

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6469701号
(P6469701)

(45) 発行日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(51) Int.Cl.		F I			
C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00	C S P E	
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	6 6 0	
C07D 221/18	(2006.01)	C07D	221/18		
C07D 221/22	(2006.01)	C07D	221/22		
C07D 491/048	(2006.01)	C07D	491/048		

請求項の数 11 (全 137 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-541829 (P2016-541829)
(86) (22) 出願日	平成26年8月12日 (2014.8.12)
(65) 公表番号	特表2016-537397 (P2016-537397A)
(43) 公表日	平成28年12月1日 (2016.12.1)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/002209
(87) 国際公開番号	W02015/036074
(87) 国際公開日	平成27年3月19日 (2015.3.19)
審査請求日	平成29年8月10日 (2017.8.10)
(31) 優先権主張番号	13004411.8
(32) 優先日	平成25年9月11日 (2013.9.11)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	506427679
	メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング Merck Patent GmbH ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フランクフルター、シュトラッセ、250
(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

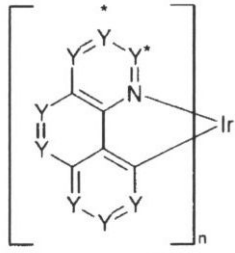
【請求項1】

式(1)で表される化合物。

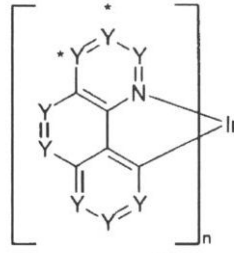


(式中、前記一般式(1)で表される化合物は、式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(9a)、(9b)、(9f)、(11a)、(11b)、または(11c)で表される部分構造 $Ir(L)_n$ を含み：

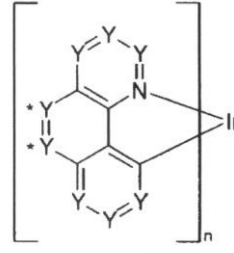
【化1】



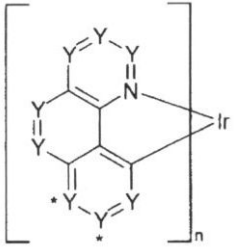
式 (6a)



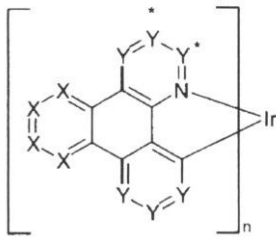
式 (6b)



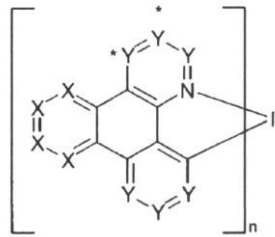
式 (6c)



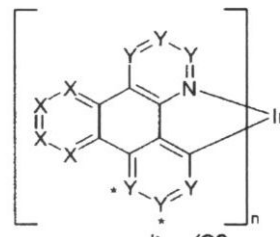
式 (6d)



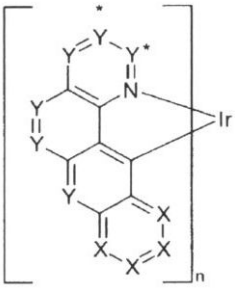
式 (9a)



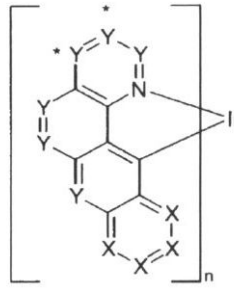
式 (9b)



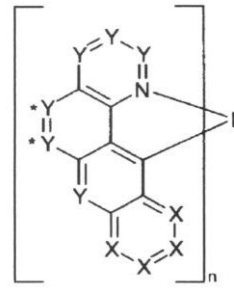
式 (9f)



式 (11a)



式 (11b)



式 (11c)

ここで、使用される記号および添え字は次の通りである：

Yは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C RまたはNであり、但し、1つ以下の記号YがNであり；

Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C Rであり；

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、B r、N (R¹)₂、C N、1 ~ 4 0 個の炭素原子を有する直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、または2 ~ 4 0 個の炭素原子を有する直鎖の、アルケニル基、または3 ~ 4 0 個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル、アルケニルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1つ以上のR¹により置換されていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、DもしくはFで置き替えられていてもよい）、または5 ~ 6 0 個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、それぞれの場合に1つ以上のR¹で置換されていてもよい）であり；同時に、2つ以上の隣接するRは共に、単環状もしくは多環状、脂肪族環系を形成していてもよく；

10

20

30

40

50

R^1 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、 $N(R^2)_2$ 、CN、1～40個の炭素原子を有する直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、または2～40個の炭素原子を有する直鎖の、アルケニル基、または3～40個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル、アルケニルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1つ以上の R^2 により置換されていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、D、FもしくはCNで置き替えられていてもよい）、または5～60個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、それぞれの場合に1つ以上の R^2 で置換されていてもよい）であり；

R^2 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～20個の炭素原子を有する、脂肪族または芳香族有機基（ここで、1個以上の水素原子はDまたはFで置き替えられていてもよい）であり；

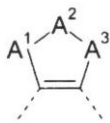
L' は、出現毎に同一であるかまたは異なり、二座モノアニオン性配位子であり；

n は、1、2または3であり；

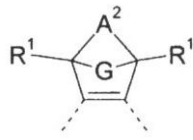
m は、0、1、または2であり；

* は、その位置における2つの隣接する基YがCRであり、かつ各々のRは、炭素原子と共に、次の式(4)または式(5)で表される環を形成することを特徴とし；

【化2】



式(4)



式(5)

ここで、 R^1 および R^2 は、上記の意味を有し、破線の結合は配位子中の2つの炭素原子の結合を示しており、また、さらに；

A^1 、 A^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ 、O、または NR^3 であり；

A^2 は、 $C(R^1)_2$ または $C(=O)$ であり；

Gは、1、2もしくは3個の炭素原子を有するアルキレン基（これは、1つ以上の R^2 で置換されていてもよい）であり、

R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1～10個の炭素原子を有する直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1つ以上の R^2 により置換されていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、DもしくはFで置き替えられていてもよい）、または5～24個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、それぞれの場合に1つ以上の R^2 で置換されていてもよい）であり；同時に、同じ炭素原子に結合している2つの R^3 は共に、脂肪族環系を形成し、その結果スピロ系を形成していてもよく；

但し、 $A^1 - A^2 - A^3$ 中で、2つのヘテロ原子は、互いに直接結合されることはない）

【請求項2】

$n = 3$ および $m = 0$ である、もしくは $n = 2$ および $m = 1$ であること（ここで、 L' は、1つの炭素原子と1つの窒素原子、1つの炭素原子と1つの酸素原子、2つの酸素原子、2つの窒素原子、または1つの酸素原子と1つの窒素原子を介してイリジウムに配位する二座モノアニオン配位子である）、または、 $n = 1$ および $m = 2$ であること（ここで、 L' は、1つの炭素原子と1つの窒素もしくは酸素原子を介してイリジウムに配位するオルトメタル化配位子である）を特徴とする、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

部分構造 $Ir(L)_n$ が、式(6-1)～(6-7)、(9-1)～(9-5)、および(11-1)～(11-6)で表される構造から選択されることを特徴とする、請求項

10

20

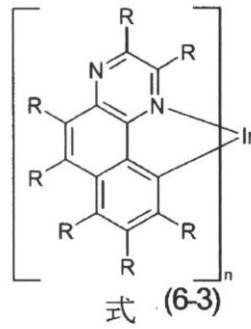
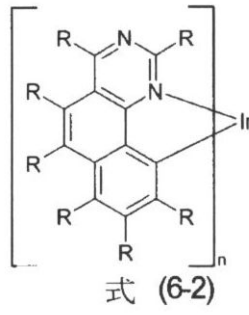
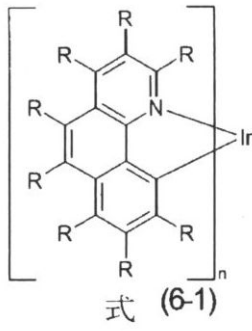
30

40

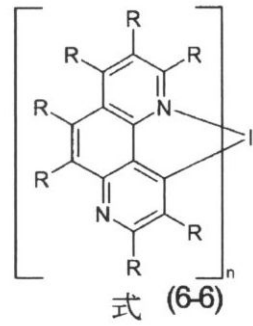
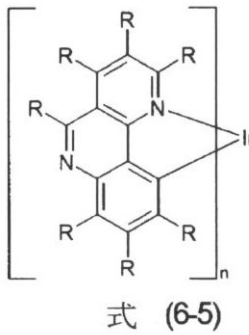
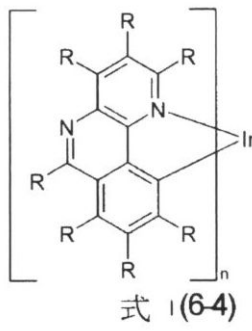
50

1 または 2 に記載の化合物。

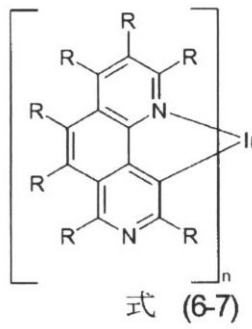
【化 3 - 1】



10

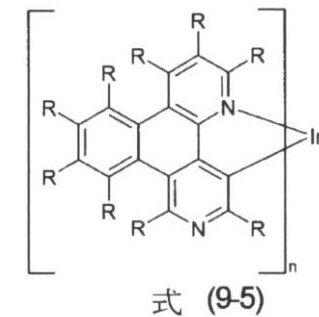
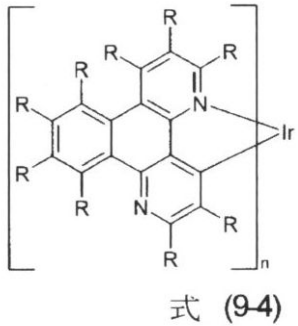
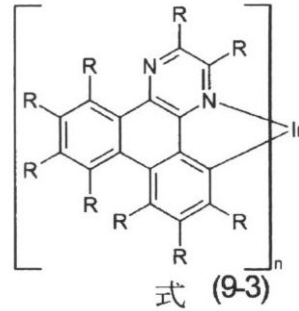
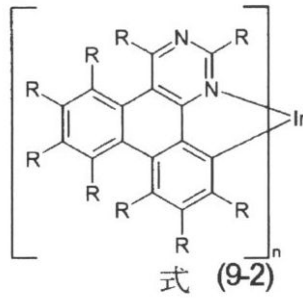
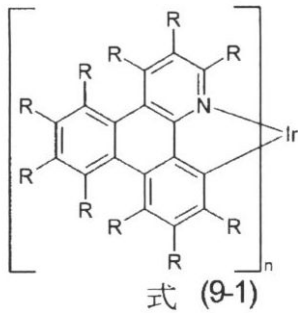


20



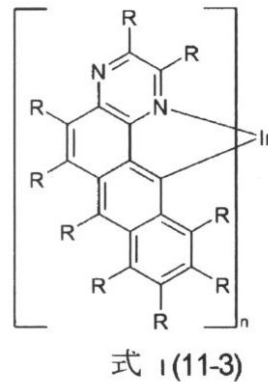
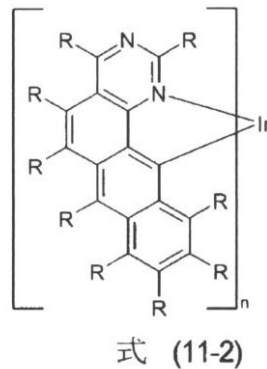
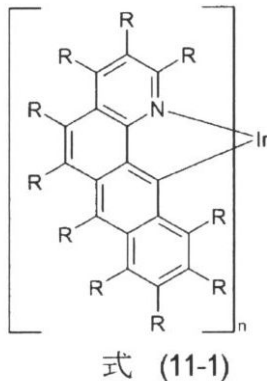
30

【化3-2】



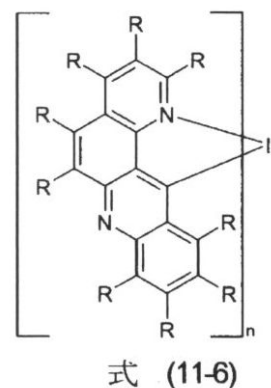
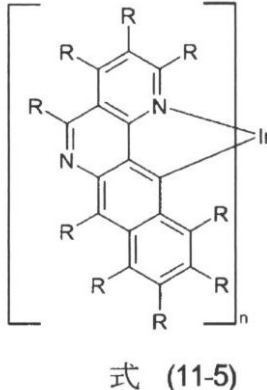
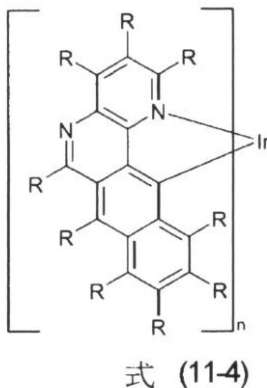
10

【化3-3】



20

30



40

(式中、使用された記号および添え字は、請求項1に記載される通りである)

【請求項4】

1つの原子YがNであり、且つ、この原子Nに隣接して結合した置換基Rが、 CF_3 、 OCF_3 、1~10個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ基、2~10個の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、1つ以上の置換基 R^1 で置換されているもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または1つ以上の置換基 R^1 で置換されているもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基からなる群から選択されること、または、このRが式(4)または(5)で表される構造に組み込まれていることを特徴とする、請求

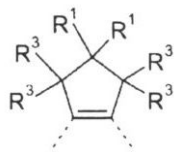
50

項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 5】

式 (4) で表される構造が、式 (4 - A)、(4 - B)、(4 - C)、(4 - D) および (4 - E) :

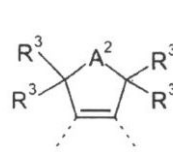
【化 4】



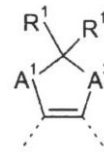
式 (4-a)



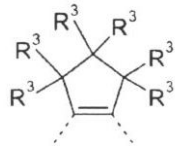
式 (4-b)



式 (4-c)



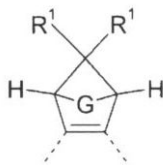
式 (4-d)



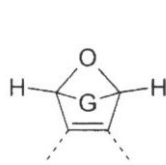
式 (4-e)

(式中、 R^1 および R^3 は、請求項 1 に記載される通りであり、 A^1 、 A^2 および A^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、O または $N R^3$ である) から選択されること、および式 (5) で表される構造が、式 (5 - A)、(5 - B) および (5 - C) :

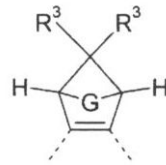
【化 5】



式(5-A)



式 (5-B)



式 (5-C)

(式中、使用された記号は、請求項 1 に記載される通りである) から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 6】

R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、または 3 ~ 20 個の炭素原子を有する分枝状もしくは環状のアルキル基 (ここで、各々の場合において、1 つ以上の非隣接 CH_2 基は、 $R^2 C = C R^2$ で置き換えられていてもよく、また、1 個以上の水素原子は D もしくは F で置き換えられていてもよい)、または 5 ~ 14 個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香環系 (これらは、各々の場合において、1 つ以上の R^2 で置換されていてもよい) であり; 同時に、同じ炭素原子に結合している 2 つの R^3 は共に、脂肪族または芳香族環系を形成し、その結果スピロ系を形成していてもよく; さらに、 R^3 は、隣接する R または R^1 と共に、脂肪族環系を形成していてもよいことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

配位子を、式 (44) で表されるイリジウムアルコキッド、式 (45) で表されるイリジウムケトケトナート、式 (46) で表されるハロゲン化イリジウム、または式 (47) もしくは式 (48) で表される二量体イリジウム錯体:

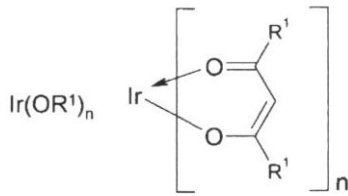
10

20

30

40

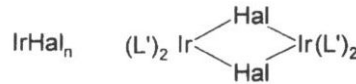
【化6】



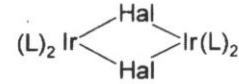
式(44)



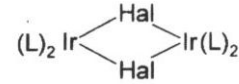
式(45)



式(46)



式(47)



式(48)

(式中、記号および添え字 L' 、 m 、 n および R^1 は、請求項1に記載の通りであり、また、 $\text{Hal} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br または I である)

10

と反応させることにより、または、

配位子 L を、式 $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ もしくは $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$ で表されるイリジウム錯体と反応させることにより、または、配位子 L' を、式 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ もしくは $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$ で表されるイリジウム錯体と反応させることにより(ここで、 A は、各々の場合において、非配位性アニオンである)、または、アルコキシドおよび/またはハロゲン化物および/またはヒドロキシおよびケトケトナートの両方を有するイリジウム化合物を出発物質として使用することにより、請求項1~6のいずれか一項に記載の化合物を調製する方法。

【請求項8】

20

少なくとも1つの、請求項1~6のいずれか一項に記載の化合物、および少なくとも1つのさらなる化合物を含んでなる配合物。

【請求項9】

有機エレクトロルミネッセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、有機光検出器、有機光受容器、有機フィールドクエンチ素子、発光電気化学電池、および有機レーザーダイオードからなる群から選択される、請求項1~6のいずれか一項に記載の少なくとも1つの化合物を含んでなる、電子素子。

【請求項10】

請求項1~6のいずれか一項に記載の化合物が、1つ以上の発光層中の発光性化合物として使用されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である、請求項9に記載の電子素子。

30

【請求項11】

請求項1~6のいずれか一項に記載の化合物のために使用されるマトリックス材料が、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホン、トリアリールアミン、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、アザカルバゾール、双極性マトリックス材料、アザポロール、ボロン酸エステル、ジアザシロール、ジアザホスホール、トリアジン、亜鉛錯体、ベリリウム錯体、ジベンゾフランおよび/または架橋カルバゾール誘導体を含んでなること特徴とする、請求項9に記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、金属錯体に関し、およびそれらの金属錯体を含んでなる電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

有機半導体が機能性材料として使用された有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)の構造は、例えば、US4539507、US5151629、EP0676461 およびWO98/27136に記載されている。これらには、発光材料として、蛍光よりも燐光を示す有機金属錯体が増えている(M. A. Baldo等、Appl. Phys. Lett. 1999、75巻、4-6頁)。量子力学的な理由で、燐光

50

発光性発光体として有機金属化合物を使用すると、最大4倍のエネルギー効率と出力効率が可能である。しかしながら、一般的にはまだ、三重項発光を示すOLEDにおける、特に効率、動作電圧および寿命に関する改善が必要とされている。

【0003】

従来技術によれば、燐光発光性OLEDにおいて使用される三重項発光体は、特にイリジウム錯体であり、例えば、配位子としてベンゾ[h]キノリン誘導体を含むイリジウム錯体である。一般的には、燐光発光性発光体における、特に効率、動作電圧および寿命に関するさらなる改善が望まれている。

【0004】

従って、本発明の目的は、OLEDで使用する発光体として適しており、また、同時に、特に効率、動作電圧および/または寿命に関する、改善されたOLEDの特性をもたらす、新規な金属錯体を提供することにある。

【0005】

驚くべきことに、以下に述べる、融合した脂肪族5員環を配位子中に有する、特別な金属キレート錯体が、この目的を達成し、また、有機エレクトロルミネッセンス素子における改善された特性を示すことが見出された。とりわけ、これらの金属錯体は、この融合した脂肪族5員環を含まない類似の金属錯体に比べ、改善された効率と寿命を示す。本発明は、従って、これらの金属錯体およびその金属錯体を含む電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

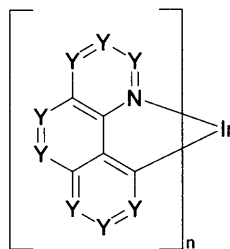
【0006】

従って、本発明は、式(1)で表される化合物を提供する。



式中、前記一般式(1)で表される化合物は、式(2)で表される部分構造 $Ir(L)_n$ を含む：

【化1】



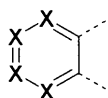
式(2)

ここで、使用される記号および添え字は次の通りである：

【0007】

Yは、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNであり、但し、環当たり1つ以下の記号YがNであるか、または2つの隣接する記号Yが共に次の式(3)で表される基であり：

【化2】



式(3)

ここで、破線の結合は、配位子中でのこの基の連結部を表し；

【0008】

Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNであり、但し、配位子当たり2以下の記号XがNであり；

【0009】

10

20

30

40

50

R は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、1~40個の炭素原子を有する直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または2~40個の炭素原子を有する直鎖の、アルケニルもしくはアルキニル基、または3~40個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基(これらのそれぞれは、1つ以上のラジカルR¹により置換されていてもよく、ここで1つ以上の非隣接CH₂基は、R¹C=CR¹、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、SもしくはCONR¹で置き替えられていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、D、FもしくはCNで置き替えられていてもよい)、または5~60個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これらは、それぞれの場合に1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい)、または5~60個の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基(これらは、1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい)、または10~40個の芳香族環原子を有する、ジアアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基(これらは、1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい)であり;同時に、2つ以上の隣接するラジカルRは共に、単環状もしくは多環状、脂肪族、芳香族および/またはベンゾ縮合環系を形成していてもよく;

【0010】

R¹ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、CN、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)R²、1~40個の炭素原子を有する直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、または2~40個の炭素原子を有する直鎖の、アルケニルもしくはアルキニル基、または3~40個の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基(これらのそれぞれは、1つ以上のラジカルR²により置換されていてもよく、ここで1つ以上の非隣接CH₂基は、R²C=CR²、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、SもしくはCONR²で置き替えられていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、D、FもしくはCNで置き替えられていてもよい)、または5~60個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これらは、それぞれの場合に1つ以上のラジカルR²で置換されていてもよい)、または5~60個の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基(これらは、1つ以上のラジカルR²で置換されていてもよい)、または10~40個の芳香族環原子を有する、ジアアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基(これらは、1つ以上のラジカルR²で置換されていてもよい)であり;同時に、2つ以上の隣接するラジカルR¹は共に、単環状もしくは多環状、脂肪族環系を形成していてもよく;

【0011】

R² は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1~20個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族および/またはヘテロ芳香族有機ラジカル(ここで、1個以上の水素原子はDまたはFで置き替えられていてもよい)であり;同時に、2つ以上のラジカルR²は共に、単環状もしくは多環状、脂肪族、または芳香族環系を形成していてもよく;

【0012】

L¹ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、一座 - もしくは二座 - 配位子であり;

【0013】

n は、1、2または3であり;

【0014】

m は、0、1、2、3または4であり;

【0015】

式(2)で表される部分構造において、2つの隣接する基YはCRであり、また、各々のラジカルRは、炭素原子と共に、次の式(4)または式(5)で表される環を形成す

10

20

30

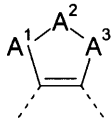
40

50

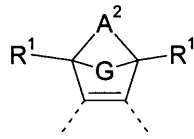
ることを特徴とする、および/または2つの隣接する基Yは、式(3)で表される基であり、また、式(3)で表されるこの基の中の2つの隣接する基XはCRであり、また、各々のラジカセRは、炭素原子と共に、次の式(4)または式(5)で表される環を形成し

：

【化3】



式(4)



式(5)

10

ここで、 R^1 および R^2 は、上記の意味を有し、破線の結合は配位子中の2つの炭素原子の結合を示しており、また、さらに：

【0016】

A^1 、 A^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 または $C(=O)$ であり；

【0017】

A^2 は、 $C(R^1)_2$ 、O、S、 NR^3 または $C(=O)$ であり；

【0018】

Gは、1、2もしくは3個の炭素原子を有するアルキレン基（これは、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）、 $-CR^2 = CR^2-$ 、または5～14個の芳香族環原子を有する、オルト結合した、アリーレンもしくはヘテロアリーレン基（これらは、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）であり、

20

【0019】

R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1～10個の炭素原子を有する直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1つ以上のラジカル R^2 により置換されていてもよく、ここで1つ以上の非隣接 CH_2 基は、 $R^2C = CR^2$ 、 $C=C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、Sもしくは $CONR^2$ で置き替えられていてもよく、またここで、1つ以上の水素原子は、DもしくはFで置き替えられていてもよい）、または5～24個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、それぞれの場合に1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）、または5～24個の芳香族環原子を有する、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基（これらは、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）、または5～24個の芳香族環原子を有する、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基（これらは、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい）；同時に、同じ炭素原子に結合している2つのラジカル R^3 は共に、脂肪族または芳香族環系を形成し、その結果スピロ系を形成していてもよく；さらに、 R^3 は、隣接するラジカルRまたは R^1 と共に、脂肪族環系を形成していてもよい；

30

【0020】

但し、 $A^1 - A^2 - A^3$ 中で、2つのヘテロ原子は、互いに直接結合されることはなく、また、2つの $C=O$ 基が互いに直接結合されることはないことを特徴とする。

40

【0021】

これらの式中、添え字nおよびmは、イリジウム上の配位数が合計6に一致するように選択される。これは、特に、配位子Lがいくつ存在するか、および配位子L'が一座-もしくは二座-配位子であるかに依存する。

【0022】

以下の記載中、「隣接する基Y」および「隣接する基X」は、基YおよびXが構造中で互いに直接結合していることを意味する。

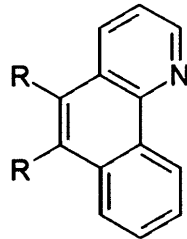
【0023】

50

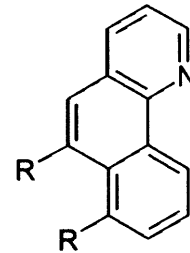
さらに、ラジカルの定義における「隣接する」は、これらのラジカルが同じ炭素原子に、もしくは互いに直接結合された炭素原子に結合されていることを意味し、または、それらが直接結合された炭素原子に結合されていないときは、置換基が結合される、可能な最も近接した位置を意味する。このことは、隣接するラジカルの以下の略図に特定の配位子に関して、隣接するラジカルに対して再度説明されている：

【化4】

互いに直接結合された炭素原子上の、隣接するRラジカル



可能な最も近接した位置におけるRラジカルを有する、隣接するRラジカル



10

【0024】

本発明の意味において、アリール基は、6～40個の炭素原子を含む；本発明の意味において、ヘテロアリール基は、2～40個の炭素原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含み、但し、炭素原子とヘテロ原子の合計が少なくとも5である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。ここでは、アリール基またはヘテロアリール基は、単一の芳香族環、すなわちベンゼン、または単一のヘテロ芳香族環、例えばピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または縮合した、アリールもしくはヘテロアリール基、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等のいずれかを意味するものと理解される。

20

【0025】

本発明の意味において、芳香族環系はその環系中に6～60個の炭素原子を含む。ヘテロ芳香族環系は、本発明の意味において、2～60個の炭素原子とその環系中に少なくとも1つのヘテロ原子を含み、但し、炭素原子とヘテロ原子の合計が少なくとも5である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、本発明の意味において、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基を含む系だけではなく、2つ以上のアリールもしくはヘテロアリール基が非芳香族単位（好ましくは、10%未満の、H以外の原子）、例えば、 sp^3 -ハイブリッド炭素、窒素、もしくは酸素原子、またはカルボニル基、により結合されていることのできる系をも意味するものと理解される。例えば、9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の系も、本発明の意味においては、芳香族環系とみなされ、また、2つ以上のアリール基が、例えば、直鎖状もしくは環状のアルキレン基によって、またはシリレン基によって結合されている系も同様である。

30

【0026】

環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基は、本発明の意味において、単環状、二環状もしくは多環状の基を意味するものと理解される。

40

【0027】

本発明の意味において、1～40個の炭素原子を有するアルキル基（ここで、個々の水素原子もしくは CH_2 基は上記の基で置き換えられていてもよい）は、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、*tert*-ペンチル、2-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、*s*-ヘキシル、*tert*-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、ネオヘキシル、*n*-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、4-ヘプチル、シクロヘプチル、1-メチルシクロヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、シクロオクチル、1-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-(2,6-ジメチ

50

ル) オクチル、3 - (3, 7 - ジメチル) オクチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、または2, 2, 2 - トリフルオロエチルを意味するものと理解される。本発明の意味において、アルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、またはシクロオクタジエニルを意味するものと理解される。本発明の意味において、アルキニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、またはオクチニルを意味するものと理解される。本発明の意味において、1 ~ 40個の炭素原子を有するアルコキシ基は、例えば、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、i - プロポキシ、n - ブトキシ、i - ブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、または2 - メチルブトキシを意味するものと理解される。本発明の意味において、5 ~ 60個の芳香族環原子を有する芳香族またはヘテロ芳香族環系(これらは、各々の場合において、上記のラジカルRで置換されていてもよく、また、任意の位置を介して芳香族もしくはヘテロ芳香族環系に結合していてもよい)は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンゾフルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、cis - もしくはtrans - インデノフルオレン、cis - もしくはtrans - モノベンゾインデノフルオレン、cis - もしくはtrans - ジベンゾインデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ - 5, 6 - キノリン、ベンゾ - 6, 7 - キノリン、ベンゾ - 7, 8 - キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントレイミダゾール、ピリジウムイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1, 5 - ジアザアントラセン、2, 7 - ジアザピレン、2, 3 - ジアザピレン、1, 6 - ジアザピレン、1, 8 - ジアザピレン、4, 5 - ジアザピレン、4, 5, 9, 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、およびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと理解される。

【0028】

本発明に係る錯体は、フェイスナル体 (facial) もしくは疑似フェイスナル体 (pseudofacial) であることができる、または、それらは、メリジナル体 (meridional) もしくは疑似メリジナル体 (pseudomeridional) であることができる。

【0029】

好ましい態様では、添え字 n は3である、すなわち、その錯体はホモレプティック金属錯体であり、添え字 m は0である。

10

20

30

40

50

【0030】

さらに好ましい態様では、添え字 n が 2 であり、 m が 1 である；本発明に係る錯体は、2つの配位子 L と 1つの二座配位子 L' を含む。ここで、配位子 L' は、1つの炭素原子と1つの窒素原子、1つの炭素原子と1つの酸素原子、2つの酸素原子、2つの窒素原子、または1つの酸素原子と1つの窒素原子を介してイリジウムに配位する配位子であることが好ましい。

【0031】

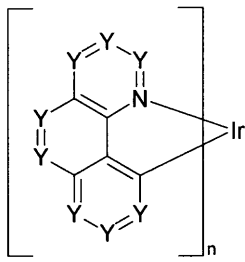
さらに好ましい態様では、添え字 n が 1 であり、 m が 2 である；本発明に係る錯体は、1つの配位子 L と 2つの二座配位子 L' を含む。ここで、 L' は、1つの炭素原子と1つの窒素もしくは酸素原子を介してイリジウムに配位するオルトメタル化配位子であることが特に好ましい。

10

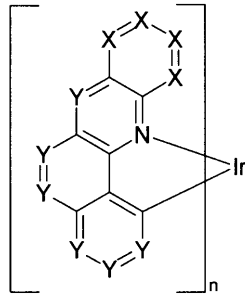
【0032】

本発明のさらに好ましい態様では、本発明に係る化合物中に式(3)で表される基は、存在しないか、1つもしくは2つ存在する。従って、部分構造 $Ir(L)_n$ は、好ましくは、式(6)~(15)で表される構造から選択される。

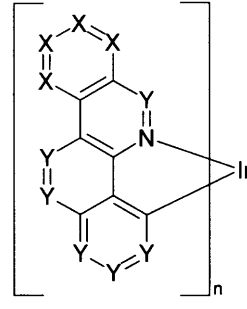
【化5】



式(6)

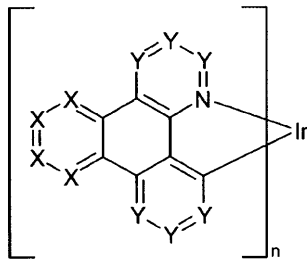


式(7)

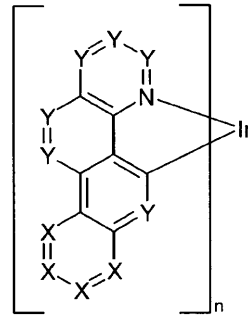


式(8)

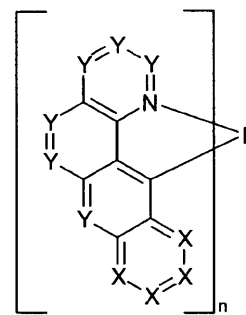
10



式(9)

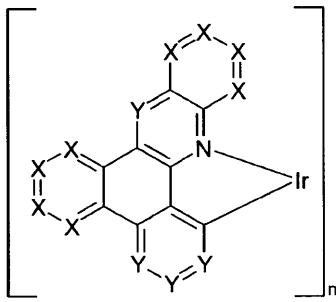


式(10)

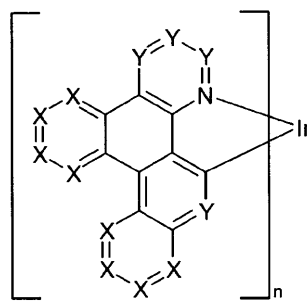


式(11)

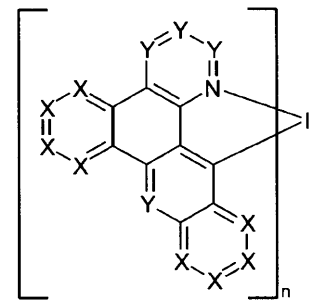
20



式(12)

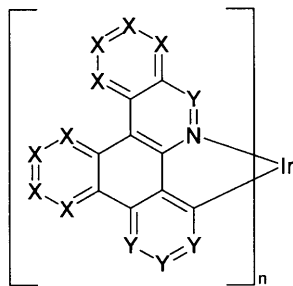


式(13)



式(14)

30



式(15)

40

式中、Yは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C RまたはNを表し、他の記号および添え字は、上記の通りである。

【0033】

本発明の好ましい態様では、配位子L中の、記号Yおよび存在する場合Xの総数である0、1または2個がNである。より好ましくは、配位子L中の、記号Yおよび存在する場合Xの総数である0または1個がNである。最も好ましくは、記号XおよびYのすべてがC Rである。

【0034】

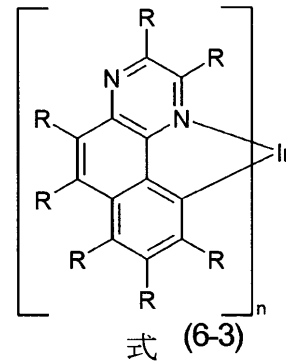
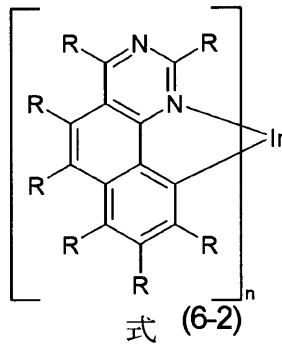
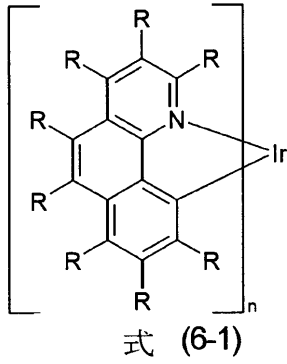
50

本発明の好ましい態様では、イリジウムへの配位に対してオルト位にある基 Y は C R である。このラジカルでは、イリジウムへの配位に対してオルト位に結合される R は、好ましくは H、D、F、C N およびメチルからなる群から選択される。

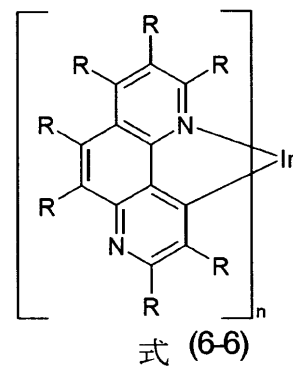
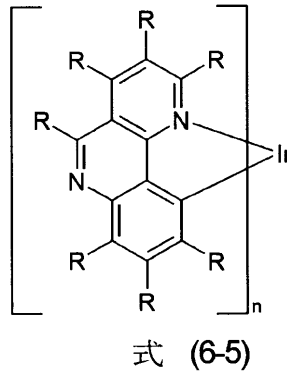
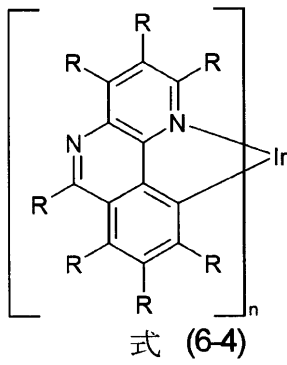
【 0 0 3 5 】

式 (6) ~ (1 2) の好ましい態様は、次の式 (6 - 1) ~ (6 - 7)、(7 - 1) ~ (7 - 6)、(8 - 1) ~ (8 - 5)、(9 - 1) ~ (9 - 5)、(1 0 - 1) ~ (1 0 - 5)、(1 1 - 1) ~ (1 1 - 6)、(1 2 - 1) ~ (1 2 - 4)、(1 3 - 1) ~ (1 3 - 3)、(1 4 - 1) ~ (1 4 - 4) および (1 5 - 1) ~ (1 5 - 3) で表される構造である。

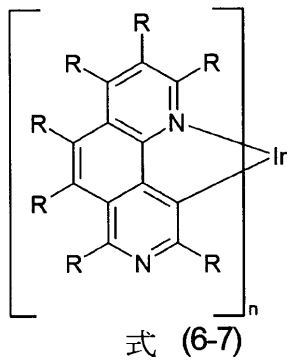
【化 6 - 1】



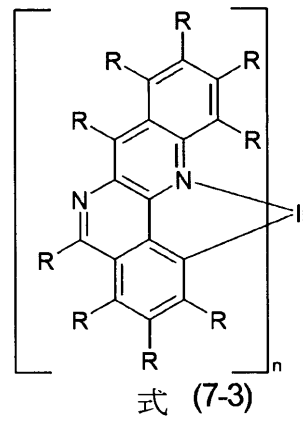
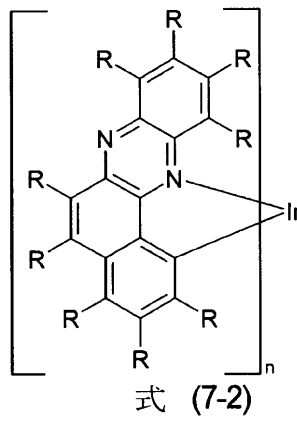
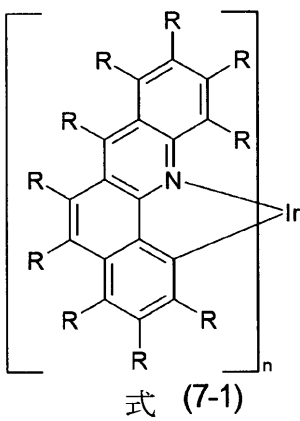
10



20

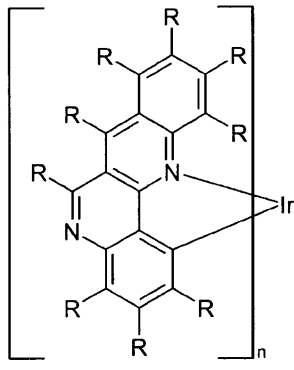


30

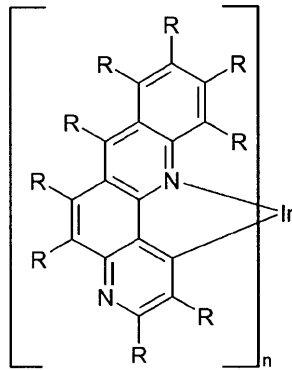


40

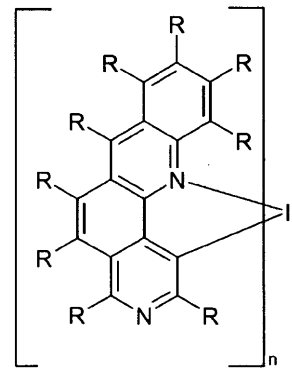
【化6-2】



式 (7-4)

