

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7667992号
(P7667992)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類		F I	
H 1 0 K	85/30 (2023.01)	H 1 0 K	85/30
C 0 7 F	5/00 (2006.01)	C 0 7 F	5/00 D
H 1 0 D	30/67 (2025.01)	H 1 0 D	30/67 1 0 3 B
H 1 0 K	10/40 (2023.01)	H 1 0 K	10/40
H 1 0 K	30/50 (2023.01)	H 1 0 K	30/50
請求項の数 14 (全69頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-515623(P2022-515623)	(73)特許権者	522091014
(86)(22)出願日	令和2年9月7日(2020.9.7)		クレドクス ギーエムベーハー
(65)公表番号	特表2022-548551(P2022-548551 A)		ドイツ国 0 1 1 8 7 ドレスデン、ネス
(43)公表日	令和4年11月21日(2022.11.21)		ニッツァー シュトラーセ 6 1 インス
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/074918		ティトゥート フェーア アンゲヴァンテ
(87)国際公開番号	WO2021/048044	(74)代理人	フェズィーク内
(87)国際公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)		110003007
審査請求日	令和5年6月28日(2023.6.28)		弁理士法人謝国際特許商標事務所
(31)優先権主張番号	102019213844.6	(72)発明者	ドロク、サシャ
(32)優先日	令和1年9月11日(2019.9.11)		ドイツ国 0 1 1 5 7 ドレスデン、クセ
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(72)発明者	パウデル シュトラーセ 1
		(72)発明者	パプマイヤー、マーカス
			ドイツ国 0 1 6 8 3 ノッセン、ドブシ
			ユッツ 1
		(72)発明者	エイマン、レオナール
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セリウム（I V）複合体及びそれらの有機電子工学における使用

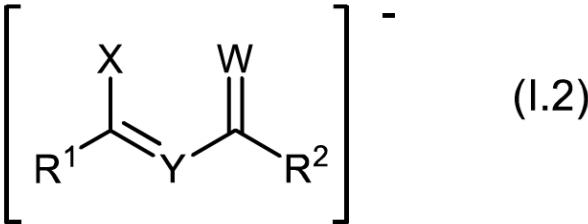
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の一般式(I.1)
$$\text{Ce}^{4+}(\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{L}_4)^{4-} \quad (\text{I.1})$$
$$\text{Ce}^{4+}(\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{L}_4)^{4-} \quad (\text{I.1})$$

の化合物またはその化合物の混合物を含む、空孔輸送層および/または空孔注入層を含む、電子成分であって、式中、

L₁、L₂、L₃、及びL₄は、互いに独立して、一般式(I.2)



を有する二座配位子から選択され、式中、X及びWは、互いに独立して、Oを表し；

Yは、 CR^3 を表し；

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^8 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

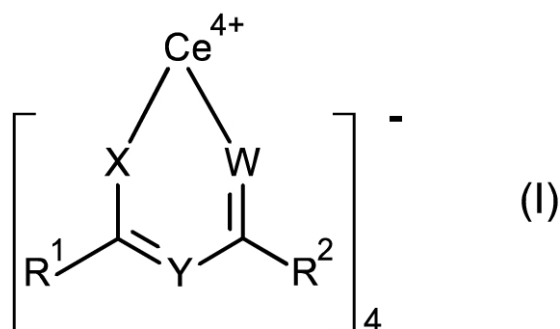
R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^8 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、 R^8 は、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている、電子成分。

【請求項2】

少なくとも1種の一般式(I)



の化合物またはその混合物を含む、空孔輸送層および/または空孔注入層を含む、請求項1に記載の電子成分であって、式中、

X及びWは、互いに独立して、Oを表し；

Yは、 CR^3 を表し；

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^8 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -

アルコキシ、 C_1-C_6 -ハロアルコキシ、 C_1-C_6 -アルキルスルファニル、 C_1-C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6-C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1-C_6 -アルキル、または C_6-C_{14} -アリールを表し、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、または C_1-C_4 -ハロアルキルを表し；

R^7 は、水素、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -ハロアルキル、または C_6-C_{14} -アリールを表し、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^8 は、CN、ハロゲン、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -ハロアルキル、または C_6-C_{14} -アリールを表し、 R^8 は、非置換であるか、または C_1-C_4 -アルキル及び C_1-C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている、電子成分。

【請求項3】

請求項1または2に記載の電子成分であって、式(I)及び式(I.2)の配位子における R^1 及び R^2 は、独立して、CN、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -ハロアルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -ハロアルコキシ、 C_1-C_6 -アルキルスルファニル、 C_1-C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、及びA1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A18、及びA19

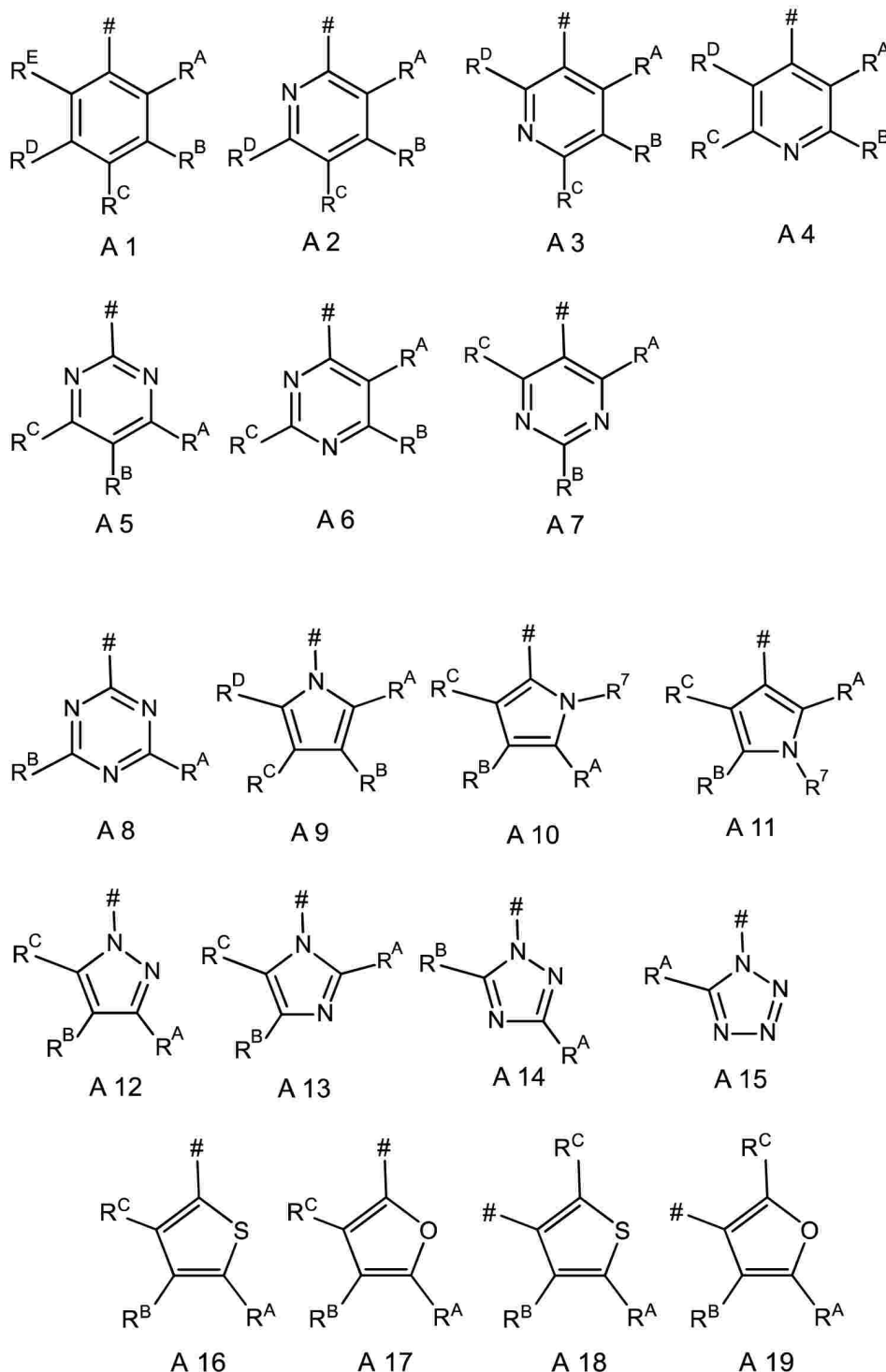
10

20

30

40

50



からなるA群から選択され、式中、

#は、式(1)及び式(1.2)の分子への結合を示し、

R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、及びフェニルから選択され、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つまたは5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

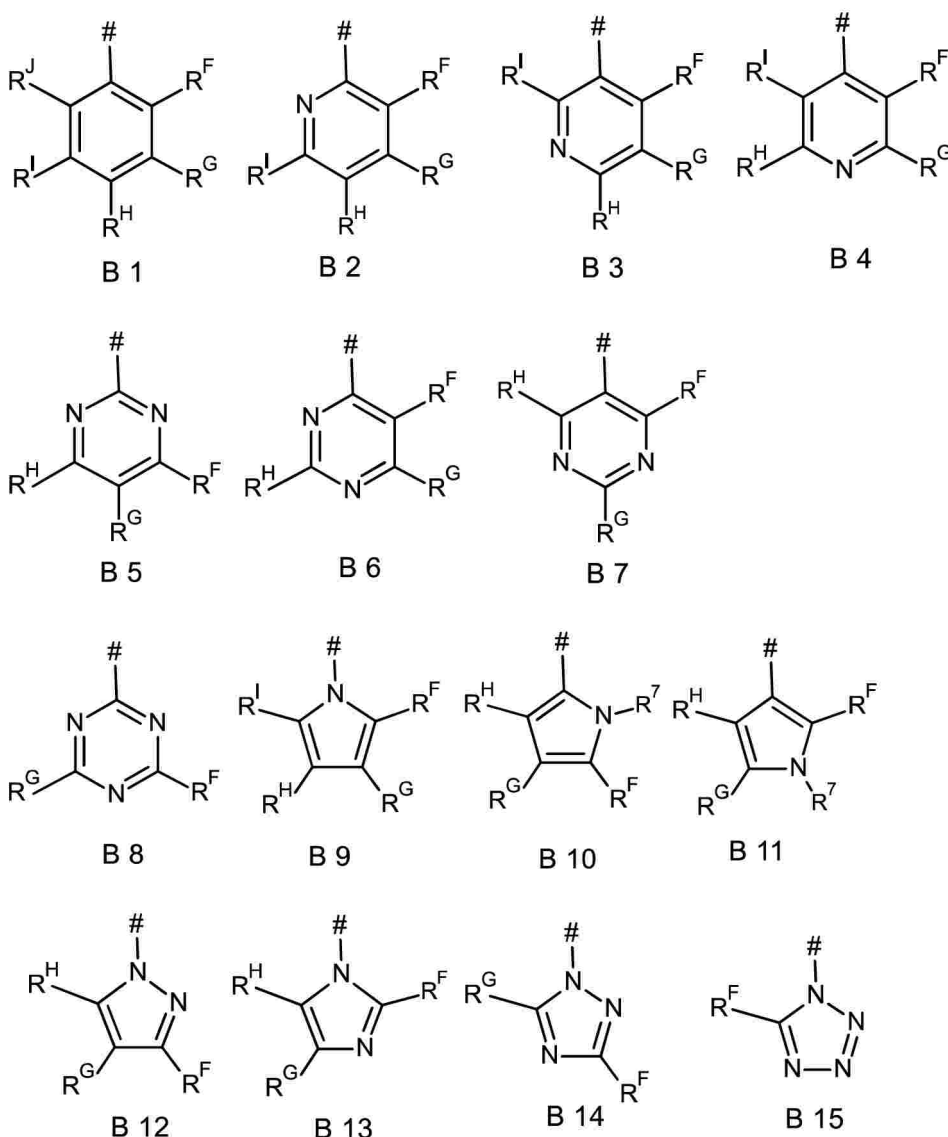
R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、
該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている、電子成分。

【請求項4】

A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、及びA15、並びに遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、互いに独立して、水素、CN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びフェニルから選択され、非置換であるか、または C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている、請求項3に記載の電子成分。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の電子成分であって、式(I)及び式(I.2)の配位子において、Yは、遊離基 CR^3 を表し、該 R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 CF_3 、及びB1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、及びB15



からなるB群から選択され、式中、#は、式(I.2)及び式(I)の分子への結合を示し、

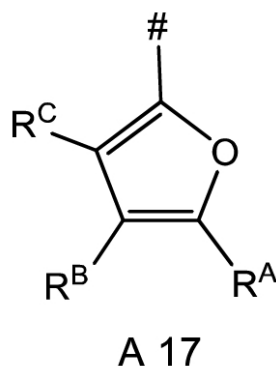
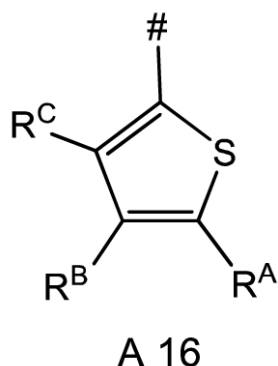
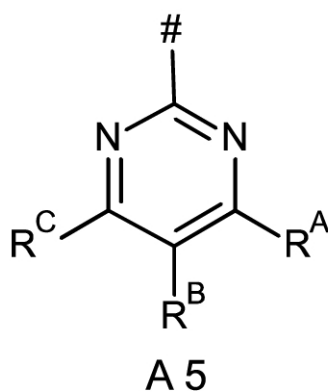
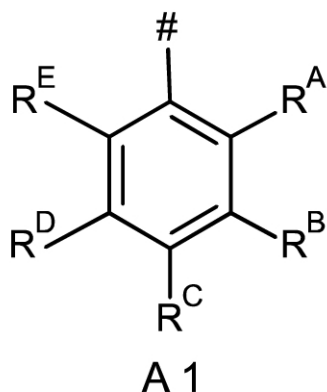
R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択され；かつ、

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_1 - C_{14} -アリールを表し、

該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている、電子成分。

【請求項6】

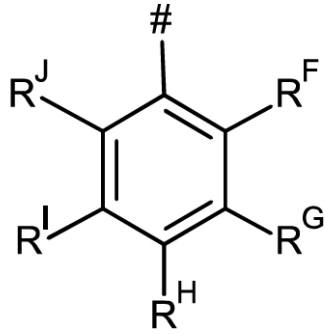
請求項1～5のいずれか1項に記載の電子成分であって、式(I)及び式(I.2)の配位子において、 R^1 及び R^2 は、独立して、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、A1、A5、A16、及びA17



から選択され、式中、#は、式(I.2)及び式(I)の分子への結合を示し、かつ、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、水素、CN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びフェニルから選択され、非置換であるか、または C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている、電子成分。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の電子成分であって、式(I)及び式(I.2)の配位子において、Yは、遊離基 CR^3 を表し、該 R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 CF_3 、及びB1



B 1

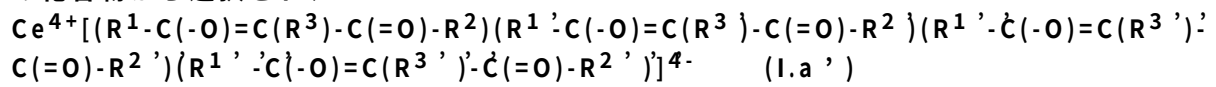
10

から選択され、式中、#は、式(I.2)及び式(I)の分子への結合を示し、かつ、 R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、独立して、水素、CN、フッ素、及び塩素から選択されている、電子成分。

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の電子成分であって、式(I.1)または式(I)の化合物は、式(I.a')の化合物から選択され、

20



式中、該 (R^1, R^2, R^3) 、 $(R^{1'}, R^{2'}, R^{3'})$ 、 $(R^{1''}, R^{2''}, R^{3''})$ 、及び $(R^{1'''}, R^{2'''}, R^{3'''})$ は、それぞれ次の表の 1 行に示されている定義から選択されている、電子成分。

30

40

50

40

R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
ビル		
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-2-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-3-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-4-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロ-n-プロ ビル	ヘプタフルオロ-n-プロビル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	H
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	CN
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	F
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	Cl
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	NO ₂
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	ペンタフルオロフェニル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-2-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-3-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-4-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロ ビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	H
tert-ブチル	tert-ブチル	CN
tert-ブチル	tert-ブチル	F
tert-ブチル	tert-ブチル	Cl
tert-ブチル	tert-ブチル	NO ₂
tert-ブチル	tert-ブチル	ペンタフルオロフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル

10

20

30

40

50

40

R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
フェニル	ペンタフルオロエチル	H
フラン-2-イル	トリフルオロメチル	H
フラン-2-イル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	ペンタフルオロエチル	H
3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	トリフルオロメチル	H
4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,4,5-トリフルオロフェニル	3,4,5-トリフルオロフェニル	H
3,4,5-トリフルオロフェニル	ペンタフルオロエチル	H
4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	H
4-(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	H
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	CN
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CN
4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H

10

20

30

40

50

40

R ¹	R ²	R ³
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	H
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	CN
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	F
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	Cl
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	NO ₂
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	ペンタフルオロフェニル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	H
tert-ブチル	tert-ブチル	CN
tert-ブチル	tert-ブチル	F
tert-ブチル	tert-ブチル	Cl
tert-ブチル	tert-ブチル	NO ₂
tert-ブチル	tert-ブチル	ペンタフルオロフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ビリジル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル

