$）イリジウム（III）の調製

７５ｍｌの２－エトキシエタノール、２５ｍｌの水、及び２－フェニルピリジン（４．２ｍｌ）を入れた２００ｍｌフラスコにK_3IrBr_6（７．７５ｇ，９．８２mmol）を入れた。この混合物を凍結融解脱気し、次に、窒素雰囲気中で４時間還流させた。この還流の間に、黄橙色析出物が出現した。冷却後、析出物を濾過し、１ＮのＨＢｒ（水溶液）で洗浄し、次に水で洗浄し、乾燥させた。黄色のテトラキス（２－フェニルピリジン－Ｎ，$C^{2'}$）（μ－ジブロモ）ジイリジウム（III）（５．０１８ｇ）を集めた（イリジウムを基準にした収率８８％）。この中間体物質をさらに精製せずに次工程において使用した。

【００２２】

テトラキス（２－フェニルピリジン－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）（μ－ジブロモ）ジイリジウム（III）（０．９６０ｇ）及びトリフルオロ酢酸（０．５４ｇ）を１００ｍｌフラスコに入れた。１，２－プロパンジオール（３５ｍｌ）及び２－フェニルピリジン（０．７５ｍｌ）を加え、混合物を凍結融解脱気し、次に窒素下で５時間還流させた。冷却後、混合物を空気中で１５０ｍｌの１モル濃度ＨＢｒ（水溶液）中に注ぎ入れた。黄色析出物を濾過し、水で洗浄し、乾燥させた。粗生成物を昇華させて黄橙色の粉末及び結晶（０．９８２ｇ）を、イリジウムを基準にした９１％の収率で得た。ＨＰＬＣ及び複合ＬＣ／ＭＳ法による分析から、生成物は、ほんの微量のmeridional異性体を含むfac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）であった。

【００２３】

例２～７．fac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）のさらなる調製

溶剤を表１に掲載したとおりのものに変更したことを除いて例１と同様の方法に例２～７を行った。例３～５についてのさらなる違いは、出発物質として塩化イリジウム（III）水和物を使用したことであり、類似の方法で形成された中間体はテトラキス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）（μ－ジクロロ）ジイリジウム（III）であった。表１に示した結果から、本発明の溶剤を使用した方法が、シクロメタル化反応に関する先行技術において通常見出される他の溶剤を使用した比較例よりも高い収率及びより良好な異性体純度をもたらすことが判る。例３に対して例２を比較することによって、さらに、塩化イリジウム錯体を本発明において使用できるが、より良好な収率は臭化物錯体を出発物質として使用した場合に得られるであろうことが判る。

【００２４】

【表１】

表１

例	例の種別	ハロゲン化物	溶剤	収率（％）	Mer異性体（％）
1	本発明	Br	1,2-プロパンジオール	91	微量
2	本発明	Br	1,3-ブタンジオール	89	0.5
3	本発明	Cl	1,3-ブタンジオール	78	N.A.
4	本発明	Br	エチレングリコール	91	1.4
5	比較例	Cl	2-エトキシエタノール	56	0.8
6	比較例	Br	グリセロール	75	14
7	比較例	Br	1-オクタノール	66	微量

【００２５】

例８．fac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）のさらなる調製

この例も、溶剤が１，３－プロパンジオールであったことを除いて例１と同様に行った。集めた黄色析出物をジクロロメタンに溶解させ、濾過して不溶性の銀及び／又は銀塩を除去し、次に、溶剤を蒸発させることにより析出させた。トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）の収率は９２％であった。トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）の大部分はfacial異性体であり、わずかに１．２％がmeridional異性体と同定された。

【００２６】

例９．１つの容器中でのfac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ$^{2'}$）イリジウム（III）の合成