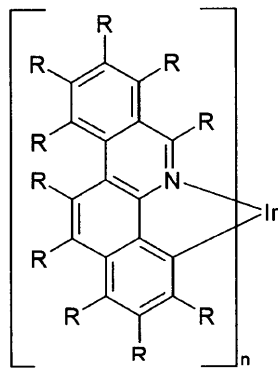


式 (7-5)

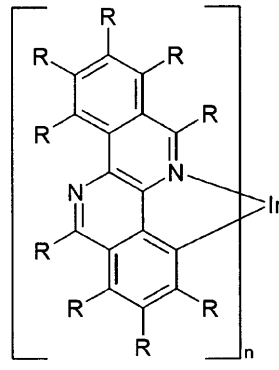


式 (7-6)

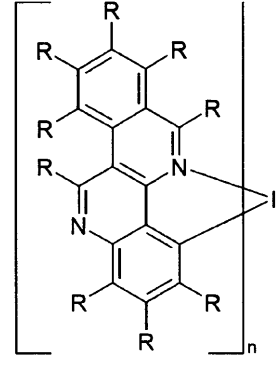
10



式 (8-1)

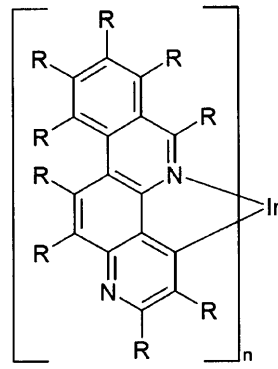


式 (8-2)

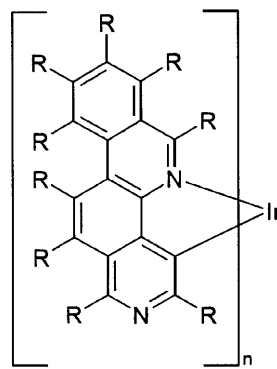


式 (8-3)

20

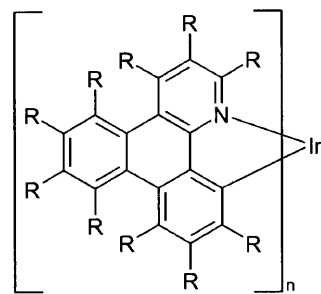


式 (8-4)

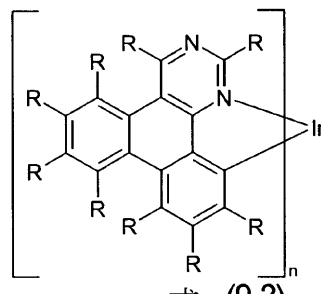


式 (8-5)

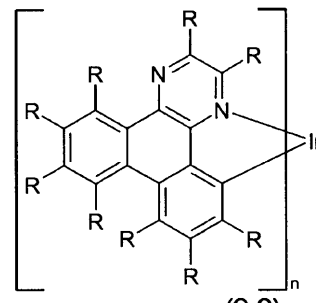
30



式 (9-1)



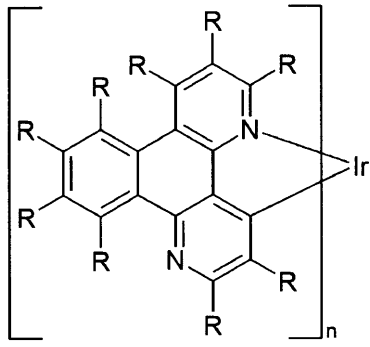
式 (9-2)



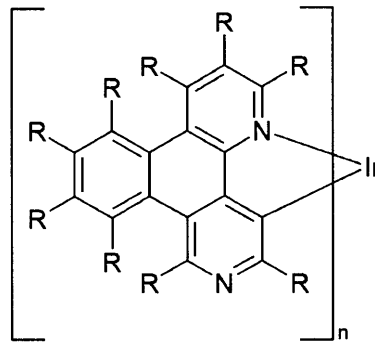
式 (9-3)

40

【化 6 - 3】

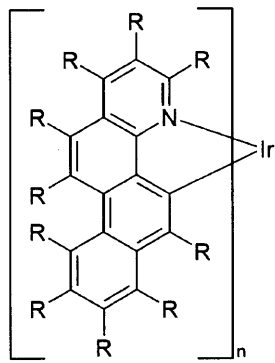


式 (94)

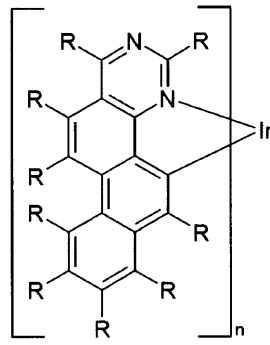


式 (95)

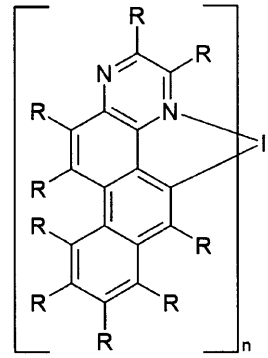
10



式 (10-1)

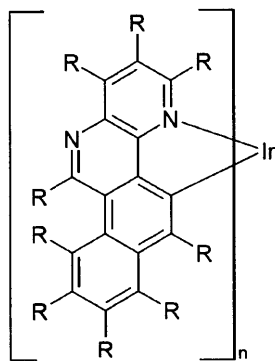


式 (10-2)

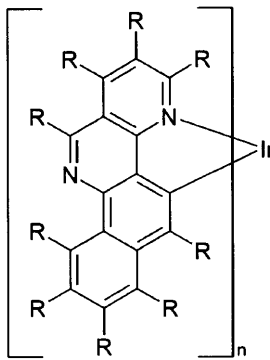


式 (10-3)

20

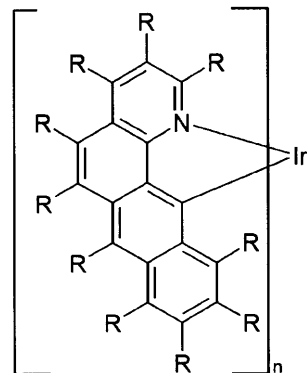


式 (10-4)

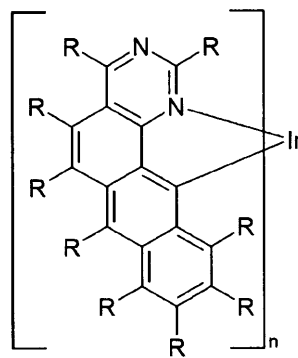


式 (10-5)

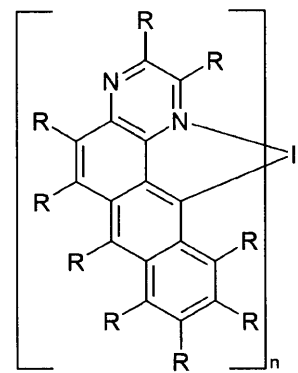
30



式 (11-1)



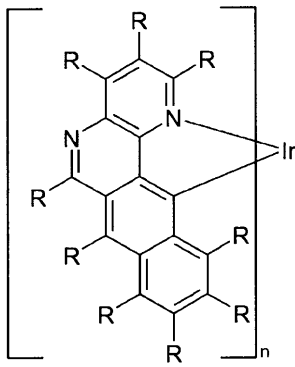
式 (11-2)



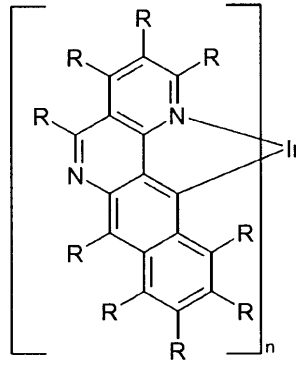
式 (11-3)

40

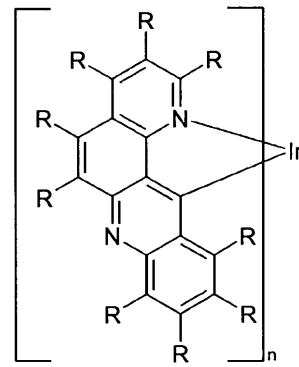
【化 6 - 4】



式 (11-4)

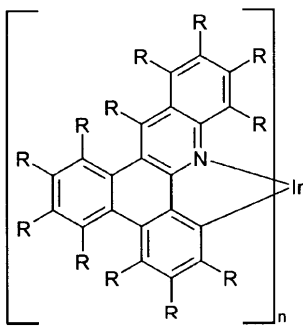


式 (11-5)

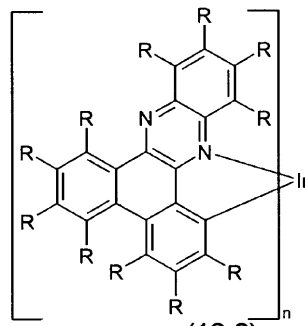


式 (11-6)

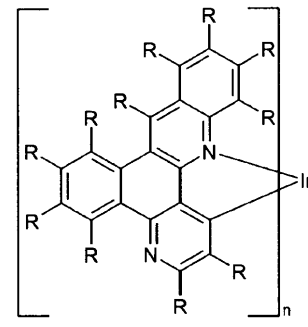
10



式 (12-1)

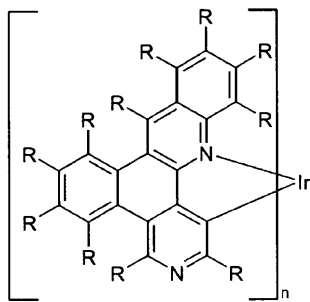


式 (12-2)



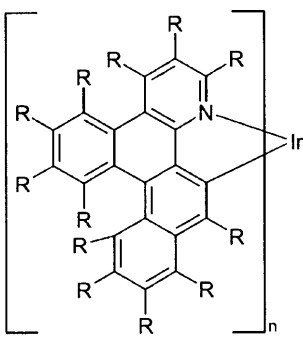
式 (12-3)

20

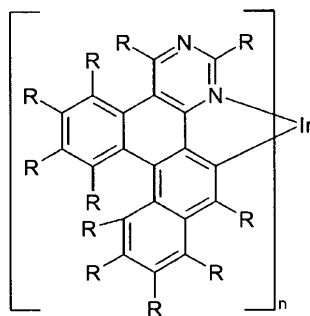


式 (12-4)

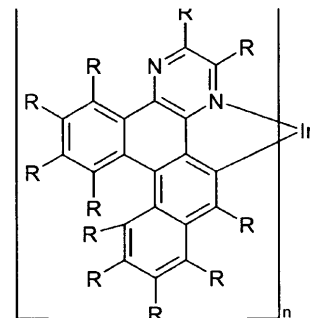
30



式 (13-1)



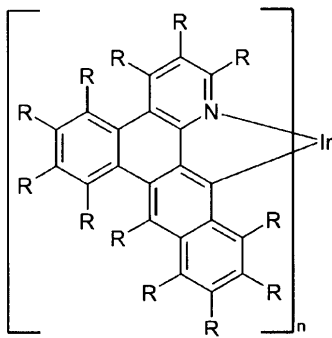
式 (13-2)



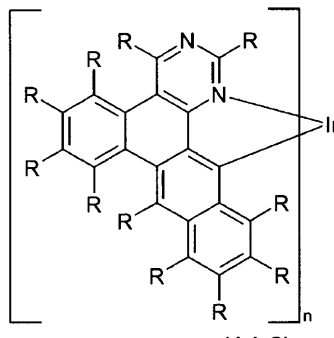
式 (13-3)

40

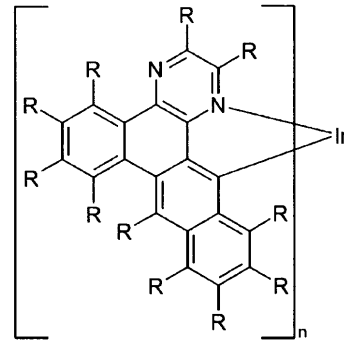
【化 6 - 5】



式 (14-1)

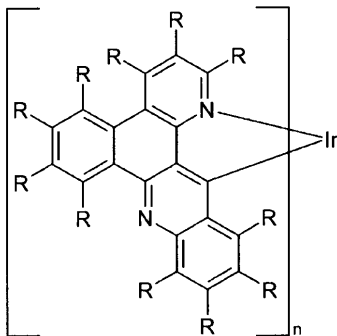


式 (14-2)



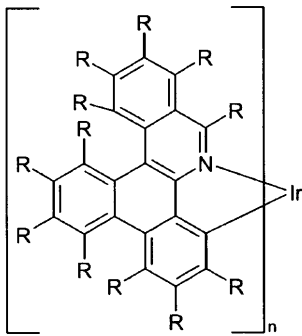
式 (14-3)

10

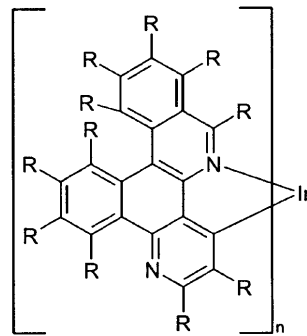


式 (14-4)

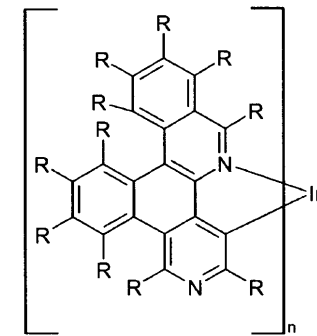
20



式 (15-1)



式 (15-2)



式 (15-3)

30

式中、使用された記号および添え字は、上記された定義を有する。

【 0 0 3 6 】

本発明の一態様では、原子 Y または X (存在する場合) の 1 つが N である場合、その窒素原子に隣接して結合した置換基が、水素もしくは重水素以外の基 R であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

この場合、この置換基 R は、好ましくは、 CF_3 、 OCF_3 、1 ~ 10 個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ基、特に 3 ~ 10 個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2 ~ 10 個の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、1 つ以上の置換基 R^1 で置換されていてよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または 1 つ以上の置換基 R^1 で置換されていてよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択される基である。これらの基は、立体的に嵩高い基である。さらに好ましくは、このラジカル R は、隣接するラジカル R と共に環を形成することもできる。その場合、その構造は好ましくは、本発明に従い、本発明に係る化合物において存在するような、式 (4) または (5) で表されるものである。

40

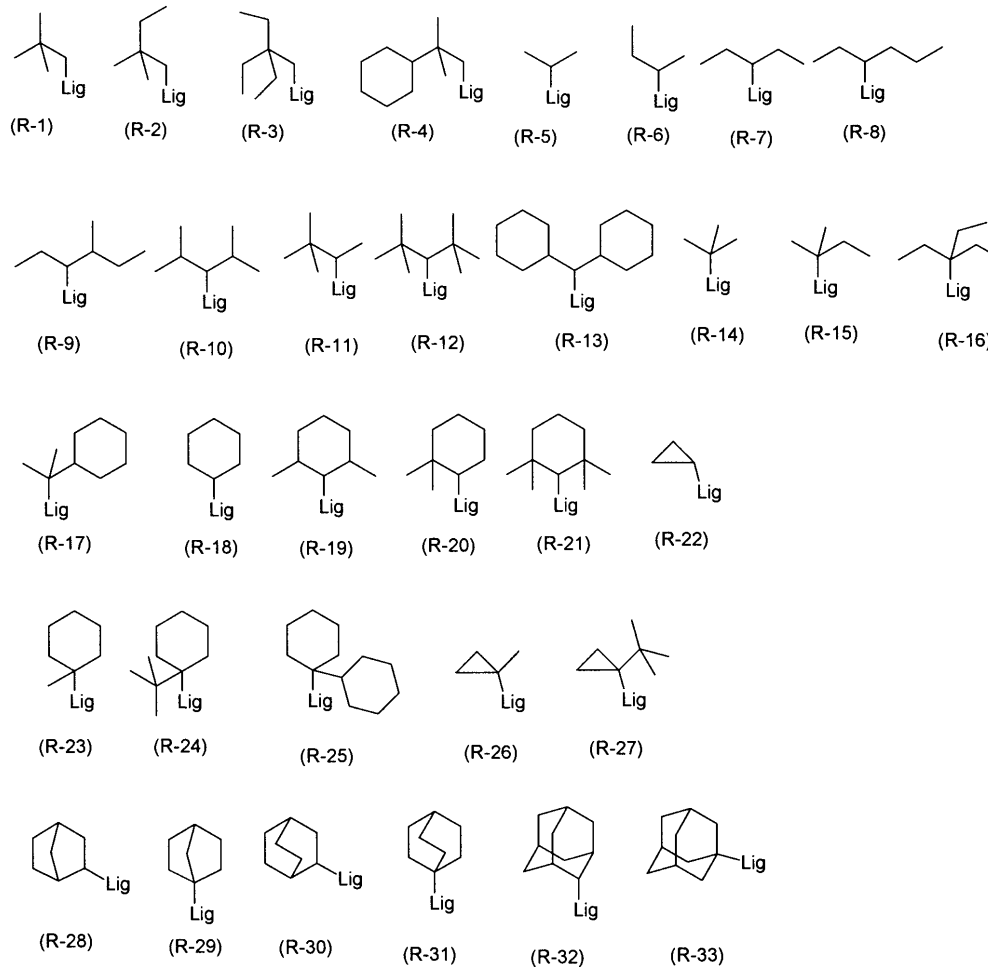
【 0 0 3 8 】

窒素原子に隣接するラジカル R がアルキル基である場合、このアルキル基は、好ましく

50

は、3 ~ 10 個の炭素原子を有している。さらに好ましくは、第二級もしくは第三級炭素原子が、直接配位子に結合しているか、 CH_2 基を介して配位子に結合しているかのいずれかである、第二級もしくは第三級アルキル基である。さらに好ましくは、このアルキル基は、次の式 (R - 1) ~ (R - 33) (それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている) で表される構造から選択される：

【化 7】



10

20

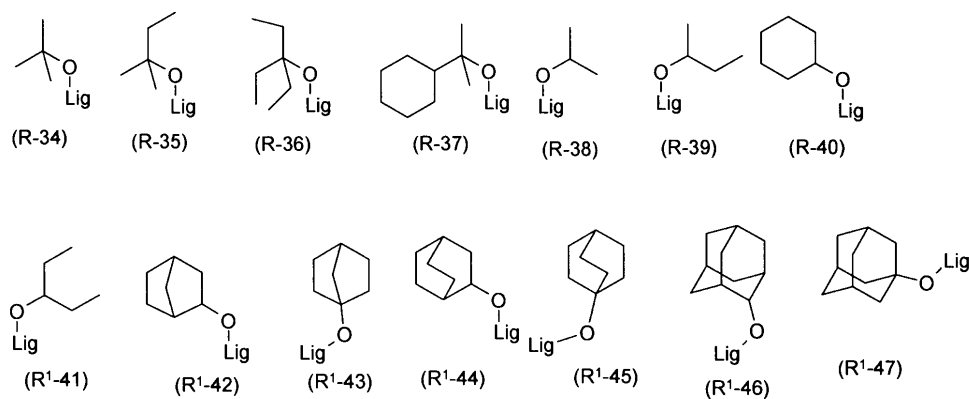
30

式中、L i g は、アルキル基の配位子への結合を示している。

【0039】

窒素原子に隣接するラジカル R がアルコキシ基である場合、このアルコキシ基は、好ましくは、3 ~ 10 個の炭素原子を有している。このアルコキシ基は好ましくは、次の式 (R - 34) ~ (R - 47) (それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている) で表される構造から選択される：

【化 8】



40

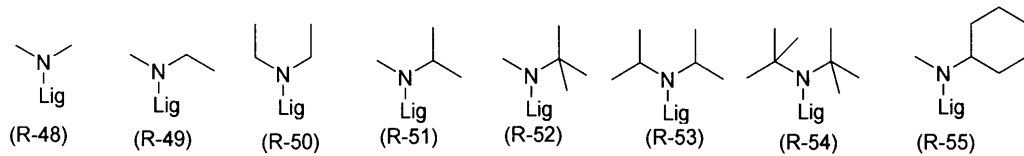
50

式中、L i g は、アルコキシ基の配位子への結合を示している。

【0040】

窒素原子に隣接するラジカルRがジアルキルアミノ基である場合、これらのアルキル基の各々は、好ましくは、1～8個の炭素原子、好ましくは、1～6個炭素原子を有している。適当なアルキル基の例は、メチル、エチルまたは基(R-1)～(R-33)として上記された構造である。より好ましくは、ジアルキルアミノ基は、次の式(R-48)～(R-55)(それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている)で表される構造から選択される：

【化9】



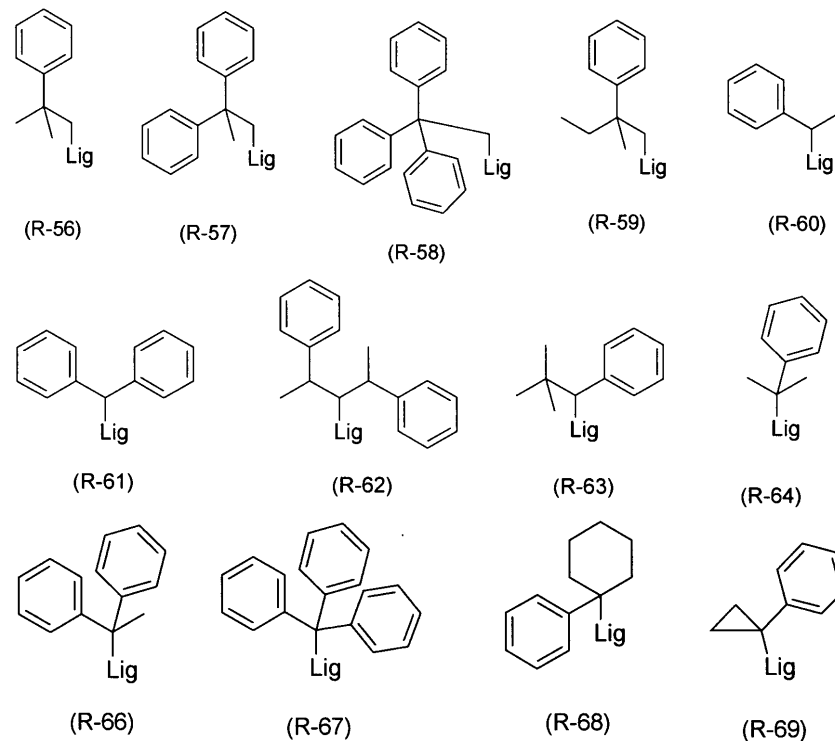
10

式中、L i g は、ジアルキルアミノ基の配位子への結合を示している。

【0041】

窒素原子に隣接するラジカルRがアラルキル基である場合、このアラルキル基は、好ましくは、次の式(R-56)～(R-69)(それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている)で表される構造から選択される：

【化10】



20

30

40

式中、L i g は、アラルキル基の配位子への結合を示し、また、フェニル基は、それぞれ1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい。

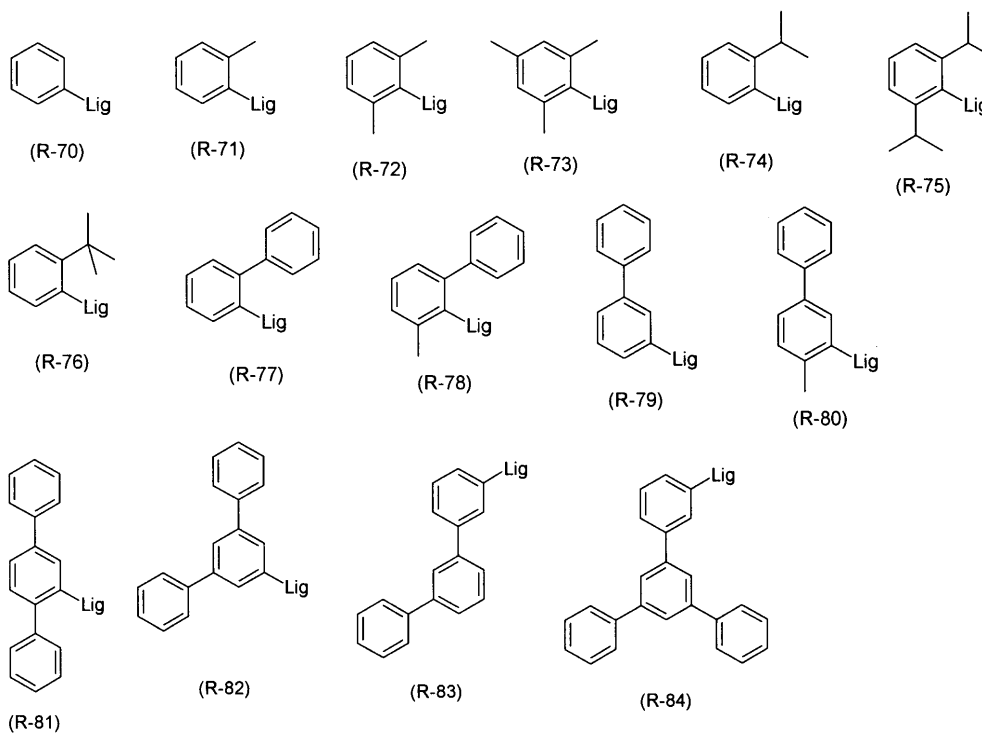
【0042】

窒素原子に隣接するラジカルRが芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である場合、この芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、好ましくは、5～30個の芳香族環原子、より好ましくは、5～24個の炭素原子を有している。さらに、この芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、好ましくは、2より多くの芳香族6員環が直接互いに融合したアリールもしくはヘテロアリール基を含まず、また、より好ましくは、その芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、融合したアリールもしくはヘテロアリール基を全く含まず、さらに、最も好ましくは、フェニル基のみを含む。この場合、芳香族環系は、好ましくは、次の式(R-70)～

50

(R - 8 4) (それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている) で表される構造から選択される :

【化 1 1】



10

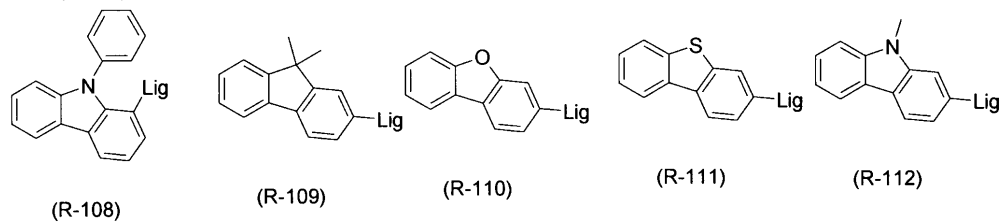
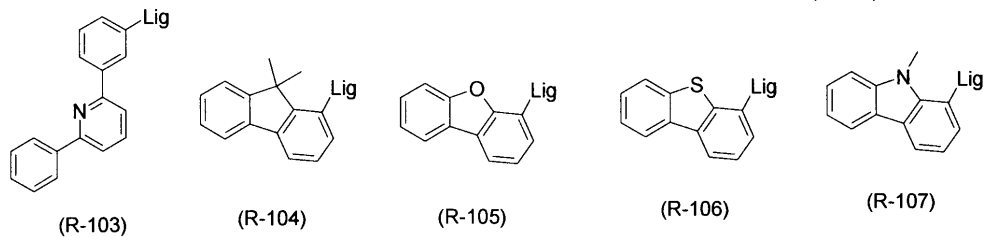
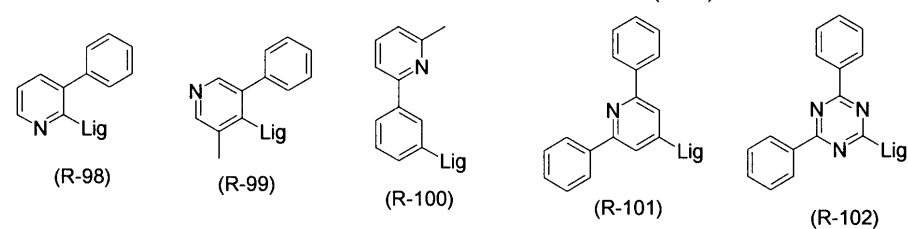
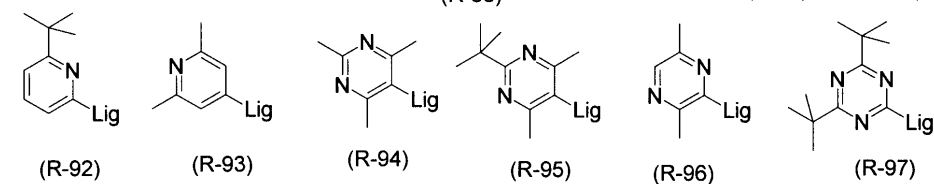
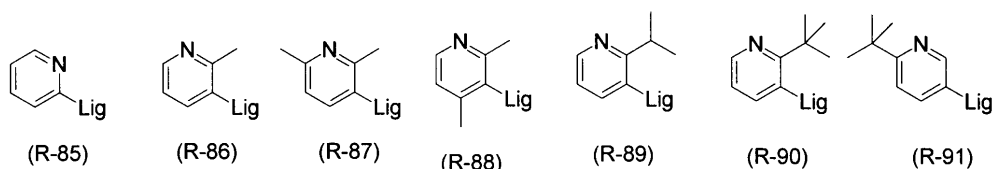
20

式中、L i g は、芳香族環系の配位子への結合を示し、また、フェニル基は、それぞれ 1 つ以上のラジカル R¹ で置換されていてもよい。

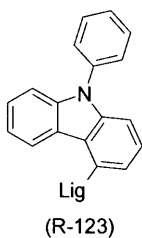
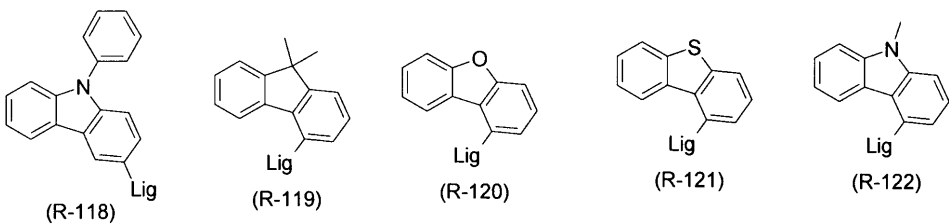
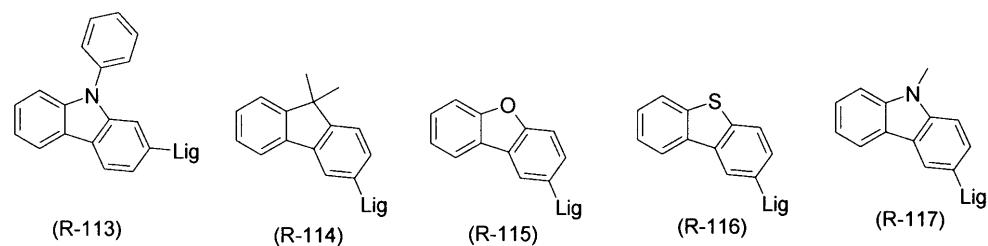
【 0 0 4 3】

さらに、ヘテロ芳香族環系は、好ましくは、次の式 (R - 8 5) ~ (R - 1 2 3) (それぞれの場合において、これらの基の配位子への結合も図示されている) で表される構造から選択される :

【化 1 2 - 1】



【化 1 2 - 2】



10

20

30

40

50

式中、L i g は、ヘテロ芳香族環系の配位子への結合を示し、また、芳香族もしくはヘテロ芳香族基は、それぞれ1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい。

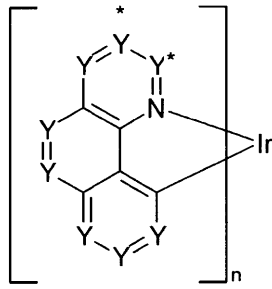
【0044】

本発明の特徴とするところは、上述したように、式(2)で表される部分構造において、2つの隣接する基Yおよび/または2つの隣接する基X(存在する場合)がCRであり、また、それぞれのラジカルRが炭素原子と共に式(4)または式(5)で表される環を形成していることにある。

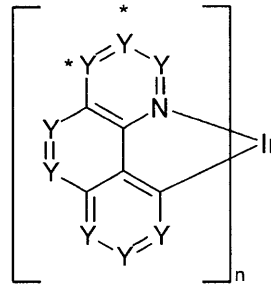
【0045】

式(4)または式(5)で表される基は、2つの基Yまたは2つの隣接する基X(存在する場合)が互いに直接結合されている、式(2)で表される部分構造中のいかなる位置に存在していてもよい。式(4)または式(5)で表される基が存在する好ましい位置は、次の式(6a)~(15h)で表される部分構造である。

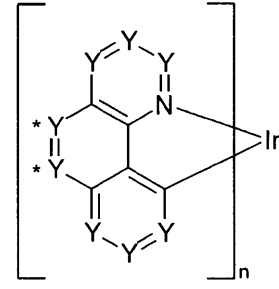
【化 1 3 - 1】



式 (6a)

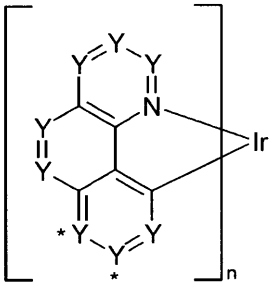


式 (6b)

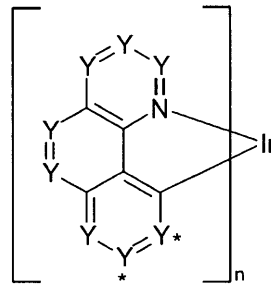


式 (6c)

10

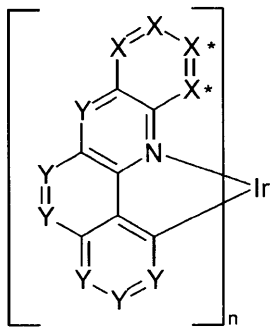


式 (6d)

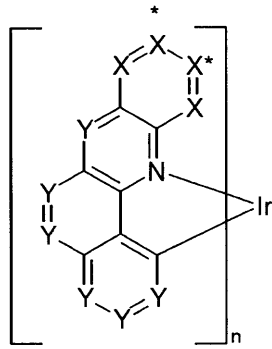


式 (6e)

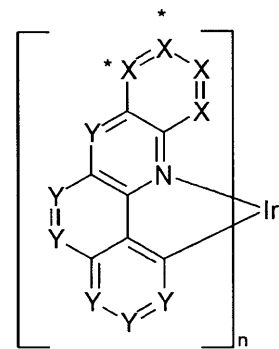
20



式 (7a)

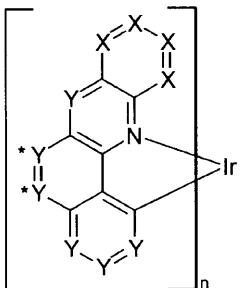


式 (7b)

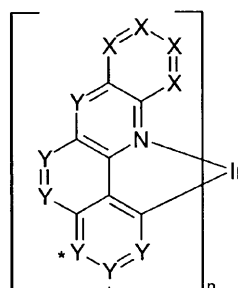


式 (7c)

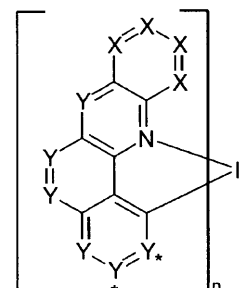
30



式 (7d)



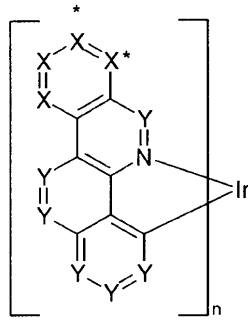
式 (7e)



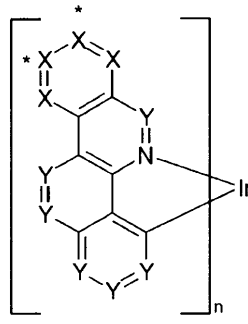
式 (7f)

40

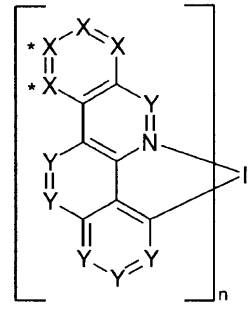
【化 1 3 - 2】



式 (8a)

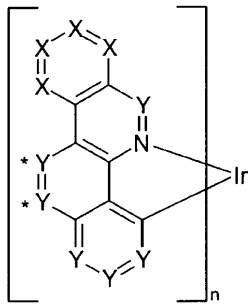


式 (8b)

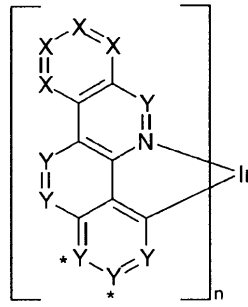


式 (8c)

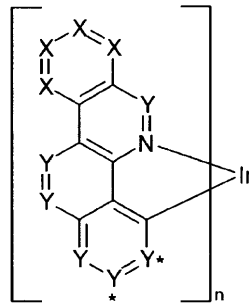
10



式 (8d)

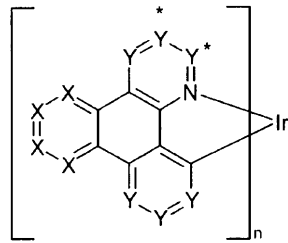


式 (8e)

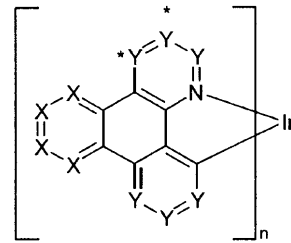


式 (8f)

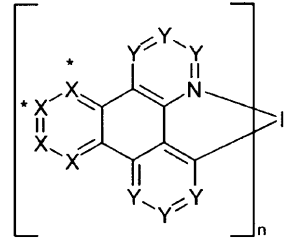
20



式 (9a)

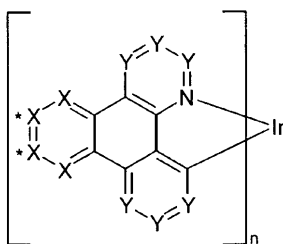


式 (9b)

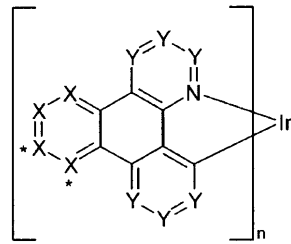


式 (9c)

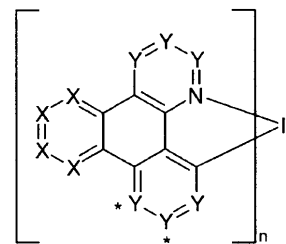
30



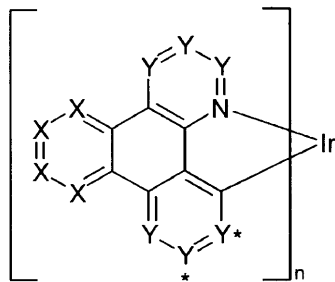
式 (9d)



式 (9e)



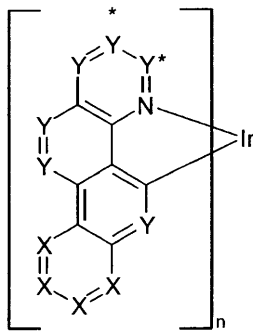
式 (9f)



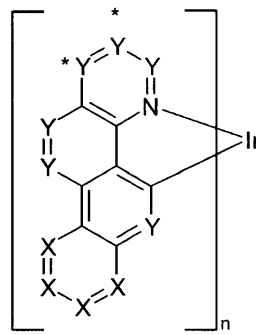
式 (9g)