10

20

30

40

50

R ¹	R ²	R ³
tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	H
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	CN
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	F
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	Cl
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	NO ₂
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	ペンタフルオロフェニル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	H
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	CN
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	F
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	Cl
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	NO ₂
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ピリジル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ピリジル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ピリジル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル

10

20

30

40

50

R ¹	R ²	R ³
ル		
4-ピリミジル	4-ピリミジル	H
4-ピリミジル	4-ピリミジル	CN
4-ピリミジル	4-ピリミジル	F
4-ピリミジル	4-ピリミジル	Cl
4-ピリミジル	4-ピリミジル	NO ₂
4-ピリミジル	4-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	H
2-ピリミジル	2-ピリミジル	CN
2-ピリミジル	2-ピリミジル	F
2-ピリミジル	2-ピリミジル	Cl
2-ピリミジル	2-ピリミジル	NO ₂
2-ピリミジル	2-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
フェニル	ペンタフルオロエチル	H
フラン-2-イル	トリフルオロメチル	H
フラン-2-イル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	ペンタフルオロエチル	H
3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	トリフルオロメチル	H
4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,4,5-トリフルオロフェニル	3,4,5-トリフルオロフェニル	H
3,4,5-トリフルオロフェニル	ペンタフルオロエチル	H
4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	H

10

20

30

40

50

R ¹	R ²	R ³
4-(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	H
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	CN
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CN
4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
2,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
2,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
4-(3',5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
フェニル	フェニル	CN
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CF ₃
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	CF ₃
フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
3,4,5-トリフルオロフェニル	3,4,5-トリフルオロフェニル	CF ₃
4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	CF ₃
フェニル	フェニル	CF ₃

10

20

30

40

【請求項 10】

前記L₁、L₂、L₃、及びL₄が、同じ意味を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の電子成分。

【請求項 11】

有機発光ダイオード、有機太陽電池、光起電力セル、有機ダイオードまたはペロブスカイト太陽電池の形態である、請求項1～10のいずれか1項に記載の電子成分。

【請求項 12】

2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、またはそれ以上の層を含む層構造を有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の電子成分。

50

【請求項 13】

少なくとも1種の式(I.1)または(I)の化合物を含む電子輸送層を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の電子成分。

【請求項 14】

請求項1～10のいずれか1項に定義された、化合物(I.1)またはその混合物、または化合物(I)またはその混合物の、空孔輸送層におけるp-ドーパントとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子的にドーパされた半導体材料及びセリウム(IV)複合体を含む電子成分に関する。本発明のさらなる目的は、電子受容体として、特に有機電子成分におけるp-ドーパント及び電子伝達材料としてのセリウム(IV)複合体の使用である。本発明の別の目的は、新規のセリウム(IV)複合体である。

【背景技術】

【0002】

有機電子工学は、電子成分の製造に必要な特定の電子状態を備えた小さな有機分子とポリマーの両方に基づいた、新規材料の開発、特性評価、及び応用に焦点を当てている。これらには、例えば、有機薄膜トランジスタ(OTFT)等の有機電界効果トランジスタ(OFT)、有機発光ダイオード(OLED)等の有機エレクトロルミネッセンスデバイス、励起子太陽電池、色素増感太陽電池(DSSC)またはパーオブスカイト太陽電池等の有機太陽電池(OSC)、有機光伝導体(OPC)における光伝導性材料、有機光学検出器、有機光受容体、発光電気化学セル(LEC)、及び有機レーザーダイオード等のエレクトロフォトグラフィが含まれる。

【0003】

周知のように、有機半導体マトリックスは、ドーピングによってその電気伝導率が大きく影響されることがある。このような有機半導体マトリックス材料は、良好な電子供与体の特性を有する化合物(p-導体)または良好な電子受容体特性を有する化合物(n-導体)のいずれかから形成することができる。無機半導体とは対照的に、有機半導体は、固有の電荷キャリアの濃度が非常に低い。従って、良好な半導体特性を達成するために、通常、有機半導体マトリックス材料がドーパされる。n-ドーピングの場合、強力な電子供与体(n-ドーパント)が使用され、半導体マトリックスのLUMOに電子を転送し(n-ドーピング)、マトリックス上に自由電子(SOMO)が生成される。p-ドーピングの場合、強力な電子受容体(p-ドーパント)が使用され、半導体マトリックスのHOMOから電子を除去し(p-ドーピング)、空孔が生成される。言い換えると、p-ドーピングの場合、ドーパントのLUMOは、マトリックスのHOMOエネルギーより低くなければならない。ドーパントは、受容体として機能し、マトリックスに可動な空孔(SOMO)を残す。

【0004】

電子供与体材料として知られているp-ドーパントは、テトラシアノキノンメタン(TCNQ)、2,3,5,6-テトラフルオロテトラシアノ-1,4-ベンゾキノンメタン(F4TCNQ)、トリナフチレン類(HATNA)、MoO₃やWO₃等の金属酸化物、またはEP2180029に記載されているようなラジアル化合物等の電子受容体である。該受容体分子は、電子移動プロセスによって半導体マトリックス材料(空孔輸送材料)にいわゆる空孔を生成し、該半導体マトリックス材料(空孔輸送材料)の導電率は、これらの空孔の数と移動度に応じて多少変化する。

【0005】

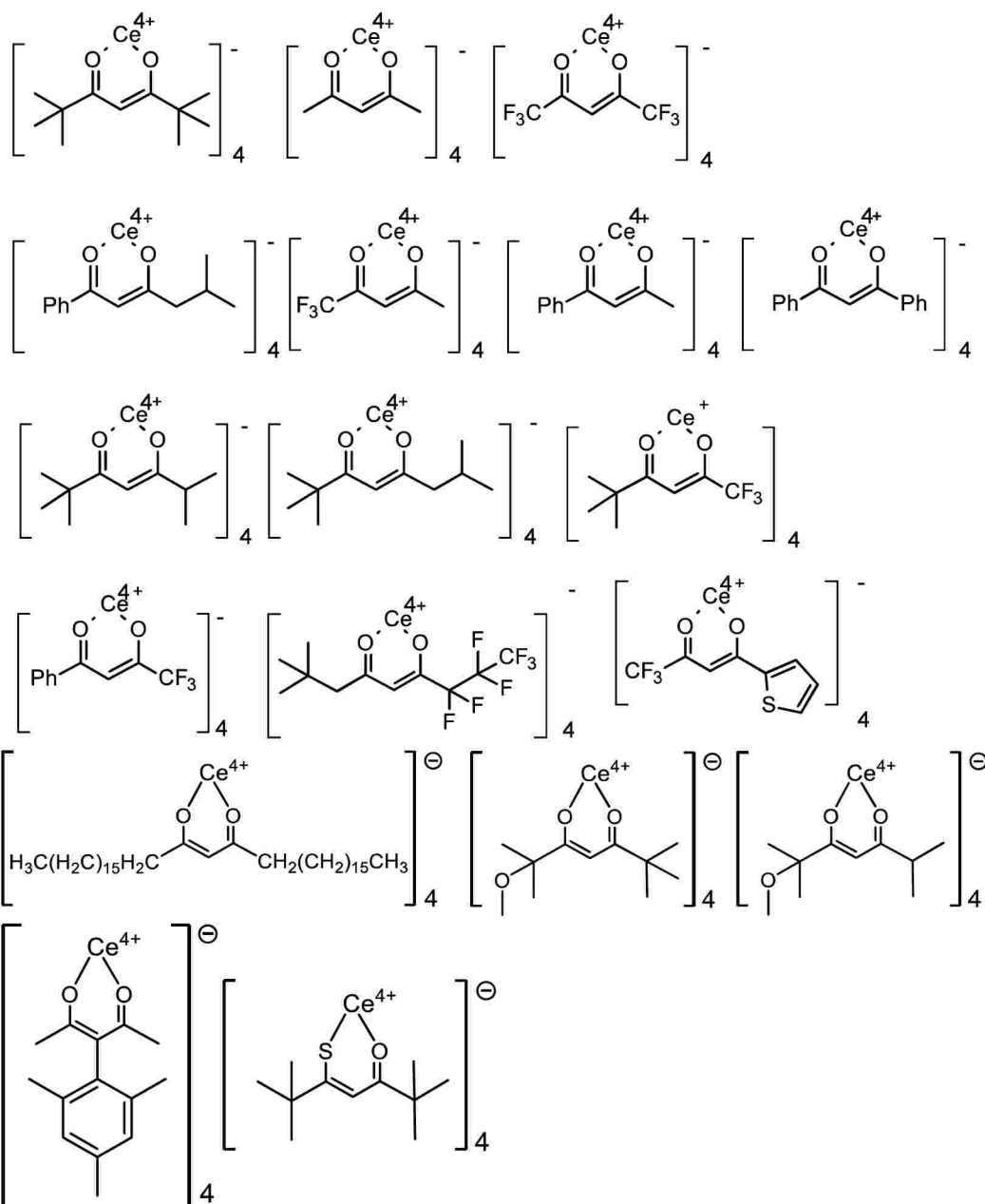
しかし、前述の化合物または化合物類には、ドーパされた半導体または対応するそのようなドーパされた層を備えた電子成分の製造における技術的な使用では、欠点がある。例えば、揮発性が高すぎ、吸収係数が高すぎ、蒸発速度が不安定であり、及び／または熱安定性が低い。また、これらの化合物の一部は、製造コストが非常に高い。

【0006】

従って、容易に入手または生産可能な、電子供与体材料のドーピングに適し、かつ上記欠点のない化合物に対する需要が依然としてある。

【0007】

ジケトネート類のセリウム(IV)複合体は、ごくわずかしが知られていない。いくつかのセリウム(IV)のβ-ジケトネート複合体は文献に記載されている。以下のセリウム(IV)複合体は、M. Ciampoliniら、J.C.S. Dalton, 1977, 1325 ; T. J. Pinnaviaiaら、Contribution from the department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York, 1965, 233 ; I. Baxterら、J. Chem. Cryst, Vol. 28, No 4, 1998, 267 ; N. A. Piroら、Coord. Chem. Review, 260, 2014, 21, M. Delarosaら、J. Coord. Chem., 55 (7), 2002, 781 ; Jahrら、Zeitschrift fur Chemie, Bd. 15, 1975, S 280-281 ; Sn
ezhkoら、Material Science and Engineering, Vol. 18, 1993, S. 230-231 ; Brill
ら、Liebig's Annalen der Chemie, 1979, S. 803-810 ; 及びWO02/018394に記載
されている。



【0008】

WO02/018394は、前駆体源の試薬である金属-有機の組成物に関する。これには、

チオを含有する溶媒系のセリウム添加 (Ca、Sr) Ga₂S₂膜の形成及び硫化水素ガスの存在下での沈着が記載されている。

【0009】

Kunkelyら、Journal of Photochemistry and Photobiology A、Vol 146、No 1-2、p.63-66には、セリウム(IV)2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタン-ジオネート陰イオンが記載されている。さらに、該複合体は発光特性を有し、発光活性であることが記載されている。これらの特性は、p-ドーパントまたは輸送層の酸化還元ドーピングペアとは関連しない。

【0010】

US 2010/0038632には、セリウム(IV)複合体を含む様々な複合体が記載されている。一方では、本発明によるセリウム(IV)複合体は明確に言及されていない。もう一方では、該文献で言及されているセリウム複合体の大きなバンドギャップは、p-ドーパントとは関連しない。

【0011】

これまで、有機半導体の材料にセリウム(IV)複合体を使用することは知られていなかった。特に、セリウム(IV)複合体をp-ドーパントとして、電子伝達材料として、または電子受容体として使用することはまだ記載されていない。

【0012】

驚くべきことに、今、セリウム(IV)複合体がp-ドーパントとして有利に使用できることが分かった。さらに、セリウム(IV)複合体は、有機発光ダイオード (OLED)、光起電力セル、有機太陽電池 (OPV)、有機ダイオード、または有機トランジスタ等の有機電子成分における電子伝達材料 (ETM) として使用できることが分かった。

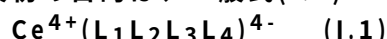
【0013】

さらに、多くのセリウム (IV) ジケトネートは、真空中で非常によく蒸発でき、時には高い熱安定性を示す。従って、それらは、基本的に有機電子成分の処理の両方の変種、真空コーティング (蒸着)、及び溶媒ベースの処理 (溶液処理) には適している。

【本発明の概要】

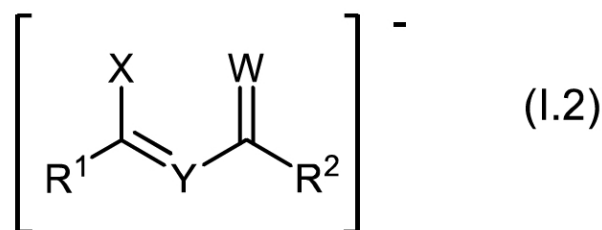
【0014】

本発明の最初の目的は、一般式(I.1)



の化合物または少なくとも2種の異なる一般式(I.1)の化合物の混合物を含む電子成分であり、式中、

L₁、L₂、L₃、及びL₄は、互いに独立して、一般式(I.2)



を有する二座配位子から選択され、式中、

X及びWは、互いに独立して、O、S、またはNR⁶を表し；

Yは、NまたはCR³を表し；

R¹及びR²は、互いに独立して、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4~13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、ま

10

20

30

40

50

R³は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4~13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

10

R⁶は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

20

【 0 0 1 5 】

$$\left[\begin{array}{c} \text{Ce}^{4+} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{W} \\ | \quad || \\ \text{R}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^2 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{Y} \end{array} \right]^{-} \quad (I)$$

30

Yは、Nまたは CR^3 を表し；

40

50

または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

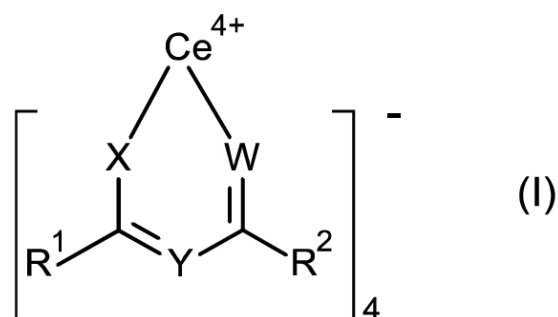
R^6 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^8 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、これは、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている。

【0016】

本発明のさらなる目的は、一般式(I)



の化合物またはその混合物を含む電子成分であり、式中、

X及びWは、互いに独立して、O、S、または NR^6 を表し；

Yは、Nまたは CR^3 を表し；

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同

一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

R^6 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている。

【0017】

本発明のさらなる目的は、少なくとも1種の電子供与体及び少なくとも1種の式(I.1)または(I)の化合物を含むドーピングされた半導体マトリックス材料であり、式中、遊離基X、W、Y、 R^1 、及び R^2 は、上記及び以下に定義された意味を有する。

【0018】

本発明の別の目的は、化合物(I.1)またはその混合物、または化合物(I)またはその混合物の

- 有機半導体として、
- 有機半導体マトリックス材料におけるドーピング剤として、特に空孔輸送層におけるp-ドーパントとして、
- 電荷注入層における電荷注入剤として、
- 有機電池における陽極材料として、
- エレクトロクロミック材料として

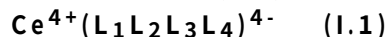
の使用であり、式中、遊離基X、W、Y、 R^1 、及び R^2 は、上記及び以下に定義された意味を有する。

【0019】

本発明のさらなる目的は、上記及び以下で定義されたように、電子供与体で化合物(I.1)または(I)またはその電荷移動複合体を還元することによって得られたCe(III)複合体陰イオンの、有機導体として、エレクトロクロミック材料として、またはフェリ磁石としての使用である。

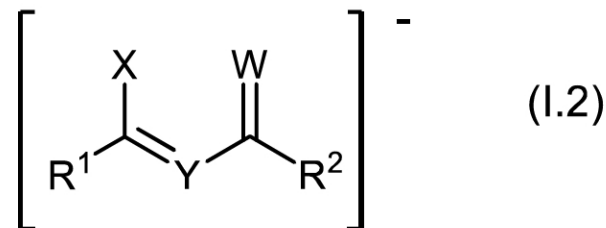
【0020】

本発明のさらなる目的は、一般式(I.1)



の化合物及びその混合物であり、式中、

L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 は、互いに独立して、一般式(I.2)



を有する二座配位子であり、式中、

X及びWは、互いに独立して、O、S、または NR^6 を表し；

Yは、Nまたは CR^3 を表し；

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4～13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、ま

10

20

30

40

50

たは3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^8 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