この例は、反応シーケンスの両方の工程を同一反応容器内で順次行い、始めから１，３

－ブタンジオール溶剤を使用したことを除いて、例４と同様に行った。磁気攪拌機、冷却器及びN_2送込口を供えた５０ｍｌフラスコ内の８ｍｌの１，３－ブタンジオール中で２－フェニルピリジン（１ｍｌ，１．０９ｇ，７．０mmol）及び$IrCl_3・2H_2O$（３５０ｍｇ，１．０mmol）を組み合わせた。混合物を磁気攪拌しながら１７０～１７５℃の油浴中で２時間加熱した。黄色固形物がほぼすぐに形成された。トリフルオロ酢酸銀（８８０ｍｇ，４．０mmol）を約２ｍｌの１，３－ブタンジオールに溶解させ、そして、この物質を、使い捨てピペットを使用して熱い反応混合物に加えた。反応は即座に起きたようであり、黄色固形物が溶解して新たな黄色固形物が形成されたように見えた。混合物を１７０～１７５℃にさらに３．５時間加熱した。加熱を止めて冷却後、黄色固形物を濾過により集め、エタノールで洗浄し、乾燥させた（１．０７ｇ）。この物質を、窒素同伴ガス（３３０℃、０．７Torr）を用いて管状炉内で昇華させ、５１０ｍｇの生成物fac－トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，$C^{2'}$）イリジウム（III）を得た（収率７８％）。ＮＭＲは、公表されているスペクトルに一致した。

【００２７】

例１０．fac－トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）の調製

文献（K.E. Chippendale, B. Iddon, and H. Suschitzky, Journal of the Chemical Society [Section D]: Chemical Communications (1971), 4, 203-4）に記載の方法に従って２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジンを合成した。

【００２８】

４５ｍｌの２－エトキシ－エタノール及び１５ｍｌの水を入れた２００ｍｌの丸底フラスコにK_3IrBr_6（５．０５ｇ，Ｉｒ６．４０mmol）及び２．５当量の２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジン（３．４２ｇ）を入れた。混合物を凍結融解脱気し、次に、窒素雰囲気下で６時間還流させた。冷却後、赤橙色固形物を濾過により集め、１ＮのＨＢｒ（水溶液）及び水で洗浄し、次に、乾燥させると、４．２３ｇの粗生成物テトラキス（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト－Ｎ，$C^{3'}$）（μ－ジブロモ）ジイリジウム（III）が得られた（収率９５％）。この物質は、さらに精製せずに使用した。

【００２９】

このように調製されたテトラキス（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト－Ｎ，$C^{3'}$）ジ－μ－ブロモジイリジウム（III）錯体の一部（１．２０ｇ）と２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジン（０．９１４ｇ）とトリフルオロ酢酸銀（０．４５９ｇ）を、還流冷却器及びゴム隔膜を備えた２口丸底フラスコに窒素雰囲気下で入れた。１，３－ブタンジオール（３０ｍｌ）を別のフラスコ内で凍結融解脱気し、そして、カニューレを通じて上記反応容器に移した。混合物を窒素雰囲気下で５時間還流させた。冷却後、橙赤色固形物を空気中での濾過により集め、１ＮのＨＢｒ（水溶液）及び水で洗浄し、乾燥させた（１．６５ｇ）。この粗製物質をジエチルエーテル及びメタノールを用いて粉砕し、遊離配位子を除去し、乾燥させた後に１．４３５ｇになった。この物質を３０～４０ｍｌのCH_2Cl_2に溶解させると、若干の灰色不溶性物質を含む濃赤橙色溶液が得られた。この溶液を、塩化メチレン中のシリカゲルの短いカラムを通して重力濾過した。赤橙色固形物が析出し始めるまで、得られた溶液を濃縮した。次に、ヘプタンを層状化して冷却することにより生成物の残りを追い出した。濾過により析出物を集め、乾燥させた（０．９９０ｇ，収率７０％）。質量スペクトルは、２つのＩｒ同位体に対応し、トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）を裏付ける８２２及び８２４ａｍｕの親イオンのピークを示した。この物質の一部を、窒素同伴ガスを用いて管状炉内で２９５～３０５℃で昇華させ、赤橙色結晶が得られた。ＨＰＬＣによる分析から、昇華が上記物質の異性化を引き起こさなかったことが示された。単結晶Ｘ線構造決定から、生成物がfac異性体であることが確認された。