40

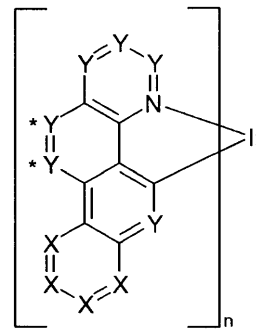
【化 1 3 - 3】



式 (10a)

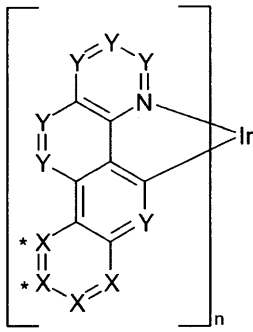


式 (10b)

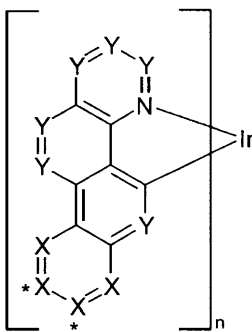


式 (10c)

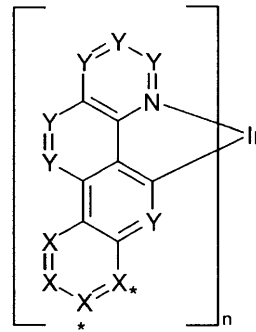
10



式 (10d)

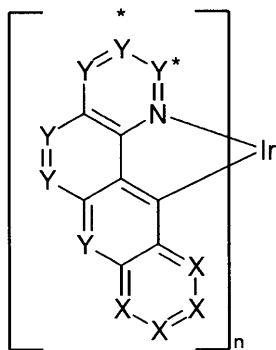


式 (10e)

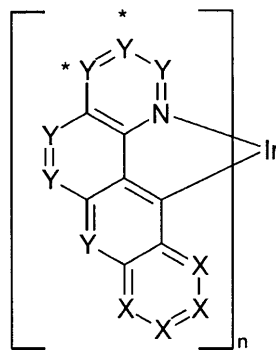


式 (10f)

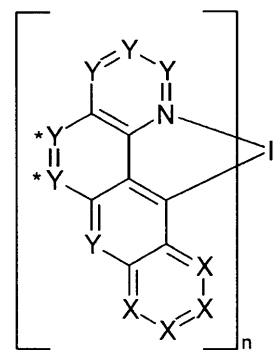
20



式 (11a)



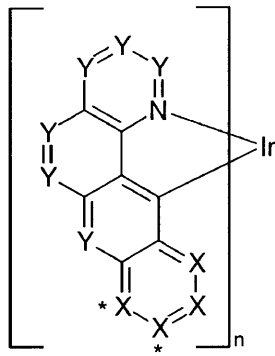
式 (11b)



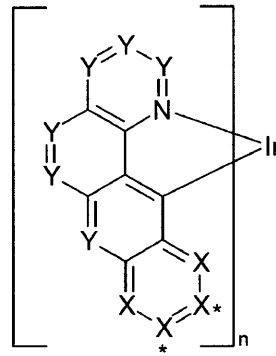
式 (11c)

30

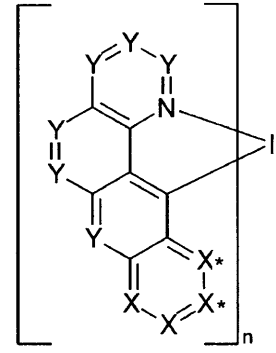
【化 1 3 - 4】



式 (11d)

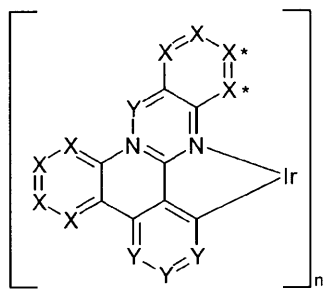


式 (11e)

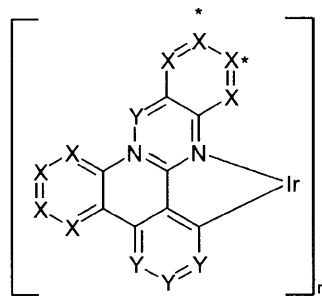


式 (11f)

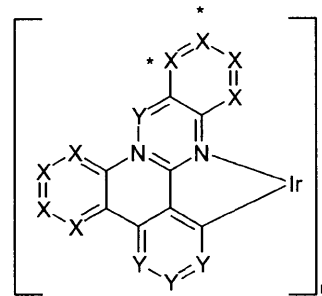
10



式 (12a)

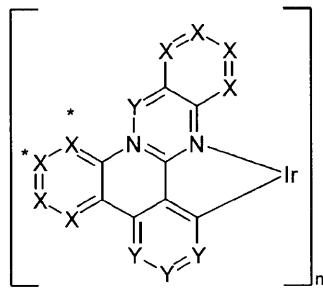


式 (12b)

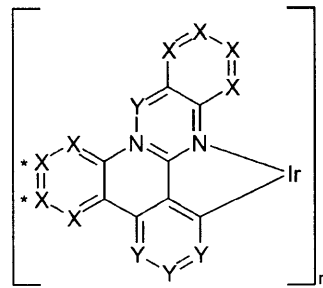


式 (12c)

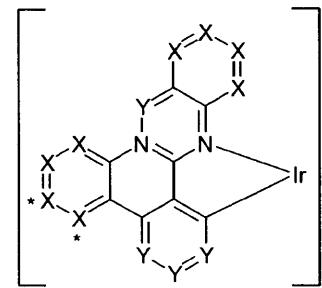
20



式 (12d)

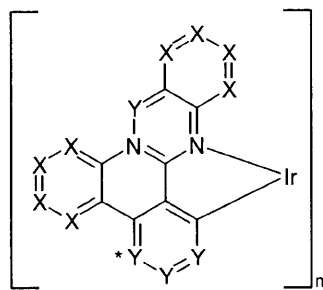


式 (12e)

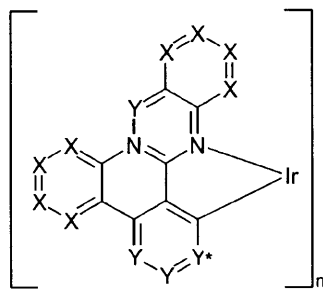


式 (12f)

30



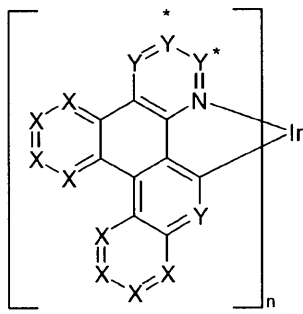
式 (12g)



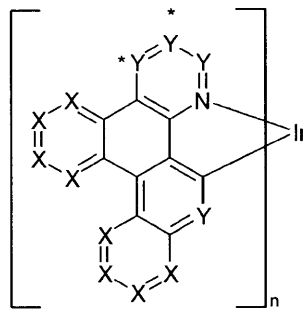
式 (12h)

40

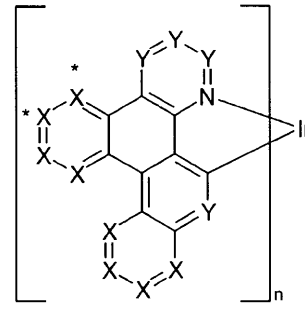
【化 1 3 - 5】



式 (13a)

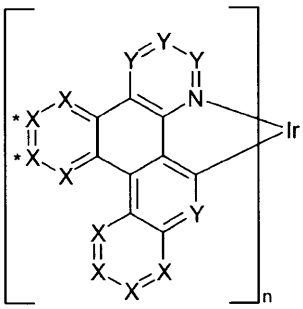


式 (13b)

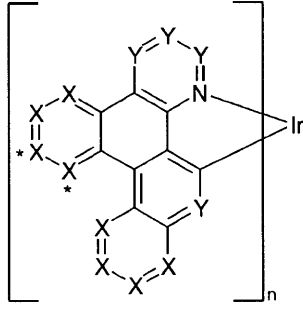


式 (13c)

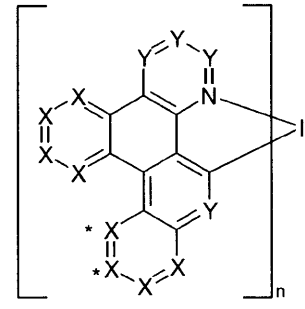
10



式 (13d)

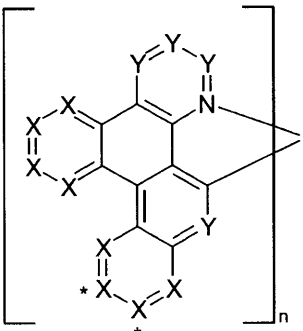


式 (13e)

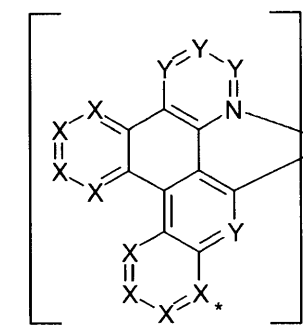


式 (13f)

20

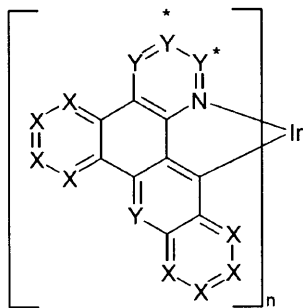


式 (13g)

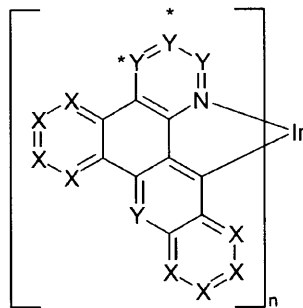


式 (13h)

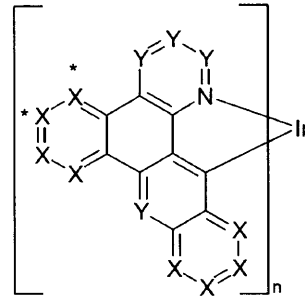
30



式 (14a)



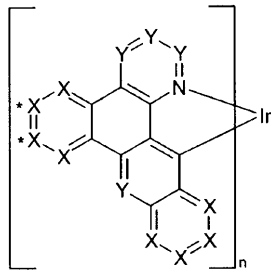
式 (14b)



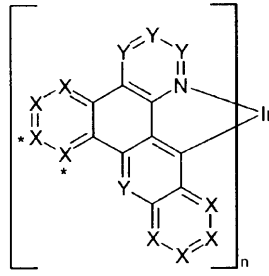
式 (14c)

40

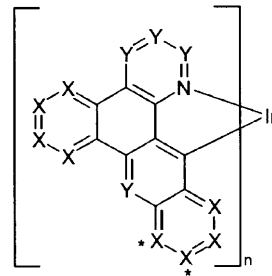
【化 1 3 - 6】



式 (14d)

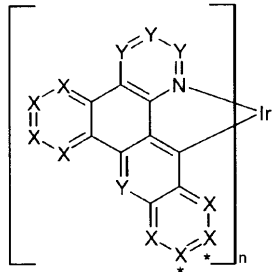


式 (14e)

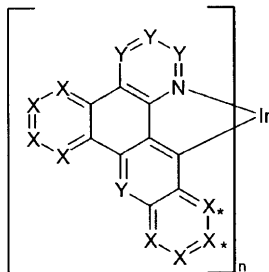


式 (14f)

10

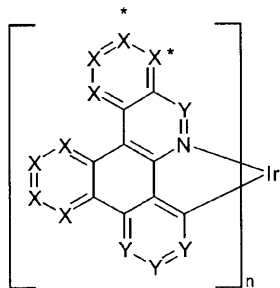


式 (14g)

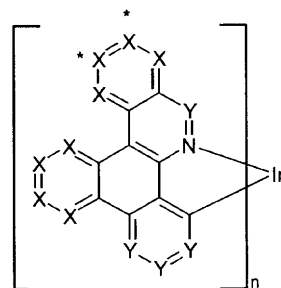


式 (14h)

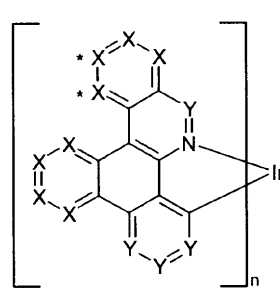
20



式 (15a)

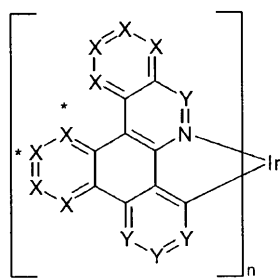


式 (15b)

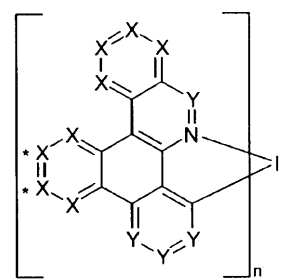


式 (15c)

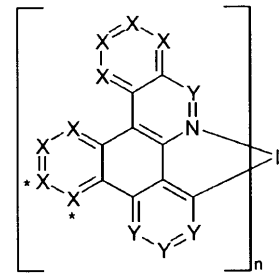
30



式 (15d)

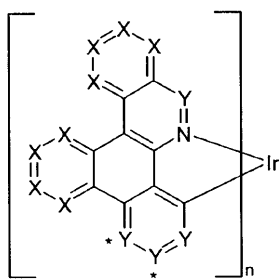


式 (15e)

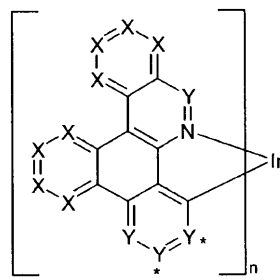


式 (15f)

40



式 (15g)



式 (15h)

式中、使用された記号および添え字は、上記の通りであり、また、*は、それぞれの場合において、2つの隣接する基YまたはXがCRであり、且つ各々のラジカルRが炭素原子と共に、式(4)または(5)で表される環を形成する位置を示している。

【0046】

50

式(4)および(5)で表される、上記の構造およびさらに好ましいとして特定されたこれらの構造の態様において、形式的には2つの炭素原子間に二重結合が形成されている。これらの2つの炭素原子は芳香族もしくはヘテロ芳香族系に組み込まれており、従って、これら2つの炭素原子間の結合は、形式的には単結合の結合準位と二重結合の結合準位との間にあるので、これは、化学構造を単純化しているものである。従って、形式的な二重結合の図示は、構造を限定しているように解釈されるべきではなく、これが芳香族結合であることは、当業者には明らかであろう。

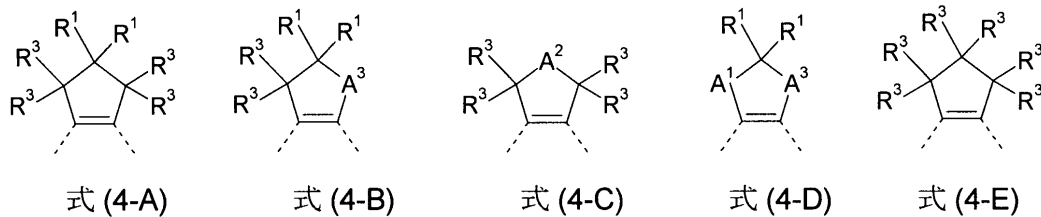
【0047】

式(4)および(5)で表される基における本質的な特徴は、それらが酸性ベンジルプロトン¹⁰を有していないことである。ベンジルプロトンは、配位子に直接結合している炭素原子に結合するプロトン¹⁰を意味するものと理解される。式(4)に酸性ベンジルプロトンが存在しないことは、 A^1 および A^3 によって、それらが $C(R^3)_2$ (R^3 は、水素ではないと定義される)である場合に達成される。酸性ベンジルプロトンが存在しないことは、これは、構造が二環状構造である式(5)において達成される。剛性の空間構成により、 R^1 は、それがHである場合、二環状構造の対応する陰イオンがメソメリー的に安定化されていないため、ベンジルプロトンよりも酸性が一層弱い。従って、式(5)中の R^1 がHである場合であっても、これは、本発明の意味においては、非酸性プロトンである。

【0048】

式(4)で表される構造の好ましい態様では、1つ以下の A^1 、 A^2 および A^3 がヘテロ原子、特にOもしくは NR^3 であり、且つ、その他の2つの基が $C(R^3)_2$ もしくは $C(R^1)_2$ であるか、または A^1 および A^3 が、出現毎に同一であるかまたは異なり、Oもしくは NR^3 であり、且つ A^2 が $C(R^1)_2$ である。本発明の特に好ましい態様では、 A^1 および A^3 が、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ であり、且つ A^2 が $C(R^1)_2$ 、より好ましくは、 $C(R^3)_2$ である。従って、式(4)の好ましい態様は、式(4-A)、(4-B)、(4-C)および(4-D)で表される構造であり、式(4-A)の特に好ましい態様は、式(4-E)で表される構造である。

【化14】



式中、 R^1 および R^3 は、上記の通りであり、 A^1 、 A^2 および A^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、Oまたは NR^3 である。

【0049】

式(5)で表される構造の好ましい態様では、橋頭に結合したラジカル R^1 が、H、D、Fもしくは CH_3 である。さらに好ましくは、 A^2 が $C(R^1)_2$ もしくはO、より好ましくは、 $C(R^3)_2$ である。従って、式(5)の好ましい態様は、式(5-A)および(5-B)で表される構造であり、式(5-A)の特に好ましい態様は、式(5-C)で表される構造である。

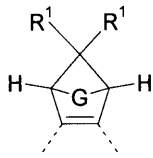
10

20

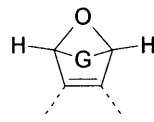
30

40

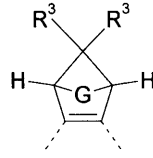
【化15】



式(5-A)



式(5-B)



式(5-C)

式中、使用された記号は、上記の通りである。

【0050】

さらに好ましくは、式(5)、(5-A)、(5-B)および(5-C)中の基Gは、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい1,2-エチレン基(ここで、 R^2 は、好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、Hもしくは1~4個の炭素原子を有するアルキル基である)であるか、または6~10個の炭素原子を有するオルト-アリーレン基(これは、1個以上のラジカル R^2 で置換されていてもよいが、好ましくは、非置換である)であり、特に、1個以上のラジカル R^2 で置換されていてもよいが、好ましくは非置換である、オルト-フェニレン基である。

【0051】

本発明のさらに好ましい態様では、式(4)および(5)で表される基における、および好ましい態様における R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、または3~20個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状のアルキル基(ここで、各々の場合において、1つ以上の非隣接 CH_2 基は、 R^2 $C=CR^2$ で置き替えられていてもよく、また、1個以上の水素原子はDもしくはFで置き替えられていてもよい)、または5~14個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香環系(これらは、各々の場合において、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよい)であり；同時に、同じ炭素原子に結合している2つのラジカル R^3 は共に、脂肪族または芳香族環系を形成し、その結果スピロ系を形成していてもよく；さらに、 R^3 は、隣接するラジカルRまたは R^1 と共に、脂肪族環系を形成していてもよい。

【0052】

本発明の特に好ましい態様では、式(4)および(5)で表される基における、および好ましい態様における R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1~3個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、特にメチル、または5~12個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香環系(これらは、各々の場合において、1つ以上のラジカル R^2 で置換されていてもよいが、好ましくは、非置換である)であり；同時に、同じ炭素原子に結合している2つのラジカル R^3 は共に、脂肪族または芳香族環系を形成し、その結果スピロ系を形成していてもよく；さらに、 R^3 は、隣接するラジカルRまたは R^1 と共に、脂肪族環系を形成していてもよい。

【0053】

式(4)で表される基の特に好適な例は、以下に記載される基(4-1)~(4-69)である。

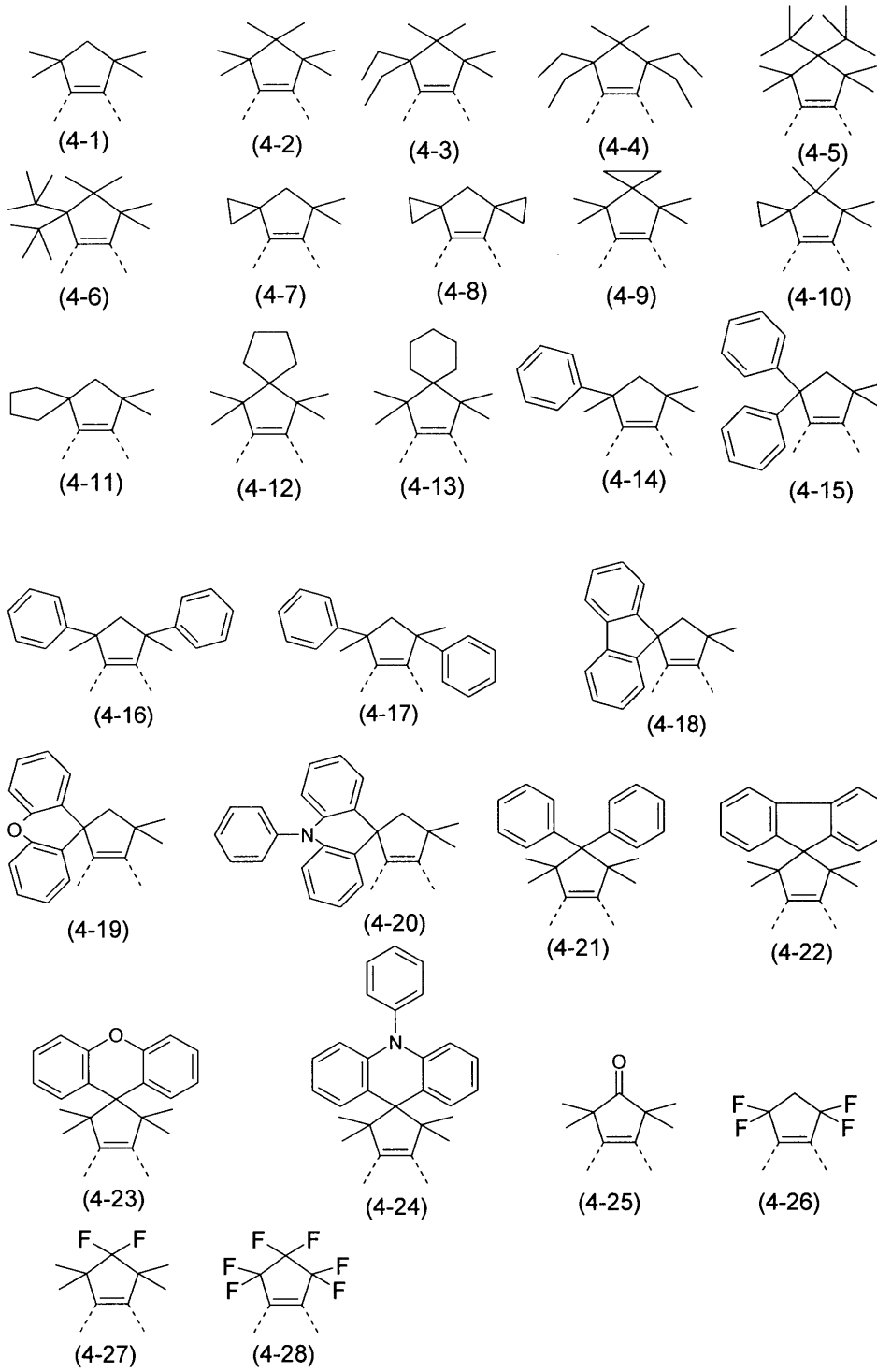
10

20

30

40

【化 1 6 - 1】



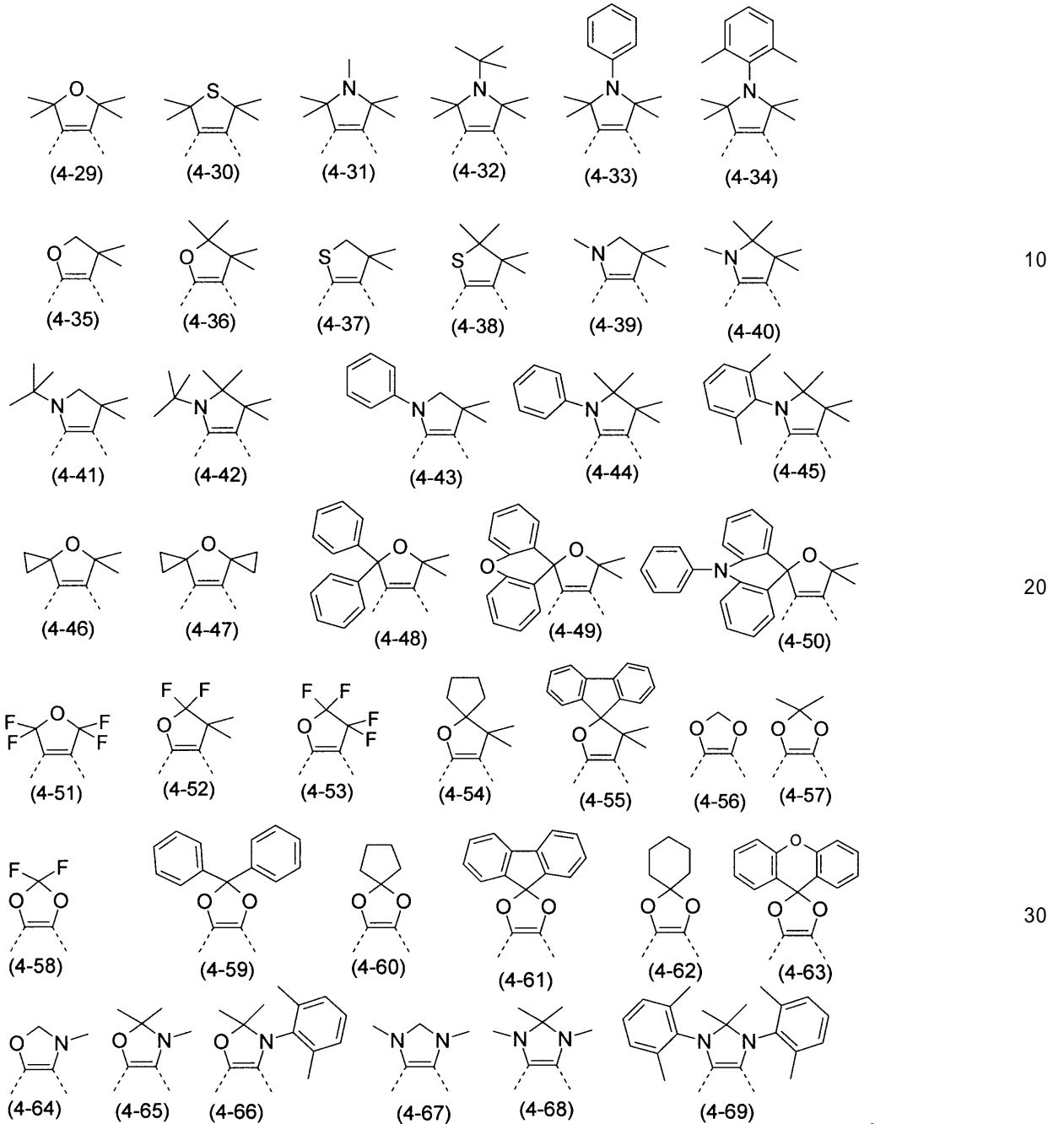
10

20

30

40

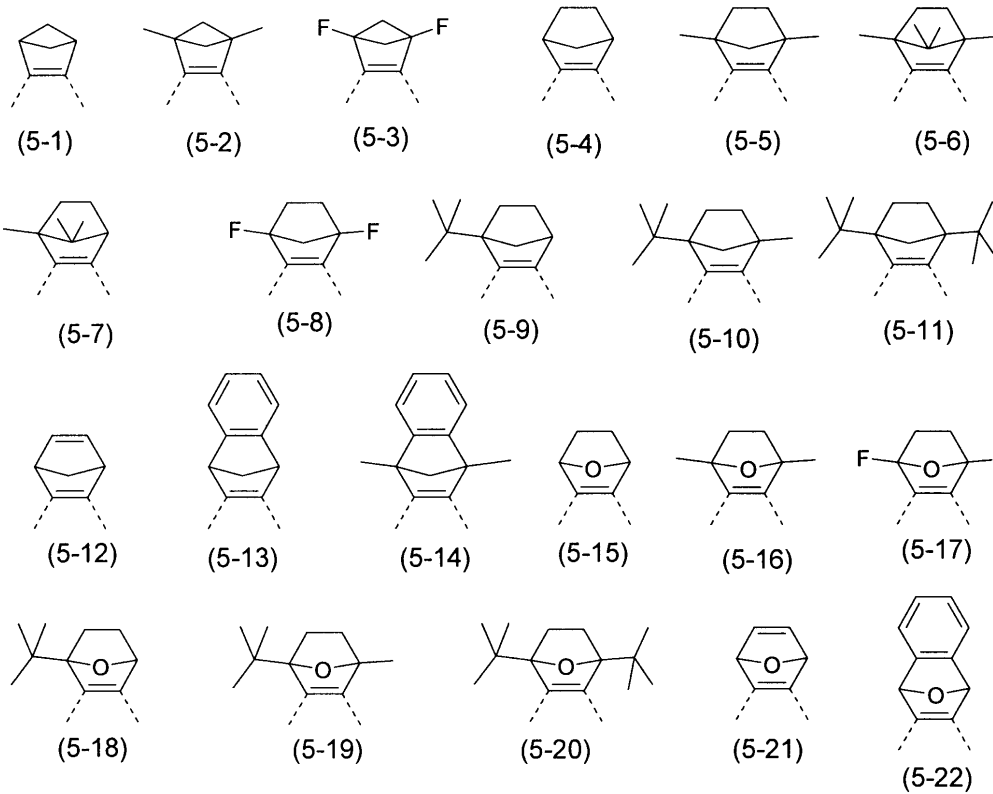
【化 1 6 - 2】



【 0 0 5 4】

式(5)で表される基の特に好適な例は、以下に記載される基(5-1)~(5-22)である。

【化 17】



10

20

【0055】

更なるもしくは他のラジカルRが、式(2)で表される部分構造内で結合されている場合、これらのラジカルRは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは、H、D、F、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $C(=O)R^1$ 、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、または2~10個の炭素原子を有するアルケニル基、または3~10個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状のアルキル基(これらの各々は、1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよく、ここで、1個以上の水素原子はDもしくはFによって置換されていてもよい)、または5~24個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これは、各々の場合において、1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい)であり;同時に、2つの隣接するラジカルRは、R¹と共に、単環状もしくは多環状の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成してもよい。より好ましくは、これらのラジカルRは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、1~6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、または3~10個の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状のアルキル基(1つ以上の水素原子はFで置換されていてもよい)、または5~18個の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これは、各々の場合において1つ以上のラジカルR¹で置換されていてもよい)であり;同時に、2つの隣接するラジカルRが共に、もしくはRがR¹と共に、単環状もしくは多環状の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成してもよい。その系が芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である場合、その系が2より多い、互いに直接融合された芳香族6員環を含まないことが好ましく、また特に、互いに直接融合された芳香族6員環を全く含まないことが好ましい。

30

40

【0056】

以下、式(1)で表される化合物を生じさせる、好ましい配位子L'について記載する。定義によれば、配位子L'は、一座もしくは二座配位子である。配位子L'は、好ましくは非荷電性、モノアニオン性、ジアニオン性、もしくはトリアニオン性の配位子であり、より好ましくは、非荷電性、もしくはモノアニオン性の配位子である。好ましいのは、二座配位子L'である。

【0057】

50

好ましい非荷電性一座配位子 L' は、一酸化炭素、一酸化窒素、シアン化アルキル（例えば、アセトニトリル）、アリールシアニド（例えば、ベンゾニトリル）、アルキルイソシアニド（例えば、メチルイソニトリル）、アリールイソシアニド（例えば、ベンゾイソニトリル）、アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン）、ホスフィン、特にハロホスフィン、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィンもしくはアルキルアリールホスフィン（例えば、トリフルオロホスフィン、トリメチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン）、亜リン酸エステル（例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル）、アルシン（例えば、トリフルオロアルシン、トリメチルアルシン、トリシクロヘキシルアルシン、トリ-tert-ブチルアルシン、トリフェニルアルシン、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルシン）、スチピン（例えば、トリフルオロスチピン、トリメチルスチピン、トリシクロヘキシルスチピン、トリ-tert-ブチルスチピン、トリフェニルスチピン、トリス（ペンタフルオロフェニル）スチピン）、含窒素複素環（例えば、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン）、およびカルベン、特にアルジュンゴ（Arduengo）カルベンから選択される。

【0058】

好ましいモノアニオン性一座配位子 L' は、水素化物、重水素化物、F⁻、Cl⁻、Br⁻ および I⁻ ハロゲン化物、アルキルアセチリド（例えば、メチル-C≡C⁻、tert-ブチル-C≡C⁻）、アリールアセチリド（例えば、フェニル-C≡C⁻）、シアニド、シアネート、イソシアネート、チオシアネート、イソチオシアネート、脂肪族もしくは芳香族アルコキシド（例えば、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、iso-プロポキシド、tert-ブトキシド、フェノキシド）、脂肪族もしくは芳香族チオアルコキシド（例えば、メタンチオラート、エタンチオラート、プロパンチオラート、iso-プロパンチオラート、tert-チオブトキシド、チオフェノキシド）、アミド（例えば、ジメチルアミド、ジエチルアミド、ジ-iso-プロピルアミド、モルホリド）、カルボン酸エステル（例えば、酢酸エステル、トリフルオロ酢酸エステル、プロピオン酸エステル、安息香酸エステル）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル）、およびアニオン性の窒素含有複素環（例えば、ピロリド、イミダゾリド、ピラゾリド等）から選択される。同時に、これらの基中のアルキル基は、好ましくは1~20個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは1~10個の炭素原子を有するアルキル基、最も好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。アリール基はまた、ヘテロアリール基を意味するものと理解される。これらの基は上記で定義された通りである。

【0059】

好ましいジ-もしくはトリアニオン性の配位子は、O²⁻、S²⁻、R-C-M型の配位に導くカーバイドおよびR-N=M型の配位に導くニトレン（ここで、Rは、一般に置換基である）、並びにN³⁻である。

【0060】

好ましい非荷電性またはモノ-もしくはジアニオン性の、二座以上の多座配位子 L' は、ジアミン（例えば、エチレンジアミン、1,2-エチレンジアミン、1,3-エチレンジアミン、1,4-エチレンジアミン、1,5-エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタレンジアミン、1,8-オクタレンジアミン、1,9-ノナレンジアミン、1,10-デカレンジアミン、1,11-ウンデカレンジアミン、1,12-ドodeカレンジアミン、1,13-トリデカレンジアミン、1,14-テトラデカレンジアミン、1,15-ペンタデカレンジアミン、1,16-ヘキサデカレンジアミン、1,17-ヘプタデカレンジアミン、1,18-オクタデカレンジアミン、1,19-ノナデカレンジアミン、1,20-イコサレンジアミン）、プロピレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-プロピレンジアミン、1,5-プロピレンジアミン、1,6-プロピレンジアミン、1,7-プロピレンジアミン、1,8-プロピレンジアミン、1,9-プロピレンジアミン、1,10-プロピレンジアミン、1,11-プロピレンジアミン、1,12-プロピレンジアミン、1,13-プロピレンジアミン、1,14-プロピレンジアミン、1,15-プロピレンジアミン、1,16-プロピレンジアミン、1,17-プロピレンジアミン、1,18-プロピレンジアミン、1,19-プロピレンジアミン、1,20-プロピレンジアミン）、cis-もしくはtrans-ジアミノシクロヘキサン、cis-もしくはtrans-シクロヘキサンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,5-シクロヘキサンジアミン、1,6-シクロヘキサンジアミン、1,7-シクロヘキサンジアミン、1,8-シクロヘキサンジアミン、1,9-シクロヘキサンジアミン、1,10-シクロヘキサンジアミン、1,11-シクロヘキサンジアミン、1,12-シクロヘキサンジアミン、1,13-シクロヘキサンジアミン、1,14-シクロヘキサンジアミン、1,15-シクロヘキサンジアミン、1,16-シクロヘキサンジアミン、1,17-シクロヘキサンジアミン、1,18-シクロヘキサンジアミン、1,19-シクロヘキサンジアミン、1,20-シクロヘキサンジアミン）、イミン（例えば、2-[1-(フェニルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(2-メチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(2,6-ジ-iso-プロピルフェニルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(メチルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(エチルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(iso-プロピルイミノ)エチル]ピリジン、2-[1-(tert-ブチルイミノ)エチル]ピリジン）、ジイミン（例えば1,2-ビス(メチルイミノ)エタン、1,2-ビス(エチルイミノ)エタン、1,2-ビス(iso-プロピルイミノ)エタン、1,2-ビス(tert-ブチルイミノ)エタン、2,3-ビス

(メチルイミノ)ブタン、2,3-ビス(エチルイミノ)ブタン、2,3-ビス-(iso-プロピルイミノ)ブタン、2,3-ビス(tert-ブチルイミノ)ブタン、1,2-ビス(フェニルイミノ)エタン、1,2-ビス(2-メチルフェニルイミノ)エタン、1,2-ビス(2,6-ジ-iso-プロピルフェニルイミノ)エタン、1,2-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニルイミノ)エタン、2,3-ビス(フェニルイミノ)ブタン、2,3-ビス(2-メチルフェニルイミノ)ブタン、2,3-ビス(2,6-ジ-iso-プロピルフェニルイミノ)ブタン、2,3-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニルイミノ)ブタン)、2つの窒素原子を含む複素環(例えば、2,2-ピリジン、o-フェナントリン)、ジホスフィン(例えば、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ビス(ジメチルホスフィノ)メタン、ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、ビス(ジメチルホスフィノ)プロパン、ビス(ジエチルホスフィノ)メタン、ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、ビス(ジエチルホスフィノ)プロパン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)メタン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン、ビス(tert-ブチルホスフィノ)プロパン)、1,3-ジケトンから誘導される1,3-ジケトナート(例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、1,5-ジフェニルアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ビス(1,1,1-トリフルオロアセチル)メタン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)、3-ケトエステルから誘導される3-ケトナート(例えば、アセト酢酸エチル)、アミノカルボン酸から誘導されるカルボン酸エステル(例えば、ピリジン-2-カルボン酸、キノリン-2-カルボン酸)、グリシン、N,N-ジメチルグリシン、アラニン、
 -ジメチルアミノアラニン、サリチルイミンから誘導されるサリチルイミナート(例えば、メチルサリチルイミン、エチルサリチルイミン、フェニルサリチルイミン)、ジアルコールから誘導されるジアルコキシド(例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール)、ジチオールから誘導されるジチオレート(例えば、1,2-エチレンジチオール、1,3-プロピレンジチオール)から選択される。

10

20

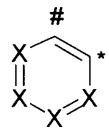
【0061】

本発明のさらに好ましい態様では、配位子L'は、イリジウムと共に、少なくとも1つのイリジウム-炭素結合を有する、シクロメタル化5員環もしくはシクロメタル化6員環を有する、特に、シクロメタル化5員環を有する、モノアニオン性の二座配位子である。これらは、有機エレクトロルミネッセンス素子用の燐光発光性の金属錯体の分野で一般に使用されているような特定の配位子、すなわち、1つ以上のラジカルRで置換されていてもよい、フェニルピリジン、ナフチルピリジン、フェニルキノリン、フェニルイソキノリン系等の配位子である。燐光発光性のエレクトロルミネッセンス素子の分野の当業者は、このような配位子の多くを知っており、発明的工夫を凝らすことなく、式(1)で表される化合物のための配位子L'としてこの種の更なる配位子を選択することができるであろう。目的に対する特に適した組み合わせは一般的に、下記の式(16)~(43)で示されるような2つの基(ここでは、1つの基が非荷電性原子を介して結合し、他の基が負に荷電した原子を介して結合している)の組合せである。この場合、非荷電性原子は、特に、非荷電性窒素原子もしくはカルベン炭素原子であり、また、負に荷電した原子は、特に、負に荷電した炭素原子、負に荷電した窒素原子もしくは負に荷電した酸素原子である。配位子L'は、式(16)~(43)で表される基から、#で示された位置で互いに結合されたこれらの基によって、形成される。これらの基が金属に配位する位置は、*で示されている。さらに、ここで、2つの隣接するラジカルRは、式(16)~(43)で表される2つの基にそれぞれ結合して、互いに脂肪族もしくは芳香族の環系を形成することもできる。