10

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

R^6 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

20

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

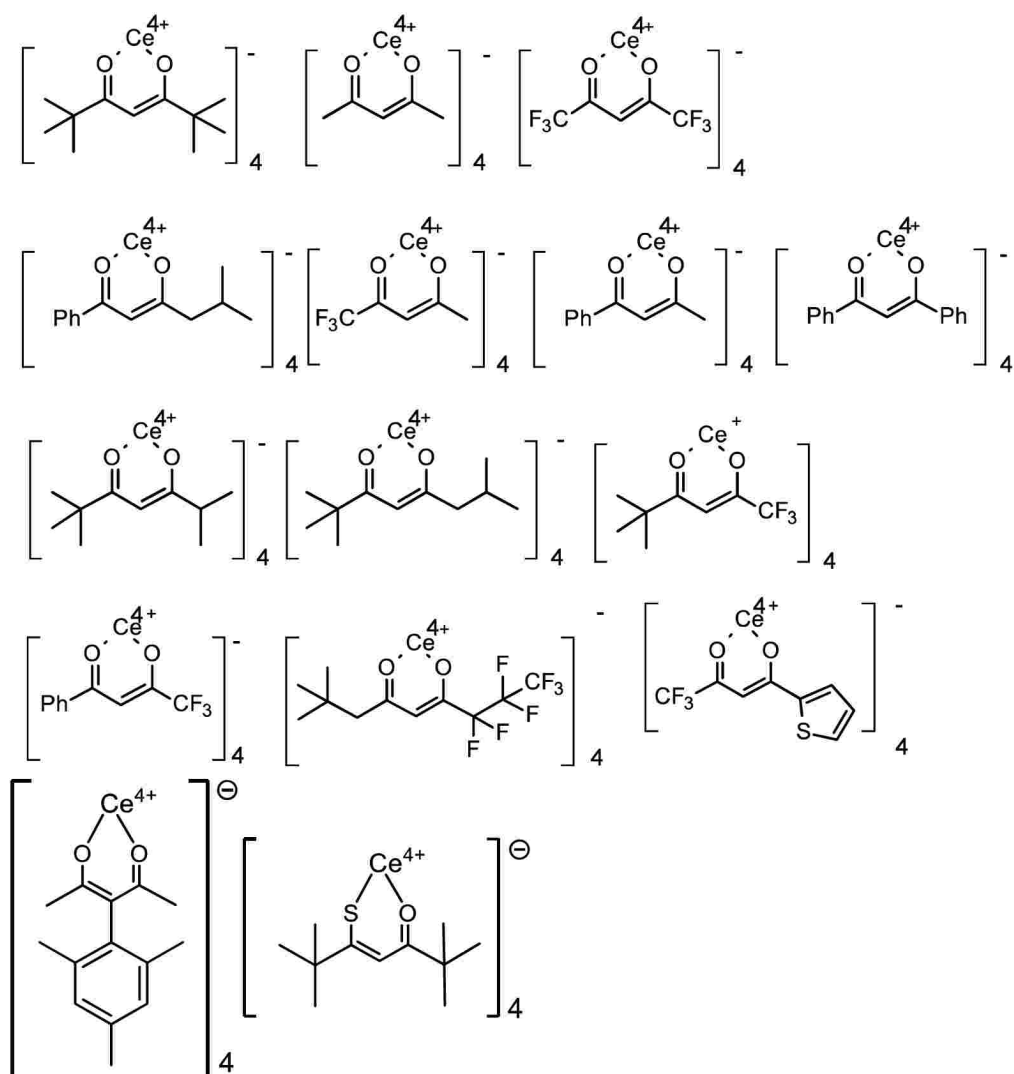
R^8 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、これは、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

ただし、次の化合物は除外される；

30

40

50



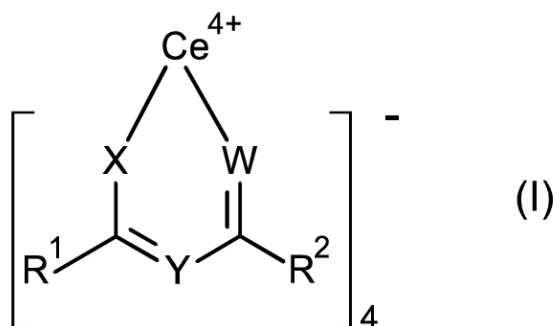
10

20

30

【 0 0 2 1 】

本発明のさらなる目的は、一般式(I)



(I)

40

の化合物、その電荷移動複合体、その還元生成物、及びその混合物であり、式中、
X及びWは、互いに独立して、O、S、またはNR⁶を表し；

Yは、NまたはCR³を表し；

R¹及びR²は、互いに独立して、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、ま

50

たは3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^8 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

10

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；

R^6 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

20

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

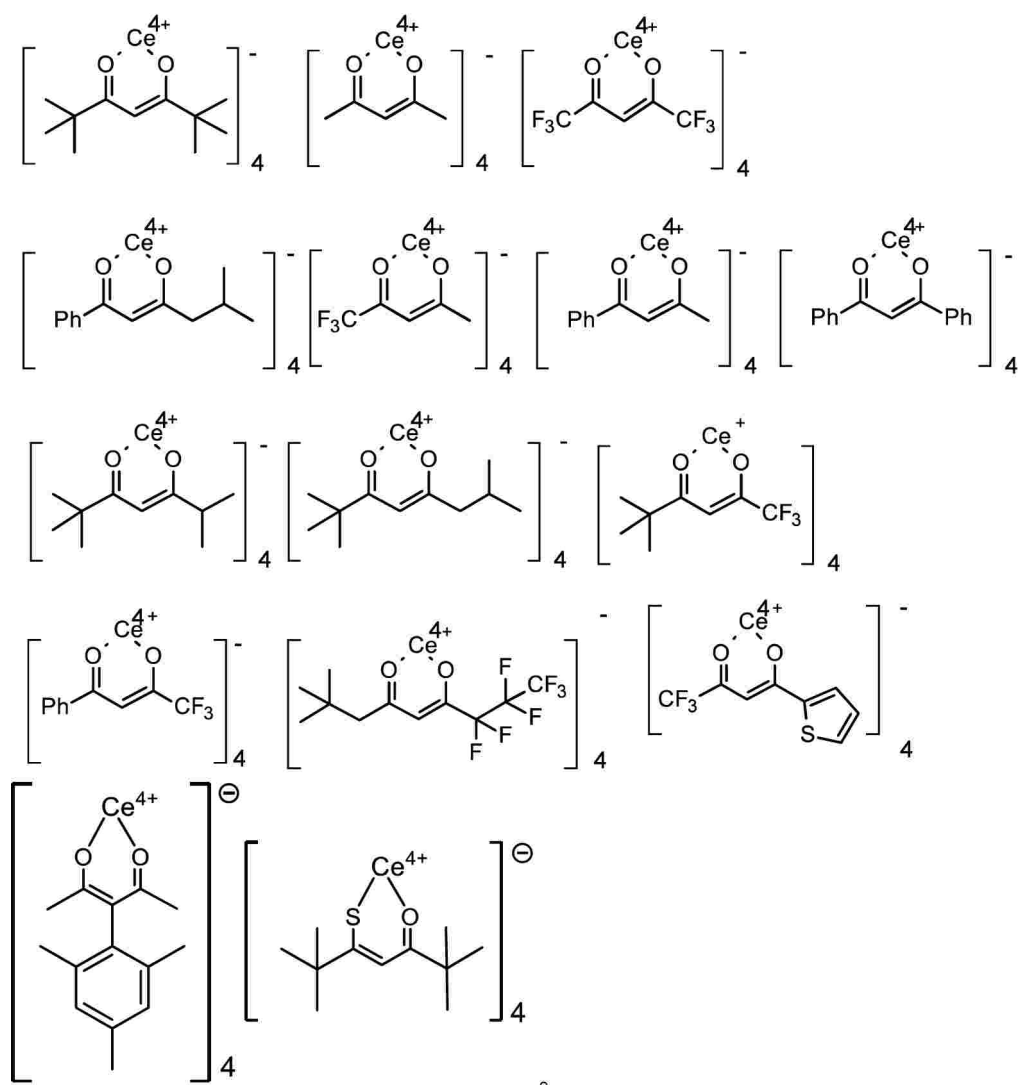
R^8 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、これは、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

ただし、次の化合物は除外される；

30

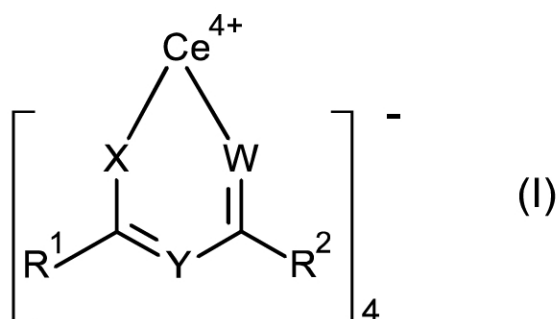
40

50



【 0 0 2 2 】

本発明のさらなる目的は、一般式(I)



の化合物、その電荷移動複合体、その還元生成物、及びその混合物であり、式中、

X及びWは、互いに独立して、O、S、またはNR⁶を表し；

Yは、NまたはCR³を表し；

R¹及びR²は、互いに独立して、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリアルまたはヘタリル

を表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

R³は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4~13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

10

R^{4a}及びR^{4b}は、互いに独立して、水素、C₁-C₆-アルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

R⁵は、CN、ハロゲン、C₁-C₄-アルキル、またはC₁-C₄-ハロアルキルを表し；

R⁶は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、4~13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

20

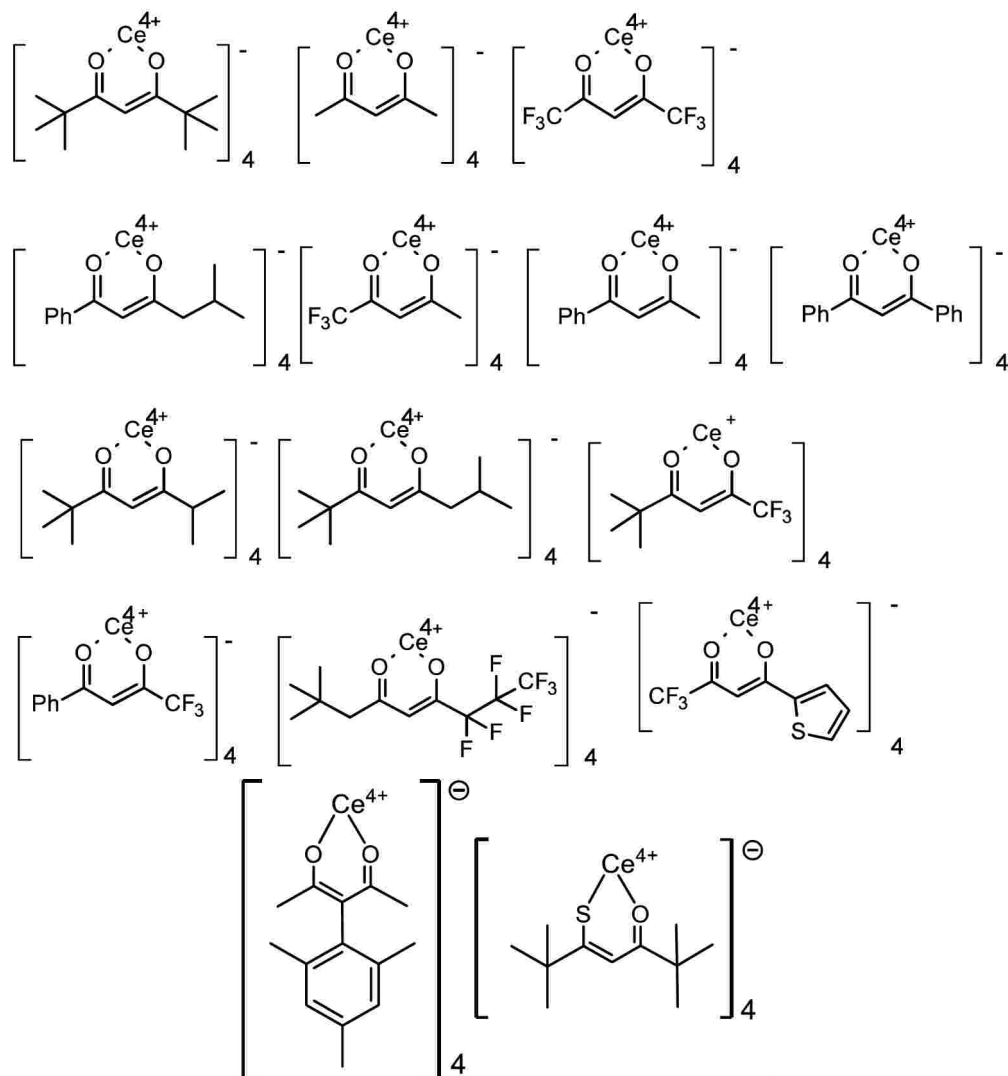
R⁷は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

ただし、次の化合物は除外される：

30

40

50



10

20

30

【発明の説明】

【0023】

本発明には以下の利点がある。

- 本発明によるセリウム(IV)複合体の製造コストが低い。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体は、有機-電子成分におけるp-ドーパント及び電子伝達材料として使用するための電子受容体として有利に適している。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体の導電性が、既知の電子受容体より良好である。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体は、最先端技術と比べて、添加層の熱安定性が改善された。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体の特徴として、ドーピング効率がより高い。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体は、添加層の吸収が低い。従って、寄生的な吸収及び放出を減少し、または防止することもできる。
- 本発明によるセリウム(IV)複合体は、溶媒処理及び真空再処理の両方の手段による有機及びハイブリッド光電子成分の製造に適している。

40

【0024】

本発明の文脈において、二座配位子（二座とも呼ばれる）は、金属原子（セリウム原子）に2つの原子で結合する配位子である。

【0025】

本発明の文脈において、ホモレプティックセリウム(IV)化合物は、全ての配位子が同一

50

である複合体である。

【0026】

本発明の文脈において、ヘテロレプティックセリウム(IV)化合物は、少なくとも1種の配位子が残りの配位子と異なる複合体である。

【0027】

本発明の文脈において、接頭辞 C_n-C_m は、それによって指定された分子または残基が含み得る炭素原子の数を示す。

【0028】

本発明の文脈において、「 C_1-C_6 -アルキル」という表現は、1~6個の炭素原子を有する非分岐または分岐の飽和炭化水素基を指す。 C_1-C_6 -アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、または1-エチル-2-メチルプロピルである。 C_1-C_4 -アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、または1,1-ジメチルエチルを指す。

【0029】

本発明の文脈において、「 C_1-C_6 -アルコキシ」という表現は、1個の酸素原子を介して結合される、上記で定義された非分岐または分岐の飽和 C_1-C_6 -アルキル基を指し、好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルコキシ遊離基であり、特に好ましくは1個または2個の炭素原子を有するものである。 C_1-C_2 -アルコキシは、メトキシまたはエトキシである。 C_1-C_4 -アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、1-メチルエトキシ（イソプロポキシ）、ブトキシ、1-メチルプロポキシ（*sec*-ブトキシ）、2-メチルプロポキシ（イソブトキシ）、または1,1-ジメチルエトキシ（*tert*-ブトキシ）である。 C_1-C_6 -アルコキシは、 C_1-C_4 -アルコキシに与えられた意味を含み、さらに、例えば、ペントキシ、1-メチルブトキシ、2-メチルブトキシ、3-メチルブトキシ、1,1-ジメチルプロポキシ、1,2-ジメチルプロポキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、1-エチルプロポキシ、ヘキシルオキシ、1-メチルペントキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、4-メチルペントキシ、1,1-ジメチルブトキシ、1,2-ジメチルブトキシ、1,3-ジメチルブトキシ、2,2-ジメチルブトキシ、2,3-ジメチルブトキシ、及び3,3-ジメチルブトキシである。

【0030】

本発明の文脈において、「 C_1-C_6 -アルキルスルファニル」という表現は、1個の硫黄原子を介して結合される、上記で定義された非分岐または分岐の飽和 C_1-C_6 -アルキル基を指し、好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルキルスルファニル遊離基であり、特に好ましくは1~2個の炭素原子を有するものである。 C_1-C_2 -アルキルスルファニルは、メチルスルファニルまたはエチルスルファニルである。 C_1-C_4 -アルキルスルファニルは、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、*n*-プロピルスルファニル、1-メチルエチルスルファニル（イソプロピルスルファニル）、ブチルスルファニル、1-メチルプロピルスルファニル（*sec*-ブチルスルファニル）、2-メチルプロピルスルファニル（イソブチルスルファニル）、または1,1-ジメチルエチルスルファニル（*tert*-ブチルスルファニル）である。 C_1-C_6 -アルキルチオは、 C_1-C_4 -アルキルスルファニルに与えられた意味を含み、さらに、例えば、ペンチルスルファニル、1-メチルブチルスルファニル、2-メチルブチルスルファニル、3-メチルブチルスルファニル、1,1-ジメチルプロピルスルファニル、1,2-ジメチルプロピルスルファニル、2,2-ジメチルプロピルスルファニル、1-エチルプロピルスルファニル、ヘキシルスルファニル、1-メチルペンチルスルファニル、2-メチルペンチルスルファニル、3-メチルペンチルスルファニル、4-メチルペンチルスルファニル、1,1-

ジメチルブチルスルファニル、1,2-ジメチルブチルスルファニル、1,3-ジメチルブチルスルファニル、2,2-ジメチルブチルスルファニル、2,3-ジメチルブチルスルファニル、3,3-ジメチルブチルスルファニル、1-エチルブチルスルファニル、2-エチルブチルスルファニル、1,1,2-トリメチルプロピルスルファニル、1,2,2-トリメチルプロピルスルファニル、1-エチル-1-メチルプロピルスルファニル、または1-エチル-2-メチルプロピルスルファニルである。

【0031】

本発明の文脈において、「ハロアルキル」、「ハロアルコキシ」、及び「ハロアルキルスルファニル」という表現は、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル、アルコキシ、またはアルキルスルファニルを指す。換言すれば、1個以上の水素原子、例えば、アルキル、アルコキシ、またはアルキルスルファニルの1個以上の炭素原子に結合した1、2、3、4、または5個の水素原子は、1個のハロゲン原子、特にフッ素または塩素の原子によって置き換えられる。