【００３０】

例１１．mer－トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）の調製

$NaCO_3$（１．２５ｇ）を入れた１００ｍｌ丸底フラスコに、例１０におけるように調製したテトラキス（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト－Ｎ，$C^{3'}$）ジ－μ－ブ

ロモ－ジイリジウム（III）（１．６４ｇ）を入れた。３０ｍｌの２－エトキシエタノールを加え、次に、２，４－ペンタンジオン（０．４８ｇ）を加えた。混合物を凍結融解脱気し、次に、N_2下で１８時間還流させた。くすんだ橙色の固形物を濃褐色溶液から濾過し、水で洗浄し、次に乾燥させた（０．６８６ｇ）。分析データは、生成物がビス（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト－Ｎ，$C^{3'}$）（アセチルアセトナト）イリジウム（III）であるとした場合に整合していた。この物質を次の工程のために精製せずに使用した。

【００３１】

２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジン（０．５０４ｇ）及び約２０ｍｌの１，３－ブタンジオールを入れた５０ｍｌ丸底フラスコに、上記のように調製されたビス（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト－Ｎ，$C^{3'}$）（アセチルアセトナト）イリジウム（III）（０．６８ｇ；Ｉｒ０．９５４mmol）を入れた。混合物を凍結融解脱気し、次に、N_2下で２４時間還流させた。冷却後、くすんだ赤橙色の固形物を濾過し、洗浄し、乾燥させた（０．４９９ｇ）。質量スペクトルは、トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）を裏付ける８２２ａｍｕの親イオンを示した。ＨＰＬＣは、５９５ｎｍでブロードな発光を与えるが、例１０で調製されたfac－トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）の保持時間とは異なる保持時間をもたらすピークを示した。２つの物質の保持時間の違いは、溶液を混合し、ＨＰＬＣにおける２つの別個のピークを観察することにより確認し、そして、こうすることにより本発明の粗製物質が、トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）のmeridional異性体から成ることが示された。粗生成物をジエチルエーテルを用いて洗浄した。次に、生成物をCH_2Cl_2（５０ｍｌ）に溶解させ、そして、同じ溶剤中のシリカゲル（１５ｇ）の短いカラムに通した。赤橙色溶液を濃縮し、次に、ヘキサンの添加により析出させた。橙色粉末を集め乾燥させた（２８０ｍｇ）。この生成物の一部を窒素同伴ガスを用いて管状炉内で２８８～２９５℃で昇華させ。赤橙色結晶が得られた。単結晶Ｘ線回折構造決定から、mer－トリス－（２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジナト）Ｉｒ（III）の構造が確認され、ＨＰＬＣ分析から、昇華により得られた結晶が昇華前の橙色粉末と同じ物質であったことが示された。

【００３２】

本明細書において引用した特許文献及び他の文献の全内容は、本明細書に援用する。本発明を特定の好ましい態様を特に参照して詳しく説明したが、当然のことながら、本発明の精神及び範囲の中で様々な変更及び改良を成すことができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(74)代理人 100114018
弁理士 南山 知広
(72)発明者 ディートン, ジョセフ チャールズ
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４６１７, ロチェスター, ノブ ヒル ３７
(72)発明者 パートン, リチャード リー
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４５８０, ウェブスター, コベントリー ドライブ ８２３

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 国際公開第０２／０６０９１０（WO, Ａ１）
国際公開第０３／０９９９５９（WO, Ａ１）
特開２００４－１６８７５５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 15/00
CA/REGISTRY(STN)