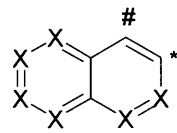
30

40

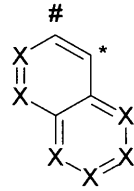
【化 1 8】



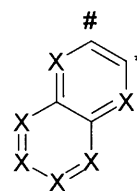
式 (16)



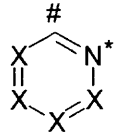
式 (17)



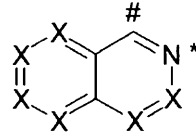
式 (18)



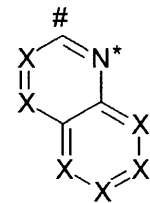
式 (19)



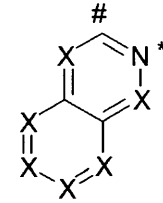
式 (20)



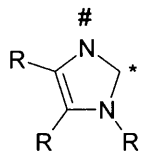
式 (21)



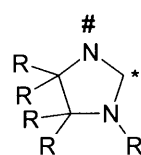
式 (22)



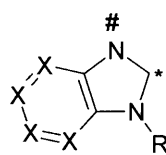
式 (23)



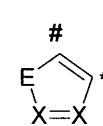
式 (24)



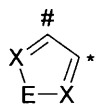
式 (25)



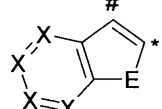
式 (26)



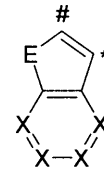
式 (27)



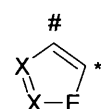
式 (28)



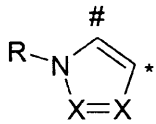
式 (29)



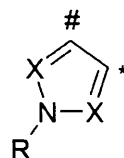
式 (30)



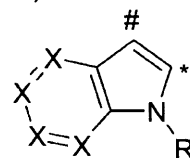
式 (31)



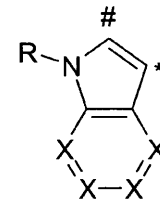
式 (32)



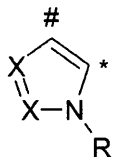
式 (33)



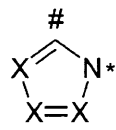
式 (34)



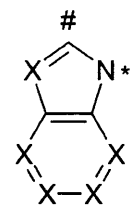
式 (35)



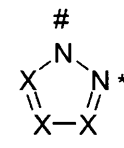
式 (36)



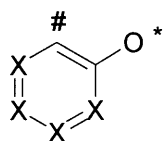
式 (37)



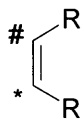
式 (38)



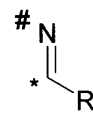
式 (39)



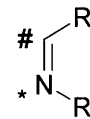
式 (40)



式 (41)



式 (42)



式 (43)

【 0 0 6 2】

これらの式中、使用される記号は上記と同じ意味を有し、EがO、SまたはCR₂であり、また、好ましくは、各基中の最大で2つの記号XがNであり、より好ましくは、各基中の最大で1つの記号XがNである。最も好ましくは、すべての記号XがCRである。

10

20

30

40

50

【0063】

本発明の非常に好ましい態様では、配位子L'は、式(16)~(43)で表される2つの基から形成されるモノアニオン性の配位子であり、ここで、これらの基の1つは、負に荷電した炭素原子を介して、また、これらの基のもう1つは非荷電性窒素原子を介して、イリジウムに配位する。

【0064】

これらの配位子における2つの隣接する記号Xが上記の式(4)または(5)で表される基である場合が同様に好ましいといえることができる。

【0065】

上で詳述した構造中の、更に好ましいラジカルRは、配位子LのラジカルRとして定義された通りである。

【0066】

配位子LおよびL'は、構造によってはキラル体であることもできる。これは、特に、それらが式(5)で表される二環状基を含むか、またはそれらが1つ以上のキラル中心を有する置換基、例えば、アルキル、アルコキシ、ジアルキルアミノまたはアラキル基、を含む場合である。錯体の基本構造はキラル構造であることもできるため、ジアステレオマーおよび鏡像異性体の複数対の形成が可能である。この場合、本発明に係る錯体は、種々のジアステレオマーもしくは対応するラセミ体と、個々に単離したジアステレオマーもしくは鏡像異性体の両方を含む。

【0067】

本発明に係る化合物は、例えば、比較的長鎖のアルキル基(約4~20個の炭素原子)、特に分枝状のアルキル基、または、必要に応じて置換されたアリアル基(例えば、キシリル、メシチル、または分枝状の、テルフェニルもしくはクォーターフェニル基)による適当な置換によって可溶化することもできる。このような化合物は、室温で標準的な有機溶媒中に十分な濃度で可溶であり、例えば、印刷法により、溶液から錯体を処理することができる。

【0068】

上記の好ましい態様は、必要に応じて互いに結合されうる。本発明の特に好ましい態様では、上記の好ましい態様が同時に適用される。

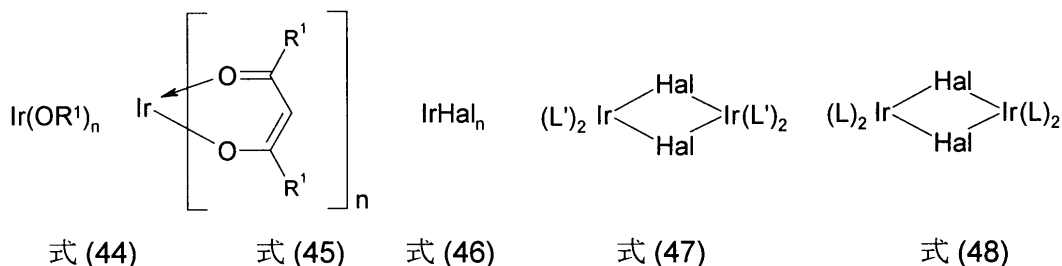
【0069】

本発明に係る金属錯体は、原則として、種々の方法で調製される。しかし、以下に説明する工程は、特に好適であることが見出された。

【0070】

従って、本発明はさらに、対応する遊離した配位子を、式(44)で表されるイリジウムアルコキシドと、式(45)で表されるイリジウムケトケトナートと、式(46)で表されるハロゲン化イリジウムと、または式(47)もしくは式(48)で表される二量体イリジウム錯体と反応させることにより、式(1)で表される本発明の化合物を調製する方法を提供する。

【化19】



式中、記号および添え字L'、m、nおよびR¹は、上記の通りであり、また、Hal = F、Cl、BrまたはIである。

【0071】

10

20

30

40

50

その合成はまた、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の双極性プロトン性溶媒中で、配位子Lを、式 $[Ir(L')_2(HOMe)_2]A$ もしくは $[Ir(L')_2(NCMe)_2]A$ で表されるイリジウム錯体と反応させることにより、または、配位子L'を、式 $[Ir(L)_2(HOMe)_2]A$ もしくは $[Ir(L)_2(NCMe)_2]A$ で表されるイリジウム錯体と反応させることによって行うこともでき、ここで、Aは、各々の場合において、非配位性アニオンであり、例えば、トリフレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート等である。

【0072】

同様に、アルコキシドおよび/またはハロゲン化物および/またはヒドロキシラジカルおよびケトケトナートラジカルの両方を有するイリジウム化合物を使用することもできる。これらの化合物はまた、荷電されていてもよい。反応物質として特に適している、対応するイリジウム化合物は、WO2004/085449に開示されている。 $[IrCl_2(acac)_2]^-$ が特に適しており、例えば $Na[IrCl_2(acac)_2]$ である。さらに特に好適なイリジウム反応物質は、イリジウム(III)トリス(アセチルアセトナート)およびイリジウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)である。

【0073】

錯体の合成は、好ましくは、WO2002/060910およびWO2004/085449に記載のように行なわれる。ヘテロレプティック錯体は、例えば、WO05/042548によっても合成することができる。この場合、合成は、例えば、熱的もしくは光化学的手段により、および/またはマイクロ波放射により活性化させることもできる。さらに、合成は、オートクレーブ中で、高圧および/または高温にて行うこともできる。

【0074】

反応は、原則として、対応のo-メタル化される配位子の溶融物中で、溶媒もしくは溶融助剤を加えずに行うことができる。必要に応じて、溶媒もしくは溶融助剤を加えることもできる。適当な溶媒は、脂肪族および/または芳香族アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等)、オリゴアルコールおよびポリアルコール(例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオールまたはグリセロール)、アルコールエーテル(例えば、エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等)、エーテル(例えば、ジ-およびトリエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等)、芳香族、ヘテロ芳香族および/または脂肪族炭化水素(例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ピリジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、トリデカン、ヘキサデカン等)、アミド(例えば、DMF、DMAC等)、ラクタム(例えば、NMP等)、スルホキシド(例えば、DMSO)、またはスルホン(例えば、ジメチルスルホン、スルホラン等)のようなプロトン性または非プロトン性溶媒である。適当な溶融助剤は、室温で固体であるが、均質な溶融を形成するために反応混合物が過熱され反応物質を溶解する時に溶融される化合物である。特に適当な溶融助剤は、ピフェニル、m-ターフェニル、トリフェニル、1,2-、1,3-もしくは1,4-ビスフェノキシベンゼン、トリフェニルホスフィンオキシド、18-クラウン-6、フェノール、1-ナフトール、ヒドロキノン等である。

【0075】

液相から、例えば、スピンコーティングもしくは印刷法によって、本発明の化合物を処理するためには、本発明の化合物の配合物が必要とされる。これらの配合物は、例えば、溶液、分散液またはエマルジョンであることができる。この目的のために、2つ以上の溶媒の混合物を使用することが好ましい。適当で好ましい溶媒は、例えば、トルエン、アニソール、o-、m-またはp-キシレン、メチル安息香酸、メシチレン、テトラリン、ペラトロール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2

10

20

30

40

50

- メチルベンゾチアゾール、2 - フェノキシエタノール、2 - ピロリジノン、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール、3, 4 - ジメチルアニソール、3, 5 - ジメチルアニソール、アセトフェノン、 α -テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、安息香酸エチル、インダン、安息香酸メチル、NMP、p - シメン、フェネトール、1, 4 - ジ - イソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2 - イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1, 1 - ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)エタン、またはこれらの溶媒の混合物である。

10

【0076】

従って、本発明はさらに、本発明に係る化合物および少なくとも1つのさらなる化合物を含んでなる配合物を提供する。さらなる化合物は、例えば、溶媒であり、特に上記の溶媒の1つか、またはこれらの溶媒の混合物である。あるいは、さらなる化合物はさらに、電子素子に同様に使用される、有機もしくは無機化合物、例えばマトリックス材料であってもよい。このさらなる化合物は、また、ポリマーであってもよい。

【0077】

式(1)で表される上述の錯体および上記で詳述した好ましい態様は、電子素子中の活性成分として用いることができる。本発明は、従って、電子素子における、式(1)で表される化合物の、または好ましい態様の1つに従う使用を提供する。さらに、本発明に係る化合物は、光触媒における、もしくは酸素センサにおける、一重項酸素の製造に使用することができる。

20

【0078】

また、本発明はさらに、式(1)で表される、もしくは好ましい態様の1つに従う、少なくとも1つの化合物を含んでなる電子素子を提供する。

【0079】

電子素子は、アノード、カソードおよび少なくとも1つの層を含んでなり、その層が、少なくとも1つの、有機もしくは有機金属化合物を含んでなる、任意の素子を意味するものと理解される。従って、本発明に係る電子素子は、アノード、カソード、および式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含んでなる少なくとも1つの層を含んでなる。好ましい電子素子は、少なくとも1つの層に、上記の式(1)で表される、少なくとも1つの化合物を含んでなる、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)、有機集積回路(O-IC)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機発光トランジスタ(O-LET)、有機太陽電池(O-SC)、有機光検出器、有機光受容器、有機フィールドクエンチ素子(O-FQD)、発光電気化学電池(LEC)、および有機レーザーダイオード(O-laser)からなる群から選択される。特に好ましいのは、有機エレクトロルミネッセンス素子である。活性成分は、一般に、アノードとカソードとの間に導入される有機または無機材料であり、例えば電荷注入、電荷輸送もしくは電荷遮断材料であるが、特に発光材料とマトリックス材料である。本発明に係る化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光材料として特に優れた特性を示す。従って、本発明の好ましい態様は、有機エレクトロルミネッセンス素子である。

30

40

【0080】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードおよび少なくとも1つの発光層を含んでなる。これらの層とは別に、それは追加の層を含むことができ、例えば、それぞれの場合において1つ以上の、正孔注入層、正孔輸送層、正孔遮断層、電子輸送層、電子注入層、励起子遮断層、電子遮断層、電荷発生層および/または有機もしくは無機のp/n-接合である。同様に、2つの発光層の間に中間層を導入することができ、これら

50

は、例えば、励起子遮断機能を有し、および/または有機エレクトロルミネッセンス素子における電荷バランスを制御する。しかしながら、これらの層はどれも、存在することが、必ずしも必要とはされないということに注意すべきである。

【0081】

この場合、有機エレクトロルミネッセンス素子は、1つの発光層を含むか、または複数の発光層を含んでいてもよい。複数の発光層が存在する場合、これらは、好ましくは、380nm乃至750nm全体で複数の発光極大を有し、その結果、全体として白色発光を生じる、すなわち、蛍光または燐光を発することができる様々な発光化合物が、発光層中に用いられる。好ましい態様は、3つの層が青色、緑色および橙色発光を示す3層系（例えば、WO2005/011013参照）、または3つより多い発光層を有する系である。別の好ましい態様は、2つの層が青色と黄色の発光または青緑色と橙色の発光のいずれかを示す2層系である。2層系は、照明用途に特に興味深いものである。本発明に従う化合物は、多くの場合黄色もしくは橙色発光を示すので、このような態様は特に好ましい。白色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明用途に、またはディスプレイのバックライトとして、あるいはカラーフィルターと共にディスプレイとして使用することができる。

10

【0082】

本発明の好ましい態様では、有機エレクトロルミネッセンス素子は、1つ以上の発光層中の発光性の化合物として、式(1)で表される、または上で詳述した好ましい態様の化合物を含んでなる。

20

【0083】

式(1)で表される化合物が1つの発光層中の発光性化合物として使用される場合、それは好ましくは1つ以上のマトリックス材料と組み合わせて使用される。式(1)で表される化合物とマトリックス材料との混合物は、発光体とマトリックス材料との混合物全体に対して、1~99体積%、好ましくは2~90体積%、より好ましくは3~40体積%、そして特に5~15体積%の、式(1)で表される化合物を含む。

これに対応して、混合物は、発光体とマトリックス材料との混合物全体に対して、99~1体積%、好ましくは98~10体積%、より好ましくは97~60体積%、そして特に95~85体積%の、マトリックス材料を含む。

【0084】

マトリックス材料には、一般的に、従来技術に従って前記の目的に対して既知の任意の材料を使用できる。マトリックス材料の三重項準位が発光体の三重項準位よりも高いことが好ましい。

30

【0085】

本発明に係る化合物のために適したマトリックス材料は、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン（例えば、WO2004/013080、WO2004/093207、WO2006/005627もしくはWO2010/006680による）；トリアリールアミン；カルバゾール誘導体（例えば、CBP（N、N-ビスカルバゾリルピフェニル）、m-CBP、またはWO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527、WO2008/086851もしくはUS2009/0134784に開示されるカルバゾール誘導体）；インドロカルバゾール誘導体（例えば、WO2007/063754もしくはWO2008/056746による）；インデノカルバゾール誘導体（例えば、WO2010/136109もしくはWO2011/000455による）；アザカルバゾール誘導体（例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160による）；バイポーラーマトリックス材料（例えば、WO2007/137725による）；シラン（例えばWO2005/111172による）；アザカルバゾールもしくはボロン酸エステル（例えば、WO2006/117052による）；ジアザシロール誘導体（例えばWO2010/054729による）；ジアザホスホール誘導体（例えばWO2010/054730による）；トリアジン誘導体（例えば、WO2010/01

40

50

5306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746による)；亜鉛錯体(例えば、EP652273もしくはWO2009/062578による)；ジベンゾフラン誘導体(例えばWO2009/148015による)；架橋カルバゾール誘導体(例えば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107もしくはWO2011/088877による)である。

【0086】

複数の異なるマトリックス材料を混合物として使用することもまた、好ましい。この目的のために特に好ましいのは、少なくとも1つの電子輸送マトリックス材料と正孔輸送マトリックス材料との混合物、または少なくとも2つの電子輸送マトリックス材料の混合物、または少なくとも1つの正孔 - もしくは電子輸送マトリックス材料と、例えば、WO2010/108579に記載されているような、大きなバンドギャップを有し、このため実質的に電氣的に不活性であり、電荷輸送には、あるとしても実質的には関与しない、少なくとも1つの更なる材料との混合物である。好ましい組み合わせは、例えば、芳香族ケトンもしくはトリアジン誘導体をトリアリールアミン誘導体もしくはカルバゾール誘導体と共に、本発明に係る金属錯体のための混合マトリックスとして使用することである。

10

【0087】

さらに、マトリックスと共に2つ以上の三重項発光体の混合物を使用することが好ましい。この場合、より短い波長の発光スペクトルを持つ三重項発光体は、より長い波長の発光スペクトルを持つ三重項発光体のための共マトリックス(c o - m a t r i x)として働く。例えば、青色もしくは緑色発光性三重項発光体を、式(1)で表される本発明に係る錯体のために、共マトリックスとして使用することができる。

20

【0088】

好ましいカソードは、低い仕事関数を有する金属、金属合金もしくは様々な金属からなる、多層構造体であり、例えばアルカリ土類金属、アルカリ金属、主族の金属もしくはランタノイド(例えば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)である。さらに、適しているのは、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属および銀を含む合金(例えば、マグネシウムと銀を含む合金)である。多層構造体の場合には、比較的高い仕事関数を有する更なる金属(例えば、Ag)もまた、前記金属に加えて用いられてもよく、この場合、例えば、Ca/AgまたはBa/Agのような金属の組合せが、一般に用いられる。また、高い誘電率を有する材料からなる薄い中間層を、金属カソードと有機半導体の間に導入することも、好ましいことがある。この目的のために有用な材料の例は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のフッ化物であるが、また、対応する酸化物もしくは炭酸塩(例えば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)も有用である。この層の層厚は、好ましくは、0.5~5nmである。

30

【0089】

好ましいアノードは、高い仕事関数を有する材料である。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5eVを超える仕事関数を有する。第一に、この目的に適するのは、高い酸化還元電位を有する金属、例えばAg、PtまたはAuである。次いで、金属/金属酸化物の電極(例えば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)もまた好ましいことがある。いくつかの用途では、有機材料の照射(O-SC)、または光の放射(OLED/PLED、O-LASER)を可能にするために、少なくとも一つの電極が透明でなければならない。好ましい構造は、透明アノードを使用する。

40

【0090】

ここで、好ましいアノード材料は、導電性混合金属酸化物である。特に好ましいのは、酸化インジウムスズ(ITO)または酸化インジウム亜鉛(IZO)である。さらに好ましいのは、ドーピングされた導電性有機材料、特に、ドーピングされた導電性ポリマーである。

【0091】

更なる層においては、これらの層に対して従来技術に従って使用される任意の材料を使用することが一般的に可能であり、また、当業者は、発明的工夫をすることなしに、電子

50

素子において任意のこれらの材料を本発明に係る材料と組み合わせることができる。

【0092】

このような素子の寿命は、水および/または空気が存在すると著しく短くなるので、素子は、(用途に応じて)相応して構造化され、接点が備えられ、最後に密閉される。

【0093】

さらに、好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1つ以上の層を、昇華法により塗布することを特徴とする。この場合、材料は、一般的には 10^{-5} mbar未満、好ましくは 10^{-6} mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空蒸着される。初期圧力は、さらに低く、例えば 10^{-7} mbar未満にすることも可能である。

【0094】

OVPD(有機気相蒸着)法により、またはキャリアガスの昇華を用いて1つ以上の層を塗布することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子も好ましい。この場合、 10^{-5} mbar~1 barの圧力で材料を塗布する。この方法の特別な場合は、OVJP(有機蒸気ジェット印刷)法であり、この方法では、材料を、ノズルを通して直接塗布し、構造化する(例えば、M. S. Arnoldら、Appl. Phys. Lett. 2008、92、053301)。

【0095】

さらに、好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1つ以上の層を、例えば、スピニングにより、または、印刷法(例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷)、好ましくは、LITI(光誘起熱画像化、熱転写印刷)もしくはインクジェット印刷により、溶液から作製することを特徴とするものである。

【0096】

この目的のためには、可溶性の化合物が必要であり、これは、例えば適当な置換により得られる。

【0097】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、ハイブリッド系として、1つ以上の層を溶液から塗布し、さらに1つ以上の他の層を真空蒸着で塗布することにより作製することもできる。例えば、式(1)で表される化合物とマトリックス材料を含んでなる発光層を溶液から塗布し、そして、それに正孔遮断層および/または電子輸送層を減圧下、真空蒸着により塗布することができる。

【0098】

これらの方法は、当業者に一般的に知られており、式(1)で表される、または上で詳述した好ましい態様の化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に容易に適用することができる。

【0099】

本発明に係る電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来技術に優る以下の驚くべき利点により注目に値する。

【0100】

1. 発光材料として式(1)で表される化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に良好な寿命を有している。特に、それらは、類似化合物を含むが式(4)または(5)で表される融合した脂肪族5員環を含まないエレクトロルミネッセンス素子よりも良好な寿命を有している。

【0101】

2. 発光材料として式(1)で表される化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に良好な効率を有している。特に、それらは、類似化合物を含むが式(4)または(5)で表される融合した脂肪族5員環を含まないエレクトロルミネッセンス素子よりも良好な効率を有している。

【0102】

3. 発光材料として式(1)で表される化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に低い動作電圧を有している。

10

20

30

40

50

【0103】

これらの上記の利点は、他の電子的な特性の劣化を伴わない。

【0104】

以下の実施例により本発明を詳細に説明するが、それらによって本発明を限定すること意図しない。当業者は、記載される詳細を用いて、発明的工夫をなさずして、本発明に係る更なる化合物を調製し、それらを電子素子に使用し、かつそのことにより請求された範囲の全体にわたり本発明を実施することができるであろう。

【0105】

実施例：

以下の合成は、特に断りのない限り、乾燥溶媒中で、保護ガス雰囲気下で行われる。金属錯体は、光を遮って、または黄色の光の下で、追加的に取り扱われる。溶媒および試薬は、例えば、VWR社、Sigma-Aldrich社またはABC社から購入できる。文献から知られている化合物に対する数字は、その一部は角括弧内に記載もされているが、化合物に対するCAS番号である。

【0106】

2,3-置換ベンゾ[h]キノリン類 - 合成法

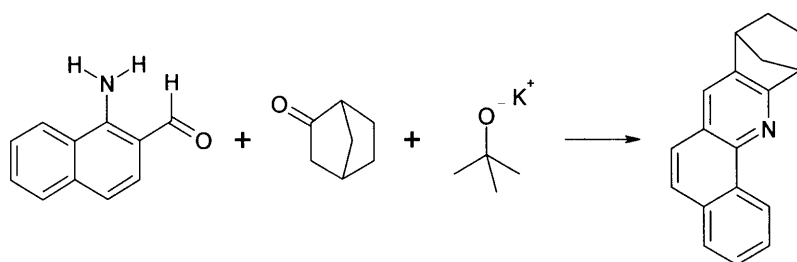
一般的方法：

芳香族o-アミノカルバルデヒド(400ミリモル)を、60 で1.1Lの乾燥した1,4-ジオキサソランに溶解し、装置全体を不活性ガスで慎重にパージする。(二)環状メチレンケトン(600ミリモル、1.5当量)およびカリウムtert-ブトキシド(400ミリモル、1当量)を添加し、反応物質が完全に使い果たされるまで反応混合物を90 に加熱する。冷却後、出発物質を水で希釈し、酢酸エチルで抽出する。有機相を合わせ、水および飽和NaCl溶液で洗浄し、減圧下で溶媒を除去する。残留物を1Lのジクロロメタンに取り、シリカゲルでろ過する。副生物の更なる除去のためにメタノールから再結晶化し、酢酸エチル/ヘプタンを用いるシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーにより精製する。

【0107】

実施例：配位子1(L1)

【化20】



1-アミノナフタレン-2-カルバルデヒド(407ミリモル、69.7g)、ノルカンファー(611ミリモル、67.3g、1.5当量)および塩基としてのカリウムtert-ブトキシド(407ミリモル、45.7g)を、一般的方法により転換させる。副生物の分離のためにメタノールから再結晶化し、酢酸エチル/ヘプタン(1:5)を用いるシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーにより精製する。63.7g(25.9ミリモル、64%)の無色の固体が得られる。

【0108】

一般的方法により互いに反応させる反応物質は、以下の表に明示される、o-アミノカルバルデヒドおよび二環状 - メチレンケトンであってもよい。

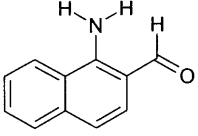
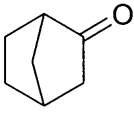
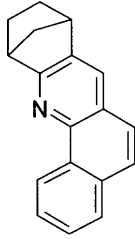
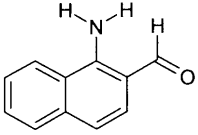
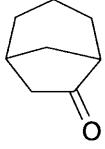
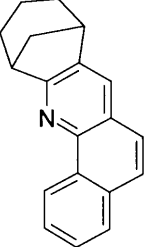
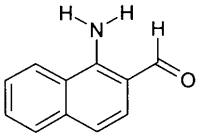
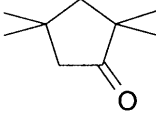
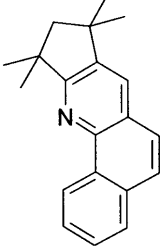
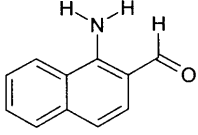
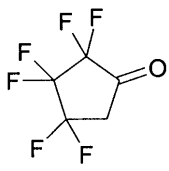
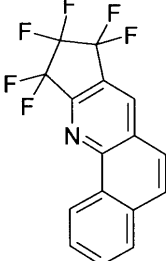
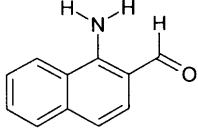
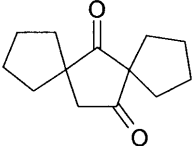
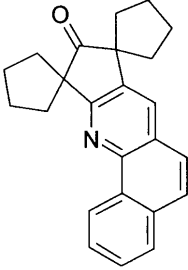
10

20

30

40

【化 2 1 - 1】

例	<u>o-アミノカルバ ルデヒド</u>	<u>二環状 α-メチレ ンケトン</u>	<u>配位子</u>	<u>収率</u>
L1	 176853-41-1	 497-38-1		64%
L2	 176853-41-1	 38857-63-5		53%
L3	 176853-41-1	 4694-11-5		33%
L4	 176853-41-1	 180690-80-6		40%
L5	 176853-41-1	 31934-44-8		11%

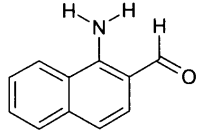
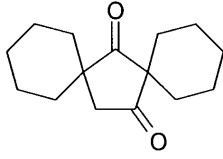
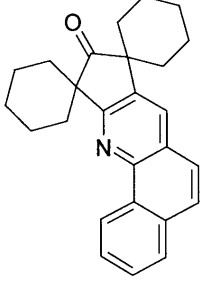
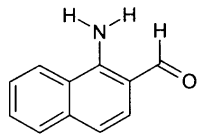
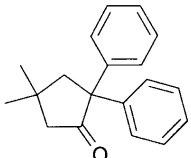
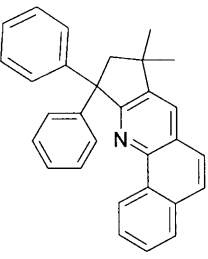
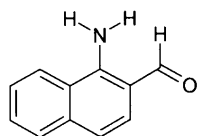
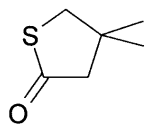
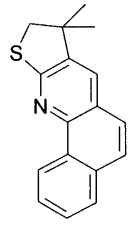
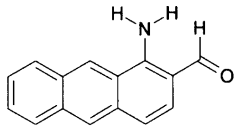
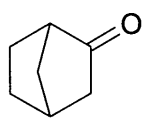
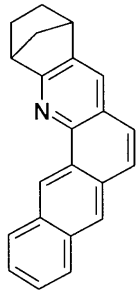
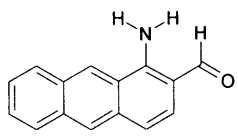
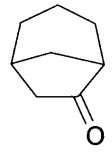
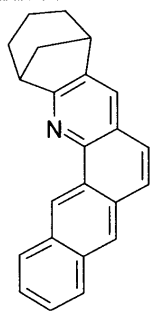
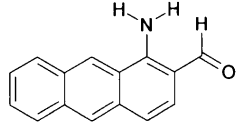
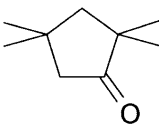
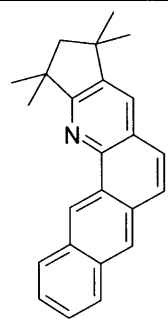
10

20

30

40

【化 2 1 - 2】

L6		 31934-45-9		9%
L7		 202203-04-1		43%
L8		 144303-84-4		53%
L9	 681462-55-5			30%
L10				36%
L11				24%

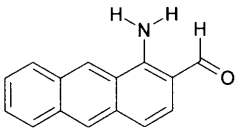
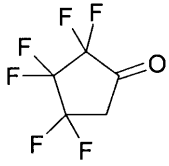
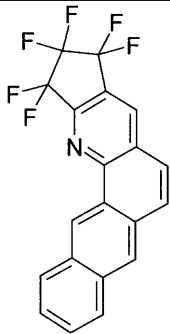
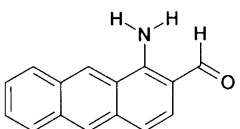
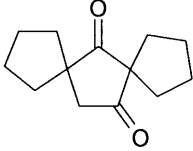
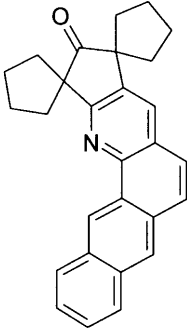
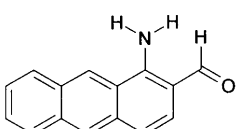
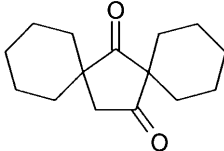
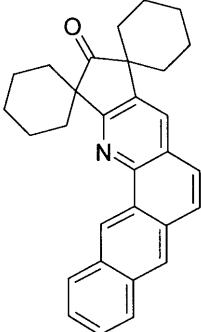
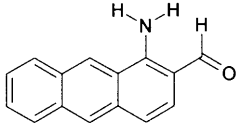
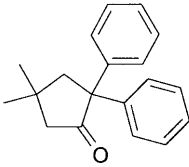
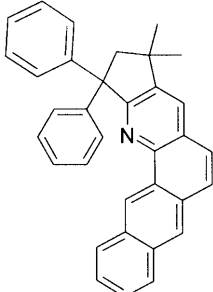
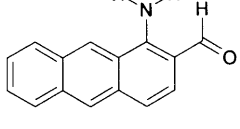
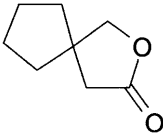
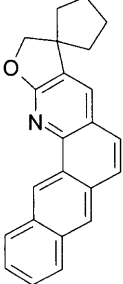
10

20

30

40

【化 2 1 - 3】

L12				29%
L13				30%
L14				32%
L15				30%
L16				26%

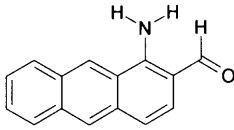
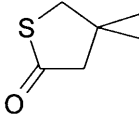
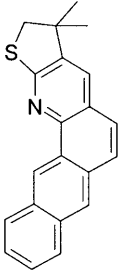
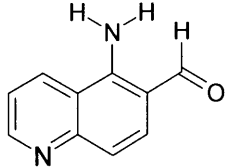
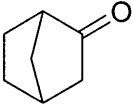
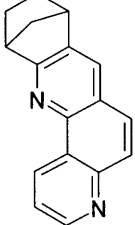
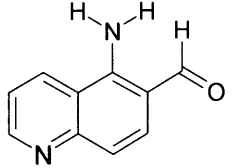
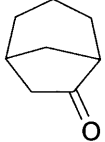
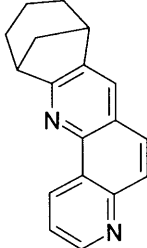
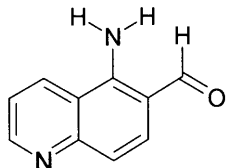
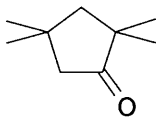
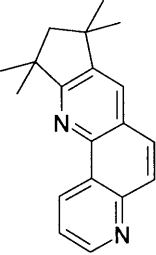
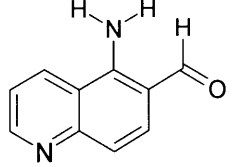
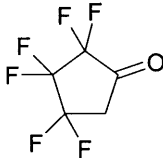
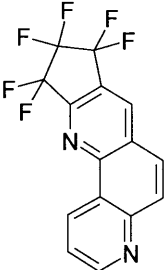
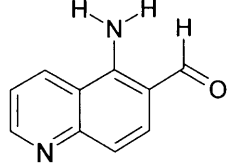
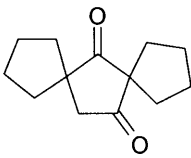
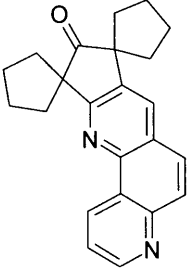
10

20

30

40

【化 2 1 - 4】

L17				39%
L18	 427375-46-0			36%
L19				23%
L20				38%
L21				31%
L22				22%

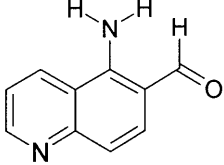
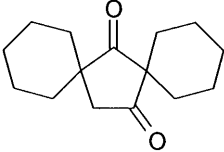
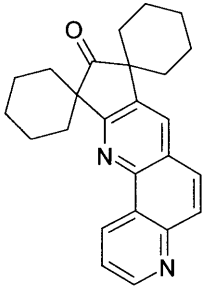
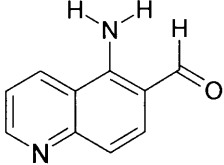
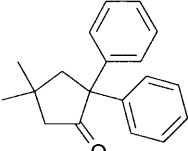
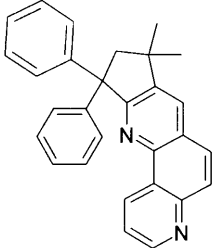
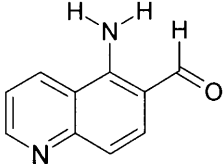
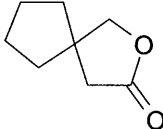
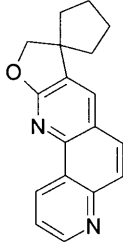
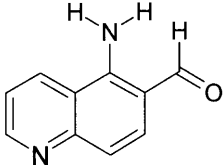
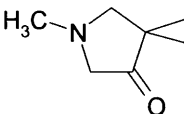
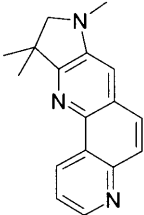
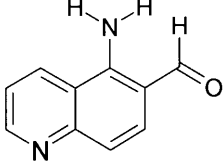
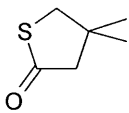
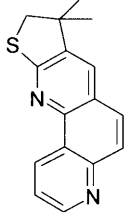
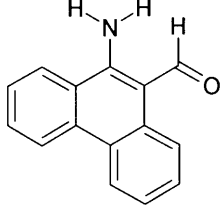
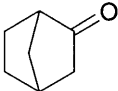
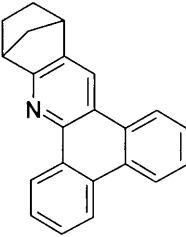
10

20

30

40

【化 2 1 - 5】

L23				24%
L24				27%
L25				32%
L26				37%
L27				29%
L28	 1224954-00-0			58%

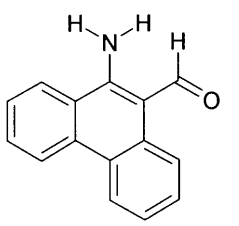
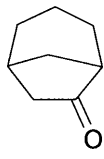
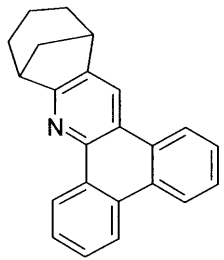
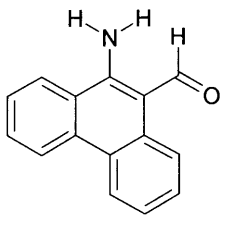
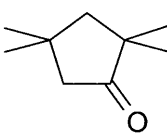
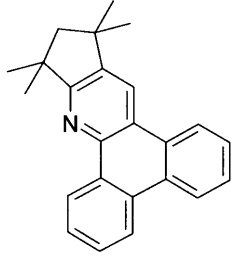
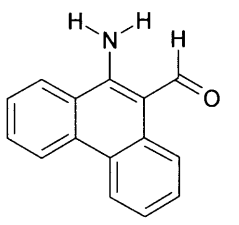
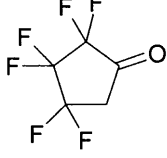
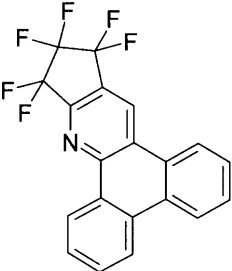
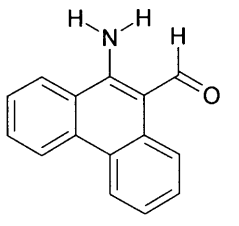
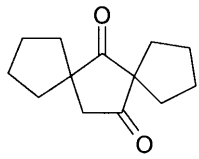
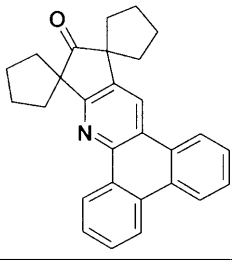
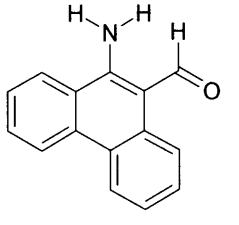
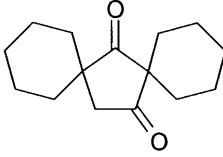
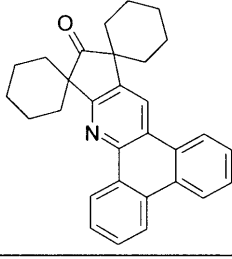
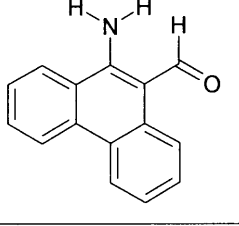
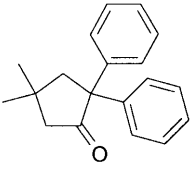
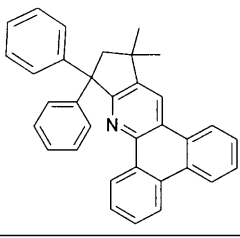
10