【0032】

「ハロゲン」という表現は、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素のいずれの場合を示す。

【0033】

「CN」という表現は、シアノ基 ($-C\equiv N$) を示す。

【0034】

本発明の文脈において、「アリール」という表現は、通常6~14、特に好ましくは6~10個の炭素原子を有する単核または多核芳香族の炭化水素遊離基を含む。アリールの例は、特にフェニル、ナフチル、インデニル、フルオレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナфтаセニル、クリセニル、ピレニル等、特にフェニルまたはナフチルである。

【0035】

本発明の文脈において、「ヘタリル」という表現は、4~13個の炭素原子を有する単核または多核芳香族の炭化水素遊離基を含み、ここで、環メンバーとして、1、2、または3個の炭素原子は、1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基で置き換えられており、該ヘテロ原子及びヘテロ原子含有基がN、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される。ヘタリル基は、環メンバーの炭素または環メンバー窒素を介して分子の残りの部分に結合することができる。5員または6員の芳香族複素環式環（ヘテロ芳香族環またはヘタリルとも呼ばれる）の例は、2-フリル、3-フリル、2-チエニル、3-チエニル、2-ピロリル、3-ピロリル、3-ピラゾリル、4-ピラゾリル、5-ピラゾリル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、1,3,4-トリアゾール-2-イル、2-ピリジニル、3-ピリジニル、4-ピリジニル、3-ピリダジニル、4-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、5-ピリミジニル、及び2-ピラジニルである。8、9または10員の芳香族複素二環式環の例は、前述の5員または6員のヘテロ芳香族環の1つ及びもう1つの芳香族炭素環またはそれに縮合した5または6員の複素環を有するヘタリルであり、例えば、縮合したベンゼン、チオフエン、フラン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、またはピリミジン環である。これらの二環式ヘタリレンは、例えば、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、インドリル、インドリジニル、イソインドリル、インドゾリル、ベンゾフリル、特に2-ベンゾフリル、ベンゾチエニル、特に2-ベンゾチエニル、ベンゾ[b]チアゾリル、特に、2-ベンゾ[b]チアゾリル、ベンゾオキサゾリル、特に、2-ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、特に2-ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、特に2-ベンズイミダゾリル、イミダゾ[1,2-a]ピリジン-2-イル、チエノ[3,2-b]ピリジン-5-イル、イミダゾ[2,1-b]-チアゾール-6-イル、及び1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イルを含む。

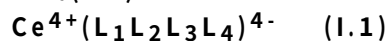
【0036】

本発明の化合物の好ましい部分構造を示す式に#が現れる場合、これが該分子の残りの部分への結合を示す。

【0037】

式(I.1)及び(I)のセリウム化合物

式(I.1) :



の化合物（式中、 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 は、上記及び以下に定義されたとおりである）は、

- 4つの配位子 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 が、全て同じ意味を有する化合物、
- 4つの配位子のうち3つが、同じ意味を有する化合物、
- 4つの配位子のうち2つが、同じ意味を有する化合物、及び
- 4つの配位子 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 が、全て異なる意味を有する化合物、

を含む。

【0038】

好ましくは、 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 が同じ意味を有する式(I.1)の化合物である。

10

【0039】

式(I.1)のセリウム化合物において、 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 は、互いに独立して、一般式(I.2)を有する二座配位子から選択される。以下の好ましい実施形態では、化合物(I.1)は、それらの二座配位子(I.2)の好ましい実施形態によって直接に定義される。

【0040】

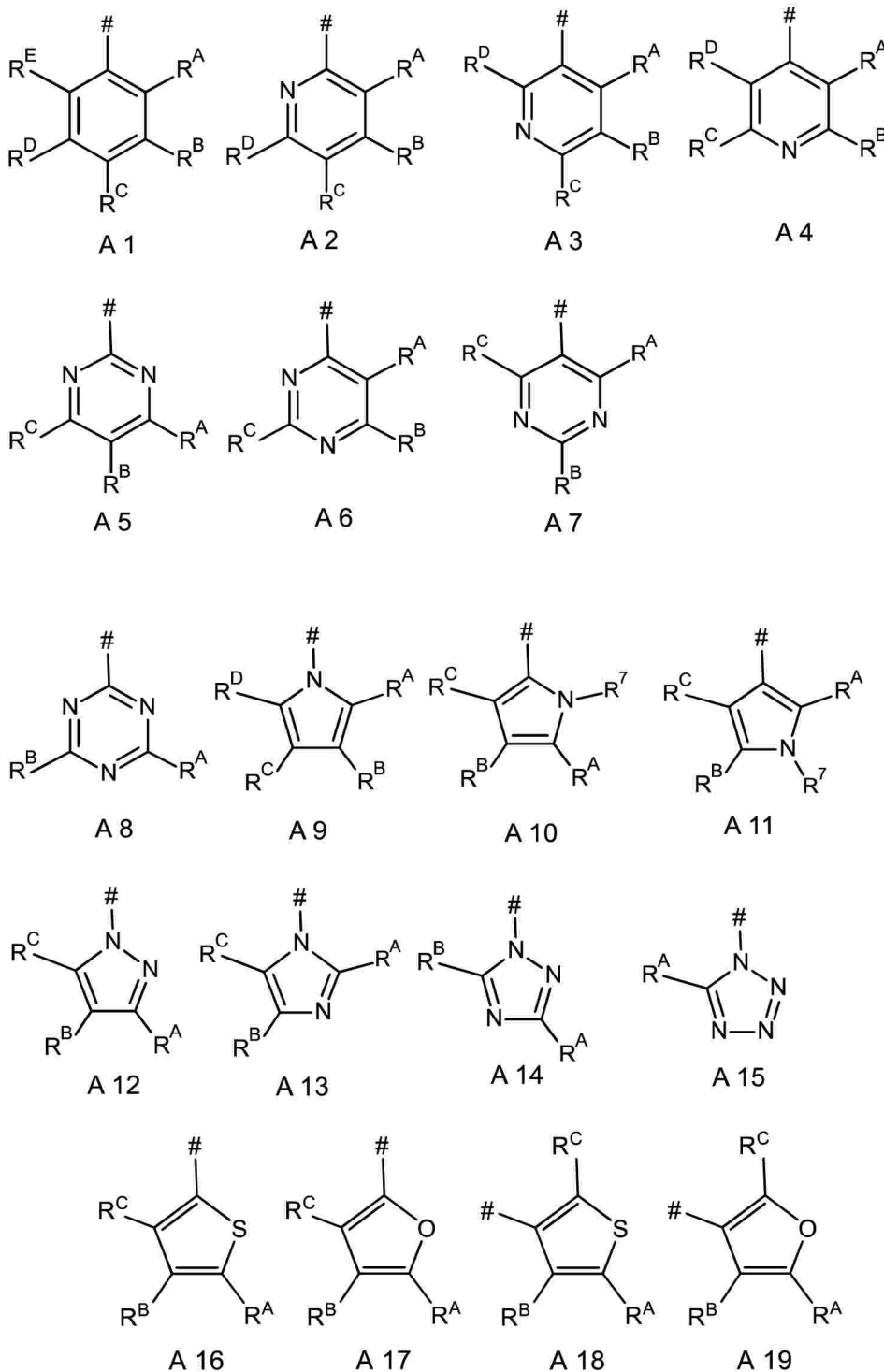
式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子が好ましい。式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、及びA1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A18、及びA19からなるA群から選択され、

20

30

40

50



式中、

$\#$ は、残りの式(I)の分子及び式(1.2)の配位子への結合を示し、

R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、及びフェニルから選択され、これは、非置換であるか、または C_1 - C_4 -アルキル及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つまたは5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表し；
 R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、
 式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている。

【0041】

別の好ましい実施形態は、式(I)の化合物及び式(1.2)の配位子であり、式中、
 R^1 及び R^2 は、独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、及びA1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、及びA15からなるA群から選択され、式中、
 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択され；
 R^{4a} 及び R^{4b} は、独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つまたは5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；
 R^5 は、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、または C_1 - C_4 -ハロアルキルを表す；また、
 R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_6 - C_{14} -アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている。

遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、それらの発生に関係なく、好ましくは、水素、CN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びフェニルから選択され、これは、非置換であるか、または C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている。

特に好ましくは、遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、互いに独立して、水素、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

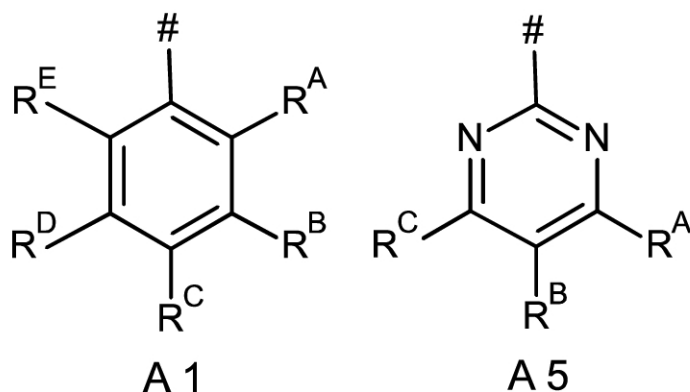
【0042】

別の特定の実施形態では、遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、互いに独立して、水素、CN、フッ素、塩素、及びフェニルから選択され、これは、 C_1 - C_2 -ハロアルキルから選択される1つまたは2つの同一または異なる遊離基で置換されている。

特に好ましくは、遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、全てフッ素を表す。

また、特に好ましくは、遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、水素であり、かつ、 R^C は、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。

好ましくは、式(I)及び式(1.2)の配位子において、 R^1 及び R^2 は、独立して、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、A1、及びA5から選択され、式中、

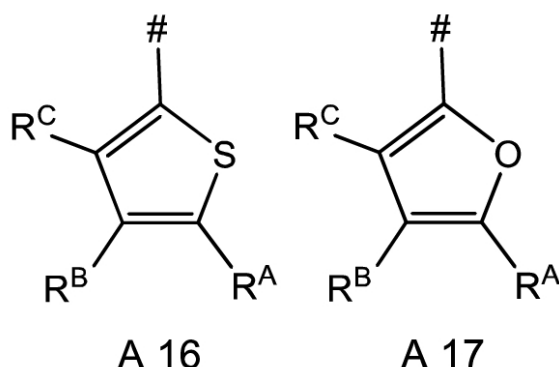


#は、残りの式(I)の分子及び式(1.2)の配位子への結合を示し、式中、
 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、水素、CN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びフェニルから選択され、これは、

非置換であるか、またはC₁-C₄-ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている。

【0043】

別の好ましい実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、R¹及びR²は、独立して、A16及びA17から選択され、式中、



10

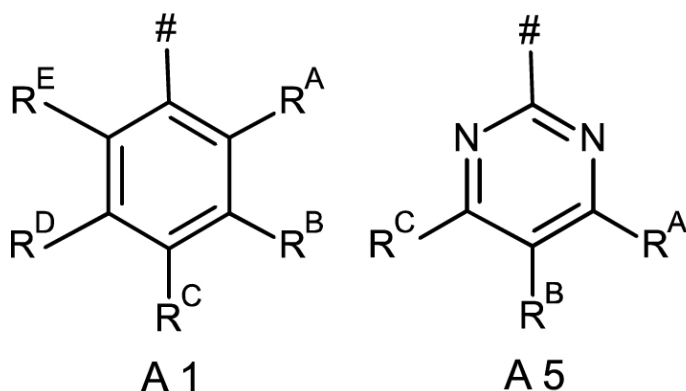
#は、残りの式(I)の分子及び式(I.2)の配位子への結合を示し、式中、

R^A、R^B、及びR^Cは、独立して、水素、CN、フッ素、塩素、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-フルオロアルキル、及びC₁-C₄-クロロアルキルから選択される。好ましくは、R^A、R^B、及びR^Cは、全て水素である。

20

【0044】

好ましい実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、R¹及びR²は、独立して、A1及びA5から選択され、式中、



30

#は、残りの式(I)の分子及び式(I.2)の配位子への結合を示し、式中、

R^A、R^B、R^C、R^D、及びR^Eは、独立して、水素、CN、フッ素、塩素、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-フルオロアルキル、C₁-C₄-クロロアルキル、及びフェニルから選択され、これは、非置換であるか、またはC₁-C₄-ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換されている。

40

【0045】

特に好ましい実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、R¹及びR²は、独立して、A1及びA5から選択され、式中、R^A、R^B、R^C、R^D、及びR^Eは、独立して、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

【0046】

別の特に好ましい実施形態では、式(I)において、R¹及びR²は、独立して、A1及びA5から選択され、式中、R^A、R^B、R^C、R^D、及びR^Eは、独立して、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

50

【0047】

別の好ましい実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、 R^1 及び R^2 は、独立して、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びA1から選択され、式中、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

【0048】

別の好ましい実施形態では、式(I)において、 R^1 及び R^2 は、独立して、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、 C_1 - C_4 -クロロアルキル、及びA1から選択され、式中、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

【0049】

特定の実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、 R^1 及び R^2 は、独立して、A1及びA5から選択され、式中、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、フッ素である。

【0050】

特定の実施形態では、式(I)において、 R^1 及び R^2 は、独立して、A1及びA5から選択され、式中、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、フッ素である。

【0051】

別の好ましい実施形態では、式(I)及び式(I.2)の配位子において、 R^1 及び R^2 は、A1であり、式中、 R^A 、 R^B 、 R^D 、及び R^E は、水素であり、かつ、 R^C は、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。

【0052】

別の好ましい実施形態では、式(I)において、 R^1 及び R^2 は、A1であり、式中、 R^A 、 R^B 、 R^D 、及び R^E は、水素であり、かつ、 R^C は、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。

【0053】

好ましくは、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子において、Yは、遊離基 CR^3 を表し、かつ、 R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 CF_3 、及びB1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、及びB15からなるB群から選択され、

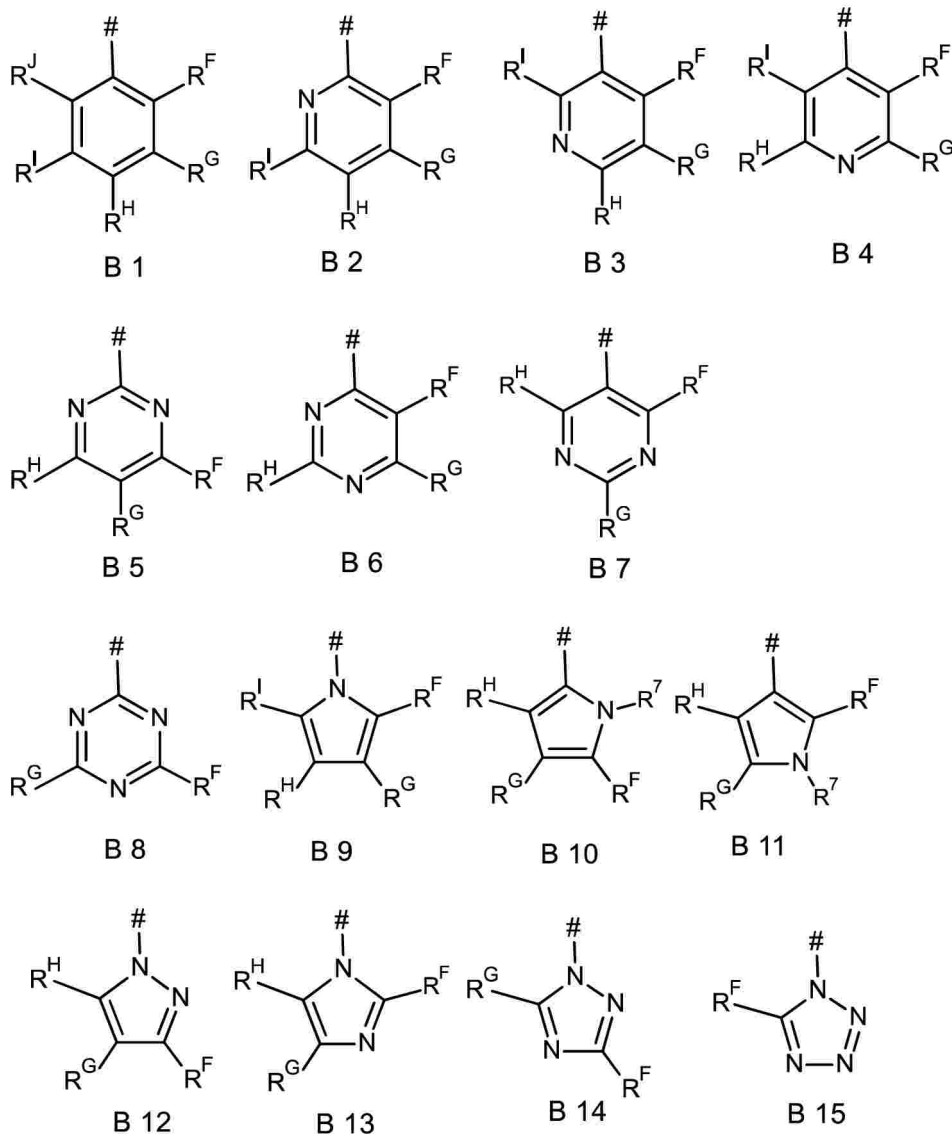
10

20

30

40

50



式中、#は、残りの式(1)の分子及び式(1.2)の配位子への結合を示し、
 R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択され；かつ、

R^7 は、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、または C_1 - C_{14} -アリアルを表し、
 式中、該アリアルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換されている。

好ましくは、遊離基 R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、それらの発生に関係なく、水素、CN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -フルオロアルキル、及び C_1 - C_4 -クロロアルキルから選択される。

【0054】

好ましい実施形態では、遊離基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E は、独立して、CN、フッ素、または塩素を表す。