20

30

40

【化 2 1 - 6】

L29				48%
L30				37%
L31				32%
L32				34%
L33				35%
L34				36%

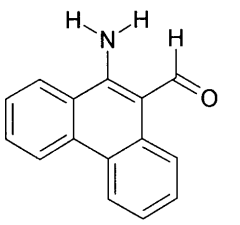
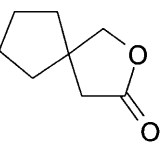
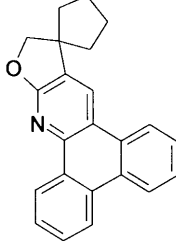
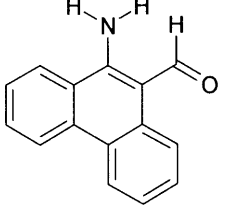
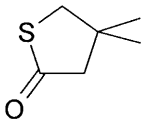
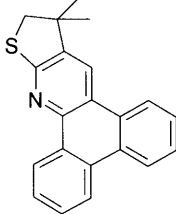
10

20

30

40

【化 2 1 - 7】

L35				31%
L36				71%

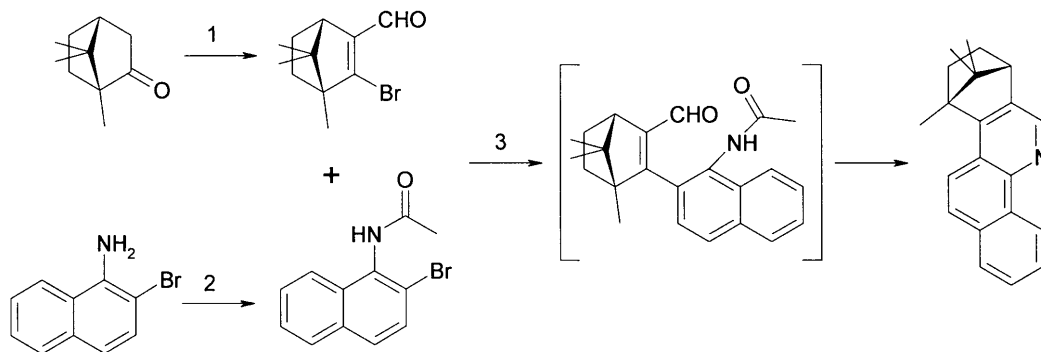
10

【 0 1 0 9】

3, 4 - 置換ベンゾ[h]キノリン類

反応スキーム

【化 2 2】



20

30

【 0 1 1 0】

合成方法

工程 1 に対する一般的方法： - メチレンケトンのプロモアルケンカルバルデヒドへの転換

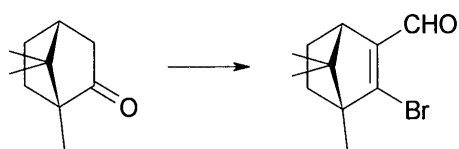
DMF (25 mL) およびクロロホルム (80 mL) の混合物を 0 に冷却し、不活性化させる。10 mL クロロホルム中の PBr_3 5.8 mL (60 ミリモル) をゆっくり滴下し、反応混合物を室温で 2 時間攪拌する。懸濁液を加熱して還流させ、クロロホルム 15 mL 中のケトン (50 ミリモル) をゆっくり滴下する。反応を、還流下でさらに 12 時間沸騰させ、冷却し、1 M の NaOH 溶液に徐々に加える。混合物をジエチルエーテルで数回抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。

40

【 0 1 1 1】

S 2 に対する実施例：

【化 2 3】



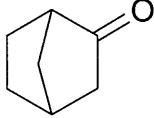
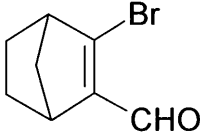
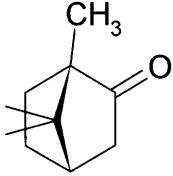
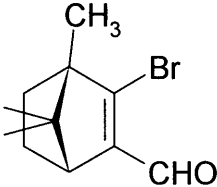
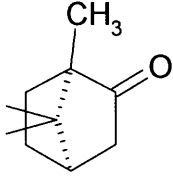
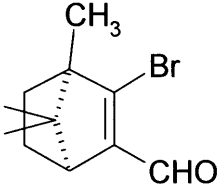
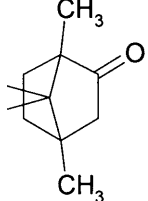
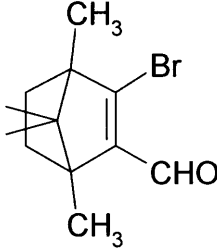
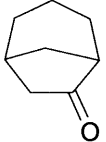
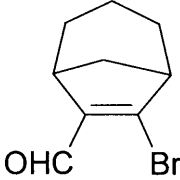
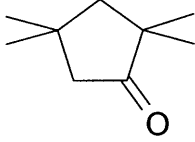
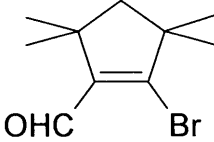
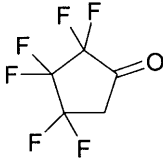
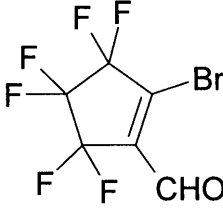
DMF (25 mL) およびクロロホルム (80 mL) の混合物を 0 に冷却し、不活性化させる。10 mL クロロホルム中の PBr_3 5.8 mL (60 ミリモル) をゆっくり滴

50

下し、反応混合物を室温で2時間攪拌する。懸濁液を加熱して還流させ、15 mL クロロホルム中の(+)-カンファー(50ミリモル、7.6 g)を徐々に滴下させる。混合物を、還流下でさらに12時間沸騰させ、冷却し、1 MのNaOH溶液に徐々に加える。混合物をジエチルエーテルで数回抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。得られた油状物を真空蒸留によりさらに精製する。淡黄色油状物が収率24%(2.92 g、12ミリモル)で得られる。

一般的方法により、以下の(二)環状 - メチレンケトン を、報告されている収率でブromoアルケンカルバルデヒドに転換することができる。

【化 2 4 - 1】

例	メチレンケトン	プロモアルケンカルバル デヒド	収率
S1	 497-38-1	 Br CHO	27%
S2	 464-49-3	 CH ₃ Br CHO	24%
S3	 464-48-2	 CH ₃ Br CHO	15%
S4	 10309-50-9	 CH ₃ Br CHO CH ₃	8%
S5	 38857-63-5	 OHC Br	21%
S6	 4694-11-5	 OHC Br	14%
S7	 180690-80-6	 F F F F Br F F CHO	44%

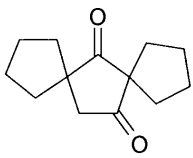
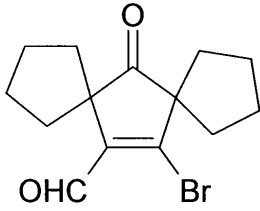
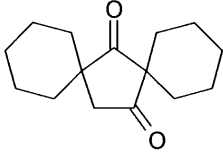
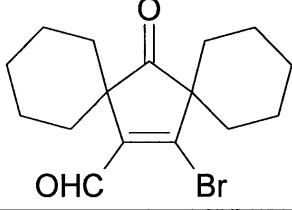
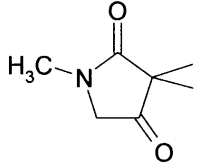
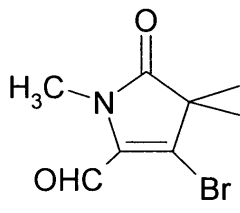
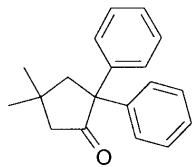
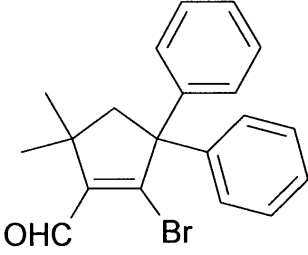
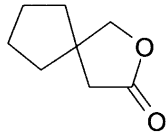
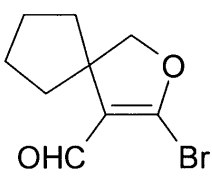
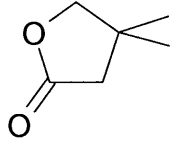
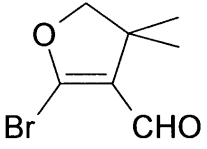
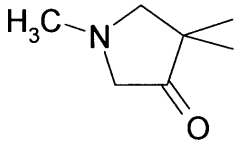
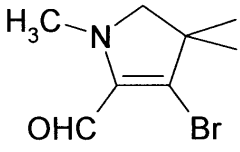
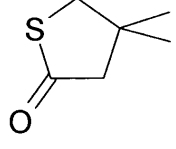
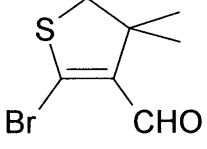
10

20

30

40

【化 2 4 - 2】

S8	 31934-44-8	 OHC Br	13%
S9	 31934-45-9	 OHC Br	10%
S10	 1628-18-8	 OHC Br	22%
S11	 202203-04-1	 OHC Br	15%
S12	 5724-62-9	 OHC Br	12%
S13	 13861-97-7	 Br CHO	16%
S14	 16348-93-9	 OHC Br	15%
S15	 144303-84-4	 Br CHO	17%

10

20

30

40

【 0 1 1 2】

50

工程 2 に対する一般的方法：o - アミノプロモナフタレンの N - アセチル化

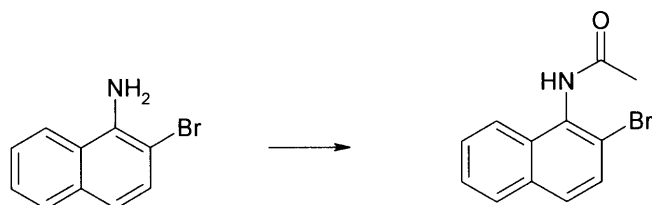
1 - アミノ - 2 - プロモ芳香族 (100 ミリモル) を数度に分けて、よく攪拌しながら、最初に導入され、0 に冷却された無水酢酸 (2.1 mL、20 ミリモル) に加える。氷浴を取除き、反応混合物を加熱し 30 分間還流させる。冷却後、酢酸および過剰の無水酢酸を減圧下で留去する。残留物をジクロロメタンまたは酢酸エチルに溶解し、シリカゲルカラムを通してろ過し、1 - (N - アセチルアミノ) - 2 - プロモ芳香族が収率 80% ~ 95% で得られる。

【0113】

S100 に対する実施例

【化25】

10



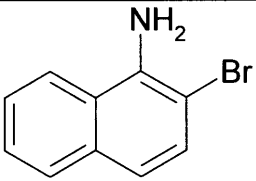
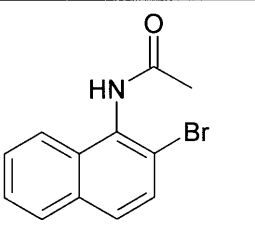
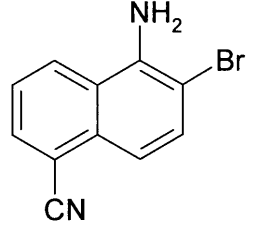
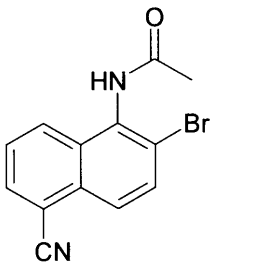
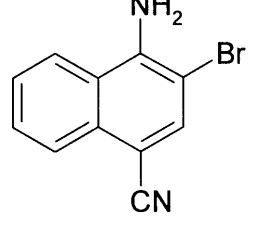
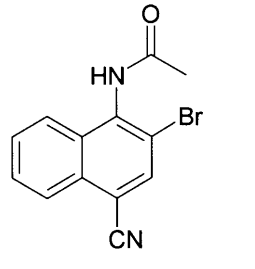
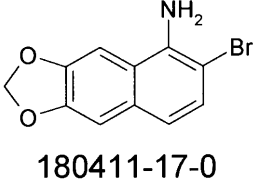
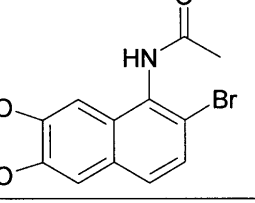
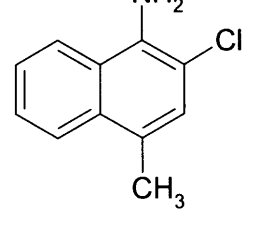
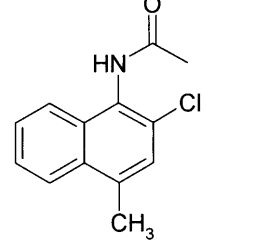
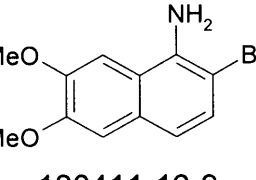
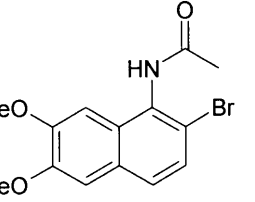
無水酢酸 8.5 mL (90 ミリモル、2 当量) を最初に導入し、0 に冷却する。10 g (45 ミリモル) の 2 - プロモアミノナフタレンを少量ずつ添加する。反応混合物を室温まで徐々に温め、次いで、還流下で 1 時間加熱する。混合物を冷却し、酢酸または過剰の無水酢酸を減圧下で留去する。残留物を酢酸エチルに溶解し、シリカゲルカラムを通してろ過する。10.5 g (88%、39.8 ミリモル) の白色固体が得られる。

20

【0114】

一般的方法により、以下の N - アセチルプロモ芳香族が、報告されている収率で得られる。

【化 2 6】

例.	<u>アミノ-2-ブロモ芳香族</u>	<u>N-アセチルアミノ-2-ブロモ芳香族</u>	<u>収率</u>
S100	 771-14-2		88%
S101	 1240642-73-2		85%
S102	 664364-38-9		92%
S103	 180411-17-0		89%
S104	 51670-76-9		95%
S105	 180411-16-9		80%

【 0 1 1 5】

工程 3 に対する一般的方法：プロモアルケンカルバルデヒドと 1 - (N - アセチルアミノ) - 2 - ブロモナフタレンとのカップリングおよびその後の環化

プロモアルケンカルバルデヒド (5 ミリモル)、工程 2 からの 1 - (N - アセチルアミノ) - 2 - ブロモ芳香族 (5 ミリモル)、銅粉末 (2 . 6 g、4 1 ミリモル) および Pd

10

20

30

40

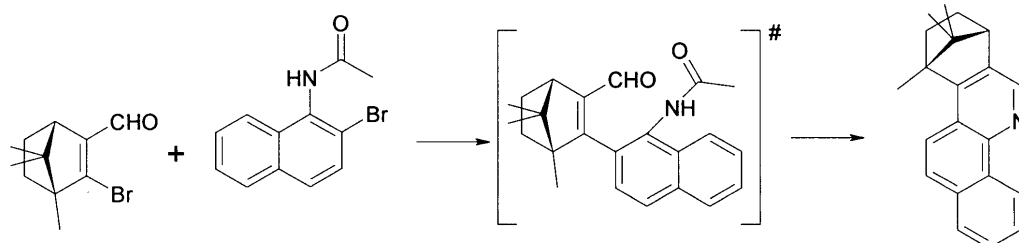
50

(PPh_3)₄ (577 mg、0.5ミリモル)の混合物を乾燥DMSO 15 mLに溶解し、慎重に不活性化させる。反応混合物を12時間、85 °Cに加熱し、次いで、無水 K_2CO_3 を加え、混合物をさらに6時間加熱する。反応混合物を冷却し、100 mLの酢酸エチルで希釈する。混合物をろ過し、ろ液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、無色粉末が収率35~65%で得られる。

【0116】

L501に対する実施例

【化27】



10

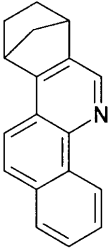
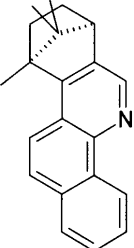
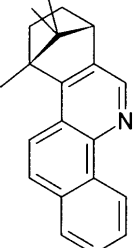
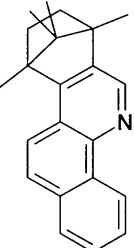
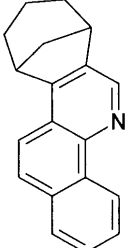
ブロモアルケンカルバルデヒド (S2、1.22 g、5ミリモル)、1-(N-アセチルアミノ)-2-ブロモナフタレン (S100、1.32 g、5ミリモル)、銅粉末 (2.6 g、41ミリモル) および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (577 mg、0.5ミリモル)の混合物を乾燥DMSO 15 mLに溶解し、慎重に不活性化させる。反応混合物を12時間、85 °Cに加熱し、次いで、無水 K_2CO_3 を加え、混合物をさらに6時間加熱する。反応混合物を冷却し、100 mLの酢酸エチルで希釈する。混合物をろ過し、ろ液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離液：ヘプタン/EA 3:1) で精製し、無色粉末が収率65% (1.13 g、3.2ミリモル) で得られる。

20

【0117】

シントンS1~S15は、一般的方法による下記の配位子の作製に使用することができる。

【化 2 8 - 1】

例.	メチレンケトン ン	反応物質 2	配位子	収率
L500	S1	S100		59%
L501	S2	S100		65%
L502	S3	S100		66%
L503	S4	S100		49%
L504	S5	S100		68%

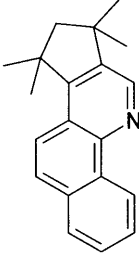
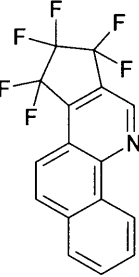
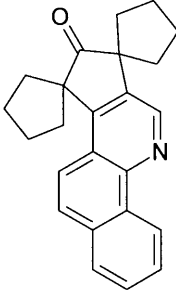
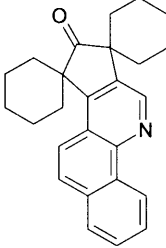
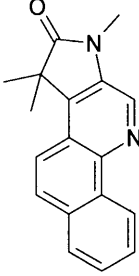
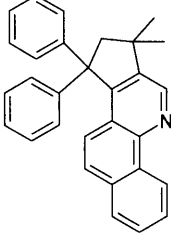
10

20

30

40

【化 2 8 - 2】

L505	S6	S100		68%
L506	S7	S100		62%
L507	S8	S100		60%
L508	S9	S100		37%
L509	S10	S100		62%
L510	S11	S100		61%

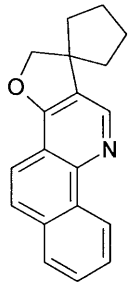
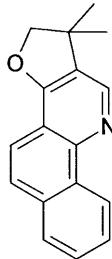
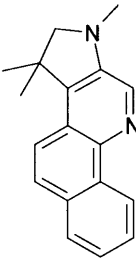
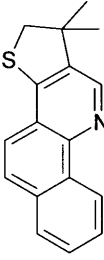
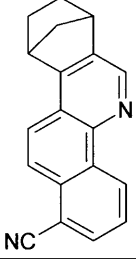
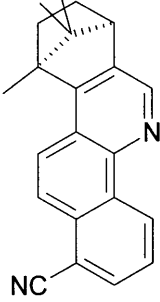
10

20

30

40

【化 2 8 - 3】

L511	S12	S100		37%
L512	S13	S100		38%
L513	S14	S100		43%
L514	S15	S100		47%
L515	S1	S101		52%
L516	S2	S101		58%

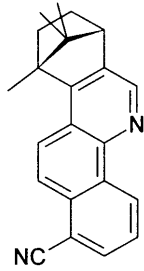
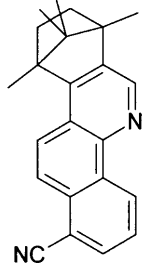
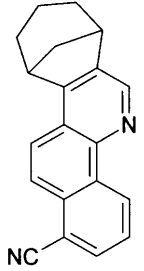
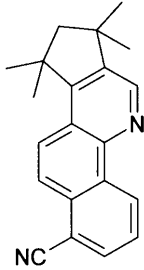
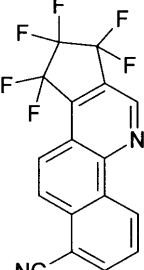
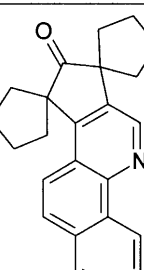
10

20

30

40

【化 2 8 - 4】

L517	S3	S101		37%
L518	S4	S101		48%
L519	S5	S101		71%
L520	S6	S101		54%
L521	S7	S101		67%
L522	S8	S101		51%

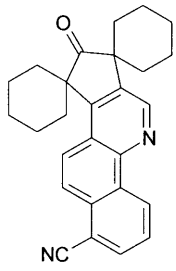
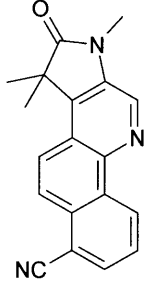
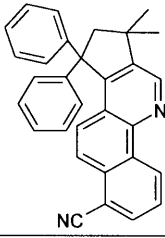
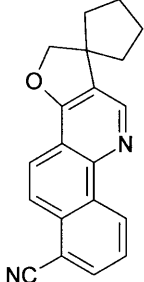
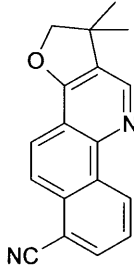
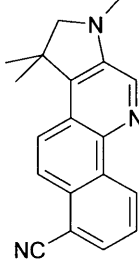
10

20

30

40

【化 2 8 - 5】

L523	S9	S101		53%
L524	S10	S101		41%
L525	S11	S101		51%
L526	S12	S101		56%
L527	S13	S101		61%
L528	S14	S101		41%

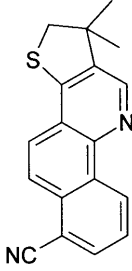
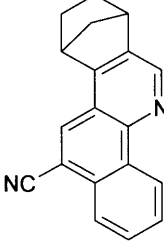
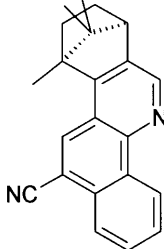
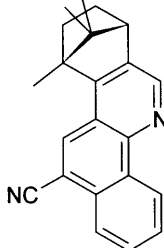
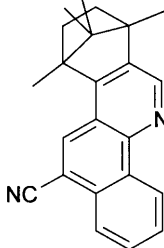
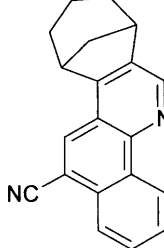
10

20

30

40

【化 2 8 - 6】

L529	S15	S101		59%
L530	S1	S102		65%
L531	S2	S102		45%
L532	S3	S102		47%
L533	S4	S102		56%
L534	S5	S102		68%

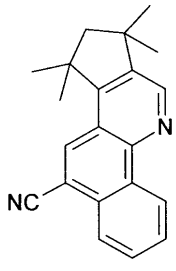
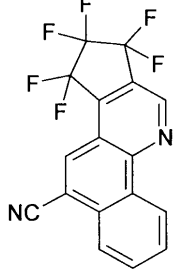
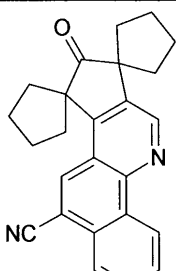
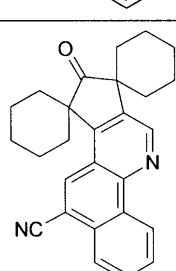
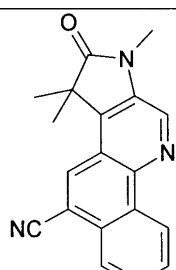
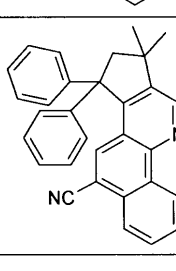
10

20

30

40

【化 2 8 - 7】

L535	S6	S102		72%
L536	S7	S102		55%
L537	S8	S102		56%
L538	S9	S102		57%
L539	S10	S102		44%
L540	S11	S102		36%

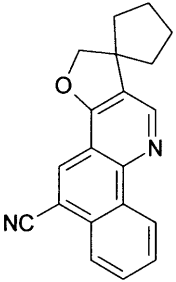
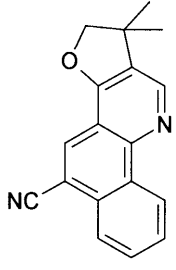
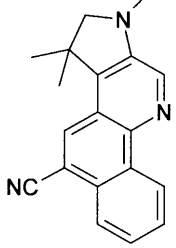
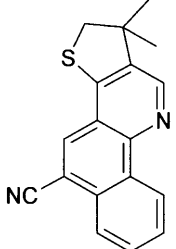
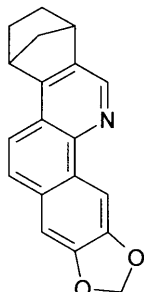
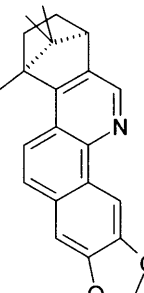
10

20

30

40

【化 2 8 - 8】

L541	S12	S102		42%
L542	S13	S102		53%
L543	S14	S102		67%
L544	S15	S102		67%
L545	S1	S103		35%
L546	S2	S103		63%

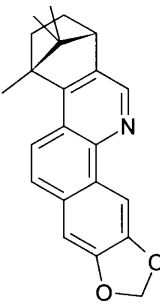
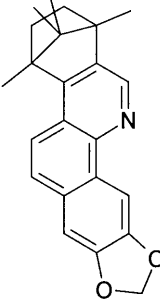
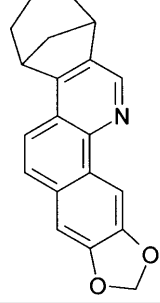
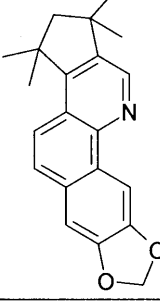
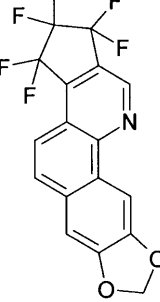
10

20

30

40

【化 2 8 - 9】

L547	S3	S103		68%
L548	S4	S103		64%
L549	S5	S103		38%
L550	S6	S103		36%
L551	S7	S103		56%

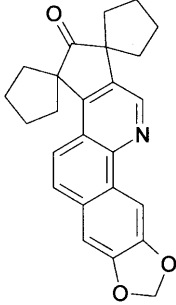
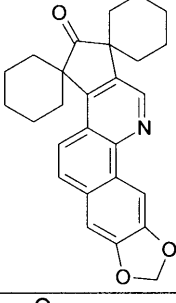
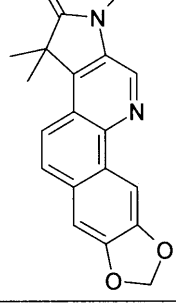
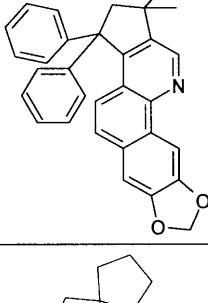
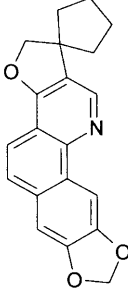
10

20

30

40

【化 2 8 - 1 0】

L552	S8	S103		43%
L553	S9	S103		60%
L554	S10	S103		41%
L555	S11	S103		58%
L556	S12	S103		65%

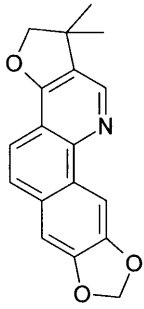
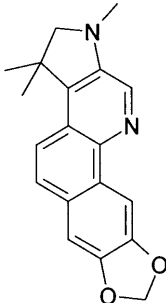
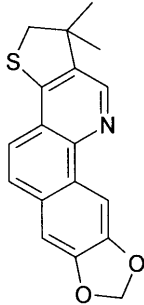
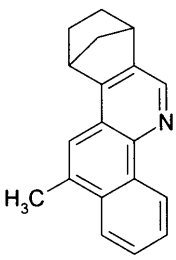
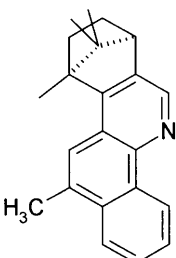
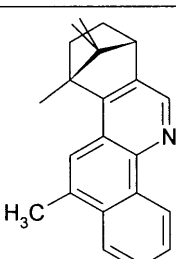
10

20

30

40

【化 2 8 - 1 1】

L557	S13	S103		35%
L558	S14	S103		38%
L559	S15	S103		53%
L560	S1	S104		56%
L561	S2	S104		36%
L562	S3	S104		63%

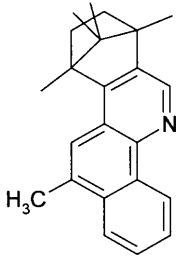
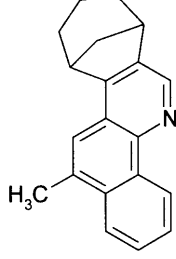
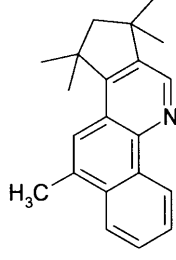
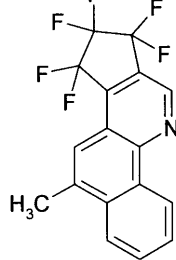
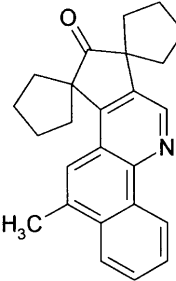
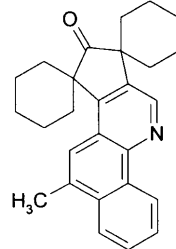
10

20

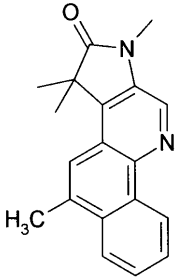
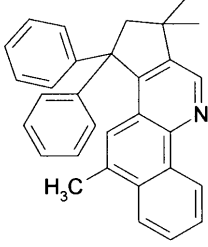
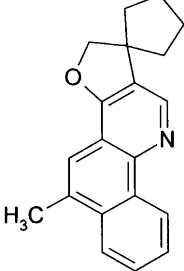
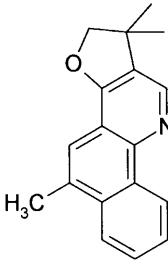
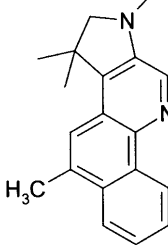
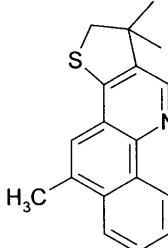
30

40

【化 2 8 - 1 2】

L563	S4	S104		36%	
L564	S5	S104		64%	10
L565	S6	S104		65%	20
L566	S7	S104		66%	30
L567	S8	S104		58%	
L568	S9	S104		51%	40

【化 2 8 - 1 3】

L569	S10	S104		60%
L570	S11	S104		65%
L571	S12	S104		55%
L572	S13	S104		44%
L573	S14	S104		40%
L574	S15	S104		58%

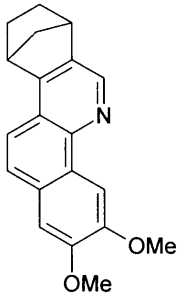
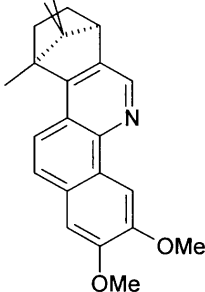
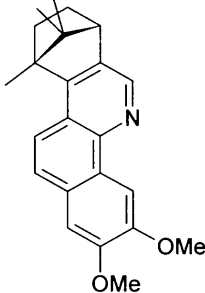
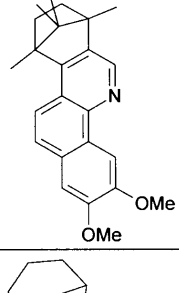
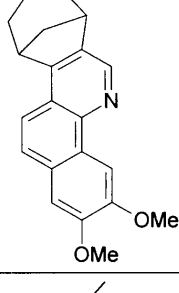
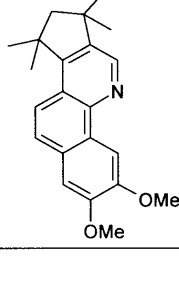
10

20

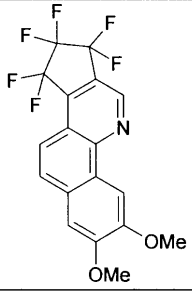
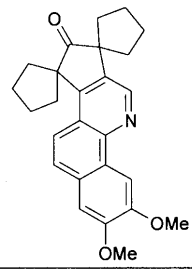
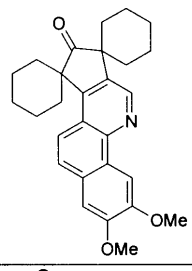
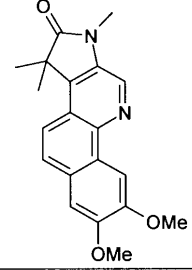
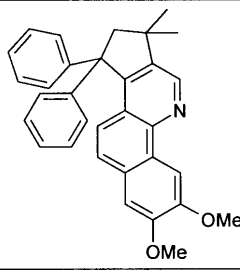
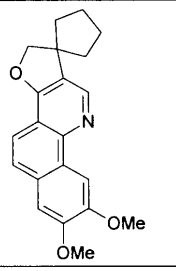
30

40

【化 2 8 - 1 4】

L575	S1	S105		38%	10
L576	S2	S105		56%	20
L577	S3	S105		70%	30
L578	S4	S105		62%	40
L579	S5	S105		34%	
L580	S6	S105		35%	

【化 2 8 - 1 5】

L581	S7	S105		69%
L582	S8	S105		66%
L583	S9	S105		50%
L584	S10	S105		42%
L585	S11	S105		60%
L586	S12	S105		39%

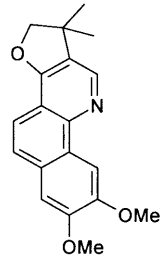
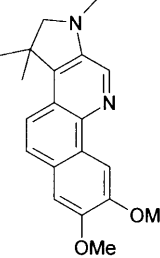
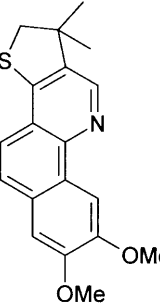
10

20

30

40

【化28-16】

L587	S13	S105		48%
L588	S14	S105		64%
L589	S15	S105		49%

10

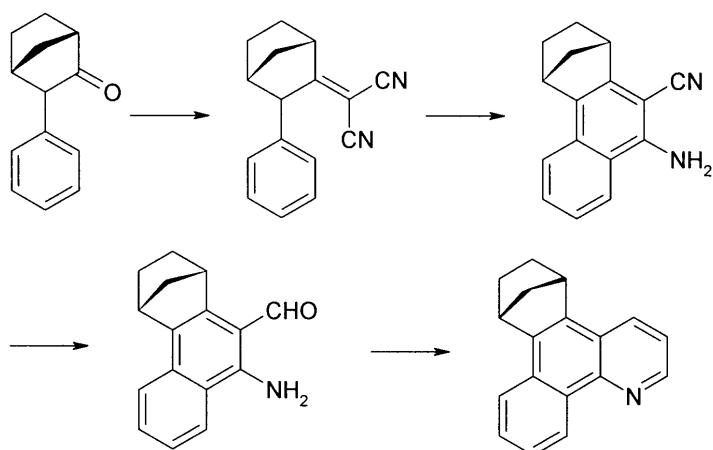
20

【0118】

5,6-置換ベンゾ[h]キノリン類

反応スキーム

【化29】



30

40

【0119】

一般的方法:

工程1: 脂肪族ケトンとマロンニトリルとのカップリング

ケトン (50ミリモル)、マロンニトリル (50ミリモル、1当量)、酢酸アンモニウム (0.75g、10ミリモル、0.2当量) および酢酸 (2.3mL、40ミリモル、0.8当量) を最初に導入し、無水ベンゼン 45mL を加える。反応物質が全く検出されなくなるまで反応混合物を水分離器上、還流下で沸騰させる。冷却後、混合物を水および飽和 NaHCO_3 溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。ベンゼンを減圧下で

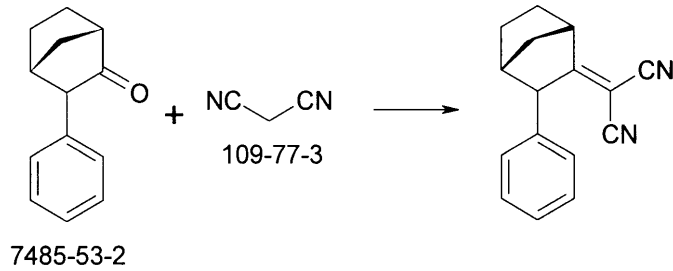
50

除去し、残留物をヘプタンから再結晶させる。

【0120】

実施例：フェニルケトンとマロンニトリルとのカップリング

【化30】



10

(1S,4R)-3-フェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン(9.3g、50ミリモル)、マロンニトリル(3.3g、50ミリモル)、酢酸アンモニウム(0.75g、10ミリモル)および酢酸(2.3mL、40ミリモル)を最初に導入し、無水ベンゼン45mLを加える。反応混合物を水分離器上、還流下で4時間沸騰させる。冷却後、混合物を水および飽和NaHCO₃溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。ベンゼンを減圧下で除去し、残留物をヘプタンから再結晶させる。5.8g(40ミリモル、81%)の無色の固体が得られる。

【0121】

20

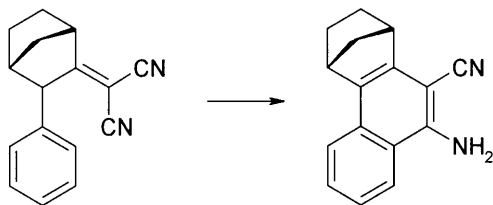
工程2：環化

反応物質(35ミリモル)を、5で濃硫酸(25mL)中に徐々に溶解し、室温で一晩攪拌する。反応混合物を氷に注ぎ、沈殿した固体をろ過し、水で洗浄し、乾燥させる。生成物をメタノールから数回再結晶する。

【0122】

実施例：環化

【化31】



30

反応物質(5g、35ミリモル)を、5で濃硫酸(25mL)中に徐々に溶解し、室温で一晩攪拌する。反応混合物を氷に注ぎ、沈殿した固体をろ過し、水で洗浄し、乾燥させる。生成物をメタノールから数回再結晶する。3.5g(14ミリモル、40%)の生成物が得られる。

【0123】

工程3：o-アミノニトリルのo-アミノカルバルデヒドへの還元

40

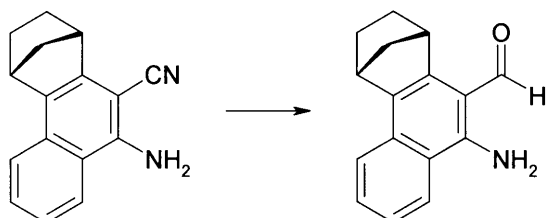
オルト-アミノニトリル(10ミリモル)を無水ジクロロメタン25mLに溶解し、0に冷却する。トルエン(15ミリモル、1.5当量)中DIBAL-Hの1M溶液をゆっくりと滴下し、溶液を24時間、室温で攪拌する。反応混合物を無水ジエチルエーテルで希釈し、0に冷却する。水0.6mL、次いで15%NaOH水溶液0.6mL、次いで別の水1.5mLを徐々に且つ慎重に滴下し、溶液を15分間攪拌する。無水硫酸マグネシウムを加え、混合物をさらに15分間攪拌し、ろ過する。溶媒を減圧下除去し、粗生成物をジクロロメタン/ヘプタンの混合物を用いてカラムクロマトグラフィーにより精製する。

【0124】

実施例：加水分解

50

【化32】



オルト - アミノニトリル (2 . 3 4 g 、 1 0 ミリモル) を無水ジクロロメタン 2 5 m L に溶解し、0 °C に冷却する。トルエン (1 5 m L 、 1 5 ミリモル、1 . 5 当量) 中 D I B A L - H の 1 M 溶液をゆっくりと滴下し、溶液を 2 4 時間、室温で撹拌する。反応混合物を無水ジエチルエーテルで希釈し、0 °C に冷却する。水 0 . 6 m L 、次いで 1 5 % N a O H 水溶液 0 . 6 m L 、次いで別の水 1 . 5 m L を徐々に且つ慎重に滴下し、溶液を 1 5 分間撹拌する。無水硫酸マグネシウムを加え、混合物をさらに 1 5 分間撹拌し、ろ過する。溶媒を減圧下除去し、粗生成物をジクロロメタン / ヘプタン (1 : 1) の混合物を用いてカラムクロマトグラフィーにより精製する。無色の固体が 6 7 % の収率 (1 . 6 9 g 、 6 . 7 ミリモル) で得られる。

10

【0125】

工程 4 : 5 , 6 - 置換オルト - アミノカルバルデヒドの 5 , 6 - 置換ベンゾ [h] キノリンへの転換

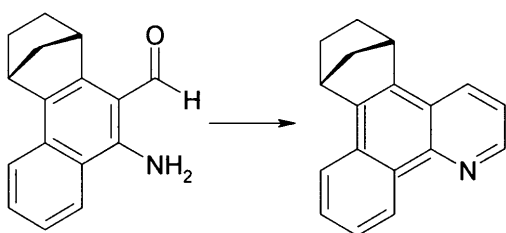
20

最初に導入された 2 - アミノカルバルデヒド (4 ミリモル) およびアセトアルデヒド (4 ミリモル、1 当量) に、乾燥エタノール 1 5 m L を加える。粉末状の水酸化カリウム (4 . 8 ミリモル、1 . 2 当量) を徐々に加え、反応混合物を還流下で 2 4 時間撹拌する。転換が完了した後、溶液を冷却し、ジクロロメタンを加え、混合物をセライトを通してろ過する。有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製する。

【0126】

実施例 : L 1 0 0 0 を得るための環化

【化33】



30

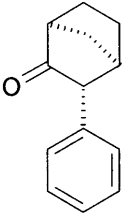
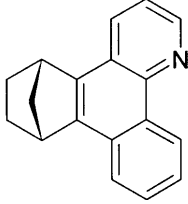
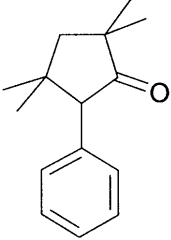
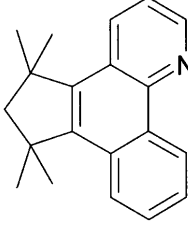
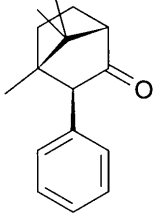
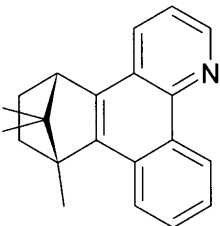
最初に導入された 2 - アミノカルバルデヒド (1 g 、 4 ミリモル) およびアセトアルデヒド (1 7 7 m g 、 0 . 2 2 5 m L 、 4 ミリモル) に、乾燥エタノール 1 5 m L を加える。粉末状の水酸化カリウム (0 . 2 7 g 、 4 . 8 ミリモル、1 . 2 当量) を徐々に加え、反応混合物を還流下で 2 4 時間撹拌する。転換が完了した後、溶液を冷却し、ジクロロメタンを加え、混合物をセライトを通してろ過する。有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、0 . 7 1 g (2 . 9 ミリモル、7 4 %) の無色の固体が得られる。

40

【0127】

一般的方法を行うことにより、以下の配位子を作製することができる :

【化34】

例.	ケトン	配位子	4ステージ にわたる収 率
L1000	 10472-46-5		8.4%
L1001	 68146-12-3		9.3%
L1002	 30557-98-3		7.9%

10

20

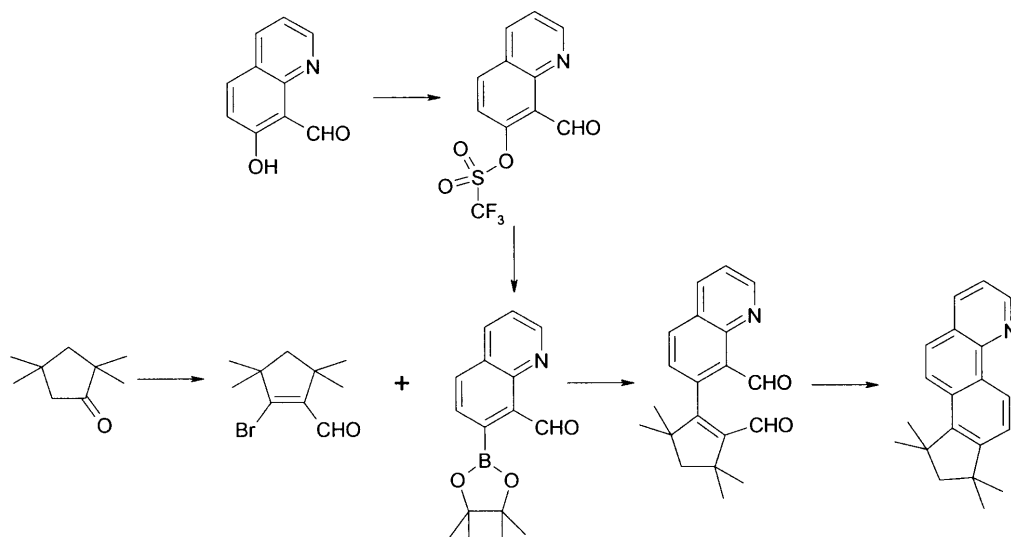
30

【0128】

7,8-置換ベンゾ[h]キノリン類

反応スキーム

【化35】



40

【0129】

50

合成法：

一般的方法： - フェノールカルバルデヒドの - トリフルオロメタンスルホン酸カルバルデヒドへの転換

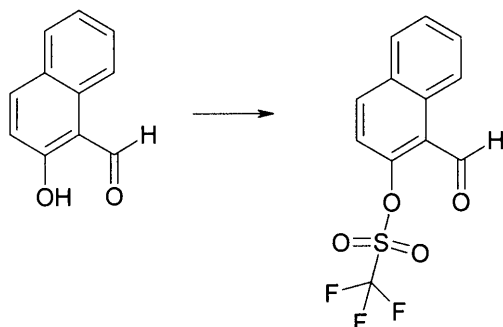
ヒドロキシキノリンカルバルデヒド（50ミリモル）を、25 mLのジクロロメタンに溶解し、0℃に冷却する。0℃に冷却したピリジン（12.6 mL、75ミリモル、1.5当量）とトリフルオロメタンスルホン酸無水物（8.1 mL、100ミリモル、2当量）との溶液をゆっくりと15分以内に滴下し、反応混合物を室温で12～24時間攪拌する。水60 mLを添加することによって反応を停止させ、有機相を除去する。水相をジエチルエーテルで数回抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥する。溶媒を減圧下で除去し、残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製する。

10

【0130】

実施例：

【化36】



20

2-ヒドロキシナフタレンカルバルデヒド（8.61 g、50ミリモル）を、25 mLのジクロロメタンに溶解し、0℃に冷却する。0℃に冷却した、ピリジン（12.6 mL、75ミリモル、1.5当量）とトリフルオロメタンスルホン酸無水物（8.1 mL、100ミリモル、2当量）との溶液をゆっくりと15分以内に滴下し、反応混合物を室温で24時間攪拌する。水60 mLを添加することによって反応を停止させ、有機相を除去する。水相をジエチルエーテルで数回抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥する。溶媒を減圧下で除去し、残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製する。11.4 g（75%、37.5ミリモル）の無色の油状物が得られる。

30

【0131】

工程2： - トリフルオロメタンスルホン酸カルバルデヒドのピナコールボランカルバルデヒドへの転換

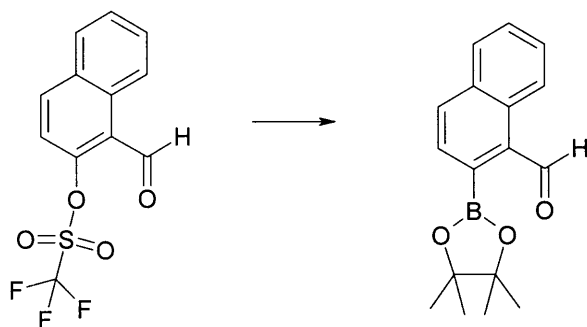
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ （220 mg、0.3ミリモル、0.03当量）、トリフルオロメタンスルホン酸カルバルデヒド（10ミリモル）、トリエチルアミン（4.2 mL、30ミリモル）およびピナコールボラン（2.2 mL、15ミリモル）の混合物を慎重に不活性化させ、40 mLのジオキサンに溶解する。反応混合物を3～12時間、80℃に加熱し、冷却し、水で希釈し、トルエンで抽出する。有機相を水および飽和NaCl溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。残留物をカラム

40

【0132】

実施例：

【化37】



10

PdCl₂(dppf)₂ (220 mg、0.3ミリモル、0.03当量)、2-トリフルオロメタンスルホニルナフタレンカルバルデヒド (2.48 g、10ミリモル)、トリエチルアミン (4.2 mL、30ミリモル) およびピナコールボラン (2.2 mL、15ミリモル) の混合物を慎重に不活性化させ、40 mL のジオキサンに溶解する。反応混合物を12時間、80 に加熱し、冷却し、水で希釈し、トルエンで抽出する。有機相を水および飽和NaCl溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去する。残留物をカラムクロマトグラフィー (EA/ヘプタン1:10) により精製し、1.84 g (65%、6.5ミリモル) の無色の油状物が得られる。

【0133】

20

工程3：ピナコールボランカルバルデヒドとプロモアルケンカルバルデヒドとのカップリング

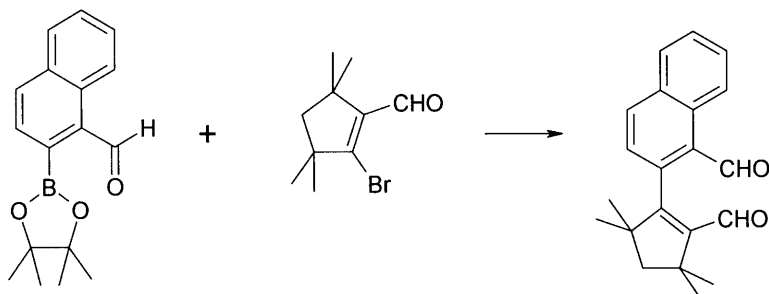
5.5ミリモルのプロモアルケンカルバルデヒド、5.5ミリモル (1当量) のピナコールボランカルバルデヒドおよび10.5ミリモル (1.9当量) のリン酸カリウムを最初に導入し、25 mL のトルエン、25 mL のジオキサンおよび25 mL の水の中に懸濁させ、不活性化させる。この懸濁液に、45 mg (0.15ミリモル) のトリ-*o*-トリルホスフィン、次いで6 mg (0.025ミリモル) の酢酸パラジウム (II) を加え、反応混合物を24時間加熱還流する。冷却後、反応混合物をトルエンで希釈し、有機相を分離し、水で洗浄し、シリカゲルを通してろ過し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。溶媒を減圧下で除去する。残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製する。

30

【0134】

実施例：

【化38】



40

1.27 g (5.5ミリモル) のプロモアルケンカルバルデヒド S6、1.55 g (5.5ミリモル、1当量) のピナコールボランカルバルデヒドおよび2.23 g (10.5ミリモル、1.9当量) のリン酸カリウムを最初に導入し、25 mL のトルエン、25 mL のジオキサンおよび25 mL の水の中に懸濁させ、不活性化させる。この懸濁液に、45 mg (0.15ミリモル) のトリ-*o*-トリルホスフィン、次いで6 mg (0.025ミリモル) の酢酸パラジウム (II) を加え、反応混合物を24時間加熱還流する。冷却後、反応混合物をトルエンで希釈し、有機相を分離し、水で洗浄し、シリカゲルを通してろ過し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。トルエンを減圧下で除去する。残留物をカラ

50

ムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘプタン 1：9）により分離すると、1.52 g（4.95ミリモル、95%）の無色の固体が得られる。

【0135】

工程4：ビスカルバルデヒドのマクマリーカップリング

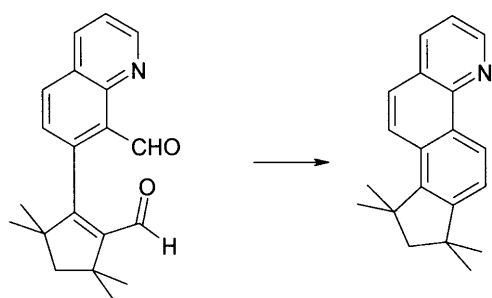
0 に冷却して不活性化させた、活性亜鉛末（3.2 g、49ミリモル）のTHF 60 mL 懸濁液に、3 mL（27.4ミリモル）のTiCl₄をゆっくり滴下する。懸濁液を、還流下で2時間加熱し、0 に冷却し、20 mLのTHF中のビスアルデヒド（5.3ミリモル）の溶液を30分以内に滴下する。反応混合物を徐々に室温まで温め、次いで還流下で2時間加熱する。冷却後、0 に冷却された飽和炭酸カリウム溶液中に溶液を注ぎ、ジクロロメタンで抽出する。有機相を合わせ、水および飽和NaCl溶液で洗浄する。混合物を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去し、精製をカラムクロマトグラフィーにより行なう。

10

【0136】

L1500の実施例：

【化39】



20

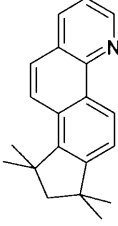
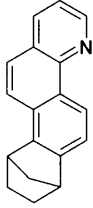
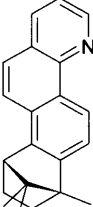
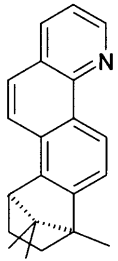
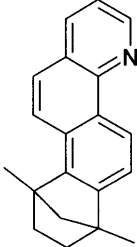
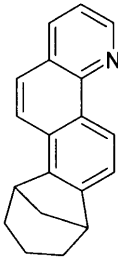
0 に冷却して不活性化させた、活性亜鉛末（3.2 g、49ミリモル）のTHF 60 mL 懸濁液に、3 mL（27.4ミリモル）のTiCl₄をゆっくり滴下する。懸濁液を、還流下で2時間加熱し、0 に冷却し、20 mLのTHF中のビスアルデヒド（1.63 g、5.3ミリモル）の溶液を30分以内に滴下する。反応混合物を徐々に室温まで温め、次いで還流下で2時間沸騰させる。冷却後、0 に冷却された飽和炭酸カリウム溶液中に溶液を注ぎ、ジクロロメタンで抽出する。有機相を合わせ、水および飽和NaCl溶液で洗浄する。混合物を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去し、精製をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、酢酸エチル／ヘプタン 1：5）により行なうと、1.13 g（4.09ミリモル、73%）の無色の固体が得られる。

30

【0137】

シントンS1～S15と7-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)キノリン-8-カルバルデヒドとのカップリングにより、以下の配位子を得ることができる：

【化40-1】

例.	<u>ブロモアルケン-カル</u> <u>バルデヒド</u>	<u>配位子</u>	<u>ステージ</u> <u>にわたる</u> <u>収率</u>
L1500	S6		55%
L1501	S1		47%
L1502	S2		48%
L1503	S3		40%
L1504	S4		54%
L1505	S5		40%

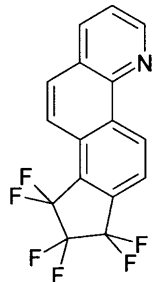
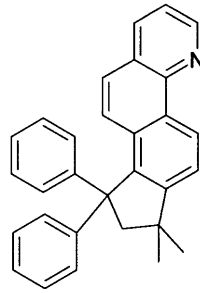
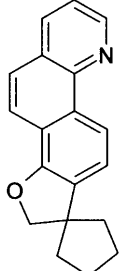
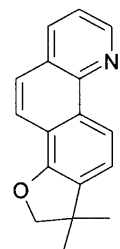
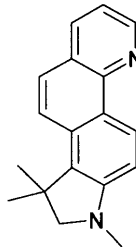
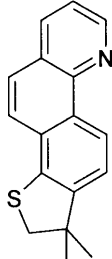
10

20

30

40

【化40-2】

L1506	S7		55%	10
L1507	S11		50%	20
L1508	S12		57%	30
L1509	S13		40%	40
L1510	S14		51%	40
L1511	S15		45%	

【0138】

金属錯体類の合成

1) ホモレプティップトリス - フェイシャルイリジウム錯体類 :

変形体 A : イリジウム反応物質としてのトリアセチルアセトナトイリジウム (I I I)
 10 ミリモルのトリアセチルアセトナトイリジウム (I I I) [1 5 6 3 5 - 8 7 - 7]、40 ~ 60 ミリモルの配位子 L、必要に応じて、1 g の、融解助剤としての不活性高沸点添加剤または溶剤 (例えば、ヘキサデカン、m - ターフェニル、トリフェニレン、ジフェニルエーテル、3 - フェノキシトルエン、1, 2 - , 1, 3 - , 1, 4 - ビスフェノキシベンゼン、トリフェニルホスフィンオキシド、スルホラン、18 - クラウン - 6、トリエチレングリコール、グリセロール、ポリエチレングリコール、フェノール、1 - ナフトール等) およびガラスで被覆された磁気スターラーの混合物を、減圧下 (10^{-5} m b a r) で 50 mL の厚肉なガラスアンブル中に溶融導入する。アンブルを特定の温度で
 10 特定の時間、加熱し、その間、磁気スターラーを用いて溶融混合物を攪拌する。アンブル中のより冷たい箇所での配位子の昇華を防ぐために、アンブル全体が特定の温度を有している必要がある。あるいは、その合成は、ガラスインサート付きの攪拌オートクレーブ中
 20 で行うことができる。冷却した後 (注意 : アンブルは、通常加圧されている!)、アンブルを開き、焼結ケーキを 100 mL の懸濁媒体 (懸濁媒体は、配位子は良好な溶解性を有するが、金属錯体はその中に難溶性であるように選択される。典型的な懸濁媒体は、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、アセトン、THF、酢酸エチル、トルエン等である。) 中で 100 g のガラスビーズ (直径 3 mm) を用いて 3 時間攪拌させ、それによってこの工程で機械的に温浸させる。微細懸濁液をガラスビーズから注ぎ出し、固体を吸引
 30 過し、50 mL の懸濁媒体で洗浄し、減圧下で乾燥させる。乾燥固体を高さ 3 ~ 5 cm のアロックス (A l o x) 床 (アロックス、ベーシック、活性レベル 1) 上の連続式高温抽出器内に載置され、次いで抽出剤 (最初の導入量は約 500 mL である。抽出剤は、錯体が高
 40 温抽出剤には良好な可溶性を有し、低温抽出剤には難溶性であるように選択される。特に好適な抽出剤は、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、o - ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素のような炭化水素である。) で抽出する。抽出終了後、抽出剤を減圧下、約 100 mL まで濃縮する。抽出剤への溶解性が高
 50 すぎる金属錯体を、200 mL のメタノールを滴下することにより結晶化させる。このようにして得られた固体を懸濁液から吸引過し、50 mL のメタノールで一回洗浄し、乾燥させる。乾燥後、NMR および / または HPLC により金属錯体の純度を測定する。純
 60 度が 99.5% 未満であれば、二度目以降の抽出からはアロックス床を省略して、高温抽出工程を繰り返す。99.5% ~ 99.9% の純度が得られたら、金属錯体を、加熱処理するか、または昇華させる。加熱処理は、高真空下 (圧力 : 約 10^{-6} m b a r)、約 200 ~ 300 の温度範囲で行なう。昇華は、高真空下 (圧力 : 約 10^{-6} m b a r)、約 230 ~ 400 の温度範囲で行ない、好ましくは、分別昇華の形で行なう。あるいは、有機溶媒に対して良好な溶解性を有する錯体は、シリカゲル上でクロマトグラフィー処理することもできる。

【 0 1 3 9 】

点群 C 1 の配位子がラセミ体で用いられると、誘導される f a c - 金属錯体は、ジアステレオマー混合物として得られる。点群 C 3 のエナンチオマー対は、一般に、点群 C 1 の
 40 それより抽出剤中で非常に低い溶解度を有し、これは結果的に母液中に蓄積する。このようにジアステレオマーの分離がしばしば可能である。また、ジアステレオマーは、クロマトグラフィーによっても分離することができる。点群 C 1 の配位子を、エナンチオ的に
 50 純粋な形で用いると、点群 C 3 の - , - ジアステレオマー対が生じる。

【 0 1 4 0 】

変形体 B : イリジウム反応物質としてのトリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナート) イリジウム (I I I)

10 ミリモルのトリアセチルアセトナトイリジウム (I I I) [1 5 6 3 5 - 8 7 - 7] の代わりに 10 ミリモルのトリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナート) イリジウム [9 9 5 8 1 - 8 6 - 9] を使用することを除いては変形体 A
 50

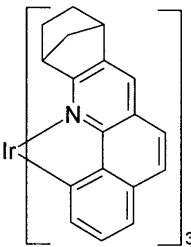
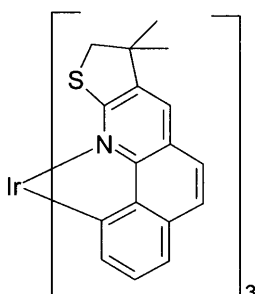
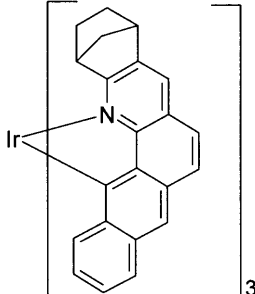
と同様に行なう。得られた粗生成物の純度は、多くの場合、変形体 A よりも良好なので、この反応物質の使用が有利である。また、アンプル内の圧力上昇は、しばしば顕著ではない。

【 0 1 4 1 】

変形体 C : イリジウム反応物質としての [シス , トランス - ジクロロ (ビスアセチルアセトナト) イリジウム (I I I) 酸ナトリウム

[シス , トランス - ジクロロ (ビスアセチルアセトナト) イリジウム (I I I) 酸ナトリウム [8 7 6 2 9 6 - 2 1 - 8] 1 0 ミリモルおよび 5 0 m L の、エチレングリコール、プロピレングリコールもしくはジエチレングリコール中のその配位子 6 0 ミリモルの混合物を、穏やかなアルゴン気流下で、特定の時間、加熱し、穏やかに還流させる。6 0 に冷却した後、混合物を攪拌しながら、5 0 m L のエタノールと 5 0 m L の 2 N 塩酸との混合物で希釈し、さらに 1 時間攪拌し、沈殿した固体を濾別し、各 3 0 m L のエタノールを用いて 3 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。高温抽出剤もしくはクロマトグラフィーによる精製および分別昇華は、A で記載の通り。

【化 4 1 - 1】

例.	配位子	Ir 錯体ジアステレオマー	変形体 反応媒体 反応温度 反応時間 懸濁媒体 抽出剤	収率 %
Ir(L1) ₃	L1		A --- 270°C 48 h アセトン o-キシレン	35
Ir(L2) ₃	L2	Ir(L2) ₃	as Ir(L1) ₃	12
Ir(L8) ₃	L8		A --- 260°C 48 h エタノール o-キシレン	34
Ir(L9) ₃	L9		A --- 290°C 48 h 酢酸エチル o-キシレン	14
Ir(L10) ₃	L10	Ir(L10) ₃	as Ir(L9) ₃	32

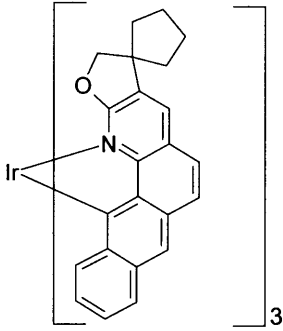
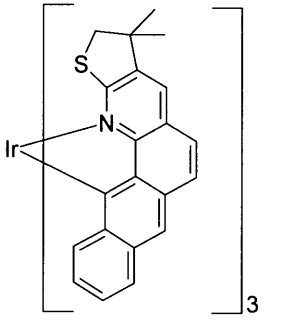
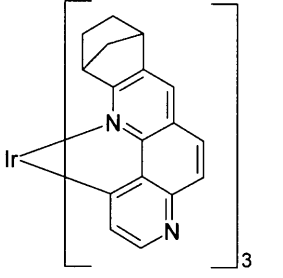
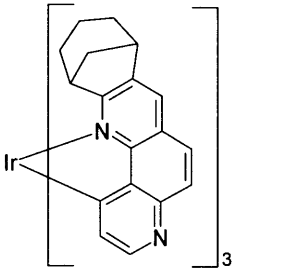
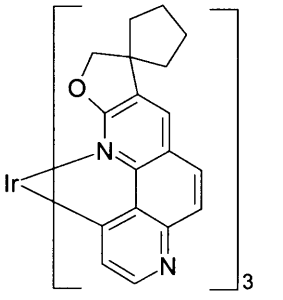
10

20

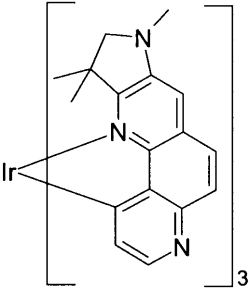
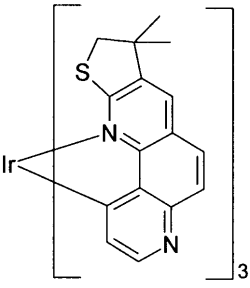
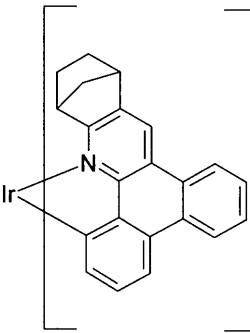
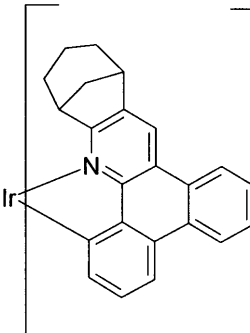
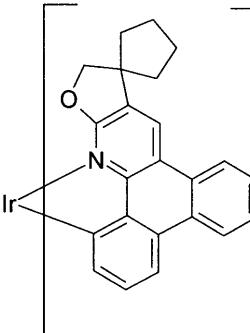
30

40

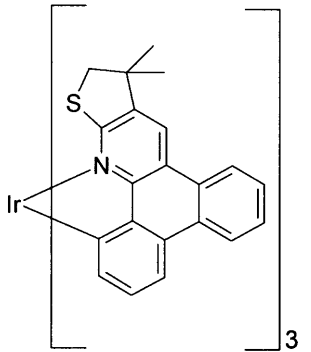
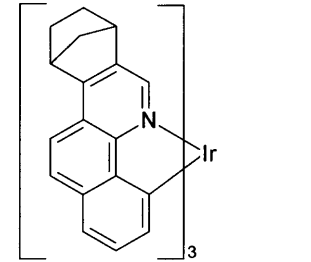
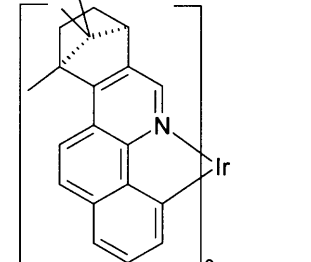
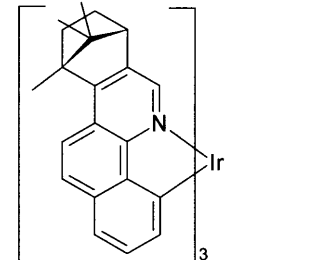
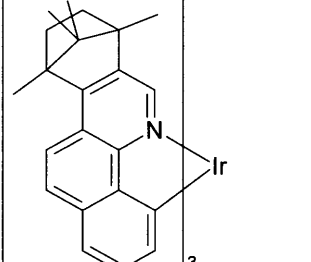
【化 4 1 - 2】

Ir(L16) ₃	L16		C --- 320°C 48 h エタノール o-キシレン	27	10
Ir(L17) ₃	L17		A --- 300°C 36 h エタノール o-キシレン	33	20
Ir(L18) ₃	L18		A --- 280°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン	24	30
Ir(L19) ₃	L19		A --- 290°C 60 h 乳酸エチル o-キシレン	27	40
Ir(L25) ₃	L25		A --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	32	40

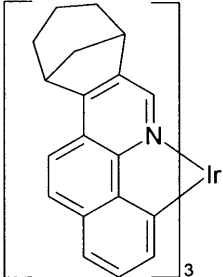
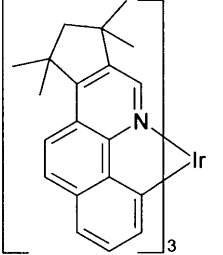
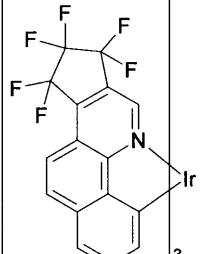
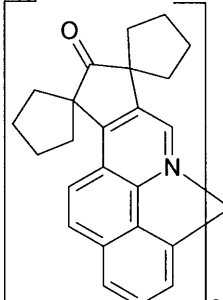
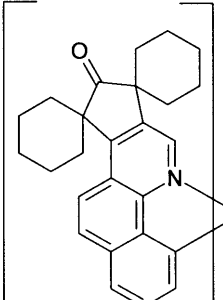
【化41-3】

Ir(L26) ₃	L26		<p>A --- 290°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	27	10
Ir(L27) ₃	L27		<p>A --- 290°C 24 h メタノール o-キシレン</p>	25	20
Ir(L28) ₃	L28		<p>A --- 260°C 60 h エタノール o-キシレン</p>	27	30
Ir(L29) ₃	L29		<p>C --- 280°C 60 h エタノール o-キシレン</p>	34	40
Ir(L35) ₃	L35		<p>C --- 260°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	20	

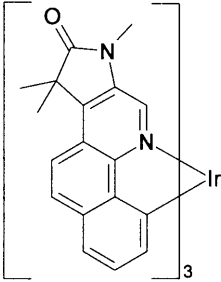
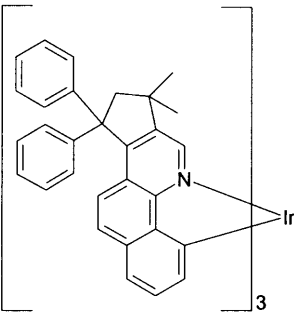
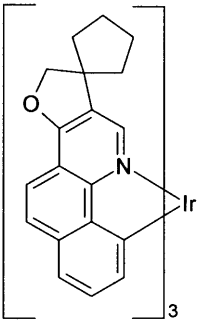
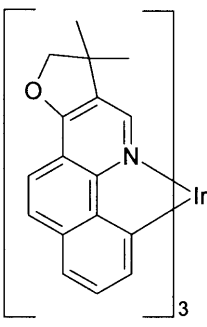
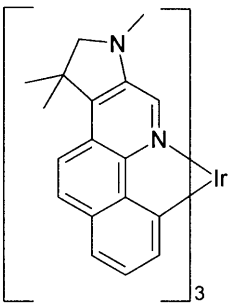
【化 4 1 - 4】

Ir(L36) ₃	L36		<p>C --- 260°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	23	10
Ir(L500) ₃	L500		<p>A --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	24	20
Ir(L501) ₃	L501		<p>A --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	33	30
Ir(L502) ₃	L502		<p>A --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	22	40
Ir(L503) ₃	L503		<p>A --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン</p>	27	40

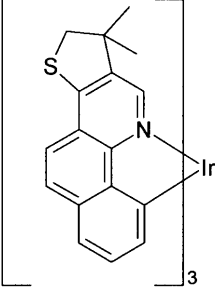
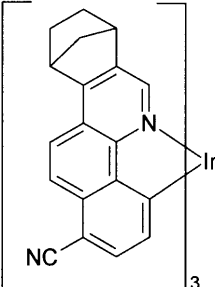
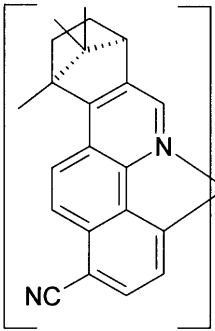
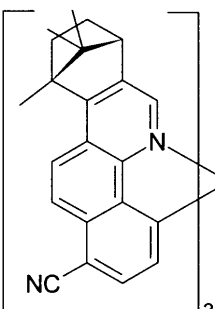
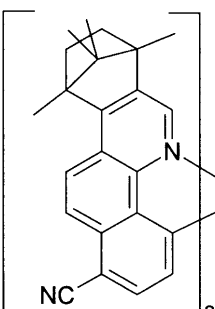
【化 4 1 - 5】

Ir(L504) ₃	L504		A --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン	28	10
Ir(L505) ₃	L505		A --- 260°C 24 h エタノール o-キシレン	28	10
Ir(L506) ₃	L506		A --- 300°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン	12	20
Ir(L507) ₃	L507		B --- 300°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン	9	30
Ir(L508) ₃	L508		B --- 300°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン	10	40

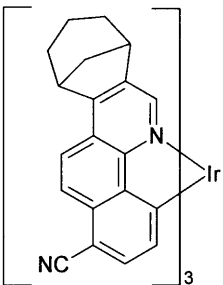
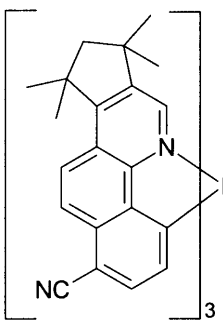
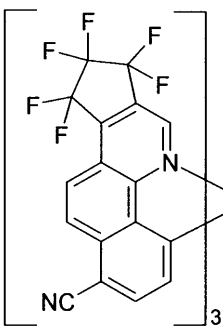
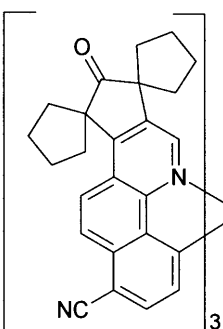
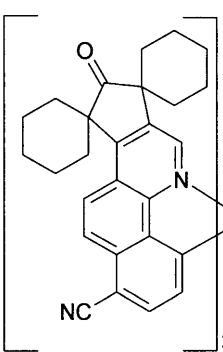
【化 4 1 - 6】

Ir(L509) ₃	L509		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	37	10
Ir(L510) ₃	L510		<p>B</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	10	20
Ir(L511) ₃	L511		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	22	30
Ir(L512) ₃	L512		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	27	40
Ir(L513) ₃	L513		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	25	

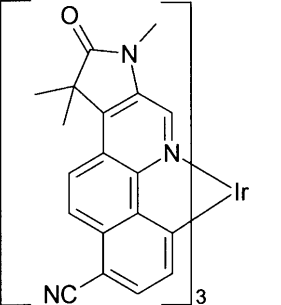
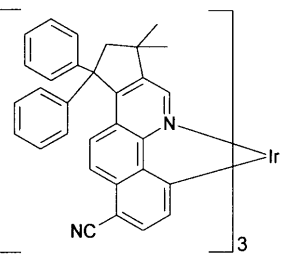
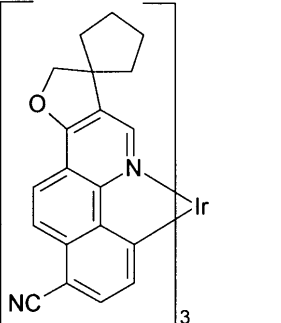
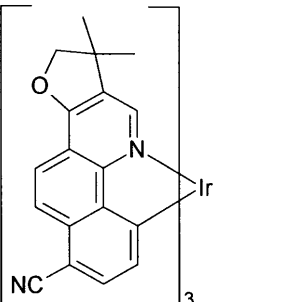
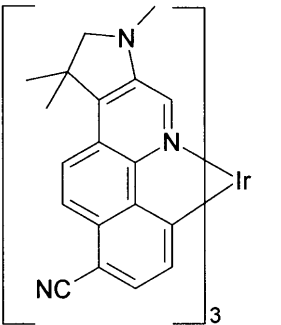
【化 4 1 - 7】

Ir(L514) ₃	L514		A --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	25	10
Ir(L515) ₃	L515		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	31	20
Ir(L516) ₃	L516		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	29	30
Ir(L517) ₃	L517		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	30	40
Ir(L518) ₃	L518		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	24	

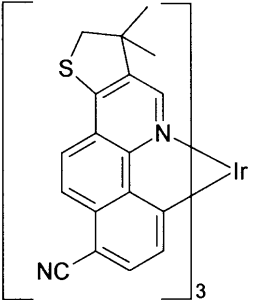
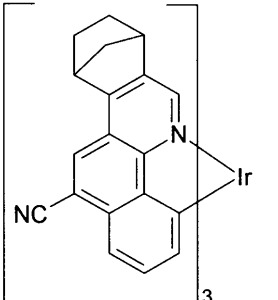
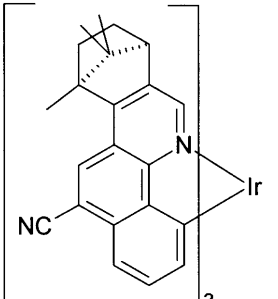
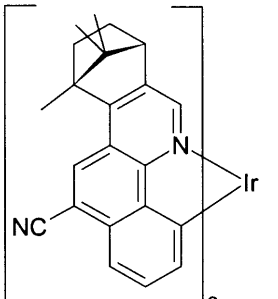
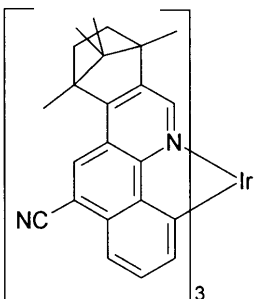
【化41-8】

Ir(L519) ₃	L519		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	27	10
Ir(L520) ₃	L520		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	26	
Ir(L521) ₃	L521		C --- 280°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン	12	30
Ir(L522) ₃	L522		C --- 300°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン	11	
Ir(L523) ₃	L523		C --- 320°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン	8	

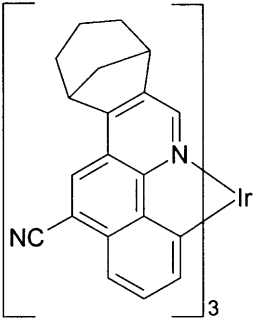
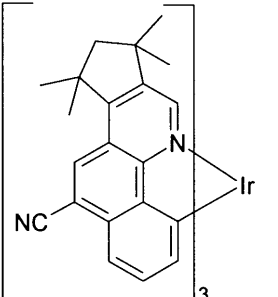
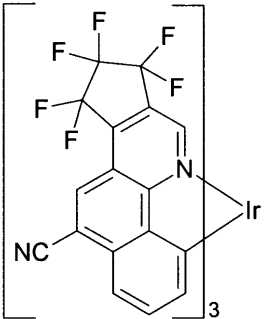
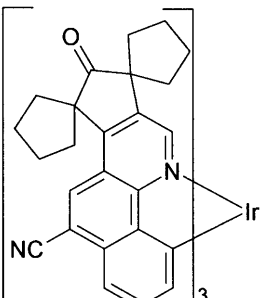
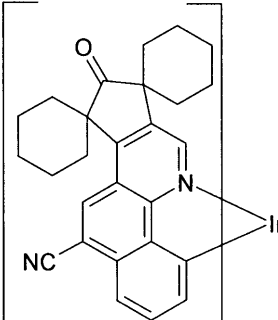
【化41-9】

Ir(L524) ₃	L524		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	23	10
Ir(L525) ₃	L525		C --- 300°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	11	20
Ir(L526) ₃	L526		C --- 300°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	22	30
Ir(L527) ₃	L527		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	27	40
Ir(L528) ₃	L528		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	30	