式(1)及び式(1.2)の配位子において、Yは、好ましくは、遊離基 CR^3 を表し、式中、該 R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン CF_3 、及びB1から選択され、

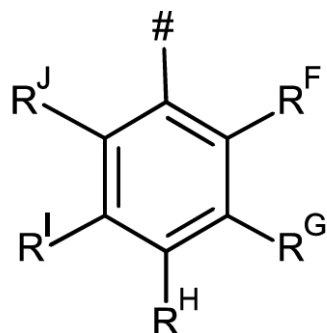
10

20

30

40

50

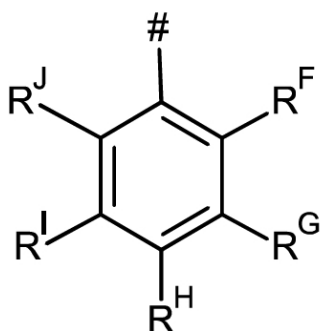


B 1

10

式中、#は、残りの式(1)の分子及び式(1.2)の配位子への結合を示し、式中、 R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、独立して、水素、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

式(1)及び式(1.2)の配位子において、Yは、好ましくは遊離基 CR^3 を表し、式中、該 R^3 は、B1を表し、



B 1

20

式中、#は、残りの式(1)の分子及び式(1.2)の配位子への結合を示し、式中、 R^F 、 R^G 、 R^H 、 R^I 、及び R^J は、独立して、CN、フッ素、及び塩素から選択される。

【0055】

別の好ましい実施形態では、Yは、遊離基 CR^3 を表し、式中、該 R^3 は、水素、CN、ニトロ、フッ素、塩素、及び CF_3 から選択される。

遊離基 R^{4a} 及び R^{4b} は、それらの発生に関係なく、好ましくは水素及び C_1 - C_4 -アルキルから選択される。

遊離基 R^5 は、その発生に関係なく、好ましくはCN、フッ素、塩素、 C_1 - C_4 -アルキル、及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される。

40

遊離基 R^6 は、その発生に関係なく、好ましくは水素及び C_1 - C_4 -アルキルから選択される。

遊離基 R^7 は、その発生に関係なく、好ましくは水素、 C_1 - C_4 -アルキル、及び C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される。

【0056】

第1の好ましい実施形態Aでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、特に C_1 - C_4 -アルキルまたは C_1 - C_4 -ハロアルキルを表

50

す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

【0057】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ を表し、特に C_1 - C_4 -アルキルまたは C_1 - C_4 -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物は好ましい。

【0058】

第2の好ましい実施形態Bでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、B1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、またはB15、特にB1を表し； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、特に C_1 - C_4 -アルキルまたは C_1 - C_4 -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

10

【0059】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、B1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、またはB15、特にB1を表し； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $NR^{4a}R^{4b}$ 、特に C_1 - C_4 -アルキルまたは C_1 - C_4 -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物は好ましい。

20

【0060】

第3の好ましい実施形態Cでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、B1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、またはB15、特にB1を表し； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、またはA15、特にA1またはA5を表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

【0061】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、B1、B2、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12、B13、B14、またはB15、特にB1を表し； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、またはA15、特にA1またはA5を表す、式(I)の化合物は好ましい。

30

【0062】

第4の好ましい実施形態Dでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、またはA15、特にA1またはA5を表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

40

【0063】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、またはA15、特にA1またはA5を表す、式(I)の化合物は好ましい。

【0064】

第5の好ましい実施形態Eでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 が、A1を表し； R^2 が、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロア

50

ルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、特に、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキルまたは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

【0065】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特にフッ素、CN、及びニトロから選択され； R^1 は、A1を表し； R^2 が、CN、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキルスルファニル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、特に $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキルまたは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物は好ましい。

【0066】

第6の好ましい実施形態Fでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特に水素から選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A16またはA17を表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

【0067】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特に水素から選択され； R^1 及び R^2 が、互いに独立して、A16またはA17を表す、式(I)の化合物は好ましい。

【0068】

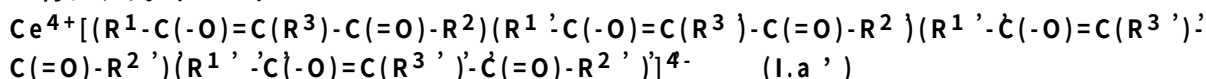
第7の好ましい実施形態Gでは、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特に水素から選択され； R^1 が、A16またはA17を表し； R^2 が、CN、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキルスルファニル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、特に $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキルまたは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物及び式(I.2)の配位子は好ましい。

【0069】

特に、X及びWが、SまたはO、特にOを表し；Yが、 CR^3 を表し、式中、該 R^3 が、水素、CN、ニトロ、及びハロゲン、特に水素から選択され； R^1 が、A16またはA17を表し； R^2 が、CN、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルコキシ、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキルスルファニル、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、特に $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキルまたは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -ハロアルキルを表す、式(I)の化合物は好ましい。

【0070】

特に、式(I.a')



の化合物は好ましく、式中、該 $(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3)$ 、 $(\text{R}^1', \text{R}^2', \text{R}^3')$ 、 $(\text{R}^1'', \text{R}^2'', \text{R}^3'')$ 、及び $(\text{R}^1''', \text{R}^2''', \text{R}^3''')$ は、それぞれ次の表1の1行に示されている定義から選択される。

表1：

10

20

30

40

50

	R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
1.	メチル	メチル	H
2.	メチル	メチル	CN
3.	メチル	メチル	F
4.	メチル	メチル	Cl
5.	メチル	メチル	NO ₂
6.	メチル	メチル	ペンタフルオロフェニル
7.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
8.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
9.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
10.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
11.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
12.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
13.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
14.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
15.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
16.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	H
17.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	CN
18.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	F
19.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	Cl
20.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	NO ₂
21.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	ペンタフルオロフェニル
22.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
23.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
24.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
25.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
26.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
27.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
28.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
29.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
30.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
31.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	H
32.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	CN
33.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	F
34.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	Cl
35.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	NO ₂
36.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロフェニル
37.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
38.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
39.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
40.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
41.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
42.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
43.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
44.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
45.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
46.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	H
47.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	CN

10

20

30

40

50

	R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
48.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	F
49.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	Cl
50.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	NO ₂
51.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ペンタフルオロフェニル
52.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
53.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
54.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
55.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
56.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
57.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
58.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
59.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
60.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
61.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	H
62.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	CN
63.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	F
64.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	Cl
65.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	NO ₂
66.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	ペンタフルオロフェニル
67.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
68.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
69.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
70.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
71.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
72.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
73.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
74.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
75.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
76.	tert-ブチル	tert-ブチル	H
77.	tert-ブチル	tert-ブチル	CN
78.	tert-ブチル	tert-ブチル	F
79.	tert-ブチル	tert-ブチル	Cl

10

20

30

40

50

	$R^1, R^{1'}, R^{1''}, R^{1'''}$	$R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^{2'''}$	$R^3, R^{3'}, R^{3''}, R^{3'''}$
80.	tert-ブチル	tert-ブチル	NO_2
81.	tert-ブチル	tert-ブチル	ペンタフルオロフェニル
82.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
83.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
84.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
85.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
86.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
87.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
88.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
89.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
90.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
91.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	H
92.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	CN
93.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	F
94.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	Cl
95.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	NO_2
96.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	ペンタフルオロフェニル
97.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
98.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
99.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
100.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
101.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
102.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
103.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
104.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
105.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
106.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	H
107.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	CN
108.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	F
109.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	Cl
110.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	NO_2
111.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル
112.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
113.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル

10

20

30

40

50

	$R^1, R^{1'}, R^{1''}, R^{1'''}$	$R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^{2'''}$	$R^3, R^{3'}, R^{3''}, R^{3'''}$
114.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
115.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ピリジル
116.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ピリジル
117.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ピリジル
118.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
119.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
120.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
121.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	H
122.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	CN
123.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	F
124.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	Cl
125.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	NO ₂
126.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
127.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
128.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
129.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
130.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
131.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
132.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
133.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
134.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
135.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
136.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	H
137.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	CN
138.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	F
139.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	Cl
140.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	NO ₂
141.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
142.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
143.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
144.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
145.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
146.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
147.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
148.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
149.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
150.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
151.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
152.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
153.	フェニル	ペンタフルオロエチル	H
154.	フラン-2-イル	トリフルオロメチル	H
155.	フラン-2-イル	ペンタフルオロエチル	H
156.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
157.	3',5'-ビス(トリフ	ペンタフルオロエチル	H

10

20

30

40

50

	R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
	ル オ ロ メ チ ル)- [1, 1' -ビフェニル]- 4-イル		
158.	3', 5' -ビス(トリフル ル オ ロ メ チ ル)- [1, 1' -ビフェニル]- 4-イル	トリフルオロメチル	H
159.	4-フルオロ-3-トリフル ルオロメチル-フェニ ル	ペンタフルオロエチル	H
160.	4-フルオロ-3-トリフル ルオロメチル-フェニ ル	3, 5-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	H
161.	3, 4, 5-トリフルオロフ ェニル	3, 4, 5-トリフルオロフ ェニル	H
162.	3, 4, 5-トリフルオロフ ェニル	ペンタフルオロエチル	H
163.	4-(トリフルオロメチ ル)フェニル	4-(トリフルオロメチ ル)フェニル	H
164.	4-(トリフルオロメチ ル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
165.	2, 4, 6-トリス(トリフル ルオロメチル)フェニ ル	2, 4, 6-トリス(トリフル ルオロメチル)フェニル	H
166.	2, 4, 6-トリス(トリフル ルオロメチル)フェニ ル	ペンタフルオロエチル	H
167.	3, 5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	CN
168.	2, 4, 6-トリス(トリフル ルオロメチル)フェニ ル	2, 4, 6-トリス(トリフル ルオロメチル)フェニル	CN
169.	3, 5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
170.	3, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	3, 4-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	H
171.	3, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
172.	3, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
173.	3, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
174.	3, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	3, 4-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	CN
175.	4-シアノ-3-(トリフル ルオロメチル)-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	H
176.	4-シアノ-3-(トリフル ルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
177.	3, 5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CN
178.	4-シアノ-2, 6-ビス(ト リフルオロメチル)-フ ェニル	4-シアノ-2, 6-ビス(ト リフルオロメチル)-フ ェニル	H
179.	4-シアノ-2, 6-ビス(ト リフルオロメチル)-フ ェニル	ペンタフルオロエチル	H
180.	2, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	2, 6-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	H
181.	2, 4-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	2, 6-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	CN
182.	4-(3', 5'-ビス(トリフ	ペンタフルオロエチル	H

10

20

30

40

50

	R ¹ , R ^{1'} , R ^{1''} , R ^{1'''}	R ² , R ^{2'} , R ^{2''} , R ^{2'''}	R ³ , R ^{3'} , R ^{3''} , R ^{3'''}
	ルオロメチル)フェニ ル)-2,6-ビス(トリフ ルオロメチル)-フェニ ル		
183.	フェニル	フェニル	CN
184.	3,5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロ メチル)-フェニル	CF ₃
185.	3,5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	CF ₃
186.	フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
187.	3,5-ビス(トリフルオ ロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
188.	3,4,5-トリフルオロフ ェニル	3,4,5-トリフルオロフ ェニル	CF ₃
189.	4-(トリフルオロメチ ル)フェニル	4-(トリフルオロメチ ル)フェニル	CF ₃
190.	フェニル	フェニル	CF ₃

【 0 0 7 1 】

特に、式 (I. a) の化合物は好ましく、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、表 2 で定義されているとおりである。

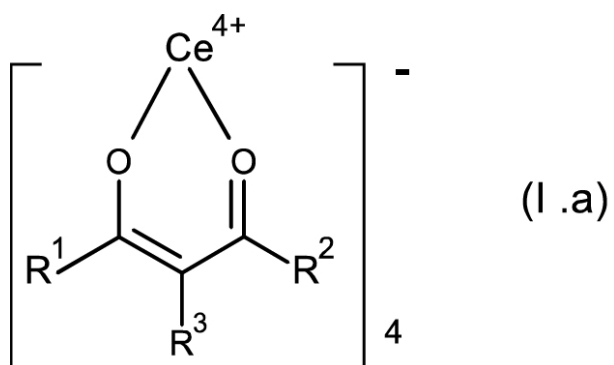


表 2：

	R ¹	R ²	R ³
1.	メチル	メチル	H
2.	メチル	メチル	CN
3.	メチル	メチル	F
4.	メチル	メチル	Cl
5.	メチル	メチル	NO ₂
6.	メチル	メチル	ペンタフルオロフェニル
7.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
8.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
9.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
10.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
11.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
12.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
13.	メチル	メチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
14.	メチル	メチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
15.	メチル	メチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
16.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	H
17.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	CN
18.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	F
19.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	Cl
20.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	NO ₂
21.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	ペンタフルオロフェニル
22.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
23.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
24.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
25.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
26.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
27.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
28.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
29.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
30.	トリフルオロメチル	トリフルオロメチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
31.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	H
32.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	CN
33.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	F
34.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	Cl
35.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	NO ₂
36.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロフェニル
37.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
38.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
39.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
40.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
41.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
42.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
43.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
44.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル

10

20

30

40

50

	R ¹	R ²	R ³
			ル
45.	ペンタフルオロエチル	ペンタフルオロエチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
46.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	H
47.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	CN
48.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	F
49.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	Cl
50.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	NO ₂
51.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ペンタフルオロフェニル
52.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
53.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
54.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
55.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
56.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
57.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
58.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
59.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
60.	ヘプタフルオロ-n-プロピル	ヘプタフルオロ-n-プロピル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
61.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	H
62.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	CN
63.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	F
64.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	Cl
65.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	NO ₂
66.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	ペンタフルオロフェニル
67.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
68.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
69.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
70.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ビリジル
71.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ビリジル
72.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-4-ビリジル
73.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
74.	ヘプタフルオロイソプロピル	ヘプタフルオロイソプロピル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル

10

20

30

40

50

	R ¹	R ²	R ³
	ビル		ル
75.	ヘプタフルオロイソプロビル	ヘプタフルオロイソプロビル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
76.	tert-ブチル	tert-ブチル	H
77.	tert-ブチル	tert-ブチル	CN
78.	tert-ブチル	tert-ブチル	F
79.	tert-ブチル	tert-ブチル	Cl
80.	tert-ブチル	tert-ブチル	NO ₂
81.	tert-ブチル	tert-ブチル	ペンタフルオロフェニル
82.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
83.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
84.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
85.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
86.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
87.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
88.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
89.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
90.	tert-ブチル	tert-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
91.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	H
92.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	CN
93.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	F
94.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	Cl
95.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	NO ₂
96.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	ペンタフルオロフェニル
97.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
98.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
99.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
100.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ピリジル
101.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ピリジル
102.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ピリジル
103.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
104.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
105.	ノナフルオロ-n-ブチル	ノナフルオロ-n-ブチル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
106.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	H
107.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	CN
108.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	F
109.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	Cl
110.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	NO ₂
111.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル
112.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
113.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
114.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
115.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ピリジル
116.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ピリジル
117.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ピリジル

10

20

30

40

50

	R ¹	R ²	R ³
118.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
119.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
120.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
121.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	H
122.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	CN
123.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	F
124.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	Cl
125.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	NO ₂
126.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
127.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
128.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
129.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
130.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
131.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
132.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
133.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
134.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
135.	4-ピリミジル	4-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
136.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	H
137.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	CN
138.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	F
139.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	Cl
140.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	NO ₂
141.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	ペンタフルオロフェニル
142.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェニル
143.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル
144.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル
145.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ピリジル
146.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ピリジル
147.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ピリジル
148.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-2-ベンゾニトリル
149.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-3-ベンゾニトリル
150.	2-ピリミジル	2-ピリミジル	テトラフルオロ-4-ベンゾニトリル
151.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
152.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
153.	フェニル	ペンタフルオロエチル	H
154.	フラン-2-イル	トリフルオロメチル	H
155.	フラン-2-イル	ペンタフルオロエチル	H
156.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
157.	3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	ペンタフルオロエチル	H

10

20

30

40

50

	R ¹	R ²	R ³
158.	3', 5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル	トリフルオロメチル	H
159.	4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
160.	4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
161.	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	H
162.	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	ペンタフルオロエチル	H
163.	4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	H
164.	4-(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
165.	2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	H
166.	2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
167.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
168.	2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	CN
169.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
170.	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
171.	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
172.	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
173.	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
174.	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
175.	4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
176.	4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
177.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CN
178.	4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
179.	4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
180.	2, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
181.	2, 4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
182.	4-(3', 5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
183.	フェニル	フェニル	CN
184.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CF ₃
185.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	CF ₃

10

20

30

40

	R ¹	R ²	R ³
186.	フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
187.	3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CF ₃
188.	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	3, 4, 5-トリフルオロフェニル	CF ₃
189.	4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	CF ₃
190.	フェニル	フェニル	CF ₃

特に、式 (1.a) の化合物は好ましく、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、表3で定義されているとおりである。