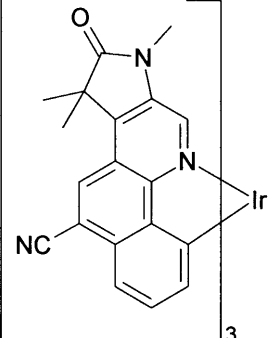
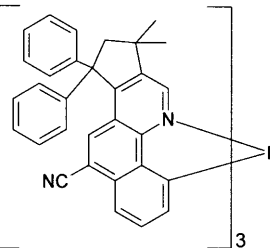
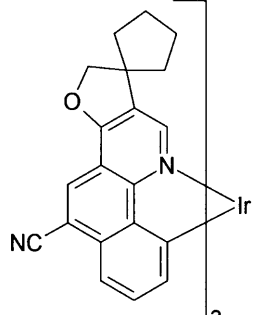
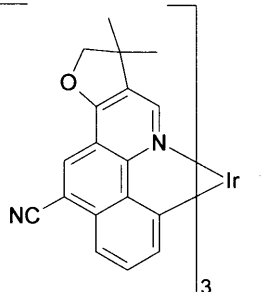
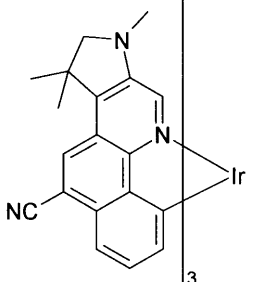
【化 4 1 - 1 0】

Ir(L529) ₃	L529		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	26	10
Ir(L530) ₃	L530		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	22	20
Ir(L531) ₃	L531		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	27	30
Ir(L532) ₃	L532		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	29	40
Ir(L533) ₃	L533		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	32	40

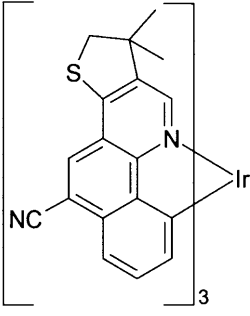
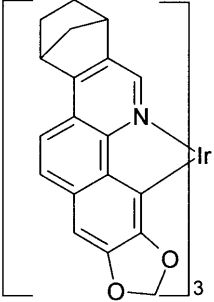
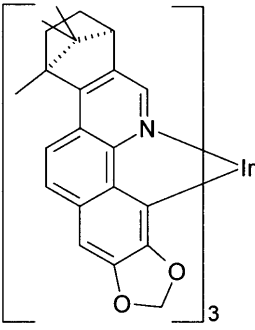
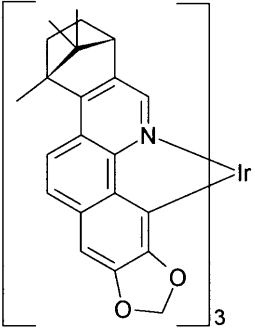
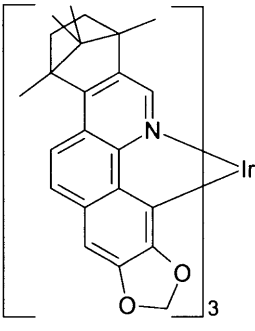
【化 4 1 - 1 1】

Ir(L534) ₃	L534		<p>A --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	30	10
Ir(L535) ₃	L535		<p>A --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	27	20
Ir(L536) ₃	L536		<p>C --- 300°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	15	30
Ir(L537) ₃	L537		<p>B --- 300°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	12	30
Ir(L538) ₃	L538		<p>B --- 300°C 36 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	14	40

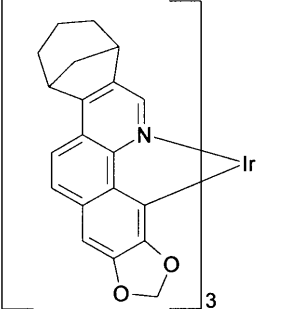
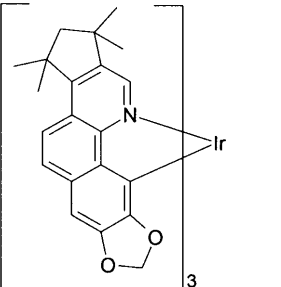
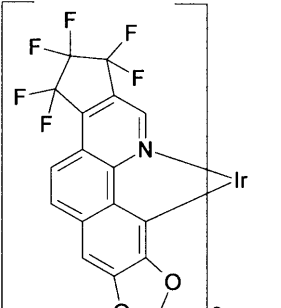
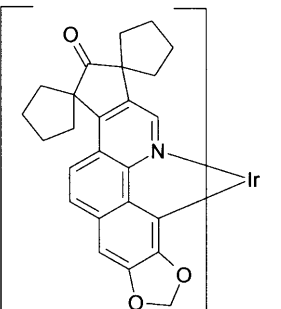
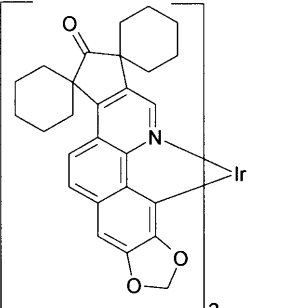
【化 4 1 - 1 2】

Ir(L539) ₃	L539		C --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	27	10
Ir(L540) ₃	L540		B --- 300°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	14	20
Ir(L541) ₃	L541		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	22	30
Ir(L542) ₃	L542		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	29	40
Ir(L543) ₃	L543		C --- 280°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	32	

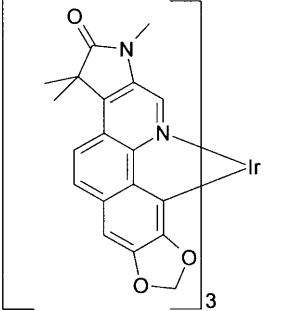
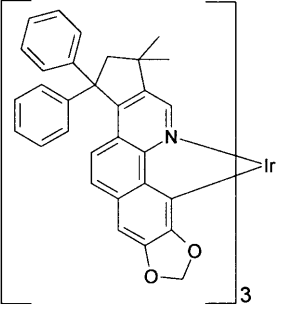
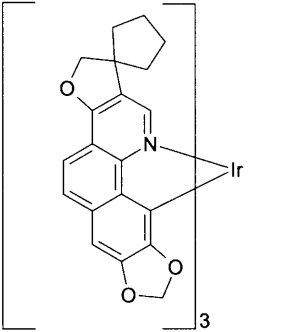
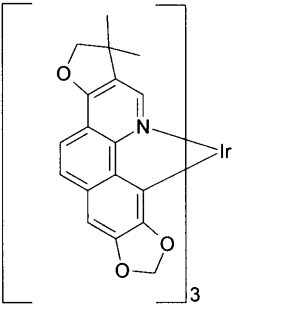
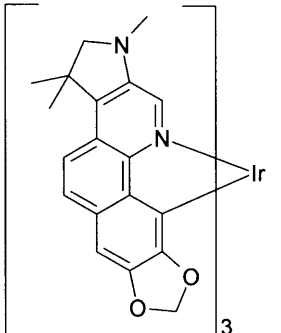
【化 4 1 - 1 3】

Ir(L544) ₃	L544		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	34	10
Ir(L545) ₃	L545		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	28	20
Ir(L546) ₃	L546		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	26	30
Ir(L547) ₃	L547		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	27	40
Ir(L548) ₃	L548		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	24	

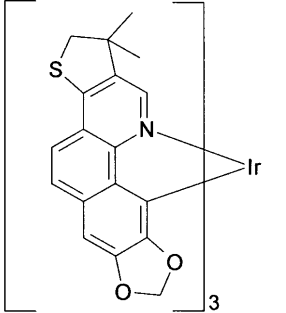
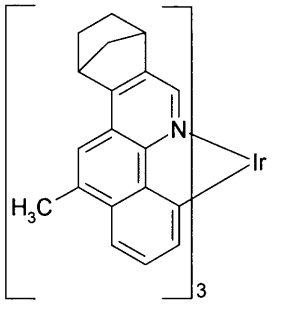
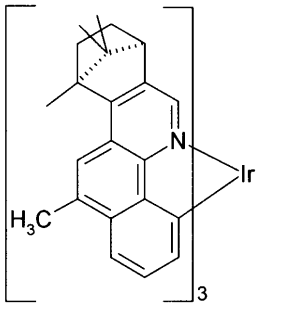
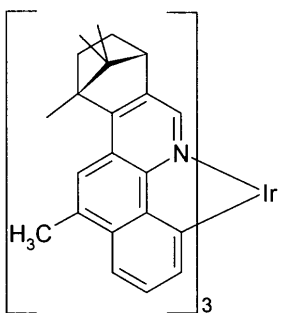
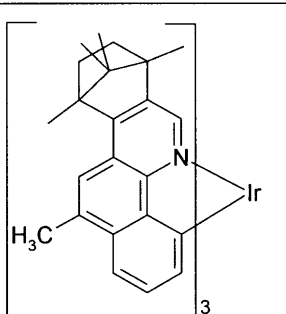
【化 4 1 - 1 4】

Ir(L549) ₃	L549		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	26	10
Ir(L550) ₃	L550		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	26	20
Ir(L551) ₃	L551		<p>C</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	12	20
Ir(L552) ₃	L552		<p>B</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>36 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	13	30
Ir(L553) ₃	L553		<p>B</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>36 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	15	40

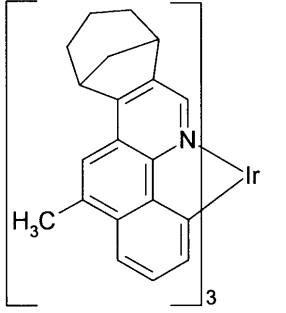
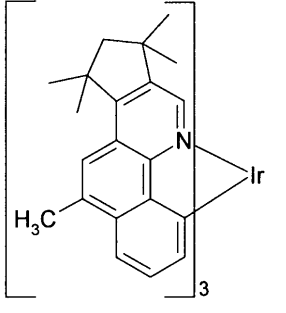
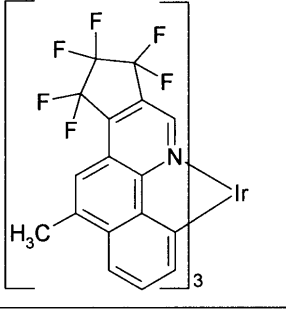
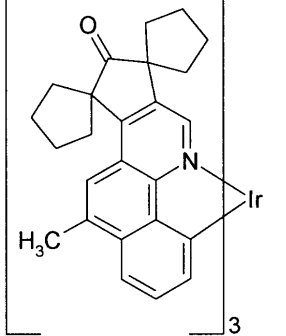
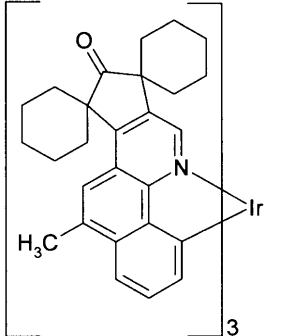
【化 4 1 - 1 5】

Ir(L554) ₃	L554		C --- 260°C 24 h 乳酸エチル o-キシレン	18	10
Ir(L555) ₃	L555		C --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン	14	20
Ir(L556) ₃	L556		A --- 280°C 36 h エタノール o-キシレン	18	30
Ir(L557) ₃	L557		A --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン	12	40
Ir(L558) ₃	L558		A --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン	12	

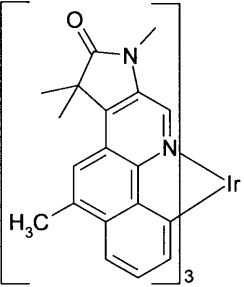
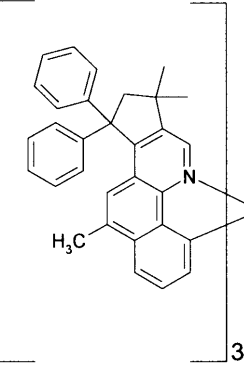
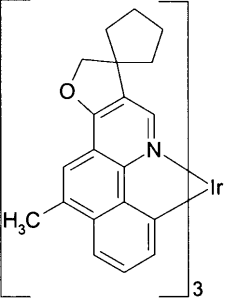
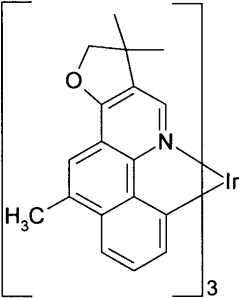
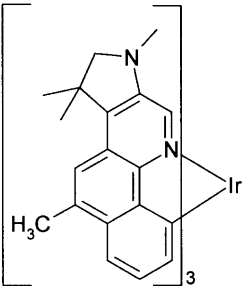
【化 4 1 - 1 6】

Ir(L559) ₃	L559		A --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン	11	10
Ir(L560) ₃	L560		B --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン	33	20
Ir(L561) ₃	L561		B --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン	30	30
Ir(L562) ₃	L562		B --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン	32	40
Ir(L563) ₃	L563		B --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン	29	

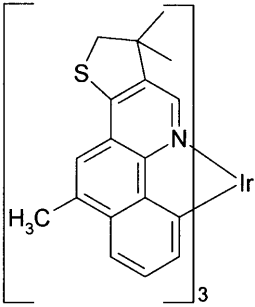
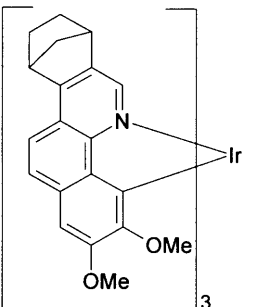
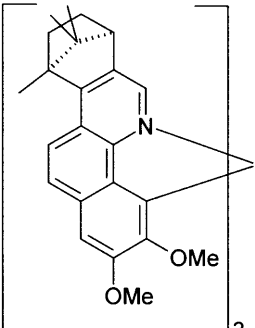
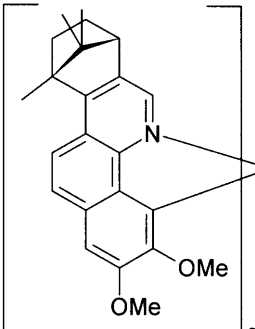
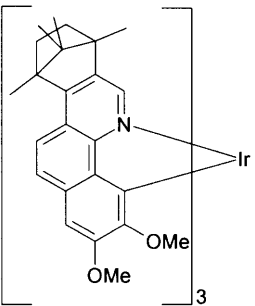
【化 4 1 - 1 7】

Ir(L564) ₃	L564		<p>B --- 300°C 24 h エタノール o-キシレン</p>	34	10
Ir(L565) ₃	L565		<p>A --- 280°C 36 h エタノール o-キシレン</p>	37	20
Ir(L566) ₃	L566		<p>C --- 300°C 36 h エタノール o-キシレン</p>	18	20
Ir(L567) ₃	L567		<p>C --- 320°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	15	30
Ir(L568) ₃	L568		<p>C --- 320°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	12	40

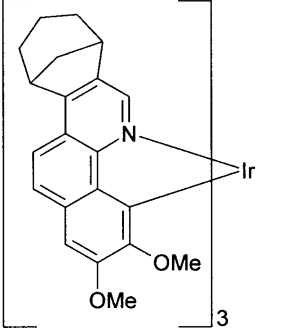
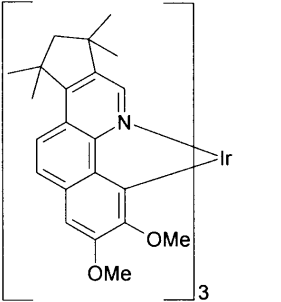
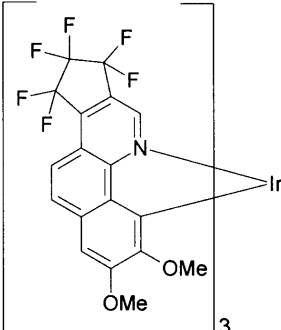
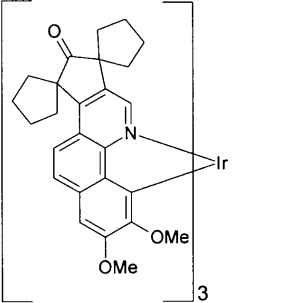
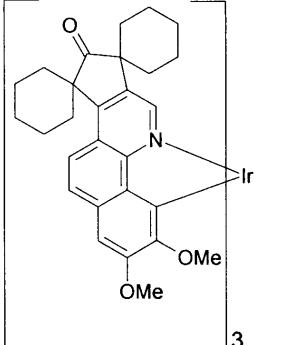
【化 4 1 - 1 8】

Ir(L569) ₃	L569		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	19	10
Ir(L570) ₃	L570		<p>C</p> <p>---</p> <p>340°C</p> <p>36 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	14	20
Ir(L571) ₃	L571		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>48 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	33	30
Ir(L572) ₃	L572		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	35	30
Ir(L573) ₃	L573		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	38	40

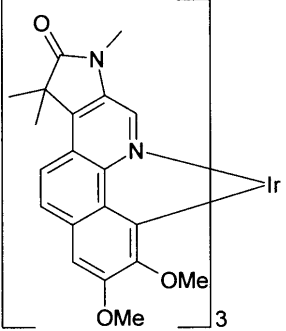
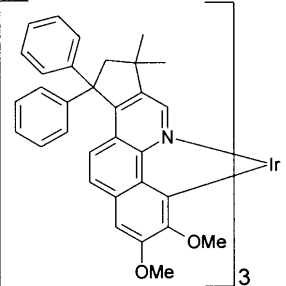
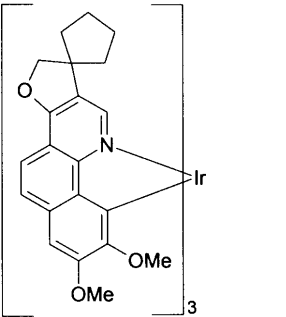
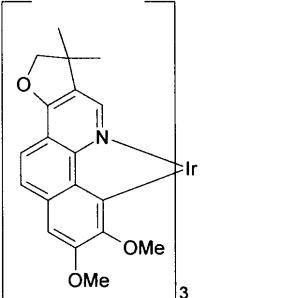
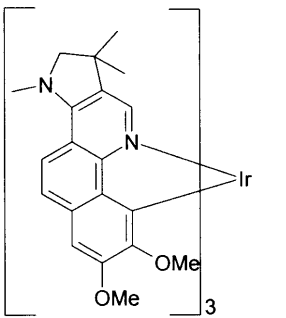
【化 4 1 - 1 9】

Ir(L574) ₃	L574		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>乳酸エチル</p> <p>o-キシレン</p>	36	10
Ir(L575) ₃	L575		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	19	20
Ir(L576) ₃	L576		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	21	30
Ir(L577) ₃	L577		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	20	40
Ir(L578) ₃	L578		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>エタノール</p> <p>o-キシレン</p>	21	40

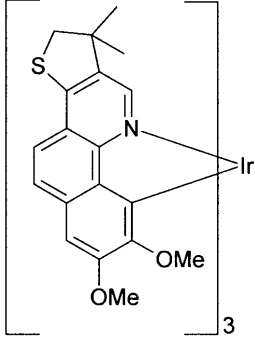
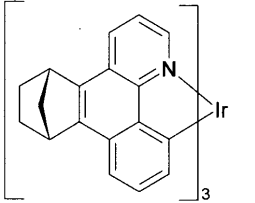
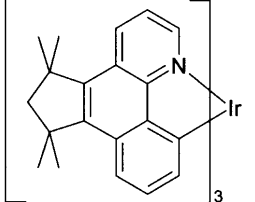
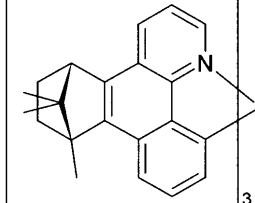
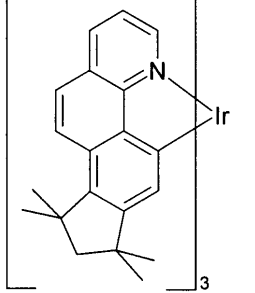
【化 4 1 - 2 0】

Ir(L579) ₃	L579		<p>C --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン</p>	16	10
Ir(L580) ₃	L580		<p>B --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン</p>	21	20
Ir(L581) ₃	L581		<p>B --- 300°C 48 h 乳酸エチル o-キシレン</p>	8	30
Ir(L582) ₃	L582		<p>C --- 320°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	6	40
Ir(L583) ₃	L583		<p>C --- 320°C 48 h エタノール o-キシレン</p>	5	40

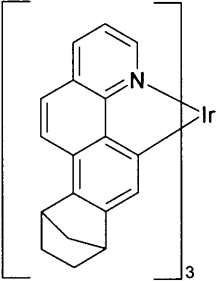
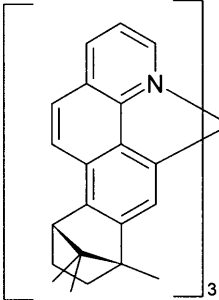
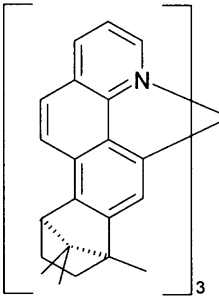
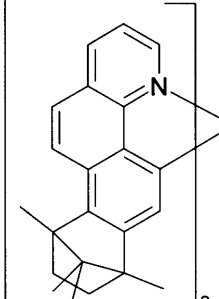
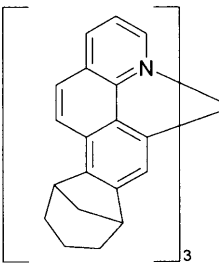
【化 4 1 - 2 1】

Ir(L584) ₃	L584		C --- 280°C 24 h エタノール o-キシレン	9	10
Ir(L585) ₃	L585		C --- 320°C 24 h エタノール o-キシレン	11	20
Ir(L586) ₃	L586		A --- 260°C 24 h エタノール o-キシレン	9	30
Ir(L587) ₃	L587		A --- 260°C 24 h エタノール o-キシレン	12	40
Ir(L588) ₃	L588		A --- 260°C 24 h エタノール o-キシレン	11	

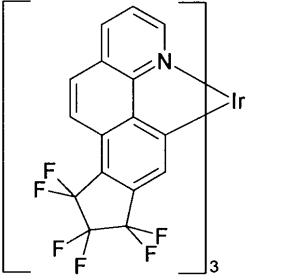
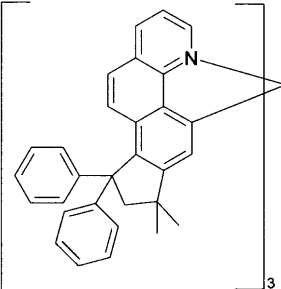
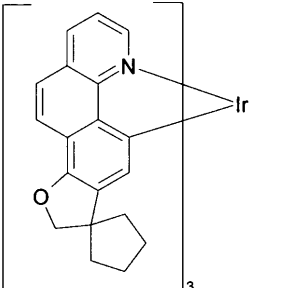
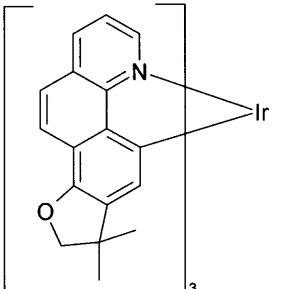
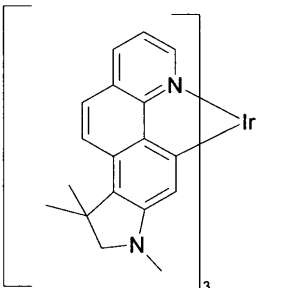
【化 4 1 - 2 2】

Ir(L589) ₃	L589		<p>A --- 260°C 24 h エタノール o-キシレン</p>	12	10
Ir(L1000) ₃	L1000		<p>C --- 280°C 24 h アセトン o-キシレン</p>	27	20
Ir(L1001) ₃	L1001		<p>C --- 280°C 24 h アセトン o-キシレン</p>	25	30
Ir(L1002) ₃	L1002		<p>C --- 280°C 24 h アセトン o-キシレン</p>	29	40
Ir(L1500) ₃	L1500		<p>A - 260°C 24h 乳酸エチル メシチレン</p>	38	

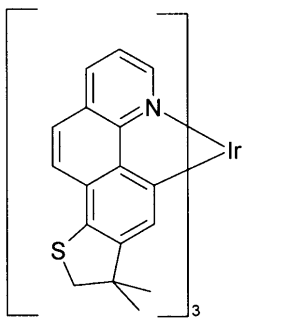
【化 4 1 - 2 3】

Ir(L1501) ₃	L1501		A - 280°C 24h 乳酸エチル メシチレン	35	10
Ir(L1502) ₃	L1502		A - 280°C 24h 乳酸エチル メシチレン	36	20
Ir(L1503) ₃	L1503		A - 280°C 24 h 乳酸エチル メシチレン	32	30
Ir(L1504) ₃	L1504		A - 280°C 24 h 乳酸エチル メシチレン	34	40
Ir(L1505) ₃	L1505		A - 280°C 24 h 乳酸エチル メシチレン	31	

【化 4 1 - 2 4】

Ir(L1506) ₃	L1506		A - 300°C 48 h 乳酸エチル メシチレン	17	10
Ir(L1507) ₃	L1507		A - 320°C 36 h 乳酸エチル メシチレン	12	20
Ir(L1508) ₃	L1508		A - 260°C 24 h エタノール メシチレン	29	30
Ir(L1509) ₃	L1509		A - 260°C 24 h エタノール メシチレン	33	40
Ir(L1510) ₃	L1510		A - 260°C 24 h エタノール メシチレン	31	

【化41-25】

Ir(L1512) ₃	L1511		A - 260°C 24 h エタノール メシチレン	36
------------------------	-------	---	---	----

10

【0142】

2) ヘテロレプティックイリジウム錯体類：

変形体 A：

ステップ 1：

10ミリモルのビスアセチルアセトナトジクロロイリジウム (III) 酸ナトリウム [770720-50-8] と 24ミリモルの配位子 L およびガラスで被覆された磁気スターラーの混合物を、減圧下 (10⁻⁵ mbar) で 50 mL の肉厚なガラスアンプル中に溶解導入する。アンプルを特定の温度で特定の時間、加熱し、その間、磁気スターラーを用いて溶解混合物を攪拌する。冷却した後 (注意：アンプルは、通常加圧されている!)、アンプルを開き、焼結ケーキを 100 mL の懸濁媒体 (懸濁媒体は、配位子は良好な溶解性を有するが、式 [Ir(L)₂Cl]₂ で表されるクロロ二量体はその中に難溶性であるように選択される。典型的な懸濁媒体は、DCM、アセトン、酢酸エチル、トルエン等である。) 中で 100 g のガラスビーズ (直径 3 mm) を用いて 3 時間攪拌させ、それによってこの工程で機械的に温浸させる。微細懸濁液をガラスビーズから注ぎ出し、固体 ([Ir(L)₂Cl]₂、これはまだ約 2 当量の NaCl を含んでおり、以下、粗クロロ二量体という。) を吸引ろ過し、減圧下で乾燥させる。

20

【0143】

ステップ 2：

このようにして得られた式 [Ir(L)₂Cl]₂ で表される粗クロロ二量体を、75 mL の 2-エトキシエタノールおよび 25 mL の水の混合物に懸濁し、そこに 13ミリモルの、共配位子 Cl もしくは共配位子化合物 Cl および 15ミリモルの炭酸ナトリウムを添加する。還流下で 20 時間後、75 mL の水をさらに滴下し、混合物を冷却し、次いで固体を吸引ろ過し、各 50 mL の水を用いて 3 回、および各 50 mL のエタノールを用いて 3 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。乾燥固体を高さ 3~5 cm のアロックス (Al₂O₃) 床 (アロックス、ベーシック、活性レベル 1) 上の連続式高温抽出器内に載置し、次いで特定の抽出剤 (最初の導入量は約 500 mL である。抽出剤は、錯体が高温抽出剤には良好な可溶性を有し、低温抽出剤には難溶性であるように選択される。好適な抽出剤は、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、o-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素のような炭化水素である。) で抽出する。抽出終了後、抽出剤を減圧下、約 100 mL まで濃縮する。抽出剤への溶解性が高すぎる金属錯体を、200 mL のメタノールを滴下することにより結晶化させる。このようにして得られた固体を、懸濁液から吸引ろ過し、50 mL のメタノールで一回洗浄し、乾燥させる。乾燥後、NMR および / または HPLC により金属錯体の純度を測定する。純度が 99.5% 未満であれば、高温抽出工程を繰り返す。99.5%~99.9% の純度が得られたら、金属錯体を、加熱処理するか、または昇華させる。精製のための高温抽出工程だけでなく、シリカゲルまたはアロックス上でのクロマトグラフィーによっても精製を行うことができる。加熱処理は、高真空下 (圧力：約 10⁻⁶ mbar)、約 200~300 の温度

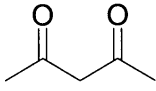
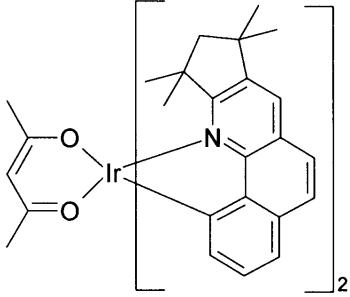
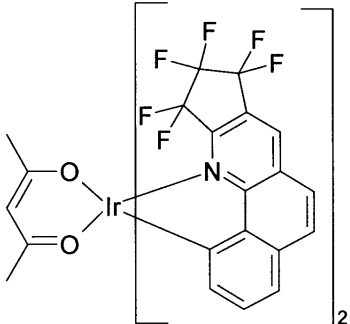
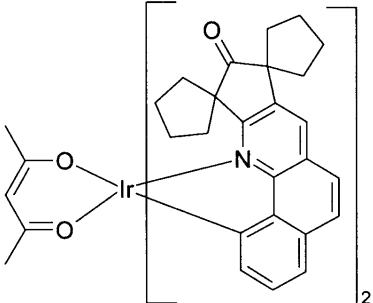
30

40

50

範囲で行なう。昇華は、高真空下（圧力：約 10^{-6} mbar）、約 300 ~ 400 の温度範囲で行ない、好ましくは、分別昇華の形で行なう。

【化 4 2 - 1】

例.	配位子 L	共配位子 CL	Ir 錯体 ステップ 1: 反応温度/反応時間/ 懸濁媒体 ステップ 2: 抽出剤	収率
Ir(L3) ₂ (CL1)	L3	 123-54-6 CL1	 260°C / 60 h / アセトン キシレン	28%
Ir(L4) ₂ (CL1)	L4	CL1	 280°C / 80 h / アセトン キシレン	25 %
Ir(L5) ₂ (CL1)	L5	CL1	 280°C / 60 h / 乳酸エチル キシレン	16%

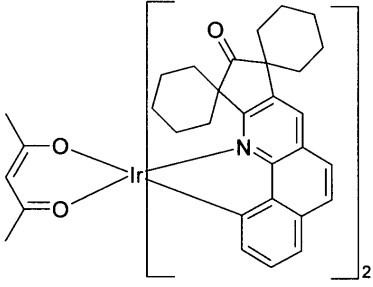
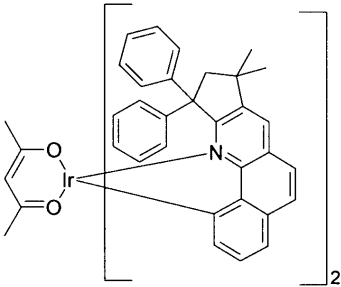
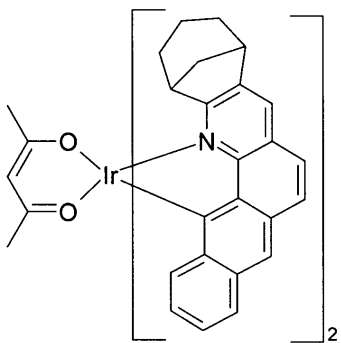
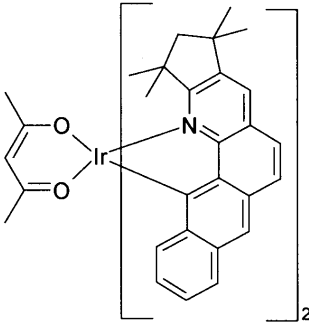
10

20

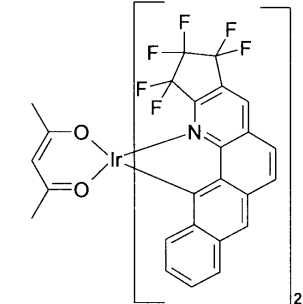
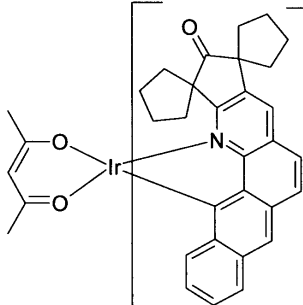
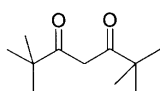
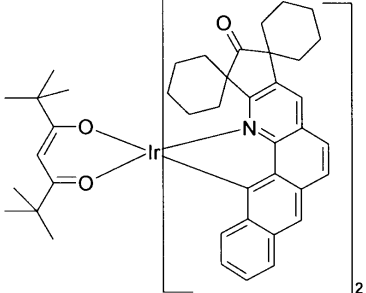
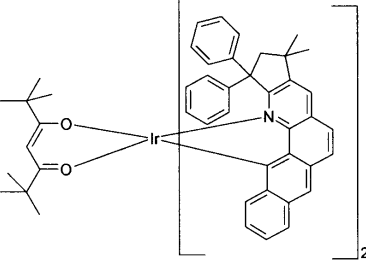
30

40

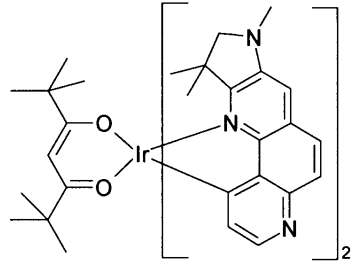
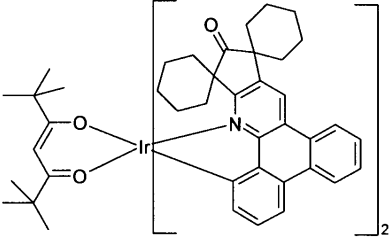
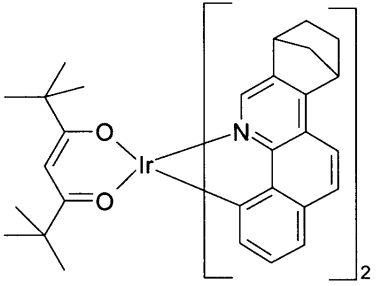
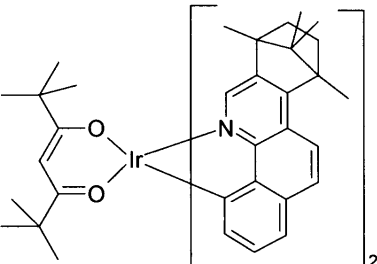
【化 4 2 - 2】

Ir(L6) ₂ (CL1)	L6	CL1	 <p>260°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	15%	10
Ir(L7) ₂ (CL1)	L7	CL1	 <p>300°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	16 %	20
Ir(L10) ₂ (CL1)	L10	CL1	 <p>280°C / 80 h / 乳酸エチル キシレン</p>	15%	30
Ir(L11) ₂ (CL1)	L11	CL1	 <p>260°C / 80 h / 乳酸エチル キシレン</p>	16 %	40

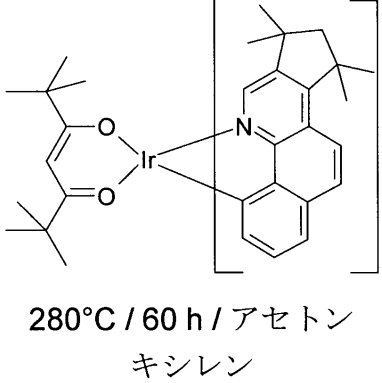
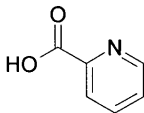
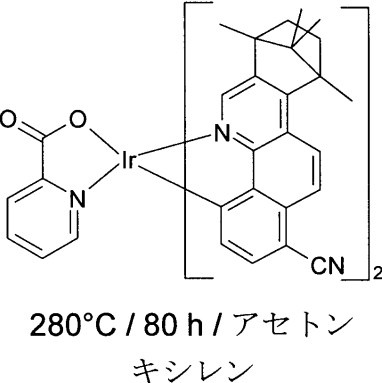
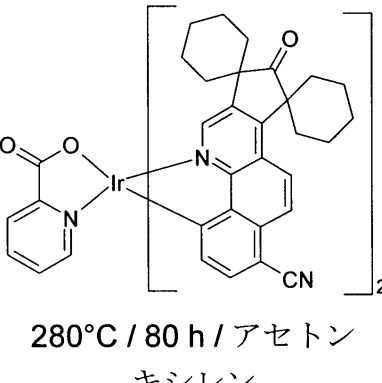
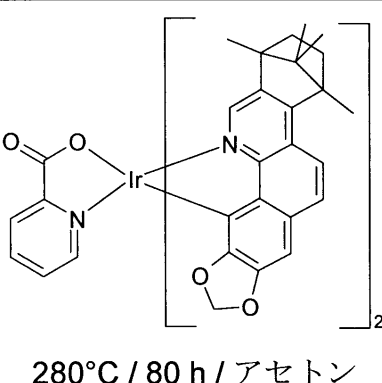
【化 4 2 - 3】

Ir(L12) ₂ (CL1)	L12	CL1	 <p>280°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	25 %	10
Ir(L13) ₂ (CL1)	L13	CL1	 <p>300°C / 90 h / アセトン キシレン</p>	16 %	20
Ir(L14) ₂ (CL2)	L14	 <p>1118-71-4 CL2</p>	 <p>300°C / 90 h / 乳酸エチル キシレン</p>	19 %	30
Ir(L15) ₂ (CL2)	L15	CL2	 <p>320°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	14 %	40

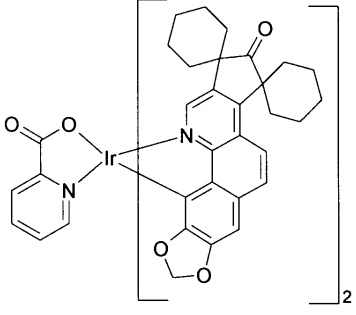
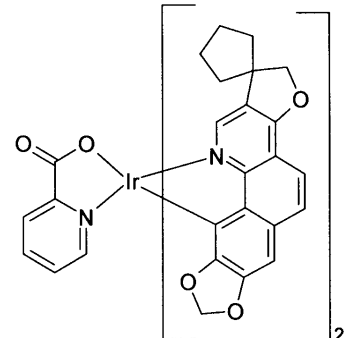
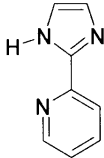
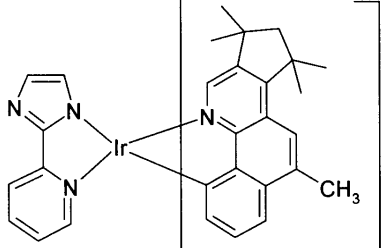
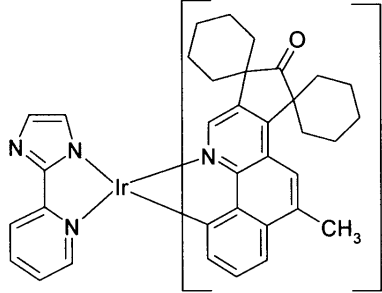
【化 4 2 - 4】

Ir(L26) ₂ (CL2)	L26	CL2	 <p>280°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	30 %	10
Ir(L33) ₂ (CL2)	L33	CL2	 <p>280°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	14 %	20
Ir(L500) ₂ (CL2)	L500	CL2	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	60 %	30
Ir(L503) ₂ (CL2)	L503	CL2	 <p>280°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	54 %	40