表3：

	R^1	R^2	R^3
191.	ペンタフルオロフェニル	ペンタフルオロフェニル	H
192.	フェニル	フェニル	CN
193.	tert-ブチル	tert-ブチル	H
194.	tert-ブチル	tert-ブチル	CN
195.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
196.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
197.	フェニル	ペンタフルオロエチル	H
198.	フラン-2-イル	トリフルオロメチル	H
199.	フラン-2-イル	ペンタフルオロエチル	H
200.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
201.	3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	ペンタフルオロエチル	H
202.	3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル	トリフルオロメチル	H
203.	4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
204.	4-フルオロ-3-トリフルオロメチル-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
205.	3,4,5-トリフルオロフェニル	3,4,5-トリフルオロフェニル	H
206.	3,4,5-トリフルオロフェニル	ペンタフルオロエチル	H
207.	4-(トリフルオロメチル)フェニル	4-(トリフルオロメチル)フェニル	H
208.	4-(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
209.	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	H
210.	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	ペンタフルオロエチル	H
211.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
212.	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル	CN
213.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
214.	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
215.	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	トリフルオロメチル	H
216.	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル
217.	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
218.	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	3,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
219.	4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
220.	4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
221.	3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	CN
222.	4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H

10

20

30

40

50

	R ¹	R ²	R ³
223.	4-シアノ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H
224.	2,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	H
225.	2,4-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	CN
226.	4-(3',5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル	ペンタフルオロエチル	H

【0073】

式(I.a)では、セリウム原子に結合した4つの配位子L₁、L₂、L₃、及びL₄は、同じ意味を有する。

【0074】

式(I.1)及び(I)のホモレプティック化合物は、β-ジケトン配位子をセリウム塩と反応させることによって製造される。通常、該セリウム塩は、反応媒体に可溶である。適切な塩は、硝酸セリウムアンモニウム及び硫酸セリウムアンモニウムである。該β-ジケトン配位子は、市販されているか、または当業者に知られている合成によって調製することができる。

【0075】

式(I.1)のヘテロレプティック化合物は、

- 適切な溶媒において、2つの異なるホモレプティックセリウム化合物を混合すること、
 - ホモレプティックセリウム化合物を、化合物の配位子とは異なる配位子またはそのアルカリ/土類アルカリ塩と混合すること、
 - 2つの異なるホモレプティックセリウム化合物の蒸着、
 - 化合物の配位子とは異なる配位子を持つホモレプティックセリウム化合物の蒸着（蒸気共凝縮）
- によって製造される。

【0076】

成分

本発明の文脈において、電子成分は、一般式(I.1)または(I)の化合物または一般式(I.1)または(I)の化合物を含む半導体マトリックス材料の特性を利用する個別のまたは統合された電気成分であると理解されている。特別な実施形態では、電子成分は、特に2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、またはそれ以上の層を含む層構造を有し、ここで、層の少なくとも1つは、少なくとも1種の一般式(I.1)または(I)の化合物を含む。特に、電子成分は、特に2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、またはそれ以上の層を含む層構造を有し、ここで、層の少なくとも1つは、少なくとも1種の一般式(I)の化合物を含む。各層はまた、無機材料を含んでもよく、または該成分は、完全に無機材料から構成された層を含んでもよい。

【0077】

好ましくは、該電子成分は、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機エレクトロルミネセントデバイス、有機太陽電池（OSC）、エレクトロフォトグラフィー用のデバイス、有機光学検出器、有機光受容体、発光電気化学セル（LEC）、及び有機レーザーダイオードから選択される。該有機電界効果トランジスタ（OFET）は、好ましくは有機薄膜トランジスタ（OTFT）である。該有機エレクトロルミネセントデバイスは、好ましくは有機発光ダイオード（OLED）である。該有機太陽電池は、好ましくは励起子太陽電池、色素増感太陽電池（DSSC）、またはペロブスカイト太陽電池である。該エレクトロフォトグラフィー用のデバイスは、好ましくは有機光伝導体（OPC）中の光伝導性材料である。

【0078】

好ましくは、本発明による電子成分は、有機発光ダイオード、有機太陽電池、光起電力セル、有機ダイオードまたは有機トランジスタ、好ましくは電界効果トランジスタ、または薄膜トランジスタ、またはペロブスカイト太陽電池の形態である。

【0079】

該電子成分は、好ましくは、特に有機発光ダイオード（OLED）の形態の有機電気発光デバイスであってもよい。有機エレクトロルミネセントデバイスは、陰極、陽極、及び少なくとも1つの発光層を含む。また、それは、これらの層の他に、他の層、例えば、1つ以上の空孔注入層、空孔輸送層、空孔遮断層、電子輸送層、電子注入層、励起子遮断層、電子遮断層、及び／または電荷生成層を含んでもよい。励起子遮断機能等を備えた中間層は、2つの発光層の間に挿入することもできる。これらの層の全てが必ずしも存在する必要はない。

【0080】

好ましい実施形態は、式(I.1)または(I)の化合物を含む層が空孔輸送層または空孔注入層である、特にOLEDの形態の電子成分であり、特に、式(I)の化合物を含む層が空孔輸送層、空孔注入層、または電子遮断層である、特にOLEDの形態の電子成分である。一般に、空孔注入層は、陽極から有機半導体マトリックス材料への電子注入を容易にする層である。該空孔注入層は、陽極に隣接して直接に配置することができる。該空孔輸送層は、空孔を陽極から発光層に輸送し、空孔注入層と発光層との間に配置される。

【0081】

好ましい実施形態は、有機太陽電池の形態の電子成分である。一般に、有機太陽電池は、層状であり、通常、少なくとも次の層を含む：陽極、少なくとも1つの光活動層、及び陰極。これらの層は、一般に、該目的で一般的に使用される基板に適用される。太陽電池の光活動性領域は、2つの層を含み得、それらのそれぞれは、均質な組成物を有し、平坦な供与体-受容体ヘテロ接合を形成する。光活動性領域は、混合層も含み、供与体-受容体バルクヘテロ接合の形態で供与体-受容体ヘテロ接合を形成できる。有機太陽電池は、これらの層の他に、例えば、以下から選択される他の層を含むこともできる：

- 電子輸送層の特性を備えた層（電子輸送層、ETL）、
- 空孔伝導材料を含む層（空孔輸送層、HTL、これらは、放射線を吸収する必要はない）、
- 励起子層及び空孔遮断層（例えば、EBL、これらは吸収してはならず）、
- 倍増層。

【0082】

別の好ましい実施形態は、式(I.1)または(I)の化合物を含む層が電子伝導特性（電子輸送層、ETL）を有する有機太陽電池の形態の電子成分である。特に、該電子成分は、式(I)の化合物を含む層が電子伝導特性（電子輸送層、ETL）を有する有機太陽電池の形態である。

【0083】

特別な実施形態は、特に有機太陽電池の形態の電子成分であり、ここで、式(I.1)または(I)の化合物の少なくとも1種を含む層は、直列型デバイスまたは多重積重型デバイス内において光吸収ユニットを他の光吸収ユニットに接続するpn-接合の一部、及び/または陰極または陽極を光吸収ユニットに接続するpn-接合である。特に、該電子成分は、有機太陽電池の形態であり、ここで、式(I)の化合物の少なくとも1種を含む層は、直列型デバイスまたは多重積重型デバイス内において光吸収ユニットを他の光吸収ユニットに接続するpn-接合の一部、及び/または陰極または陽極を光吸収ユニットに接続するpn-接合である。

【0084】

半導体マトリックス材料

本発明による式(I.1)または(I)の化合物及びそれらの電荷移動複合体や還元生成物は、有機半導体マトリックス材料のドーピング剤として、特に空孔輸送層におけるp-ドーパントとして使用できる。ドーパされた半導体マトリックス材料は、上記で定義されたように、好ましくは少なくとも1種の電子供与体及び少なくとも1種の式(I.1)または(I)の化合物を含む。該電子供与体は、好ましくは、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシ-フェニル)ベンジジン(MeO-TPD)、(2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン(spiro-TTB)、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、

10

20

30

40

50

N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スピロ-ビフルオレン、9,9-ビス[4-(N,N-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ)フェニル]-9H-フルオレン、2,2'-ビス[N,N-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-9,9-スピロ-ビフルオレン、N,N'-((9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン)(BPAPF)、N,N'-ビス(フェナントレン-9-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、1,3,5-トリス{4-[ビス(9,9-ジメチル-フルオレン-2-イル)アミノ]フェニル}ベンゼン、トリ(テルフェニル-4-イル)アミン、ジアミノテルフェニレン、ジアミノトリメチルフェニルインダン、N,N'-ビス(9,9-ジメチル-フルオレン-2-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(BF-DPB)、N,N'-((9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン)(BPAPF)、N₄N₄N₄'N₄'-テトラキス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TDMFB)、N-([1,1'-ビフェニル]-2-イル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビ[フルオレン]-2-アミン、(2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロビ[9H-フルオレン])(spiro-MeO-TPD)、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン、及びそれらの混合物から選択される。

【0085】

適切なジアミノターフェニル類は、DE 102012007795に記載され、ジアミノトリメチルフェニルインダン類は、WO 2018/206769に記載されている。

【0086】

特に、該電子供与体は、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシ-フェニル)ベンジジン(MeO-TPD)、(2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン(spiro-TTB)、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スピロ-ビフルオレン、9,9-ビス[4-(N,N-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ)フェニル]-9H-フルオレン、2,2'-ビス[N,N-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-9,9-スピロ-ビフルオレン、N,N'-((9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン)(BPAPF)、N,N'-ビス(フェナントレン-9-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、1,3,5-トリス{4-[ビス(9,9-ジメチル-フルオレン-2-イル)アミノ]フェニル}ベンゼン、トリ(テルフェニル-4-イル)アミン、N-(4-(6-((9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)(6-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(6-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(4-(6-([1,1'-ビフェニル]-4-イル(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン、N,N-ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-3-(4-(ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)アミノ)フェニル)-1,1,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-5-アミン、N-(4-(6-(ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビ[フルオレン]-2-イル(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビ[フルオレン]-2-アミン、N-(4-(6-(ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)ジベンゾ[b,d]フラン-2-アミン、9-(4-(6-(9H-カルバゾール-9-イル)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-9H-カルバゾール、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-3-(4-(1,1'-ビフェニル)-4-イル(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-N-(4-メトキシフェニル)-1,1,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-5-アミン、3-(4-(ビス(6-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)アミノ)フ

10

20

30

40

50

エニル)-N,N-ビス(6-メトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-1,1,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-5-アミン、N1-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N1-(4-(6-([1,1'-ビフェニル]-4-イル(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N4,N4-ジフェニルベンゼン-1,4-ジアミン、N,N-ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-4'-(6-(4-(ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)アミノ)フェニル)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン、N-(4-(5-(ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン、N-(4-(6-(ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン、N,N'-ビス(9,9-ジメチル-フルオレン-2-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(BF-DPB)、N,N'-((9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン)(BPAPF)、N4,N4,N4',N4'-テトラキス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TDMFB)、N-([1,1'-ビフェニル]-2-イル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビ[フルオレン]-2-アミン、(2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロビ[9H-フルオレン])(spiro-MeO-TPD)、N-(4-(5-(ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン及びN-(4-(6-(ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)-1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-1-イル)フェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンの混合物、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン、及びそれらの混合物から選択される。

【0087】

勿論、他の適切な有機半導体マトリックス材料、特に半導体の特性を有する空孔伝導性の材料も使用することができる。

【0088】

ドーピング

ドーピングは、特に式(I.1)または(I)の化合物に対するマトリックス分子のモル比が10000:1~1:1、好ましくは1000:1~2:1、特に5:1~100:1であるような方法で行うことができる。特に、ドーピングは、特に式(I)の化合物に対するマトリックス分子のモル比が10000:1~1:1、好ましくは1000:1~2:1、特に5:1~100:1であるような方法で行うことができる。

【0089】

ドーピングされた半導体マトリックス材料の調製

本発明による一般式(I.1)または(I)の化合物を用いた特定のマトリックス材料（以下では、空孔伝導性マトリックスHTとしても示される）のドーピングは、次のプロセス中の1つまたはそれらの組み合わせによって行うことができる：

- 真空中において、HTの供給源及び少なくとも1種の一般式(I.1)及び(I)の化合物、特に少なくとも1種の一般式(I)の化合物の供給源を混合蒸発するプロセス。
- HT及び少なくとも1種の一般式(I.1)または(I)の化合物、特に少なくとも1種の一般式(I)の化合物を連続に沈着した後、熱処理によってドーピング剤を内向きに拡散させるプロセス。
- 少なくとも1種の一般式(I.1)または(I)の化合物、特に少なくとも1種の一般式(I)の化合物の溶液をHT層に添加した後、熱処理によって溶媒を蒸発させるプロセス。
- 該HT層の片面または両面に、少なくとも1種の一般式(I.1)または(I)の化合物、特に少なくとも1種の一般式(I)の化合物の層を塗布するプロセス（HT層の表面をドーピングするプロセス）。
- ホスト及び少なくとも1種の一般式(I.1)または(I)の化合物、特に少なくとも1種の一般

式(I)の化合物の溶液を調製し、また、例えば、コーティング、キャストイングまたは印刷技術、または当業者に知られている他のフィルム調製技術によって、該溶液からフィルムを形成するプロセス。

【0090】

本発明の別の目的は、化合物(I.1)またはその混合物、または化合物(I)またはその混合物、特に上記で定義された化合物(I)またはその混合物の

- 有機半導体として、
- 有機半導体マトリックス材料におけるドーピング剤として、特に空孔輸送層におけるp-ドーパントとして、
- 電子伝達材料として、
- 電荷注入層における電荷注入剤として、
- 有機電池における陽極材料として、
- エレクトロクロミック材料として

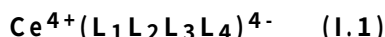
の使用である。

【0091】

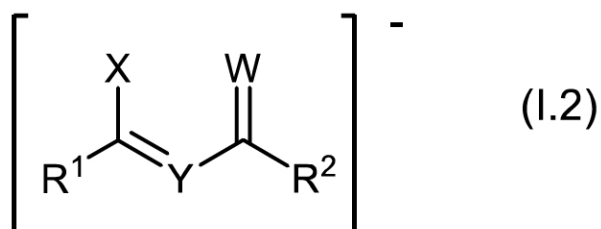
本発明のさらなる目的は、上記で定義された化合物(I.1)または(I)の還元によって得られたCe(III)複合体陰イオンまたは電子供与体を用いた上記で定義された化合物(I.1)または(I)の電荷移動複合体の、有機伝導体またはエレクトロクロミック材料としての使用である。

【0092】

本発明のさらなる目的は、一般式(I.1)



の化合物及びその混合物であり、式中、 L_1 、 L_2 、 L_3 、及び L_4 は、互いに独立して、一般式(I.2)を有する二座配位子であり、



式中、X及びWは、互いに独立して、O、S、または NR^6 を表し；

Yは、Nまたは CR^3 を表し；

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、CN、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリアルまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリアル及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^8 で置換され；

R^3 は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_6 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_6 -ハロアルコキシ、 C_1 - C_6 -アルキルスルファニル、 C_1 - C_6 -ハロアルキルスルファニル、 $\text{NR}^{4a}\text{R}^{4b}$ 、4~13個の炭素原子を有する C_6 - C_{14} -アリアルまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、 NR^7 、O、S、SO、及び SO_2 から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリアル及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

R^{4a} 及び R^{4b} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_6 -アルキル、または C_6 - C_{14} -アリアルを表し、式中、該アリアルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基 R^5 で置換され；

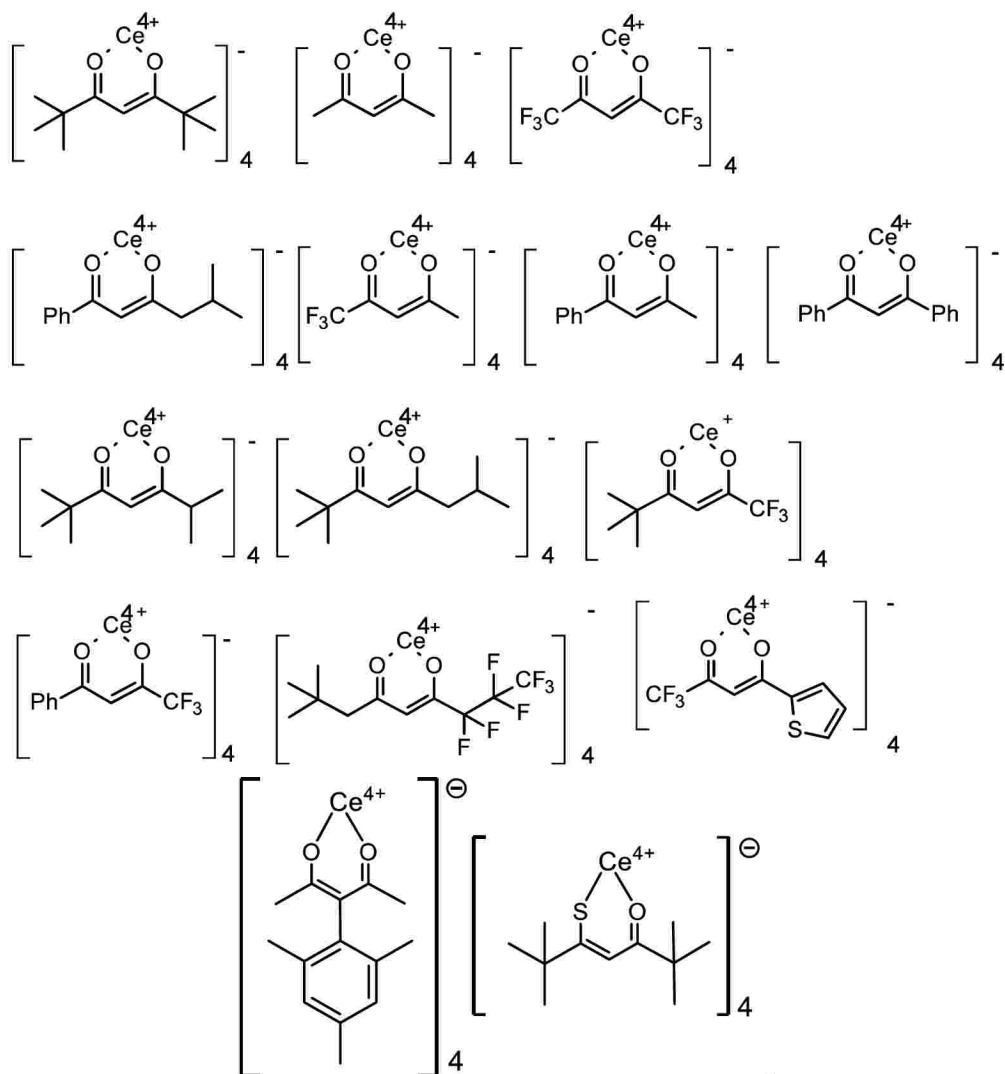
R⁵は、CN、ハロゲン、C₁-C₄-アルキル、またはC₁-C₄-ハロアルキルを表し；