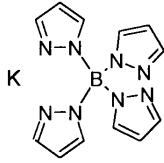
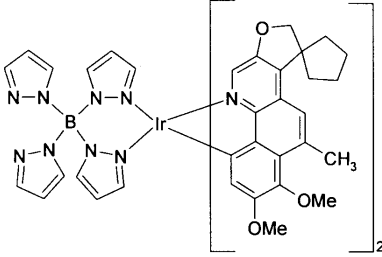
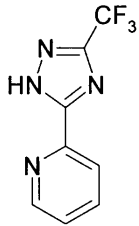
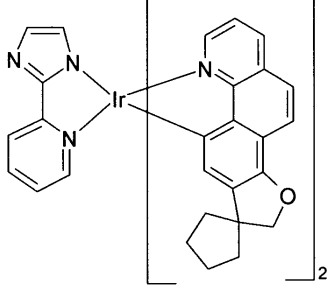
【化 4 2 - 5】

Ir(L505) ₂ (CL2)	L505	CL2	 <p>280°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	60 %	10
Ir(L518) ₂ (CL3)	L518	 98-98-6 CL3	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	27 %	20
Ir(L523) ₂ (CL3)	L523	CL3	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	22 %	30
Ir(L548) ₂ (CL3)	L548	CL3	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	27 %	40

【化 4 2 - 6】

Ir(L553) ₂ (CL3)	L553	CL3	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	24 %	10
Ir(L556) ₂ (CL3)	L556	CL3	 <p>280°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	29 %	20
Ir(L565) ₂ (CL4)	L565	 18653-75-3 CL4	 <p>260°C / 60 h / アセトン キシレン</p>	44 %	30
Ir(L568) ₂ (CL4)	L568	CL4	 <p>260°C / 80 h / アセトン キシレン</p>	44 %	40

【化42-7】

Ir(L586) ₂ (CL5)	L586	 14782-58-2 CL5	 260°C / 80 h / アセトン キシレン	50 %	10
Ir(L1508) ₂ (CL7)	L1508	 219508-27-7 CL6	 280 °C / 80 h / アセトン キシレン	47 %	20

【0144】

変形体 B :

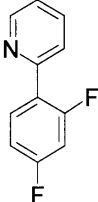
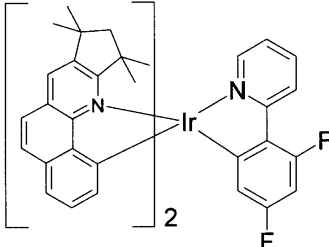
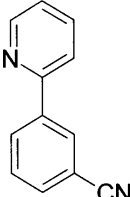
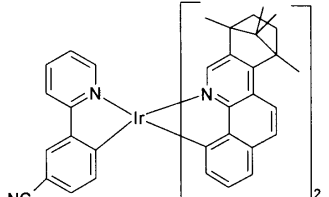
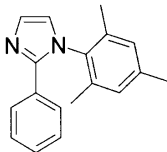
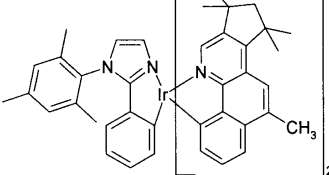
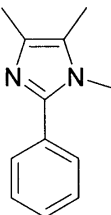
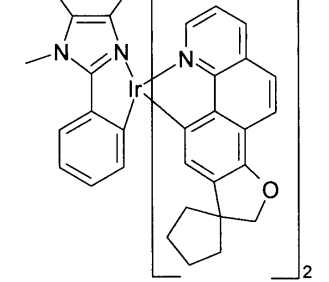
ステップ 1 :

変形体 A、ステップ 1 を参照。

ステップ 2 :

式 $[Ir(L)_2Cl]_2$ で表される粗クロロ二量体を、200 mL の THF に懸濁し、懸濁液に 20 ミリモルの共配位子 CL、20 ミリモルのトリフルオロ酢酸銀 (I) および 30 ミリモルの炭酸カリウムを添加し、混合物を還流下で 24 時間加熱する。冷却後、THF を減圧下で除去する。残留物をエタノールおよび濃アンモニア溶液の混合物 (容積比 1 : 1) 200 mL に取る。懸濁液を室温で 1 時間攪拌し、固体を吸引ろ過し、各回 50 mL の、エタノールおよび濃アンモニア溶液の混合物 (容積比 1 : 1) を用いて 2 回、および各 50 mL のエタノールを用いて 2 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。高温抽出と昇華は変形体 A の通り。

【化43】

例.	配位子 L	共配位子 CL	Ir 錯体 ステップ 1: 反応温度/反応時間/ 懸濁媒体 ステップ 2: 抽出剤	収率
Ir(L3) ₂ (CL7)	L3	 391604 / -55 CL7	 例として、Ir(L98) ₂ (CL2)	39%
Ir(L503) ₂ (CL8)	L503	 4350 / -51 CL8	 90°C / 48 h / アセトン キシレン	31%
Ir(L565) ₂ (CL8)	L565	 1093072-00-4 CL9	 290°C / 60 h / アセトン キシレン	39%
Ir(L1508) ₂ (CL10)	L1508	 152536- 39-5 CL10	 300°C / 80 h / アセトン キシレン	38%

【0145】

変形体 C :

ステップ 1 :

変形体 A、ステップ 1 を参照。

ステップ 2 :

式 $[Ir(L)_2CL]_2$ で表される粗クロロ二量体を、1000 mL のジクロロメタンと 150 mL のエタノールに懸濁し、懸濁液に 20 ミリモルのトリフルオロメタンスル

10

20

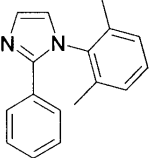
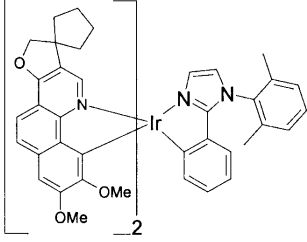
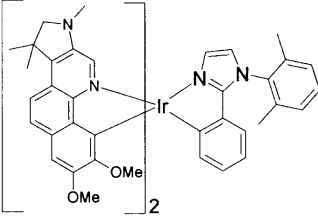
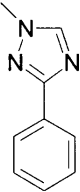
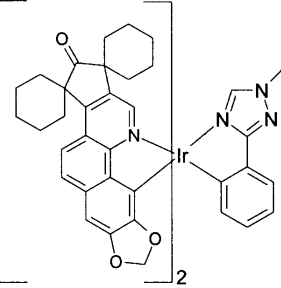
30

40

50

ホン酸銀 (I) を添加し、混合物を室温で 2 4 時間攪拌する。沈殿した固体 (A g C l) を短いセライトベッドを用いて吸引ろ過し、ろ液を濃縮して乾燥させる。このようにして得られた固体を 1 0 0 m L のエチレングリコールに取り、2 0 ミリモルの共配位子 C L をそれに添加し、次いで混合物を 1 3 0 で 3 0 時間攪拌する。冷却後、固体を吸引ろ過し、各 5 0 m L のエタノールを用いて 2 回洗浄し、さらに減圧下で乾燥させる。高温抽出と昇華は変形体 A の通り。

【化 4 4】

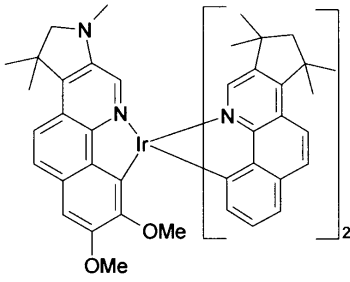
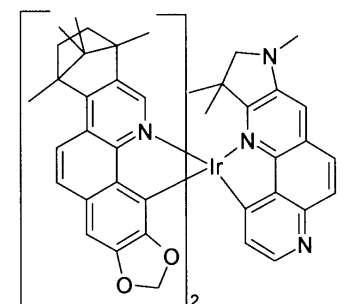
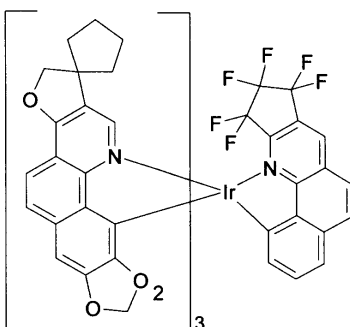
Ex.	配位子 L	共配位子 CL	Ir 錯体 ステップ 1: 反応温度/反応時間/ 懸濁媒体 ステップ 2: 抽出剤	収率
Ir(L586) ₂ (CL11)	L586	 914306-48-2 CL11	 290°C / 80 h / アセトン キシレン	46%
Ir(L588) ₂ (CL11)	L588	CL11	 290°C / 80 h / アセトン キシレン	39%
Ir(L553) ₂ (CL12)	L553	 39696-58-7 CL12	 300°C / 80 h / アセトン キシレン	44%

【 0 1 4 6】

変形体 E :

1 0 ミリモルの I r 錯体 I r (L)₂ (C L 1 または C L 2)、2 0 ミリモルの配位子 L およびガラスで被覆された磁気スターラーの混合物を減圧下 (1 0⁻⁵ m b a r) で 5 0 m L のガラスアンブル中に熔融導入する。アンブルを特定の温度で特定の時間、加熱し、その間、磁気スターラーを用いて熔融混合物を攪拌する。その後の処理、精製および昇華は、1) ホモレプティブトリス - フェイシャルイリジウム錯体類に記載の通り。

【化 4 5 - 1】

例.	Ir 錯体 $\text{Ir}(\text{L})_2(\text{CL})$	配位子 L'	Ir 錯体 ステップ 1: 反応温度/反応時間/ 懸濁媒体 ステップ 2: 抽出剤	収率
Ir(L505) ₂ (L588)	Ir(L505) ₂ (CL2)	L588	 <p>280 °C / 80 h / DCM メシチレン</p>	39%
Ir(L548) ₂ (L26)	Ir(L548) ₂ (CL3)	L26	 <p>300 °C / 70 h / DCM メシチレン</p>	43%
Ir(L556) ₂ (L4)	Ir(L556) ₂ (CL3)	L4	 <p>300 °C / 70 h / DCM メシチレン</p>	44%

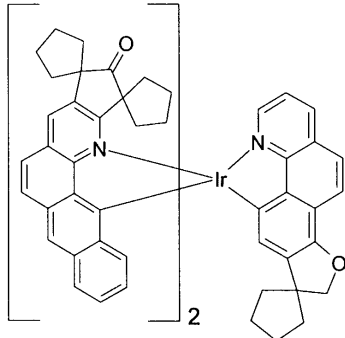
10

20

30

40

【化45-2】

Ir(L13) ₂ (L1508)	Ir(L13) ₂ (CL1)	L1508	 <p data-bbox="906 582 1189 660">305 °C / 70 h / DCM メシチレン</p>	36%
------------------------------	----------------------------	-------	--	-----

10

【0147】

E：金属錯体類の誘導体化

1) イリジウム錯体類のハロゲン化：

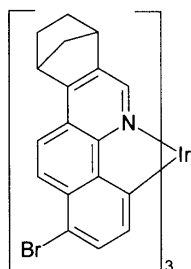
ジクロロメタン 3000 mL 中、イリジウムに対してパラ位に A 個の CH 基（ここで、A = 1、2 または 3）を有する錯体 10 ミリモルの溶液もしくは懸濁液に、光と空気の排除下、30 で A × 11 ミリモルの N - ハロコハク酸イミド（ハロゲン：Cl、Br、I 等）を添加し、混合物を 20 時間攪拌する。DCM に難溶性の錯体は、他の溶媒（TCE、THF、DMF 等）中、高温で転換させることもできる。その後、減圧下で溶媒を実質的に除去する。100 mL の MeOH で沸騰させることにより残留物を抽出し、固体を吸引ろ過し、30 mL のメタノールで 3 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。

20

【0148】

Ir(L500-Br)₃ の合成：

【化46】



30

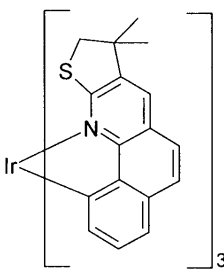
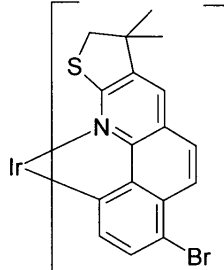
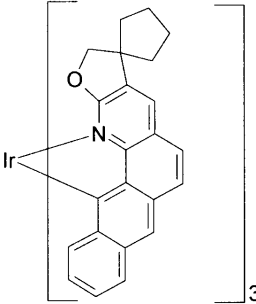
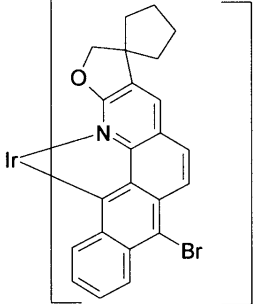
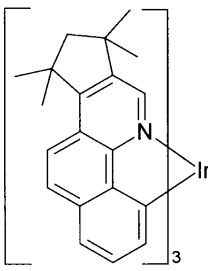
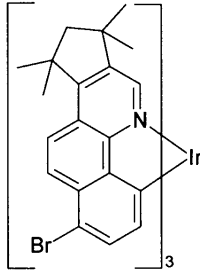
3000 mL の DCM 中、11.3 g (10 ミリモル) の Ir(L500)₃ の、30 で攪拌した懸濁液に、5.9 g (33 ミリモル) の N - ブロモコハク酸イミドを一度に添加し、混合物を 20 時間攪拌する。減圧下で約 2900 mL の DCM を除去した後、100 mL のメタノールを黄色の懸濁液に加え、固体を吸引ろ過し、約 30 mL のメタノールで 3 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。収量：13.8 g (9.5 ミリモル)、95%。純度：NMR により、約 99.6%。

40

【0149】

類似の方法で、以下の化合物を作製することができる：

【化47】

例.	錯体	ブロム化された錯体	収率
$\text{Ir}(\text{L8-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L8})_3$	 $\text{Ir}(\text{L8-Br})_3$	93%
$\text{Ir}(\text{L16-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L16})_3$	 $\text{Ir}(\text{L16-Br})_3$	95%
$\text{Ir}(\text{L505-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L505})_3$	 $\text{Ir}(\text{L505-Br})_3$	97%

10

20

30

【0150】

2) イリジウム錯体類との鈴木カップリング:

変形体 A, 二相性の反応混合物:

トルエン 300 mL、ジオキサン 100 mL および水 300 mL の混合物中、10 ミリモルのブロム化された錯体、40 ~ 80 ミリモルの、ボロン酸もしくはボロン酸エステルおよび 80 ミリモルのリン酸三カリウムの懸濁液に、0.6 ミリモルのトリ-*o*-トリルホスフィンおよび 0.1 ミリモルの酢酸パラジウム(II)を加え、混合物を 16 時間加熱還流する。冷却後、水 500 mL およびトルエン 200 mL を加え、水相を分離し、有機相を、200 mL の水で 3 回、および 200 mL の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。混合物をセライトベッドでろ過し、トルエンで洗浄し、トルエンを減圧下でほぼ完全に除去し、エタノール 300 mL を加え、沈殿した粗生成物を吸引ろ過し、各 100 mL のエタノールを用いて 3 回洗浄し、減圧下で乾燥させる。粗生成物を、トルエンを用いてシリカゲル上で 2 回カラムにかける。金属錯体を最終的に、加熱処理するか昇華させる。加熱処理は、高真空下(圧力: 約 10^{-6} mbar)、約 200 ~ 300 の温度範囲で行なう。昇華は、高真空下(圧力: 約 10^{-6} mbar)、約 300 ~ 400 の温度範囲で行ない、好ましくは、分別昇華の形態で行なう。

40

【0151】

変形体 B, 単相性の反応混合物:

50

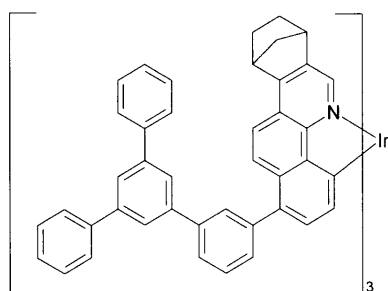
100～500 mLの非プロトン性溶媒（THF、ジオキサン、キシレン、メシチレン、ジメチルアセトアミド、NMP、DMSOなど）中、10ミリモルのプロム化された錯体、40～80ミリモルの、ボロン酸もしくはボロン酸エステルおよび60～100ミリモルの塩基（フッ化カリウム、リン酸三カリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等、夫々無水物の形で）およびガラスビーズ（直径3 mm）の懸濁液に、0.6ミリモルのトリ-*o*-トリルホスフィンおよび0.1ミリモルの酢酸パラジウム（II）を加え、混合物を1～24時間加熱還流する。あるいは、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、ジ-*tert*-ブチルホスフィン、*S*-ホス（*S*-Phos）、キサントホス等のその他のホスフィンを使用することができ、これらのホスフィンの場合、好ましいホスフィン：パラジウムの比は2：1～1.2：1である。溶媒を減圧下で除去し、生成物を適当な溶媒（トルエン、ジクロロメタン、酢酸エチル等）中に取り、精製をAに記載したように行なう。

10

【0152】

Ir(L2000)₃の合成：

【化48】



20

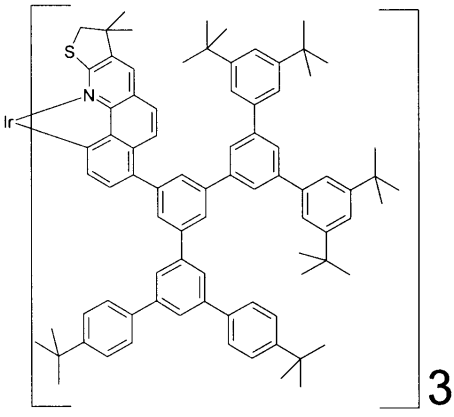
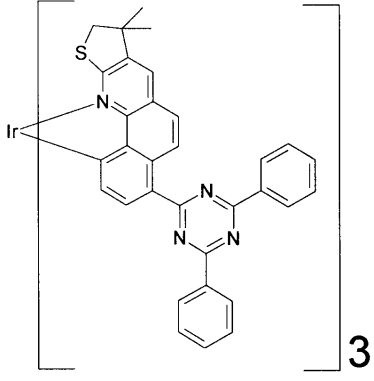
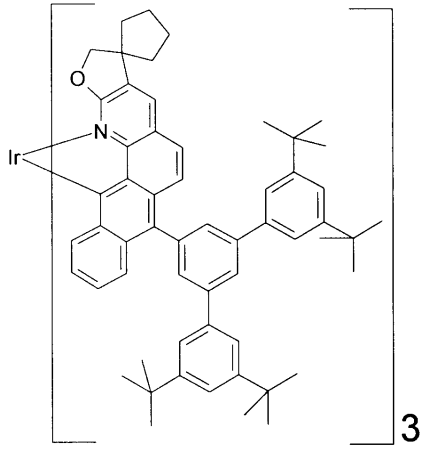
変形体B：

11.6 g（10ミリモル）のIr(L500-Br)₃および14.0 g（40ミリモル）のクウォーターフェニルボロン酸[1233200-59-3]、炭酸セシウム、トリ-*o*-トリルホスフィン、NMP、180℃、2時間の使用。収量：12.7 g（6.9ミリモル）、69%。純度：HPLCにより約99.8%。

【0153】

類似の方法で、以下の化合物を作製することができる：

【化 4 9 - 1】

例.	生成物 变形体	収率
Ir(L2001) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L8-Br)₃ + [952583-08-3] B, as Ir(L2000)₃</p>	57%
Ir(L2002) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L8-Br)₃ + [1251825-65-6] A</p>	55%
Ir(L2003) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(16-Br)₃ + [1071924-15-6] B, as Ir(L2000)₃</p>	46%

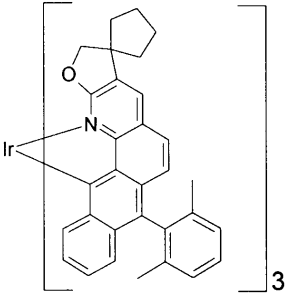
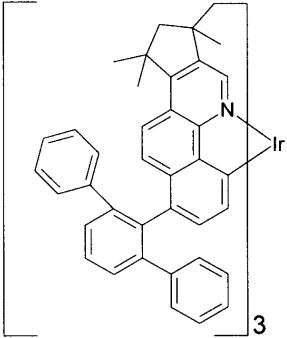
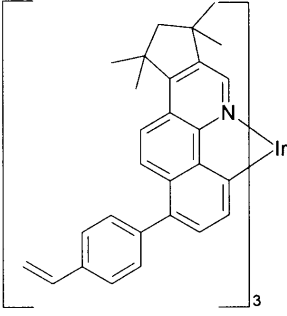
10

20

30

40

【化49-2】

Ir(L2004) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L16-Br)₃ + [100379-00-8] B, as Ir(L2000)₃, NMP よりもジオキサン</p>	52%	10	
Ir(L2005) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L505-Br)₃ + [1065663-52-6] B, as Ir(L2000)₃</p>	23%		20
Ir(L2006) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L505-Br)₃ + [2156-04-9] B, as Ir(L2000)₃, NMP よりも DMAC</p>	25%		30

【0154】

3) イリジウム錯体類とのブッフバルトカップリング:

10ミリモルのブロム化された錯体、40ミリモルのジアリールアミンもしくはカルバゾール、アミンの場合に45ミリモルのナトリウム-tert-ブトキッドもしくはカルバゾールの場合に80ミリモルのリン酸三カリウム(無水)、100gのガラスビーズ(直径3mm)および300~500mLのo-キシレンもしくはメシチレンの混合物に、0.4ミリモルのトリ-tert-ブチルホスフィンを、次いで0.3ミリモルの酢酸パラジウム(II)を加え、混合物をよく攪拌しながら還流下に16時間加熱する。冷却後、水相を200mLの水で2回および200mLの飽和塩化ナトリウム溶液で1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。混合物をセライトベッドでろ過し、o-キシレンもしくはメシチレンで洗浄し、溶媒を減圧下でほぼ完全に除去し、300mLのエタノールを加え、沈殿した粗生成物を吸引ろ過し、各100mLのエタノールで3回洗浄し、減圧下で乾燥させる。粗生成物をシリカゲル上でトルエンを用いて2回カラムにかける。金属錯体を最終的に、加熱処理するか昇華させる。加熱処理は、高真空下(圧力:約10⁻⁶)

40

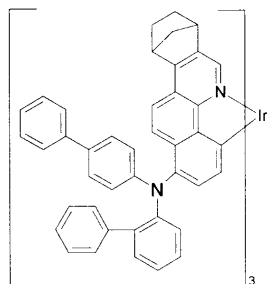
50

mbar)、約200~300の温度範囲で行なう。昇華は、高真空下(圧力:約 10^{-6} mbar)、約300~400の温度範囲で行ない、好ましくは、分別昇華の形態で行なう。

【0155】

Ir(L2500)₃の合成:

【化50】



10

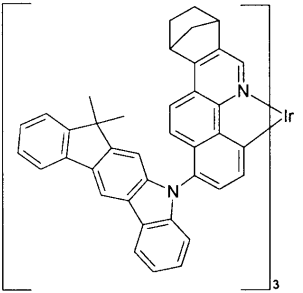
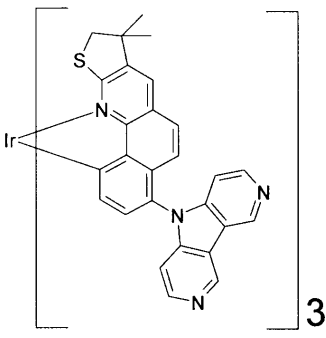
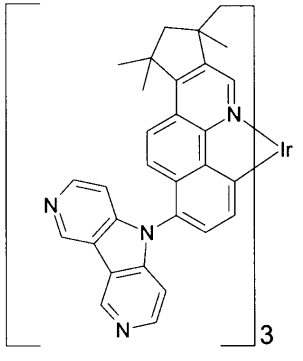
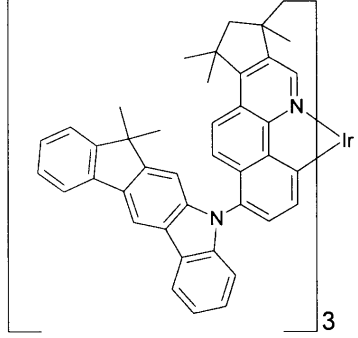
11.6g(10ミリモル)のIr(L500-Br)₃および12.9g(40ミリモル)のp-ピフェニル-o-ピフェニルアミン[1372775-52-4]、メシチレンの使用。収量:11.1g(5.3ミリモル)、53%。純度:HP LCにより約99.8%。

【0156】

類似の方法で、以下の化合物を作製することができる:

20

【化 5 1】

例.	生成物	収率
Ir(L2501) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L500-Br)₃ + [1257220-47-5]</p>	49%
Ir(L2502) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L8-Br)₃ + [244-78-0]</p>	53%
Ir(L2503) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L505-Br)₃ + [244-78-0]</p>	53%
Ir(L2504) ₃	 <p style="text-align: center;">Ir(L505-Br)₃ + [1257220-47-5]</p>	47%

10

20

30

40

【 0 1 5 7 】

OLEDの製造

1) 真空処理した素子:

本発明に係るOLEDおよび従来技術によるOLEDを、ここに記載する状況(層厚範囲、使用材料)に適応する、WO2004/058911に記載の一般的方法によって製

50

造する。以下の例では、種々のOLEDについての結果を示す。構造化ITO（酸化インジウムスズ）を有するガラス板は、OLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、基本的に以下の層構造を有する：基板 / 3%NDP-9（Novaled社から市販されている）でドーパされたHTMからなる正孔輸送層1（HTL1） / 正孔輸送層2（HTL2） / 任意の電子遮断層（EBL） / 発光層（EML） / 任意の正孔遮断層（HBL） / 電子輸送層（ETL） / 任意の電子注入層（EIL） / および最後にカソード。カソードは、100nmの厚さのアルミニウム層によって形成される。

【0158】

最初に、真空処理したOLEDについて記載する。この目的では、すべての材料を真空チャンバにおける熱蒸着によって塗布する。ここで、発光層は、常に、少なくとも1つのマトリクス材料（ホスト材料）と、共蒸着によって特定の体積比でマトリクス材料に混合される発光ドーパント（発光体）とからなる。ここで、M2 : M1 : Ir(L1)₃ (55% : 35% : 10%) のような形で示される詳細は、材料M2が55%の体積比でその層に存在し、M1が35%の割合でその層に存在し、Ir(L1)₃が10%の割合でその層に存在することを意味する。同様に、電子輸送層も2つの材料の混合物からなっている。OLEDの正確な構造は表1に見ることができる。OLEDの製造に使用される材料は表6に示されている。

10

【0159】

OLEDは、標準的な方法によって特徴づけられる。この目的では、エレクトロルミネッセンススペクトル、電流効率（cd/Aで測定）および電圧（V単位の1000cd/m²で測定）を電流 - 電圧 - 輝度特性（IUL特性）から求める。選択した実験では、寿命を求める。寿命は、輝度が特定の初期輝度から、その後特定の割合まで低下する時間で定義される。LD50という数字は、与えられた寿命が、輝度が初期輝度の50%まで、すなわち、例えば1000cd/m²から500cd/m²まで低下する時間であることを意味する。発光色に応じて、異なる初期輝度を選択する。当業者に既知の変換式を利用して、寿命に対する値を他の初期輝度に対する値に変換することができる。ここでは、1000cd/m²の初期輝度に対する寿命が通常値である。

20

【0160】

燐光性OLEDにおける発光材料としての本発明に係る化合物の使用

本発明に係る化合物の1つの使い方は、OLED中の発光層における燐光性発光材料として使うことである。従来技術による比較として化合物Ir(Ref1)₃を使用する。OLEDについての結果を表2に要約する。

30

【表 1 - 1】

表 1:OLED の構造

例.	HTL2 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ
黄色 OLED					
D-Ref.	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(Ref1) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L1) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L9) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L9) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L505) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L505) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L527) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L527) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L1001) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1001) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm

10

20

30

40

【表 1 - 2】

D-Ir(L1500) ₃	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1500) ₃ (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L3) ₂ (CL1)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L3) ₂ (CL1) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L500) ₂ (CL2)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L500) ₂ (CL2) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L565) ₂ (CL4)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L565) ₂ (CL4) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L503) ₂ (CL8)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L503) ₂ (CL8) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm

10

20

30

【表 2】

表 2 : 真空処理 OLED についての結果

例.	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
黄色 OLED				
D-Ref.	19.7	3.1	0.44/0.55	210000
D-Ir(L1) ₃	22.7	3.2	0.50/0.48	330000
D-Ir(L9) ₃	13.1	3.0	0.30/0.69	---
D-Ir(L505) ₃	23.0	3.2	0.48/0.50	320000
D-Ir(L527) ₃	19.8	3.6	0.61/0.38	---
D-Ir(L1001) ₃	22.3	3.1	0.46/0.53	340000
D-Ir(L1500) ₃	21.9	3.4	0.54/0.44	390000
D-Ir(L3) ₂ (CL1)	23.3	3.2	0.47/0.51	230000
D-Ir(L500) ₂ (CL2)	22.7	3.3	0.48/0.51	250000
D-Ir(L565) ₂ (CL4)	19.5	3.2	0.60/0.38	---
D-Ir(L503) ₂ (CL8)	21.8	3.4	0.51/0.48	---

【 0 1 6 1 】

2) 溶液処理した素子

A: 可溶性の機能性材料から

本発明に係るイリジウム錯体類は、溶液から処理することもでき、この場合、良好な特性を有しながら、真空処理した OLED と比較して処理技術の点で非常に単純な OLED をもたらす。このような成分の製造は、既に文献（例えば WO 2004/037887）に幾度も記載されているポリマー発光ダイオード（PLED）の製造に基づくものである。その構造は、基板 / ITO / PEDOT（80 nm） / 中間層（80 nm） / 発光層（80 nm） / カソードで構成される。この目的のために、Technoprint 社製の基板（ソーダ石灰ガラス）を使用し、それには ITO 構造（酸化インジウムスズ、透明導電性アノード）を塗布する。基板は、クリーンルーム内で DI 水と洗剤（デコネックス 15 PF）を用いて洗浄し、次いで UV / オゾンプラズマ処理により活性化させる。その後

10

20

30

40

50

、同じくクリーンルーム内で、バッファ層として、PEDOT (PEDOTは、S.C. Starck Goslar社から水性分散液として供給されているポリチオフェン誘導体 (バイトロンP VAI 4083 sp) である) の80 nmの層を、スピコート法により塗布する。必要なスピ速度は、希釈度と特定のスピコーターの形状に依存する (80 nmに対する典型的な値: 4500 rpm)。層から残留水を除去するために、基板をホットプレート上で180 °Cで10分間焼成する。使用される中間層は、正孔注入のために機能する。この場合、Merck社製のHIL-012を使用する。あるいは、中間層は、引き続いての、溶液からのEML堆積の処理工程によって再び脱離しないという条件を満たすだけでよい、1つ以上の層で置き替えることができる。発光層の製造のため、本発明に係る発光体をマトリックスとともにトルエンに溶解させる。ここで、素子に対する典型的層厚である80 nmがスピコーティングによって達成される場合、その溶液の典型的な固体含有量は16 ~ 25 g/Lである。溶液処理した素子は、(ポリスチレン) : M4 : M5 : Ir(L)₃ (25% : 25% : 40% : 10%) で構成される発光層を含む。発光層を不活性ガス雰囲気、前記の場合はアルゴン中で回転塗布させ、130 °Cで30分間焼成する。最後に、バリウム (5 nm)、次いでアルミニウム (100 nm) (Aldrich社製の高純度金属、特にバリウムは99.99% (cat. no. 474711) ; Lesker社製の蒸着装置等、典型的な蒸着圧力5 × 10⁻⁶ mbar) からなるカソードを、真空蒸着によって塗布する。必要に応じて、最初に正孔遮断層を、次いで電子輸送層を、その後のみカソード (例えば、AlまたはLiF/Al) を減圧下で蒸着させて塗布することもできる。装置を空気と湿気から保護するために、素子を最終的にカプセル化し、その後特徴付ける。示されたOLED例は、まだ最適化されていない。表3は、得られたデータを要約したものである。

10

20

【表 3】

表 3 : 溶液処理した材料についての結果

例.	Ir(L) ₃	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
黄色 OLED				
S-Ir(L25) ₃	Ir(L25) ₃	17.8	5.6	0.59/0.40
S-Ir(L28) ₃	Ir(L28) ₃	19.0	5.3	0.48/0.48
S-Ir(L510) ₃	Ir(L510) ₃	19.5	5.4	0.48/0.50
S-Ir(L520) ₃	Ir(L520) ₃	18.4	5.5	0.60/0.38
S-Ir(L550) ₃	Ir(L550) ₃	17.8	5.2	0.47/0.52
S-Ir(L562) ₃	Ir(L562) ₃	20.4	5.5	0.48/0.50
S-Ir(L1000) ₃	Ir(L1000) ₃	19.7	5.3	0.46/0.53
S-Ir(L1507) ₃	Ir(L1507) ₃	18.0	5.5	0.54/0.44
S-Ir(L7) ₂ (CL1)	Ir(L7) ₂ (CL1)	19.8	5.4	0.45/0.53
S-Ir(L505) ₂ (CL2)	Ir(L505) ₂ (CL2)	19.4	5.3	0.46/0.52
S-Ir(L565) ₂ (CL8)	Ir(L565) ₂ (CL8)	16.5	5.4	0.60/0.38
S-Ir(L556) ₂ (L4)	Ir(L556) ₂ (L4)	17.6	5.5	0.48/0.49
S-Ir(L2000) ₃	Ir(L2000) ₃	18.9	5.4	0.49/0.50
S-Ir(L2504) ₃	Ir(L2504) ₃	14.3	5.2	0.53/0.46

【 0 1 6 2 】

3) 白色発光 OLED

1) の一般的な方法に従って、以下の層構造を有する白色発光 OLED を製造する。

【表 4】

表 4 : 白色 OLED の構造

例.	HTL2 厚さ	EML 赤 厚さ	EML 青 厚さ	EML 緑 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ
D-W1	HTM 230 nm	EBM:Ir-R (97%:3%) 9 nm	M3:M2:Ir-B (40%:50%:10%) 8 nm	M2:Ir(L527) ₃ (90%:10%) 7 nm	HBM 10 nm	ETM1:ET M2 (50%:50%) 30 nm

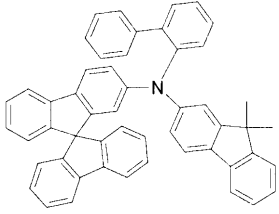
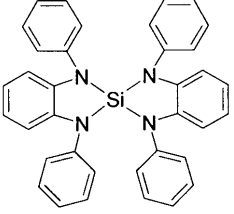
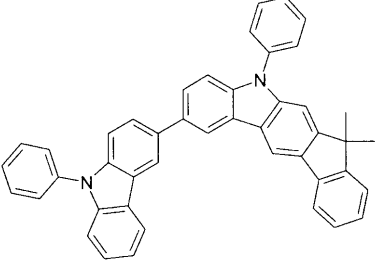
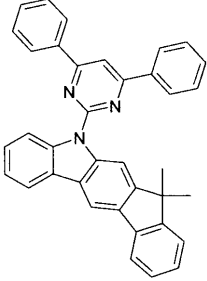
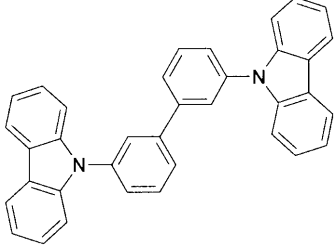
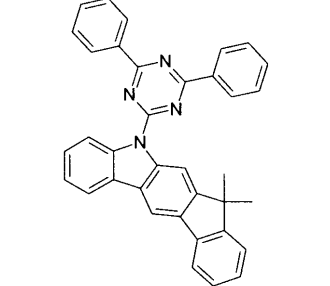
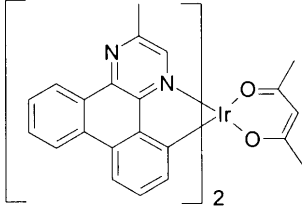
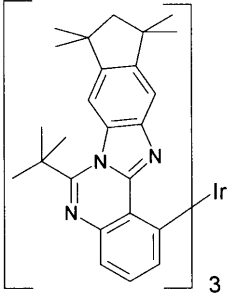
【表 5】

表 5 : 素子の結果

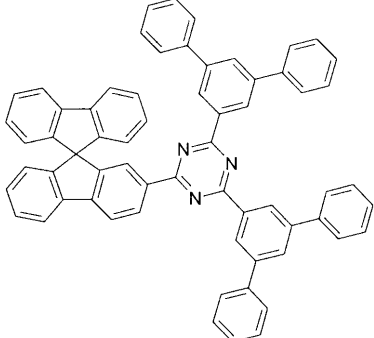
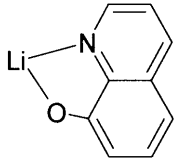
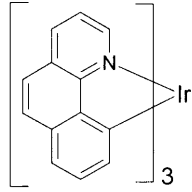
例.	EQE (%) 1000 cd/m²	電圧 (V) 1000 cd/m²	CIE x/y 1000 cd/m² CRI	LD50 (h) 1000 cd/m²
D-W1	20.3	6.5	0.43/0.43 77	3000

【表 6 - 1】

表 6 : 使用した材料の構造式

		10
<p style="text-align: center;">HTM</p>	<p style="text-align: center;">EBM</p>	
		20
<p style="text-align: center;">M1</p>	<p style="text-align: center;">M2</p>	
		30
<p style="text-align: center;">M3</p>	<p style="text-align: center;">HBM</p>	
		40
<p style="text-align: center;">Ir-R</p>	<p style="text-align: center;">Ir-B</p>	

【表 6 - 2】

	
ETM1	ETM2
 [337526-98-4]	
Ir(Ref1) ₃	

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D 471/04	1 0 2
C 0 7 D 495/04	(2006.01)	C 0 7 D 495/04	1 0 5 A
C 0 7 D 491/147	(2006.01)	C 0 7 D 471/04	1 1 2 Z
C 0 7 D 471/14	(2006.01)	C 0 7 D 491/147	
C 0 7 D 495/14	(2006.01)	C 0 7 D 471/14	1 0 1
C 0 7 D 491/056	(2006.01)	C 0 7 D 495/14	D
C 0 7 D 491/153	(2006.01)	C 0 7 D 491/056	
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	C 0 7 D 491/153	
		C 0 7 D 495/14	A
		H 0 5 B 33/14	B

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 フィリップ、ステッセル

ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ソフィーエンシュトラッセ、30

(72)発明者 ニルス、ケーネン

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ハイデルベルガー、シュトラッセ、30、ベー

(72)発明者 エスター、プロイニング

ドイツ連邦共和国オーバー-ラムシュタット、サルバドール-ダリ-ベーク、18

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 国際公開第2012/064499(WO, A1)

特表2012-516831(JP, A)

特表2009-526071(JP, A)

特表2011-511821(JP, A)

特開2003-264086(JP, A)

特開2003-146996(JP, A)

特表2012-521643(JP, A)

特表2013-507330(JP, A)

ORGANIC ELECTRONICS, 2010年, 11, 632-640

ORGANIC ELECTRONICS, 2010年, 11, 1165-1171

KENNETH KAM-WING LO; JOE SAI-WAN CHAN; CHI-KEUNG CHUNG; ET AL, SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES, AND BIOLOGICAL 以下備考, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2004年, VOL:357, NR:10, PAGE(S):3109 - 3118, LABELLING STUDIES OF LUMINESCENT CYCLOMETALLATED IRIDIUM(III) BIPYRIDINE-ALDEHYDE COMPLEXES, URL, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2004.01.029>LAMANSKY S; ET AL, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORESCENT CYCLOMETALLATED IRIDIUM COMPLEXES, INORGANIC CHEMISTRY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2001年 1月 1日, VOL:40, NR:7, PAGE(S):1704 - 1711, URL, <http://dx.doi.org/10.1021/ic0008969>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)