R⁶は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

R⁷は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

R⁸は、CN、ハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-ハロアルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、これは、非置換であるか、またはC₁-C₄-アルキル及びC₁-C₄-ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

ただし、次の化合物は除外される：



【0093】

本発明のさらなる目的は、一般式(I)

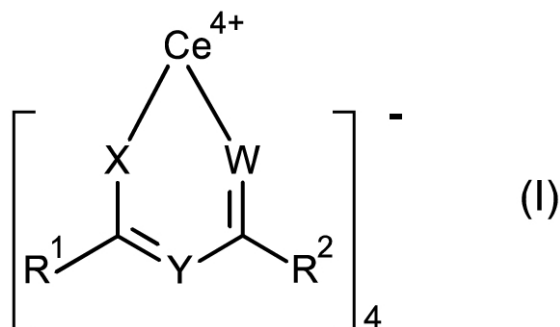
10

20

30

40

50



10

の化合物及びそれらの電荷移動複合体、それらの還元生成物、及びそれらの混合物であり、式中、

X及びWは、互いに独立して、O、S、またはNR⁶を表し；

Yは、NまたはCR³を表し；

R¹及びR²は、互いに独立して、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁸で置換され；

20

R³は、水素、CN、ニトロ、ハロゲン、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、C₁-C₆-アルコキシ、C₁-C₆-ハロアルコキシ、C₁-C₆-アルキルスルファニル、C₁-C₆-ハロアルキルスルファニル、NR^{4a}R^{4b}、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

R^{4a}及びR^{4b}は、互いに独立して、水素、C₁-C₆-アルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

30

R⁵は、CN、ハロゲン、C₁-C₄-アルキル、またはC₁-C₄-ハロアルキルを表し；

R⁶は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、4～13個の炭素原子を有するC₆-C₁₄-アリールまたはヘタリルを表し、式中、該ヘタリルは、N、NR⁷、O、S、SO、及びSO₂から選択される1、2、または3個の同一または異なるヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を環メンバーとして有し、式中、該アリール及びヘタリルは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

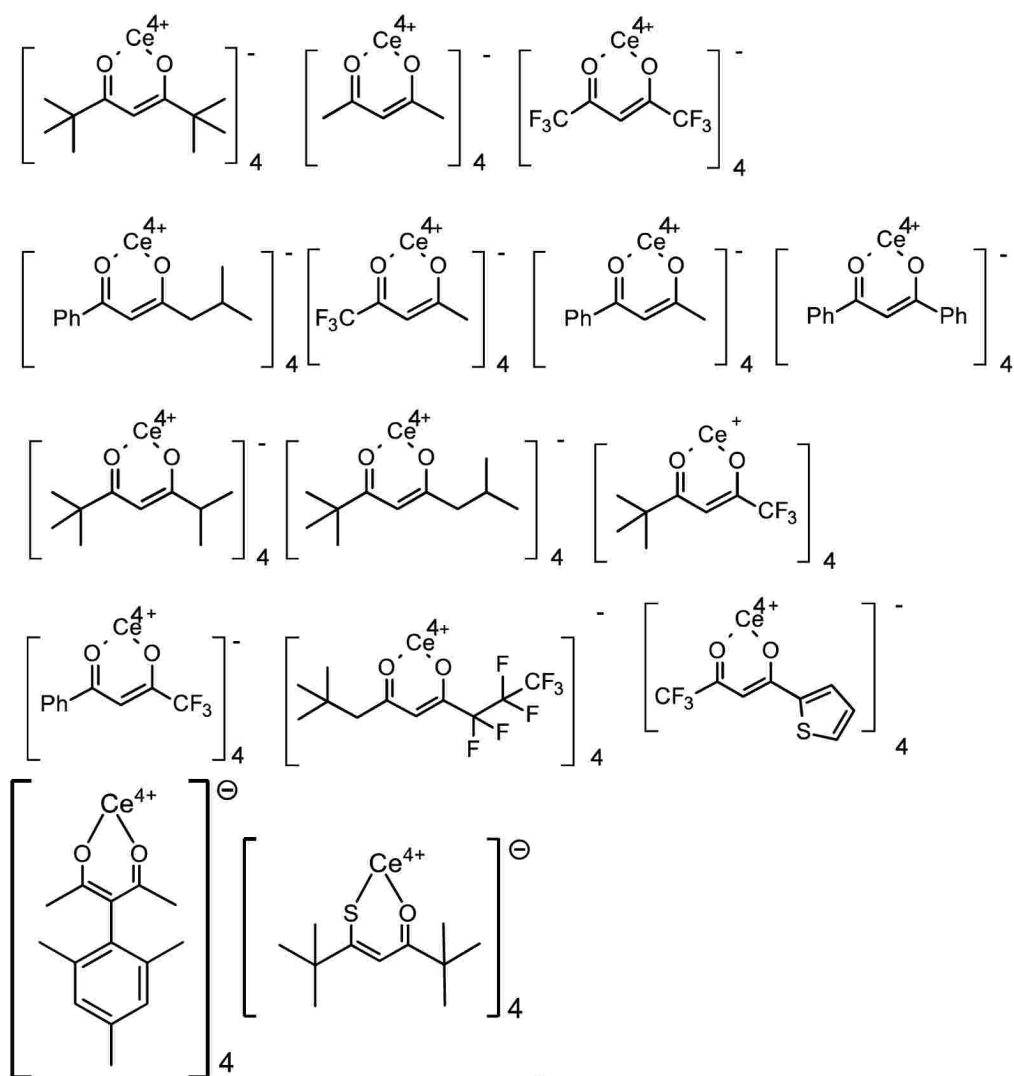
R⁷は、水素、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-ハロアルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、式中、該アリールは、非置換であるか、または1つ、2つ、3つ、4つ、または5つの同一または異なる遊離基R⁵で置換され；

40

R⁸は、CN、ハロゲン、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-ハロアルキル、またはC₆-C₁₄-アリールを表し、これは、非置換であるか、またはC₁-C₄-アルキル及びC₁-C₄-ハロアルキルから選択される1つ、2つ、または3つの同一または異なる遊離基で置換され；

ただし、次の化合物は除外される：

50



10

20

30

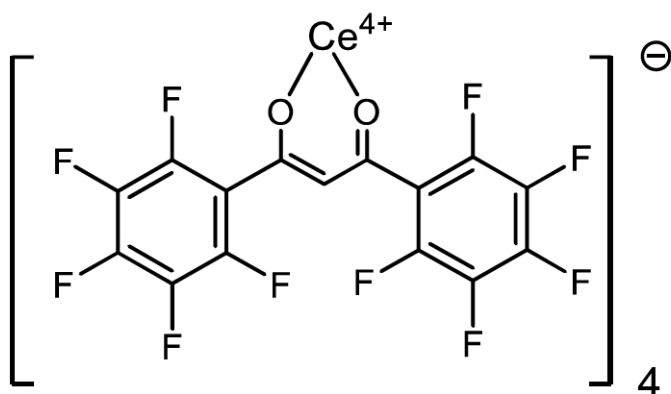
【0094】

以下の実施例は、本発明を説明するものであるが、本発明をいかなる方法で制限するものではない。

実施例

【0095】

1の合成：



40

文献 (R. Fillerら、J. Org. Chem. 35(4), 1970, 930) に従って1,3-ビス (パーフル

50

オロフェニル) プロパン-1,3-ジオンを調製した。

1,3-ビス(パーフルオロフェニル)プロパン-1,3-ジオン(1.61 g、4.00 mmol)をエタノール(50 ml)に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液(4 ml、4 mmol)を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウム(IV)アンモニウム(0.55 g、1 mmol)を加えた。該暗赤色の溶液を2時間攪拌した。揮発性物質を真空中で除去し、残留物をヘキサン(40 ml)に懸濁させた。10分間還流した後、懸濁液を熱いうちに濾過し、濾液を室温まで冷却させた。暗赤色の結晶を真空濾過により単離し、真空下で乾燥させた。該固体をヘキサンから再結晶させ、濾過して乾燥させた(収量: 0.77 g、0.43 mmol、収率: 44%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.09.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) δ -139.25, -139.31, -149.63, -149.70, -149.78, -160.69, -160.70, -160.73, -160.78, -160.80, -160.85, -160.88, -160.89.

融点: 183°C

ジクロロメタンにおけるサイクロボルタメトリーは、以下を示した:

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+) = +0.13 V

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、以下を示した。

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+) = +0.1 V

サンプルの準備:

超音波浴の中で、基板(実験用ガラス1x1 cm)をアセトン、エタノール、及びイソプロパノールで洗浄した。

溶媒処理には、次の溶液/濃縮物を使用した:

1.スピロ-MeO-TAD ($\text{N}_2, \text{N}_2, \text{N}_2', \text{N}_2', \text{N}_7, \text{N}_7, \text{N}_7', \text{N}_7'$ -オクタキス(4-メトキシフェニル)-9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2,2',7,7'-テトラミン)のクロロベンゼン溶液/濃縮物: 30 mg/ml

2.ドーパント1及びスピロ-MeO-TADのクロロベンゼン溶液/濃縮物: 3 mg/mlドーパント1及び30 mg/mlスピロ-MeO-TAD

層の塗布には、Sawatec AG(スイス)の回転コーティング装置を使用した。このために基板の表面を溶液で湿らせた(基板の中央に1滴を置いた)。回転コーティングは、蓋を閉じ、換気スリットを開いた状態で、1000 rpmで60秒間行った。続いて、真空(10^{-7} mbar)(30 nm、1 オングストローム/s)での蒸発により金の金属接点を沈着した。

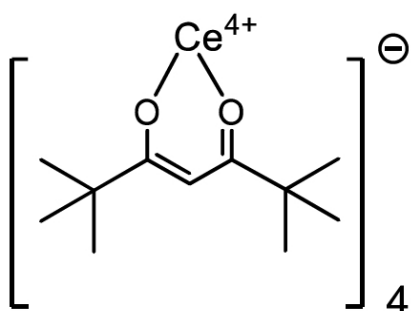
ドーパント1を使用しない場合、導電率スピロ-MeO-TADは、 $1 \cdot 10^{-9}$ S/cm未満であった。

ドーパント1として10 wt%を使用した場合、導電率スピロ-MeO-TADは、 $8.4 \cdot 10^{-5}$ S/cmであった。

該化合物は、空孔輸送材料CAS [1364603-07-5]と一緒に溶液処理されている。4 mol %のドーピング濃度において、 $2.6 \cdot 10^{-6}$ S/cmの導電率が達成された。

【0096】

2の合成:

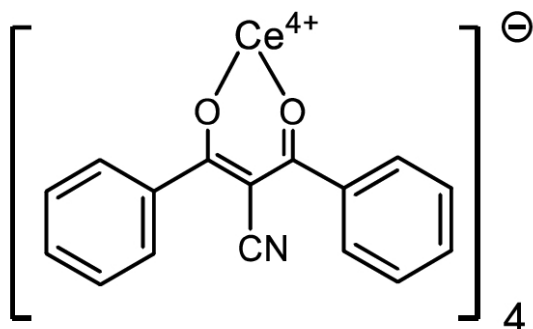


化合物2は市販されており、分解せずに昇華した。昇華温度 T_{subl} は、130~140°C(圧

力; $2 \cdot 10^{-6}$ mbar) であった。

【0097】

3の合成：



10

文献 (Lava R. Kadel, John R. Kromer, Curtis E. Moore, David M. Eichhorn Polyhedron 125, 2017, 206-218.) に従って2-ベンゾイル-3-オキソ-3-フェニルプロパンニトリルを調製した。

2-ベンゾイル-3-オキソ-3-フェニルプロパンニトリル (0.50 g、2 mmol) をエタノール (15 ml) に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液 (2 ml、2 mmol) を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、エタノール (5 ml) に溶解した硝酸セリウム(IV)アンモニウム (0.27 g、0.5 mmol) を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌し、その後濾過した。暗色の固体を水 (100 ml) 及びエタノール (10 ml) で洗浄し、乾燥させた。460 mgの暗赤色の固体を得た。

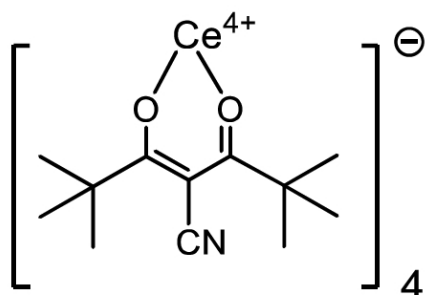
20

ジクロロメタンにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した。

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc⁺) = +0.03 V

【0098】

4の合成：



30

文献 (C.M. Silvernailら、Polyhedron 20, 2001, 3113.) に従って4,4-ジメチル-3-オキソ-2-ピバロイルペンタンニトリルを調製した。

40

4,4-ジメチル-3-オキソ-2-ピバロイルペンタンニトリル (0.84 g、4 mmol) をエタノール (30 ml) に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液 (4 ml、4 mmol) を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、エタノール (10 ml) に溶解した硝酸セリウム(IV)アンモニウム (0.55 g、1 mmol) を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌した。溶媒を真空中で除去した。残留物をジエチルエーテル (50 ml) で抽出し、濾過した。濾液の溶媒を真空下で除去した。暗赤色の固体 (収量: 500 mg、収率: 51%) を得た。

化合物4は昇華した。暗赤色の固体を得た。昇華温度 T_{subl} は、160°C (圧力; $2 \cdot 10^{-6}$ mbar) であった。

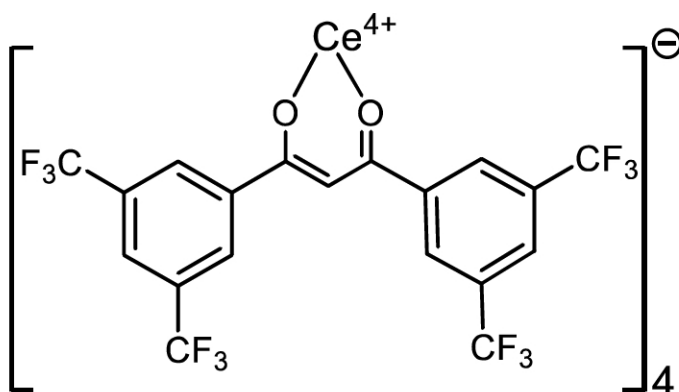
ジクロロメタンにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した。

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc⁺) = -0.08 V

50

【0099】

5の合成：



10

ジイソプロピルアミン（3 g、30 mmol）を25 mlの乾燥トルエンに溶解した。該溶液を0℃に冷却し、n-BuLi（n-ブチルリチウムのヘキサン溶液、1.6 M、19 ml、30 mmol）を加えた。10分後、3',5'-ビス（トリフルオロメチル）アセトフェノン（7.68 g、30 mmol）を加えた。1分後、3',5'-ビス（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリド（5.5 g、20 mmol）を加え、冷却浴を撤去した。2分後、濃酢酸（10 ml）を加え、続いて20 mlの水と10 mlのトルエンを加えた。2つの相を分離し、有機相をMgSO₄で乾燥させ、減圧下で回転させた。粗ジケトンを経由してヘキサンから再結晶させ、1,3-ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）プロパン-1,3-ジオン（収量：3.2 g、6.45 mmol、収率：33%）を得た。

20

1,3-ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）プロパン-1,3-ジオン（2.57 g、5.18 mmol）をエタノール（100 ml）に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液（5.2 ml、5.2 mmol）を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウムアンモニウム（0.71 g、1.3 mmol）のエタノール溶液（40 ml）を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌し、濾過した。揮発性物質を真空中で除去し、残留物をジクロロメタン（DCM、300 ml）に再溶解し、水（100 ml）で洗浄した。次に、有機相をMgSO₄で乾燥し、減圧下で濃縮した。ヘキサン（400 ml）を加えて、紫色の結晶を得た。これを濾過し、真空下で乾燥させた（収量：2.5 g、1.17 mmol、収率：90%）。

30

融点：237℃（開始時、10 K/分で、DSCで測定）

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した：

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+ (MeCN)) = -0.04 V

化合物5を、空孔輸送材料スピロ-MeO-TPD（2,7-ビス[N,N-ビス（4-メトキシフェニル）アミノ]-9,9-スピロビ[9H-フルオレン]）と共蒸発させた。3 mol%のドーピング濃度において、 $8.2 \cdot 10^{-5}$ S/cmの導電率が達成された。

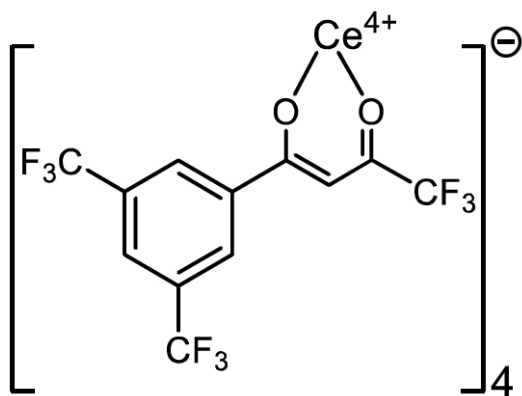
該化合物を、空孔輸送材料MeO-TPD（N,N,N',N'-テトラキス（4-メトキシフェニル）ベンジジン）と共蒸発させた。3 mol%のドーピング濃度において、 $5.2 \cdot 10^{-5}$ S/cmの導電率が達成された。

40

【0100】

6の合成：

50



10

文献 (Liuら、Molecules 2016, 21, 828.) に従って1-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-4,4,4-トリフルオロブタン-1,3-ジオンを調製した。

1-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-4,4,4-トリフルオロブタン-1,3-ジオン (2 g、5.68 mmol) をエタノール (50 ml) に溶解し、1 M NaOHのエタノール溶液 (5.6 ml、5.6 mmol) を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウム(IV)アンモニウム (0.78 g、1.42 mmol) のエタノール溶液 (20 ml) を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌し、濾過した。揮発性物質を真空中で除去し、残留物をジクロロメタン (300 ml) に再溶解し、水 (100 ml) で洗浄した。次に、有機相をMgSO₄で乾燥し、減圧下で濃縮した。ヘキサン (50 ml) を該混合物に加え、-20℃で一晩保存した。次に、単離された固体を熱いヘキサン (収量：1 g、0.64 mmol、収率：45%) から再結晶させた。

20

融点：155℃ (ピーク、10 K/分で、DSCで測定)

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した。

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc+ (MeCN)): = +0.35 V

化合物6を、空孔輸送材料BF-DPB (N,N'-ビス(9,9-ジメチル-フルオレン-2-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン) と共蒸発させた。6 mol%のドーピング濃度において、 $7.2 \cdot 10^{-6}$ S/cmの導電率が達成された。

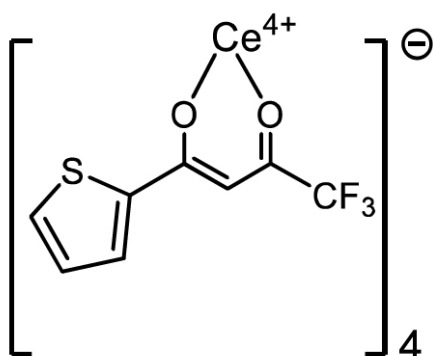
該化合物を、空孔輸送材料MeO-TPDと共蒸発させた。9 mol%のドーピング濃度において、 $1.6 \cdot 10^{-4}$ S/cmの導電率が達成された。

30

該化合物を、空孔輸送材料BPAPFと共蒸発した。13 mol%のドーピング濃度において、 $3 \cdot 10^{-5}$ S/cmの導電率が達成された。

【0101】

7の合成：



40

4,4,4-トリフルオロ-1-(チオフェン-2-イル)ブタン-1,3-ジオンは市販されている。

4,4,4-トリフルオロ-1-(チオフェン-2-イル)ブタン-1,3-ジオン (1.8 g、8.1 mmol) をエタノール (40 ml) に溶解し、1 M NaOHのエタノール溶液 (8.1 ml、8.1 mmol) を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウム(IV)アンモニウム (1.11 g、2

50

mmol) のエタノール溶液 (20 ml) を加えた。該暗赤色の沈殿物を15分間攪拌し、濾過した。該固体を水 (100 ml) ですすぎ、ジクロロメタン (400 ml) に再溶解し、水 (2 x 200 ml) で洗浄した。次に、有機相を MgSO_4 で乾燥し、減圧下で濃縮した。ヘキサン (300 ml) を加えて、紫色の結晶を得た。これを濾過し、ヘキサン (50 ml) 及びペンタン (50 ml) ですすぎ、真空下で乾燥させた (収量: 1.5 g、1.46 mmol、収率: 73%)。

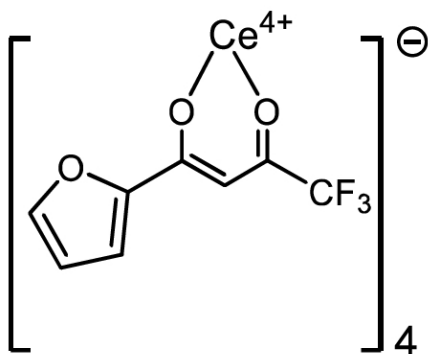
融点: 209°C (ピーク、10 K/分で、DSCで測定)

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した。

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+ (MeCN)): = +0.20 V

【0102】

8の合成:



4,4,4-トリフルオロ-1-(フラン-2-イル)ブタン-1,3-ジオンは市販されている。

4,4,4-トリフルオロ-1-(フラン-2-イル)ブタン-1,3-ジオン (1.57 g、7.6 mmol) をエタノール (40 ml) に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液 (7.6 ml、7.6 mmol) を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウム(IV)アンモニウム (1.04 g、1.9 mmol) のエタノール溶液 (20 ml) を加えた。該暗赤色の沈殿物を15分間攪拌し、濾過した。該固体を水 (100 ml) ですすぎ、ジクロロメタン (300 ml) に再溶解し、水 (100 ml) で洗浄した。次に、有機相を MgSO_4 で乾燥し、減圧下で濃縮した。ヘキサン (200 ml) を加えて、紫色の結晶を得た。これを濾過し、ペンタン (100 ml) ですすぎ、真空下で乾燥させた (収量: 1.2 g、1.32 mmol、収率: 66%)。

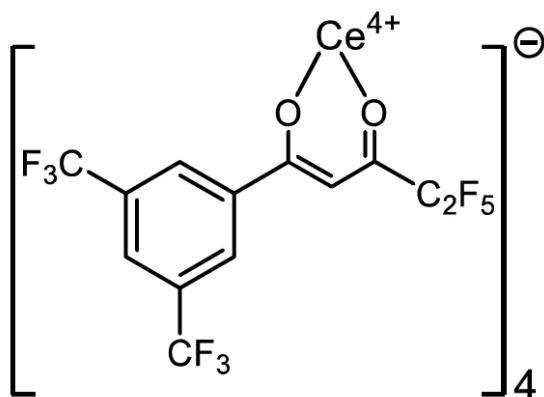
融点: 166°C (ピーク、10 K/分で、DSCで測定)

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した:

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+ (MeCN)): = +0.24 V

【0103】

9の合成:



10

20

30

40

50

3',5'-ビス(トリフルオロメチル)アセトフェノン(4.32 g、16.9 mmol)及び2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン酸エチル(4.86 g、25.3 mmol)を乾燥メタノール(100 ml)に溶解した。MeONa(1.82 g、33.8 mmol)のメタノール溶液(10 ml)を加え、該混合物を2時間還流した。得られた溶液を減圧下で蒸発させた。粗生成物をEtOAc(100 ml)に再溶解し、HCl(6M、50 ml)を加えた。有機相を分離し、MgSO₄で乾燥し、回転させた。赤色の油性ジケトンを経過蒸留により精製し、1-(3,5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンタン-1,3-ジオンの淡黄色の油を得た(収量: 4.8 g、12 mmol、収率: 71%)。

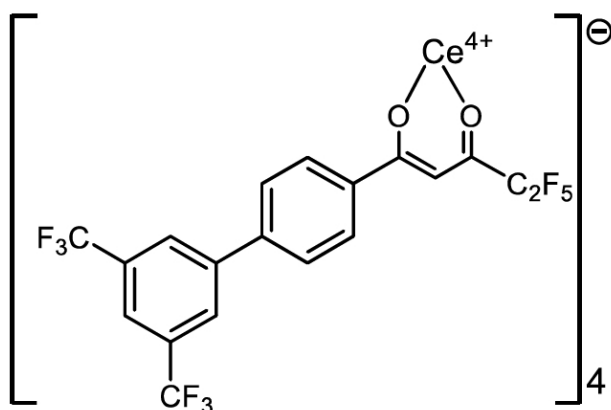
1-(3,5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンタン-1,3-ジオン(2.22 g、5.52 mmol)をエタノール(50 ml)に溶解し、1M NaOHのエタノール溶液(5.5 ml、5.5 mmol)を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウムアンモニウム(0.76 g、1.38 mmol)のエタノール溶液(15 ml)を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌し、濾過した。該溶液を減圧下で蒸発させた。赤色の油をヘキサン(10 ml)で抽出し、室温で一晩放置し、結晶させた。単離された固体を熱いヘキサンから再結晶させ、-20℃で保存した(収量: 2.02 g、1.16 mmol、収率: 84%)。融点: 129℃(ピーク、10 K/分で、DSCで測定)

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した:

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc⁺ (MeCN)): = +0.46 V

[0 1 0 4]

10の合成:



1-(3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)エタン-1-オン(4 g、12 mmol)をTHF(50 ml)に溶解した。該混合物を0℃に冷却し、NaH(1.44 g、60 mmol)を加えた。該反応混合物を20分間攪拌し、次に、エチル2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノエート(6.9 g、36 mmol)を加えた。冷浴を撤去し、該混合物を一晩攪拌した。該溶液を減圧下で濃縮し、水(20 ml)を加え、続いてHCl(6M、15 ml)を加えた。該混合物を酢酸エチル(300 ml)で抽出した。有機相を水(50 ml)及び食塩水(50 ml)で洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、回転させた。粗物質をシリカで濾過することにより精製(溶離液: DCM)し、1-(3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-4,4,4-トリフルオロブタン-1,3-ジオンの淡赤色の固体を得た(収量: 3.2 g、収率: 62%)。

1-(3',5'-ビス(トリフルオロメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンタン-1,3-ジオン(1.52 g、3.17 mmol)をエタノール(50 ml)に溶解し、1M NaOH(3.2 ml、3.2 mmol)のエタノール溶液を加えた。該溶液を5分間攪拌し、次に、硝酸セリウム(IV)アンモニウム(0.43 g、0.79 mmol)のエタノール溶液(20 ml)を加えた。該暗赤色の溶液を15分間攪拌し、濾過した。揮発性物質を真空中で除去し、残留物をDCM(250 ml)に再溶解し、水(100 ml)で洗浄した。有機相をMgSO₄で乾燥し、減圧下で回転させた。該混合物をDCM(50 ml)に再溶解し、ヘキサン(200 ml)で抽出し、室温で一晩放置し、結晶させた。単離された固体を熱いヘキサンから再結晶させ、-20℃で保存した(収量: 1.52 g、0.84 mmol、収率: 84%)。融点: 129℃(ピーク、10 K/分で、DSCで測定)

l)を加えた。該溶液を減圧下で濃縮し、-20℃で保存して、暗赤色の結晶を得た。これを濾過し、真空下で乾燥させた（収量：0.6 g、0.3 mmol、収率：37%）。

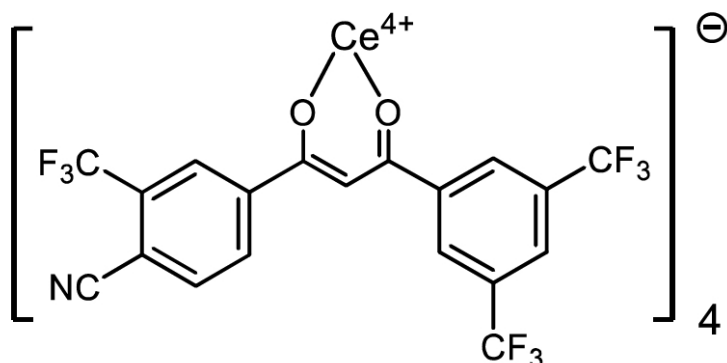
融点：214℃（ピーク、10 K/分で、DSCで測定）

アセトニトリルにおけるサイクロボルタメトリーは、次の電位を示した：

$E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc^+): = +0.43 V

【0105】

11の合成：



10

4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)安息香酸メチル (2.09 g、9.12 mmol) を THF (50 ml) に溶解した。該混合物を 0℃ に冷却し、NaH (706 mg、29.4 mmol) を加えた。該反応混合物を 20 分間攪拌し、次に、1-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)エタン-1-オン (1.95 g、7.6 mmol) を加えた。冷浴を撤去し、該混合物を一晩攪拌した。該溶液を減圧下で濃縮し、水 (10 ml) を加え、続いて HCl (6M、10 ml) を加えた。該混合物を酢酸エチル (40 ml) で抽出した。有機相を水 (50 ml) 及び食塩水 (50 ml) で洗浄し、MgSO₄ で乾燥させ、回転させた。粗物質を熱いエタノールから再結晶させることにより精製し、無色の微結晶性固体（収量：1.32 g、収率：39%）を得た。

20

複合体：

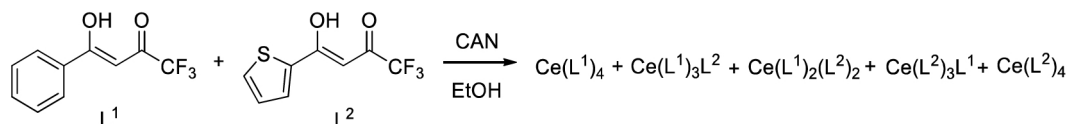
4-(3-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-3-オキソプロパノイル)-2-(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル (1.32 g、2.91 mmol) をエタノール (50 ml) に溶解し、1M NaOH のエタノール溶液 (2.9 ml、2.9 mmol) を加えた。該溶液を 5 分間攪拌し、次に、硝酸セリウムアンモニウム (0.4 g、0.73 mmol) のエタノール溶液 (20 ml) を加えた。該暗赤色の溶液を 15 分間攪拌し、減圧下で濃縮した。暗赤色の沈殿物を濾過し、水 (50 ml)、エタノール (5 ml)、及びヘキサン (15 ml) ですすいだ。単離した固体を真空下で乾燥させた（収量：1.06 g、1.16 mmol、収率：75%）。

30

アセトニトリルにおいて測定した電位：+0.10 V vs. Fc/Fc^+

【0106】

12 (ホモレプティック及びヘテロレプティック cer-複合体の混合物) の合成



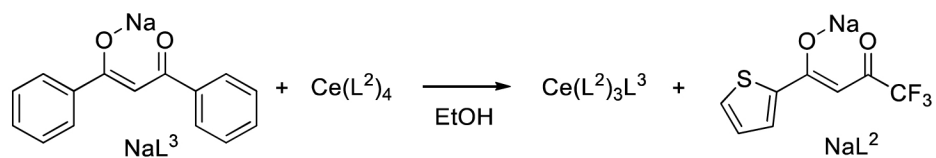
40

配位子 L^1 (1.00 g) 及び L^2 (1.02 g) のモル比 1:1 の混合物を 10 ml のエタノールに溶解した。1M NaOH のエタノール溶液 (9.2 ml) を攪拌しながら一度に加えた。10 ml のエタノールに溶解した 1.26 g の硝酸セリウムアンモニウム (CAN) を滴加した。赤色の沈殿を濾過し、水で 2 回洗浄した。乾燥後、赤色粉末を質量分析計（大気圧化学イオン化 AP CI-、Advion ASAP）で分析した。その質量スペクトルに示されたように、2 つのホモレプティック複合体： $Ce(L^1)_4$ 及び $Ce(L^2)_4$ 、ならびに上記の全ての可能なヘテロレプティック複合体が形成された。

50

【 0 1 0 7 】

13(ヘテロレプティックcer-複合体)の合成



52 mgの配位子塩 NaL^3 を10 mlのエタノールに溶解し、216 mgの複合体 $\text{Ce}(\text{L}^2)_4$ を加えた。得られた懸濁液に5 mlのTHFを加え、均一な赤色の溶液が形成した。該溶液の質量分析（大気圧化学イオン化APCI-、Advion ASAP質量分析計）に示されたように、新規の複合体の $\text{Ce}(\text{L}^2)_3\text{L}^3$ が部分的に形成された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 K 50/15 (2023.01)

H 1 0 K 50/15

H 1 0 K 50/17 (2023.01)

H 1 0 K 50/17

ドイツ国 0 1 0 9 7 ドレスデン、フリッツ ロイター シュトラーセ 2

審査官 岩井 好子

(56)参考文献

特表 2 0 1 1 - 5 2 5 6 9 9 (J P, A)

米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 2 2 1 7 7 1 (U S, A 1)

特開平 0 1 - 2 5 6 5 8 4 (J P, A)

特開 2 0 1 7 - 0 6 9 2 8 0 (J P, A)

特開 2 0 1 2 - 1 2 4 2 5 2 (J P, A)

特開 2 0 1 8 - 1 6 2 3 9 9 (J P, A)

特開平 1 1 - 3 0 2 2 8 8 (J P, A)

特開 2 0 1 7 - 1 4 1 1 9 2 (J P, A)

特表 2 0 2 3 - 5 1 1 0 5 6 (J P, A)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 2 8 5 0 1 6 (U S, A 1)

中国特許出願公開第 1 0 2 6 1 7 6 1 6 (C N, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 1 0 K 8 5 / 3 0

C 0 7 F 5 / 0 0

H 1 0 D 3 0 / 6 7

H 1 0 K 1 0 / 4 0

H 1 0 K 3 0 / 5 0

H 1 0 K 5 0 / 1 5

H 1 0 K 5 0 / 1 7

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